



## Metalurgia Extrativa do Zinco



Sphalerite

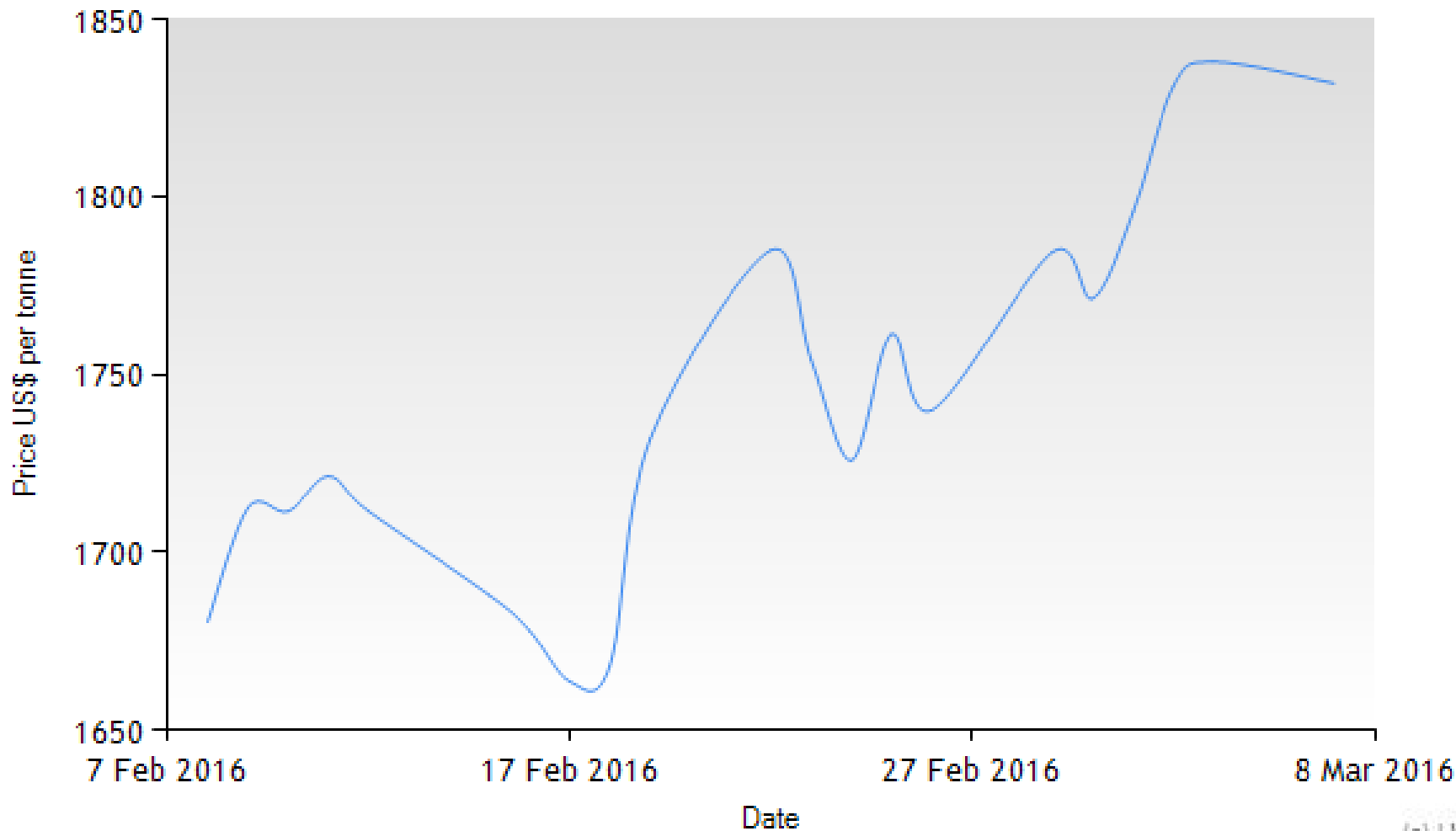


## *Cenário Econômico*

- O zinco é um metal comercializado mundialmente através de preços regulados pela Bolsa de Londres “commodity”.
- Mercado consumidor extremamente pulverizados.
- Os participantes desse mercado têm de aceitar o preço que está sendo praticado
- Redução de custos operacionais e de investimentos.



# Zinco



**Cadmium 99.99%  
FOB Warehouse USA  
3 Years - \$/MT**



20 Jun, 2008 - 10 Jun, 2011

**Cadmium 99.99%  
FOB Warehouse USA  
5 Years - \$/MT**



16 Jun, 2006 - 10 Jun, 2011

**Cadmium 99.99%  
FOB Warehouse USA  
60 Days - \$/MT**



15 Apr, 2011 - 10 Jun, 2011

**Cadmium 99.99%  
FOB Warehouse USA  
1 Year - \$/MT**



18 Jun, 2010 - 10 Jun, 2011

**LME Lead Settlement 1 Year - \$/MT**



28 Jun, 2010 - 27 Jun, 2011

**LME Lead Settlement 3 Years - \$/MT**



30 Jun, 2008 - 27 Jun, 2011

**LME Lead Settlement 30 Days - \$/MT**



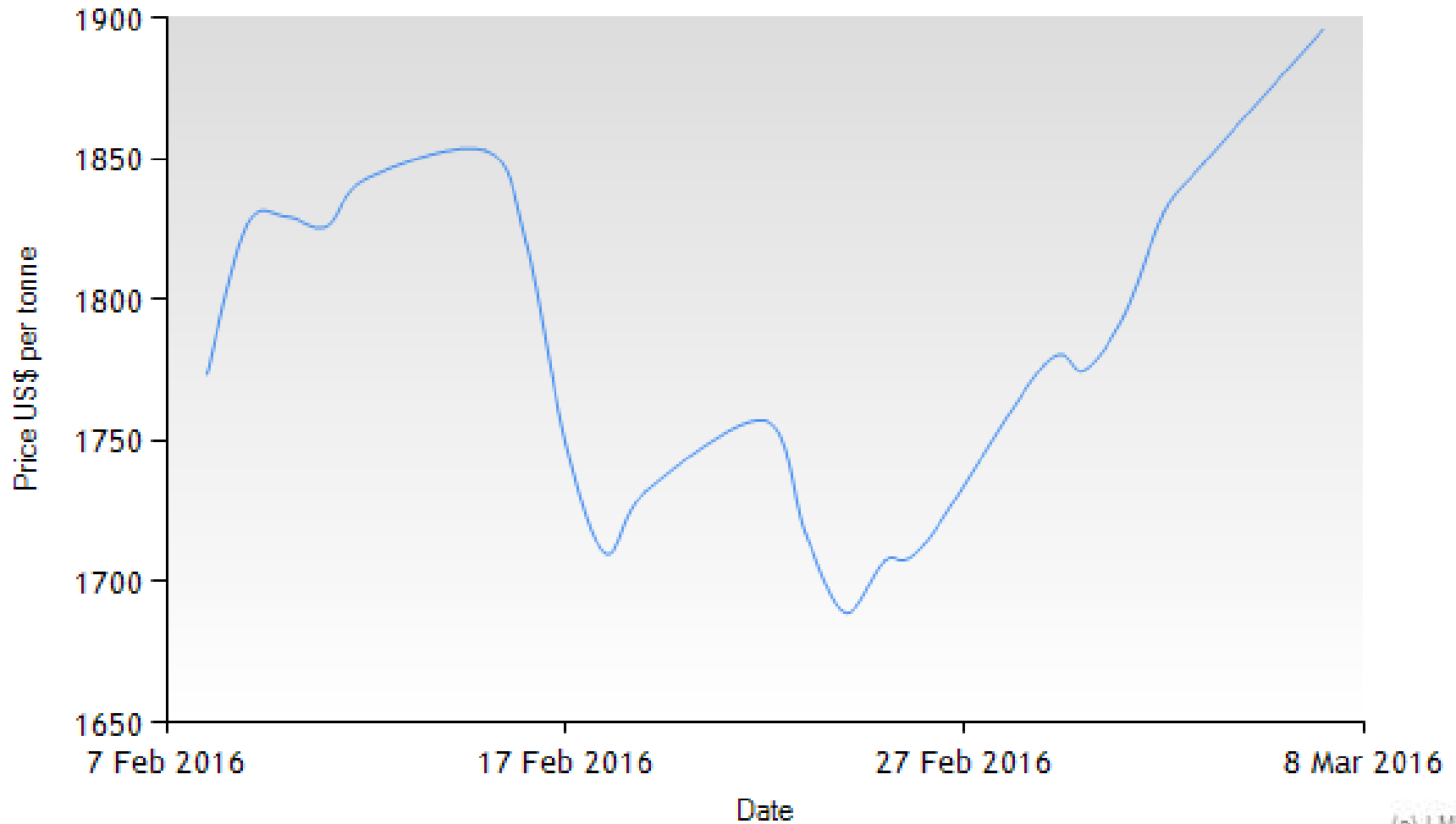
31 May, 2011 - 27 Jun, 2011

**LME Lead Settlement 90 Days - \$/MT**



28 Mar, 2011 - 27 Jun, 2011

# Chumbo





## *Minérios de Zinco*

- O elemento químico zinco é encontrado na natureza, principalmente, sob a forma de sulfeto (esfalerita e outros), associado a minerais de chumbo, cobre, prata e ferro (galena, calcopirita, argentita e pirita, dentre outros).
- Esse pode também ser encontrados como óxidos, carbonato e silicatos.



## *Principais minerais de zinco*

- Blenda ou esfalerita -  $\text{ZnS}$ .
- Wurtzita -  $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$ .
- Willemita -  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .
- Smithsonita -  $\text{ZnCO}_3$ .
- Calamina ou hemimorfita -  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Franklinita -  $(\text{Zn},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .
- Hidrozincita -  $2\text{ZnO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ .
- Zincita -  $\text{ZnO}$ .

# *Principais fontes de zinco no Brasil*



Willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ )



Sphalerite ( $\text{ZnS}$ )

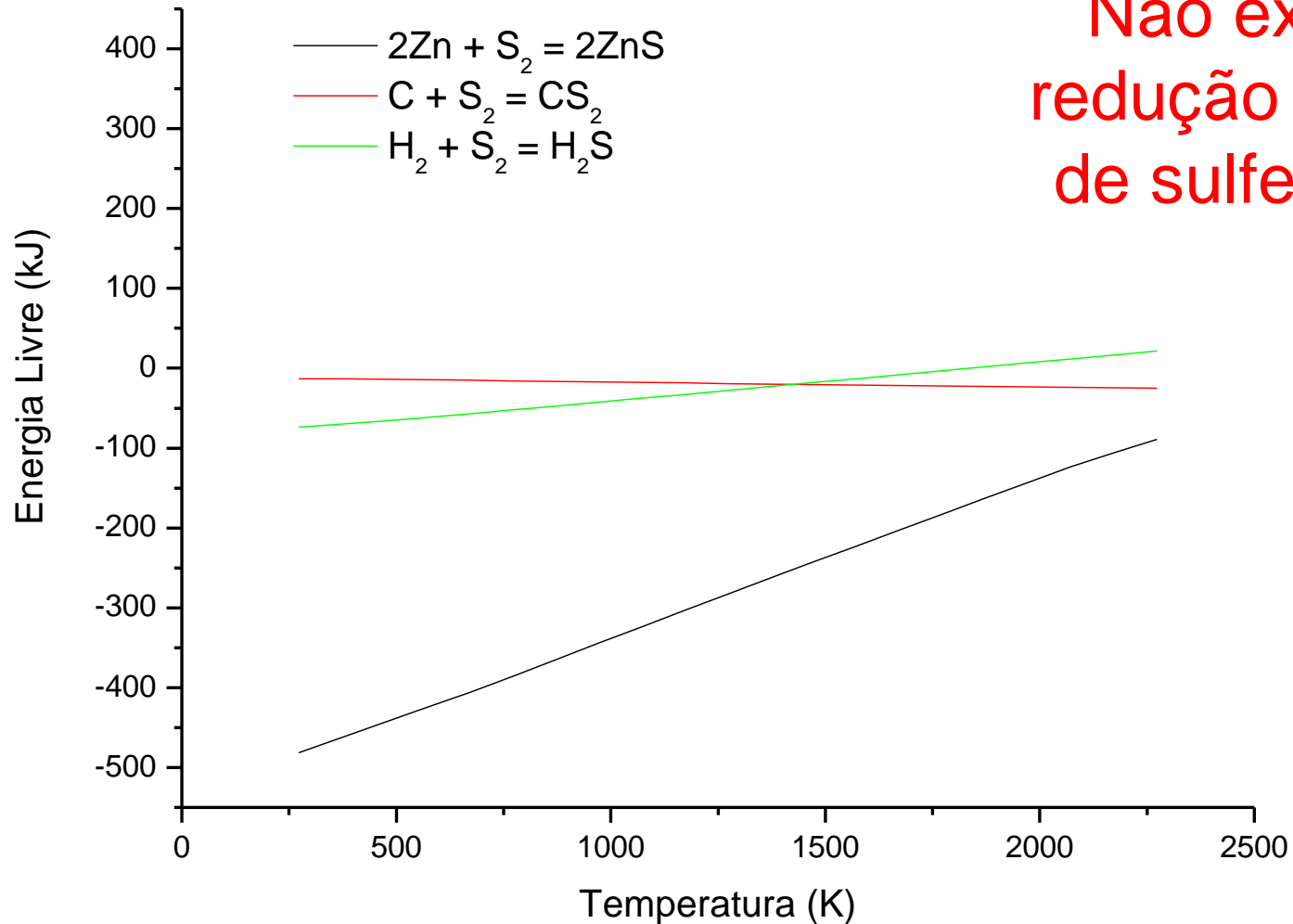
Os minerais sulfetados de zinco contém  $\approx 8\%$  de Zn e são, em geral, enriquecidos por processos de flotação, produzindo concentrados ricos, cujos teores de zinco variam de 40 a 60%.

**Teores viáveis para rotas pirometalúrgicas**

**Teores inviáveis para rotas pirometalúrgicas**

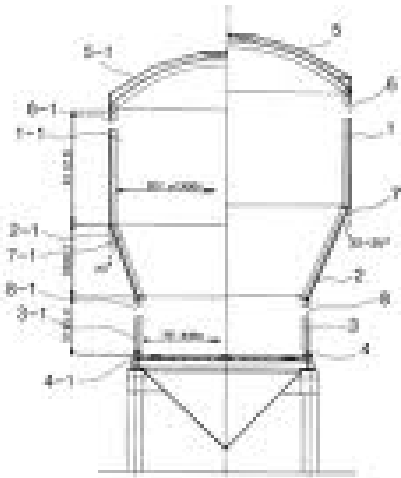


# Como reduzir o sulfeto de Zn?



**Não existe  
redução direta  
de sulfetos!!!**

**Os sulfetos são, normalmente, mais estáveis que o H<sub>2</sub>S e o CS<sub>2</sub>.**



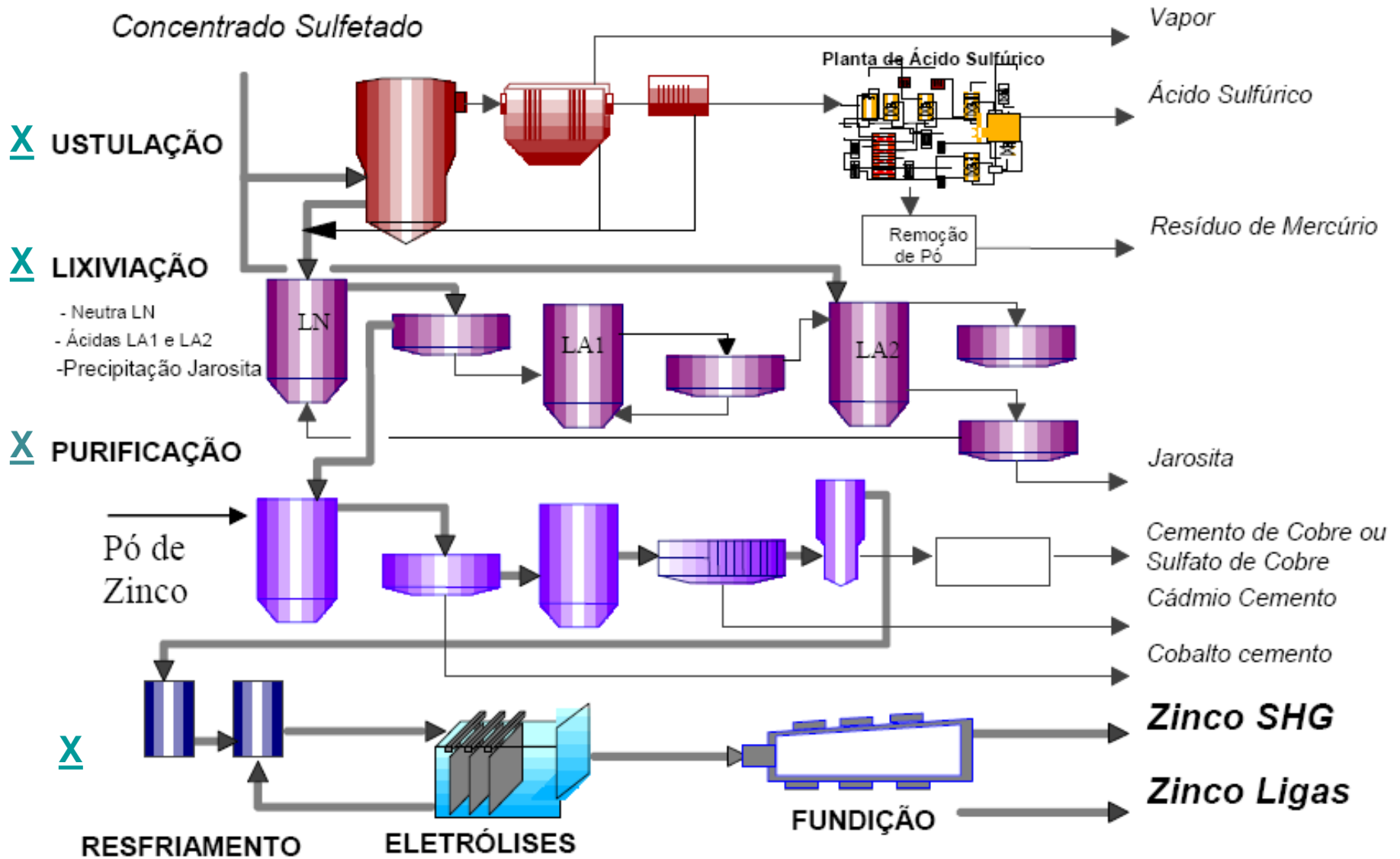
# Processo de Ustulação-Lixiviação-Eletrólise (RLE) ( >85% das usinas);



As plantas de zinco operam em condições bastante semelhantes. Os equipamentos e técnicas utilizados em cada etapa do processo são comum em todo o mundo. Os passos principais são:

1. Ustulação do concentrado sulfetado e conversão do  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
2. Lixiviação do óxido visando a produção de sulfato de zinco.
3. Purificação da solução de sulfato de zinco.
4. Eletroobtenção do  $\text{Zn}^0$ , no catodo, com simultânea recuperação do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , no anôdo.
5. Fusão dos catodos para a obtenção dos lingotes.

# Roasting-Leaching-Electrolysis (RLE)





## • Ustulação

- Processo básico da metalurgia extrativa através do qual um sulfeto metálico,  $\text{MeS}$ , pode ser levado ao estado de óxido,  $\text{MeO}$ , sulfato,  $\text{MeSO}_4$  ou reduzido,  $\text{Me}$ .
- Reação gás sólido onde entra-se com um sólido no reator e saí com um sólido do mesmo.
- É a transformação de um composto sólido em outro, mais adequado para o processamento metalúrgico, por meio de uma reação química heterogênea.

- Tipos de ustulação

- Ustulação à morte



- Ustulação sulfatante



São produtos do processo de ustulação:

- Sólidos -

óxidos metálicos:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

sulfatos metálicos ou oxissulfatos:  $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_4\text{Zn}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$

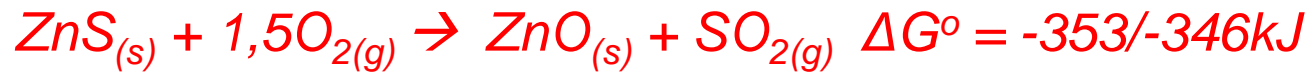
óxidos complexos:  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

- Gases -

dióxido de enxofre:  $\text{SO}_2$

## *– Reação Principal*

No processo RLE faz-se a ustulação à morte, uma vez que o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> produzido será utilizado na própria planta.



*Reação exotérmica: -445kJ (900-950°C)*

# Formação de Ferrita de Zinco

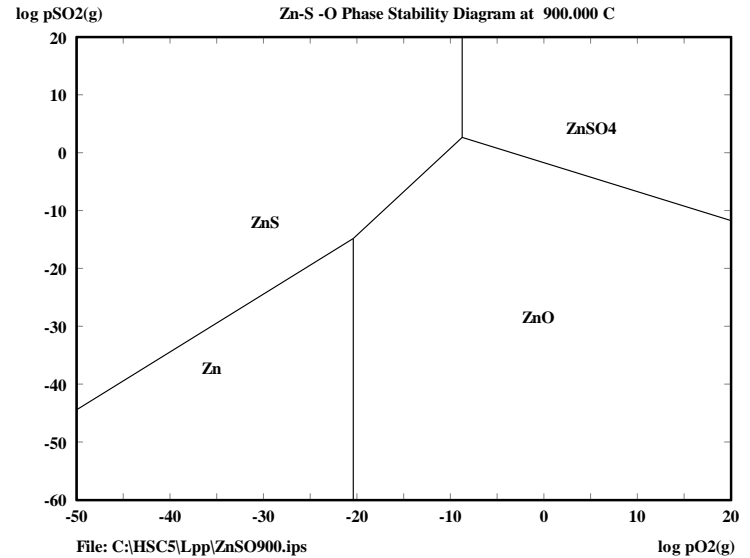
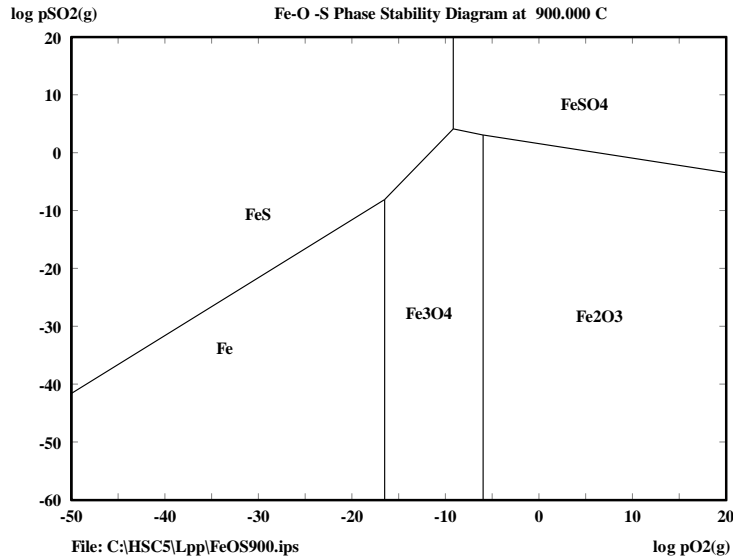
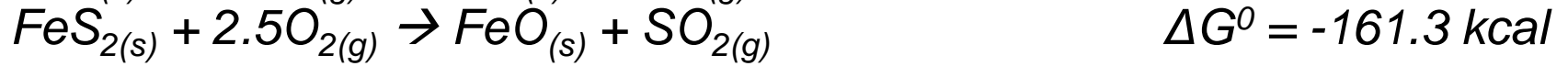
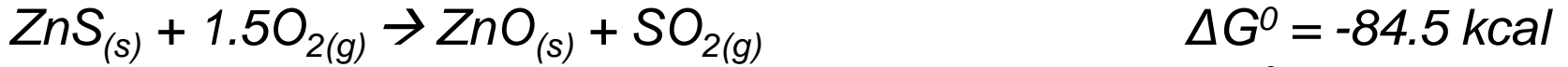
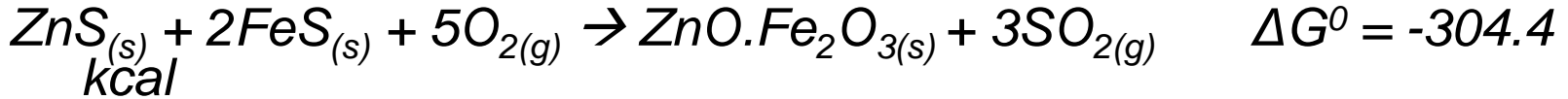


Table 1. Characteristics of zinc calcine from Polish zinc plants. Chemical compositions of the zinc calcine and its sparingly soluble fraction, zinc and magnesium distribution between the sparingly soluble and easily soluble fractions and the average compositions of the solid solutions of  $Zn_xMg_{1-x}O$  and  $Zn_xMg_yFe_{1-x-y}Fe_2O_4$

Name of the plant Denotations used in figures References	HMN "Szopieniec"		ZGH "Boleslaw"	
	<i>Szopieniec</i> [14]	<i>Boleslaw (I)</i> [13]	<i>Boleslaw (I)</i> [13]	<i>Boleslaw (II)</i> [9]
	Zinc calcine			
Content, wt. %				
Zn	59.60	64.89		61.5
Mg	1.055	0.633		0.87
Fe	2.49	5.36		6.23
Pb	3.35	2.30		1.75
Cd	0.31	0.27		—
S <sub>s</sub>	0.22	0.78		0.20
S <sub>SO4</sub>	4.17	1.74		2.03
CaO	3.90	1.95		3.14
SiO <sub>2</sub>	0.31	0.85		0.97
The content of sparingly soluble fraction in zinc calcine, wt. %	6.32	12.0		13.5
	Sparingly soluble fraction of zinc calcine			
Content, wt%				
Zn	26.96	29.0		22.8
Mg	1.091	1.70		1.78
Fe	37.20	41.50		46.1
Pb	0.73	—		0.24
Cd	0.42	—		—
S <sub>s</sub>	4.55	4.85		1.05
S <sub>SO4</sub>	0.23	1.15		0.60
CaO	2.26	—		0.27
SiO <sub>2</sub>	2.26	—		0.61
	Amount of Zn, Mg and Fe in sparingly soluble fraction related to the content of the element in zinc calcine, (%)			
Zn	2.86	5.36		5.01
Zn <sub>ZnS</sub>	0.98	1.83		0.47
Zn <sub>Zn,Mg,Fe<sub>1-x-y</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>	1.88	3.53		4.54
Mg <sub>Zn,Mg,Fe<sub>1-x-y</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>	6.5	32.2		27.6
Fe <sub>Zn,Mg,Fe<sub>1-x-y</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>	94.4	92.9		99.9
	Average composition of solid solutions			
Zn <sub>2</sub> Mg <sub>1-x</sub> O	Zn <sub>0.96</sub> Mg <sub>0.04</sub> O	Zn <sub>0.98</sub> Mg <sub>0.02</sub> O		Zn <sub>0.97</sub> Mg <sub>0.03</sub> O
Zn <sub>x</sub> Mg <sub>y</sub> Fe <sub>1-x-y</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn <sub>0.82</sub> Mg <sub>0.14</sub> Fe <sub>0.04</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn <sub>0.79</sub> Mg <sub>0.19</sub> Fe <sub>0.02</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Zn <sub>0.78</sub> Mg <sub>0.18</sub> Fe <sub>0.04</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

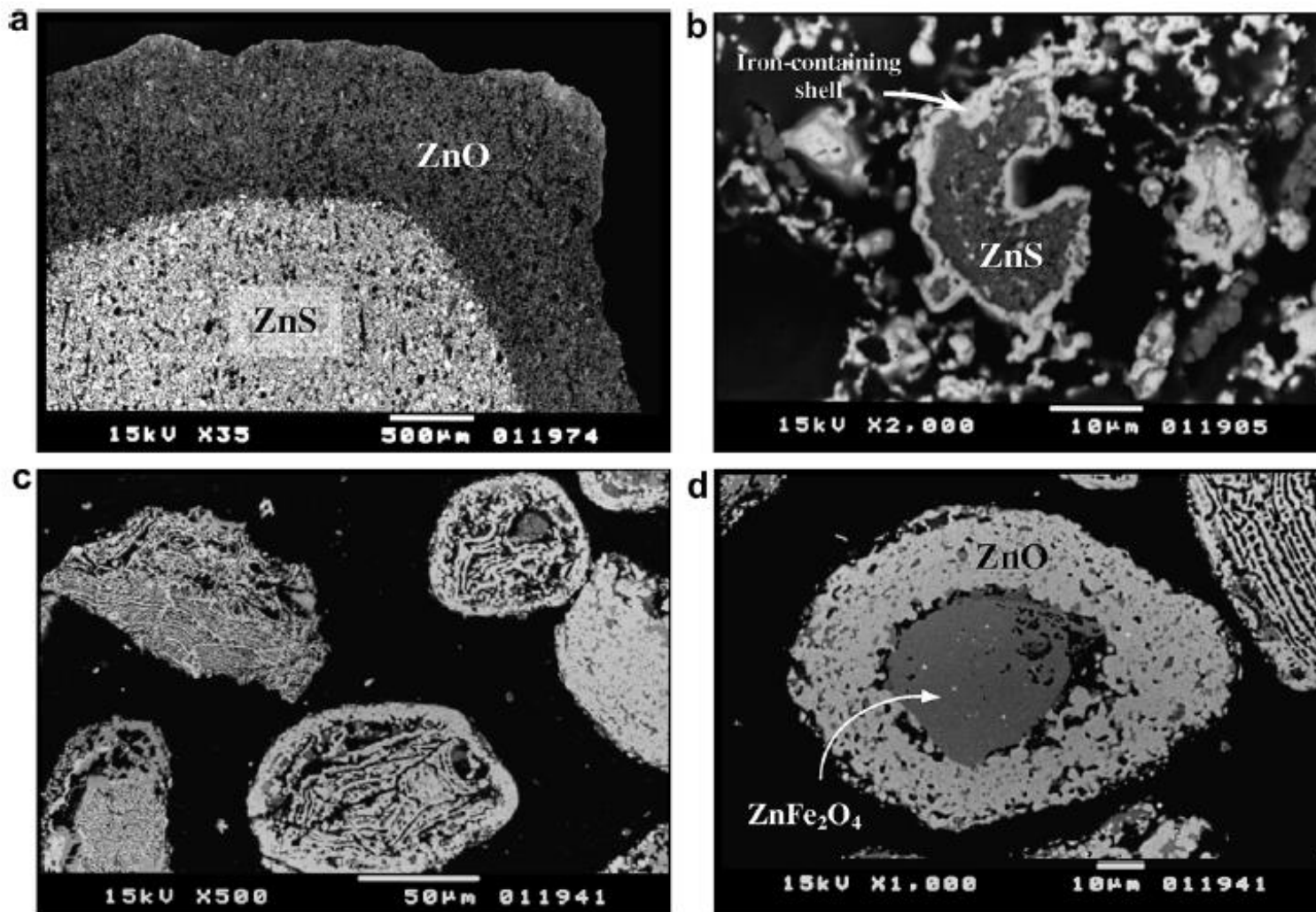


Fig. 3. SEM micrographs of roasted sphalerite: (a) Cross-sectional photograph of a coarse particle (diameter = 10 mm) showing two different roasting regions; (b) iron oxide shell enclosing a zinc sulphide kernel (size fraction =  $-104 \mu\text{m} +66 \mu\text{m}$ ); (c) porous and lamellar zinc/iron oxide particles ( $-104 \mu\text{m} +66 \mu\text{m}$ ) and (d) zinc oxide rim involving a zinc-ferrite core ( $-104 \mu\text{m} +66 \mu\text{m}$ ).





- *Considerações Gerais (Ustulação)*
  - *Ustulador de Leito Fluidizado ou Forno de Soleiras Múltiplas.*
  - *Recuperação de 1.2 a 1.45 t de vapor/ t de concentrado.*
  - *Geração de SO<sub>2</sub>.*

- Lixiviação (2 etapas)

*Lixiviação Neutra (60-80°C)*



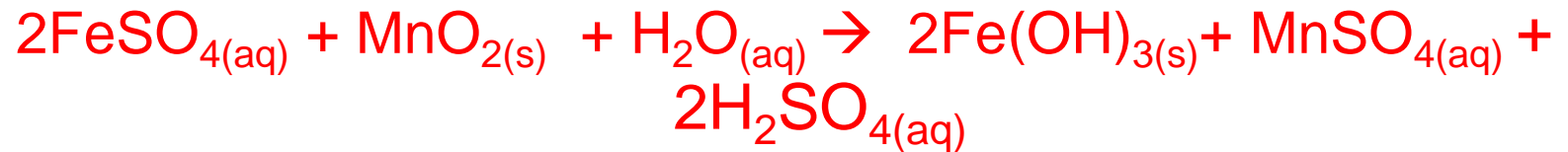
O resíduo dessa etapa é constituído basicamente de ferrita de zinco ( $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

- pH: 4 - 4,5

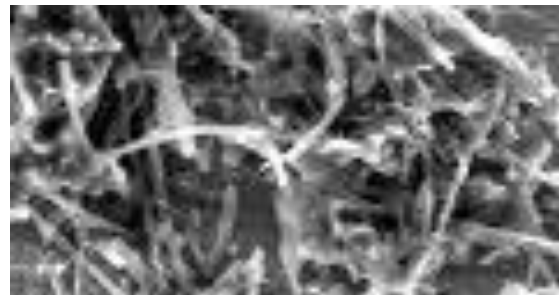
- tanques agitados

Durante a LN o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  e coprecipita Antimônio, Arsênio e Germânio.

A reação de produção do hidróxido férrico purificador na lixiviação neutra é a seguinte:



A fonte de manganês na forma de  $\text{MnO}_2$  é a do próprio concentrado ou por adição de minério de pirolusita.

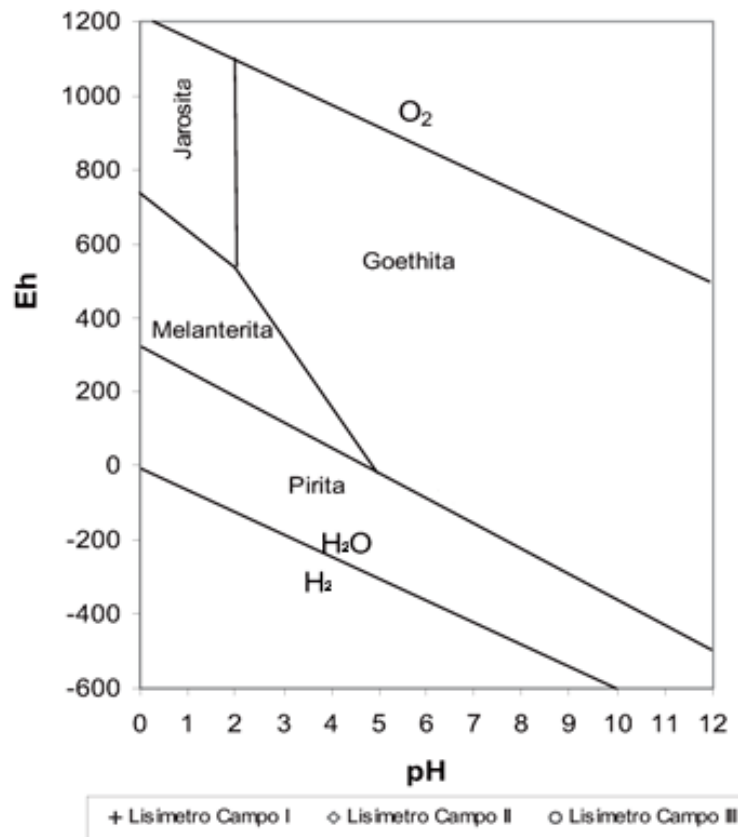


- Lixiviação ácida (100°C)



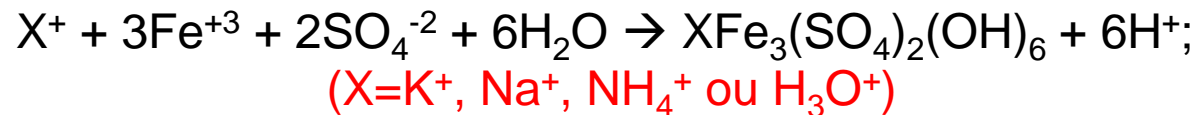
- 30 a 100g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- tanques agitados

**As etapas de lixiviação possuem eficiências globais de 95%.**



A jarosita é uma espécie com alta capacidade de adsorção.

**Figura 4 - Diagrama pH-Eh para o sistema água, ferro, sulfato e oxigênio a 25°C de temperatura e pressão de 1 atm. Linhas definem o campo de estabilidade das fases minerais goethita, jarosita, melanterita e pirita. Simplificado de Brake et al. (2001). Legenda corresponde aos dados dos efluentes dos lisímetros de campo**



['lique aqui.](#)

- Purificação do Licor

Após a lixiviação os elementos Cu, Cd, Co, Ni e Pb são removidos por cementação:



Onde M pode ser Cu, Co, Ni, Cd, As, Ge, Sb e Pb.

Porque utiliza-se pó de Zn?



Semi-reação	E° (V)
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34

Na maioria das usinas de zinco no mundo o processo de cementação com pó de Zn é feito em três etapas.

1ª. **Purificação** – remoção de cobre – ocorre à temperaturas da ordem de 60°C, com adição de pó de zinco, em excesso.



**2ª. Purificação** – remoção de cobalto, níquel, cádmio e chumbo. Os ativadores são: sais de antimônio ( $\text{KSbC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ) ou trióxido de arsênio ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). No primeiro caso, a temperatura do processo é da ordem de  $75^\circ\text{C}$  e no segundo,  $90^\circ\text{C}$ .



- **3ª. Purificação ou Polimento** – consiste em remover cádmio residual, impureza ainda presente na solução. A temperatura de reação é da ordem de 60°C.

*A solução purificada segue para a etapa de eletrólise*

P.S. → Existe ainda um terceiro processo de purificação denominado “modified hot purification”, que envolve apenas um simples e único estágio de purificação com pó de zinco e “PAT” (tartarato de antimônio e potássio, em inglês), a 80-90°C, podendo ter um adicional e opcional segundo estágio de polimento.

Dos seguintes metais quais não são extraídos com pó de Zn por cementação: Cu, Co, Fe e Ca.

<b>Reação</b>	<b>E°(V)</b>
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44

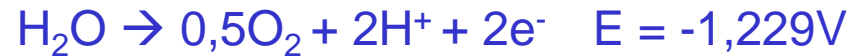
Determine a razão  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$  no reator após a etapa de tratamento. Considere o sistema em equilíbrio e 363K.

[Clique aqui](#)

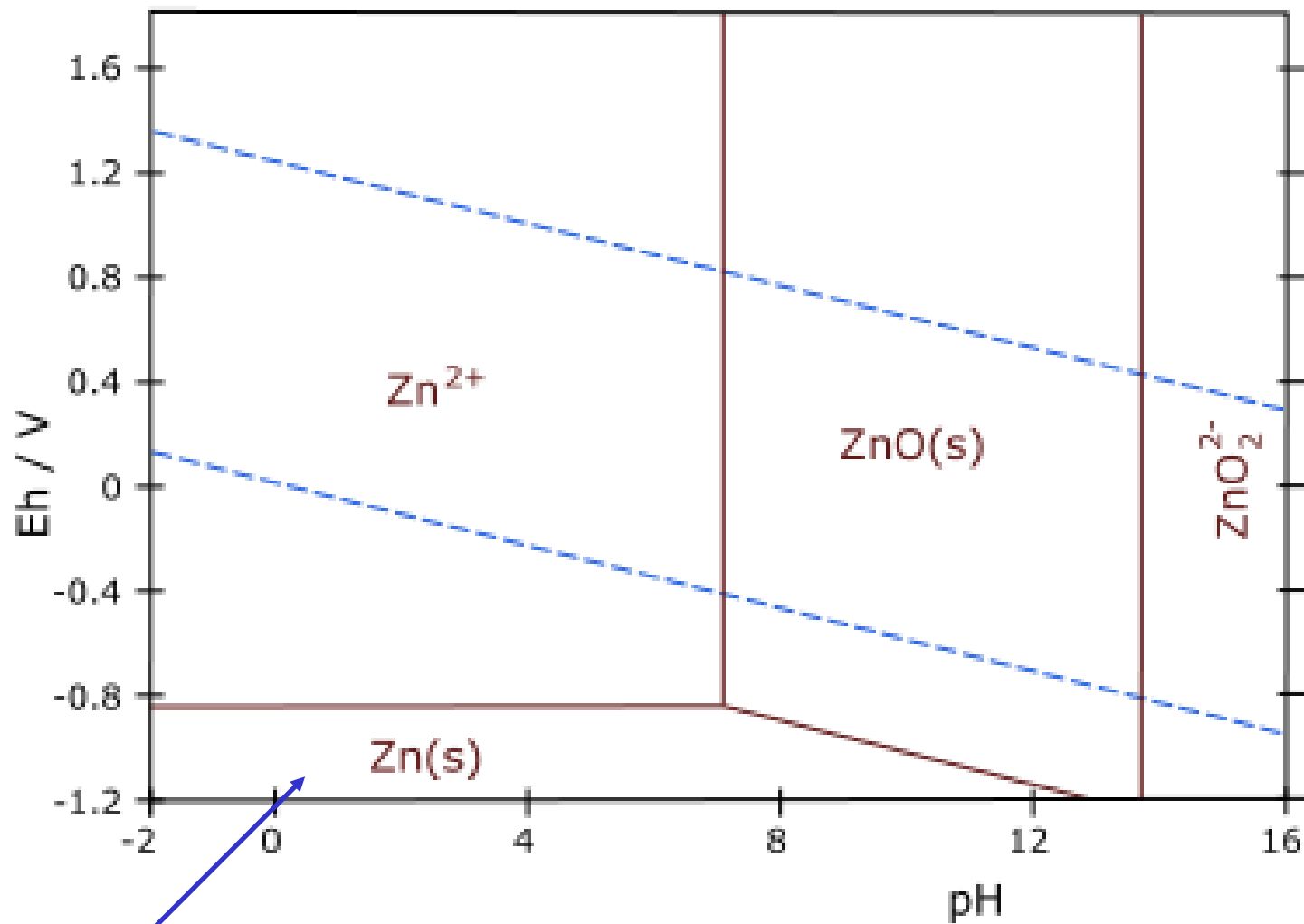
- **Eletrólise**

- Eletroobtenção do zinco

Aproximadamente 80% da produção primária é zinco é feita por eletrólise. A eletrólise é feita de soluções sulfúricas.



**A solução deve chegar nessa etapa “pura”!**



Como a redução do Zn<sup>2+</sup> é possível em meio aquoso?



**Table 14.1 Typical solution compositions**

	<b>Purified Leach Solution</b>	<b>Spent Electrolyte</b>
Zn g/l	130 – 180	35 – 60
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	pH 4.5	150 – 200
Temp, °C	70°	30 – 45 °
Mn g/l	2 - 10	1 – 10
Mg g/l	2 - 10	2 – 20
Ca g/l	0.5	0.5
Fe mg/l	10 - 40	10 – 40
Cu mg/l	< 0.2	<0.2
Cd mg/l	< 2	<0.1
Pb mg/l	0.2 – 2.0	0.2 – 2.0
Co mg/l	<0.5	<0.5
Ni mg/l	<0.1	<0.1
As + Sb mg/l	<0.1	<0.1
Cl mg/l	50 - 200	50 – 200
F mg/l	1 - 20	1 – 20

**Table 14.2 Typical operating conditions**

Cells	Polymer concrete with rigid plastic liners
Cathodes	> 99.5%Al (small Ti for F <sup>-</sup> ) ,1 – 4 m <sup>2</sup>
Anodes	Pb – 0.5 to 1% Ag
Current Density A/m <sup>2</sup>	400 – 600
Cell Voltage V	3 – 4
Current Efficiency %	85 - 95
Power Consumption kWh/t Zn	3000 – 4000
Plating cycle h	24 - 72
ΔZn across cells g/l	5-8
ΔH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> across cells g/l	7.5 – 12
Additives	Glue, gum arabic, cresylic acid, SrCO <sub>3</sub> .

A produção de SHG depende do Pb.



**Specifications for SHG Zinc**

Aluminium	0.001% max
Lead	0.003% max
Copper	0.001% max

Cadmium	0.003% max
Iron	0.002% max
Tin	0.001% max

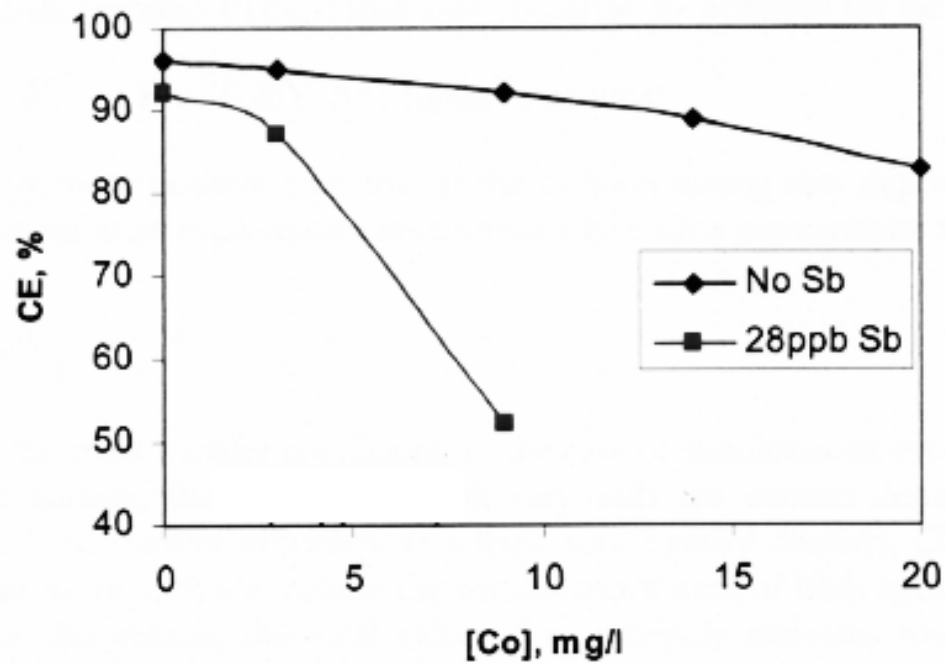
A seguinte classificação pode ser usada para indicar a capacidade catalítica de alguns metais na evolução de H<sub>2</sub> no catodo.

Strongest activators: Ge, Sb, Te, Se, Sn  
Moderate activators: Ni, As, Co, Cu, Fe  
Weak activators : Pb, Tl

**Table 14.3 Effect of Impurities on CE**

Element	[...] for 1% loss in CE mg/l
Ge	0.002
Sb	0.002
Cu	0.12
Co	1.0
Ni	1.0
Tl	0.5
Cd	No effect
Pb	Minor +ve effect

CE = eficiência de corrente



**Figure 14.4 Synergistic effects of Co with Sb on the CE for zinc deposition**

Apesar de ser facilmente eliminado por cementação e o sulfato de chumbo ser insolúvel, o uso de eletrodos de chumbo resulta na saturação do eletrólito com sulfato de chumbo ( $\text{Pb}^{2+} = 10\text{mg/L}$ ).

Como o potencial de redução do mesmo é mais positivo que o do catodo ( $<0,76\text{V}$ ):



o Pb vai depositar no catodo e a velocidade do processo é controlada por transporte de massa.

**Table 14.4 Simulated lead impurity levels in zinc cathodes**

I A/m <sup>2</sup>	[Pb] mg/l	[Pb] mol/cm <sup>3</sup>	CE %	I(H) A/m <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> cm/s	I(Pb) A/cm <sup>2</sup>	Pb in Cathode		
							Mol. Fraction	Mass %	ppm
450	0.5	2.41E-09	90	45	1.87E-03	8.72E-07	1.94E-05	6.15E-03	61.5
450	0.5	2.41E-09	95	22.5	1.18E-03	5.48E-07	1.22E-05	3.87E-03	38.7
550	0.5	2.41E-09	90	55	2.14E-03	9.98E-07	1.81E-05	5.76E-03	57.6
550	0.5	2.41E-09	95	27.5	1.35E-03	6.27E-07	1.14E-05	3.62E-03	36.2
300	0.5	2.41E-09	95	15	8.97E-04	4.18E-07	1.39E-05	4.42E-03	44.2
300	0.5	2.41E-09	90	30	1.43E-03	6.65E-07	2.22E-05	7.03E-03	70.3
300	0.5	2.41E-09	85	45	1.87E-03	8.72E-07	2.91E-05	9.23E-03	92.3

A redução na concentração de Pb é feita adicionando carbonato de estrôncio. A precipitação de sulfato de estrôncio co-precipita sulfato de chumbo (10mg/L → 0,5mg/L).

## Corrosão do anodo

A corrosão dos eletrodos de Pb gera uma lama de  $\text{PbO}_2$  ,  $\text{PbSO}_4$  , outros óxidos e sulfatos de Pb. Essa corrosão dos anodos é responsável por uma grande parcela dos custos da etapa de eletroobtenção. Para evitar a corrosão usa-se;

- adição de Ag.
- adição ou controle da quantidade de Mn no eletrólito (2-10g/L).

*(formação de uma camada de  $\text{MnO}_2$  no anôdo)*



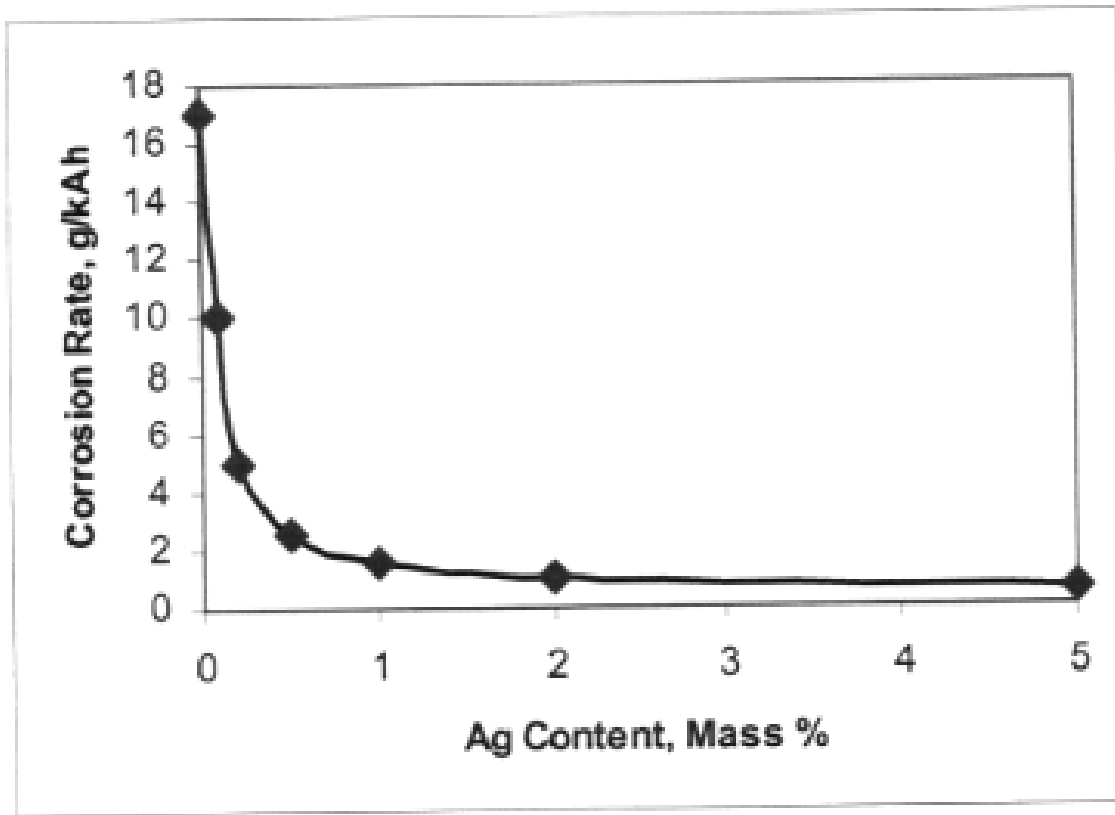
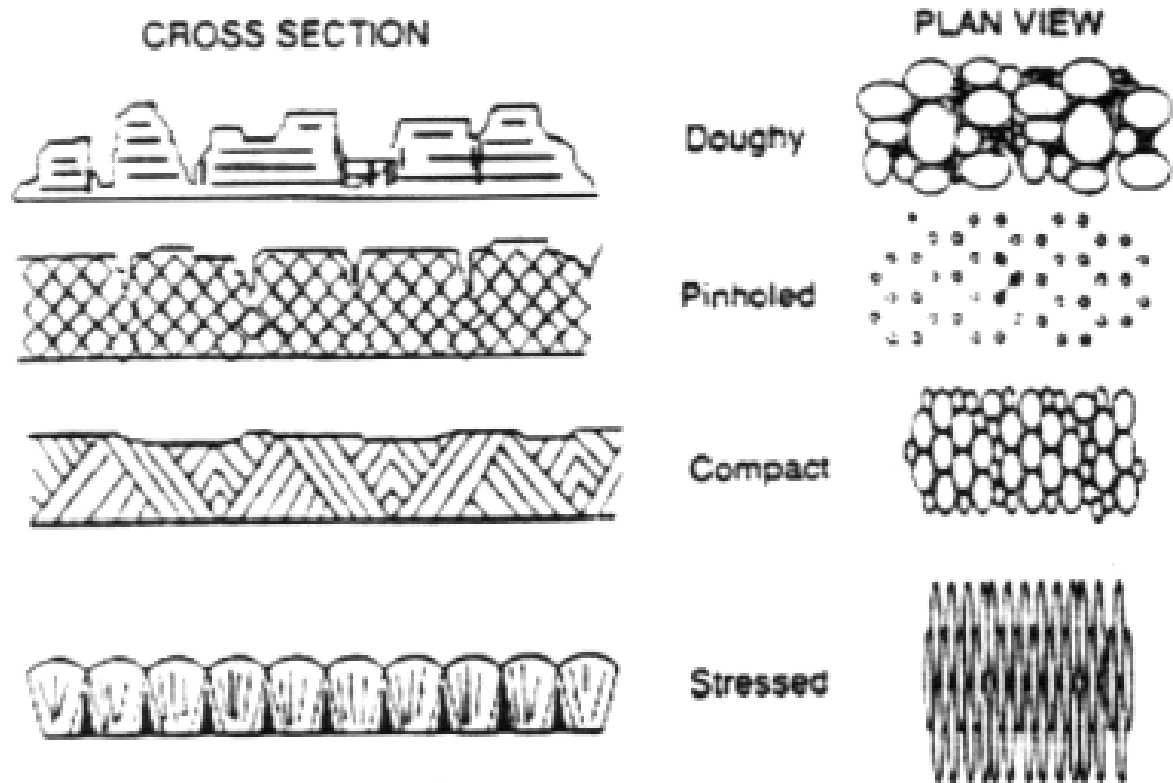


Figure 14.6 Effect of the silver content in lead anodes on the corrosion rate in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a current density of 1000A/m<sup>2</sup>.





**Figure 14.7 Typical zinc deposit morphologies**