

RECUPERAÇÃO DE ZINCO DE EFLUENTE INDUSTRIAL ⁽¹⁾

Jeaneth dos Santos Benedetto⁽²⁾

Carlos Antônio de Morais⁽²⁾

Raquel Maia Mingote⁽²⁾

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de processo de recuperação de zinco a partir de um efluente industrial do processamento hidrometalúrgico do minério de zinco, utilizando a técnica de extração por solvente.

Foi realizado um estudo detalhado das variáveis de processo para as etapas de extração, reextração e regeneração do solvente, em escala de laboratório e, posteriormente, confirmado fluxograma de processo em uma unidade contínua de misturadores-decantadores de 2,6 litros/hora.

O extratante utilizado para recuperação seletiva deste metal foi o ácido di-2-etilhexilfosfórico - DEHPA que possui grande aplicação industrial em outros países.

Os resultados apresentaram excelente viabilidade técnica para utilização deste processo em escala industrial. Foi possível obter uma solução concentrada em zinco com cerca de 145 g/L, que pode ser reciclada para a etapa de eletrólise, e o efluente aquoso do processo apresentou teor abaixo de 0,1 g/L deste metal, possibilitando o seu descarte para o meio ambiente.

Palavras-Chave: zinco, extração por solventes, tratamento de efluente industrial

(1) Trabalho a ser apresentado no XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral. Aguas de São Pedro - SP, 23 a 26 de agosto de 1998.

(2) Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN - CNEN, Caixa Postal 941 - CEP 31123-970 - Belo Horizonte - MG - Brasil, e-mail: jsb@urano.cdtm.br

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de aquíferos pelos efluentes de indústrias hidrometalúrgicas é um problema freqüente bastante questionado pelos órgãos ambientais. A busca de soluções para minimização destes impactos ambientais vem sendo conduzida pela indústria e o custo do processo é um fator fundamental para a sua implementação.

Para liberação de efluente industrial do processamento hidrometalúrgico de zinco, este elemento deve estar presente em concentrações inferiores a 0,5 g/L.

A recuperação de zinco destes efluentes, através da técnica de extração por solventes, vem sendo praticada em outros países, com sucesso. A aplicação deste processo pode levar a um retorno financeiro significativo, além de reduzir a concentração deste metal no efluente a ser descartado a níveis permitidos pelos órgãos ambientais.

2. METODOLOGIA

Foram realizados ensaios de bancada visando definir as condições operacionais das principais variáveis de processo nas etapas de extração, reextração e regeneração do solvente.

As variáveis estudadas foram: pH da solução alimentação, concentração do agente extratante (DEHPA), relação das fases aquosas e orgânicas na extração e reextração, concentração do agente reextratante (H_2SO_4), cinética de extração e de reextração.

Os ensaios de laboratório e contínuos foram realizados com uma lixívia contendo cerca de 9 g/L de Zn e pH 5.

Os estudos de extração do zinco foram realizados usando o ácido di-2-etilhexilfosfórico (DEHPA) diluído em EXXSOL (querosene purificado).

Os estudos de reextração foram realizados, primeiramente, com soluções de ácido sulfúrico e depois com uma solução sulfúrica contendo cerca de 40 g/L de Zn de forma a simular um possível reciclo da solução efluente da etapa de eletrólise do processamento hidrometalúrgico do minério de zinco.

Os testes de bancada foram realizados em béquer de vidro e agitador mecânico com hélice de vidro. Para os ensaios contínuos foi utilizada uma bateria de misturadores-decantadores com capacidade para processar 2,6 litros/hora de solução aquosa.

3. TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1 Ensaios de extração

Nesta etapa foram estudadas as principais variáveis de processo, quais sejam: concentração de DEHPA, pH da lixívia, relação de fases e cinética de extração. A influência de cada uma dessas variáveis é apresentada a seguir.

3.1.1 Influência da concentração de DEHPA

A concentração de DEHPA foi estudada na faixa de 10 a 50% (V/V) mantendo uma relação entre as fases O/A=1. Conforme esperado, o rendimento da extração de zinco cresce com o aumento da concentração do extratante atingindo um máximo de 58% de extração para uma concentração de DEHPA de 50% (V/V) em apenas uma contactação.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 1. Observa-se que ocorre um gradiente maior da extração de zinco no intervalo de 20 a 40% V/V de DEHPA.

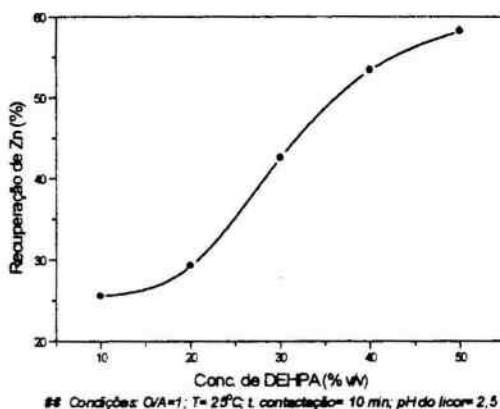


FIGURA 1 - Influência da concentração de DEHPA na extração de zinco

3.1.2 Influência da variação de pH

Foram realizados ensaios variando o pH da solução aquosa no intervalo de 1 a 5. O ajuste da acidez foi feito com solução de H₂SO₄.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2. Observa-se que a recuperação máxima de zinco ocorre a partir de pH 2,5.

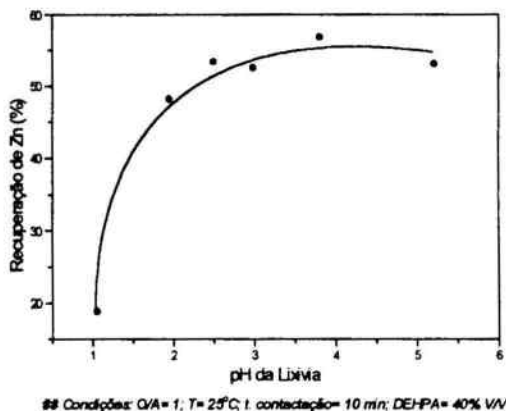


FIGURA 2: Influência do pH do licor na extração de zinco com DEHPA

3.1.3 Influência da variação da relação de fases

Variou-se a relação de fases (O/A) no intervalo de 0,5 a 3,0. Estes resultados estão apresentados na Figura 3.

Conforme esperado, ocorre um aumento na recuperação de zinco com o aumento da relação O/A, porém o gradiente do aumento de extração reduz significativamente. A relação O/A de 0,5 parece mais indicada e com a vantagem de já estar concentrando o zinco na etapa de extração.

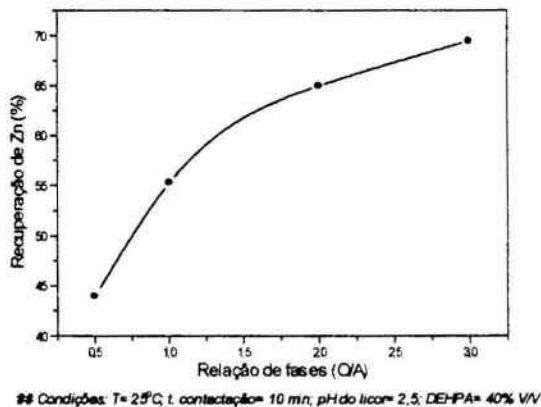


FIGURA 3 - Influência da relação de fases O/A na extração de zinco com DEHPA

3.1.4 Influência da variação do tempo de contactação das fases

Variou-se o tempo de contactação das fases no intervalo de 1 a 10 minutos. Os resultados estão apresentados na Figura 4. Observa-se que 3 minutos são suficientes para atingir o equilíbrio de extração do zinco.

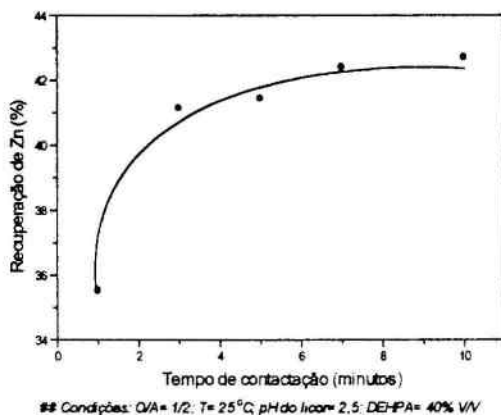


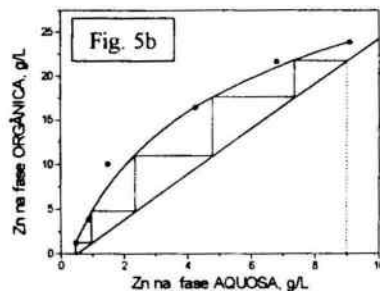
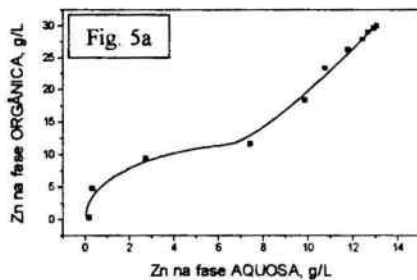
FIGURA 4 - Influência do tempo de contactação na extração de zinco com DEHPA

3.1.5 Curva de equilíbrio

A construção da curva de equilíbrio, apresentada na figura 5a, para determinação do número de estágios, foi feita utilizando a técnica de contactações sucessivas para saturação da fase aquosa e esgotamento da fase orgânica. A solução aquosa utilizada neste experimento possuía um teor mais elevado de zinco, cerca de 13 g/L.

Estes ensaios foram realizados com ajuste de pH após cada contactação, ainda assim a variação da acidez é considerável, gerando um ponto de inflexão, o que dificulta o cálculo do número de estágios de extração.

A figura 5b apresenta a curva de equilíbrio de extração de zinco elaborada com os dados obtidos em ensaios de laboratórios, simulando o processo contra-corrente. Um melhor controle de pH, neste ensaio, favoreceu a extração por incrementos, levando uma maior eficiência do processo, o que pode ser confirmado pelo formato da curva. Pode ser observado que 5 estágios são suficientes para adequada remoção do zinco da fase aquosa, nos níveis desejados.



Condições: $T = 25^{\circ}\text{C}$; t de contactação = 5 min; pH do licor = 2,5; [DEHPA] = 40% V/V

FIGURAS 5a, 5b - Curva de equilíbrio para extração de zinco com DEHPA

3.2 ETAPA DE REEXTRAÇÃO

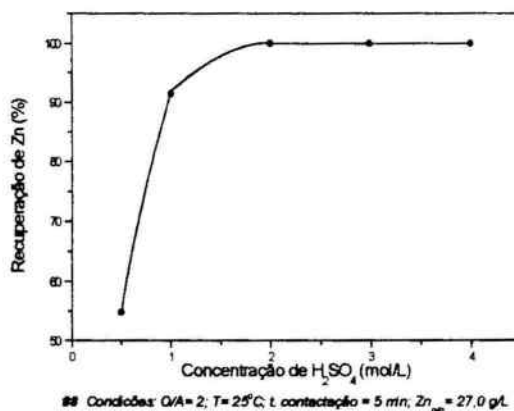
Os estudos de reextração foram realizados com soluções sulfúricas preparadas a partir de H_2SO_4 grau P.A. Depois de selecionadas as melhores condições fez-se os ensaios de reextração com uma solução sulfúrica contendo cerca de 40 g/L de zinco, simulando um possível reciclo da solução efluente da etapa de eletrólise do processamento do minério de zinco. Os ensaios de reextração foram realizados com um orgânico carregado com 27,0 g/L de Zn, conforme indicação da curva de equilíbrio, ou seja, 90% do nível de saturação.

As variáveis estudadas foram: concentração de H_2SO_4 , relação de fases e tempo de contactação. A influência destas variáveis está apresentada a seguir.

3.2.1 Influência da variação da concentração de H_2SO_4

Foram realizados ensaios variando a concentração de H_2SO_4 no intervalo de 0,5 a 4,0 mol/L. Estes resultados estão apresentados na figura 6.

Verifica-se a partir de 2 mol/L, nas condições estudadas, a reextração foi de 100% em um único estágio.



Condições: Q/A = 2; $T = 25^{\circ}\text{C}$; t de contactação = 5 min; $Zn_{org} = 27,0$ g/L

FIGURA 6 - Influência da concentração de H_2SO_4 na reextração de zinco

3.2.2 Influência da variação da relação de fases

Variou-se a relação de fases (O/A) de 2 a 7. Os resultados estão apresentados na figura 7.

A recuperação de zinco atingiu níveis satisfatórios mantendo a relação O/A igual ou inferior a 5. Para a relação O/A igual a 7, a recuperação reduz significativamente.

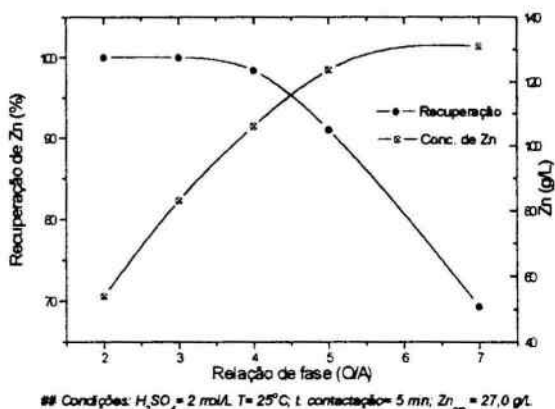


FIGURA 7 - Influência da relação de fases (O/A) na reextração de zinco (solução 2mol/L H_2SO_4)

3.2.3 Influência da variação do tempo de contactação

Variou-se o tempo de contactação das fases no intervalo de 1 a 5 minutos. Os resultados estão apresentados na figura 8.

Observa-se que 3 minutos são suficientes para que o sistema atinja o equilíbrio.

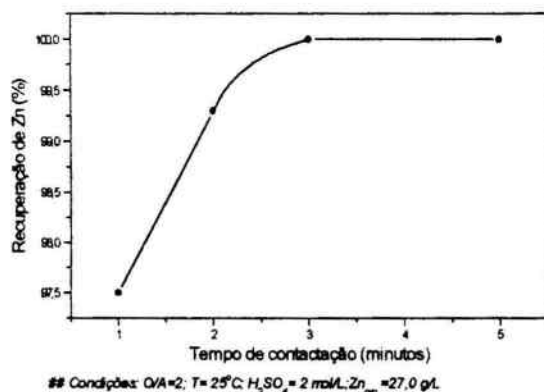


FIGURA 8 - Influência do tempo de contactação na reextração do zinco

3.2.4 Reextração de zinco com a solução sulfúrica contendo zinco

Foi realizado um novo estudo da influência da relação de fases e em seguida construída a curva de equilíbrio para determinação do número de estágios de reextração utilizando a solução sulfúrica contendo zinco. Procurou-se, com estes ensaios, simular um possível reciclo de uma solução efluente da etapa de eletrólise do processamento hidrometalúrgico de zinco.

3.2.4.1 Influência da variação da relação de fases

A concentração da solução sulfúrica continha cerca de 45 g/L de Zn. Nestes experimentos variou-se a relação de fases (O/A) no intervalo de 2 a 5. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 9.

Para a relação de fases O/A igual a 5, a concentração de zinco ficou próxima do ponto de saturação, em torno de 140 g/L, onde pode ser observado o início do patamar da curva.

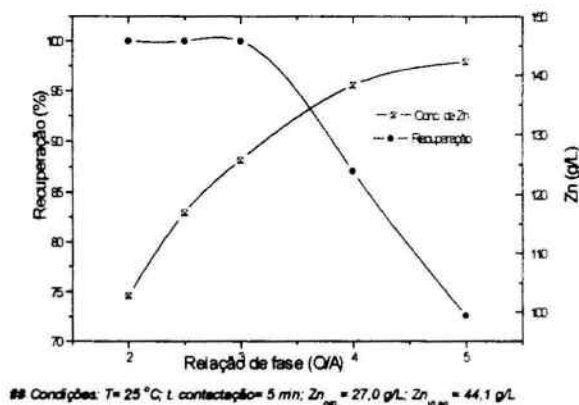


FIGURA 9 - Influência da relação de fases (O/A) na reextração de zinco com a solução sulfúrica

3.2.4.2 Curva de equilíbrio

A construção da curva de equilíbrio, para determinação do número de estágios teóricos, da etapa de reextração foi feita utilizando uma solução sulfúrica contendo cerca de 55 g/L de Zn e acidez de 3,5 mol/L. Esta curva está apresentada na Figura 10.

A fase aquosa foi carregada com 145 g/L de Zn. O número de estágios teóricos encontrado para um completo esgotamento da solução orgânica foi 3.

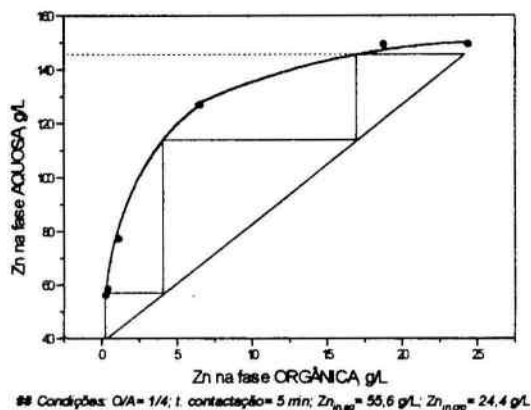


FIGURA 10 - Curva de equilíbrio para reextração de zinco

3.3 ENSAIOS CONTÍNUOS

Foram realizados quatro ensaios contínuos em uma unidade de misturadores-decantadores com capacidade 2,6 litros/hora do efluente aquoso de zinco. O objetivo destes ensaios seria estabelecer as condições de processo e balanço de massa com base nas condições definidas em laboratório.

Foram instalados 6 estágios de extração, três de reextração e dois de lavagem de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de laboratório.

Para alimentação das soluções aquosas e orgânicas foram utilizadas bombas peristálticas, que garantem uma vazão constante, assegurando maior estabilidade operacional.

De acordo com os ensaios realizados em bancada, o pH da solução aquosa deveria ser mantido entre 2,5 e 3,0 de forma a atingir uma maior eficiência de extração de zinco, sem contudo ocorrer problemas físicos gerados por precipitação dos metais presentes. Para isso foi instalado um sistema de controle automático de pH através do acionamento de uma bomba de alimentação de uma solução de hidróxido de amônio. O aumento de acidez ocasionado pela reação de complexação do DEHPA com o Zn^{2+} , liberando H^+ para a solução aquosa, era neutralizado pela adição de NH_4OH .

3.3.1 Condições Operacionais

Nos dois primeiros ensaios contínuos realizados foram ajustadas as variáveis operacionais da unidade e solucionados os problemas decorrentes do controle do pH na faixa requerida. Estes ensaios foram importantes no sentido de complementar a instalação, torná-la mais operacional, definir os pontos mais adequados para correção de pH e otimizar a concentração da solução de hidróxido de amônio. Nestes testes não foi possível obter um resultado conclusivo da recuperação de zinco, tendo em vista a instabilidade da operação, como consequência de alguns problemas detectados.

Os dois testes contínuos seguintes foram realizados com o objetivo de obter o balanço de massa do processo e confirmar o fluxograma estabelecido nos ensaios de laboratório.

A alimentação aquosa utilizada nestes ensaios possuía um teor de zinco de 9,1 g/L.

Para a reextração do zinco contido no extrato orgânico carregado, foi utilizada uma solução com concentração de 53,7 g/L de Zn.

Cada ensaio teve duração média de 15 horas. As vazões das alimentações e efluentes eram monitoradas de 1 em 1 hora através de controle em linha, sem interrupção do fluxo, garantindo uma maior estabilidade da operação da planta.

Visando estabelecer o balanço de massa e controle da estabilidade do processo, os fluxos de saída eram amostrados, em intervalos de 30 minutos, para análise da concentração de zinco.

Após atingir o equilíbrio do processo, eram feitas amostragens de ambas as fases em todos os estágios para análise final dos resultados.

3.3.2 Resultados

Na Figura 11 são apresentados os perfis de concentração de zinco em ambas as fases dos estágios de extração, reextração e lavagem do teste representativo do processo.

O fluxo orgânico, conforme demonstrado, é alimentado no estágio 1 da etapa de extração, percorrendo os demais estágios em contra corrente com o fluxo aquoso e

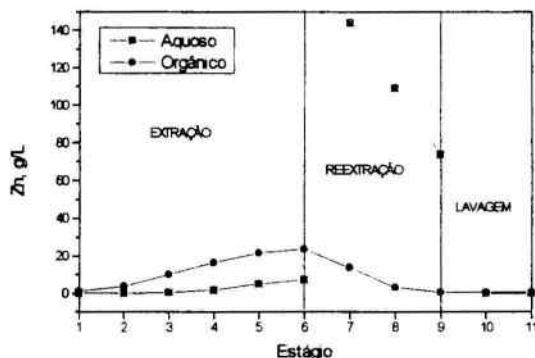


FIGURA 11 - Perfil de concentração de zinco

após a etapa de lavagem, praticamente isento de zinco, ele é reciclado no circuito.

A alimentação aquosa é adicionada no estágio 6 e descarregada no estágio 1 após extração do zinco. A solução sulfúrica é alimentada no estágio 9. Neste estágio é completada a reextração do zinco. A solução sulfúrica diluída é alimentada no estágio 11 para lavagem e regeneração da solução orgânica.

A figura 12 apresenta os resultados do balanço de massa do processo de recuperação de zinco obtidos nos ensaios contínuos. Para cada fluxo são apresentados os valores médios da vazão, concentração de zinco e da distribuição em massa deste elemento, e seus respectivos desvios padrões. Para cálculo da distribuição de zinco nos fluxos de entrada e saída foram considerados os valores médios de vazão e concentração deste metal nas várias amostragens realizadas, após o período de estabilidade do processo.



FIGURA 12- Balanço de massa do ensaio contínuo de recuperação de zinco

4. CONCLUSÕES

Desconsiderando as perdas mecânicas, que nesta escala de estudo são desprezíveis, a recuperação de zinco foi praticamente global, cerca de 98,9%. O reextrato final atingiu concentração de 145 g/L de zinco, podendo ser recirculado para a etapa de eletrólise. O refinado, efluente da etapa de extração, manteve a concentração deste metal em torno de 0,1 g/L, dentro dos limites recomendados para o descarte na bacia de rejeitos.

5. BIBLIOGRAFIA

1. BART, H. J., BERGER, R., MÍŠEK, T., SLATER, M. J., SCHORÖTER, J. and WACHTER, B. Recommended systems for liquid-liquid extraction studies. In: GODFREY, J.C. and SLATER, M. J. (Editors), **Liquid-liquid extraction equipment**. Chichester: Wiley, 1994, p. 15-43
2. RITCEY, G.M. and ASHBROOK, A. W. **Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy**. Amsterdam: Elsevier, 1984. 361 p. Pt.1, Cap: Extractantes, p. 87-171
4. THORNTON, J. D. **Science and practice of liquid-liquid extraction**. Oxford: Oxford Science Publication, 1992. 436 p. V.2 , Cap: Liquid-liquid extraction in hidrometallurgy, p. 1-101

ZINC RECOVERY FROM AN INDUSTRIAL EFFLUENT

Jeaneth dos Santos Benedetto

Carlos Antônio de Moraes

Raquel Maia Mingote

ABSTRACT

This work presents the development of a zinc recovery process from an industrial effluent using a solvent extraction technique.

A detailed study of the variables of the process was conducted for the extraction, stripping and solvent regeneration stages. The research was made in laboratory scale and lately confirmed the process flowsheet in a continuous mixer-settler unit with 2.6 L/h capacity.

The extractant used for selective zinc recovery was the acid di-2-etil-hexil-phosphoric - DEHPA which has a large industrial application in some others countries.

The results indicate good technical viability for application of this process in industrial scale. It was possible to obtain a concentrated zinc solution with about 145 g/L, that can be recycled for the electrolysis stage. The aqueous effluent of the process reached the minimum required concentration for disposal, below 0,1 g/L of this metal. These results are very significant considering the environment impact reducing.

Key-Words: zinc, solvent extraction, industrial effluent treatment