



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

(21) **PI0801716-6 A2**

(22) Data de Depósito: 05/05/2008
(43) Data da Publicação: 01/02/2011
(RPI 2091)



* B R P I O 8 0 1 7 1 6 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*

C22B 5/02
C22B 7/00
C22B 11/02
C22B 23/02
C22B 34/00
C22B 15/00

(54) Título: **PROCESSO QUÍMICO PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS CONTIDOS EM RESÍDUO INDUSTRIAL SIDERÚRGICO**

(73) Titular(es): Mineração Tabiporã Ltda

(72) Inventor(es): José Roberto dos Santos

(57) Resumo: PROCESSO QUÍMICO PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS CONTIDOS EM RESÍDUO INDUSTRIAL SIDERÚRGICO. A presente invenção se refere a um processo químico para tratamento de resíduo industrial siderúrgico, denominado genericamente como "pó de aciaria", a fim de possibilitar a posterior recuperação de zinco, ferro e demais metais de interesse nele contidos. Os objetivos principais do processo são: (i) a abertura das redes cristalinas denominadas ferritas de zinco, formadas originalmente no pó de aciaria, com a produção simultânea de sulfatos solúveis em meio aquoso, e (ii) a destruição das possíveis cadeias orgânicas contendo cloro (dioxinas) sem a sua posterior regeneração. Genericamente, o processo pode ser resumido como a produção de sais ou sulfatos dos metais constituintes do pó de aciaria, utilizando ácido sulfúrico concentrado e reagentes ou catalisadores de reação por via seca, em pressão normal e temperaturas moderadas. Consiste em promover a reação direta de ácido sulfúrico concentrado com os elementos constituintes do pó de aciaria mantendo uma mistura homogênea sem a presença de água, e evitando que haja aglomeração das partículas através da adição de reagentes e ou catalisadores secundários, no caso específico o cloreto de potássio sólido moído.



RELATÓRIO DESCRITIVO
PROCESSO QUÍMICO PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS
CONTIDOS EM RESÍDUO INDUSTRIAL SIDERÚRGICO

Campo da Invenção

5 Esta invenção diz respeito ao processo químico para tratamento de resíduo industrial siderúrgico, notadamente os de fornos elétricos a arco (FEA), denominado “pó de aciaria”, a fim de possibilitar a posterior recuperação de zinco, ferro e demais metais de interesse nele contidos. Os objetivos principais do processo são: (i) a abertura das redes cristalinas denominadas
10 ferritas de zinco formadas originalmente no pó de aciaria, com a produção simultânea de sulfatos solúveis em meio aquoso; e (ii) a destruição das possíveis cadeias orgânicas contendo cloro, as chamadas dioxinas sem a sua posterior regeneração.

Genericamente, o processo pode ser resumido como a produção de sais ou
15 sulfatos dos metais constituintes do pó de aciaria, utilizando ácido sulfúrico concentrado e reagentes ou catalisadores de reação por via seca, em pressão normal e temperaturas moderadas. Consiste em promover a reação direta de ácido sulfúrico concentrado com os elementos constituintes do pó de aciaria mantendo uma mistura homogênea sem a presença de água, e evitando que
20 haja aglomeração das partículas através da adição de reagentes e catalisadores secundários, no caso específico, o cloreto de potássio sólido moído.

Histórico da Invenção

O zinco metálico sempre foi utilizado como revestimento para proteção de metais ferrosos contra corrosão, gerando o chamado “metal galvanizado”
25 substituindo, em muitos casos, o aço inoxidável em itens tais como chapas, telhas, parafusos e tubos. A grande maioria dos metais ferrosos ou ligas incluindo ferro comum, aço carbono, aço liga e ferro fundido, são reciclados inúmeras vezes, fechando um ciclo de recuperação do metal através do

reaproveitamento da sucata como fonte de matéria prima. Assim, todo zinco aplicado na galvanização de metais ferrosos segue o mesmo caminho. Porém, quando estas sucatas são recicladas, o zinco contido acaba sendo separado do ferro, pois com as altas temperaturas dos fornos siderúrgicos, e devido ao seu menor ponto de fusão em relação ao ferro, o zinco é volatilizado e arrastado com as demais poeiras do forno, sendo captado em filtros especiais eletrostáticos ou de mangas, transformando-se no conhecido resíduo denominado pó de aciaria. Como é gerado em siderúrgicas que fazem a reciclagem de sucata utilizando fornos elétricos denominados forno a arco elétrico, são também chamadas de poeiras de forno a arco elétrico.

Este resíduo contém valores médios percentuais da ordem de 20% para o zinco, aqui considerado na forma elementar (Zn), e 28% para o ferro, também considerado na forma elementar (Fe), combinados em uma estrutura química conhecida como “ferrita de zinco”, cuja fórmula é de óxidos combinados na forma $ZnO.Fe_2O_3$. Além destes, também se encontram em sua composição o chumbo (1,5%), o cromo (0,25%), o cádmio (0,05%) e o estanho (0,15%), além de outros elementos em menores teores, tais como enxofre, manganês, cobre, cálcio, magnésio e níquel, geralmente na forma de óxidos.

Adicionalmente, também se encontram no pó de aciaria quantidades significativas de flúor (F) e cloro (Cl), este último oriundo dos contaminantes plásticos que constituem a sucata e que tem grandes possibilidades de estar combinado em estruturas carbônicas denominadas dioxinas. Tais substâncias, somadas aos metais pesados chumbo, cromo e cádmio, classificam o pó de aciaria como “perigoso”, sendo obrigatória sua disposição em aterros controlados. Esta restrição traz custos elevados às siderúrgicas, que geram quantidades significativas de rejeitos por tonelada de aço produzida sem que haja soluções definitivas e ambientalmente corretas. Muitas tentativas de reaproveitamento têm sido apresentadas, porém poucas com viabilidade

econômica, visto que pelos métodos convencionais, o pó de aciaria apresenta várias barreiras técnicas para ser beneficiado. Atualmente, poucos processos vêm se consolidando de forma eficiente do ponto de vista econômico e técnico para reciclagem deste material. Um dos mais conhecidos e utilizados
5 atualmente é o processo Waelz. Porém, este processo demanda investimentos elevados, grande escala de produção, além de gerar grande quantidade de novos resíduos, sendo em alguns países considerado insustentável do ponto de vista da adequação ambiental.

O processo que se propõe neste documento leva a termo as condições
10 técnicas, econômicas e ambientais, não necessitando de grandes escalas de produção, reduzindo custos, valorizando passivos e minimizando impactos ao ambiente.

No atual estado da técnica hidrometalúrgica para extração de metais a partir de minérios e resíduos industriais, utilizam-se, via de regra, meios líquidos
15 ácidos ou alcalinos para dissolução dos óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos e sulfetos que contenham o metal de interesse. As aplicações tradicionais da hidrometalurgia incluem a produção de alumina, ouro, urânio, zinco, níquel, cobre, molibdênio, titânio e terras raras, dentre outros.

Na primeira etapa da hidrometalurgia, ajustam-se as propriedades físico-
20 químicas do sólido, tais como faixa granulométrica, composição, teor, natureza química e porosidade, para a etapa seguinte, a lixiviação. Esta consiste em um processo de extração de uma substância de um meio sólido por meio da sua dissolução em um líquido ácido ou alcalino que irá reagir quimicamente com os elementos presentes no minério ou resíduo, dando
25 origem a uma nova substância solúvel. A hidrometalurgia é bastante utilizada em vários campos da ciência, tais como a geologia, a metalurgia e a química. Sua preparação envolve operações clássicas de tratamento de minérios, tais como a cominuição ou moagem, classificação, concentração e a separação

sólido-líquido.

Após a preparação do minério, tem-se a etapa de lixiviação. Ambas constituem as etapas mais características do fluxograma hidrometalúrgico. A lixiviação efetua a dissolução seletiva de minerais contendo o metal ou metais de interesse, promovendo o contato do sólido formado pelo minério concentrado ou o resíduo industrial com uma fase aquosa contendo ácidos, freqüentemente os ácidos sulfúrico ou clorídrico, ou bases, como hidróxidos de amônio ou sódio, ou agentes complexantes, como o cianeto de sódio e o hidróxido de amônio, em condições variadas de pressão e temperatura, usualmente de 25°C a 95°C. Seguem-se a essa etapa, as operações de separação sólido-líquido, utilizando processos tais como ciclonagem, espessamento e filtração, cuja finalidade é a obtenção da fase aquosa ou licor que contém o metal de interesse. A eficiência desta etapa é determinante para a minimização das perdas de metal solúvel na polpa, que constituirá o rejeito, e de consumo de água nova no processo.

As características dos sólidos a serem descartados também serão determinantes nos custos de disposição do rejeito e no risco potencial de impactos ambientais. A etapa de tratamento do licor produzido na lixiviação visa à purificação da solução através da separação de elementos provenientes da dissolução do minério ou resíduo, e que podem afetar a etapa posterior de recuperação do metal, e à concentração da solução contendo o metal dissolvido até os níveis adequados à etapa seguinte de recuperação.

Eventualmente, esta etapa pode levar à obtenção de subprodutos.

O tratamento do licor envolve processos tais como: precipitação, adsorção em carvão ativado ou em resinas poliméricas de troca iônica e extração por solventes. É importante destacar que os processos utilizados nessa etapa podem ser aplicados ao tratamento de efluentes, visando à concentração e à remoção de contaminantes.

A última etapa do fluxograma hidrometalúrgico tem como objetivo a recuperação do metal. Este pode ser obtido na forma de sal ou hidróxido metálico, como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e CuSO_4 , através de processos de precipitação e cristalização, ou na forma metálica. No segundo caso, utilizam-se reações de
5 redução em fase aquosa, como a cementação, que é a redução via oxidação de um metal menos nobre, a redução por hidrogênio ou a eletro recuperação, que é o principal processo utilizado na produção de metais de elevada pureza diretamente de soluções aquosas. O processo envolve a aplicação de uma
10 diferença de potencial entre cátodos e ânodos imersos em solução aquosa e é usado na obtenção de cobre, zinco, níquel e ouro, dentre outros. Para metais de potencial redox muito negativo, como o alumínio, a eletro-recuperação é realizada em banho de sais fundidos.

Entretanto, algumas dificuldades são encontradas para a viabilização desse processo. Diversos minérios ou resíduos apresentam resistência significativa à
15 lixiviação, ou seja, não são atacados pelos ácidos ou bases mesmo quando expostos a altas temperaturas e elevadas concentrações de agentes lixiviantes. Para estes casos o estado da técnica atual sugere pré-tratamentos como: (i) a redução, que consiste no aquecimento de minérios ou resíduos em ambiente redutor com temperaturas acima de 1.000°C com carvão, coque ou produtos
20 contendo carbono, que servirão para seqüestro do oxigênio presente nos minérios, que se encontram em forma de óxidos; (ii) a ustulação, que se resume como o aquecimento de minérios contendo sulfetos a temperaturas acima de 600°C para oxidação de minérios sulfetados e liberação de dióxido de enxofre; (iii) a hidrometalurgia sob pressão, que é a oxidação sob pressão e
25 temperatura elevada, atingindo até 250°C ; e (iv) a bio-hidrometalurgia, que é a oxidação biológica de minérios refratários utilizando microrganismos.

Este trato adicional faz com que aumentem de forma significativa os custos com equipamentos e reagentes, trazendo, em alguns casos, a inviabilidade

técnica. Como o pó de aciaria é muito refratário ao ataque ácido e ao ataque alcalino, também se fazem necessários processos anteriores à lixiviação propriamente dita. O mais conhecido e mundialmente utilizado atualmente é o processo “Waelz”, que se dá em duas etapas distintas. A primeira etapa, ou
5 fase pirometalúrgica, é realizada em forno rotativo de chama direta. O pó de aciaria contendo ferro e zinco é previamente misturado e briquetado com coque ou carvão mineral e reduzido em temperaturas próximas dos 1.200°C. Ocorre então a destilação do zinco que é carregado pelos gases de exaustão e oxidado posteriormente, sendo captado em filtros eletrostáticos, dando origem
10 ao chamado “Oxiwaelz”. A segunda fase compreende a remoção do material filtrado, que segue para etapas de concentração e separação hidrometalúrgica até a obtenção do zinco metálico purificado em processo eletrolítico. Os demais metais formam uma massa ou escória que concentra principalmente ferro e os metais pesados, que seguem para aterros ou imobilização em
15 indústrias de cimento Portland. Este processo possui um índice de recuperação de zinco superior a 93%, porém só se aplica em larga escala devido aos custos elevados de implantação e produção e ao complexo número de etapas hidrometalúrgicas, com ressalvas para as possíveis dioxinas, removidas pela temperatura da fase pirometalúrgica, que podem ser
20 regeneradas no resfriamento, mantendo o problema original.

Os processos que apenas utilizam a hidrometalurgia para beneficiamento do pó de aciaria normalmente o fazem com lixiviação alcalina utilizando hidróxido de sódio ou amônia. Porém, a taxa de recuperação destes métodos é muito baixa, em alguns casos sendo inferior a 50%. Adicionalmente, há que
25 se considerar os efluentes líquidos gerados no processo, que terão necessariamente que passar por tratamentos antes de serem descartados.

No caso específico desta invenção, consegue-se a extração do zinco em porcentagens de até 98% e de cerca de 95% para o ferro, com redução de

massa média de 89% sobre a massa original. Além disto, todas as cadeias carbônicas ligadas ao cloro, e eventualmente ao flúor, também são quebradas pela reação enérgica que o ácido sulfúrico concentrado promove em temperaturas acima de 100°C, descaracterizando quimicamente as possíveis dioxinas, com o cloro e o flúor sendo recuperados e valorizados economicamente. Adicionalmente, os custos de investimento são muito reduzidos, podendo ser construídas unidades de reciclagem locais e de pequena escala.

Análise do estado da técnica

10 A patente US5538532 descreve um método para separação e recuperação de metais consistindo de ferro, cádmio, zinco e chumbo, a partir de material bruto compreendendo uma mistura de metais, abrangendo as etapas de (i) aquecimento do material bruto a uma temperatura suficiente para vaporizar substancialmente cádmio, zinco e chumbo e insuficiente para vaporizar
15 substancialmente o ferro; (ii) separação do pó secundário e vapores, produzidos durante a primeira etapa, da massa sinterizada residual, que compreende o ferro; (iii) adensamento do pó secundário em solução aquosa de carbonato amoniacal para dissolver zinco e cádmio; (iv) separação de um licor de lixívia de zinco/cádmio do chumbo substancialmente insolúvel
20 particulado por filtração; (v) tratamento do licor de lixívia de zinco/cádmio para recuperação do cádmio pela adição de zinco metálico ao lixiviado para produzir um cimento contendo cádmio; (vi) separação do cimento do licor de lixívia; e (vii) remoção da amônia do licor de lixívia para precipitar carbonato de zinco. O método trata de um processo não similar à presente invenção, pois
25 utiliza altas temperaturas e, em grande parte, princípios de pirometalurgia.

O documento US4614543 expõe um processo para o tratamento hidrometalúrgico de pós de plantas de aciaria contendo ferro finamente dividido, zinco, chumbo e outros metais similares de valor, assim como

cálcio, manganês, silício, magnésio, alumínio, cádmio, cobre e outros. O processo é conduzido pela formação de um adensamento aquoso do pó fino com uma lixívia mista compreendendo HCl e H₂SO₄, onde a concentração de íon sulfato apresenta excesso em relação à concentração do íon cloreto e em
5 excesso estequiométrico do requerido para sulfatar substancialmente todo chumbo e cálcio presente. A quantidade de íon cloreto presente como HCl deve ser suficiente para manter o pH entre 1 e 4. A lixívia é conduzida a uma temperatura variando da temperatura ambiente a uma temperatura abaixo do ponto de ebulição por um tempo ao menos suficiente para efetuar a dissolução
10 ao menos de zinco e outros metais de valor e formar um resíduo contendo óxido de ferro, sulfato de cálcio e sulfato de chumbo. O método trata de um processo caracterizado pelo uso de ácido sulfúrico e algumas operações hidrometalúrgicas pouco similar à presente invenção.

A Patente US4915730 se refere a um processo e aparato para a recuperação
15 de metais, tais como a prata, a partir de pó fino de fosfato. O processo inclui os passos de mistura de um sal de cloreto e o pó fino para produzir um material misturado, calcinando o material misturado em uma atmosfera de oxigênio para oxidar o carbono no material misturado produzindo um gás e para reagir o sal de cloreto com o metal no material misturado, produzindo
20 um sal metálico solúvel em água, dissolvendo o sal metálico em água para produzir uma solução, filtrando a solução para remover sólidos e precipitando metais da solução filtrada com o precipitado pronto para fusão convencional. A configuração preferencial do aparato inclui uma tremonha e um moinho para pó fino e uma tremonha e um moinho para sal, para alimentação do pó e
25 do sal a um secador de tubos, e um calcinador tubular para misturar e calcinar os materiais, além de uma câmara spray na saída da calcinação para separação de sólidos e gases, onde certa quantia de sólidos entra em suspensão. O aparato também inclui um filtro para remoção de sólidos não dissolvidos, um

alimentador de zinco para adicionar zinco para precipitar a prata dissolvida e um filtro para remover o precipitado zinco-prata, que está pronto para fundição. O método trata de um processo superficialmente similar, pois se dá em temperaturas substancialmente mais elevadas, utilizando fusão parcial e reagentes diferentes aos propostos nesta invenção.

O documento WO/1994/019501 trata de um processo para tratamento de pós de fornalha de arco elétrico, compreendendo uma mistura de óxidos de zinco, ferro e chumbo, que abrange os passos de (i) lixiviação do pó com uma mistura de lixiviação contendo cloreto férrico para produzir um adensado contendo um óxido de ferro hidratado; (ii) conversão do óxido de ferro hidratado a uma hematita filtrável por meio de tratamento térmico do adensado em temperatura e pressão elevadas. O tratamento térmico é preferencialmente procedido em temperaturas de no mínimo 140°C. O processo pode ainda compreender os passos de (i) dissolução do zinco presente no pó durante a dita lixiviação, com a dita solução de lixívia para prover uma solução de cloreto de zinco; e (ii) separação da solução por extração de solvente usando um extrator de solvatação. O método trata de um processo pouco similar, utilizando-se de meios hidrometalúrgicos, realizando suas operações em meio líquido e com reagentes distintos aos da presente invenção.

A patente US4355009 descreve um processo hidrometalúrgico para o tratamento separativo de pó fino metalúrgico contendo zinco e quantias significativas de chumbo, cloreto e ferro. O processo é especialmente adaptado para extração de sulfato de zinco a partir do pó branco de alto-forno, resultando na fundição de cobre secundário. De acordo com o processo, o pó fino é lixiviado em uma solução de ácido sulfúrico para uma dissolução substancialmente completa dos constituintes solúveis, notadamente o zinco, deixando um resíduo insolúvel consistindo principalmente de óxido de

chumbo. Na conclusão da lixiviação, o pH é seletivamente ajustado, correspondendo à extensão desejada de remoção subsequente de cloreto. A solução de lixívia aportada é tratada para a remoção de cloreto, onde a concentração de cloreto é substancial e seletivamente reduzida por precipitação de cloreto cuproso, com os íons cuprosos sendo providos pela redução regulada por pH de íons cúpricos. A solução de lixívia descloretada é tratada por cementação a pH regulado com zinco para remoção de cobre cúprico residual da etapa anterior, junto com outras impurezas de metais mais nobres que o zinco. O ferro é precipitado a partir da solução de lixívia acidificada de íons ferrosos solúveis em ácido, para o estado férrico relativamente insolúvel. Finalmente, a solução de lixívia purificada é sujeita à cristalização evaporativa para recuperar sulfato de zinco em grau comercial. O método trata de um processo pouco similar, destacando-se apenas pelo fato de também propor a formação de sais solúveis ou sulfatos, substancialmente diferente do que propõe a presente invenção.

O documento US5961691 descreve um processo para extrair e recuperar zinco ou derivados deste com elevada pureza de vários materiais e ou resíduos como pós de aciaria de cobre. O processo permite também a recuperação substancial ou completa de metais nobres, de outra maneira perdidos nos rejeitos. O método trata de um processo não similar à presente invenção.

O documento US3983218 descreve um processo usando pó de aciaria descartado no processo básico de manufatura de aço oxigenado, que tem determinados valores do ferro e zinco, como controle de absorção e de poluição do dióxido de enxofre para pó de aciaria de fornalhas industriais e de utilidade pública, cujos materiais, sob injeção seca contínua em uma zona da reação química de fornalhas industriais, que resulta na remoção seca do dióxido de enxofre. Os produtos da reação são limpos por um instrumento convencional da limpeza de gás.

O método trata, então, de um processo não similar à presente invenção.

A patente US4119455 trata de um método de recuperar pó de aciaria coletada como um subproduto em lama ou na forma seca a partir dos processos metalúrgicos para reciclagem. A umidade do pó de aciaria coletada é ajustada a um nível em que a poeira úmida (lama) obtém uma consistência plástica, tal que se extrude em aglomerados (geralmente índice de umidade de 8% a 16%). Se a poeira for coletada em um estado seco, a umidade é adicionada; se coletado em um estado úmido, o índice de umidade é ajustado pela adição de um material seco complementar. O cimento hidráulico é adicionado à mistura na escala de aproximadamente 4% a 15% em peso e a mistura é extrudada em aglomerados e então curada para ser carregada em fornalhas metalúrgicas. O método trata de um processo não similar à presente invenção.

Descrição detalhada da invenção

O processo de tratamento que viabiliza a recuperação dos metais contidos uma mistura lenta e homogênea do pó com ácido sulfúrico concentrado, a 98%, proporcionando uma reação química direta do ácido com o pó de aciaria, sem a presença de água e sem que haja aglomeração do material. É conhecido que os materiais finamente divididos, sob agitação e com adição progressiva de líquidos, tendem a se aglomerar formando pelotas ou grumos. Isto impossibilita a dissipação da temperatura e dos reagentes pela massa, impedindo as reações químicas em meio seco, motivo que justifica até o presente momento só terem se viabilizado processos de produção de sais através de hidrometalurgia. De acordo com a presente invenção, este problema é resolvido fazendo com que a mistura não adquira essa característica e possa ser realizada em meio seco, com temperaturas acima de 100° C. Para tanto, adiciona-se cloreto de potássio sólido moído a massa, que age como um condicionador multifuncional, participando diretamente das reações químicas e atuando como anti-aglutinante.

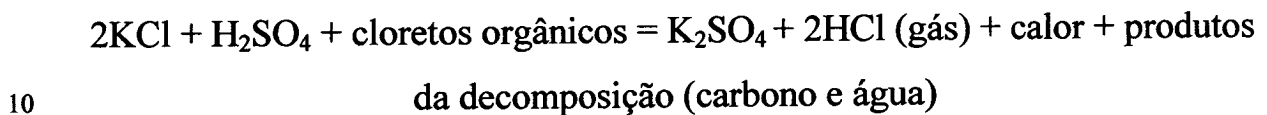
O pó de aciaria oriundo das indústrias siderúrgicas se apresenta geralmente em forma granulada ou parcialmente aglomerada para efeito de transporte e com umidade variando entre 5% e 8% em massa.

Em função disto, primeiramente faz-se necessário a secagem do pó de aciaria, por exemplo, em secador rotativo de chama indireta, com temperaturas variando entre 120°C a 180°C para remoção da umidade excedente, chegando a 2% em peso, para facilitar os processos subseqüentes. Em seguida, procede-se a moagem ou cominuição, por exemplo em moinhos de bolas, até atingir-se a faixa granulométrica média de 40µm. Feito isto, leva-se o pó de aciaria à homogeneização, que pode ser realizada em um misturador mecânico de pás invertidas, adicionando-se o cloreto de potássio seco e previamente moído com granulometria média de 50µm, em porcentagens variando entre 5% e 15% em massa. Inicia-se então o ciclo de aquecimento até atingir-se uma temperatura média de 120°C, ideal para início da adição de ácido sulfúrico concentrado. Um exemplo típico é realizar-se a mistura em um reator fechado com agitação central, provido de exaustão forçada e aquecimento lateral indireto.

Preparada a carga como descrito, procede-se lentamente a adição de ácido sulfúrico concentrado na forma de névoa. O ácido sulfúrico é tipicamente alimentado através de um bico dosador tipo venturi, provido de tubo adicional para injeção simultânea de ar comprimido para a formação da névoa, sendo as vazões controladas por bomba dosadora para o ácido sulfúrico, e válvulas pneumáticas para o ar comprimido. Imediatamente, iniciam-se as reações químicas do ácido sulfúrico concentrado com o pó de aciaria e com os reagentes utilizados (cloreto de potássio), liberando uma grande quantidade de energia na forma de calor que aquece toda a massa em reação. Com o aquecimento advindo das reações químicas exotérmicas, a temperatura se eleva a valores próximos de 150°C. Um pequeno aquecimento é feito apenas

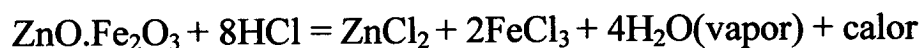
para manter a temperatura entre 150°C e 250°C, faixa de temperatura apropriada para as reações químicas de abertura do pó de aciaria e a formação dos sulfatos. O restante do ácido necessário é dosado para completar o processo de abertura e das reações químicas de sulfatação. As reações se dão
5 de forma cíclica segundo as equações genéricas que se seguem:

(i) Reação genérica dos cloretos da mistura, incluindo cloreto de potássio e os íons cloreto das cadeias orgânicas presentes no pó de aciaria com ácido sulfúrico concentrado formando cloreto de hidrogênio nascente.



Onde o cloreto de potássio e os íons cloreto presentes nas cadeias orgânicas do pó de aciaria reagem energeticamente com o ácido sulfúrico concentrado, formando sulfato de potássio e cloreto de hidrogênio nascente, destruindo os compostos contendo cloro. O cloreto de hidrogênio gerado reage
15 imediatamente com os componentes do pó de aciaria segundo as reações assim descritas:

(ii) Reação das ferritas de zinco com o cloreto de hidrogênio nascente:



Onde a ferrita de zinco reage com o cloreto de hidrogênio para formar cloreto
20 de zinco e cloreto de ferro.

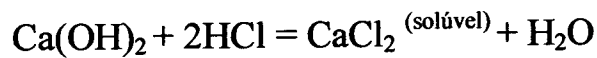
(iii) Reações dos cloretos de zinco e de ferro com ácido sulfúrico concentrado regenerando o cloreto de hidrogênio nascente.



Onde os cloretos de zinco e ferro reagem com ácido sulfúrico regenerando o
25 cloreto de hidrogênio que é retirado do sistema pela exaustão juntamente com o vapor de água.

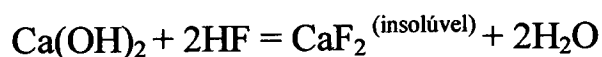
O produto final de todas as reações envolvidas é uma mistura de sulfatos da

maioria dos elementos presentes no pó de aciaria. Todo o cloreto de potássio também é transformado em sulfato. O cloreto de hidrogênio que vai sendo destilado sai do reator através dos gases de exaustão e é recuperado em torres de absorção por uma solução alcalina, preferencialmente de hidróxido de cálcio, obtendo-se como produto da absorção o cloreto de cálcio (CaCl_2), que pode ser comercializado. Segue-se a reação genérica de absorção do cloreto de hidrogênio em meio alcalino:



Onde o hidróxido de cálcio reage com o cloreto de hidrogênio formando cloreto de cálcio solúvel e água. Opcionalmente pode ser utilizado o hidróxido de potássio para se obter o cloreto de potássio, que irá novamente ser utilizado como reagente.

Para os íons fluoretos presentes no pó de aciaria o comportamento químico é similar aos dos íons cloretos, com formação do fluoreto hidrogênio (HF). Quando a absorção dos gases é feita com hidróxido de cálcio, há formação do fluoreto de cálcio, que é insolúvel, separando-se facilmente do cloreto de cálcio que tem alta solubilidade segundo a seguinte reação:



A maior parte dos sulfatos formados no processo é solúvel em água, exceção feita aos sulfatos de chumbo e de cálcio. Após o término das reações o material sulfatado é retirado do reator e transferido para um tanque com agitação central e repolpado com água na proporção de 300kg de material sulfatado para cada metro cúbico de água, sendo a polpa mantida sob agitação e aquecida entre 65°C e 70°C durante 60min, para extração total dos sulfatos solúveis. Em seguida, o resíduo insolúvel, normalmente sulfato de chumbo e de cálcio, sílica e carbono, é decantado e a solução dos sulfatos solúveis filtrada em filtros prensa.

O resíduo insolúvel também é filtrado em filtro prensa e lavado várias vezes para extração dos sais solúveis residuais da torta de filtração. A massa final desses resíduos insolúveis corresponde a cerca de 10% da massa inicial do pó de aciaria. Esta massa residual possui, essencialmente, os elementos não atacados pelo ácido sulfúrico e pelos sulfatos insolúveis, como o sulfato de chumbo, o sulfato de cálcio, carbono, ferro na forma de magnetita (F_3O_4), sílica, manganês etc. Este resíduo final segue para destinação final e ou co-processamento em cerâmica estrutural, sendo misturado na massa cerâmica em proporções que variam entre 10% e 20% em massa. Os elementos do resíduo se combinam com as estruturas cristalinas das argilas da cerâmica formadas em alta temperatura, encapsulando os metais pesados e evitando que sejam carregados para o ambiente, fechando o ciclo completo de reciclagem.

A solução de sulfatos, majoritariamente composta de zinco e ferro, é submetida a etapas de precipitação do ferro e outras impurezas. O ferro é precipitado em pH ácido entre 2,0 e 2,5 e obtido na forma de óxido hidratado, podendo ser aplicado como pigmento inorgânico. Os demais elementos solúveis como cromo, níquel, cobre e manganês, são precipitados seletivamente em pH entre 3,5 a 4,5, e se incorporam à massa do resíduo final, restando apenas uma solução com sulfato de zinco. O sulfato de zinco diluído e purificado segue então para as etapas de concentração e cristalização em evaporadores agitados com aquecimento a vapor direto. Feito isto o sulfato de zinco é secado, moído e segue para empacotamento, estocagem e comercialização.

Esta invenção não se limita às representações aqui comentadas ou ilustradas, devendo ser compreendida em seu amplo escopo. Muitas modificações e outras representações da invenção virão à mente daquele versado na técnica à qual essa invenção pertence, tendo o benefício do ensinamento apresentado nas descrições anteriores e desenhos anexos. Além disso, é para ser entendido

que a invenção não está limitada à forma específica revelada, e que modificações e outras formas são entendidas como inclusas dentro do escopo das reivindicações anexas. Embora termos específicos sejam empregados aqui, eles são usados somente de forma genérica e descritiva e não como

5 propósito de limitação.

REIVINDICAÇÕES**PROCESSO QUÍMICO PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS
CONTIDOS EM RESÍDUO INDUSTRIAL SIDERÚRGICO**

1. Processo de recuperação de metais contidos em pó de aciaria
5 **caracterizado por** promover uma mistura homogênea do pó de aciaria com ácido sulfúrico concentrado em meio seco, sem haver aglomeração das partículas.
2. Processo de recuperação de metais contidos em pó de aciaria, segundo a
10 reivindicação 1, **caracterizado por** utilizar cloreto de potássio sólido moído como reagente químico e anti-aglutinante.
3. Processo de recuperação de metais contidos em pó de aciaria, segundo a
reivindicação 1, **caracterizado pela** adição do ácido sulfúrico concentrado se dar lentamente e em forma de névoa, junto com ar comprimido.
- 15 4. Processo de recuperação de metais contidos em pó de aciaria, segundo a reivindicação 1, **caracterizado por** se desenvolver em pressão atmosférica normal.
5. Processo de recuperação de metais contidos em pó de aciaria, segundo a
20 reivindicação 1, **caracterizado por** se desenvolver em temperaturas entre 150°C e 250°C.
6. Processo de recuperação de metais contidos em pó de aciaria, segundo a
reivindicação 1, **caracterizado por** adicionalmente promover a recuperação do cloreto de hidrogênio resultante das reações por meio de sua absorção em hidróxido de cálcio.
- 25 7. Processo de recuperação de metais contidos em pó de aciaria, segundo a reivindicação 1, **caracterizado por** adicionalmente promover a recuperação do fluoreto de hidrogênio resultante das reações através de sua absorção em hidróxido de cálcio.

8. Processo de recuperação de metais contidos em pó de aciaria, segundo a reivindicação 1, **caracterizado por** promover a eliminação de compostos orgânicos contendo cloro.

RESUMO**PROCESSO QUÍMICO PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS
CONTIDOS EM RESÍDUO INDUSTRIAL SIDERÚRGICO**

A presente invenção se refere a um processo químico para tratamento de
5 resíduo industrial siderúrgico, denominado genericamente como “pó de
aciaria”, a fim de possibilitar a posterior recuperação de zinco, ferro e demais
metais de interesse nele contidos. Os objetivos principais do processo são: (i)
a abertura das redes cristalinas denominadas ferritas de zinco, formadas
originalmente no pó de aciaria, com a produção simultânea de sulfatos
10 solúveis em meio aquoso, e (ii) a destruição das possíveis cadeias orgânicas
contendo cloro (dioxinas) sem a sua posterior regeneração. Genericamente, o
processo pode ser resumido como a produção de sais ou sulfatos dos metais
constituintes do pó de aciaria, utilizando ácido sulfúrico concentrado e
reagentes ou catalisadores de reação por via seca, em pressão normal e
15 temperaturas moderadas. Consiste em promover a reação direta de ácido
sulfúrico concentrado com os elementos constituintes do pó de aciaria
mantendo uma mistura homogênea sem a presença de água, e evitando que
haja aglomeração das partículas através da adição de reagentes e ou
catalisadores secundários, no caso específico o cloreto de potássio sólido
20 moído.