

94679

RESUMO

"Processo para a recuperação de zinco, cobre e chumbo de materiais sulfuretados e/ou oxidados"

O presente invento está relacionado com um processo para a recuperação de zinco, cobre e chumbo de diferentes matérias primas por lixiviação com uma solução de cloreto de amônio concentrado, que irá gerar as aminas metálicas equivalentes. A separação do cobre e zinco da solução mãe é efectuada por extractantes ácidos orgânicos (catiônicos e/ou quelantes), que são neutralizados pelas aminas já existentes, regenerando a solução de cloreto de amônio original. O cobre e o zinco que passaram para as fases orgânicas respectivas, são reextraídos com o ácido sulfúrico produzido na electrólise do correspondente electrólito carregado. O chumbo é removido por cristalização como cloreto de chumbo.

Memória descritiva referente à patente de invenção do Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial e Consejo Superior de Investigaciones Cientificas para "Processo para a recuperação de zinco, cobre e chumbo de materiais sulfuretados e/ou oxidados"

Enquadramento geral da invenção

A maior parte da produção de zinco, cobre e chumbo provém do tratamento dos seus minerais na forma de sulfuretos (esfalerite, calcopirite e galena), os quais por vezes se encontram na natureza tão intimamente associados entre si e com a pirite que é difícil obter concentrados de suficiente pureza para o seu tratamento por métodos convencionais.

Existem também uma série de subprodutos, geralmente da indústria metalúrgica, nos quais aqueles elementos se encontram igualmente associados na forma de óxidos. Tal é o caso dos óxidos Waeltz obtidos no tratamento dos pós das acearias ou os que resultam do desempoeiramento dos gases das fundições de chumbo e cobre.

Normalmente o zinco é o elemento maioritário contido nestes materiais, os quais são usados como matéria prima em algumas fundições especialmente preparadas, embora sujeitos a fortes penalizações devido à presença de determinadas impurezas.

Uma solução no caso dos sulfuretos é a lixiviação directa mediante soluções de cloretos (de sódio, cúprico ou de ferro - ferroso ou férrico) sobre o que existe uma extensa bibliografia.

O presente invento utiliza como meio lixiviante soluções de cloreto de amónio, acerca de cujo emprego existe pelo contrário uma bibliografia muito reduzida e sendo a sua aplicação devida principalmente à solubilidade muito alta deste sal na água.

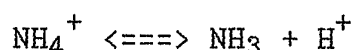
Breve descrição do invento

O presente invento descreve um processo para a recuperação de zinco e cobre, bem como de outros metais valiosos, a partir de diversas matérias primas, mediante uma lixiviação com uma solução de cloreto de amónio concentrada que dá lugar à formação das correspondentes aminas. A separação dos referidos metais da solução mãe é obtida através de extractantes orgânicos ácidos selectivos (extractantes catiónicos e/ou quelantes) os quais são neutralizados pela amina, regenerando a solução original de cloreto de amónio. O cobre e o zinco que passaram separadamente para a fase orgânica são reextraídos pelo electrólito esgotado gerado na electrólise correspondente.

O tratamento hidrometalúrgico é constituído por um conjunto de operações unitárias que podem ser reunidas em dois blocos operativos, os quais, quando ligados, formam um circuito fechado. No primeiro solubilizam-se na forma de aminas os valores metálicos de interesse contidos no material e, no segundo bloco, realiza-se o tratamento da solução, recuperando-se separadamente cada um dos metais dissolvidos e regenerando-se a solução lixiviante de forma a fechar o circuito.

Descrição detalhada do invento

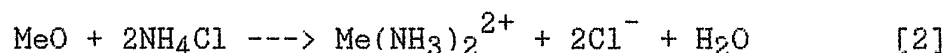
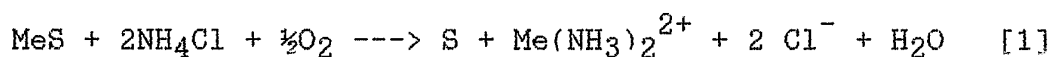
Neste processo, a utilização de soluções de cloreto de amónio apresenta simultaneamente dois benefícios, isto é, aproveita não só o efeito lixiviante do ião cloreto mas também a propriedade do ião amónio de gerar os protões necessários à lixiviação quer dos sulfuretos quer dos óxidos:



O amoniaco gerado deste modo forma iões complexos com a maior parte dos metais comuns (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ,

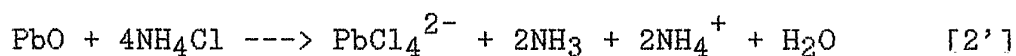
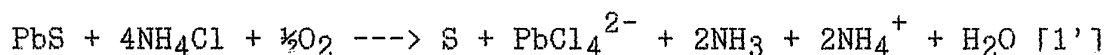
Ag⁺, ...) com excepção do chumbo, que só é complexado pelos iões cloreto.

Assim, durante a lixiviação das matérias primas a beneficiar, tem lugar reacções que se podem escrever, consoante se trate de um sulfureto ou de um óxido, de forma simplificada:



(Nota: Para simplificar a apresentação e ajustar a estequiometria escreveram-se as reacções como se apenas se formasse a diamina do catião metálico, quando na realidade se formam três tipos diferentes de espécies iónicas: $\text{Me}(\text{NH}_3)_n^{2-m}\text{Cl}_m$, $\text{Me}^{2-n}\text{Cl}_n$ e $\text{Me}(\text{NH}_3)_n^{2+}$).

Como o chumbo não forma amino complexos, a galena e o óxido de chumbo reagem de acordo com as seguintes reacções:



Quando o chumbo não é um elemento maioritário o amoníaco libertado é consumido por reacções secundárias geradoras de ácido (por exemplo a reacção [8] citada mais adiante).

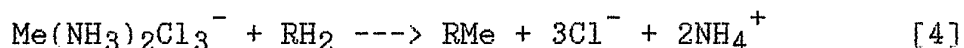
Após a etapa de lixiviação, onde são solubilizados os metais não ferrosos, utilizam-se operações convencionais de decantação/filtração, etc., sendo ainda utilizadas algumas operações específicas para a separação da prata e chumbo que, no entanto, só serão referidas mais adiante. O cobre e o zinco são removidos da solução aquosa por extracção com solventes, utilizando extractantes ácidos orgânicos, operação que aqui apresenta a particularidade de não necessitar de neutralização, já que, a mesma extracção se realiza com o amoníaco ligado ao metal.

Assim, no método convencional:



(RH₂, extractante orgânico ácido)

enquanto que no método proposto:

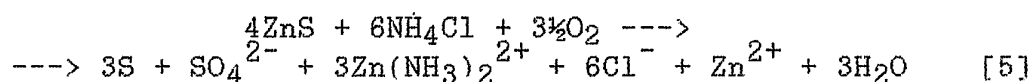


No método convencional é necessário adicionar um agente neutralizante externo, geralmente hidróxido de cálcio ou de amónio, para fornecer os iões OH^- , formando-se o correspondente sal com o ião cloreto, que terá de ser eliminado posteriormente.

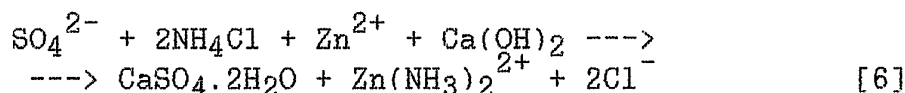
Neste processo o agente neutralizante é a própria amina do metal formada na etapa de lixiviação segundo as reacções [1] e/ou [2], sendo o cloreto de amónio regenerado durante a reacção de extracção [4] afim de poder ser reutilizado.

Outra vantagem significativa deste processo é a precipitação simultânea de todo o ferro solubilizado na operação de lixiviação, devido ao carácter neutro da solução, permanecendo deste modo no residuo insolúvel, o qual é constituído na sua maior parte por pirite não atacada nestas condições.

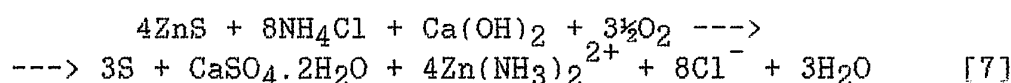
A lixiviação realizada em meio neutro levanta, no entanto, uma dificuldade, facilmente ultrapassável, que consiste na oxidação parcial do enxofre dos sulfuretos a sulfato (incluindo a pirite), reacção que decorre de modo distinto consoante a natureza do sulfureto. Para a esfalerite, por exemplo, tem lugar a seguinte equação:



Os iões sulfato, que não afectam negativamente nem a lixiviação nem a extracção, devem ser removidos nalgum ponto do circuito, afim de evitar a sua acumulação, o que pode ser facilmente conseguido mediante a adição de hidróxido de cálcio:

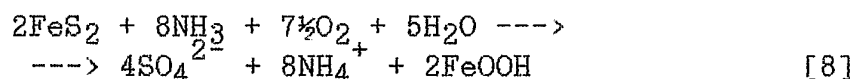


A reacção global para a esfalerite pode pois ser escrita do seguinte modo:



sendo a única diferença entre as reações [1] e [7], o facto de nesta última haver uma menor produção de enxofre elementar à custa da correspondente formação de gesso, o qual pode ser obtido como um produto puro facilmente comercializável.

Algo semelhante ocorre com a oxidação da pirite, que tem lugar em pequena proporção, de acordo com a reacção:



na qual o amoníaco consumido é de novo gerado aquando da precipitação dos sulfatos com cal, resultando assim um balanço global muito próximo do equilíbrio.

A concentração em ião cloreto da solução de lixiviação deve ser suficientemente elevada de modo a assegurar fundamentalmente a solubilidade do chumbo de acordo com o seu teor no produto tratado, densidade de polpa e temperatura utilizada. Na figura 1 representam-se as isotérmicas de solubilidade do cloreto de chumbo em diferentes soluções de cloreto de amónio.

Enquanto que no caso dos óxidos a solubilização dos valores metálicos pode ser efectuada numa única etapa a uma temperatura entre 50°C e 100°C e num tempo dependente da temperatura (é recomendável em geral 60-70°C com um tempo de retenção de 1 a 2 horas), no caso dos sulfuretos polimetálicos, para alcançar bons rendimentos de lixiviação com tempos de ataque de 1 a 2 horas, é aconselhável uma lixiviação em duas etapas em contracorrente. Na primeira etapa, obtém-se a solução rica em metais, enquanto que, na segunda etapa, que dará origem ao residuo esgotado, junta-se à solução de retorno o ácido suficiente para manter no final um pH inferior a 5.

Realizando a lixiviação nas condições adequadas, o ataque produz-se fundamentalmente sobre os sulfuretos não ferrosos, ficando a pirite na sua maior parte inatacada. Obtém-se assim, como resultado da lixiviação, uma solução na qual estão dissolvidos os metais não ferrosos a recuperar, e um residuo, em que juntamente com a pirite não atacada, se encontra uma parte importante do enxofre dos sulfuretos atacados, na forma de enxofre elementar.

Após uma separação sólido-liquido, a solução de lixiviação

carregada passa por uma série de etapas, sendo sucessivamente tratada para separar e recuperar cada um dos metais solubilizados. Nestas etapas, regenera-se simultaneamente a solução de cloreto de amônio, que fica novamente em condições de ser reutilizada na operação de lixiviação.

Devido ao efeito tampão, a lixiviação com cloreto de amônio permite a obtenção de soluções muito puras, uma vez que elementos como o Fe, As, Sb, etc., considerados impurezas indesejáveis, são eliminados no resíduo de lixiviação. Esta característica representa uma grande vantagem deste processo, devido à abundância usual destes elementos nas matérias primas a tratar.

O ferro, é a maior impureza nos concentrados de sulfuretos, apresentando-se como pirite, calcopirite ou como substituto isomórfico de átomos de zinco, (até 10%) na esfalerite. O ferro da calcopirite e da esfalerite é completamente solubilizado mas, ao nível de pH em que é efectuada a lixiviação, hidroliza-se e permanece no resíduo na sua maior parte na forma de óxido férrico hidratado e, em menor extensão, na forma de outras espécies, tais como a jarosite.

Nas figuras 2 e 3 representam-se as curvas isotérmicas correspondentes às solubilidades das aminas dos metais. A solubilidade das aminas de zinco e de cobre aumenta consideravelmente com a temperatura. No entanto, a solubilidade da diamina cúprica é baixa, mesmo à temperatura de 100°C, pelo que, no caso de materiais com um teor elevado de cobre, a solubilidade da sua diamina pode ser um factor limitativo da densidade de polpa a utilizar.

No entanto reduzindo os iões cúpricos a cuprosos é possível estabilizar a solução de lixiviação devido à elevada solubilidade das aminas cuprosas. Desta forma, evita-se a cristalização da diamina cúprica, que de outro modo se formaria ao baixar a temperatura durante o tratamento posterior da solução.

No caso dos sulfuretos polimetálicos, a lixiviação realiza-se com soluções possuindo uma concentração elevada de cloreto de amônio, de preferencia na gama de 5 a 7 moles por 1000 g de água. Como agente oxidante emprega-se o oxigênio e como catalizadores utilizam-se determinados iões metálicos que, como o cobre, apresentam valencia dupla. Dada a pequena quantidade de cobre necessária, o conteúdo deste elemento nos concentrados de

sulfuretos é suficiente para o efeito.

A lixiviação neutra realiza-se entre 80 e 150°C, e a uma pressão parcial de oxigénio compreendida entre 50 e 500 KPa (0.5 a 5 atm).

Se a solução produzida na etapa de lixiviação apresentar teores elevados de cobre é necessário proceder à sua estabilização, reduzindo a maior parte deste elemento à forma cuprosa. Esta operação é realizada com concentrado não solubilizado, na ausência de oxigénio, sendo este concentrado mantido em contacto com a solução durante um período de tempo adicional. No entanto, no caso do teor de sulfuretos de metais não ferrosos não ser suficiente para efectuar esta redução, adiciona-se a quantidade apropriada de concentrado, continuando a agitação durante 30 minutos a uma temperatura máxima de 100°C. A quantidade de minério a adicionar não é crítica uma vez que, não é necessário reduzir todo o cobre e, caso exista um excesso de minério, este será solubilizado na segunda etapa de lixiviação ácida.

A lixiviação ácida realiza-se em condições idênticas às da lixiviação neutra, com uma temperatura compreendida entre 80 e 150°C e com uma pressão parcial de oxigénio entre 50 e 500 KPa.

O tratamento da solução de lixiviação para a separação e recuperação de cada um dos metais solubilizados realiza-se numa série de etapas sucessivas através de operações convencionais tais como extracção com solventes, permuta iónica, cementação, precipitação ou cristalização. A ordem das etapas não é crítica, sendo possível alterar a sequência das operações, adaptando-a, em cada caso, à natureza, composição e teor em metais da matéria prima.

Este processo caracteriza-se pela produção de amoníaco durante a lixiviação, o qual pode ser utilizado nas etapas seguintes como agente neutralizante, permitindo o uso de métodos catiónicos de separação com os quais é produzida uma quantidade de ácido equivalente à de metal extraído. A neutralização deste ácido pelo amoníaco desloca por completo o equilíbrio da reacção no sentido da extracção do metal.

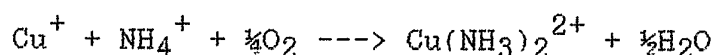
A remoção dos sulfatos, operação que deve preceder a etapa de extracção com solventes, faz-se por precipitação na forma

de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mediante a adição de cal (CaO), cloreto de cálcio (CaCl_2) ou a mistura de ambos, em função do balanço de amoníaco e cloreto que se produz no circuito. A utilização de cal permite compensar o défice de amoníaco que possa existir. Neste caso, os melhores resultados na precipitação conseguiram-se dissolvendo previamente a cal numa certa quantidade de solução recirculada. Com este fim utiliza-se uma parte da solução obtida na extracção do zinco, o que implica por sua vez uma diluição na concentração deste metal, diluição esta que produz efeitos vantajosos num duplo sentido: por um lado, evita a precipitação das diaminas de cobre e de zinco que se podem formar ao aumentar a concentração de amoníaco, e por outro, a solução de cloreto de chumbo não estará tão perto da saturação, já que neste caso a sua solubilidade aumenta ao diminuir a concentração de zinco para uma mesma concentração de cloreto de amónio.

A solução resultante é tratada em seguida numa série de circuitos de extracção e de reextracção com agentes extractantes catiónicos, podendo-se utilizar a extracção com solventes e/ou a permuta iónica. O número de circuitos a instalar depende do número de metais a separar por esta via, o que é em última análise consequência da matéria prima tratada.

Preferencialmente a extracção do zinco é realizada em primeiro lugar a uma temperatura entre 30 e 60°C, utilizando como extractante DEHPA (ácido di-2-etil-hexil-fosfórico) dissolvido em querosene e empregando TBP como diluente; embora o DEHPA seja o reagente mais aconselhável, nalguns casos poderá substituir-se por ácidos orgânicos tais como o Versático, caso a economia do processo o aconselhe.

Após a extracção do zinco e antes da etapa de extracção do cobre, a solução é oxidada para converter os iões cuprosos em cúpricos. Nesta oxidação, que pode ser efectuada com oxigénio ou com ar, é gerado amoníaco:



A extracção do cobre pode ser realizada utilizando produtos comerciais tais como o LIX 65N ou o LIX 622 ou outras oximas, bem como derivados da 8-hidroxiquinoleína (oxinas). Todos estes compostos apresentam uma grande selectividade em relação ao cobre em meio ácido, donde, mesmo que a relação molar NH_3/Cu na solução seja inferior a 2, a extracção tem lugar sem problemas. O facto

de o refinado poder, por este motivo, apresentar uma certa acidez residual é até conveniente, uma vez que a solução de retorno utilizada na etapa de lixiviação ácida necessita desta acidez.

Devido à necessidade de arrefecer a solução desde os 100°C, temperatura a que tem lugar a lixiviação neutra, até cerca de 50°C para a realização da extracção com solventes, a cristalização do cloreto de chumbo poderá ocorrer antes da remoção dos sulfatos caso o teor de chumbo seja relativamente elevado. Efectuando o arrefecimento em evaporadores cristalizadores pode-se ao mesmo tempo separar o chumbo na forma de $PbCl_2$ e ajustar o balanço de água do circuito.

Exemplo nº 1

Utilizou-se como material inicial uma amostra de 1000 g de um concentrado global com a seguinte composição:

Zn -	33.0 %	Cu -	3.4 %
Pb -	7.8 %	Fe -	17.1 %
S -	34.6 %	As -	0.29 %
Sb -	0.32%	Ag -	0.0176%

Os constituintes mineralógicos eram a pirite, a calcopirite, a esfalerite e a galena. Uma fracção importante desta amostra estava oxidada na forma de sulfato e 80% da amostra tinha uma granulometria inferior a 20 μm .

A amostra foi lixiviada a 115°C num reactor agitado com 15.0 Kg de uma solução cuja composição é representada na coluna (1) do Quadro I. A duração da lixiviação e a pressão parcial de oxigénio foram respectivamente 1 h e 0.1 MPa. O reactor foi em seguida despressurizado e a polpa mantida em agitação durante mais 10 minutos. Suspendeu-se então a agitação deixando-se decantar o residuo. A solução foi separada por vácuo pesando 14.7 Kg (a composição é mostrada na coluna (2) do Quadro I).

O reactor, contendo 1.5 Kg de polpa húmida proveniente de uma lixiviação prévia, foi carregado com 13.6 Kg de uma solução com uma composição representada na coluna (3) do Quadro I. A polpa foi aquecida até 115°C, efectuando-se a lixiviação durante 1 hora a uma pressão parcial de oxigénio de 0.1 MPa. A acidez da solução (3) depende principalmente da quantidade de sulfuretos não lixiviados resultantes da primeira etapa. O ácido a ser

adicionado foi calculado no pressuposto de que no fim da lixiviação a acidez não seria inferior a 0.1 g/l (expressa em H₂SO₄). Após a lixiviação ácida a polpa foi filtrada e lavada com 0.5 Kg de água. O peso da solução filtrada mais a água de lavagem foi de 14.4 Kg. A composição desta solução era idêntica à apresentada na coluna (1) do Quadro I.

QUADRO I - Soluções do Exemplo 1

	(1)	(2)	(3)	(4)
Solução, Kg	15.00	14.68	13.62	14.40
Água, Kg	10.67	10.00	9.60	9.57
Composição (g/1000 g H ₂ O)				
SO ₄ =	55.6	80.2	59.2	50.2
Cl-	212.1	212.7	219.0	219.6
NH ₄ ⁺	120.5	113.6	128.9	106.1
NH ₃	-	6.8	-	17.7
Zn ²⁺	10.9	37.2	5.0	38.9
Cu total*	1.6	4.2	1.0	4.4
Pb ²⁺	5.3	12.3	4.7	4.8
Ca ²⁺	1.0	0.9	1.0	1.0
Acidez **	0.1	-	10.9	-

Como resultado desta dupla operação de lixiviação obteve-se um bolo húmido com 800 g (550 g de peso seco) apresentando a seguinte composição:

Zn -	1.50 %	Cu	-	0.19 %
Pb -	0.45 %	S(elementar)	-	30.0 %
Fe -	31.0 %	S(total)	-	50.0 %
As -	0.53 %	Sb	-	0.58 %
Ag -	0.001 %			

A solução rica (coluna (2)) foi concentrada até um total de 13.8 Kg por evaporação de 890 g de água sendo em seguida arrefecida até 50°C, formando-se 104 g de cristais de cloreto de chumbo que foram removidos.

O licor resultante foi contactado com leite de cal contendo 185 g de CaO e 0.5 g de ácido cítrico para a precipitação dos sulfatos, separando-se o gesso por filtração e adicionando-se a água de lavagem à solução clarificada. A solução de saída pesava 14.4 g apresentando a composição representada na coluna (4) do Quadro I.

Exemplo nº 2

Uma amostra de 80 ml (89.9 g) da solução caracterizada na coluna (4) do Quadro I (Exemplo 1) foi introduzida num reactor de 300ml de capacidade com camisa de água, e controlou-se a temperatura termostaticamente a $50 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Adicionaram-se igualmente 120 ml de uma solução orgânica constituída por DEHPA (20%), TBP (5%) e querosene 200/260 (75%).

Esta mistura foi fortemente agitada durante 2 minutos em atmosfera de azoto deixando-se decantar para separação das fases. No Quadro II representam-se as composições de equilíbrio da fase aquosa (coluna (1)) e da fase orgânica (coluna (2)). A solução aquosa resultante é utilizada para a recuperação do cobre tal como se indica no Exemplo 3 a seguir apresentado.

Como se pode ver na coluna (2) do Quadro II, a fase orgânica contém importantes quantidades de Cu^{2+} e de Ca^{2+} . Afim de evitar contaminações na solução de sulfato de zinco obtida na etapa de reextracção, a fase orgânica carregada é previamente contactada com 25 ml de uma solução de cloreto de zinco (46.3 g/l de Zn^{2+}) a pH 2.5. Consequentemente a fase orgânica fica mais enriquecida em zinco, enquanto que as impurezas de cobre, chumbo e cálcio são praticamente removidas, como se mostra na coluna (3) do Quadro II.

QUADRO II - Soluções do Exemplo 2

	(1)	(2)	(3)
	g/Kg H ₂ O	g/l de sol. org.	
SO ₄ ⁼	50.2	-	-
Cl ⁻	219.4	-	-
NH ₄ ⁺	124.8	-	-
NH ₃	-	-	-
Zn ²⁺	4.6	16.2	18.0
Cu ²⁺	0.7	0.15	0.009
Cu ⁺	3.4	-	-
Pb ²⁺	4.7	0.009	0.003
Ca ²⁺	0.3	0.32	0.020
pH	3.9	-	-

Exemplo nº 3

A solução correspondente à coluna (1) do Quadro II (Exemplo 2) foi oxidada com oxigênio a 50°C. O tempo de oxidação depende da pressão parcial de oxigênio e do grau de oxidação esperado. Os resultados da oxidação do cobre cuproso a cúprico usando quer oxigênio quer ar são representados no Quadro III.

QUADRO III - Efeito da pressão parcial de oxigênio

Tempo	Ar		Oxigênio	
	Cu+	Cu2+	Cu+	Cu2+
0	3.98	0.56	3.70	0.74
2	-	-	1.50	2.93
5	2.72	1.72	0.38	4.08
10	1.55	2.84	0.13	4.37
15	0.95	3.49	0.06	4.50
25	0.46	4.08	0.05	4.50
45	0.24	4.18	-	-

Após a oxidação desta solução foi introduzida uma amostra de 50 ml (54.75 g) num reactor termostaticamente controlado a $50 \pm 0.5^\circ\text{C}$, adicionando-se igualmente uma amostra de uma solução orgânica de LIX 65N a 20% em querosene 200/260. Esta mistura foi agitada durante 5 minutos e decantada em seguida para separação das fases. A composição das fases aquosa e orgânica é representada respectivamente nas colunas (1) e (2) do Quadro IV. A composição do refinado é idêntica à da solução inicial do Exemplo 1 (coluna (3) do Quadro I). Isto mostra que a solução de lixiviação pode ser completamente regenerada com um mínimo de correcções.

QUADRO IV - Soluções do Exemplo 3

	1	2
	g/Kg de água	g/l de sol org.
SO ₄ ²⁻	49.8	-
Cl ⁻	219.0	-
NH ₄ ⁺	125.0	-
Zn ²⁺	4.6	-
Cu ²⁺	0.1	3.0
Pb ²⁺	4.7	-
Ca ²⁺	0.3	-
Acidez *	2.8	-

Exemplo nº 4

Uma amostra de 500 g de um óxido de zinco impuro obtido por ustulação volatilizante (processo Waeltz) de resíduos industriais ricos em zinco com a seguinte composição:

Zn - 52.0 %	Cu - 0.58 %
Pb - 11.3 %	Fe - 3.7 %
Cl - 3.6 %	

foi lixiviada com 11 Kg de uma solução com composição dada na coluna (1) do Quadro V. A polpa foi agitada num reactor a 60°C à pressão atmosférica durante 1 hora sendo depois filtrada. Após lavagem e secagem, o resíduo final pesava 83 g e apresentava a seguinte composição:

Zn - 21.0 %	Cu - 0.9 %
Pb - 5.7 %	Fe - 22.4 %
Cl - 0.5 %	

A quantidade bem como a composição da solução resultante são representadas na coluna (2) do Quadro V.

Quadro V - Soluções do Exemplo 4

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Solução, Kg	11.00	11.41	11.39	-	-
Água, Kg	8.33	8.40	8.40	-	-
Composição	g/1000 g H ₂ O				g/l O
Cl ⁻	211.7	212.0	212.0	212.0	-
NH ₄ ⁺	107.8	90.6	90.6	106.4	-
NH ₃	-	15.0	15.0	pH=4.1	-
Zn ²⁺	-	29.0	30.9	2.5	15.0
Cu ²⁺	-	0.28	0.015	0.006	0.005
Pb ²⁺	-	6.1	1.2	1.2	-
Ca ²⁺	-	0.08	0.080	0.040	0.030
Mg ²⁺	-	0.027	0.027	0.012	0.010

A 60°C e com uma agitação lenta, adicionaram-se a esta solução 17 g de cobre em pó, removendo-se após 30 minutos um cimento com a seguinte composição:

Zn - 4 %
Pb - 90 %
Cu - 5 %

Na coluna (3) do Quadro V estão representados o peso e a composição da solução já cementada.

Após cementação, adicionaram-se 100 ml (108.8 g) da solução a um reactor controlado termostaticamente a 50°C ± 0.5°C.

juntamente com 147 ml de uma solução orgânica com a composição seguinte:

DEHPA	-	20 %
Isodecanol	-	8 %
Querosene 200/260	-	72 %

Esta mistura foi agitada durante 2 minutos obtendo-se após decantação duas fases separadas. As composições das soluções orgânica e aquosa estão representadas no Quadro V, respectivamente nas colunas (4) e (5).

Reivindicações

1ª - Processo hidrometalúrgico para a recuperação de metais não ferrosos tais como zinco, cobre e chumbo a partir de materiais sulfuretados e oxidados que os contêm, caracterizado por uma lixiviação dos ditos materiais com uma solução concentrada de cloreto de amônio quente que permite formar as correspondentes aminas dos metais a recuperar, com excepção do chumbo, de forma que, após uma purificação por meios convencionais, arrefecimento da solução e separação do cloreto de chumbo por cristalização, é possível extrair o zinco e o cobre por extracção com solventes orgânicos ácidos que neutralizam as aminas, regenerando-se o cloreto de amônio.

2ª - Processo segundo a reivindicação 1, caracterizado pelo material a tratar poder ser um concentrado de sulfuretos metálicos (misturas de espécies minerais, tais como a esfalerite, calcopirite, galena, pirite, etc.), realizando-se a lixiviação em presença de oxigênio e sais de cobre (II).

3ª - Processo segundo a reivindicação 1, caracterizado pelo material a tratar poder ser uma mistura de óxidos de zinco, cobre, chumbo, etc., mesmo que se encontre impurificado pela presença de cloretos.

4ª - Processo segundo a reivindicação 1, caracterizado pela concentração de cloreto de amônio na solução lixiviante estar compreendida entre 3 e 9 moles por Kg de água, preferivelmente 6 moles por Kg de água.

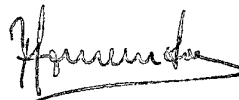
5ª - Processo segundo as reivindicações 1 e 2, caracterizado pela lixiviação se realizar preferivelmente a uma temperatura entre 80

e 150°C, com uma sobrepressão de oxigénio entre 50 e 500 KPa (aproximadamente 0.5 e 5 atm), em duas etapas em contracorrente, uma neutra, que dá lugar à solução carregada de metais e uma ácida, para esgotar o concentrado em metais não ferrosos.

6a - Processo segundo as reivindicações 1 e 3, caracterizado pela lixiviação se realizar entre 50 e 100°C.

7a - Processo segundo a reivindicação 1, caracterizado pela possibilidade de utilização, sem adicionar neutralizantes, de ácidos orgânicos tal como o di-2 etilhexilfosfórico, para a extracção do zinco, e de oximas e oxinas para a extracção do cobre.

Lisboa, 10 de Julho de 1990

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Fernando', with a long horizontal stroke extending to the right.

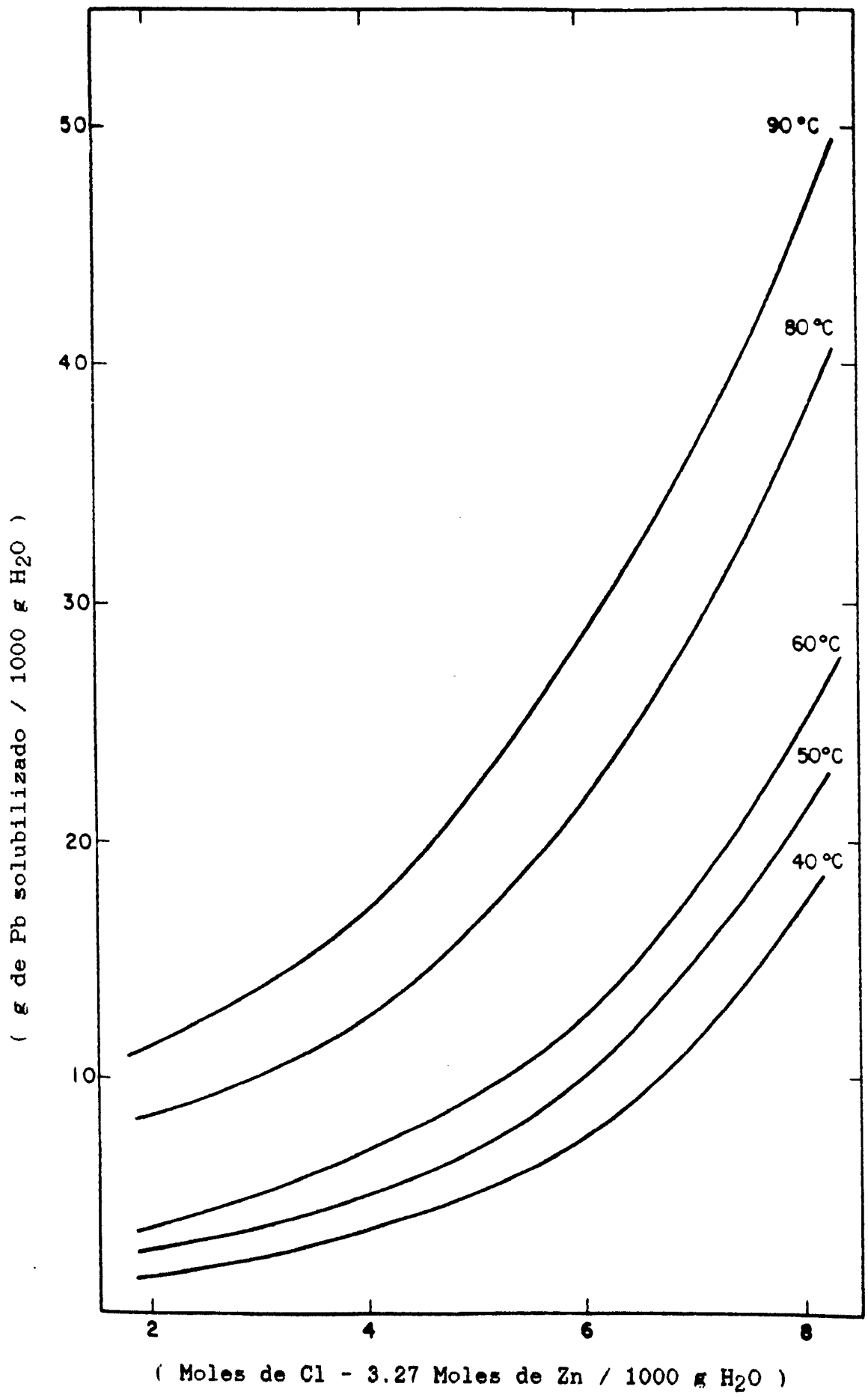


FIGURA 1

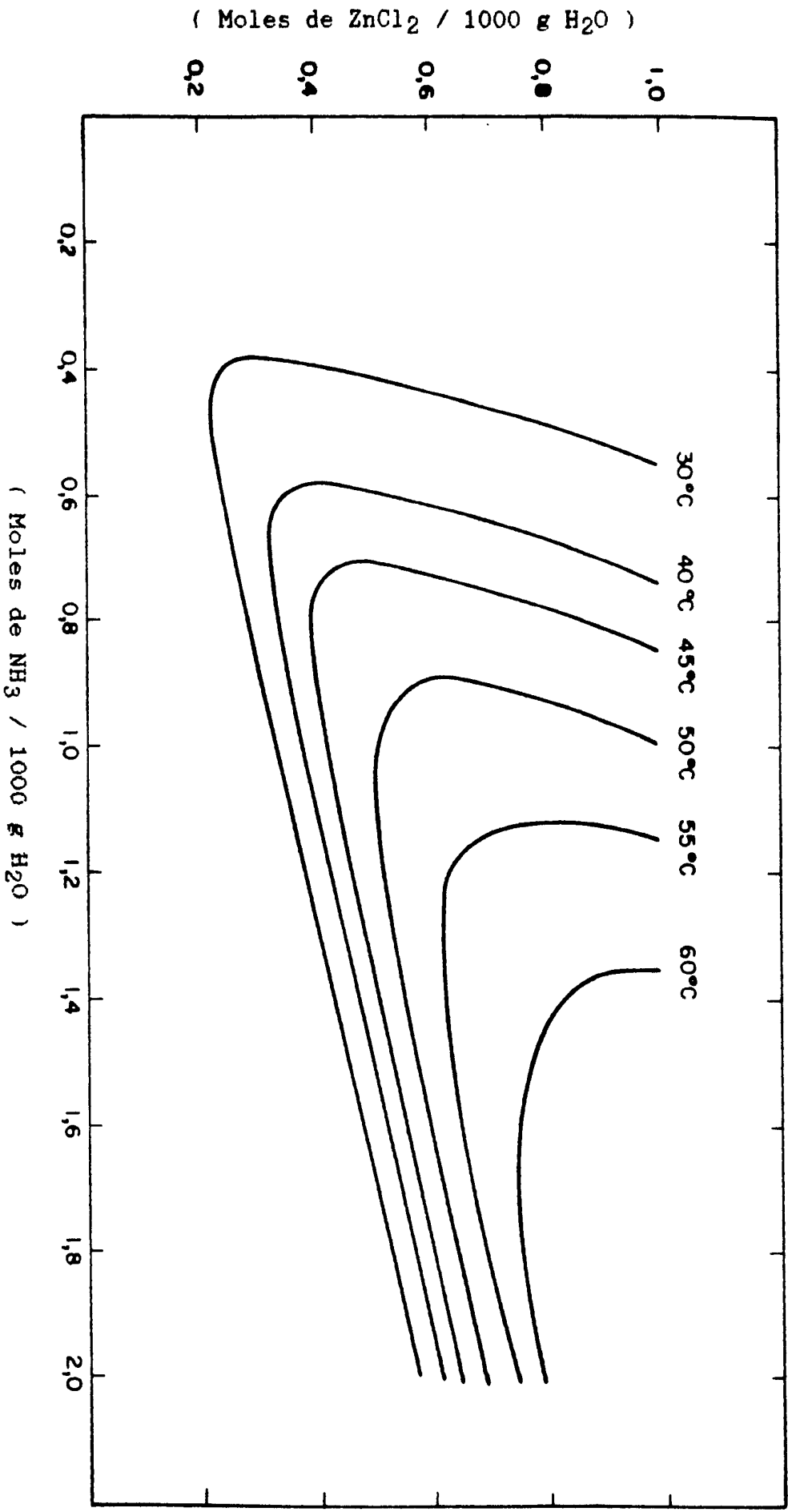


FIGURA 2

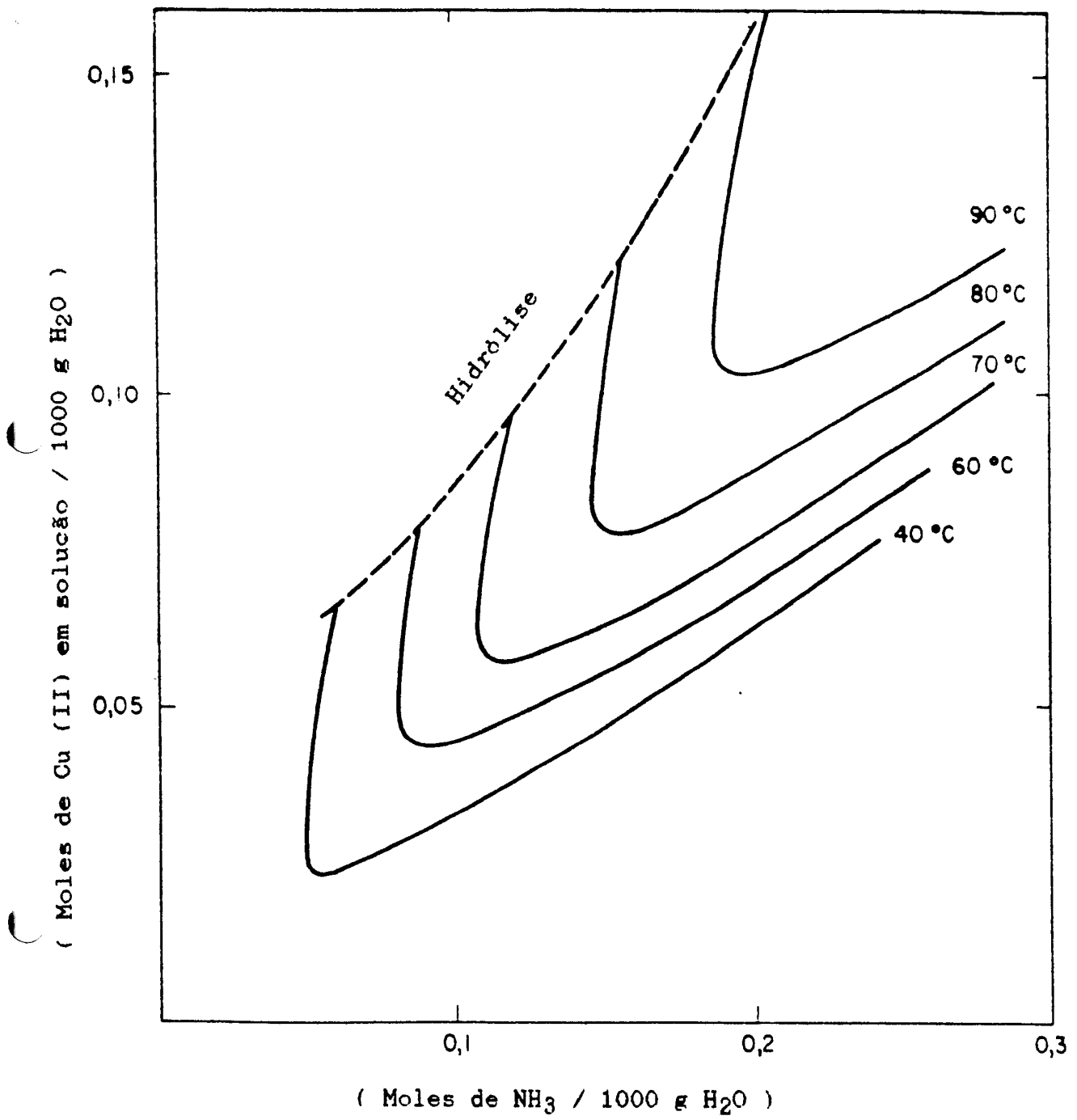


FIGURA 3