

ASPECTOS CINÉTICOS DA ELIMINAÇÃO DE ZINCO
DE LIGAS RESIDUAIS Ag-Pb-Zn PELA
REAÇÃO COM PbO DE ESCÓRIA DE AMOLECIMENTO

Tharcísio Dany de Souza Santos⁽¹⁾

RESUMO

Em geral é relativamente elevado o teor de zinco residual das ligas resultantes de tratamento de crostas Parkes, ou de ligas enriquecidas. O zinco contido interfere na copelação, baixando o rendimento de prata bruta. Para eliminar esse zinco, foi aplicado o processo desenvolvido pelo autor, de dezincagem do chumbo por reação com PbO de escória de amolecimento, às ligas muito ricas em prata obtidas pelo processo de tratamento sob vácuo. As constantes cinéticas obtidas foram utilizadas para prever a duração da operação e os esperados baixos valores finais de zinco, na operação realizada sob violenta agitação. A recuperação da prata é sempre superior a 99,8 % quando as escórias pulverulentas de dezincagem são tratadas com excesso de escória de amolecimento. A dezincagem ocorre em menos de 5 minutos quando realizada entre 660-680 °C. Com dois pequenos fornos de laboratório, com esse processo, foram tratadas cerca de 3,2 t de ligas, em 26 dias de trabalho.

ABSTRACT

Retort bullion from conventional Faber du Faur operation or from the high zinc, high silver alloys from Parke's crusts by vacuum distillation process developed by the Author, generally presents some 6 % Zn. This residual impurity interferes in the initial cupelling step the product being a mushy, metal-carrying litharge. In order to cope with this difficulty, the dezincing process, based on the reaction between Zn and PbO of softening slag, was extended to the treatment of such high-silver alloys. The reaction can be completed in less than 5 minutes at 660-680 °C, under strong stirring, the final zinc content being less than 0,01 %. Silver losses in the final re-treated slags (which are further recirculated in the lead blast furnace) are negligible.

(1) Professor catedrático (aposentado) de metalurgia dos metais não-ferrosos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; consultor, Divisão de Tratamento de Minérios, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo SA.

1. INTRODUÇÃO

No tratamento de crostas Parkes de desargentação de chumbo, a liga residual da operação de recuperação do zinco contém sempre teores relativamente elevados de zinco (geralmente, entre 3 e 7 %), que interfere na primeira etapa do processo subseqüente de copelação.

Isso ocorre tanto no processo clássico, no qual as crostas, parcialmente enriquecidas ou não, são destiladas no forno Faber du Faur, de grafita e sob a pressão atmosférica, quanto nas duas versões do processo de sublimação sob vácuo, a desenvolvida pelo autor no IPT^(1,2,3) e utilizada na instalação experimental dessa instituição, e a devida a Leferrer⁽⁴⁾, desenvolvida pouco depois e utilizada em usina da companhia Penaroya. O processo desenvolvido no IPT assegurou a obtenção de ligas contendo geralmente entre 2,9 a 9 % Zn (excedido algumas vezes na fase experimental), ao passo que o processo Leferrer produz ligas que contêm entre 3 e 5 % Zn.

A eliminação prévia do zinco residual visa principalmente a formação de litargírio pastoso na primeira etapa do processo de copelação causa do arrastamento mecânico de glóbulos da liga residual. Embora recircule no processo, esse litargírio pastoso faz baixar o rendimento direto de obtenção da prata bruta na copelação.

É importante conhecer as condições sob as quais o zinco é eliminado do banho líquido, inicialmente solução de Ag, Zn, Pb e Cu, e, principalmente, a velocidade das reações que comandam essa eliminação.

Reunindo dados experimentais obtidos há muitos anos, o objetivo deste trabalho é apresentar o tratamento cinético do processo e mostrar que a eliminação se dá sob condições de elevada velocidade, assegurando a obtenção de teores finais de zinco muito baixos, habitualmente inferiores a 0,01 %, evitando, em consequência, e de forma total, a formação de litargírio pastoso na primeira etapa do processo de copelação.

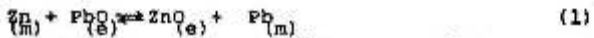
2. FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DE ZINCO RESIDUAL

O processo de retirada do zinco residual restante no tratamento das crostas Parkes, ou das ligas enriquecidas dela resultantes⁽⁵⁾, é uma extensão do processo desenvolvido pelo autor para a dezincagem do chumbo desargentado⁽⁶⁾, baseado essencialmente na mesma reação, no sistema heterogêneo formado pelo zinco em solução no chumbo metálico líquido e a escória da operação de amolecimento, sobrenadante, de apreciã

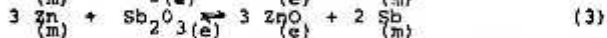
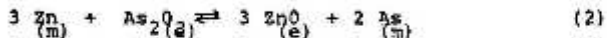
vel fluidez, constituída essencialmente por solução líquida de PbO com As_2O_3 , Sb_2O_3 e SnO_2 .

Muito embora no caso da dezincagem do chumbo se parta de um líquido que é essencialmente chumbo contendo zinco nas condições de equilíbrio, dependendo da temperatura em que é feita a retirada da última crosta Parkes, as mesmas reações têm lugar, e, o que é mais importante, com o mesmo mecanismo cinético, muito embora o teor inicial de zinco possa ser até cerca de 15 vezes maior; a temperatura à qual é realizada a operação é de cerca de 680 °C.

A reação principal do processo é



onde os índices m e e indicam as fase metálica e escória respectivamente em que se encontram os reagentes e os produtos. Existem duas outras reações secundárias, de menor importância no que diz respeito aos aspectos quantitativos do processo, relativas às interações entre Zn e As_2O_3 e Sb_2O_3 , constituintes menores da escória de amolecimento:



Essas impurezas, que passam à fase metálica, em nada prejudicam a co-pelação; pelo contrário, são mais oxidáveis que o chumbo e o sistema líquido inicial tem menor temperatura de fusão que a do PbO puro.

A reação principal (1) se comporta como uma reação de primeira ordem do ponto de vista cinético e o estudo experimental mostrou que a concentração de zinco c num instante qualquer t depende da concentração inicial c_0 e das condições sob as quais o processo é realizado (temperatura, proporção relativa de escória de amolecimento, a reação se dando na superfície tranquila de interface dos dois líquidos imiscíveis, ou continuamente modificada por graus crescentes de agitação, quer a provocada por vazões crescentes de gás inerte quer por agitação mecânica, de intensidade variável conforme o sistema adotado. Os resultados experimentais de dezenas de determinações podem ser representados como feito na Fig. 1. Nas condições que estão indicadas na figura, num ensaio em se partiu de chumbo com 0,130 % Zn, o valor final de 0,001 % Zn foi atingido em 63 minutos; se se tivesse partido de chumbo com 0,500 % Zn a eliminação do zinco até 0,0005 %, ou 99,90 % do zinco inicial, seria atingida em 87 min.

A representação dos resultados experimentais obedece à referida lei, e, na forma integrada, se pode escrever

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (4)$$

onde k é a constante de velocidade da reação, em min^{-1} .

Esse parâmetro, para temperaturas acima de 560 °C (temperatura mínima de fusão das escórias que contenham de 67 a 79 % PbO, de 12 a 24 % As_2O_3 e de 3 a 10 % Sb_2O_3 , além de cerca de 1 % SnO_2) e para determinado valor da relação em peso escória de amolecimento/chumbo com zinco, varia com a temperatura segundo a lei de Arrhenius

$$k = s \cdot e^{-Q/RT} \quad (5)$$

onde Q energia de ativação tem o valor (experimental) de 6070 cal/mol, R é a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta à qual a reação é realizada, e s , fator de frequência, pode ser correlacionado com o valor da relação, em peso, de escória de amolecimento e o peso do chumbo contendo zinco, j (expresso em g/kg) pela expressão

$$s = (j-18)^{0,203} \quad (6)$$

Todos esses dados se referem à reação realizada em condições estáticas (isto é, sem que exista qualquer agitação na superfície separatriz dos dois líquidos imiscíveis superpostos). Quando, entretanto, o sistema é submetido a graus diferentes de agitação, o sistema continua a se comportar como obedecendo à cinética das reações de primeira ordem, porém a constante de velocidade passa a ter um valor substancialmente maior, e tanto maior quanto mais intensa a agitação. Chamando-se k^* ao valor de k para um dado nível de agitação, se pode escrever que

$$k^* = \gamma k \quad (7)$$

onde γ é o coeficiente de aumento da velocidade da reação com a agitação; é determinado pela comparação com k em condições estáticas, nas mesmas condições de j e de T . É assim um valor experimental.

Para a agitação resultante da introdução de um agitador mecânico (hélice de 40 mm de comprimento, ângulo 30°, presa ao eixo de motor elétrico girando a 1720 rpm) os valores experimentais de γ variaram entre 17 e 30, dependendo principalmente de j e da temperatura.

Para $j=25$ g/kg, γ varia com a temperatura (absoluta) segundo

$$\gamma_{25} = 29,6 + 0,017 (T - 803) \quad (8)$$

Para 730 °C o valor de γ é assim de 32: a reação se daria em tempo 32 vezes menor do que a da reação realizada em condições estáticas. Assim, se o chumbo contivesse 9,73 % Zn, seria dozincado em 4,3 min.

3. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DE ZINCO RESIDUAL

No processo de destilação do zinco contido nas ligas enriquecidas em zinco e em prata, realizado sob vácuo, em retortas de ferro fundido, em temperaturas entre 750-770 °C, em tempos entre 5 e 8 horas, o teor residual fica em geral compreendido entre 2,5 e 10 % Zn, partindo-se de cargas que em geral contêm de 20 a 25 % Ag, 64 a 70 % Zn, 6 a 10 % Pb, além de baixos teores de cobre que acompanha a prata na desargentação Parkes.

A Tabela I reproduz as composições de lotes de ligas residuais obtidas no IPT no decurso de tratamento de algumas toneladas de ligas enriquecidas.

Tabela I
Composições de ligas residuais da operação sob vácuo

amostra nº	Ag %	Cu %	Pb %	Zn %
1560	60,23	12,10	22,83	3,84
517	59,92	nd	27,80	2,49
518	63,57	nd	17,0	6,80
2092	48,5	11,10	36,20	1,55
2144	59,66	9,90	26,40	14,70
(§)1	50,4	10,0	15,2	18,3
(§)2	48,5	9,1	31,0	9,73
(§)3	53,0	9,8	16,0	25,2
(§)4	51,3	10,3	25,2	12,2

Nota (§) da Tabela II

Os resultados do estudo da dezincagem do chumbo levaram o autor a tentar a aplicação do processo à eliminação do zinco das ligas residuais, muito embora suas composições fossem bastante diferentes e muito mais elevados os teores de zinco. Além disso, as temperaturas de fusão dessas ligas eram mais elevadas que a do chumbo saturado por zinco, o que naturalmente exigiria temperaturas mais elevadas para a reação. Aplicando os resultados experimentais da dezincagem

cagem sob violenta agitação a ligas com composições como as da Tabela I e em temperaturas entre 650-680 °C, previu-se que se poderia eliminar o zinco em tempos inferiores a 5 minutos.

As primeiras experiências foram feitas com o mesmo forno elétrico que havia sido utilizado no estudo cinético da dezincagem; mostraram que, de fato, o zinco podia ser eliminado a menos de 0,001 % em reação que durava menos de 3 minutos. A reação é bastante exotérmica, o que podia ser acompanhado visualmente pela mudança de coloração do banho e pela rápida mudança do aspecto da escória, que passava a ser pulverulenta, quando antes era muito fluida.

Foi constatado que quando a escória de dezincagem se tornava pastosa, passava a reter glóbulos da liga metálica. Essa dificuldade, quando ocorria, podia ser obviada, fundindo-se essa escória em excesso de escória de amolecimento; isso permitia recuperar quase integralmente a liga dezincada. O mesmo acontecia quando a escória no fim da operação tinha aspecto pulverulento, retendo neste caso menor proporção de liga.

Os estudos experimentais visaram determinar: 1) a proporção de escória de amolecimento necessária para a dezincagem, em relação à massa da liga original; 2) a proporção de escória de amolecimento para libertar os glóbulos arrastados na escória de dezincagem; 3) o tempo necessário para dezincar a liga residual, em determinadas temperaturas; e 4) determinar os teores de prata nos dois produtos metálicos obtidos e determinar sua recuperação efetiva.

Depois de concluídos esses estudos, passou-se a desenvolver o procedimento operacional, o que tomou pouco menos de dois meses. Em consequência, e utilizando dois fornos de laboratório com capacidade útil de cerca de 40 kg de liga residual por carga, conseguiu-se tratar ao todo cerca de 3,2 t de ligas residuais, de cuja coqueação resultaram, por fim, cerca de 1700 kg de prata bruta, em seguida refinada eletroliticamente em células tipo Thum-Balbach.

4. DESCRIÇÃO DA OPERAÇÃO

A dezincagem da liga residual foi realizada em dois fornos elétricos, de cadinho de aço cromo-níquel, de fabricação Hevy Duty e que eram utilizados no IPT em estudos de tratamento térmico de aços em banho de chumbo. Os cadinhos tinham forma de tronco de pirâmide de base quadrada, de 178 mm de lado maior e 140 mm de lado menor e

altura de 355 mm; sua capacidade útil de carga era de 40 kg, deixando espaço livre para a turbulência causada pelo agitador. Este foi construído no IPT e consistia essencialmente em hélice de 40 mm de comprimento, de duas pás, com ângulo de cerca de 15 ° sobre o plano horizontal, presa ao prolongamento de eixo de motor elétrico de 0,25 HP, girando a 1720 rpm. As escórias de amolecimento empregadas, subproduto dessa operação de refino de chumbo, tinham entre 67 e 79 % PbO, 12 a 24 % As_2O_3 , 3 a 10 % Sb_2O_3 e 0,2 a 1,5 % SnO_2 . Foram previamente britadas e moídas a -0,600 mm.

A operação é iniciada com o carregamento e subsequente fusão da liga residual, que ocorre entre 610 e 680 °C. A drossa de fusão não é retirada. A temperatura do banho metálico é elevada à faixa de 680 a 720 °C quando se introduz a hélice do agitador, ligado em seguida. A escória de amolecimento é carregada progressivamente. A reação é exotérmica e sua conclusão é indicada ao a escória adquirir aspecto pulverulento, solto, que cobre toda a superfície do banho. A superfície de amostra do líquido retirado com uma pequena concha, revela, ao se solidificar, aspecto brilhante sem película de oxidação, tal como as de controle da dezincagem do chumbo⁽⁷⁾, com a diferença por serem os cristais muito pequenos. Retirada a escória de dezincagem com auxílio de escumadeira, a liga metálica é em seguida vazada em lingoteira dividida, dando pequenos lingotes de cerca de 3 kg cada um.

Mesmo sendo pulverulenta, e não pastosa, a escória de dezincagem retém gotas da liga, a qual apresenta elevados teores de prata. Para sua recuperação é feita uma segunda operação, dissolvendo-se a escória de dezincagem em excesso de escória de amolecimento, e em proporção tal que sua fluidez final seja suficientemente elevada para não reter a liga. A liga liberada é pesada e amostrada separadamente e depois juntada à da reação de dezincagem. Nos estudos experimentais foram tiradas amostras separadas e feitas as análises correspondentes, para se conhecer com maior segurança a recuperação da prata. A escória final dessa segunda operação é posteriormente reduzida no forno de cuba, recuperando-se assim eventuais pesos de prata e chumbo metálicos ainda presentes.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No tratamento experimental foram utilizadas ligas com teores de zinco muito mais elevados que os habituais, como os cinco primeiros da Tabela I, inclusive com o objetivo de verificar eventual adequação

do processo a esses teores anormalmente elevados.

A Tabela II reúne os dados principais de operação e os resultados obtidos. Todos os produtos foram cuidadosamente pesados e amostrados para análises químicas. Os tempos foram contados a partir do início do carregamento da escória. Na Tabela figuram também os tempos calculados com base nas equações utilizando os dados obtidos e os tempos obtidos experimentalmente. Figuram ainda na Tabela as recuperações da prata na liga dezincada em relação à prata contida inicialmente na liga residual da destilação sob vácuo.

Com os valores obtidos experimentalmente foi estabelecida a correlação entre a proporção da escória de amolecimento necessária para a dezincagem, em relação ao conteúdo de zinco na liga residual para a 1ª operação. A correlação está representada na Fig 2 e pode ser representada pela equação

$$\frac{E_1}{L} = 0,025 + 0,0375 (Zn - 5) \quad (9)$$

na qual E_1 e L são, respectivamente, as massas da escória de amolecimento e de liga residual para a dezincagem (E_1 não inclui o peso necessário para tratamento da liga de dezincagem), e Zn é o teor de zinco na liga.

As escórias finais obtidas na dezincagem foram analisadas e suas composições foram reunidas na Tabela III

Tabela III
Composições das escórias finais de dezincagem

amostra nº	PbO %	As ₂ O ₃ %	Sb ₂ O ₃ %	ZnO %	Ag %
2202	50,2	17,0	11,2	16,5	n.e
2203	49,2	16,8	10,8	16,3	n.e
2204	52,0	21,6	11,2	15,1	n.e
2205	54,3	21,0	10,5	13,4	n.e

n.e não encontrado

Os resultados de análises químicas de amostras referentes a 12 operações de dezincagem foram reunidos na Tabela IV.

Esses resultados mostram que todas as amostras não contêm zinco.

Tabela IV
Composições de ligas residuais dezincadas

amostra nº	Ag %	Cu %	Pb %	Zn %
2095	44,1	8,65	32,8	n.e
2096	49,8	8,98	34,3	n.e
2097	44,7	8,20	34,8	n.e
2098	42,1	8,87	41,6	n.e
2099	42,5	8,60	36,0	n.e
2100	42,8	12,3	33,2	n.e
2101	45,8	8,45	36,9	n.e
2102	39,3	10,4	40,5	n.e
2302	43,9	8,5	33,9	n.e
2304	49,5	9,2	34,2	n.e
2305	44,9	8,2	35,3	n.e
2306	41,5	9,1	45,1	n.e

Nota: n.e não encontrado

pelo menos acima de 0,01 %, e que são muito elevados os teores de prata, entre 39,3 e 49,8 %.

Quanto aos teores de cobre, algo elevados, resultam da co-eliminação dessa impureza no processo Parkes. Naturalmente seria desejável que a remoção das duas primeiras operações de refino do chumbo bruto tivesse sido mais completa.

6. CONCLUSÕES

1. A eliminação do zinco ainda presente na liga prata-chumbo depois da recuperação do zinco pela destilação sob vácuo, pode ser feita pela reação com óxido de chumbo da escória de amolecimento de chumbo bruto.

2. A velocidade sob a qual esta reação é completada (o teor final é inferior a 0,01 % Zn) obedece à cinética da mesma reação estudada para a dezincagem do chumbo desargentado; os parâmetros determinados experimentalmente permitem calcular o tempo necessário para atingir aquele valor final, nas temperaturas 680-710 °C, e os valores experimentais não diferem dos calculados em mais de 30 %.

3. As ligas residuais dezincadas contêm em geral de 39,3 a 49,8 % Ag, de 32,8 a 45,1 % Pb, de 8,2 a 12,3 % Cu e menos de 0,001 % Zn.

4. Realizando o tratamento entre 680 e 710 °C com auxílio de agitador mecânico e com proporção de escória de amolecimento correspondente à equação (9), a reação completa-se em cerca de 4 minutos; a recuperação da prata é superior a 99,8 %.

5. Por ser liga isenta de zinco, pode ela ser copelada com facilidade, diretamente em copela absorvente.

6. Esse processo foi utilizado no IPT no tratamento de cerca de 3,2 t de ligas resultantes da recuperação de zinco sob vácuo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SOUZA SANTOS, T.D. - Um processo para o tratamento de crostas Parkes (tese para concurso de cátedra de Metalurgia dos Metais Não-Ferrosos, Escola Politécnica USP) 82 p, São Paulo, 1957.
- (2) SOUZA SANTOS, T.D. - Recuperação de zinco de ligas zinco-prata-chumbo por destilação sob vácuo em retortas de ferro fundido. ABM-Bol. Ass.Bras.Met. 15 (55) abril) 289-316, 1959.
- (3) SOUZA SANTOS, T.D. - Tratamiento de la triple aleación del procedimiento Parkes - Revista de Metalurgia CENIN 5 (3) 286-294, Madrid, 1970.
- (4) LEFERRER, V.F. - Vacuum Dezincing of Parkes Process Crusts. Trans. AIME 209 1459-1463, 1957.
- (5) SOUZA SANTOS, T.D. - Obtenção de ligas de alto teor de zinco e de prata por lixuação e separação no estado sólido de crostas Parkes. ABM-Bol.Ass.Bras.Met. 15 (55) abril) 261-288, 1959.
- (6) SOUZA SANTOS, T.D. - Um processo para a dezincagem de chumbo de-sargentado Parkes (tese para concurso de livre-docência de Metalurgia dos Metais Não-Ferrosos, Escola Politécnica USP) 162 p, São Paulo, 1954.
- (7) SOUZA SANTOS, T.D. - Controle prático da operação de dezincagem de chumbo por meio de "provas de solidificação" -ABM-Bol.Ass. Bras.Met. 12 (42) jan 43-52, 1956.

Tabela II
Resultados obtidos em operações de dezincagem

etapa ou característico	número da operação			
	1	2	3	4
<u>tratamento da liga residual:</u>				
peso da liga, kg	29,4	48,8	41,0	43,6
temperatura inicial do banho, °C	710	730	720	700
composição da liga:				
Ag, %	50,4	48,5	53,0	51,3
Cu, %	10,3	9,1	9,8	10,3
Pb, %	15,2	31,0	16,0	25,2
Zn, %	18,3	9,73	16,8	12,2
escória amolecimento carregada, kg	15,0	8,6	20,0	12,4
liga metálica obtida, kg	27,4	45,0	38,2	41,4
composição da liga dezincada:				
Ag, %	44,1	49,8	44,7	42,1
Cu, %	8,68	8,98	8,2	8,87
Pb, %	32,8	34,3	34,8	46,1
Zn, %	0,0	0,0	0,0	0,0
<u>tratamento da escória de dezincagem:</u>				
escória carregada, kg	36,7	18,9	54,3	30,1
liga metálica obtida, kg	6,35	2,9	10,1	18,7
composição da liga retirada:				
Ag, %	42,5	42,8	45,9	39,2
Cu, %	8,6	12,3	8,45	10,4
Pb, %	36,0	33,2	36,9	40,5
Zn, %	0,0	0,0	0,0	0,0
peso total da escória final, kg	51,7	27,5	74,3	43,5
<u>recuperação da prata:</u>				
no tratamento liga residual, %	81,7	94,6	78,8	77,8
da escória dezincagem, %	18,1	5,3	21,1	22,2
total, %	99,8	99,9	99,9	100,0
<u>duração da reação:</u>				
calculada, min	3,1	4,3	3,3	3,4
experimental, min	2,5	3,25	2,0	3,25

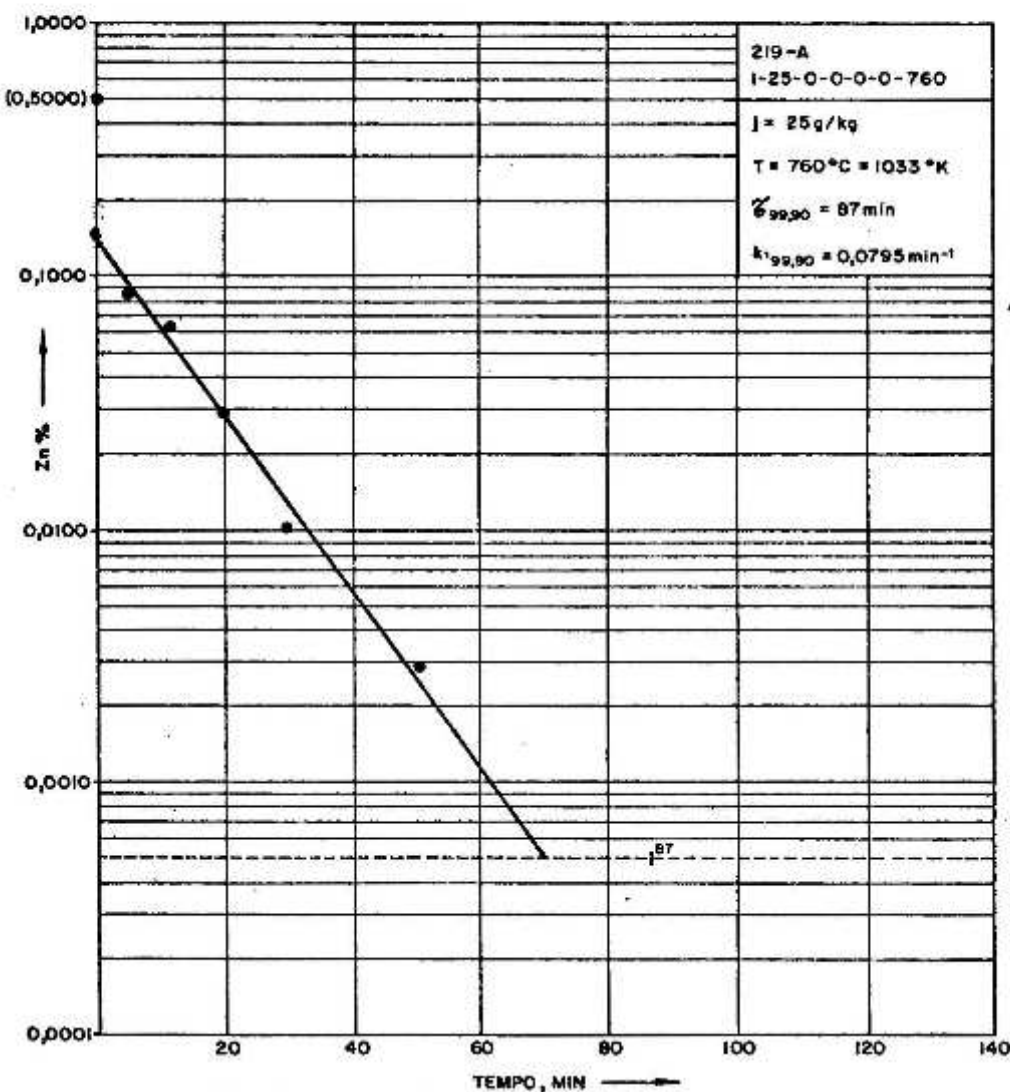


Fig. 1 - Teores de zinco (valores experimentais) em função do tempo de reação, em condições estáticas, com P₃₀ de escória de amolecimento, para 760 °C e 25 g/kg.

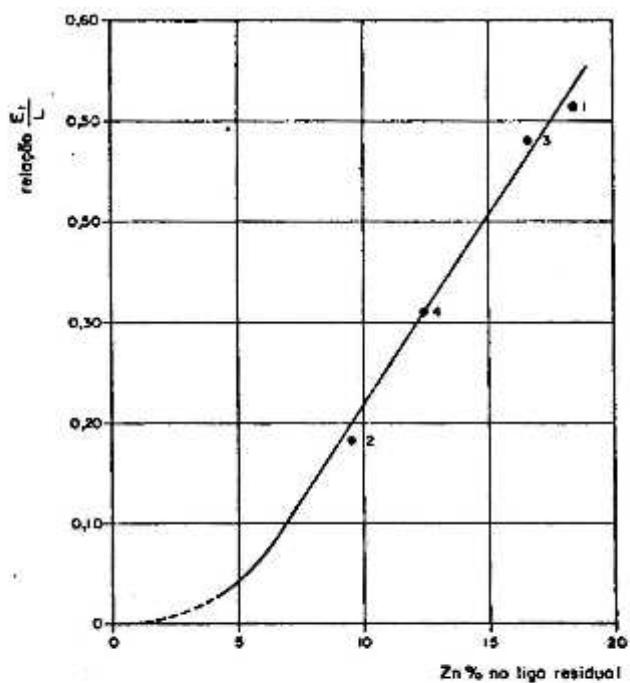


Fig. 2 - Valores experimentais da relação E_1/L em função do teor de zinco da liga residual.