

ELIMINAÇÃO DE BAIXOS TEORES DE ARSÊNICO E DE ANTIMÔNIO CONTIDOS EM CHUMBO POR MODIFICAÇÃO DO PROCESSO HARRIS (1-3)

Eng. Tharcisio D. de Souza Santos (2)

RESUMO

A eliminação de baixos teores de arsênico e de antimônio existentes em chumbo dezincado, quando feita por amolecimento por introdução de ar, determina oxidação parcial do chumbo e apresenta o inconveniente de ser difícil garantir que os teores finais dessas impurezas atinjam o limite de 0,001 %. O processo Harris constitui indubitavelmente o recurso para eliminar tais inconvenientes. Apresenta contudo a desvantagem de exigir aparelhamento relativamente oneroso. Para eliminar tal desvantagem, o autor conseguiu realizar o processo Harris empregando um misturador de hélice de eixo vertical, dispensando assim o emprêgo de aparelho Harris.

Nesta contribuição estuda o autor as modificações por êle introduzidas no processo Harris para o caso particular de eliminação de teores de arsênico e de antimônio respectivamente inferiores a 0,015 % e 0,100 %, realizadas em forno de panela de ferro fundido, aquecido a lenha, de 21 t de capacidade. Com as modificações introduzidas e em ciclos totais de cerca de 8 h, e com consumo de lenha de cerca de 0,220 m³/t, vem obtendo, consistentemente chumbo refinado de menos de 0,001% de arsênico e de antimônio.

1. INTRODUÇÃO

Após a desargentação, pelo processo Parkes, de chumbo de obra previamente amolecido, o chumbo líquido contém teor de zinco variável entre 0,55 e 0,65% na temperatura de 330°C. Esta constitui a prin-

- (1) Trabalho a ser apresentado ao 8.º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, C.T. n.º 197, São Paulo, SP., Julho de 1952.
- (2) Membro ABM; Professor interino de Metalurgia dos Metais Não-Ferrosos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Engenheiro-Chefe da Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, SP.
- (3) A Secretária da Associação Brasileira de Metais deseja receber discussões sobre êste trabalho. Preferivelmente, a discussão poderá ser apresentada pessoalmente durante o 8.º Congresso Anual, São Paulo, 21 a 26 de julho de 1952. A discussão poderá também ser enviada por escrito (duas vias) à Secretária da A.B.M. O prazo para apresentação das discussões escritas é 15 de agosto de 1952.

cial impureza nessa fase do processo, desde que, como geralmente é feito, haja sido feita prévia eliminação de antimônio, arsênico e estanho. A concentração de zinco nessa temperatura depende exclusivamente da velocidade de resfriamento do banho para a retirada da última crosta Parkes, contanto que as concentrações de cobre, de arsênico, de estanho, e de antimônio sejam suficientemente baixas. Na prática de refino de chumbo bruto, produzido em sua Usina Experimental de Apiaí, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas dispõe de chumbo desargentado contendo geralmente menos de 0,002 % de arsênico, 0,015 % de antimônio e 0,001 % de estanho.

A operação de dezincagem é realizada por processo desenvolvido pelo autor em 1942 (1), em Apiaí. Outros processos de dezincagem são utilizados no refino do chumbo e foram recentemente revistos pelo autor (2).

A dezincagem por êsse processo é a mais rápida dentre todos os processos conhecidos e assegura, consistentemente, teor residual máximo de 0,001 % de zinco. Sua única desvantagem, entretanto, reside em que, o chumbo, após a dezincagem, pode conter até 0,015% de arsênico e até 0,100 % de antimônio. Raras vêzes são excedidos êsses valores.

A eliminação dêsses teores residuais dêsses elementos vinha sendo feita (1) (3) por meio de amolecimento ulterior, por insuflação de ar no banho líquido, em temperatura entre 650° e 700°C (2). Êsse era o processo utilizado anteriormente pelo autor, desde 1942 (1) (3). Cumpre notar entretanto que, para tais valores da concentração dessas impurezas, não sòmente é reduzida a velocidade da reação, como também, por efeito de ação de massa, apreciável é a oxidação do chumbo, o que determina abaixamento do rendimento do processo. Além dêsses inconvenientes, há relativa dificuldade em se poder controlar o fim da reação, o que por vêzes pode determinar teor residual de antimônio superior ao do limite das especificações; o teor de arsênico é bastante mais baixo, podendo entretanto exceder o permissível.

Desde 1928 vem sendo utilizado com êxito variável o processo Harris (4) (5) (6) tanto para o amolecimento como para a operação de dezincagem. Êsse processo é utilizado para ambas as operações, pela única outra usina de chumbo primário do país, a da Plumbum S/A, em Panelas, Paraná.

Visando obviar os inconvenientes apontados, na eliminação das impurezas residuais por amolecimento complementar do chumbo dezincado, ocorreu ao autor estudar a possibilidade de aplicação do processo Harris, modificado quanto ao aparelho.

Era aparente que a necessidade de se utilizar aparelho semelhante ao que é mais adiante descrito, constituia um grande inconveniente, sobretudo para a capacidade relativamente pequena das atuais instalações de refino do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, de cêrca de 21 toneladas por carga.

As experiências feitas mostraram que bons resultados podiam ser obtidos utilizando o mesmo misturador de hélice usado na operação de desargentação. Em consequência, desde setembro de 1951, êsse processo, com as modificações introduzidas, vem sendo utilizado com inteiro êxito no refino final do chumbo dezincado, na Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Cidade Universitária, São Paulo.

Não existe qualquer referência na literatura técnica especializada sobre a utilização do processo Harris por meio de aparelho semelhante ao usado pelo autor.

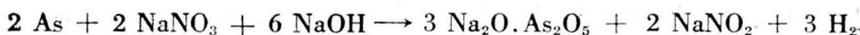
Êste trabalho descreve em detalhe o processo Harris modificado para eliminação dos pequenos teores residuais de antimônio e de arsênico do chumbo dezincado e apresenta os resultados obtidos em mais de quinhentas toneladas de chumbo refinado produzidas nos últimos oito meses.

2. TEORIA DO PROCESSO HARRIS

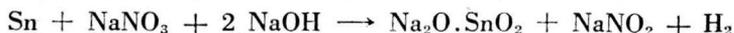
O processo Harris, um dos processos de refino baseado em variação da concentração, na classificação, do autor (3) consiste em fazer reagir um banho líquido, constituído inicialmente por soda cáustica, nitrato de sódio e cloreto de sódio, com arsênico, antimônio e estanho em solução no chumbo líquido, em temperaturas entre 350° e 500°C.

Essas impurezas em solução no chumbo reduzem o nitrato de sódio a nitrito de sódio, e a soda cáustica a óxido, oxidando-se em óxidos superiores (As_2O_5 , Sb_2O_5 e SnO_2) e constituindo uma fase líquida. Os produtos da reação, com o cloreto de sódio, adicionado exclusivamente para baixar o ponto de fusão e a viscosidade, constituem um banho líquido nas temperaturas de trabalho, imiscível com o chumbo e menos denso que o mesmo. Conforme pode ser esperado, a reação é grandemente seletiva em relação ao chumbo; em consequência a solução líquida contendo os produtos da reação contém apenas pequena proporção de chumbo, resultante principalmente de sua oxidação parcial pelo oxigênio do ar.

As reações teóricas que comandam o processo, segundo Bray (7) são as seguintes:



A reação de eliminação do estanho pode ser escrita da seguinte forma:



Para o caso geral de chumbo líquido que contenha simultâneamente antimônio, arsênio e estanho, uma vez concluídas as reações, o banho líquido que flutua sôbre o chumbo líquido, já refinado, é constituído por Na_2O , Sb_2O_5 , As_2O_5 , SnO_2 , NaNO_2 e NaCl , contendo ainda teor variável, geralmente baixo, de PbO .

Graças às diferenças de solubilidade dos compostos sólidos de óxido de sódio com anidrido arsênico, anidrido antimônico e estônico, respectivamente em soluções de soda cáustica de concentração variável e em temperaturas também variáveis, é possível se separar, muito embora por processos relativamente elaborados, antimoniato de sódio, arseniato de sódio e estanato de sódio, os quais ou encontram uma utilização direta (arseniato de sódio, por exemplo, como inseticida) ou podem ir a ser reduzidos para a obtenção ulterior dos metais contidos.

O processo é também aplicado para a dezincagem do chumbo desargentado. Neste caso não é necessária a adição de nitrato de sódio como oxidante. O zinco de sódio resultante da solidificação do banho líquido desta última reação, pode também ser ulteriormente tratado para a produção de óxido de zinco ou de zinco metálico.

Se a eliminação das impurezas se acordasse às reações citadas, os consumos teóricos de reagentes seriam os calculados na tabela n.º 1:

TABELA N.º 1

CONSUMOS TEÓRICOS DE REAGENTES PARA O
PROCESSO HARRIS

Reagente	Consumo por kg de impureza		
	Sb	As	Sn
NaOH	0,328	1,601	0,672
NaNO_3	1,396	1,134	0,716

Já se fez notar, anteriormente, que o cloreto de sódio não participa das reações, sua função sendo a de, por abaixamento de ponto de fusão dos produtos, assegurar a formação de um banho líquido e de fluidês conveniente.

Na prática, o consumo dos reagentes é bastante diverso do teórico. Segundo Harris (4), os melhores resultados seriam obtidos com as adições especificadas na tabela n.º 2, reproduzida do trabalho original e mencionada ainda por Prost (6) e Hall (8).

TABELA N.º 2

CONSUMOS PRÁTICOS DE REAGENTES PARA O
PROCESSO HARRIS

Reagente	Consumo por kg de impureza		
	Sb	As	Sn
NaOH	1,500	2,900	1,912
NaNO ₃	0,620	1,000	0,520

Hall (8) menciona valores determinados para a adição de cloreto de sódio: 0,354 kg/kg de arsênico e 0,524 kg/kg de estanho. A determinação precisa de tais valores parece entretanto pouco justificável, uma vez que o cloreto de sódio, servindo apenas como fundente, pode ser utilizado em certa faixa de concentração, geralmente entre a terça e a quarta parte do peso de soda cáustica (5) e (6).

3. UTILIZAÇÃO PRÁTICA DO PROCESSO HARRIS

Na prática o processo Harris é realizado por meio de um reator, o qual, em quasi todas as usinas que o utilizam, segue em linhas gerais e aparelho descrito por Harris em seu trabalho original.

O aparelho é montado sobre uma panela de refino de chumbo, geralmente de 60 a 200 t de capacidade, a qual contém o chumbo apenas drossado e decoperizado, no caso geral, ou o chumbo já desargentado (para a dezincagem) no caso das usinas que dispõem de chumbo de teor relativamente baixo em antimônio e arsênico.

O aparelho Harris está reproduzido de desenho esquemático devido a Bray (7) na figura n.º 1. Consta essencialmente de um cilindro de reação (b) que encerra em sua parte superior, sobreposta ao chumbo, o banho líquido de reagentes, montado por meio de uma estrutura metálica (a) sobre a panela de refino, aquecida inferiormente, e que recebe continuamente o chumbo líquido, distribuído pelo distribuidor (f) recalçado por meio de uma bomba centrífuga (e) acionada pelo motor elétrico (g); os reagentes e o cloreto de sódio podem ser carregados diretamente no cilindro de reação ou por meio da tremonha (m) e do distribuidor (d). A fusão do banho de soda cáustica, nitrato de sódio e cloreto de sódio sobre o banho de chumbo é promovida principalmente pela passagem de gases de combustão pela camisa anular (h) na parte superior do cilindro de reação (b), através dos condutos de entrada (i) e de saída (j). O banho líquido de sais é continuamente agitado por meio de hélices presas ao eixo (c), também acionado pelo

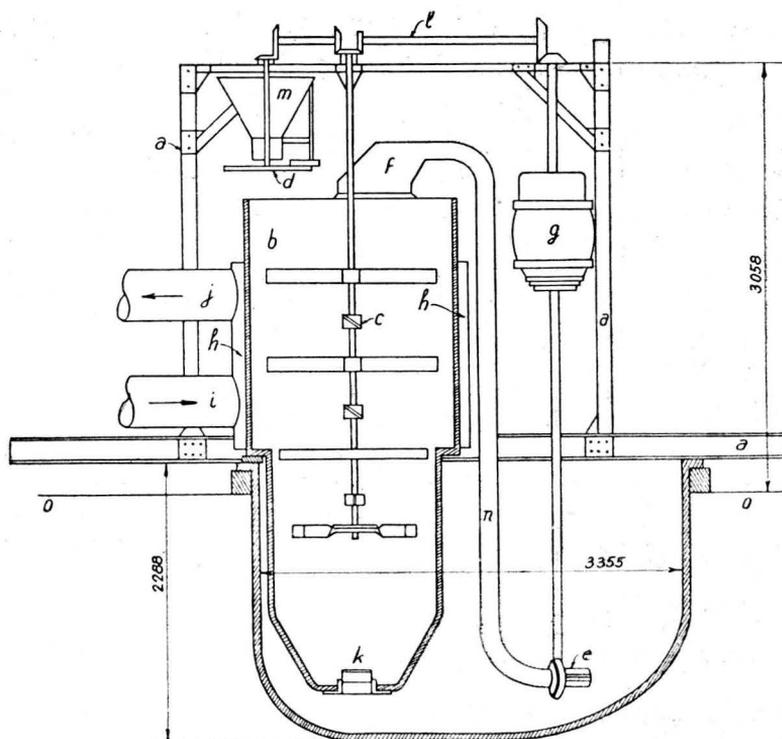


Fig. 1 — Aparelho Harris (seg. Bray, ref. 7, pg. 244).

motor (g). Na parte inferior do cilindro de reação existe uma válvula (k), a qual pode ser fechada para promover a elevação do banho contendo os produtos da reação, quando estiver ela terminada e que flutua sobre o banho de chumbo; dessa forma, através de um vertedor existente na parte superior do cilindro de reação e que alimenta uma calha inclinada, não representada no desenho, podem os produtos da reação ser facilmente retirados do cilindro.

O aparelho, como evidente, precisa ser pré-aquecido. A vazão da bomba deve variar entre 12 e 40 t/min., o que exige motor de 60 a 100 HP.

A adição de nitrato de sódio é preferivelmente feita gradualmente, pela regulação do distribuidor (d), sendo para isso armazenado na tremonha (m).

4. A REAÇÃO POR MEIO DE MISTURADOR DE HÉLICE

Foi dito na introdução deste trabalho que o autor estava interessado apenas na eliminação de baixos teores de antimônio e de arsê-

nico, respectivamente no máximo de 0,100% de antimônio e 0,015% de arsênico, sendo o teor de estanho sempre inferior a 0,001 % em chumbo dezincado. Teve a idéia de promover a eliminação de tais impurezas pelo processo Harris, empregando entretanto, em lugar do reator precedentemente descrito, um simples agitador de hélice, aliás o mesmo por êle usado na operação de desargentação.

Dessa forma poderia ser evitada a construção de um aparelho relativamente caro, e cuja operação, embora simples, exige alguns cuidados especiais. Além disso, conforme já foi previamente mencionado, a capacidade do forno de refino que vem utilizando não passa de 21 t.

Algumas experiências preliminares feitas com a valiosa colaboração do Eng. Dr. Luiz Coelho Corrêa da Silva, em pequeno forno elétrico de cadinho de cêrca, de 50 kg de capacidade, mostraram que, mesmo com a agitação manual, era possível em curto espaço de tempo eliminar os baixos teores residuais daquelas impurezas do chumbo dezincado. Os resultados grandemente animadores a que chegaram recomodaram sua imediata aplicação no forno de 21 t de capacidade, construído pelo autor na Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, na Cidade Universitária.

O misturador utilizado (fig. n.º 2) consta essencialmente de hélice montada sôbre eixo vertical, de submergência facilmente regulável, acionada por motor elétrico por meio de engrenagens cônicas. O motor

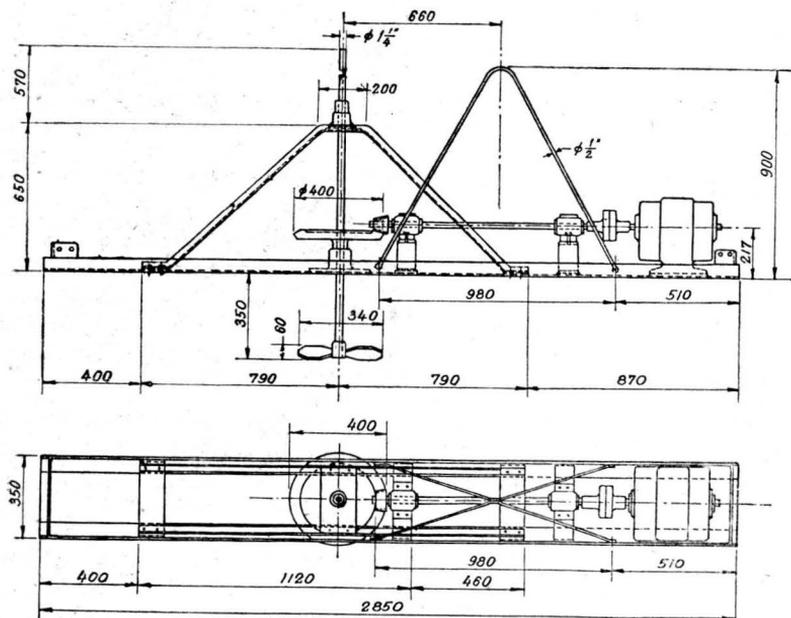


Fig. 2 — Misturador utilizado.

instalado é de 5 HP e a hélice gira a 600 rpm. A curvatura da hélice foi feita por meio de tentativas para determinar, com a submergência de cerca de 25 cm. A regulação da submergência visa evitar que a hélice possa ficar imersa em funcionamento, evitando assim a projeção da carga.

Esse processo, assim modificado, vem sendo usado pelo autor desde setembro de 1951, com os resultados que são mais adiante relatados.

Os capítulos 7.º e 8.º deste trabalho descrevem a realização do processo Harris modificado quanto ao aparelho e quanto a composição da carga dos reagentes.

5. COMPOSIÇÃO DA CARGA DE REAGENTES

As primeiras experiências feitas na panela de 21 t de capacidade, indicaram a conveniência de modificar a composição da carga de reagentes para as condições de operação que resultam do uso do misturador de hélice descrito.

Para as cargas de soda cáustica, nitrato de sódio e cloreto de sódio proporcionadas segundo os dados da tabela n.º 2, foi verificado que, com o prosseguimento da reação, aumentava rapidamente a viscosidade do banho líquido que flutua sobre o do chumbo. Tal aumento de viscosidade, progressivo e rápido, fazia com que cessasse a continuidade do banho de reagentes e produtos, que desde o início acumulava na depressão provocada pela agitação; ao aumentar a viscosidade, fragmentava-se o banho em massas descontínuas, algumas das quais iam ter a orla da panela. Nessas condições eram menos favoráveis os contactos entre os reagentes, dificultando conseqüentemente o prosseguimento da reação, a partir do momento em que a viscosidade atingisse tal intensidade.

Atribue o autor a maior viscosidade do banho produzido com base nas indicações da tabela n.º 2 á circunstância de, com o misturador usado, serem certamente grandes as perdas de calor por irradiação, ao contrário do que se verifica no aparelho Harris, no qual o banho tem grande espessura em relação à área e cuja fusão inicial é determinada, em sua maior parte, pelo aquecimento da zona superior do cilindro pela passagem de gases quentes de combustão.

Para baixar o ponto de fusão do líquido e aumentar sua fluidez, foram feitas adições crescentes de soda cáustica e reduzida a proporção de nitrato de sódio. Por experimentação, concluiu-se que para a eliminação de um kg de antimônio eram necessários 1,6 kg de soda cáustica, 0,53 kg de cloreto de sódio (sob a forma de sal grosso) e 0,53 kg de nitrato de sódio (sob a forma de «salitre do Chile») e que tal carga se mantinha líquida e fluída, permitindo o prosseguimento das reações sem que sobreviesse o inconveniente citado. De fato, mantém-se o banho encerrando os produtos da reação tão fluido que é

mesmo necessário se adicionar material granuloso inerte, como areia grossa por exemplo, para se poder retirar os produtos da reação uma vez a mesma concluída.

Para eliminação de arsênico, que, conforme foi dito, ocorre em teor máximo de 0,015%, utilizou pêso de reagentes proporcionais aos que são indicados na tabela n.º 2. Acredita o autor que para o estanho o mesmo critério possa ser usado, muito embora não tenha obtido qualquer dado experimental, uma vez que em todas as suas experiências o teor de estanho fôra inferior a 0,001 %.

O autor não determinou, entretanto, se a composição utilizada é a melhor para as condições de trabalho que resultam do aparelhamento descrito. Não obstante, é certo que cargas proporcionadas dessa forma têm satisfeito plenamente, conforme ilustram os resultados mais transcritos.

Nas condições citadas, o consumo de reagentes por kg de impureza são os seguintes (tabela n.º 3):

TABELA N.º 3

CONSUMOS PRÁTICOS DE REAGENTES PARA O PROCESSO MODIFICADO

Reagente	Consumo por kg de impureza		
	Sb	As	Sn
NaOH	1,600	3,090	2,062
NaNO ₃	0,533	1,03	0,687

O pêso de cloreto de sódio adicionado é sempre igual ao do nitrato de sódio. Cumpre observar que os dados experimentais obtidos se referem apenas a chumbo dezincado (contendo menos de 0,0001 % de zinco) encerrando apenas 0,100%, no máximo, de antimônio e 0,015%, no máximo de arsênico. É possível que chumbo que contenha estanho e arsênico como impurezas principais venha necessitar de diferente concentração de cloreto de sódio no banho líquido.

6. ABACOS PARA O CALCULO DAS ADIÇÕES DE REFINO

Utilizando os dados da tabela n.º 3, podem ser calculadas as adições de soda cáustica, nitrato de sódio e cloreto de sódio e cloreto de sódio, para eliminar determinadas concentrações de antimônio, arsê-

nico e estanho contidas em determinada massa de chumbo líquido, previamente dezincado, com o uso do misturador de hélice precedentemente descrito.

Visto como, no caso geral, o chumbo a ser refinado contém as três impurezas, para simplificar o cálculo convém introduzir a noção de «impureza-equivalente», isto é, considerar, para os efeitos das adições, todas as impurezas presentes como se reduzidas a uma única.

Preferiu o autor escolher o antimônio como impureza básica, referindo assim as demais, que com base nos dados da tabela n.º 3, ao antimônio. Se em outros casos de utilização for preferível adotar os valores recomendados por Harris e reproduzidos na tabela n.º 2, o mesmo critério poderá ser adotado, variando, entretanto, a expressão do «equivalente».

O equivalente é dado pela seguinte expressão:

$$Sb_{\text{equiv}} = Sb + \frac{3090}{1600} As + \frac{2062}{1600} Sn$$

Para facilitar o trabalho de cálculo, foram pelo autor construídos os ábacos das figuras nos 3 e 4 respectivamente para as faixas de 0 a 3 e 0 a 14 kg de antimônio-equivalente por tonelada de chumbo.

Nesses ábacos, o valor de Sb_{equiv} pode ser obtido gráficamente, em kg/t de chumbo, adicionando ao segmento da linha «Sb %», o segmento da linha «As %» e, finalmente, o segmento da linha «Sn %» correspondentes cada qual a concentração da impureza respectiva, em %.

Entrando com o valor de Sb_{equiv} , determinado gráficamente, em abscissas, as ordenadas correspondentes, a esquerda, dão os valores da adição total de soda cáustica e de cloreto de sódio e de nitrato de sódio por tonelada de chumbo.

O pêso total de cada um desses reagentes para a carga total de chumbo existente na panela (na fig. n.º 3, entre 15 e 25 t e na fig. 4, entre 10 e 30 t) é facilmente determinado, fazendo deslocar horizontalmente o ponto sobre as retas NaOH e NaCl — NaNO₃, correspondentes a abscissa determinada, até encontrar a reta do pêso de chumbo a ser refinado; dêsse ponto, uma linha oblíqua paralela às demais traçadas, dará diretamente o pêso total dêsse reagente para a carga. A interpolação no ábaco fornece valores suficientemente precisos para a operação.

Se, em outros casos, fôr necessário utilizar as proporções indicadas por Harris e que foram reproduzidas na tabela n.º 2, haverá necessidade de determinar dois equivalentes: um para soda cáustica e cloreto de sódio, e outro para nitrato de sódio. No ábaco um desses equivalentes pode ser representado na linha horizontal inferior e ou na linha horizontal superior.

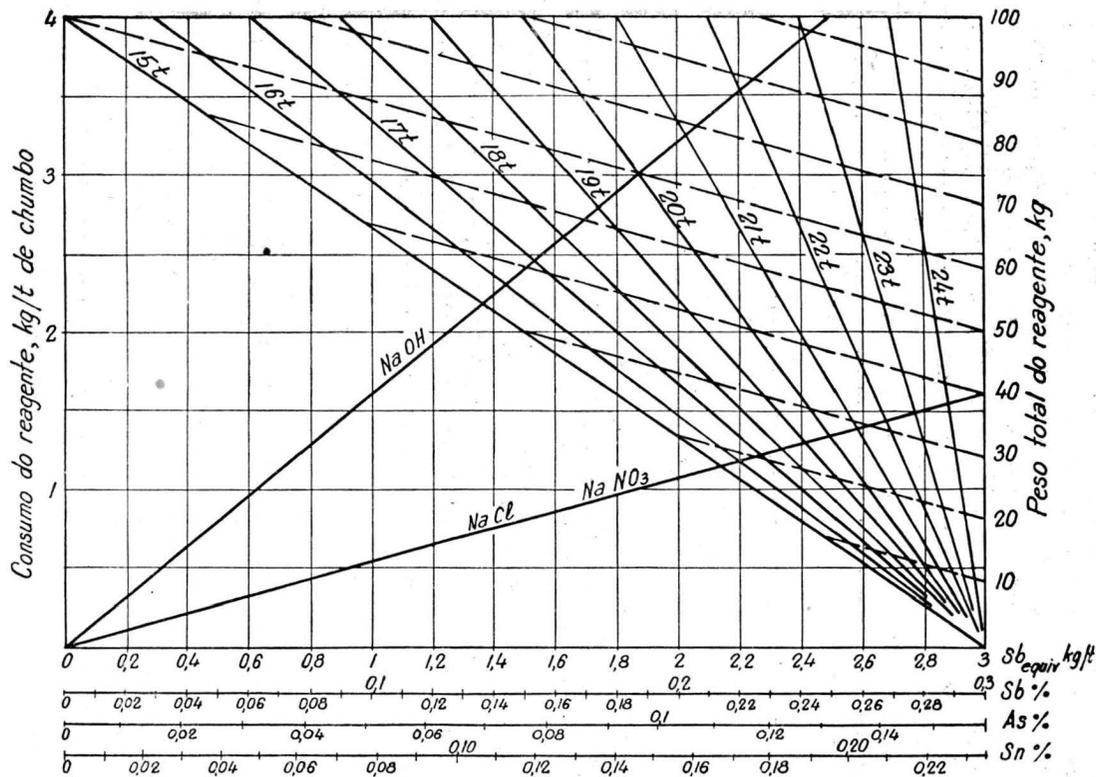


Fig. 3 — Ábaco para a determinação dos pesos de reagentes para 0 a 3 kg de antimônio — equivalente, por tonelada de chumbo.

TABELA N.º 4

DADOS REFERENTES A 17 CAMPANHAS DO PROCESSO HARRIS MODIFICADO — INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS

Campanha	Pêso de chumbo dezincado kg	Duração total da reação h min	N.º de cargas de reagentes	Reagentes por carga			Pêso total de reagentes			Análises químicas				Pêso total de impurezas eliminadas kg	Consumo total de reagentes kg/t
				NaOH kg	NaCl kg	NaNO ₃ kg	NaOH kg	NaCl kg	NaNO ₃ kg	Inicial		Final			
										As %	Sb %	As %	Sb %		
4	20.696	8 00	7	10	3	3	70	21	21	0,020	0,100	n.e	0,001	25,5	5,41
5	18.100	5 30	2	10	3	3	20	6	6	0,010	0,70	n.e	< 0,0001	14,5	1,77
6	18.223	4 00	2	10	3	3	20	6	6	0,001	0,015	n.e	0,001	2,9	1,76
7	16.446	3 45	2	10	3	3	20	6	6	0,005	0,050	n.e	0,001	9,05	2,01
8	19.859	4 50	7	10	3	3	70	21	21	0,025	0,120	n.e	0,0001	28,8	2,42
9	19.801	3 30	2	10	3	3	20	6	6	0,001	0,030	t.r	< 0,001	6,02	1,62
10	20.769	2 10	4	10	3	3	40	12	12	0,001	0,035	< 0,001	< 0,001	7,45	3,04
11	19.180	3 00	2	10	3	3	20	6	6	0,001	0,035	< 0,001	< 0,001	6,88	1,67
12	20.101	2 45	2	10	3	3	20	6	6	0,001	0,020	< 0,001	< 0,001	4,02	1,59
13	20.160	1 05	1	20	6	6	20	6	6	0,001	0,010	< 0,001	< 0,001	2,21	1,58
14	20.251	3 00	1	20	6	6	20	6	6	0,001	0,025	< 0,001	< 0,001	5,05	1,56
15	20.225	4 00	3	10	3	3	30	9	9	—	—	< 0,001	< 0,001	—	2,37
16	19.368	2 20	1	20	6	6	20	6	6	0,001	0,028	< 0,001	< 0,001	5,40	1,62
17	8.706	1 20	1	10	3	3	10	3	3	0,001	0,035	< 0,001	< 0,001	3,13	1,15
18	20.300	4 10	2	10	3	3	20	6	6	0,005	0,080	< 0,001	< 0,001	17,10	1,57
19	20.110	3 50	2	10	3	3	20	6	6	0,008	0,060	< 0,001	< 0,001	14,28	1,52
20	18.705	3 40	2	10	3	3	20	6	6	0,004	0,040	< 0,001	< 0,001	8,01	1,61

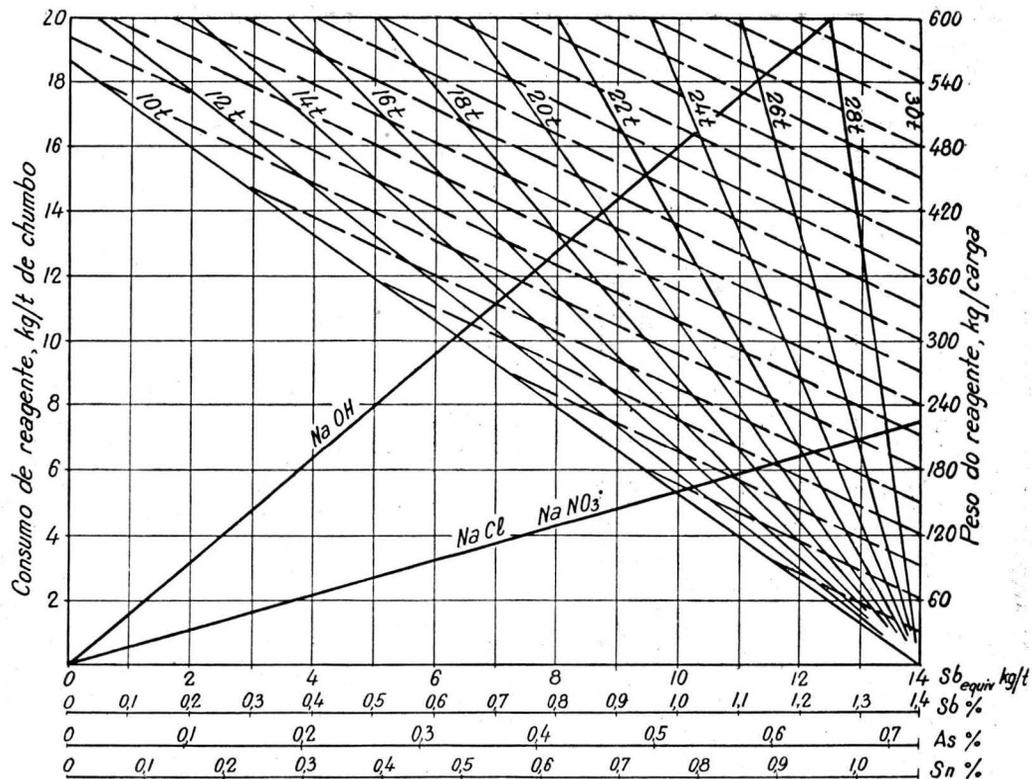


Fig. 4 — Ábaco para a determinação dos pesos de reagentes para 0 a 14 kg de antimônio — equivalente por tonelada de chumbo.

7. PRÁTICA ATUAL DE ELIMINAÇÃO DE BAIXOS TEORES DE ARSÊNICO E DE ANTIMÔNIO PELO PROCESSO HARRIS MODIFICADO

Conforme foi dito na introdução deste trabalho, o processo Harris, com as modificações descritas, vem sendo adotado pelo autor no refino de chumbo na Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, na Cidade Universitária, desde setembro de 1951.

Concluída a operação anterior, de dezincagem, o chumbo contém no máximo 0,015 % de arsênico e 0,100 % de antimônio; os teores das demais impurezas são geralmente os seguintes: 0,002 % de cobre, menos de 0,001 % de ferro, menos de 0,001 % de zinco, menos de 0,001 % de cádmio, menos de 0,0001 % de estanho, menos de 0,002 % de prata e menos de 0,003 % de bismuto. Geralmente os teores de arsênico não passam de 0,005 %, e os de antimônio não passam de 0,070 %.

A eliminação dessas impurezas é realizada em um forno de panela de ferro fundido, hemisférica, de 1980 mm de diâmetro e com a capacidade de 22 t de chumbo líquido. O forno é aquecido por combustão de lenha sobre grelha de ferro fundido, dotada de orifícios cônicos de cerca de 5 mm de diâmetro na secção menor, e com insuflação de ar sob a grelha.

O consumo médio de lenha é de 0,553 m³/h de funcionamento; o ciclo médio para toda a operação é de 8 h, do início do carregamento ao fim do vazamento. Nessas condições o consumo de lenha é de apenas de 0,220 m³/t de chumbo refinado.

O agitador, utilizado em lugar do reator Harris, já foi descrito anteriormente.

A tabela n.º 4 reúne os principais dados referentes a 17 campanhas de eliminação de arsênico e de antimônio pelo processo descrito.

Visto como em muitas vezes não foi possível obter com a antecedência necessária os resultados das análises do chumbo dezincado, a reação foi conduzida com excesso de reagentes, por meio de cargas sucessivas, até que, pelas provas de cristalização, ficasse evidenciado haverem os teores dessas impurezas atingido os valores desejados. Por isso, em quasi todas essas operações da tabela n.º 4, o consumo de reagentes foi maior que o indicado pelos dados da tabela n.º 3 e pelo ábaco da fig. n.º 4.

Os teores finais de arsênico e de antimônio atingem no máximo o valor de 0,001 %. Nas dez últimas campanhas, nas quais estão indicados teores dessas impurezas menores de 0,001 %, foi estimado que os valores seriam de 0,0003 % para o antimônio e de 0,0001 % para o arsênico.

As reações vinham inicialmente sendo realizadas em temperaturas entre 400 e 420°C, conforme indicado na literatura (4). Na operação do processo Harris modificado, como aliás em todas as demais operações do processo de refino, as temperaturas são medidas por par ter-

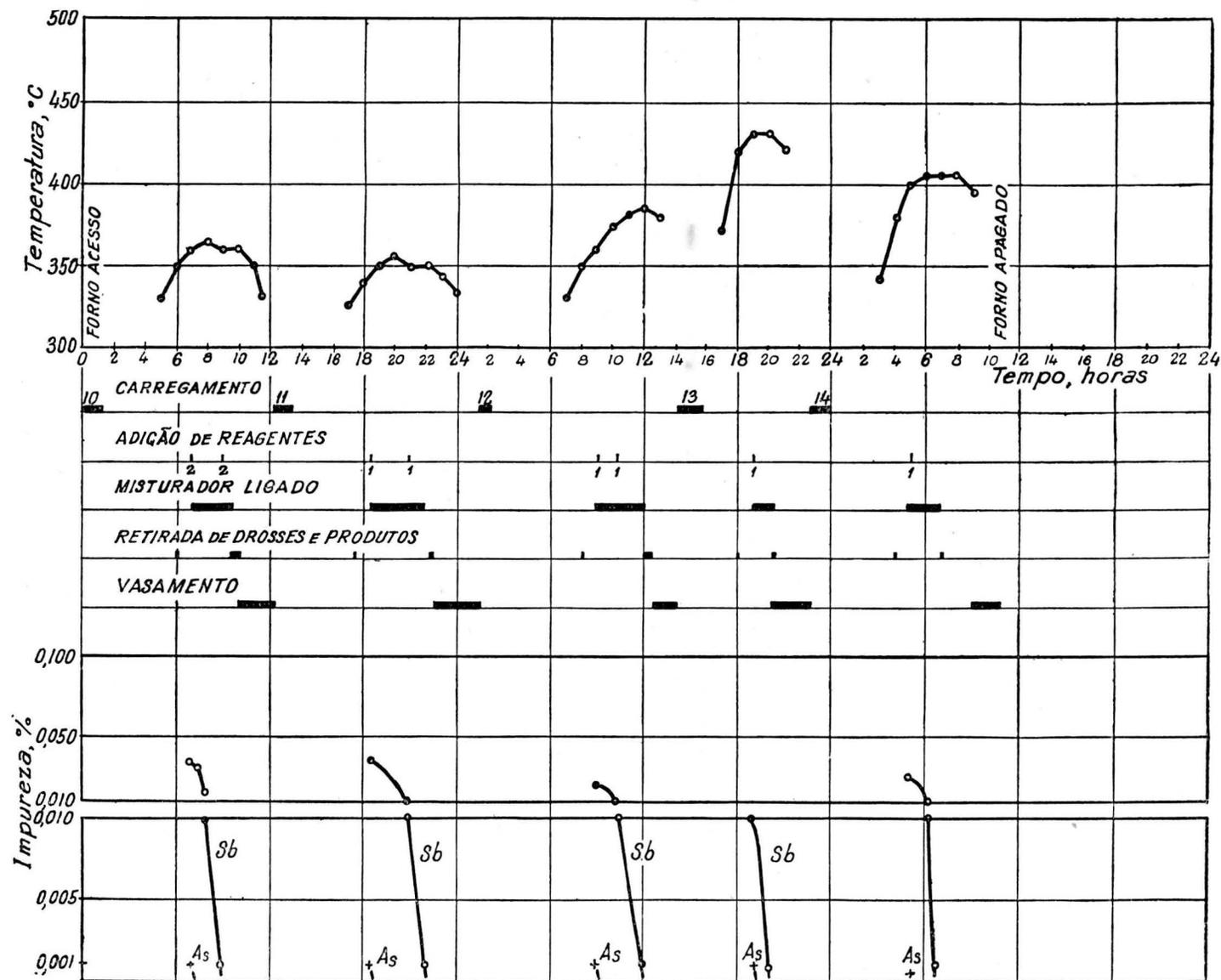


Fig. 5 — Representação de cinco campanhas de eliminação de baixos teores de arsênio e de antimônio pelo processo Harris modificado.

mo-elétrico de cromel-alumel, protegido por tubo de inconel, e registrado em aparelho registrador Micromax, modelo série 20.000. Afim de proteger os terminais do par termo-elétrico e os fios de ligação ao aparelho registrador do efeito da radiação do banho, dispôs-se resfriamento contínuo por ar comprimido e por água.

Após a realização dos estudos experimentais sôbre as velocidades de eliminação dessas impurezas, os quais constam de um outro trabalho do autor (9), ficou evidenciada a conveniência de efetuar a reação em temperaturas mais elevadas. Nas primeiras campanhas o processo era realizado a temperatura aproximadamente constante, com variação no máximo de 10°C abaixo e acima do valor escolhido. Dado o grande aumento de velocidade de reação com o aumento de temperatura, resultou indicada a realização da reação em temperatura continuamente crescente. Dessa forma, e continuando com a mesma velocidade de combustão da lenha no forno, a temperatura continúia a subir até o fim do processo, acelerando continuamente a velocidade de reação. As vantagens em operar em temperatura crescente ao envéz de realizar a reação isotérmica, podem ser bem apreciadas pelo exame dos dados experimentais do trabalho já mencionado (9).

Para exemplificar tôdas as operações envolvidas em cada campanha de refino de baixos teores de arsênico e de antimônio pelo processo Harris modificado e pera as condições anteriormente descritas, foram escolhidas cinco campanhas recentes. A fig. n.º 5 mostra todos os detalhes referentes a essas campanhas.

8. CONCLUSÕES

1. Para a eliminação de baixos teores residuais de arsênico e de antimônio no chumbo dezincado, é preferível a utilização do processo Harris ao amolecimento complementar, principalmente em virtude de ser desprezível a oxidação do chumbo.

2. O processo Harris pode ser realizado por meio de misturador, semelhante ao descrito, dispensando dessa forma o uso do reator Harris.

3. As quantidades de reagentes necessárias para a eliminação de determinados teores das impurezas mencionadas não correspondem às reações teóricas.

4. Para a realização das reações de eliminação de arsênico e de antimônio pelo processo Harris modificado, melhores resultados são obtidos com o emprêgo de reagentes segundo os dados da tabela n.º 3.

5. Os ábacos construídos pelo autor (figs. n.º 3 e 4) permitem determinar facilmente os pesos totais de soda cáustica, nitrato de sódio e cloreto de sódio para a carga de chumbo líquido existente no forno.

6. Os dados apresentados na tabela n.º 4 mostram que os tempos de reação geralmente não passam de 3 h e que, concluída a operação, se obtém consistentemente teores finais de arsênico e de antimônio inferiores a 0,001 %.

7. No forno construído pelo autor, e para as demais condições descritas neste trabalho, o ciclo total para a operação Harris modificada é de 8 h e o consumo de lenha médio de 0,220 m³/t de chumbo refinado.

8. Foram representados na fig. n.º 5 todos os detalhes referentes a operação de refino em cinco campanhas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SOUZA SANTOS, T. D. — **A Usina de Chumbo de Apiaí e o problema de produção do Distrito Mineral do Vale do Ribeira**, Engenharia, V. 1, n.º 4, pgs. 114-123, São Paulo, 1942.
- (2) SOUZA SANTOS, T. D. — **Os princípios utilizados nos processos pirometalúrgicos de refino de chumbo**, ABM — Boletim da Associação Brasileira de Metais, V. 7, n.º 25, pg. 554, São Paulo, 1951.
- (3) SOUZA SANTOS, T. D. e BRADASCHIA, C. — **Descrição do refino de um lote de 155 t de chumbo bruto nacional**, ABM — Boletim da Associação Brasileira de Metais, V. 5, n.º 17, pgs. 477-95, São Paulo, 1949.
- (4) HARRIS — Cit em (6).
- (5) WINTER, R. — Engineering & Mining Journal, n.os 5-5, 19-5, 2-6 e 16-6, New York, 1928, citado em (6) pg. 212 e seguintes.
- (6) PROST, E. — **Metallurgie des Metaux Autres que le Fer, Complements a la 2^e Edition**, pg. 122, Librairie Polytechnique Ch. Beranger, Paris, 1931.
- (7) BRAY, J. L. — **Non Ferrous Production Metallurgy**, pg. 245, John Wiley & Sons, New York, 1942.
- (8) HALL, A. E. — **Softening of Lead Bullion**, Transactions, pg. 202, vol. 121, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1936.
- (9) SOUZA SANTOS, T. D. — **Estudo preliminar sôbre a cinética do processo Harris modificado, no caso de eliminação de baixos teores de arsênio e de antimônio, em chumbo dezincado**, ABM — Boletim da Associação Brasileira de Metais, V. 8 n.º 28, pg. 299, São Paulo, 1952.