



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0620785-5 B1

(22) Data do Depósito: 27/12/2006

(45) Data de Concessão: 01/12/2015
(RPI 2343)



(54) Título: MÉTODO PARA A RECUPERAÇÃO DE METAIS RAROS EM UM PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DE ZINCO

(51) Int.Cl.: C22B 19/20; C22B 3/44; C22B 58/00

(30) Prioridade Unionista: 29/12/2005 FI 20051334

(73) Titular(es): OUTOTEC OYJ

(72) Inventor(es): LAHTINEN, MARKO, RUONALA, MIKKO, SVENS, KURT, HULDÉN, STIG-GÖRAN, FUGLEBERG, SIGMUND

MÉTODO PARA A RECUPERAÇÃO DE METAIS RAROS EM UM PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DE ZINCO

CAMPO DA INVENÇÃO

5 Concentrados sulfíticos de zinco usualmente contêm também pequenas quantidades de metais raros tais como índio e gálio. Se o teor destes metais no material bruto é suficientemente alto, sua recuperação pode ser economicamente interessante. No método de acordo com a
10 invenção, a recuperação de índio e outros metais raros desejáveis ocorre em um processo de lixiviação de zinco, no qual pelo menos parte do concentrado sulfítico é lixiviado diretamente sem queima.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O método convencional para tratar um concentrado sulfítico de zinco é a queima do concentrado, na qual o concentrado sulfítico é queimado a óxido de zinco, e o ferro no concentrado forma principalmente ferrita de zinco.
20 O óxido de zinco se dissolve razoavelmente fácil, de tal forma que no primeiro estágio a calcina é submetida a lixiviação, a qual é chamada de lixiviação neutra. A ferrita de zinco permanece não dissolvida na lixívia neutra e de maneira a se recuperar este zinco da ferrita é
25 freqüência utilizado uma lixiviação com ácido forte. O resíduo de ferrita de zinco contém também o resíduo de ferro férrico precipitado na lixiviação neutra. O resíduo de ferro férrico por seu lado contém, em adição ao hidróxido férrico, hidróxido de alumínio e metais raros co-
30 precipitados, tais como gálio e índio. O resíduo de

ferrita pode também ser alimentado a um forno de Waelz, no qual o zinco é evaporado, e é então oxidado a óxido de zinco e alimentado de volta para o processo de lixiviação. O óxido de Waelz pode também ser tratado em uma etapa
5 separado do processo com o propósito de se recuperar os outros metais co-precipitados tais como índio.

Hoje em dia a tendência é cada mais na direção de processos nos quais pelo menos parte do concentrado sulfítico de zinco é alimentada na lixiviação sem queima.
10 Isto possibilita o tratamento de concentrados impuros e finamente granulados. Um processo de lixiviação direta para concentrados de sulfeto de zinco pode ser realizado tanto à pressão atmosférica quanto à pressão de processos de lixiviação. Entretanto, a lixiviação de sulfeto de
15 zinco requer uma concentração de ácido muito mais alta que a utilizada na lixiviação neutra de uma calcina, no entanto tendo em vista que a fabricação de zinco elementar quase sempre ocorrer de forma eletrolítica, o ácido gasto na eletrólise pode ser utilizado na lixiviação do concentrado.
20 A lixiviação de ferrita de zinco requer a mais alta concentração de zinco de todas. A lixiviação de concentrado de sulfeto pode ser combinada com um processo no qual a lixiviação das ferritas formadas na queima ocorre como uma lixívia ácida forte e, desta forma, a lixiviação
25 de ferritas é realizada em conexão com a lixiviação de concentrado. Neste caso, um processo de lixiviação em contra-corrente é utilizado, onde em adição a um estágio de lixiviação com ácido forte que possibilita a lixívia de ferrita de zinco, há também um estágio de lixiviação com
30 ácido fraco. Uma parte significativa da lixiviação de

concentrado ocorre por sua parte mesmo no estágio de lixiviação com ácido fraco. Estes tipos de métodos são descritos, por exemplo, nas patentes US 6.475.450, 5.858.315 e 6.340.450 e na publicação WO 2004/076698.

5 O concentrado de zinco pode conter metais raros tais como índio e gálio, que são desejáveis que se recuperasse. Um método possível para a implementação da recuperação destes metais é o processamento de lixiviados provenientes de lixiviação neutra em um forno de Waelz a óxido de Waelz
10 e a lixiviação deste óxido, pelo que os metais que permanecem no óxido são retornados para a solução e são posteriormente recuperados em uma extração líquido-líquido. Este tipo de recuperação de índio e gálio em conexão com um processo de lixiviação de óxido de Waelz é conhecido no
15 estado da técnica. Este processo é auxiliado pelo fato destes metais já terem enriquecido o óxido de Waelz, tendo em vista que são co-precipitados com o hidróxido férrico na lixiviação neutra. De acordo com o método, o óxido de zinco que contém um metal valioso é lixiviado por meio de
20 ácido sulfúrico, pelo que os metais e o zinco se dissolvem e o chumbo e a prata mais outros compostos inertes no óxido permanecem no resíduo. A solução é direcionada para a extração de índio, onde o índio é separado do zinco, e a solução de sulfato de zinco é direcionada para a etapa de
25 lixiviação neutra. Se o concentrado contém gálio, sua recuperação ocorre em princípio durante a recuperação do índio, pelo que índio e gálio são separados em suas próprias fases.

Quando a lixiviação de concentrado sem queima está ligada pelo menos parcialmente à recuperação de zinco a partir de concentrado de sulfeto, não existe qualquer método atualmente pelo qual índio e outros metais raros são recuperados do concentrado que na lixiviação direta e resultante solução. O maior problema com a recuperação destes metais é que a solução que sai da lixiviação direta que contém metais raros é, na prática, inadequada no que diz respeito à composição para os processos de recuperação convencionais destes metais.

O método de acordo com a invenção possibilita a recuperação de pelo menos um dos metais raros contidos no concentrado, tal como índio e gálio, em conexão com a lixiviação direta de concentrado de sulfeto de zinco.

15

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

As características principais da invenção se tornarão óbvias nas reivindicações anexas.

A invenção refere-se a um método para a recuperação de pelo menos um metal raro, tal como índio e/ou gálio, em conexão com a lixiviação de concentrado de sulfeto de zinco. A solução de sulfato de zinco gerada na lixiviação do concentrado, a qual conte, ferro e metais raros, é direcionada para um estágio de neutralização e precipitação, onde a solução é neutralizada para um pH de 2,5-3,5 para precipitar o ferro trivalente na solução e para co-precipitar pelo menos um metal raro com o ferro.

A quantidade de ferro trivalente na solução de sulfato de zinco é regulada para 5-10% da quantidade de ferro em solução, correspondendo à quantidade necessária

para precipitar pelo menos um metal raro daqueles a serem co-precipitados da solução.

Se necessário, a solução de sulfato de zinco é oxidada no estágio de neutralização e precipitação para
5 formar uma quantidade suficiente de ferro trivalente. A neutralização da solução é realizada com pelo menos um agente de neutralização ou mais de um agente de neutralização pertencentes ao seguinte grupo: óxido de Waelz, calcina, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio,
10 óxido de cálcio e amônia.

O precipitado de ferro e pelo menos um metal raro que se forma é direcionado para o estágio de lixiviação para lixiviar o metal raro e para se recuperar este por meio de extração. Como o teor de ferro férrico na solução é muito
15 alto para a etapa de extração, é preferível se reduzir algum do ferro férrico de volta para ferro divalente com alguma substância adequada que atua como agente redutor, o qual é pelo menos um do grupo: concentrado de sulfeto de zinco, sulfeto de hidrogênio e sulfeto de sódio.

20

LISTA DOS DESENHOS

O método de acordo com a invenção é mostrado no fluxograma 1 em anexo.

25

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a um método para a recuperação de pelo menos um metal raro em conexão com a lixiviação de concentrado de sulfeto de zinco. O metal raro mais comum em concentrados de sulfeto de zinco é o índio. O gálio se
30 comporta na lixiviação amplamente da mesma forma que o

índio, assim se estiver presente no concentrado, pode ser recuperado também, se desejado, ao mesmo tempo. O terceiro metal raro possível em um material bruto de zinco é o germânio, no entanto este se comporta parcialmente de forma diferente do gálio de do índio no processo de zinco devido a seu grau mais alto de oxidação e requer seu próprio tipo de processo.

Tal como mostrada a invenção no fluxograma 1 em anexo, apenas o índio entre os metais raros é apontado por questões de simplificação, no entanto o método refere-se também a outros metais raros tais como gálio. A etapa de lixiviação (2) de concentrado de sulfeto de zinco (1) em geral ocorre em uma concentração de ácido de 10-50 g/l de ácido sulfúrico. A solução de ácido sulfúrico é geralmente o ácido que foi utilizado na eletrólise, que é concentrado se necessário com ácido sulfúrico. Adicionalmente, é alimentado à solução gás contendo oxigênio, tal como ar, ar enriquecido com oxigênio ou oxigênio. Quando parte do concentrado é queimado, o resíduo de lixiviação contendo ferrita (3) que permaneceu não dissolvido no estágio de lixiviação neutra de calcina, pode ser também alimentado à etapa de lixiviação de concentrado, se não há qualquer estágio de lixiviação ácida separado para a lixiviação neutra do resíduo de lixiviação no processo de zinco. Uma outra alternativa é o resíduo de ferrita ser alimentado em um forno de Waelz. Estes estágios familiares, nos quais parte do concentrado é queimado e direcionado subsequente para uma etapa de lixiviação neutra, não são apresentados em detalhes no diagrama.

O estágio de lixiviação do concentrado de sulfeto (2) em geral consiste em vários reatores e no que diz respeito a um dito processo de lixiviação em contra-corrente, é preferível se regular este processo de forma que a
5 concentração de ácido seja mais alta no primeiro reator e diminua nos reatores seguintes. Se o resíduo da lixiviação de lixívia neutra for também alimentada no processo de lixiviação direta, é mais vantajoso se utilizar um processo de lixiviação em contra-corrente, o que inclui etapas de
10 lixiviação com ácido fraco e com ácido forte.

Os resultados da lixiviação de concentrado em uma solução de sulfato de zinco (4) e um sedimento do precipitado residual da lixiviação (5), o qual contém principalmente chumbo, prata e outros metais preciosos no
15 concentrado, bem como compostos de silício, algum gesso que pode ter precipitado e enxofre elementar. A solução de sulfato de zinco (4) inclui também o ferro e metais raros, tais como índio e gálio, dissolvidos do concentrado. O ferro está principalmente na forma divalente, mas as
20 condições de lixiviação são reguladas de tal forma que 5-10% do ferro é trivalente, isto é, na forma férrica, de tal forma sua quantidade corresponde à quantidade requerida na precipitação de pelo menos um metal raro da solução. Entretanto, de maneira a minimizar a quantidade de ferro
25 férrico em solução, porque este acompanha o índio e dificulta a produção de um produto de índio puro. É possível se regular a concentração de ferro férrico da solução já no estágio de lixiviação, no entanto se necessário um ajuste fino pode ser feito aumentando-se a
30 concentração de ferro férrico na etapa de neutralização com

oxidantes separados, tais como oxigênio, dióxido de manganês e permanganato de potássio.

A solução contendo sulfato de zinco (4) que sai da lixiviação de sulfeto de zinco é direcionada de acordo com a invenção para o estágio de neutralização e precipitação (6), no qual o ferro trivalente contido na solução é retirado por precipitação, pelo que os metais raros desejados são também co-precipitados com o ferro. A neutralização da solução é realizada com algum agente de neutralização apropriado. Se o processo inclui a queima do concentrado, a neutralização pode ser realizada com a calcina. Se o processo inclui redução de ferrita em um forno de Waelz, a utilização de óxido de Waelz para a neutralização é especialmente vantajosa, uma vez que não existem ferritas no óxido de Waelz e, por esta razão, não são geradas perdas de zinco. Se o processo não está conectado à queima do concentrado, é preferível se realizar a neutralização com algum tipo de agente de neutralização que se dissolva completamente. Estes são, por exemplo, hidróxido de sódio (NaOH) ou amônia (NH₃) e pelo menos parte da neutralização pode ser feita com óxido de cálcio ou hidróxido de cálcio.

O pH da solução é aumentado para a faixa de 2,5-3,5 pela neutralização, pelo que o ferro trivalente é precipitado, assim como o são o índio e os outros metais raros desejados. O pH deve ser regulado no estágio de neutralização e precipitação para a faixa correta, de tal forma que as impurezas do processo de índio, tais como ferro, não são precipitadas em larga escala com esse, e da mesma forma para o zinco. O propósito é que apenas o ferro

na forma trivalente precipite e o restante do ferro seja removido em uma etapa de precipitação de ferro separada. Se a quantidade de ferro trivalente na solução for insuficiente para a precipitação do índio e outros metais raros desejados, a solução pode ser oxidada a ferro na forma férrica. Oxidantes adequados são os oxidantes familiares mencionados acima, tais como oxigênio, dióxido de manganês e permanganato de potássio.

O estágio de neutralização e precipitação gera um depósito (7), o qual contém índio e outros metais raros do concentrado que co-precipitam com o ferro. O depósito obtido é tratado utilizando-se o estado da técnica, de tal forma que o depósito é lixiviado na etapa de lixiviação (8) utilizando-se uma solução contendo ácido sulfúrico. A solução pode ser uma solução de ácido sulfúrico ou ácido gasto da eletrólise. A solução (9) obtida, a qual inclui metais raros, ferro férrico e um pouco de zinco, é direcionada para extração líquido-líquido (10) para separar o índio de outros metais raros das impurezas. Se o teor de ferro férrico nesta solução for muito alto para uma operação econômica do estágio de extração, o ferro férrico pode ser reduzido de volta, por exemplo, com concentrado de zinco ou com um agente redutor adequado tal como sulfeto de hidrogênio ou sulfeto de sódio. A extração produz uma solução essencialmente livre de zinco, a partir da qual os metais raros são recuperados utilizando-se algum método conhecido em si, para se obter um produto de índio. O resíduo da lixiviação que precipita na etapa de lixiviação (8) contém algum chumbo e prata. Especialmente, se o agente de neutralização utilizado no estágio de

neutralização e precipitação (6) for óxido de Waelz, este contém chumbo, o qual precipita da solução.

A solução do estágio de neutralização e precipitação (6) é uma solução de sulfato de zinco contendo ferro (11), a partir da qual o ferro é precipitado em sua própria etapa de precipitação (12) de alguma forma apropriada, tipicamente como jarosita, goethita ou hematita, e a solução de sulfato de zinco obtida é direcionada para o estágio de lixiviação neutra. A solução de sulfato que sai da extração de índio, a qual contém zinco, é direcionada via lixiviação neutra e purificação da solução para a recuperação eletrolítica de zinco, tendo em vista que o teor de ferro é tão baixo que não necessita ser alimentada à etapa de remoção de ferro.

A invenção é descrita adicionalmente por meio do exemplo abaixo:

Exemplo 1

Os testes de recuperação de índio foram divididos em dois estágios: a precipitação de índio a partir de uma solução de sulfato de zinco produzida em testes de lixiviação de concentrado e o de lixiviação do depósito precipitado. O propósito do estágio de lixiviação é produzir uma solução ideal para a recuperação posterior de índio utilizando-se extração líquido-líquido. A execução do método se tornará óbvia a partir dos exemplos a seguir.

Precipitação de índio:

Um litro de uma solução de sulfato de zinco contendo índio foi aquecido para uma temperatura de 75°C em reator

de vidro sob agitação. O taxa de mistura no reator foi regulada de tal forma que os sólidos foram mantidos em movimento durante todo o teste. O pH da solução no início do teste foi de 1,3 e a concentração de ferro férrico foi de 2,3 g/l. Após isto, o pH foi aumentado para um valor de 3,0 por adição de óxido de Waelz (adição de 25,01 g), pelo que o índio e algumas impurezas (Al, Fé, Zn) iniciaram a precipitar. Continuou-se o teste por 6 horas mantendo-se o pH constante com pequenas adições de óxido de Waelz (uma
 5 adição total durante todo o teste de 26,30 g) e foram retiradas amostras da lama após 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, e 6 h.

As amostras foram filtradas e o teor de índio da solução foi analisado. Estes resultados e a composição
 15 inicial da solução são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição inicial da solução de teste e as concentrações de índio a diferentes tempo do teste de precipitação.

20

Tempo [h]	In [mg/l]	Al [mg/l]	Fe [mg/l]	Zn [mg/l]
0	83	543	36300	112000
0,5	14			
1	13			
2	9			
3	10			
4	8			
6	9			

Os resultados mostram que o índio precipita efetivamente e rapidamente mesmo nos primeiros momentos do teste. Ao final do teste, o peso total do depósito foi de 17,72 g. Foram removidos 0,47 g de depósito com as amostras
5 durante o teste.

No início do teste existiam 83 mg de índio na solução e cerca de 5 mg ao final do teste, em outras palavras, a percentagem de precipitação foi de cerca de 93%, levando-se em conta o índio removido com as amostras.

10 Lixiviação do depósito contendo índio:

O depósito precipitado no estágio anterior foi lixiviado com uma solução de ácido sulfúrico com o propósito de produzir uma solução de índio concentrada para a recuperação de índio por meio de extração líquido-
15 líquido. No teste de lixiviação do resíduo, 16,76 g de depósito contendo índio (concentração de In de 0,67%) proveniente do estágio de precipitação anterior foram misturados em uma solução diluída de ácido sulfúrico (0,5 l de solução, com pH de 1,0 e temperatura de 95°C) em um
20 reator com agitação.

A taxa de mistura no reator de vidro com agitação foi ajustada de tal forma que os sólidos permaneceram em movimento durante todo o teste. O teste foi mantido por 8 h aumentando-se a concentração de ácido para um valor de
25 cerca de 38 g/l no ponto de 2 h e mantendo-se então este valor constante pelas 3 horas seguintes. A concentração de ácido sulfúrico da lama foi aumentada novamente para um valor de 50 g/l no ponto de 5 h e mantida constante pelas 3 horas seguintes. Foram retiradas amostras de lama após 1
30 h, 2 h, 5 h e 8 h.

As amostras foram filtradas e a solução foi analisada quanto ao teor de índio e das impurezas principais. Estes resultados e a composição da solução nos diferentes tempos estão apresentados abaixo na Tabela 2. Após a lixiviação a massa do resíduo final foi de 10,63 g e a concentração de In de 0,13%. Com base na análise do depósito e sua massa, o rendimento da lixiviação de índio foi de cerca de 88%. Neste caso, a percentagem de rendimento de índio no processo total de recuperação de índio vem a ser em torno de 82%.

Tabela 2. Composição e concentrações de índio na solução de teste em diferentes pontos no teste de lixiviação.

Tempo [h]	In [mg/l]	Al [mg/l]	Fe [mg/l]	Zn [mg/l]
0	0	0	0	0
1	69	81	1870	1240
2	70	81	1930	1270
5	79	88	2140	1420
8	92	103	2600	1670

15

Os resultados mostram que uma grande parte do índio se dissolve durante as duas primeiras horas, quando o pH da solução é 1. Aumentando-se adicionalmente o teor de ácido aumenta-se a recuperação de índio ainda mais. Mostram também que a solução é concentrada consideravelmente em relação ao índio, quando em comparação com as concentrações de Al, Fe e Zn com as concentrações de índio na solução inicial do teste de precipitação e na solução final do teste de lixiviação.

20

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a recuperação de pelo menos um metal raro, tal como índio e/ou gálio, em conexão com lixiviação de concentrado de sulfato de zinco, **caracterizado** pelo fato da quantidade de ferro trivalente em uma solução de sulfato de zinco (4), gerada em conexão com a lixiviação de concentrado de sulfeto de zinco (2) e contendo ferro e metais raros, ser regulada para 5-10% da quantidade de ferro na solução, correspondendo à quantidade necessária para a precipitação de pelo menos um metal raro que deve ser co-precipitado da solução, a dita solução sendo direcionada para um estágio de neutralização e precipitação (6), no qual a solução é neutralizada para um pH na faixa de 2,5-3,5 de maneira a precipitar o ferro trivalente na solução e de maneira a co-precipitar pelo menos um metal raro com o ferro.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da solução ser oxidada no estágio de neutralização e precipitação (6) para se obter uma quantidade suficiente de ferro trivalente.

3. Método de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato da solução de sulfato de zinco (4) que sai da lixiviação de concentrado ser neutralizada com um ou mais agentes de neutralização escolhidos entre os seguintes: óxido de Waelz, calcina, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, óxido de cálcio e amônia.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 - 3 precedentes, **caracterizado** pelo fato do metal raro ser índio.

5 5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 - 4 precedentes, **caracterizado** pelo fato do depósito de ferro trivalente e pelo menos um metal raro formado ser direcionado para um estágio de lixiviação (8), lixiviação esta que é realizada por meio de uma solução
10 contendo ácido sulfúrico de maneira a se lixiviar o metal raro.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato do estágio de lixiviação (8) do
15 depósito de ferro trivalente e pelo menos um metal raro, parte do ferro trivalente ser reduzido a ferro divalente utilizando-se um agente redutor, o qual é pelo menos um dos seguintes: concentrado de sulfeto de zinco, sulfeto de hidrogênio e sulfeto de sódio.

20

7. Método de acordo com as reivindicações 4 ou 5, **caracterizado** pelo fato da solução obtida no estágio de lixiviação do precipitado de ferro trivalente e pelo menos um metal raro ser direcionada para extração (10) de maneira
25 a se recuperar pelo menos um metal raro.

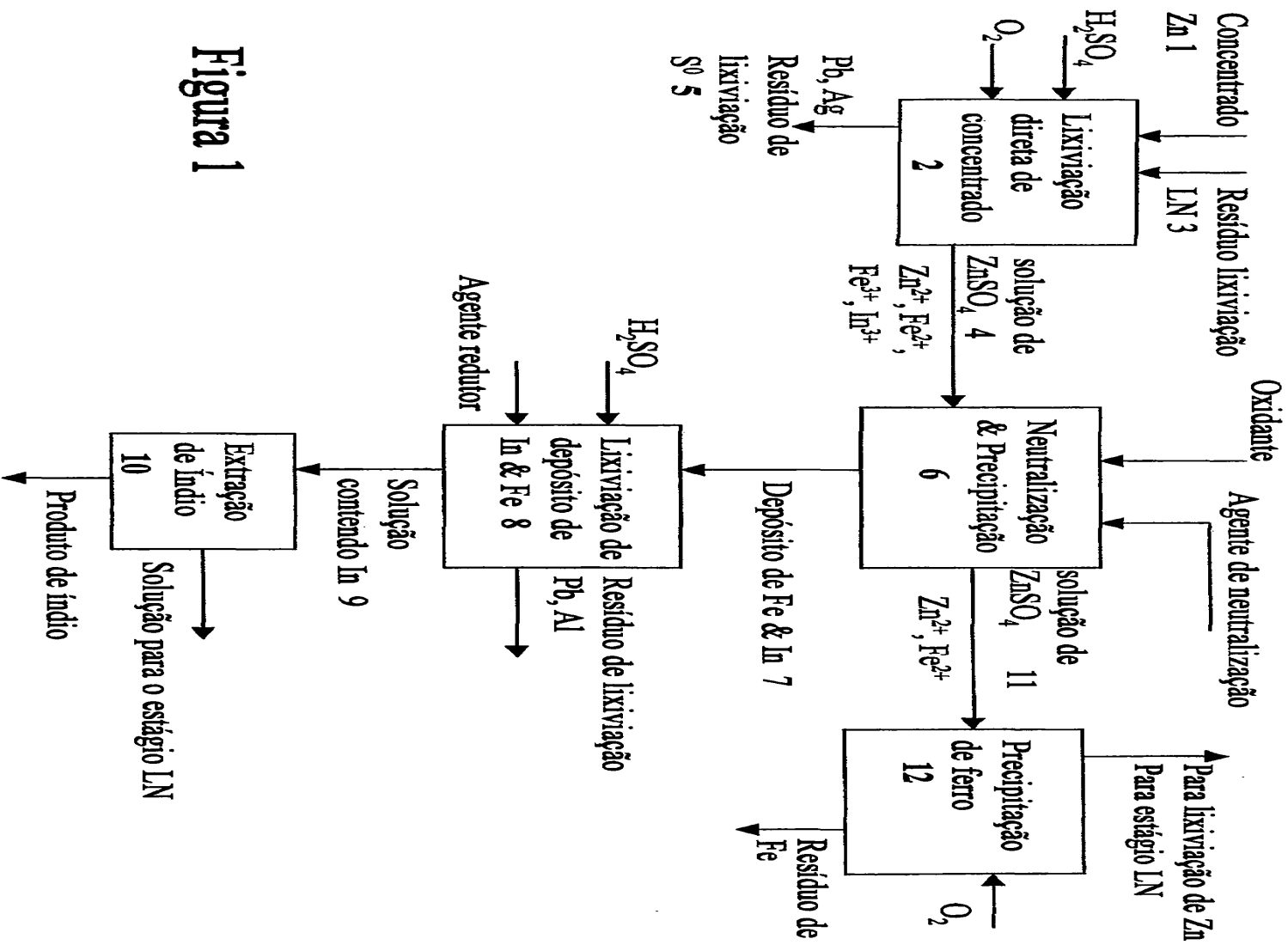


Figura 1

RESUMO**MÉTODO PARA A RECUPERAÇÃO DE METAIS RAROS EM UM PROCESSO DE
LIXIVIAÇÃO DE ZINCO**

5 A invenção refere-se a um processo de recuperação de metais raros em conexão com um processo de lixiviação de concentrado sulfíticos de zinco. Concentrados sulfíticos de zinco usualmente contêm também pequenas quantidades de metais raros tais como índio e gálio. Se o teor destes
10 metais no material bruto é suficientemente alto, sua recuperação pode ser economicamente interessante. No método de acordo com a invenção, a recuperação de índio e outros metais raros desejáveis ocorre em um processo de lixiviação de zinco, no qual pelo menos parte do
15 concentrado sulfítico é lixiviado diretamente sem queima.