



PI06043070
PI06043070

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0604307-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0604307-0

(22) Data do Depósito: 18/10/2006

(43) Data da Publicação do Pedido: 04/03/2008

(51) Classificação Internacional: C22B 7/00; C22B 19/00; C22B 19/20; C22B 3/12

(30) Prioridade Unionista: 12/07/2006 CL 1824-2006

(54) Título: PROCESSO ELETROHIDROMETALÚRGICO EM MEIO ALCALINO PARA A EXTRAÇÃO DE ZINCO DE PÓ DE FORNO ELÉTRICO

(73) Titular: TECNOLOGÍAS DE RECICLAJE S.A.. Endereço: Los Militares NO. 4344, Oficina 32, Las Condes, Santiago, Chile (CL).; DUBERLIS CORREA PEÑA Y LILLO. Endereço: Las Hualtatas 9172, Vitacura, Santiago, Chile (CL).; RICARDO VEGA VIVEROS. Endereço: Las Sophoras 65, dpto 102, Estación Central, Santiago, Chile (CL).

(72) Inventor: DUBERLIS CORREA PEÑA Y LILLO; RICARDO VEGA VIVEROS

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 18/10/2006, observadas as condições legais.

Expedida em: 20 de Outubro de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO ELETROHIDROMETALÚRGICO EM MEIO ALCALINO PARA A EXTRAÇÃO DE ZINCO DE PÓ DE FORNO ELÉTRICO".

[001] A presente invenção refere-se a um procedimento hidrometalúrgico que incorpora melhorias da tecnologia base conhecida como "Procedimento REZEDA", que se refere à extração e produção do pó de zinco em meio alcalino a partir de pó de aciaria (EAF dust). A invenção refere-se aos procedimentos de tratamento de pó de aciaria elétrica, e que também é aplicável a outras matérias primas ou resíduos que contenham zinco e Chumbo lixiviável em ambiente alcalino. O procedimento REZEDA está representado pela Patente FR 2.510.141 de 1983, mas é necessário enfatizar que também são referentes os processos de lixiviação alcalina, denominados CEBEDEAU, CARDIFF e AMAX (1, 2, 3). Em benefício da simplificação da exposição, a seguir, somente nos referiremos ao pó de aciaria elétrica.

[002] As aciarias elétricas utilizam principalmente sucata prensada, chapas, elementos galvanizados, etc., que contém metais pesados tais como Zn, Pb e Cd, que se evaporam na alta temperatura a que funcionam estes fornos (1600°C), logo condensam como óxidos ao se esfriar os vapores e são capturados em filtros de mangas. Este pó é muito fino e difícil de manejar, sua composição química média é a que mostra a tabela 1, na que destaca um 20-21% de Zn, 20-35% de Fe, 3 a 5% de Pb, 3% de cloretos, etc. Se registra a presença de Cd em não mais de 800 ppm.

Tabela 1. Composição média de pó de aciaria (EAF dust), % p/p base seca.

Elemento	Chile	USA	França	Espanha
Fe	34,4	28,5	21,8	25,9
Zn	20,0	19,0	21,2	18,6
Pb	4,68	2,1	3,6	3,63

Cd	0,076	< 0,01	ND	0,10
Cr	0,2	0,39	0,37	0,31
As	0,01-0,03	ND	ND	ND
Ca	1,91	1,85-10,0	12,8	3,50
Ni	0,017	0,01-0,02	0,1	0-0,7
Mo	<0,01	< 0,02	ND	ND
Mn	1,83	0,08	2,5	2,81
Mg	0,71	2,46-4,60	ND	1,53
Cu	0,2-0,3	0,77-2,93	0,25	0,54
Si	1,5	0,6-2,32	ND	1,65
Cl	3,5	1,35-2,49	1,75	3,43
F	-	0,51- 2,36	ND	ND
K	2	0,01-0,88	2,06	1,23
Na	1,37	0,06-1,12	2,23	1,27
Al	0,27	0,29-2,31	ND	0,44
S	1,08	ND	ND	ND

Refs.(4, 5)

[003] Quando o conteúdo de zinco de pó está no nível de 20 a 21%, ocorre que 20 a 30% do mesmo acha-se na forma de ferrita de zinco, ZnFe_2O_4 , que diferente do óxido de Zn, ZnO , é dificilmente solúvel nos tratamentos hidrometalúrgicos, tanto em meio ácido como alcalino a que é submetido para recuperar o zinco.

[004] A legislação ambiental de praticamente todos os países, que é cada vez mais rigorosa, classifica o pó de aciaria elétrica como resíduo perigoso por seu conteúdo de metais pesados, o que significa que o resíduo não pode ser disposto sem um tratamento prévio (5). Por outro lado, a possibilidade de reciclar este pó na mesma aciaria que o produz, para recuperar o ferro que contém (25-35%), é difícil pelos problemas operacionais que provoca dado a finura do pó e a presença dos poluentes assinalados. A periculosidade do pó de aciaria se

deve à presença de Pb, Cd e Cr hexavalente, que se mede pelo teste da EPA (Environmental Protection Agency of USA) SW-846 Método-1311 "TCLP-Toxicity Characteristic Leaching Procedure", Toxicidade característica por Procedimento de lixiviação (7, 8). Na tabela 2 são apresentados os limites de lixiviação que devem cumprir os resíduos.

Tabela 2. Limites de lixiviação (ppm) para EAF dust.

	Pb	Cd	Cr	As	Ag	Ba	Hg	Se	U
US EPA	5	1	5	5	5	ND	0,2	1	ND
Canadá	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	50	0,01	0,1	200
Itália	0,2	0,02	2	0,5	0,5	ND	ND	ND	ND
Alemanha	2,0	0,5	10,0	1	ND	ND	ND	ND	ND

Refs.: (7, 8 y 9)

[005] No Chile e na maioria dos países latino-americanos aplica-se a norma assinalada. Nos últimos anos, as regulamentações ambientais no mundo avançaram muito, assim, por exemplo, no USA em 1988 a EPA classificou o pó de aciaria como perigoso (10) e em 1995 se estabeleceu que as tecnologias de tratamento devessem cumprir com o teste de TCLP para 14 elementos (11). A tabela 3 mostra análises típicos de TCLP para pó de aciaria chilenas, na qual se observa que excede a normativa nacional para o Cd.

Tabela 3. Resultados típicos do Teste TCLP para pó de aciaria chilenas, mg/L.

Amostra	P	Cd	Cr	A	Ag	B	Hg	Se
1	0,5	4,0	0,05	<0,001	<0,02	0,4	<0,001	0,10
2	1,8	24,6	<0,03	<0,001	<0,01	0,5	<0,001	0,14
Normal	5	1	5	5	5	100	0,2	1

[006] Em consequência, as considerações ambientais são chaves na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias para processar este tipo de resíduos. Assim, a estratégia a seguir deve ser recuperar os

metais de valor (Fe, Zn, Pb) e gerar um resíduo não perigoso que possa ser armazenado sem problema, ou bem valorizado através de algum uso.

[007] As considerações ambientais significam que os processos industriais a aplicar devem cumprir a normativa ambiental que cada país estabelece, e que se traduzem em regulamentos e normas que se expressam no cumprimento de determinados padrões ambientais de qualidade do ar, emissão de material particulado e disposição dos resíduos líquidos e sólidos.

[008] Para a reciclagem, diferentes processos estão disponíveis. Primeiramente estão os processos pirometalúrgicos representados pelo processo Waelz (12), que é a principal tecnologia vigente das denominadas High Temperature Metal Recovery (HTMR); é uma tecnologia robusta, bem estabelecida e exhibe as seguintes características:

- 1) Opera em alta temperatura com uso intensivo de energia.

- 2) Tamanho mínimo econômico é superior a 50.000 toneladas por ano (13), o que obrigou a estabelecer plantas regionais no USA dado que a média da geração de pó de aciaria (EAF dust) é de 8.000 toneladas por ano por planta (10). Isto enfrenta a pressão governamental de restringir o transporte de materiais perigosos.

- 3) Gera produtos de baixo valor que requerem um tratamento hidrometalúrgico (lavado) para valorizá-los.

- 4) Produz uma escória inerte que se usa no estabilizado de estradas.

- 5) Libera volumes importantes de gases de combustão na atmosfera.

[009] Várias das outras tecnologias HTMR (10) se orientaram a resolver os problemas que apresenta o processo Waelz, no sentido de instalar plantas pequenas, processar o pó sem ter que aglomerá-lo,

reciclar o ferro e gerar um resíduo não perigoso. Entretanto, quase todos estes processos também fazem uso intensivo da energia e apresentam problemas na condensação dos metais volatilizados (Pb, Zn, Cd, e sais como cloretos), o que fez com que muitos deles fossem abandonados.

[0010] As tecnologias hidrometalúrgicas estão menos desenvolvidas, existindo plantas a nível piloto ou de pequena escala comercial. Estas tecnologias estão adquirindo importância pelas seguintes razões (14):

- 1) Proporcionam benefícios ambientais, desde que não geram contaminação atmosférica.
- 2) Possibilitam a instalação de plantas menores, que em termos comparativos são de mais baixo investimento e custo operacional.
- 3) Têm habilidade para produzir produtos de maior valor agregado (metais puros).
- 4) Habilidade para separar os haletos com facilidade e disposição fácil dos vertidos.
- 5) Geram um resíduo sólido reciclável ao EAF ou HTMR.

[0011] Os problemas que seguem pendentes por resolver são os seguintes (14, 5):

- 1) Baixa recuperação do zinco pelo fato de que o zinco contido na ferrita não se dissolve em praticamente nenhum dos meios de lixiviação empregados, incluindo ácidos minerais e bases fortes.
- 2) A separação do metal é cara.
- 3) O resíduo sólido da lixiviação não é inerte, o que onera sua disposição e limita suas aplicações.

[0012] Continua-se realizando trabalhos de pesquisa com o processo em meio alcalino pelas seguintes vantagens que oferece (15), em especial frente ao processo em meio ácido:

1) Separação do ferro na etapa de lixiviação, já que os óxidos de ferro são insolúveis em meio alcalino (16), a diferença dos óxidos de zinco, chumbo e cádmio, que são rapidamente dissolvidos. Em meio ácido, se dissolve uma quantidade importante de ferro, complicando economicamente as etapas de separação deste e sua disposição final.

2) Produz um produto de maior valor agregado (pó de zinco de alta qualidade).

3) Mais favorável por melhor manipulação e minimização dos resíduos.

[0013] As melhoras que foram pesquisadas no processo alcalino se referem à liberação do zinco da ferrita por fusão com soda e posterior lixiviação, com uma recuperação de 95 % (17) e a lixiviação com soda mediante microondas (4), que aumenta em 5 a 10 % a recuperação do zinco quando comparado ao sistema convencional.

[0014] Em fim, desde o ponto de vista de sustentabilidade ambiental, os processos hidrometalúrgicos são superiores aos pirometalúrgicos, e dentro dos hidrometalúrgicos o processo alcalino tem claras vantagens sobre o processo em meio ácido, daí a importância que está tendo este processo apesar de até hoje não se conhecerem realizações industriais bem sucedidas.

[0015] As primeiras e principais patentes que formalizam o processo hidrometalúrgico no meio alcalino (procedimento REZEDA) são as patentes US 3.326.783 de 1967 e a FR 2.510.141 de 1984. A primeira é aplicada à argamassa procedente do escurecimento dos minerais oxidados do zinco, e a segunda, ao pó de aciarias elétricas.

[0016] Na década de 70, Amax Co. de New Jersey, USA, operou uma planta piloto baseada no processo alcalino. O desenvolvimento foi abandonado por problemas técnicos e econômicos (17). Uma planta industrial foi construída mais tarde na França, também sobre a base

do processo alcalino, e também foi abandonada (17).

[0017] As melhoras introduzidas nas patentes descritas pretendem resolver de forma econômica a eliminação dos cloretos e sulfatos presentes nos pós de aciaria, cuja concentração na etapa da eletrodeposição fica sujeita a restrições.

[0018] A seguir, e com o intuito de ter uma melhor compreensão do estado da arte desta tecnologia, será descrito o processo base (Procedimento REZEDA) e logo as melhoras introduzidas com posterioridade por outras patentes.

[0019] O processo hidrometalúrgico base, em meio alcalino, descrito nas patentes precedentes, compreende uma etapa de lixiviação dos pós de aciarias com solução de soda; seguidamente vem uma etapa de filtração na que se separa um resíduo sólido com alto conteúdo de ferro logo de ser lavado. O filtrado se purifica mediante cemenção com pó de zinco, precipitando o chumbo, o cádmio, o cobre e outros metais pesados, sendo eles separados por filtração. O filtrado passa para a etapa de eletrodeposição, depositando-se o pó de zinco, o qual é filtrado, lavado e secado para obter o pó seco. A solução esgotada da etapa de eletrodeposição é reciclada para a etapa de lixiviação, prévia eliminação das impurezas salinas por evaporação. A solução esgotada de recirculação, que circula em circuito fechado, vai-se enriquecendo progressivamente em impurezas salinas, especificamente cloretos e sulfatos que são aportadas pela alimentação dos pós de aciarias em tratamento, pela soda, a água e outros insumos. Estas impurezas devem ser eliminadas, pois se deve manter um determinado nível de concentração delas na etapa de eletrodeposição. Estas impurezas salinas se eliminam como uma salmoura obtida por evaporação parcial da solução de recirculação.

[0020] A Patente US 3.326.783 de 1967 não fornece antecedentes sobre a qualidade do pó de zinco obtido, nem da disposição do resí-

duo ou como se tratam as impurezas salinas e as águas de lavagem, questões importantes na economia do processo, o qual se explica porque nessa época os regulamentos ambientais eram bem mais elementares.

[0021] A Patente FR 2.510.141, detalha de maneira mais precisa as etapas de lixiviação, cementação e eletrodeposição. Reivindica uma lixiviação em duas etapas para solubilizar tanto o zinco presente nos óxidos como nas ferritas, entretanto, assinala que só é econômica a lixiviação dos óxidos, e propõe a etapa de evaporação para eliminar os sais. Em relação ao resíduo da lixiviação, só assinala que é estéril, sem apresentar evidência nem indicar como se dispõe. Sobre a qualidade do pó de zinco obtido, só se refere à granulometria, a que situa em um 82% entre 200 e 325 micra, e não informa das impurezas contidas nem de seu conteúdo metálico, questão importante para estabelecer as rentabilidades do processo.

[0022] A Patente FR 2.757.540 de 1998 propõe submeter os pós de aciarias a um tratamento de lixiviação com lixívia aquosa para de eles eliminarem, por dissolução, os cloretos e sulfatos presentes para, posteriormente, submeter à lixiviação alcalina o resíduo úmido assim lavado, cementar a solução alcalina resultante e eletrodepositar o zinco desde aí para, finalmente, reciclar a solução esgotada diretamente na etapa de lixiviação. Por outro lado, uma fração próxima a 70% da solução de lavado, carregada com cloretos e sulfatos, é recirculada à etapa de lavado com lixívia, enquanto que o resto se submete a uma neutralização parcial com ácido para precipitar principalmente hidróxido de chumbo, que se envia a lixiviação alcalina junto com o resíduo úmido produto do lavado com lixívia. O filtrado se trata em um evaporador para separar uma salmoura e água que retorna ao processo. A análise desta patente é a seguinte:

- 1) O pré-tratamento de dessalinização dos pós de aciaria

conforma uma linha de processo (L1) autônoma e independente da linha (L2) de tratamento alcalino propriamente dita, ligadas somente porque esta última é alimentada com o resíduo úmido e os precipitados de hidróxidos que gera a primeira, perdendo-se assim o grau de separação que já tinham.

2) Afirma a patente que as águas de lavagem que se tratam no evaporador são somente as que se geram no L1. Entretanto, no L2 existe a seguinte situação: o resíduo úmido que alimenta a esta linha leva um conteúdo de cloretos não superior a 0,03% (18) e uma umidade estimada entre 10 e 30%, nível de umidade que depende do tipo de separação sólido líquido usado. Ainda que a linha opere com uma solução lixiviante em circuito fechado, haverá um efeito acumulativo de sais e água. O conteúdo de sais está limitado pela concentração que impõe a etapa de eletrodeposição, como assim mesmo o conteúdo da água está limitado pela concentração da soda na corrente de recirculação, que deve manter-se entre 300 e 400 g/L. Por outro lado, também deve considerar-se que as águas de lavagem nas diferentes etapas de filtração que tem a linha de processo se carregam de soda e zincato de sódio que é necessário recuperar, todo o qual faz imprescindível purgar contínua ou periodicamente e tratar as águas de lavagem em um evaporador. Entretanto, a patente propõe reciclar uma fração da solução de saída da eletrodeposição à etapa de lixiviação, e neutralizar o resto com vertidos ácidos externos procedentes de operações de galvanização. O resultado final é que se elimina a evaporação, mas perde-se soda e geram-se resíduos líquidos.

[0023] Finalmente, a patente FR 2.770.229 de 1999 refere ao acondicionamento do pó de zinco obtido por eletrodeposição em meio alcalino. Basicamente, a polpa que contém o pó de zinco procedente da eletrodeposição se filtra em atmosfera inerte. A lavagem da torta de Zn embebida em solução de zincato se realiza com água desminerali-

zada e desoxigenada, para finalmente secar ao vácuo (65 mm de Hg) e a baixa temperatura (20-30°C). Todas estas operações se realizam em um equipamento só. Levanta o emprego de ultrassom para acelerar a operação de lavagem ou para melhorar a segregação mais rápida do pó final. O pó de zinco que registra esta invenção tem um conteúdo de zinco total de 99,6%, do qual um 97-98% é Zn metálico e um 2 a 3% é óxido de zinco, e exibe uma granulometria da ordem de 6 micra.

[0024] Em todas as invenções analisadas precedentemente se empregam células de eletrodeposição convencionais, de desenho retangular, abertas a atmosfera em sua superfície, pelo que possuem a desvantagem de produzir neblina alcalina, devido à ruptura de bolhas de hidrogênio e oxigênio. Além disso, sua hidrodinâmica determina que produzam Zn de granulometria grossa, tipo folhas delgadas, as que tendem a aderir-se na superfície dos cátodos, dificultando sua remoção, fazendo necessário o uso de complexos sistemas de vibração ou de varrido.

[0025] O presente pedido de patente de invenção que se propõe se refere a um processamento hidrometalúrgico alcalino tradicional (Procedimento REZEDA mais as inovações propostas por patentes posteriores), no qual são introduzidas várias etapas de processo assim como melhoras e modificações. Estas permitem obter pó de zinco de alta pureza e fina granulometria a partir do pó de forno elétrico (EAF dust), evitam a geração de resíduos líquidos e minimizam as emissões de gases, contribuindo a fazer ambientalmente sustentável ao processo mediante a redução da contaminação ambiental a níveis inferiores aos exigidos pelas normativas. Além disso, reduzem o consumo de água e de álcali e inertizam a ganga, valorizando-a como material de construção ou material para ser reciclado as aciarias, o qual tudo apoia a rentabilidade do processo.

[0026] A seguir, se resumem as melhoras, modificações e novas operações, que fazem a diferença com as invenções analisadas precedentemente, e que apontam a resolver em definitiva a economia do processo e a sustentabilidade ambiental que requer esta tecnologia para alcançar o reconhecimento industrial que não logrou até o momento:

a) Inertização e valorização do resíduo do qual foi extraído o zinco, de forma que se constitua em um subproduto para a indústria da construção ou bem em um material apto para ser reciclado nos fornos de aciarias.

b) Eliminação de arsênico das correntes líquidas mediante uma operação de adsorção em etapas com reação química, em correntes cruzadas, efetuada percolando a solução sobre um leito fixo de Ba(OH)_2 .

c) Purificação da solução lixiviante mediante cristalização fracionada por evaporação, mantendo sua concentração de impurezas, tais como cloretos, sulfatos e outros, em um nível determinado requerido pela eletrodeposição.

d) Utilização de práticas operacionais que reduzem a emissão de material particulado, tanto no interior como no exterior da nave de processo, especialmente durante o transporte do pó.

e) Uso de equipamentos especialmente desenhados para eliminar ou ao menos reduzir as emissões de gases (neblina alcalina) ao interior da nave e minimizar as que se descarregam ao exterior, nas operações de lixiviação e cementação.

f) Uso de uma célula de eletrodeposição não convencional para obter pó de zinco finamente dividido e de alta pureza, sem gerar emissões poluentes (neblina alcalina).

g) Redução do consumo de água, efetuando as lavagens de todos os sólidos em etapas em correntes cruzadas ou em contra-

corrente e segregando as soluções, de maneira que as de baixa concentração se reciclam nas etapas de lavagem e as mais concentradas se evaporam para recuperar a água e reconcentrar a soda, eliminando-se assim a geração de resíduos líquidos ("planta seca").

h) Uso de práticas e condições operacionais ótimas para a lavagem do pó de zinco em etapas, em correntes cruzadas ou em contracorrente,

i) Uso de um equipamento de secagem e outro de esfriamento de pó de Zn especialmente desenhados para o efeito, que permitem obter uma alta pureza.

[0027] Para melhor explicação das melhoras e modificações, a continuação far-se-á a descrição de uma realização preferente, baseada na Figura 1, a qual mostra um esquema geral, preferente, do processo.

[0028] Tal como se mostra na Figura 1, o pó de forno elétrico **1** se alimenta, junto com uma solução alcalina **2**, a um reator de lixiviação **3**. A suspensão resultante é levada a um separador sólido-líquido **4**, do qual se obtém uma solução de zincatos **5** (principalmente de Pb e Zn) e um sólido (ou ganga) úmido **6**. Este último é tratado com uma mistura inertizante **7** para logo ser espalhado em uma cancha de secagem, separando-se como um subproduto inerte **8** logo de um período de curtido. A solução de zincatos **5** é purificada com pó de Zn **9** em um reator de cementação **10**. A suspensão resultante é levada a um separador sólido-líquido **11**, do qual se obtém uma solução principalmente de zincato **12** e uma pasta de Pb **13**. A solução de zincato **12** se mistura com solução de zincato de recirculação **14** para continuar purificando-se, esta vez por adsorção com reação química em um leito de Ba(OH)_2 **15**, mediante percolação em etapas em correntes cruzadas. Uma vez saturado o leito **15**, se descarta **16** e se substitui por outro fresco. Pela sua vez, a solução **17** livre de Arsênico é armazenada em

um estanque **18**, do qual se extrai constantemente uma fração dela **19** para adaptar tanto seu conteúdo de umidade como seu conteúdo de sais, em um evaporador **20** seguido de um cristalizador **21**. O vapor **22** retirado de ambas as unidades é condensado e reciclado como água de processo, recuperando-se a energia térmica na operação; assim mesmo, as soluções concentradas de zincato **23** e **24** são recirculadas ao cristalizador e ao evaporador, respectivamente, enquanto que os sais produzidos no cristalizador são dispostos como resíduo sólido **25**. Desta maneira, no estanque **18** é mantida permanentemente uma solução pura e rica em zincato, que alimenta em forma contínua ao circuito de eletrodeposição **26**, de onde se obtém uma polpa **27** de Zn finamente dividido, suspenso em solução de zincato. Esta polpa se passa por um separador sólido-líquido **28**, do qual se obtém uma solução **29**, pura e esgotada em zincato, que se armazena no estanque **34**, e uma torta **30** de Zn embebida em zincato que, logo de lavada e secada no secador **31** baixo atmosfera inerte **32**, constitui o produto principal da planta, um pó de Zn **33**, fino e de alta pureza.

[0029] O primeiro levantamento desta invenção é que, para simplificar a manipulação do pó, e evitar a emissão de material particulado, tanto no interior como no exterior da nave de processo, o conteúdo de umidade do pó de forno elétrico deve ser acondicionado entre aproximadamente 5 e 10%, preferivelmente ao redor de 8%, e se manter neste valor durante o transporte desde a fonte fornecedora, assim como durante seu posterior armazenamento e manipulação interna na planta. Para isso, devem ser arranjos sensores e asperjadores, tanto nos equipamentos de aprovisionamento como nos veículos de transporte.

[0030] Segundo o processo base utilizado, a extração de Zn do pó de forno elétrico (EAF dust) se efetua no reator de lixiviação **3**, misturando-os com uma solução alcalina de recirculação, pura e esgotada

em zincato, com um conteúdo de zinco inferior a 10%, com 20% a 50% de álcali, preferentemente NaOH, em uma proporção de pó a solução entre 1:3 e 1:15, preferentemente 1:7, a uma temperatura entre aproximadamente 70 e 120°C, preferentemente ao redor de 90°C, sob agitação mecânica entre aproximadamente 50 e 150 rpm, preferentemente ao redor de 120 rpm, durante aproximadamente 30 a 240 minutos, preferentemente ao redor de 60 minutos. No segundo levantamento desta invenção, se estabelece que o reator deva ser de desenho fechado, para evitar as emanações de neblina alcalina tanto para o interior quanto para o exterior da nave de processo. O reator inclui um agitador e um sistema de aquecimento externo, e cuja tampa é provida de um condensador seguido de um extrator e de um duto de ventilação que sai da nave de processo. Mantém-se uma pressão negativa em seu interior, entre aproximadamente 30 e 60 mm de Mercúrio, mediante um soprador que passa os vapores por um condensador previamente a descarregá-los na atmosfera através do duto de ventilação. Além disso, o mesmo tipo de equipamento e prática operacional deveria ser empregado na cementação.

[0031] A suspensão resultante da lixiviação é levada a um separador sólido-líquido **4** que, dependendo da escala de produção, pode consistir em um filtro prensa, um filtro de banda, uma centrífuga, ou um sistema que também inclui sedimentadores e/ou decantadores, podendo realizar-se a lavagem da torta no mesmo equipamento, ou separadamente. O mesmo é válido para as outras operações de separação sólido líquido do processo proposto (equipamentos **11**, **15** e **28**).

[0032] O terceiro levantamento desta invenção é que a operação de lavagem da torta, em qualquer desses separadores, deve ser realizada em etapas, preferentemente em contracorrente ou em correntes cruzadas. Por exemplo, a lavagem da torta da lixiviação (ganga úmida, embebida em zincatos) se efetua com várias cargas sucessivas, de-

vendo ser as primeiras de uma solução de soda e as últimas de água. O uso de soda nas primeiras cargas é imprescindível porque evita a precipitação do Zn(OH)_2 , em cujo caso perde-se o zinco ao ficar retido na torta de ganga. O número de cargas, o volume a utilizar em cada uma e a concentração de soda nelas, dependerá principalmente da concentração de soda da solução lixiviante e da porcentagem de ganga suspendida. Se, por exemplo, for ser usado filtro prensa para filtrar uma polpa de 8% de sólidos suspensos em soda 32%, considerando volumes de cargas iguais a um volume de torta em cada lavagem; então são requeridas em torno de 6 a 10 cargas para reduzir o conteúdo de soda na torta a níveis insignificantes, devendo ser as primeiras 2 a 3 cargas de uma solução de soda e as últimas de água. Esta prática pode chegar a reduzir mais de 10 vezes o consumo de água de lavagem, quando comparada à operação de lavado por injeção contínua de água ao filtro. Por outro lado, segregando as águas de lavagem, de forma que as de baixa concentração, por exemplo, de até 5%, sejam recicladas, e as mais concentradas se evaporam para recuperar a água e reconcentrar a soda, consegue-se otimizar o consumo de água e eliminar a geração de resíduos líquidos, transformando-se a instalação em uma "planta seca". A solução empregada na lixiviação tem 32% de soda e é recirculada em circuito fechado, incorporando-se solução fresca só para a reposição de perdas menores. Por isto, qualquer quantidade de água acrescentada a essa corrente principal deve ser eliminada para restituir a concentração da solução de soda a seu nível original.

[0033] O quarto levantamento desta invenção é que a ganga, constituída principalmente de Fe, lavada e úmida, seja tratada com uma mistura inertizante, consistindo em uma fonte de SiO_2 (puzolana, bentonita ou sílica-gel), de aproximadamente 0,02 a 0,5% da ganga seca, $\text{Ca(H}_2\text{PO)}_4\text{H}_2\text{O}$, de aproximadamente 0,5 a 3%, e Ca(OH)_2 de

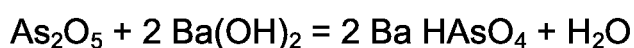
aproximadamente 0,2 a 0,8%. Estes componentes devem acrescentar-se a torta de ganga úmida de maneira que a massa fique com um conteúdo de umidade de aproximadamente 15 a 25%, preferentemente em torno de 20%. A massa é sujeita a uma mistura em um equipamento tipo betoneira até homogeneidade. A ganga assim obtida, logo de um período de curado em torno de 3 a 10 dias, e secada até um teor de umidade de aproximadamente 6 a 12%, preferentemente em torno de 10%, é inerte (melhora a.-) concordante com a norma ambiental EPA SW-846, segundo o Método TCLP-1311, sendo resultados típicos ao redor de 0.15 mg/L de Cd e em torno de 0.28 mg/L de Pb, quando os limites máximos da norma EPA são 1 e 5 mg/L, respectivamente, como observado na tabela 2. Esta ganga inócua constitui aproximadamente 63% da massa original do pó de forno elétrico e pode ser valorizada, entre outras formas, mediante sua aplicação como material de construção ou de recheio, na fabricação de tijolos refratários, acumuladores de calor ou pigmentos, ou bem reciclada aos fornos elétricos.

[0034] A solução de zincatos **5**, na qual é conveniente incorporar as águas de lavagem mais concentradas, é purificada em um reator de cementação **10** com pó de Zn **9**, acrescentado em proporção aproximada de 2% a 12% superior à estequiométrica (preferivelmente em torno de 8%) para reduzir os metais que se encontram sob o zinco na escala de tensão. O reator opera a uma temperatura de aproximadamente 70° a 120°C, preferentemente em torno de 80°C, sob agitação mecânica de aproximadamente 50 a 100 rpm, preferentemente em torno de 80 rpm, durante aproximadamente 30 a 180 minutos, preferentemente em torno de 60 minutos. A suspensão resultante é levada a um separador sólido-líquido **11**, do qual é obtida uma solução de zincato **12** pura e uma pasta principalmente de Pb **13**.

[0035] O quinto levantamento desta invenção é que, preferente-

mente logo após a cementação, deve-se introduzir no processo uma operação de abatimento do arsênico, dado que este vai se concentrando nas correntes líquidas, a pesar de seu baixo conteúdo no pó de forno elétrico, podendo ultrapassar o limite permissível na eletrodeposição (0,002 g/L) e se constituir, além disso, em um risco para a saúde do pessoal.

[0036] A eliminação do Arsênico (melhora b.-) se efetua por adsorção com reação química sobre $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sólido, de acordo a seguinte estequiometria (19):



[0037] Na prática, é conveniente realizar a operação em etapas, em contracorrente ou em correntes cruzadas, percolando a solução cementada sobre um leito fixo de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Este leito deveria ser operado com uma carga de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aproximadamente 3 a 10, preferentemente em torno de 5, vezes maior do que a estequiométrica requerida por cada batelada do cementador, para efeitos de segurança. Por exemplo, quando são tratados 1000 l de solução de 32% de soda e de 0.023 gpl de As, ou seja, contendo 0.023 kg de As, serão requeridos, de acordo com a estequiometria, 0.0487 kg de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para abatê-lo; operando a 5 vezes o requerimento estequiométrico precisa-se de 0.244 kg. O filtro purifica a solução do estanque de aprovisionamento de solução pura e rica em zinco **18**. Controlando a vazão da recirculação, **14** o tempo de retenção pode ser incrementado significativamente, permitindo grande flexibilidade para enfrentar eventuais aumentos de concentração de As. A temperatura da solução do estanque de aprovisionamento é mantida entre aproximadamente 30 e 90°C, preferentemente em torno de 35°C.

[0038] O sexto levantamento desta invenção consiste em que a solução alcalina assim purificada, se submete a eletrodeposição em uma célula cilíndrica, de tipo EMEW, de Electrometals Technologies

Ltd., cujo desenho permite confinar os gases gerados, e lavá-los prévio a sua evacuação se fosse necessário. Embora seja um circuito fechado, não se produzirá o fenômeno de neblina alcalina no interior da nave, e a emissão para atmosfera será um gás composto de aproximadamente 70% de oxigênio e 30% de hidrogênio. Tipicamente, é possível obter Zn de granulometria fina, inferior a aproximadamente 100 micra e onde 50% das partículas é menor do que aproximadamente 40 micra; este é separado e lavado em um equipamento de separação sólido líquido. Entretanto, mudando as condições de operação desta célula, como o fluxo de solução através dela, a concentração de soda da mesma, e a densidade de corrente, é possível regular a granulometria do zinco. Diferentemente deste levantamento, os processos tradicionais empregam células de eletrodeposição de desenho retangular, cuja superfície está aberta à atmosfera, sujeitas à formação e disseminação de neblina alcalina, e produzem Zn na forma de escamas ao invés de pó.

[0039] O sétimo levantamento desta invenção se refere ao desenho de um equipamento de secado especial **31** para o pó de Zn, e ao uso de práticas e condições operacionais ótimas para a separação sólido líquido **28** e a lavagem do pó de zinco. Essas operações devem ser realizadas em etapas em contracorrente ou em correntes cruzadas, em condições similares ao terceiro levantamento, já que desse modo permitem obter Zn de alta pureza. Neste caso, o lavado com água é inconveniente porque induzirá a decomposição do zincato e a consequente precipitação de óxido de zinco, o qual ficará retido na torta de zinco úmido, contaminando-o. Uma vez diminuída a concentração de álcali na torta a níveis insignificantes, mediante o uso de cargas de solução de soda, é possível terminar de lavar com água, minimizando-se assim a presença de óxido de zinco no produto final.

[0040] A seguir, será descrita uma realização preferente do equi-

pamento para secagem **31**, baseado na Figura 2, a qual mostra um esquema geral, preferente, do equipamento. A câmara de secagem propriamente dita **1** deve ser de desenho cilíndrico, estático, provido dos seguintes elementos: um parafuso rotativo sem-fim **2** disposto axialmente em seu interior, acionado externamente por um motor **3**; um mecanismo de inclinação; um condensador **4** conectado na parte superior de um de seus extremos, que inclui uma serpentina refrigerante interior **5** com entrada **6** e saída **7** para água de refrigeração, uma saída através de um selo de água **8** que permite a eliminação contínua do condensado, mantendo a atmosfera inerte no interior do secador; uma saída **9** de gases inertes conectada a um soprador **10** que segue ao condensador e que está conectado na parte superior do outro extremo do cilindro; um funil **11** que inclui um parafuso sem-fim **12** acionado por um motor **13** externo, conectado ao cilindro através de uma válvula rotativa **14** nas proximidades da conexão do condensador, provida de injeção de nitrogênio em sua base, para a alimentação da torta de zinco úmida com exclusão do ar; uma válvula rotativa **15** localizada na parte inferior do cilindro, no extremo oposto ao do funil, também provida de injeção de nitrogênio para retirar o pó seco; um sistema de aquecimento exterior **16**, indireto, mediante resistências elétricas, vapor ou óleo de aquecimento ou gases de combustão; uma abertura pequena para injeção de nitrogênio. O secador opera a uma leve pressão positiva de um gás inerte em seu interior, por exemplo, nitrogênio, a temperaturas entre aproximadamente 100 e 400°C, para logo o pó ser esfriado até temperatura ambiente e finalmente reduzido em sua granulometria a menos de 6 micra e empacotado, também sob atmosfera inerte.

[0041] Para o esfriamento do pó, se utiliza um equipamento das mesmas características do secador, ou seja, de desenho cilíndrico, provido dos seguintes elementos: um parafuso rotativo sem-fim dis-

posto axialmente em seu interior, acionado externamente por um motor; um mecanismo de inclinação; uma válvula rotativa na parte superior de um de seus extremos e outra na parte inferior do extremo oposto do cilindro; um sistema de refrigeração exterior, indireto, mediante um fluido refrigerante; e uma abertura pequena para injeção de nitrogênio.

[0042] O último levantamento desta invenção consiste na utilização de um cristalizador por evaporação, a continuação do evaporador multiefeito, para obter sais cristalizados que se eliminam como purga. Esta última operação tem por objetivo purificar a solução lixiviante, mantendo a concentração de impurezas, tais como cloretos, sulfatos e outros, em um nível determinado requerido pela eletrodeposição.

[0043] A seguir, são apresentados resultados de uma operação típica em escala piloto do processo da invenção, sobre uma base de tratamento de 22 ton EAF/dia. A tabela 4 mostra as principais correntes de entrada e saída, a partir da qual é possível estabelecer a distribuição percentual dos principais elementos nas diferentes correntes de produto, que se mostra na tabela 5. Nesta última tabela se observa, por exemplo, que o Arsênico que ingressa no processo como conteúdo do pó de forno elétrico, o qual no Chile se encontra entre 0.01 e 0.03% base seca, distribui-se como descrito a seguir: 25% na ganga, 73% são abatidos no filtro de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e 0.15% vai como poluente no pó de Zn.

Tabela 4. Correntes principais de uma operação típica (22 ton EAF/dia).

Nº		Ton/dia	Z	C	Pb	F	A	Sb	A	S	Ba	Be	Bi	C
Entradas		Elementos												
1	Alimentação	22,034	3543,785	81,085	948,192	7484,181	108,701	3,401	3,033	188,023	6,169	0,011	0,742	8,512
9	Pó de Zn para cementação	0,882	881,311	0,044	0,044	0,089	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,004	0,044
	Saídas													
8	Ganga com 10%	15,350	1222,650	78,747	86,576	7183,932	65,622	1,796	0,760	0,525	6,148	0,010	0,553	4,904
13	Cimento de Pb com 5%	1,318	88,156	1,986	861,382	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,373
16	Torta de Ba com As com 10%	0,031					2,215							
25	Purga cristalizada com 10%	3,031	0,000	0,000	0,000	0,000	42,961	1,546	0,050	186,911	0,000	0,000	0,010	0,000
33	Pó de Zn com 1%	2,322	2321,135	0,117	0,117	0,234	0,001	0,001	0,005	0,000	0,000	0,000	0,012	0,117

Nº		Ton/dia	Ca	Ci	C	Cr	Sn	Sr	P	Mg	Mn	H	Mo	Ni
	Entradas													
Elementos														
1	Alimentação	22,034	492,825	947,46	0,389	44,288	12,890	0,749	39,661	195,367	380,452	0,472	2,269	4,524
9	Pó de Zn para	0,882	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,004	0,004	0,000	0,000	0,004	0,004	0,000
	Saídas													
8	Ganga com 10%	15,350	476,626	0,000	0,345	41,446	8,542	0,000	0,000	0,000	290,120	0,018	0,345	1,727
13	Cimento de Pb com 5%	1,318	0,000	0,000	0,044	0,000	4,230	0,000	0,000	0,000	0,000	0,442	0,000	2,797
16	Torta de Ba com As com 10%	0,031												
25	Purga cristalizada com 10%	3,031	16,199	947,34	0,000	2,725	0,000	0,691	39,544	195,367	90,332	0,000	1,807	0,000
33	Pó de Zn com 1%	2,322	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,012	0,012	0,000	0,000	0,012	0,012	0,000

Os números de correntes se referem aos da figura 1.

Tabela 5. Distribuição dos elementos nos diferentes produtos e resíduos.

Nº		Zn	Cu	P	F	A	S	A	S	B	B	B	Cd
	Corrente	Distribuição de elemento nas correntes, %											
8	Ganga com 10%º	34,5	97,1	9,1	95,9	60,3	52,8	25,0	0,2	99,6	94,0	74,5	57,6
1	Cimento de Pb com 5%	0,0	2,4	90,8	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,6
1	Torta de Ba com As com 10%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	73,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	Purga cristalizada com 10%	0,0	0,0	0,0	0,0	39,5	45,4	1,6	99,4	0,0	0,0	1,3	0,0
3	Pó de Zn com 1%	65,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	1,5	1,3
Nº		C	C	Co	C	S	S	P	Mg	Mn	Hg	Mo	N
	Corrente	Distribuição de elemento nas correntes, %											
8	Ganga com 10%º	96,7	0,0	88,7	93,5	66,2	0,0	0,0	0,0	76,2	3,8	15,2	38,1
1	Cimento de Pb com 5%	0,0	0,0	11,2	0,0	32,8	0,0	0,0	0,0	0,0	93,7	0,0	61,8
1	Torta de Ba com As com 10%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	Purga cristalizada com 10%	3,2	99,9	0,0	6,1	0,0	92,1	99,7	100,0	23,7	0,0	79,6	0,0
3	Pó de Zn com 1%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	2,4	0,5	0,0

Os números de correntes se referem aos da figura 1.

[0044] A seguir, se ilustra a melhora (g) descrita precedentemente, em relação ao consumo e reciclagem de água. O pó EAF se lixivia com solução de soda 32%, em uma proporção da massa de "solução de soda/pó" = 7 (equivalente a uma polpa de 40.5% de sólidos suspensos e dissolvidos). A solução lixivante requerida se prepara acrescentando à solução reciclada, esgotada em Zn, uma pequena quantidade de solução de soda de reposição. Após a lixiviação e separação da ganga por filtração, a solução se sedimenta e logo se separa do cemento de Pb. É obtida assim a solução purificada, que se recolhe em um estanque, de onde se extrai continuamente um caudal para a operação da EMEW, que lhe extrai o Zn em forma de pó, gerando-se assim a solução de 32% de soda esgotada em Zn, que é reciclada.

[0045] A lixiviação se efetua sempre com soda 32% em peso, a que constitui a corrente principal da planta, portanto, toda água introduzida nela tem que ser removida. A remoção das águas se efetua em um evaporador-cristalizador, no qual a água evaporada se recupera em um condensador. Este condensador utiliza água de esfriamento proveniente de uma torre de esfriamento. Do evaporador obtém-se um condensado e uma solução de soda 32%; parte desta solução se recicla e o resto passa ao cristalizador, do qual se obtém um condensado, uma suspensão que se purga e uma solução de soda concentrada que se recicla logo de concentrada até 32%. Assim, a planta não gera resíduos líquidos que devam ser coletados externamente a ela.

[0046] As fontes de ingresso e perdas de água da corrente principal mencionada se mostram na tabela 6, junto ao destino que se indica, as quais aparecem quantificadas na tabela 7, sobre uma base de tratamento de 22 ton EAF/dia. Observa-se que o consumo diário da água fresca atinge 17 toneladas, ou seja, só 0.77 ton de água/ton EAF tratado.

Tabela 6. Fontes de ingresso, egresso e destino da água.

Fontes de ingresso de água	Destino de água ingressada
Água no pó EAF (3.5% base úmida)	Evapora-se no evaporador - cristalizador
Água na solução de soda de reposição	Evapora-se no evaporador - cristalizador
Água de lavagem das tortas de filtração da lixiviação	O 41% é evaporado no evaporador-cristalizador e se recicla como água pura; o 59% restante é reutilizado em circuito de lavagem de tortas.
Água de lavagem das tortas de filtração da cementação	Reutiliza-se em circuito de lavagem de tortas
Água de lavagem das tortas de Zn em pó	Reutiliza-se em circuito de lavagem de tortas
Fontes de egresso de água	Destino de água egressada
Água na ganga lavada	Evapora-se sem recuperação
Água no chumbo lavado	Evapora-se sem recuperação
Água no pó de Zn lavado	Evapora-se, condensa-se e recicla-se
Água evaporada para gerar a purga	Evapora-se, condensa-se e recicla-se
Água na purga	Evapora-se sem recuperação
Água de lavagem de chão e equipamentos	Perde-se 10% por evaporação, resto evapora-se, Condensa-se e recicla-se.
Água de refrigeração	Evapora-se 2% na torre de esfriamento
Vapor de aquecimento da caldeira	Perde-se 2% no condensador por evaporação

Tabela 7. Balanço de água diário (base 22 t EAF/dia).

	Balanço H ₂ O, t/dia		
	entra	sai	Circula
Água em Pó EAF	0,8		
Água em solução lixiviação, reciclada	104,9		104,9
Água em sol. de soda 32% de reposição	3,1		0,0
Água de lavagem em sol. solda 32% recup. no evaporador	2,5		2,5

Água para lavagem de tortas de filtração, reciclada por evaporação	14,4		14,4
Água para lavagem de tortas de filtração, reciclada em circuito de lavagem	23,7		23,7
Água para lavagem de tortas de filtração, perdida por evap. (2%)		0,5	
Água condensada perdida no Evaporador-Cristalizador (2%)		0,3	
Água evaporada para obter a purga, reciclada	5,8		5,8
Água eliminada como a purga		0,1	
Água que vai na ganga pelos hidróxidos formados		0,5	
Água evaporada da ganga, perdida		3,4	
Água evaporada do cimento de Pb, perdida		0,4	
Água evaporada do pó de Zn, reciclada	0,7		0,7
Água para lavagem de chão e equipamentos, reciclada pela evaporação	2,0		2,0
Água para lavagem de chão e equipamentos, perdida por evaporação		0,2	
Água de refrigeração, reciclada	730,0		730,0
Água de refrigeração perdida por evaporação (2%)		14,6	
Vapor de aquecimento, reciclado.	42,2		42,2
Vapor de aquecimento, perdido (2%).		0,8	
SUBTOTAL	929,9	20,8	926,0
Água fresca	17,0		
Balanço	946,9		946,9

[0047] A seguir, ilustra-se a efetividade das modificações d), e) e f), em relação com as emissões de material particulado no processo sobre uma base de processamento de 22 ton de pó EAF/dia.

[0048] As operações unitárias do processo alcalino que emitem material particulado foram classificadas em 10 etapas, como mostra a tabela 8, junto aos correspondentes fatores de emissão (a) e emissões

de material particulado (b), com e sem mitigação.

[0049] As principais conclusões do estudo de emissões de material particulado são as seguintes:

- ∞ As emissões de material particulado com medidas de mitigação mostram que tais emissões não superam 1 kg/dia e 0,25 ton/ano, portanto, são emissões não significativas. Os cálculos de emissões de material particulado para as operações de planta foram realizados sem considerar medidas de mitigação para obter uma quota superior e máxima das emissões.

- ∞ Em cada ponto de emissão de material particulado serão implementadas medidas de mitigação que minimizem a emissão. Estas medidas de mitigação são umidificadores e coletores de pó com eficiências não superiores a 90%.

- ∞ O armazenamento de pó se realizará em uma bodega fechada com umidificadores e corrente de ventilação natural. A literatura indica que para este tipo de mitigação podem ser atingidos rendimentos de mais de 75%.

- ∞ As etapas do processo se consideram realizadas em edifícios tipo galpão com ventilação natural, que para o caso base exemplificado tem uma superfície de 6.100 m² e uma altura de 10 m.

- ∞ Os cálculos de emissões utilizando fatores de emissão têm um erro implícito que varia entre 2 e 10%, dependendo do grau de exatidão com o qual foram gerados.

[0050] A seguir, se estimam as emissões de neblina alcalina levando em conta todas as fontes, sem considerar medidas de mitigação, para obter uma quota superior e máxima das emissões que se produziram na operação da planta. A tabela 9 resume os cálculos para as estimações das emissões de neblina. O conceito de neblina se refere à evaporação das soluções nos processos de lixiviação, purificação e eletroobtenção.

[0051] As emissões de neblina no processo de eletroobtenção nas células EMEW são nulas, devido a que este é um processo fechado. A solução tratada nesta etapa é devolvida a lixiviação, pelo que as emissões de neblina radicam apenas nas etapas de lixiviação e cementação. A estimativa das emissões de neblina foi feita considerando as suposições a seguir:

- ∞ A mistura evaporada da solução alcalina se considera em equilíbrio da temperatura do processo.

- ∞ Para todos os efeitos de cálculo a neblina se considera como gás ideal.

- ∞ Não existe ventilação forçada no recinto da planta; considera-se uma corrente de ventilação natural de 0,2 (m/s) (0,72 km/h, valor típico em tarefas fechadas).

- ∞ Considera-se uma umidade relativa de 50% e temperatura ambiente da planta de 25°C.

[0052] A tabela 10 mostra que o nível total de emissões de neblina durante a operação dos processos com NaOH é 0,00044 [mg/m³]. A quantidade total de NaOH evaporado é 0,596 mg/dia, portanto, a norma de Higiene Ambiental não é ultrapassada.

[0053] Tendo descrito a invenção detalhadamente, podem ser efetuadas diversas mudanças e modificações sem apartar-se do espírito da invenção. A totalidade dessas mudanças e modificações se considera incluída dentro do alcance da presente invenção como fica definido nas reivindicações anexas.

Tabela 8. Emissões de material particulado no processo (base 22 ton EAF/dia).

(a) Fatores de emissão.

Opn.	Fator Emissão	Unidades	Observações
Área Seca			
1	0,0017	kg/Mg	De material descarregado (AP42 C11S12) Assimilado a descarga de matéria-prima em fabricação de cimento
2	$0,00056\{(U/2,2)^{1,3}/(M/2)^{1,4}\}$	g/ton	De material armazenado (AP42 C13S2-4) $U=0,75 \text{ m/s}^a$, $M=5\%^b$ U =Velocidade média na zona M = Conteúdo de umidade do material armazenado

Opn.	Fator Emissão	Unidades	Observações
3	$K \cdot (sL/2)^{0,65} \cdot (W/3)^{1,5} - C$ + 0,053	g/KTV kg/Mg	Assimilado com emissões de veículos sobre caminho pavimentado e com carga de finos (AP42 C13S2-2) Gramas/quilômetro Veículo Andado K = Fator de tamanho de partícula, 4,6 para PM10 sL = Carga de finos em pasta, calculada como quantidade de material fino descarregado no chão da bodega das operações unitárias do processo, Área de circulação 200 m², 0,823 g/m^{2d} W = peso médio de veículos circulando, 0,8 ton^c C = fator emissão de veículos circulando por desgaste de freios e pneumáticos, 0,2119 Assimilado com transporte de material em carregador frontal (FIRE 6,24 SCC 3-05-025-06, modificado por fator de conversão de unidades).
4	0,0017	kg/Mg	De material descarregado (AP42 C11S12) Assimilado a descarga de matéria-prima em fabricação de cimento.
5	0,0075	kg/Mg	De material moído (AP42 C11S19-2) Assimilado a moenda de finos dos processos de moenda na indústria de áridos.

Opn.	Fator Emissão	Unidades	Observações
6	0,03	kg/Mg	De material processado. Assimilado com processamento de minerais metálicos (AP42 C11S24). Carga e traspasso de material.
7	0,03	kg/Mg	De material processado. Assimilado com processamento de minerais metálicos (AP42 C11S24). Carga e traspasso de material.
8	0,03	kg/Mg	De material processado. Assimilado com processamento de minerais metálicos (AP42 C11S24). Carga e traspasso de material.
Área Úmida			
9	0,03	kg/Mg	De material processado. Assimilado com processamento de minerais metálicos (AP42 C11S24). Carga e traspasso de material.
Eletroobtenção			
10	0,14	kg/Mg	De produto empacotado Assimilado com Produção de Carvão (AP42 C6S1, FIRE 6,24 SCC 3-01-005-08, modificado por fator de conversão de unidades). Empacotado de produto final.

a: Velocidade média anual, **b:** Dado entregue em descrição do processo, **c:** Se estimou que o mini carregador frontal pesa 450 kg e carga 250 kg por vez, **d:** O valor obtido se calcula assumindo todos os processos que se encontram na área seca da planta para ambos os processos e que existe uma área de deslocação de 200 m², Carga de finos=2,1 * emissões de material particulado no processo.

(b) Emissões de material particulado.

Opn .	Sem medidas de mitigação						Com mitigação	
	Fatores Emissão	Unidades		Taxa atividade	Unidades	Emissão*	Eficiência	Emissão na atmosfera*
1	0,0017	kg/ton		542	ton/mês	0,92	25	0,69
2	0,0242	kg/ton		542	ton/mês	13,12	75	3,28
3	0,1824	0,053 g/VKT	kg/ton	216,8	km/mês	39,58	90	3,958
4	0,0017	kg/ton		542	ton/mês	0,92	90	0,092
5	0,0075	kg/ton		542	ton/mês	4,07	70	1,221
6	0,03	kg/ton		542	ton/mês	16,26	90	1,626
7	0,03	kg/ton		542	ton/mês	16,26	90	1,626
8	0,03	kg/ton		542	ton/mês	16,26	90	1,626
9	0,03	kg/ton		12,93	ton/mês	0,39	70	0,117
10	0,14	kg/ton		85,76	ton/mês	12,01	90	1,201
	Total emissões Material Particulado							15,437

*kg/mês

Operações Área Seca		Operação Área Úmida	
1	Descarga de pó de acianas	6	Transporte em rasto fechado a silo de armazenamento
2	Armazenamento a granel do pó	7	Descarga de pó em silo de armazenamento
3	Transporte a moinho (carregador Frontal)	8	Transporte de matéria a reator de lixiviação
4	Descarga de pó a moinho		
5	Moinho (moenda terciária)		
		9	Purificação, descarga de pó fino de zinco
		10	Empacotado de produto pó final

Tabela 9. Resumo de cálculos para a estimação das emissões de neblina alcalina.

Elementos	Temperatura da Mistura	Pressão de Vapor do componente	Peso Molecular	Concentração	Nº Moles	Fração Molar na mistura	Pressão parcial de vapor	Pressão de vapor da mistura	Calor de vaporização	Fração Molar na Fase Vapor	Calor Latente da Mistura	Fração Molar na evaporação	Concentração em Vapor	Densidade do vapor
	[C]	[KPa]	[g/mol]	[g/l]	[moles]	[mol]	[KPa]	[KPa]	[KJ/kg]		[KJ/kg]	[mol/m³]	[g/m³]	[g/m³]
LIXIVIAÇÃO														
NaOH	80	1.E-07	39,997	430	10,751	0,195	1,95E-08	38,098	209,2151	5,126E-10	2259,749	6,654E-09	2,66E-07	233,87
Água	80	47,3428	18,015	798,1	44,303	0,805	38,098		2259,7484	0,99999995		12,981908	233,873	
CEMENTAÇÃO														
NaOH	60	1,5E-08	39,997	430	10,751	0,802	1,20E-08	3,9345	209,2151	3,059E-09	2259,749	4,348E-09	1,74E-07	25,603
Água	60	19,917	18,015	47,7	2,647	0,198	3,934480		2259,7484	0,99999969		1,4211716	25,6028	

Tabela 10. Emissão de Neblina Alcalina.

CÁLCULO DE EVAPORAÇÃO TOTAL DE NEBLINA			
	Lixiviação	Cementação	Unidades
Tempo de processo	60	60	[min]
Área Total de Intercâmbio	84,82	21,21	[m ²]
Evaporação da Massa de Mistura	477,69	7,70	[kg/dia]
Evaporação Volumétrica de Mistura	2042,47	300,73	[m ³ /dia]
CÁLCULO DE CONCENTRAÇÕES DE NEBLINA			
Concentração de emissão de NaOH	0,000266	0,000174	[mg/m ³]
Concentração de emissão de água	233,87	25,60	[g/m ³]
Mistura Evaporada	233,87	25,60	[g/m ³]
Evaporação de NaOH	0,5436	0,0523	[mg/dia]

Referência BIBLIOGRAFIA

1. Frenay, J., S. Ferlay and J. Hissel (1986) Zinc and Lead Recovery from EAF Dusts by Caustic Soda Process. 44th Electric Furnace Conference Proceedings, Iron and Steel Society of the AIME, Warrendale, PA, USA. pp. 417-421.
2. Wheatley, B. I. (1990) *Production of Zinc Powder from Arc and Smelter Flue Dusts. In: Recycling of Metalliferous Materials*, IMM, London. pp. 291-299.
3. Dreisinger, D.B., E. Peters and Morgan, G. (1989) Hydrometallurgical Treatment Options for Carbon Steel Electric Arc Furnace Dusts, In: M.H.I. Baird and S. Vijayan (editors), Proceedings of 2nd International Conference on Separations Science and Technology, Canadian Society for Chemical Engineering, Ottawa, Canada, pp. 578-585.
4. Xia, D.K. and C.A. Pickles (2000) Microwave Caustic Leaching of Electric Arc Furnace Dust. Department of Materials and Metallurgical Engineering, Queen' s University. *Minerals Engineering* 13(1), 79-84.

5. Department of Chemical Engineering, Universidad de Santiago de Chile.
6. Bourdeau, K. (1994) Update on Regulations and Enforcement. Proc. of the CMP Electric Furnace Dust Treatment Symposium (Pittsburgh, PA. EPRI Center for Materials Production).
7. Kola, R. (1991) The Treatment of EAF-Dust in Europe. Proceedings: Recycling Lead and Zinc. The Challenge of the 1990's. Rome, Italy, June 11-13, 279-295.
8. QUESTOR ENGINEERING LIMITED (1983) Caustic Leaching-Electrowinning Process for Treating Electric Arc Furnace Baghouse Dust, Final Report, Queen's University Micromedia, Req. No. 1-9092, July 5, pp. 7-12.
9. Aota, J., S. A. Mikhail, D. T. Liang and W. N. Howell (1994) Low Temperature EAF Dust Vitrification Process, CANMET Mineral Science Laboratories, 33rd Conference of Metallurgists, Aug. 20-25, Toronto, Canada.
10. Center for Materials Production (1993) Electric Arc Furnace Dust - 1993 OveMew, CMP Report No. 93-1, (prepared by) Arthur D. Little, Inc. for Center for Materials Production, Pittsburgh, USA.
11. Zunkel, D. (1996) What to do with your EAF Dust. *Steel Times International*, July, 46-50.
12. Moser, W. S., G. T. Mahler, T. R. Kneooer, R. M. Kuba and J. E. Pusateri (1991) Metals Recycling from Steelmaking and Foundry Waste by Horsehead Resource Development..
13. Nyirenda, RL. (1991) The Processing of Steelmaking Flue Dust: A Review. *Minerals Engineering* 4(7-11), 1003-1025.
14. Xia, D.K. (1997) *Recovery of Zinc from Zinc ferrite and Electric Arc Furnace Dust*. Thesis Department of Materials and Metallurgical Engineering. Queen's University. Kingston, Ontario. Canada. pp. 1-23.

15. Palencia, I.; R. Romero, N. Iglesias and F. Carranza (1999) Recycling EAF Dust Leaching Residue to the Furnace: A Simulation Study. *JOM*, August 1999.
16. Merrill, C.C. and R.S. Lang (1995) *Experimental Caustic Leaching of Oxidized Zinc Ores and Minerals and the Recovery of Zinc from Leach Solution*. Report of Investigations 6576, Bureau of Mines, United States Department of the Interior.
17. Youcai, Z. and R. Stanforth (2000) Integrated hydrometallurgical process for production of Zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials* 80, 223-240.
18. CA-A-12000701
19. Chukhlantsev, V.G. (1956), The Solubility Product of Metal Arsenates, *Zhur. Neorg. Khim.*, I: 1975-82, II: 529-35; *Zhur. Anal. Khim.* **11**, 529-35; *J. Anal. Chem.* **11**, 565-71.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo eletrohidrometalúrgico em meio alcalino para a extração de Zn de pó de forno elétrico (EAF dust) para produzir Zn de alta pureza e fina granulometria, que compreende:

- (a) lixiviar o pó de forno elétrico com uma solução alcalina;
- (b) separar o líquido da ganga esgotada, lavar esta última;
- (c) purificar o líquido por cementação e separá-lo dos sólidos precipitados, lavar estes últimos;
- (d) evaporar parcialmente a solução purificada em (c) e purgar uma fração da solução concentrada obtida,
- (e) eletrodepositar o zinco da solução purificada em (c); e separar, lavar e secar o zinco depositado,

caracterizado pelo fato de que além disso compreende inertizar a ganga de lixiviação na etapa (b); purificar por adsorção a solução obtida da cementação (c); evaporar uma fração desta solução purificada, para cristalizar uma fração da solução concentrada obtida; adaptar a umidade do pó de forno elétrico para o transporte e a manipulação do pó; lavar em etapas sucessivas os sólidos separados da solução de zincatos após as etapas de lixiviação, cementação e eletrodeposição.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de inertizar a ganga de lixiviação, compreende tratar dita ganga úmida com uma mistura de SiO_2 (puzolana, bentonita ou sílica-gel), de 0.02 a 0.5% da ganga seca, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO})_4\text{H}_2\text{O}$ entre 0.5 e 3%, e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entre 0.2 e 0.8%; estes componentes se acrescentam à torta de ganga úmida de forma que a massa fique com um conteúdo de umidade de 15 a 25%, preferencialmente de 20%; esta massa se submete a mistura em um equipamento tipo betoneira até a homogeneidade e logo se seca até um conteúdo de umidade de 10%.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracteriza-

do pelo fato de que a solução de zinco proveniente da etapa (c) se submete a adsorção por percolação com Ba(OH)_2 para eliminar o arsênico, se percola continuamente sobre um leito fixo de Ba(OH)_2 , preferencialmente operando em etapas, em contracorrente ou em correntes cruzadas, com uma carga de Ba(OH)_2 entre 3 e 10, preferencialmente 5 vezes, superior à estequiométrica requerida por cada batelada do cementador, para efeitos de segurança; uma vez esgotada a capacidade de adsorção do leito, este se remove, se seca e se dispõe em vertedouro.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que antes da etapa de eletrodeposição (e), adicionalmente compreende cristalizar por evaporação parte da solução de zinco livre de arsênico, após a etapa (d) de evaporação em um evaporador multiefeito, para obter sais cristalizados que se eliminam como resíduos sólidos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de adaptar o conteúdo de umidade dos pós de forno elétrico consiste em mantê-la entre 5 e 10%, preferencialmente em 8%, o qual deve ser mantido durante o transporte desde a fonte provedora, assim como durante seu posterior armazenamento e manipulação dentro da planta, para o qual devem se dispor sensores e asperjadores tanto nos equipamentos de armazenamento quanto nos veículos de transporte.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que antes da etapa de eletrodeposição se concentra parte da solução de zinco livre de arsênico em um evaporador multiefeito, até 32% de soda, para ser recirculada posteriormente à etapa de lixiviação, e também recuperar a água, a que se reutiliza nas operações de lavagem.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado

pelo fato de que a lavagem de sólidos embebidos em zincatos, que se precisa nas operações de separação sólido-líquido das etapas de lixiviação (a), cementação (c), adsorção e eletrodeposição (e), se efetua em uma ou mais etapas, preferencialmente em contracorrente ou em correntes cruzadas, usando entre 3 e 10 cargas sucessivas de soluções de lavagem, devendo ser as primeiras 2 a 5 cargas de uma solução de soda de 200 a 400 gpl de NaOH e as últimas de água, com volumes de carga de ordem de um a três volumes de torta a ser lavada; posteriormente, as águas de lavagem utilizadas são segregadas, de tal maneira que as mais diluídas se reutilizam em operações de lavagem, em um circuito fechado, e as de maior concentração se incorporam na solução de zincato, prévio à cementação, para logo ser concentradas no evaporador, recuperando-se desta forma tanto a água como a concentração do álcali da solução lixiviante.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução de zincato purificada proveniente das etapas (c) e (d), se submete a eletrodeposição em uma célula cilíndrica, do tipo EMEW, cujo desenho evita a geração de neblina alcalina e permite lavar os gases gerados antes de sua evacuação, obtendo-se uma polpa de zinco de granulometria fina, inferior a 100 micra, onde 50% das partículas é menor do que 40 micra, sendo separada e lavada em um separador sólido líquido, para logo ser seca, esfriada e envasilhada.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que é preciso filtrar, na operação de separação sólido-líquido da polpa de Zn proveniente da etapa (e), por meio de um filtro prensa para separar o zinco da solução de zincatos e obter uma torta de zinco, a qual é lavada *in situ*, em correntes cruzadas, com cargas sucessivas, primeiro de soda pura, entre 200 e 400 gpl de NaOH, para liberá-la do zincato, e logo de água para liberá-la da soda.

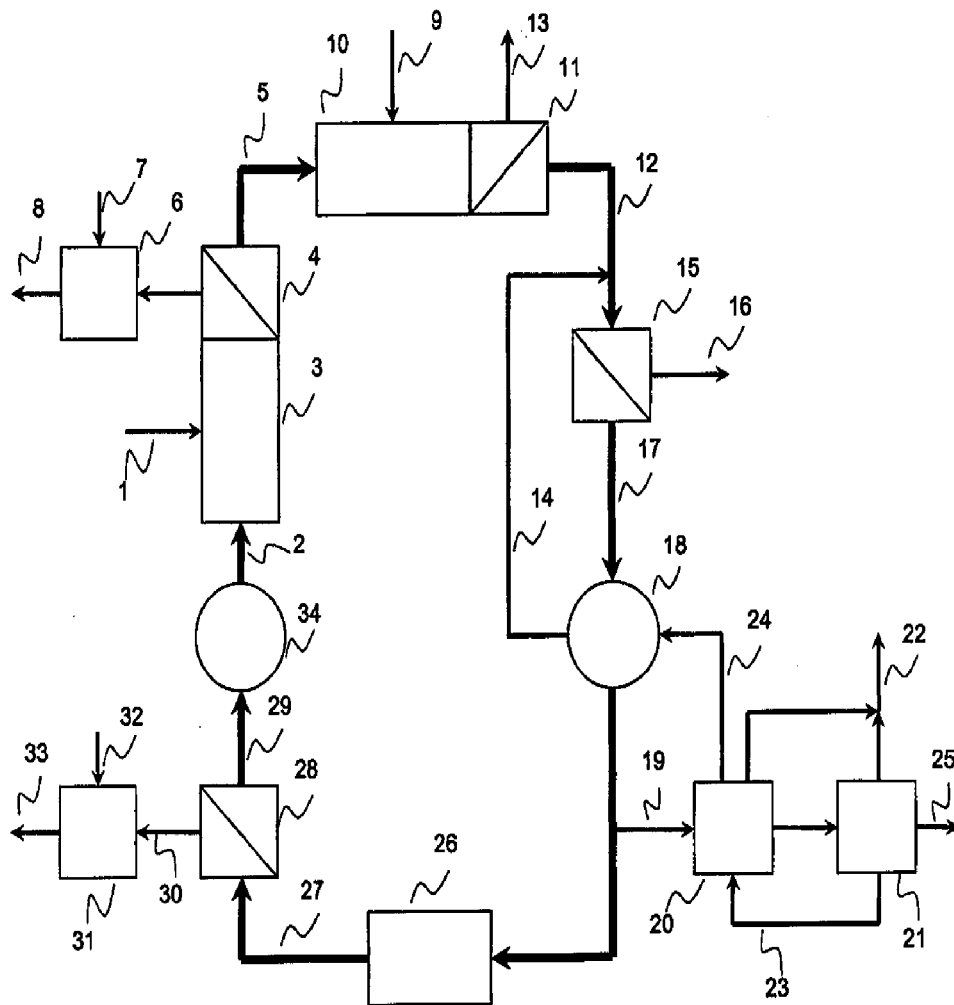


FIG 1

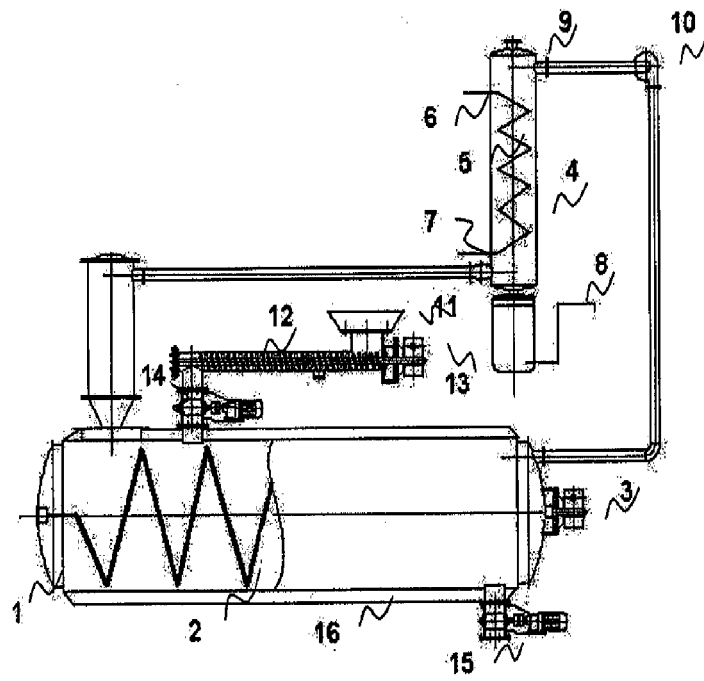


FIG 2

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO ELETROHIDROMETALÚRGICO EM MEIO ALCALINO PARA A EXTRAÇÃO DE ZINCO DE PÓ DE FORNO ELÉTRICO"**.

O processo objeto desta invenção produz pó de zinco de alta pureza e fina granulometria a partir do pó de forno elétrico (EAF dust) mediante as etapas convencionais de lixiviação alcalina, cementação e eletrodeposição, mas introduzindo melhoras, modificações e novas operações. Estas mudanças minimizam o consumo de água, evitam a geração de resíduos líquidos e minimizam a geração de emissões de gases e material particulado, reduzindo a contaminação ambiental a níveis inferiores aos exigidos pelas normativas, o que é imprescindível para a materialização do processo.

A fina granulometria do pó de zinco se logra com o uso de um equipamento de eletrodeposição não convencional, que, além disso, elimina a contaminação gasosa nesta operação. Também contribuem para este último, equipamentos e práticas operacionais especialmente introduzidas para o efeito, tanto no transporte e lixiviação do pó como na purificação da solução de zincato.

O consumo de água se minimiza efetuando todos os lavados de sólidos no processo, em etapas de contracorrente ou em correntes cruzadas, e recuperando e reciclando a água, o que, além disso, elimina a geração de resíduos líquidos ("planta seca").

Além disso, se introduz um procedimento para a inertização da ganga, que a valoriza como material de construção, e outro para a eliminação do arsênico das correntes líquidas, fazendo a operação mais segura.

Finalmente, levanta-se um equipamento e operação para o lavado e secado do pó de zinco.