

# Tratamento de resíduos industriais sólidos por vias hidrometalúrgicas

Edwin Auza Villegas, MSc; PhD \*

1. INTRODUÇÃO
2. RELEVÂNCIA
3. OBJETIVOS DO TRABALHO
4. TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS POR VIAS HIDROMETALÚRGICAS
5. BIBLIOGRAFIA

\* Professor Adjunto do Depto. de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFMG



## Resumo

Pode-se notar que nos últimos anos, a tecnologia de produção de metais tem voltado sua atenção e esforço ao estudo e implantação de processos de recuperação de valores metálicos a partir de resíduos industriais. Isto é devido a fatores relacionados com a degradação dos recursos naturais e à imperativa necessidade de descontaminação e purificação de materiais rejeitados e correntes aquosas residuárias que poluem e contaminam o ambiente, lagos, rios e os solos.

Tradicionalmente, os processos empregados no processamento de resíduos industriais para a recuperação de metais têm sido quase sempre de natureza pirometalúrgica. No

entanto, recentemente se tem considerado as possibilidades da aplicação de novas e modernas técnicas hidrometalúrgicas para a extração econômica de metais a partir destas fontes secundárias.

Neste estudo, foi feita uma revisão dos processos e metodologia hidrometalúrgica tal como é utilizada na prática industrial atual dentro do contexto das inovações mais recentes. São também discutidos os potenciais de aplicação de processos que estão sendo testados em via experimental.

Além disto, este trabalho visa dar orientação na direção de possíveis perspectivas com respeito a projetos de pesquisa e determinação de variáveis e parâmetros de laboratório de importância nesta área da tecnologia de produção.

## 1. Introdução

Gradativamente, durante as últimas décadas, a indústria metalúrgica vem sendo afetada por vários fatores que tem influência primária na filosofia de produção de metais. Entre os mais importantes podemos anotar os seguintes:

- a) Os fatos cada dia mais críticos relacionados com a degradação, e até em alguns casos, com o esgotamento dos recursos naturais de nosso planeta. Dentro deste contexto podemos observar um decréscimo alarmante quanto à disponibilidade de minerais que contenham metais com teores economicamente recuperáveis.
- b) A evidente crise energética que está afetando a economia global das nações produtoras de valores metálicos em escala mundial, associada ao fato da existência restrita de tecnologia adequada para a exploração e aproveitamento de combustíveis a médio e longo prazo.
- c) A geração de substâncias tóxicas (gases e líquidos) que contaminam e poluem, não só nossa atmosfera, mas também lagos, rios e solos, ameaçando assim a existência tanto de vida vegetal quanto animal na terra.

- d) A geração, em escala mundial, de rejeitos e resíduos industriais que contém metais e outros materiais que poderiam ser economicamente aproveitados mediante a aplicação de tecnologia apropriada. Observa-se, dentro da indústria dos metais não-ferrosos, que em alguns casos - o caso do chumbo por exemplo - o metal é recuperado a partir de fontes secundárias em maior proporção que a partir dos próprios minérios.

## 2. Relevância

A recuperação de metais, seja a partir de fontes primárias ou secundárias, é realizada usando processos de duas naturezas diferentes: processos pirometalúrgicos e processos hidrometalúrgicos.

Considerando os pontos expostos acima, os processos hidrometalúrgicos oferecem as vantagens de poderem ser aplicados ao tratamento de materiais com teor metálico baixo, com um consumo energético relativamente baixo e com geração de contaminações de fácil controle e que não são excessivamente agressivas.

Por outro lado, em países que dependem da importação de alguns metais, como o Brasil,

as perdas de valores metálicos contidos em rejeitos industriais podem afetar significativamente a economia de produção na indústria metalúrgica.

Um rápido cálculo de dados estatísticos e de consumo relativo de energia indica que uma aparente recuperação de aproximadamente 70 a 80% dos valores metálicos não recuperados de resíduos e fontes secundárias no Brasil, reduziria pelo menos em 50% o custo de importação de valores não-ferrosos.

Parece pois, atrativa a aplicação de técnicas hidrometalúrgicas na recuperação de valores metálicos a partir de resíduos industriais.

### 3. Objetivos deste trabalho

O principal objetivo deste trabalho é o de fazer uma exposição compreensiva das técnicas e métodos hidrometalúrgicos mais importantes tal como eles são aplicados na prática industrial para o tratamento de rejeitos industriais. O autor não pretende indicar que esta seja uma revisão completa dos processos e procedimentos existentes; pretende-se apenas dar uma orientação sobre a tecnologia existente com potencial de aplicação para a indústria metalúrgica de nosso país.

Visto que é impossível descrever os processos com detalhe, é fornecida uma lista das referências bibliográficas consultadas.

### 4. Tratamento de resíduos industriais por vias hidrometalúrgicas

Para uma melhor organização deste tema, os rejeitos e resíduos industriais de interesse metalúrgico foram classificados em dois grupos: rejeitos sólidos e rejeitos líquidos. O presente trabalho abordará especificamente o tratamento de rejeitos de natureza sólida. As linhas gerais de tratamento de soluções residuais foram abordadas por vários pesquisadores (1,2) e pelo autor num anterior trabalho (3).

#### 4.1. Natureza dos rejeitos sólidos

Na indústria metalúrgica são gerados diferentes tipos de rejeitos sólidos. Isto depende principalmente da natureza do processo (4); assim na fusão redutora de Fe, Cu, Pb e Sn são geradas sucatas e escórias; durante a produção eletrotérmica de Al e na indústria de galvanização são produzidas cinzas e borras com alto teor de Zn e Al. Borras também são geradas durante o tratamento de resíduos aquosos na produção de Cu eletrolítico.

Em vários processos pirometalúrgicos são produzidas partículas finas em forma de pós e poeiras, particularmente nos setores de controle, tais como em locações com precipitadores e coletores de pó. A maior

parte da matéria prima para a obtenção de Pb em fornos redutores está na forma de sucatas de baterias (5). Rejeitos sólidos na forma de lamas são depositados e acumulados em lagoas artificiais e usualmente estas são fontes de matéria prima para a indústria secundária.

A maior parte dos rejeitos sólidos gerados na indústria siderúrgica são geralmente acessíveis a sinterização e/ou processamentos pirometalúrgicos, o que facilita a sua posterior reciclagem para a fabricação de ferro e aço (6).

Neste trabalho será considerada a recuperação de metais a partir de sucatas e escórias e a partir de fumos e poeiras. O tratamento de lamas e resíduos de usinas de tratamento de minérios e processamento hidrometalúrgico será abordado num futuro trabalho.

#### 4.2. Recuperação de metais a partir de escórias e sucatas

Escórias e sucatas constituem a maior fonte secundária para o aproveitamento e reciclagem de metais não ferrosos. Vários são os metais recuperados a partir destas fontes e um grande número de processos tem sido proposto e testado para efetuar estes tratamentos. As duas maiores fontes de escórias e sucatas são a da indústria siderúrgica, principalmente sucatas de ferro e aço fundido e escórias de alto forno e aciária e, por outro lado, escórias de fornos de reverbero e conversores na indústria de cobre. Indica-se que nos Estados Unidos mais de 50% das necessidades de Cu e aço e mais de 30% do Al doméstico são fornecidos a partir de sucatas (7). Em adição, outros metais importantes tais como Zn, Pb, Sn, Cr, Ni e Ag são recuperados a partir destas fontes (8).

Talvez uma das indústrias que mais é beneficiada pelo tratamento destes resíduos é a indústria do cobre. Um estudo cuidadoso da tecnologia e do aspecto econômico da recuperação de Cu secundário foi realizado por Pulling e Garner em 1977 (9). No entanto, já a fins dos anos 60 pôde-se anotar certas tentativas isoladas de processamento hidrometalúrgico; assim na Alemanha em 1968 Jangg e Schütz (10) propõem um processo usando ácido nítrico como agente solvente.

O tratamento geral destes materiais dentro da alternativa hidrometalúrgica envolve uma fase inicial de redução de tamanho de partícula mediante trituração e moagem, uma fase de dissolução seguida de tratamento da solução aquosa para a posterior recuperação do metal por redução gasosa ou eletrólise (9). Quando as sucatas e escórias contêm um alto teor de Fe, é adicionado um estágio de separação magnética (Figura 1). Durante este processamento a operação chave é o tratamento da solução aquosa, devendo-se prestar particular atenção aos custos de reagentes e à recuperação dos reagentes usados.

Um processo alternativo para a recuperação de Cu e Zn de sucatas foi proposto por Langer e colaboradores (11) em 1976. Este processo envolve o uso de cloretos metálicos como agentes lixiviantes. Esta alternativa é de interesse devido às

possibilidades de operação a pressão atmosférica e temperaturas baixas com uso de reagentes pouco perigosos. O processo envolve basicamente três estágios: 1) uma fase de lixiviação aquosa com uma solução de  $\text{CuCl}_2/\text{NaCl}$  a pressão atmosférica e temperaturas entre 75 e 110°C, 2) a remoção de metais contaminantes da solução lixiviada por precipitação e 3) a recuperação de Cu por eletrólise da solução purificada (Figura 2).

Uma outra fonte principal para a produção secundária de metais são as sucatas de fundição e de fornos para a fabricação de ligas de ferro. No passado se tem realizado extenso trabalho na recuperação principalmente de Ni, Cr e Mo a partir destes materiais. Embora a maior parte destes refugos sejam processados por vias pirometalúrgicas, os tratamentos hidrometalúrgicos são aplicáveis em situações em que existem várias impurezas no material. Kenworthy e colaboradores (12) indicam as possibilidades da extração experimental de metais individuais a partir de peças e componentes residuais usando extração química. Brooks e colaboradores (13) e Potter (14) descreveram um processo no qual as ligas refratárias foram dissolvidas em ácido clorídrico quente em presença de gás cloro. Neste processo os metais são separados por absorção em carbono ativado, por extração solvente e por precipitação seletiva com recuperações acima de 90%. Tougarinoff e colaboradores (15) estudaram um método no qual as sucatas de ligas de Co e Ni foram dissolvidas em ácido clorídrico, a solução é pirohidrolisada para produzir um resíduo que contém Fe, Al, Cr, As e Sb e uma solução de Co e Ni os quais são separados por extração solvente.

Os dois primeiros processos postulados para a recuperação de Ni e Cu a partir de sucatas de ligas Monel envolve a dissolução do material em ácido sulfúrico numa torre de leito empacotado através da qual é borbulhado  $\text{SO}_2$  a temperaturas entre 80 e 100°C (16). Os metais que são mais eletronegativos que o hidrogênio na série eletromotriz como por exemplo Ni e Co, são convertidos em sulfatos e aqueles abaixo do hidrogênio como o Cu são convertidos em sulfetos. Por bastante tempo este procedimento foi convencionalmente usado para a dissolução de ligas de alta temperatura. O principal problema encarado foi o tratamento da solução que continha os sulfatos para recuperar individualmente os metais de interesse Ni e Co. Dentro deste contexto, em processos modernos é considerada a aplicação do processo Sherritt Gordon para a separação destes metais por redução a pressão (17,18). Neste processo a solução de sulfatos de Ni e Co é reduzida sob pressão de hidrogênio adicionando-se quantidades controladas de amônia com objetivo de conseguir a redução seletiva do Ni. O pó precipitado neste estágio é uma liga com alto teor de Ni que pode ser vendida ou refinada. A solução remanescente neste primeiro estágio é novamente tratada com  $\text{H}_2$  a pressão para uma nova redução usando-se pó de Co como catalizador para produzir um pó de Co de alta pureza (Figura 3). Aparentemente o único problema neste processo seria o reduzido mercado para ligas Co-Ni.

O processo alternativo usado pela Sherritt Gordon Mines é o chamado "Soluble Cobaltic Pentammine", no qual o sulfato de Ni e Co, tratado com excesso de amônia, é oxidado através da injeção de ar para formar aminas complexas de cobalto (18,19). Após a adição de ácido sulfúrico, cristais de Ni e amônia são obtidos e retirados para a recuperação de Ni. Após um estágio de evaporação para a remoção de cristais residuais é adicionado pó de cobalto e ácido sulfúrico para a redução da pentamina para diamina e logo a

FIGURA 1 - Tratamento hidrometalúrgico de sucatas e escórias.

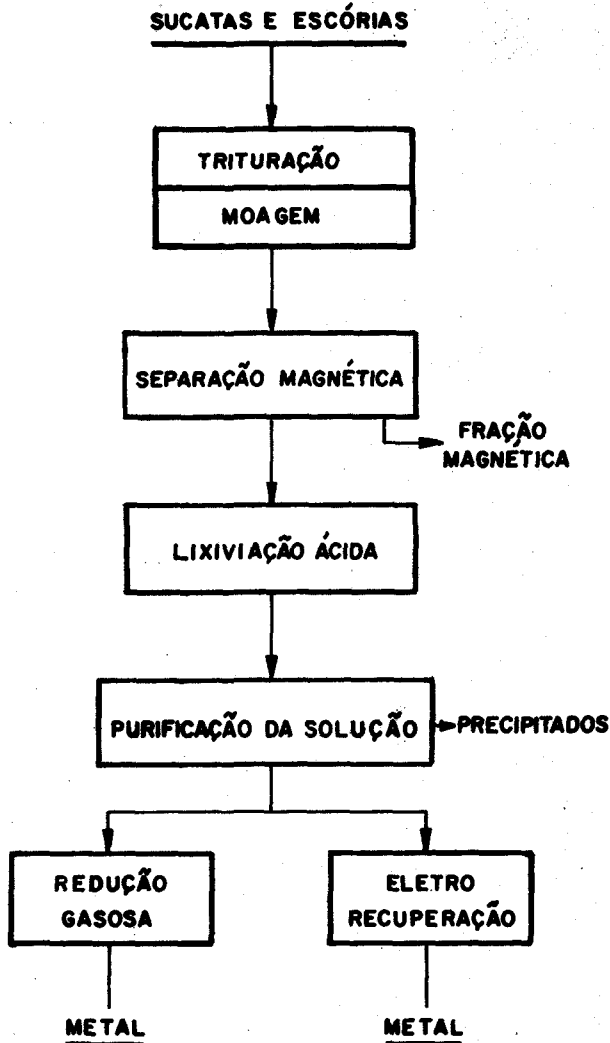
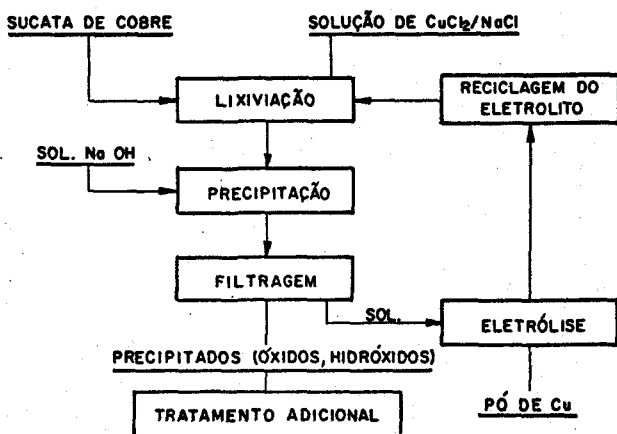


FIGURA 2 - Recuperação de cobre pelo processo  $\text{CuCl}_2/\text{NaCl}$ .



solução é tratada com  $H_2$  sob pressão para a obtenção de pó de Co. (Figura 4). Note-se que a composição destas ligas varia entre 12 a 22% Co e 40 a 60% Ni (20).

FIGURA 3 - Processamento de sucatas de ligas Ni-Co.

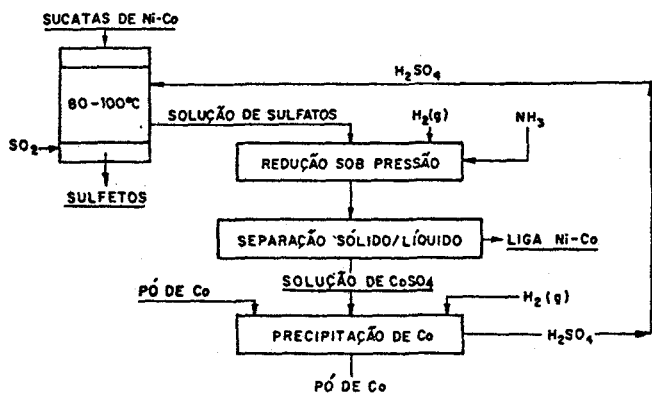
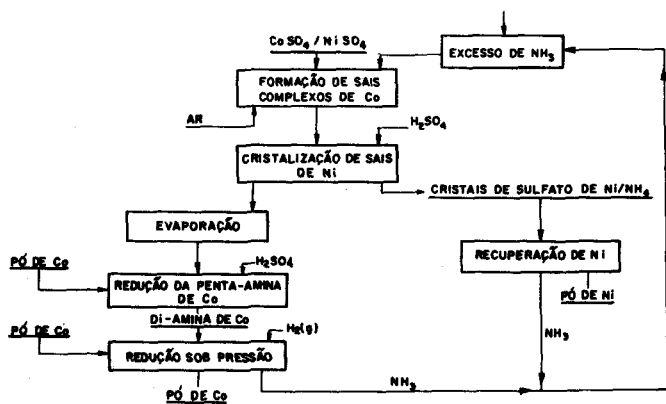


FIGURA 4 - Processo Sherrit-Gordon para a recuperação de Ni e Co.



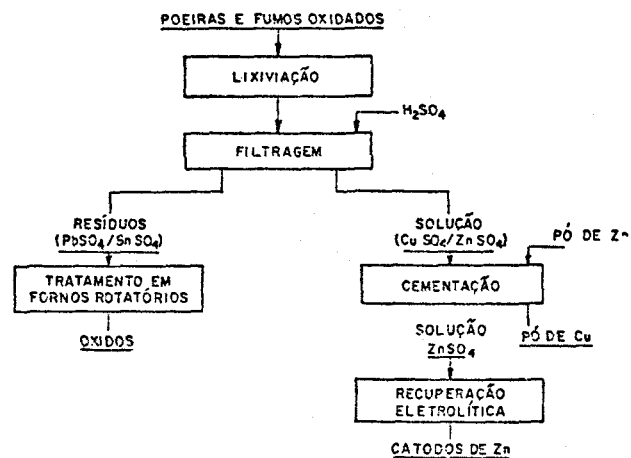
### 4.3. Recuperação de metais a partir de poeiras e fumos metalúrgicos

O tratamento geral de rejeitos na forma de pós e poeiras, é similar ao processamento de escórias e sucatas com a óbvia omissão dos estágios de trituração e moagem. Dependendo da granulometria e estado de compactação dos pós e poeiras em determinados casos é necessário um estágio de aglomeração ou floculação para melhor manuseio dos materiais.

As fontes deste tipo de resíduos são de diversa natureza; uma grande quantidade de fumos e poeiras é gerada em fornos de fundição, fornos de cuba e de reverbero nas indústrias de cobre, estanho, chumbo e as ligas destes metais. De interesse particular são também os pós produzidos nos conversores durante a fabricação e refino de aços e ligas de ferro. Igualmente nos setores de coleção de pós e precipitadores eletrostáticos durante a produção de Pb e Zn pelo processo Imperial Smelting são geradas quantidades consideráveis destes materiais. As poeiras e resíduos de partículas finas no processamento de carvão constitui uma fonte secundária abundante de Alumínio e outros metais (21).

J.T. Olea estudou o tratamento hidrometalúrgico de poeiras obtidas de filtros de sacos durante o refino de Cu em conversores (22). Estes materiais continham misturas de óxidos com conteúdos de Zn superiores a 50% e conteúdo de Sn e Pb inferiores a 15%. Neste processo, as poeiras oxidadas são lixiviadas com ácido sulfúrico, obtendo-se uma solução com pH = 5 em presença de um excesso de fumos. O resíduo resultante está formado por sulfatos de Pb e Sn e é tratado para posterior recuperação em fornos rotatórios. Na solução impura permanece o Zn e o Cu, este último é retirado por cementação com pó de Zn e a solução purificada é utilizada para a recuperação eletrolítica do Zn (figura 5).

FIGURA 5 - Tratamento hidrometalúrgico de fumos e poeiras oxidadas.



A recuperação de Zn a partir de poeiras e fumos gerados na fabricação de aço é praticada convencionalmente na Alemanha e no Japão. Os processos empregados geralmente envolvem redução em fornos rotatórios para a produção de um óxido de Zn rico que pode ser diretamente alimentado no alto forno de zinco. Em 1977 o governo da Inglaterra constituiu um programa para o estudo das alternativas hidrometalúrgicas de tratamento destes materiais. Os processos estudados foram divididos em dois grupos e as características básicas foram testadas pelo laboratório da Warren Spring (23). Em última análise os processos propostos envolvem a lixiviação ácida ou básica dos óxidos e recuperação dos metais a partir das soluções. As características destes processos são similares às dos processamentos de material primário. Os agentes lixiviantes testados foram ácido sulfúrico e carbonato de amônio sendo em ambos os casos o produto final o zinco catódico. Um outro processo testado foi o de lixiviação oxidante caracterizado pela presença de gás  $O_2$  durante as dissoluções.

A Kennecott Minerals Co. tem desenvolvido um processo para o tratamento de poeiras recolhidas nos precipitadores eletrostáticos durante a produção de Cu por fusão redutora em fornos Noranda e conversores (24). O processo envolve a lixiviação ácida dos materiais em presença de  $O_2$  em autoclaves com o objetivo de solubilizar o Cu e fixar o As, Sb e Bi como compostos estáveis. O Cu é

recuperado por cementação com Fe e o Mo e outros valores metálicos podem ser recuperados modificando-se o fluxograma básico de extração. A figura 6 mostra um fluxograma simplificado do processo. O fluxograma consiste de quatro operações principais: a lixiviação oxidante a temperaturas e pressões elevadas, a recuperação de Mo por extração solvente, a recuperação de Cu do refinado da extração de Mo por cementação e a precipitação de impurezas acumuladas usando cal branca, prévia à reciclagem da solução para o circuito de lixiviação.

Um outro processo importante aplicado à recuperação de Cobre a partir de poeiras e

fumos de fornos é o chamado processo "Electro-Slurry" (25). O processo dá uma recuperação média de 96% na forma de cobre catódico. O fluxograma básico mostrado na figura 7 consiste de quatro partes principais.

- Uma seção de lixiviação com ácido sulfúrico que consiste de três estágios em contracorrente devido à necessidade de efetuar uma extração elevada nesta etapa (> 70% Cu).
- Uma seção de precipitação de Cu com o objetivo de separar este metal dos outros componentes da solução de lixiviação e produzir um material adequado para servir

FIGURA 6 - Processo Kennecott para a recuperação de metais a partir de poeiras de fornos de cobre.

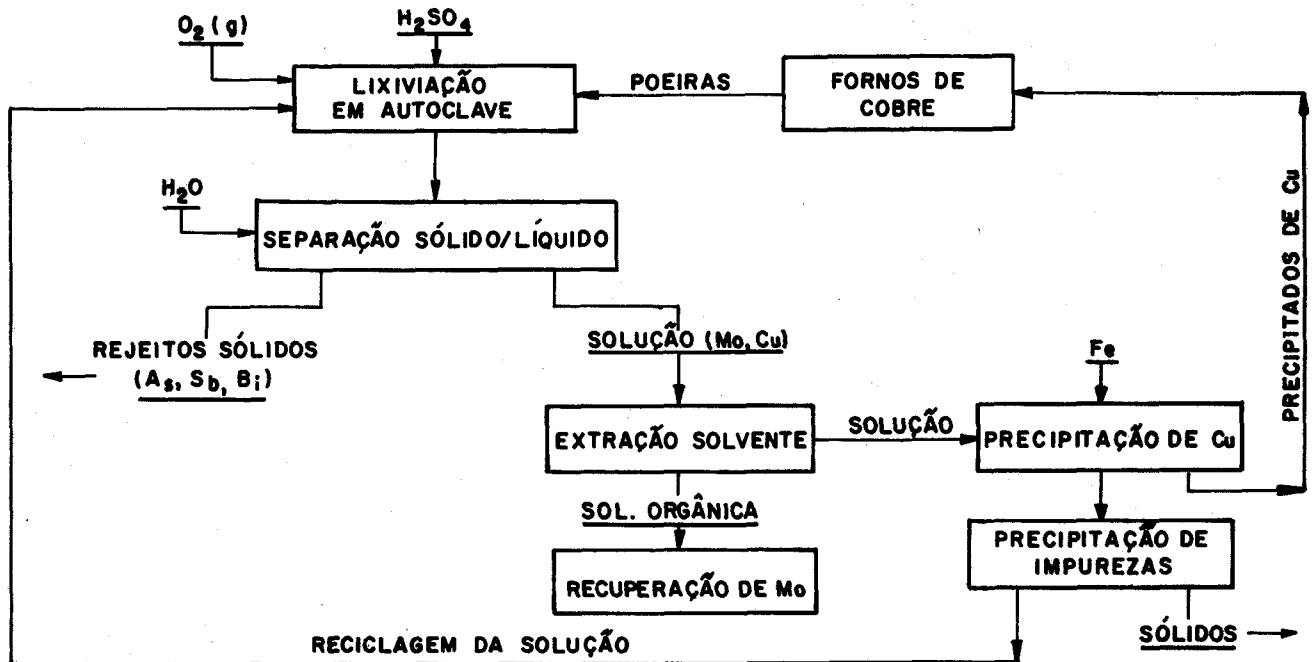
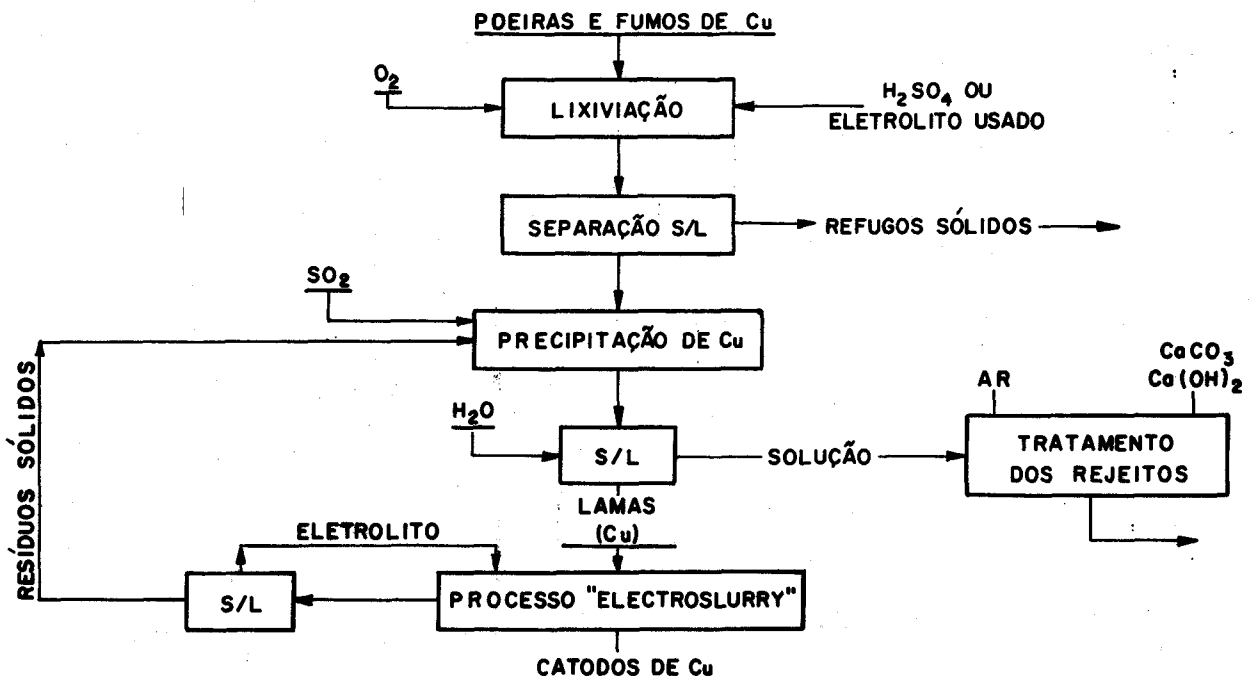


FIGURA 7 - Processo "Electroslurry" para a recuperação de cobre de poeiras e fumos de fornos.



de alimentação para as células de eletrorecuperação.

- Uma seção de tratamento eletrolítico das lamas produzidas no estágio anterior. Nesta etapa o cobre é precipitado de forma metálica nos cátodos das células.
- Uma seção para o tratamento dos resíduos e rejeitos gerados neste processo.

Um processo alternativo implica na recuperação de cobre a partir da lixívia mediante precipitação com concentrados de calcopirita e gás SO<sub>2</sub>. O precipitado é logo enviado para eletrorecuperação ou reciclado para o forno de fusão redutora para a recuperação de cobre.

#### 4.4. Conclusões

Talvez a conclusão mais benéfica que pode ser tirada a partir do estudo destes e outros trabalhos é o fato de que existe já uma tecnologia implantada para o aproveitamento de rejeitos industriais com conteúdo metálico. Embora a maior parte destes processos tenham sido desenvolvidos em países estrangeiros, o acesso a eles, através da obtenção das patentes ou por contato direto com as empresas, é relativamente fácil.

O autor deste trabalho acredita que, se no Brasil são instalados programas que estimulem a pesquisa e implantação da recuperação de metais perdidos em rejeitos industriais, a economia da indústria não ferrosa pode ser afetada favoravelmente num futuro próximo.

#### 5. Bibliografia

- (1) COCHRAN, A. & GEORGE, L. Recovery of metals from a variety of industrial wastes. s. 1., U. S. Bureau of Mines. Rolla Metallurgy Research Center, Feb. 1976.
- (2) LANOUILLE, K.H. Heavy metals removal. In: CHEMICAL engineering desbook. s.l., s.ed., 1977.
- (3) AUZA VILLEGAS, E. Recuperação de metais pesados a partir de resíduos industriais. In: ENCONTRO DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 6. Rio de Janeiro, 1979.
- (4) SITIG, M. Resource recovery and recycling handbook of industrial wastes. New Jersey, Noyes Data Corp., 1975.
- (5) CIGAN, J.M., et alii. Lead-zinc-tin'80. In: TMS-AIME WORLD SYMPOSIUM ON METALLURGY AND ENVIRONMENTAL CONTROL. s.l., University of Missouri, 1980.
- (6) WEST, N.G. Recycling ferruginous wastes: practice and trends. Iron and Steel International, June, 1976.
- (7) RECLAIMING and recycling secondary metals. Engineering and Mining Journal, July 1975.
- (8) ALESHIN, E., ed. Mineral waste utilization. In: SYMPOSIUM OF THE U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR, 5. Chicago, April 1976. Proceedings...
- (9) PULLING, O.H. & GARDNER, F.A. The recovery of secondary copper, its technology and economics. Metals and Materials. September 1977.
- (10) JANGG, G. & SCHUTZ, K. Tratamiento químico por via húmeda de chatarra de metals no ferreos. Rev. Metal. Cenim, 5(3), 1969.
- (11) LANGER, S.H., et alii. The cupric chloride hydrometallurgical process for copper recovery from scrap. Journal of Metals, July 1976.
- (12) KENWORTHY, H., et alii. Experimental extraction of strategic components from S-816 alloy scrap. s.l., (RI 5786), U.S. Bureau of Mines, 1961.
- (13) BROOKS, P., et alii. Chemical refining of super alloy scrap. s.l., U.S. Bureau of Mines. 1969. (RI 7316).
- (14) POTTER, G.M. Reclaiming values from super alloy scrap. In: PROCEEDINGS of the National Association of Secondary Materials Industries Inc. s.l., 1971.
- (15) TOUGARINOFF, B., et alii. Development recent de la metallurgic de cobalt en miliess chlonire. Industrie chim. Belge, 32 (Numero special 2), 1967.
- (16) HALL, J.D. U.S. Patent 2-716-588, 1955.
- (17) MACKIW, V.N. & BENZ, T.W. Application of pressure hydrometallurgy to the production of metallic cobalt. In: EXTRACTIVE metallurgy of copper, nickel and cobalt, New York, Interscience, 1961.
- (18) MACKIW, V.N., et alii. Nickel - cobalt separation at Sherritt Gordon. Journal of Metals, 10, 1958. p.800-2.
- (19) KUNDA, W., et alii. The hydrometallurgical production of cobalt. Trans. Can. Inst. Min. Metall. 65:21-5, 1962.
- (20) BAGGOTT, F.R., et alii. Recovery of valuable metals from nickel-cobalt alloy scrap. s.l. Warren Spring Laboratory, 1969.



- (21) ZANE EGAN, B., et alii. Recovery of aluminium from fly ash by the calcsinter process. In: HYDROMETALLURGICAL processes for by-product recovery. s.l., Oak Ridge National Laboratory, s.d.
- (22) OLEA, J.T. Recuperacion de metales no-ferreos en los humos metalúrgicos, Revista de Metalurgia, 3(4), 1967.
- (23) PEARSON, D. Recovery of zinc from metallurgical dusts and fumes stevenage, Warren Spring Laboratory, 1977.
- (24) PRATER, J.D., et alii. Kennecott process for treating copper smelter flue dusts. Salt Lake City, Kennecott Minerals Co.,s.d.
- (25) BACZEK, F.A. The electroslurry process for copper recovery from smelter and refinery wastes. Envirotech Corporation, s.d. Salt Lake City.