

RECUPERAÇÃO DOS METAIS DOS CEMENTOS*

Sérgio de Azevedo Penchel Júnior¹

Tone Takayama Filho²

Maria José Dias³

Livia da Silva Mello⁴

Resumo

A Votorantim Metais possui dois Smelters de Zn situados no estado de Minas Gerais, Brasil, um na cidade de Três Marias e outro na cidade de Juiz de Fora. A unidade de Juiz de Fora tem se caracterizado ao longo dos anos pela mudança de estratégia no que diz respeito a obtenção de matérias-primas, buscando oportunidades em materiais secundários ricos em Zn, em substituição ao concentrado de Zn, tornando-se ao longo do tempo cada vez mais uma unidade recicladora. O cimento é um material gerado na Hidrometalurgia do Zn, mais precisamente na etapa de purificação, e é composto basicamente por Zn, Cu, Cd, Co, Pb e Tl. A solução purificada, produzida após esta etapa é direcionada a eletrólise para produção de zinco eletrolítico. Atualmente em Juiz de Fora, todo cimento gerado é destinado a uma área específica da hidrometalurgia para seu tratamento e recuperação de Zn e Cd. Os demais metais são perdidos e dispostos na barragem de rejeitos. Na planta de Três Marias não existe área específica para tratamento desse material, e dessa forma, todo ele é estocado em depósito especial. O objetivo desse estudo é avaliar e propor uma rota alternativa de processo que permita uma maior recuperação de metais dos cimentos de TM e JF, utilizando os ativos da planta de tratamento de cimentos de JF levando dessa forma a redução da geração de resíduos enviados para as barragens de uma forma economicamente viável.

Palavras-chave: Rendimento; Reciclagem; Recuperação; Resíduos, Sustentabilidade.

METALS RECOVERY OF CEMENTS

Abstract

The cements of Juiz de Fora and Três Marias, basically is composed by Zn, Cu, Cd, Co, Pb and Tl, the elements are generated in hydrometallurgical Zn in step purification of concentrated neutral solution which is then designed to produce electrolysis zinc electrolyte. Currently in Juiz de Fora all generated material is treated in a specific area of hydrometallurgical plant, to recovery Zn and Cd. Other metals are disposed in dam. There is no specific area for treatment of this material at Três Marias plant and all of one is sending to special storage. The aim of this study is to evaluate and propose an alternative route of process that allows increasing metals recovery and reducing waste reduce waste generation in economical way.

Keywords: Yield; Recycling; Recovery; Waste; Sustainability.

¹ Engenharia Química (UERJ), MBA Gerenciamento de Projetos (FGV), Consultor de Engenharia II, Desenvolvimento Tecnológico, Votorantim Metais Zinco, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil.

² Engenharia Metalúrgica (UFF), Mestrado (UFMG), Gerente de Processos, Controle de Processos, Votorantim Metais Zinco, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil.

³ Engenharia Metalúrgica (UFRJ), Mestrado (UFMG – Cursando), Engenheira Plena, Desenvolvimento Tecnológico, Votorantim Metais Zinco, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

⁴ Engenharia de Produção, Mestrado (UFMG), Engenheira Senior, Desenvolvimento Tecnológico, Votorantim Metais Zinco, Três Marias, Minas Gerais, Brasil.

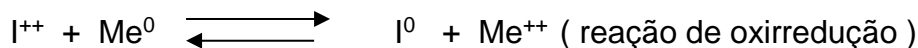
1 INTRODUÇÃO

A rota de processo mais comum, utilizada por smelters ao redor do mundo para produção de Zinco é a RLE (Roasting, Leaching and Electrowinning). De modo simplificado o processo consiste na oxidação do concentrado de Zn sulfetado, na lixiviação sulfúrica desse material oxidado (Ustulado ou Calcinado) e no refino eletrolítico da solução de ZnSO₄ gerada na etapa de lixiviação.

Durante a etapa de lixiviação do Ustulado (Lixiviação Neutra) não só o Zinco mas outros elementos considerados impurezas também entram em solução. Esses elementos necessitam ser removidos pois o sucesso da eletrólise de Zn vai depender do grau de pureza dessa solução de ZnSO₄, ou seja, vai depender do resultado das etapas de purificação realizadas na Hidrometalurgia.

Impurezas como Arsênio, Antimônio, Telúrio, Germânio e outros são removidos durante a Purificação Férrica ainda na etapa de Lixiviação Neutra. A purificação férrica se inicia com a dosagem de overflow da Pré-Neutralização (solução rica em ferro) formando o hidróxido férrico (Fe(OH)₃) e precipitando e arrastando por adsorção as impurezas citadas acima, garantindo um overflow neutro com qualidade.

Materiais tais como Níquel, Cobalto, Cobre e Cádmio não são removidos na purificação férrica e necessitam de uma outra etapa para a sua remoção, essa etapa é a cementação. Este processo também conhecido como cementação, consiste em precipitar ou cementar um metal em solução através da adição de outro metal mais eletronegativo conforme a reação abaixo:



Onde I = Impureza na solução = Cu, Cd, Ni, Co ... etc.

Me = Metal que no nosso caso é o Zinco Metálico (Pó de Zinco)

A cementação da impureza representada por I através do metal (Me⁰) só será possível se $E_I^{\circ} > E_{Me}^{\circ}$ e será tanto maior quanto maior for a diferença ($E_I^{\circ} - E_{Me}^{\circ}$)

Série eletroquímica de tensões:

Cu - Cu⁺⁺ $E^{\circ} = +0,34$

Ni - Ni⁺⁺ $E^{\circ} = -0,235$

Co - Co⁺⁺ $E^{\circ} = -0,285$

Cd - Cd⁺⁺ $E^{\circ} = -0,402$

Zn - Zn⁺⁺ $E^{\circ} = -0,76$

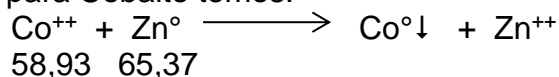
Os valores acima mostram que o Zinco sendo mais eletronegativo poderá ser usado para cementar o Cobre, Cádmio, Cobalto e Níquel.

A reação de cementação do Cádmio é representada por:



ou seja, são necessários 65,37 Kg de Zinco para cementar 112,40 Kg de Cádmio.

Já para Cobalto temos:



São necessários 65,37 Kg de Zinco para cementar 58,93 Kg de Cobalto. Entretanto o que se verifica na prática é que grandes quantidades em excesso são adicionadas para obter a cementação do Co, Cd, Ni, e em proporções menores o Cobre. Isto em parte pode ser explicado, devido à diferença de eletronegatividade. Quanto maior a diferença ($EI^\circ - EM^\circ$) menor será o consumo do metal para precipitar a impureza.

Outros fatores, tão importantes quanto à eletronegatividade são:

- A temperatura na qual se dá a cementação.
- O pH da solução.
- A granulometria do pó de Zinco.
- A velocidade (RPM) e eficiência de agitação.
- A concentração dos elementos denominados ativadores que são o Cobre e Antimônio.
- O tempo de residência.
- A presença de elementos que abaixam a sobretensão de Hidrogênio que notadamente podemos citar o Germânio.

Todo o material gerado no processo de purificação é denominado cimento, que em Juiz de Fora e Três Marias é composto basicamente por Zn, Cu, Cd, Co, Pb e Tl.

2 Tratamento Atual de Cimentos em Juiz de Fora

O cimento gerado é processado inicialmente nos tanques 1405 e 1406. Nessa etapa o material é lixiviado e são adicionados: Pó de zinco, Tartarato e Bióxido de Manganês para precipitação do Cu, Tl e Ni. Na sequência a polpa gerada é destinada a um filtro prensa sendo que a torta removida é a esponja de Cu/Ni, que é atualmente destinada a barragem de resíduos.

O filtrado é enviado para o tanque 1409, nesse tanque adiciona-se $BaCO_3$ para a precipitação do chumbo e a polpa gerada é filtrada em outro filtro prensa, sendo que desse é extraída a torta chamada de esponja de chumbo, que também é destinada a barragem de resíduos. O filtrado nesse caso é direcionado para o tanque 1407 onde é feito um acerto de pH.

A polpa do tanque 1407 é bombeada para um tanque de fundo cônico onde é feita a precipitação do cádmio através da adição de pó de Zn, sendo o licor transferido para o tanque 1408 via saída lateral do tanque. O precipitado de cádmio passa por duas lavagens, uma ácida e outra com água, sendo a água de lavagem enviada para os tanques de lixiviação 1405 e 1406. O precipitado do fundo do tanque cônico é briquetado e enviado para a área de fusão de Cd e produção de bastonetes.

No tanque 1408 é feita a precipitação do cobalto com pó de Zn e Sulfato de Cobre. Toda a polpa gerada é filtrada em um filtro prensa, sendo a torta chamada de esponja de cobalto (também destinada a barragem) e o filtrado retorna a hidrometalurgia. A figura 1 apresenta o fluxograma do processo descrito acima.

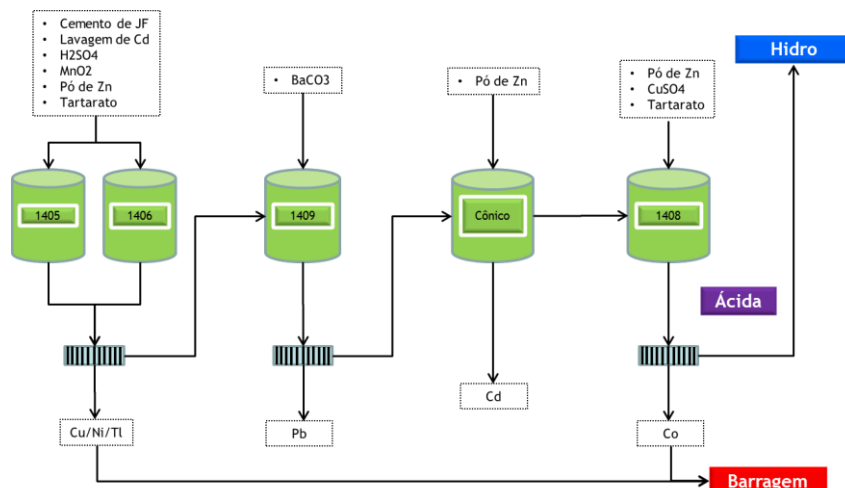


Figura 1 – Planta de tratamento do cimento atual – Unidade Juiz de Fora

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os testes foram realizados utilizando-se Beckers de 3, 5 e 10L, agitadores e chapas aquecedoras.

Os reagentes utilizados e as metodologias aplicadas serão descritos no tópico seguinte “Alternativas Estudadas”.

Foram realizados testes utilizando a princípio os valores estequiométricos, os testes seguintes eram planejados a partir da análise dos resultados do teste anterior, aumentando-se em 10% a adição de reagentes quando o resultado não era satisfatório.

Também foram avaliados o tempo de residência, temperatura e forma de adição dos reagentes.

4 ALTERNATIVAS ESTUDADAS

Foi avaliada pela Votorantim Metais (VM) a instalação de uma única planta para processamento dos Cimentos de JF e TM. Por uma questão de logística e também por Juiz de Fora já possuir uma planta de tratamento de cimentos, tomou-se a decisão de ampliar a capacidade de processamento da unidade transferindo o resíduo de Três Marias para processamento em Juiz de Fora.

Os principais direcionadores estratégicos que nortearam o desenvolvimento deste processo estão relacionados a seguir:

- Maximizar a recuperação de metais com o mínimo investimento possível;
- Redução da geração de resíduos para corroborar com a meta de sustentabilidade da VM.

Várias alternativas de processo foram selecionadas e avaliadas como pode ser visto na Tabela I.

Tabela I – Rotas potenciais avaliadas pela equipe

Rota	Vantagens	Desvantagens
Extração por solvente	<ul style="list-style-type: none"> Recuperação de uma maior variedade de metais Maior rendimento de recuperação de metais Alta pureza dos metais recuperados 	<ul style="list-style-type: none"> CAPEX muito elevado (MMR\$ 50) Pequeno aproveitamento dos ativos atuais da unidade de tratamento de cimentos
Lixiviação ácida forte	<ul style="list-style-type: none"> Recuperação do Cu do cimento de Juiz de Fora Baixo CAPEX Aproveitamento de ativos da unidade de tratamento de cimentos atual. Pequena necessidade de espaço físico 	<ul style="list-style-type: none"> Contaminação de Cd ainda significativa (1%), podendo contaminar o CuSO₄ Impossibilidade de processamento do cimento de TM Aumento significativo (14x) do consumo de Na₂CO₃
Lixiviação Oxidante + Extração por Solvente + Eletrólise	<ul style="list-style-type: none"> Alta pureza do Cd e do Cu recuperados 	<ul style="list-style-type: none"> Grande necessidade de espaço físico para a instalação de novos equipamentos. Pequeno aproveitamento dos ativos atuais da unidade de cimentos. CAPEX elevado em relação as outras alternativas
Lixiviação do cimento de TM + Cementação do material de JF + Lavagem ácida	<ul style="list-style-type: none"> Cimento de Cu melhor ou igual ao material do descobreado Baixo CAPEX Aproveitamento de ativos da unidade de tratamento de cimentos atual. Pequena necessidade de espaço físico 	

Levando em consideração a premissa inicial de baixo investimento e aproveitamento dos ativos existentes na planta atual, após testes de bancada e escala piloto, a rota mais promissora a ser desenvolvida em escala industrial seria a: Lixiviação do Cimento de TM gerado + Cementação com Cimento JF + Lavagem Ácida.

5 Testes em bancada

O teste de lixiviação em escala piloto consistiu na entrada de 9 Kg do cimento de JF, 6 Kg do cimento de TM, solução do tanque pulmão de solução de CuSO₄ e solução da solução da lavagem do cimento da etapa de descobreado e solução exaurida da eletrólise.

O processo tem início com a lixiviação do material de TM, que estará em sua maior parte oxidado (devido ao tempo entre a geração e a aplicação no processo) e deverá ser em boa parte lixiviado ao entrar em contato com a solução exaurida.



Na sequência o cimento de JF é adicionado em etapas. O material de JF possui excesso de Zinco utilizado na primeira purificação, esse Zn irá cementar preferencialmente o Cobre (elemento mais eletropositivo) proveniente do material de TM, das soluções do beneficiamento de Cobre e do tanque pulmão. Caso haja excesso de pó de Zn deverá ocorrer a cementação de outras impurezas, principalmente o Cd (apesar de mais eletronegativo não necessita de ativadores para a cementação como o Ni e Co).

Todo o Cobre do cimento de JF deverá estar na forma metálica e não irá lixiviar se incorporando ao cimento de Cobre, bem como o Cobre que não está oxidado no cimento de TM.

Caso não haja pó de Zn suficiente para cementar todo Cobre, será adicionado mais pó de Zn aos tanques até que a solução mude sua coloração de azul para rosa.

A figura 2 apresenta a lixiviação e a evolução da cementação do Cu no teste de bancada realizado.



11

Figura 2 – Lixiviação e Cementação do Cobre

Segue abaixo os resultados do teste piloto:

Tabela II – Entradas e Saídas do teste em escala piloto

ENTRADA	Cimento JF 60%	Cimento TM 40%	Solução Tanque Pulmão	Solução Lavagem Descobreado	SAÍDA	Cimento de Cu M= 4269 g	Solução Tanque Pulmão V=111 l
Cd	5,43 %	6,8 %	1,02 g/L	0,72 g/L	Cd	1,85 %	7,12 g/L
Cu	2,23 %	13,97 %	61 g/L	10,43 g/L	Cu	70,2 %	0,0092 g/L
Co	0,17 %	0,36 %	0,03 g/L	0,0045 g/L	Co	0,12 %	0,2895 g/L
Ni	0,03 %	0,15 %	0,0066 g/L	0,006 g/L	Ni	0,3 %	0,0425 g/L
Zn	62,0 %	25,94 %	8,7 g/L	19,1 g/L	Zn	5,41 %	67,3 g/L
Pb	0,36 %	1,86 %	0,01 g/L	0,0091 g/L	Pb	4,04 %	0,0143 g/L
Tl	0,01 %	0,01 %	0,002 g/L	0,001 g/L	Tl	0,0 %	0,0092 g/L
H2O	15,0 %	19,0 %			H2O	33,0 %	

Os resultados do teste piloto (Tabela II) apresentam um material com teor de Cobre já suficiente para utilização na planta de CuSO₄ e na maioria das vezes melhor que o cimento gerado na etapa do descobreado (etapa de remoção de Cu para a produção de CuSO₄), porém o teor de Cd ainda é elevado, e contaminaria a o CuSO₄ produzido. Para redução do teor de Cadmio, foi incorporada ao processo uma etapa de lavagem ácida. Os resultados obtidos (Tabela III) apresentam um material com teor ainda maior de Cobre e teor de Cadmio dentro das especificações requeridas.

Segue abaixo o resultado do teste piloto:

Tabela III – Entradas e Saídas da Lavagem Ácida

ENTRADA	Cimento de Cu M= 500 g	SAÍDA	Cimento de Cu M= 416,5 g	Solução Tanque Pulmão V=3,7 l
Cd	1,85 %	Cd	0,73 %	1,14 g/L
Cu	70,2 %	Cu	81,26 %	0,53 g/L
Co	0,12 %	Co	0,03 %	0,09 g/L
Ni	0,3 %	Ni	0,305 %	0,24 g/L
Zn	5,41 %	Zn	0,64 %	4,3 g/L
Pb	4,04 %	Pb	4,84 %	0 g/L
Tl	0,0 %	Tl	0,0 %	0 g/L
H2O	33,0 %	H2O	31,0 %	

6 NOVA ROTA

A rota selecionada encontra-se ilustrada na Figura 3 e os itens circulados em vermelho são os novos equipamentos que precisam ser instalados na planta.

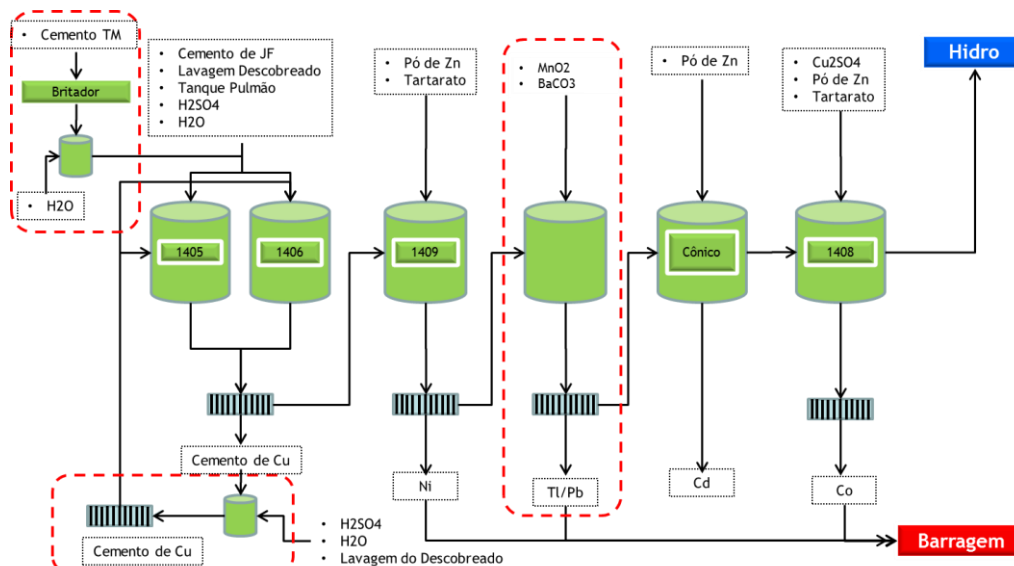


Figura 3 – Rota definida para o tratamento do cimento – Unidade Juiz de Fora

Todo o cimento de TM chegará em big bags na unidade de JF, e deverão ser manuseados via empilhadeiras e talhas. O material será alimentado em um moinho no qual o material será desagregado, tendo como objetivo obter um maior rendimento de lixiviação. O cimento moído irá para um tanque e em seguida será repulpado com água e bombeado para os tanques 1405 e 1406.

Nos tanques 1405 e 1406 serão adicionados ácido sulfúrico, solução do tanque pulmão, lavagem do descobreado, solução de retorno da lavagem do cimento de cobre, solução exaurida e água, de modo a atingir um pH ácido para lixiviação de todo o material oxidado.

Após a lixiviação, já é possível começar a adicionar o cimento de JF, que servirá como neutralizante da polpa. Todo Zn em excesso da purificação de JF irá cementar (precipitar) todo o cobre presente na solução da polpa, gerando um material com aproximadamente 70% de Cu.

A polpa produzida será encaminhada para um filtro, aonde o filtrado segue para o tanque seguinte e será tratado seguindo a rota de processo já existente. Haverá somente aumento do consumo de reagentes, uma vez que a solução terá uma concentração maior de impurezas devido a maior quantidade de material processado. A torta gerada na filtração (70% Cu) será encaminhada a uma lavagem ácida, para remoção do Cd residual (1,5 a 3,0%).

Todo o filtrado da lavagem ácida retornará aos tanques 1405 e 1406, a torta gerada (Cu =80% e Cd = 0,7%) será repulpada com água e enviada ao beneficiamento do CuSO₄, para a produção de CuSO₄.

A título de informação, a recuperação do Pb e do Co, apesar de terem se mostrado possíveis no decorrer do projeto, não se mostraram viáveis economicamente, e por isso foram desconsideradas no projeto.

5 CONCLUSÃO

O processo de purificação é comum a maioria dos Smelters de produção de Zn, e dessa forma a geração de cimentos também, sendo que grande parte dessas plantas não se preocupam com o tratamento e recuperação dos metais contidos nesses resíduos, principalmente devido a relativa baixa escala de geração.

O processo apresentado é uma alternativa interessante tanto do ponto de vista econômico, quanto do ponto de vista de sustentabilidade, uma vez que gera valor através da venda dos metais / sais ou maximização do rendimento de Zn, e reduz sensivelmente a geração de resíduos, e poderia ser aplicado por qualquer Smelter com processo semelhante.

O processo desenvolvido não apresenta grandes inovações tecnológicas, mas atingi o seu objetivo de adequar de forma simples a planta de tratamento de cimentos de Juiz de Fora para tratar os cimentos de Juiz de Fora e Três Marias juntos, recuperando de forma satisfatória Zn, Cd e Cu.

O processo é realizado basicamente em tanques e filtros, que são equipamentos bastante comuns ao processo Hidrometalurgico do Zn, o que levará a uma maior facilidade de implantação e treinamento da equipe operacional.

Os equipamentos da planta atual foram totalmente aproveitados, o que levou a uma considerável redução do CAPEX envolvido, ajudando ainda mais na viabilização do projeto.

Além dos cimentos já citados, existe grande possibilidade de tratamento de outros resíduos de Cu e Zn na mesma unidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos gerentes gerais Adelson Dias de Sousa – Tecnologia, Eugênio Hermont da Silva – Unidade de JF. Além disso, agradecemos também a toda área da Hidrometalurgia e Processo das duas unidades pelo apoio na realização do projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 A. VOGEL – Química Analítica Qualitativa. Editora Mestre Jou. Quinta Edição.