

VALMETAIS

Desenvolvimento de processo para recuperação de metais não-ferrosos a partir de lamas galvânicas

Do tratamento físico-químico dos efluentes da indústria galvânica (cromagem, niquelagem, etc) resultam lamas, constituídas essencialmente por gel de hidróxidos metálicos, podendo conter ainda na sua composição sulfatos, fosfatos e cloretos. Estima-se que o sub sector dos tratamentos de superfícies gere anualmente, em Portugal, aproximadamente 9000 toneladas destas lamas, na maior parte dos casos classificadas como resíduo perigoso – LER 190813*, em consequência da excessiva concentração de metais pesados na sua composição.

Embora do ponto de vista da política ambiental as operações de reciclagem ou de valorização sejam prioritárias, estes resíduos encontram actualmente como destino final a deposição em aterro, por inexistência de processo de tratamento disponível. Esta solução representa não só um custo muito significativo para os seus produtores (superior a 100Euros/ton), mas igualmente uma perda de materiais de valor potencialmente reutilizáveis, já que estas lamas apresentam na sua composição um teor significativo de elementos metálicos com elevado valor económico, tais como Cobre e Níquel, cujo teor pode atingir 20% em peso de material seco.

É neste contexto que surge o Projecto Valmetais, financiado pelo QREN (NORTE-01-0202-FEDER-005509), tendo como promotor a empresa W2V, S.A. e como parceiro uma entidade do Sistema Científico e Tecnológico Português, o CVR – Centro para a Valorização de Resíduos.

Com este projecto pretendeu-se:

- Desenvolver e otimizar um novo processo de tratamento hidrometalúrgico integrado de valorização de lamas galvânicas provenientes do sub sector de tratamento de superfícies, com recuperação dos elementos de valor presentes na sua constituição, nomeadamente cobre e níquel, e transformação da fracção não valorizada num resíduo de menor perigosidade;
- Construir e otimizar uma instalação piloto para a validação e implementação prática da tecnologia proposta;
- Elaborar um projecto de layout de uma instalação de tratamento à escala industrial;

- Aumentar a competitividade económica e a eficiência ambiental das empresas geradoras das lamas mediante a implementação do processo de tratamento desenvolvido.

Para a concretização dos objectivos tecnológicos propostos, o projecto foi alicerçado em cinco fases de trabalho, devidamente interligadas, que permitiram caracterizar as lamas galvânicas disponíveis no mercado, estudar a nível laboratorial as reacções das mesmas com os tratamentos químicos/hidrometalúrgicos aplicados, otimizar os processos e as condições técnicas de extracção selectiva dos elementos que constituem o resíduo e estabelecer o diagrama completo do processo, em termos químicos. Posteriormente, foram realizados ensaios em instalação piloto, projectada e desenvolvida no âmbito do presente projecto, para validação da tecnologia proposta, com vista à sua futura implementação industrial.

Fernando Castro
Cândida Vilarinho
CT2M/Univ. do Minho
André Ribeiro
Filipa Carneiro
CVR

SELECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS LAMAS GALVÂNICAS

No âmbito do presente projecto considerou-se pertinente a recolha e caracterização de lamas galvânicas geradas em distintas unidades industriais do sub-sector dos tratamentos de superfície, com processos de niquelagem e cromagem. Com esta metodologia pretendeu-se obter uma ideia correcta da variabilidade das lamas produzidas pelo sub sector. Para efeito de representatividade, foram recolhidas e caracterizadas dez amostras de lamas, provenientes de sete unidades industriais, as quais em conjunto são responsáveis pela produção de 60% do total de lamas galvânicas geradas em Portugal. As lamas foram caracterizadas do ponto de vista químico, físico e toxicológico.

Na tabela 1 apresenta-se a composição química das lamas recolhidas, determinada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e por espectrometria de absorção atômica (EAA). A comparação dos resultados obtidos permite verificar que na generalidade as lamas apresentam na sua composição teores significativos de metais de valor como o Cu e o Ni, logo com interesse de recuperação. O teor dos metais presente nas lamas é função do método de revestimento instalado, podendo em alguns casos ser superior a 10%. O Ca e o Na estão igualmente presentes na composição destes resíduos, em resultado do processo físico-químico aplicado no tratamento dos efluentes galvânicos.

Tab.1_Composição química das lamas recolhidas (% em peso)

	UI1-1	UI1-2	UI2	UI3	UI4-1	UI4-2	UI5-1	UI5-2	UI6	UI7
Al	0,05	0,09	0,55	0,13	1,0	0,75	0,30	0,48	0,17	4,5
Ca	9,0	9,4	11,9	9,8	8,2	11,2	15,6	17,9	26,2	12,6
Cl	0,24	0,38	0,07	1,2	0,26	0,33	0,15	0,07	0,15	1,3
Cr	12,1	8,7	0,76	4,1	5,3	6,8	0,87	0,50	3,21	0,15
Cu	9,7	8,5	3,1	0,25	11,3	13,2	1,6	1,1	0,08	0,04
Fe	0,11	0,06	0,14	0,79	0,13	0,08	0,38	0,65	0,03	0,26
K	0,08	0,06	0,06	0,06	0,08	0,11	0,06	0,09	<0,05	0,12
Mg	0,10	0,53	0,35	0,80	0,14	0,11	0,24	0,33	0,73	0,50
Na	0,42	2,04	0,64	0,47	0,33	0,52	0,29	0,18	0,19	2,1
Ni	8,7	10,5	13,2	21,8	9,5	8,1	9,1	8,3	10,2	0,58
P	4,9	8,9	0,43	0,57	3,7	4,4	1,3	0,93	1,09	3,5
Pb	0,06	0,07	0,09	0,04	0,14	0,09	0,11	0,08	<0,01	0,01
S	1,4	2,5	9,2	3,7	1,1	1,8	7,0	8,8	4,7	2,8
Si	0,11	0,10	1,5	2,7	4,2	3,3	4,7	4,1	1,5	8,9
Sn	0,18	0,18	0,02	0,02	0,06	0,12	0,04	0,01	0,005	0,03
Sr	0,04	0,04	0,01	0,01	0,04	0,05	0,03	0,01	<0,01	0,01
Zn	0,07	0,03	3,7	0,23	7,2	9,5	1,0	0,84	<0,05	0,07

UI – Unidade industrial

Relativamente às características físicas, todas as lamas apresentam um teor de humidade superior a 60%, facto que contribui para os elevados custos associados ao transporte e deposição desta tipologia de resíduos. A densidade e a superfície específica da generalidade das lamas são similares, apresentando partículas com dimensão compreendida entre 2.5 e 4 µm.

O comportamento de toxicidade ambiental das lamas seleccionadas foi igualmente avaliado, por realização de testes de lixiviação normalizados, de acordo com a norma EN 12457-4 seguidos de análise dos respectivos eluatos. Tendo em consideração os valores estabelecidos para a admissão de resíduos em aterro, definidos no anexo IV do Decreto-Lei nº 183/2009 de 10 de Agosto, os resultados da análise dos eluatos revelam que as lamas galvânicas estudadas só podem ser depositadas em aterros para resíduos perigosos, com excepção das provenientes da UI7, as quais podem ser depositadas em aterro para resíduos não perigosos.

Tab.2_Avaliação dos parâmetros de toxicidade das lamas recolhidas

	UI1-1	UI1-2	UI2	UI3	UI4-1	UI4-2	UI5-1	UI5-2	UI6	UI7
Cu (mg/L)	6,14	4,18	0,11	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,15
Cr (mg/L)	<0,02	1,1	7,5	2	<0,02	<0,02	1,8	1,4	1,2	<0,02
Ni (mg/L)	<0,02	0,17	0,08	1,2	0,36	0,22	1,0	0,65	0,85	0,14
Zn (mg/L)	91,7	54,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,07	<0,05	<0,05	<0,05
Sulfato (mg/L)	800	640	4600	3400	2900	3800	5200	4100	800	720
Cloreto (mg/L)	170	200	1240	120	610	480	100	120	130	5
pH a 25°C	7,3	7,4	10,6	9,6	8,7	8,9	9,1	8,5	8,1	8,3
Condutividade a 25°C (mS/cm)	2,3	2,5	8,1	5,5	3,3	4,3	5,9	4,8	2,6	1,7

Após avaliação das diferentes características das lamas recolhidas, seleccionaram-se para o estudo e desenvolvimento do processo, as lamas correspondentes à amostra 2 da unidade industrial UI1, unidade que realiza o tratamento de niquelagem e cromagem. Estiveram subjacentes à selecção destas lamas, o teor de metais presentes na sua composição, bem como as quantidades de lamas produzidas em cada unidade industrial.

OPTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS E DAS CONDIÇÕES TÉCNICAS DE EXTRACÇÃO SELECTIVA DOS METAIS PRESENTES NAS LAMAS GALVÂNICAS - TESTES LABORATORIAIS

A investigação constou numa primeira fase do estudo a nível laboratorial das etapas de lixiviação, extracção por solventes, extracção electrolítica e precipitação selectiva de metais e seus compostos, com optimização das respectivas condições operatórias.

Neste contexto, foi estudada e optimizada a implementação prática do processo de lixiviação das lamas galvânicas, tendo sido avaliada a eficiência e selectividade de diferentes agentes lixiviantes e distintas metodologias de lixiviação. Da análise dos resultados foi possível aferir que à lixiviação sulfúrica corresponde uma elevada eficiência, com os metais Ni e Cu dissolvidos a perto de 99% do seu teor, ao fim de 30 minutos. Foi igualmente possível identificar a lixiviação em corrente em três passos como a mais eficiente para o processo, com sistema de recirculação das lamas. Desta forma, as lamas não dissolvidas no seu último estágio de utilização serão essencialmente constituídas por gesso (CaSO_4). No entanto, a lixiviação deverá ser interrompida no final do segundo passo, para remoção do cobre, já que ao fim desta etapa se atinge o valor de pH ideal para a realização do processo de cementação (pH = 2).

Para a extracção do cobre presente na solução lixiviada e filtrada testou-se a aplicação de ferro e de zinco. No entanto, considera-se como mais adequada a cementação com recirculação da solução em sucata de ferro, uma vez que através desta metodologia se obtém um cimento constituído por cobre praticamente puro, e com custos inferiores aos registados para a cementação com zinco. Efectivamente, na presença de ferro o rendimento de extracção do cobre atingido foi de 99%, sendo o cimento obtido no final constituído por cobre praticamente puro, detectando-se apenas como impurezas Cr, P e Fe, em teores inferiores a 1%. O aspecto do cimento do cobre obtido é apresentado na figura 1.

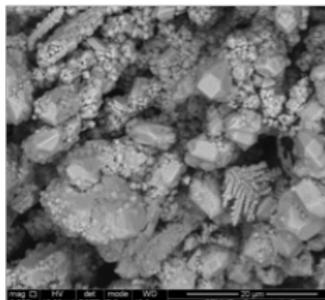


Fig.1_Cimento obtido por recirculação da solução em sucata de ferro.

Os restantes metais contidos no eluato livre de cobre são posteriormente recuperados de forma selectiva, por recurso a técnicas de precipitação. Assim, com o objectivo de remover o crómio, estudaram-se diferentes métodos, que incluíram a adição de MgO , a diferentes temperaturas, e a precipitação hidrolítica com uma solução de hidróxido de sódio. No entanto, a precipitação de crómio com adição de MgO não se revelou interessante originando a co-precipitação de Ni. Em contraste, e após optimização das condições laboratoriais com a introdução de uma etapa prévia de neutralização com lama nova, obteve-se uma boa eficiência para a precipitação hidrolítica do crómio.

Após filtração, a solução resultante da etapa de neutralização livre de crómio, é submetida à extracção selectiva do ferro, por adição de uma solução de peróxido de hidrogénio, com controlo do potencial redox e do pH. Esta operação permite a precipitação do ferro na forma de hidróxido e a formação de uma solução rica em níquel e livre de outros elementos metálicos indesejáveis.

Para a recuperação do níquel testaram-se diferentes metodologias, que por motivos distintos foram descartados. A precipitação de Ni com carbonatos não apresentou a selectividade esperada e a extracção por solventes revelou complexidades operativas e elevados custos associados à sua aplicação. Verificou-se igualmente que o processo de extracção electrolítica não se

apresenta viável para a recuperação deste elemento, pelos consumos eléctricos associados e baixa qualidade do metal obtido. Por este motivo testaram-se diversas alternativas de recuperação do Níquel, constituindo a precipitação hidrolítica com solução de hidróxido de sódio como a mais promissora, permitindo obter um composto de hidróxido de níquel de elevada pureza, consentâneo com as exigências de mercado.

O tratamento dos resultados do vasto conjunto de ensaios realizado permitiu o estabelecimento de um diagrama integrado para o processo de recuperação de metais não ferrosos a partir de lamas galvânicas, Figura 2. Este processo é baseado na lixiviação sulfúrica das lamas e na precipitação selectiva e controlada do cobre metálico por cementação com chapa de ferro, numa primeira etapa, e de compostos de crómio e de ferro, numa segunda fase do processo. A última etapa permitirá a precipitação hidrolítica do níquel, na forma de um composto com grau de pureza suficientemente elevado para permitir a sua aplicação.

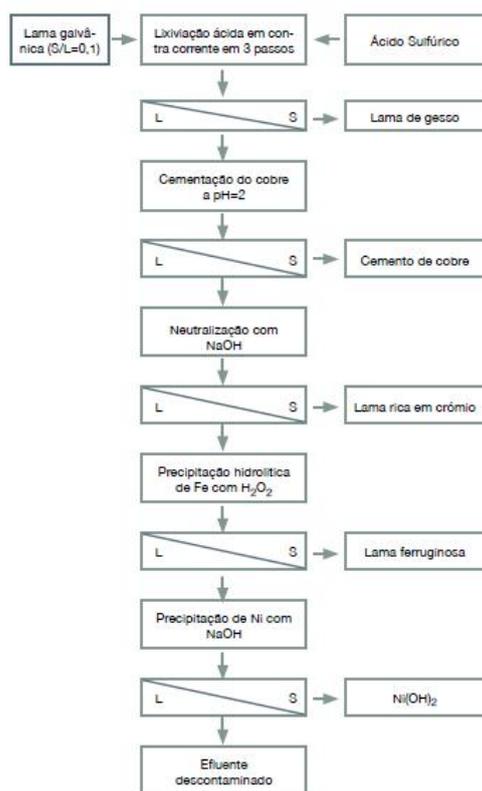


Fig.2_Diagrama do processo desenvolvido

DESENVOLVIMENTO E CONSTRUÇÃO DE INSTALAÇÃO PILOTO PARA O TRATAMENTO DE LAMAS GALVÂNICAS

Com base no diagrama de processo estabelecido a nível laboratorial, dimensionou-se, projectou-se e construiu-se uma instalação piloto, Figura 3, para validação do ciclo operativo de tratamento proposto. Nesta instalação, as etapas de lixiviação e de precipitação de Cr, Fe e Ni fazem-se na mesma tina, sendo os eluatos encaminhados por acção da gravidade. A cementação da solução lixiviada é realizada em separado, numa tina cónica específica, sendo o cimento removido por sedimentação.

Durante a execução dos ensaios iniciais realizados na instalação piloto, foram promovidas melhorias, correcções ou substituições na forma ou tipo de componente

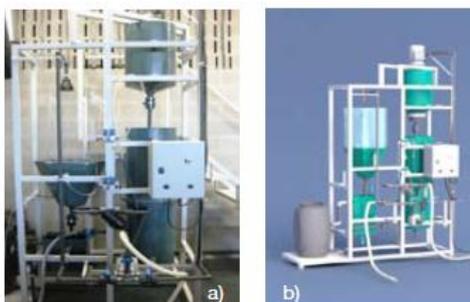


Fig.3_Vista geral da instalação piloto: a) representação real; b) representação em SolidWorks

instalado. Estas ligeiras alterações das condições previamente estabelecidas foram realizadas com vista a melhorar e a otimizar a eficiência do processo, no que respeita à diminuição do tempo de operação, aumento da eficiência de recolha do material e facilidade de manuseamento.

Posteriormente, e tendo como base o diagrama processual definido, foram realizados ensaios à escala piloto para validação e optimização da metodologia proposta laboratorialmente, utilizando para tal diferentes tipos de lamas galvânicas, com distintas composições químicas. Durante estes ensaios foram avaliadas diversos parâmetros, nomeadamente: rendimento e teor de metais extraídos selectivamente em cada etapa, e composição química dos produtos e dos eluatos formados no processo.

Os ensaios realizados a esta escala permitiram validar tecnologicamente o processo e atestar a eficiência das etapas que o constituem, em consequência do elevado

rendimento de extracção e grau de pureza dos metais ou compostos gerados, Figura 4, especialmente no que se refere ao cobre e ao níquel. Adicionalmente, o efluente no final do processo apresenta na sua composição teores residuais dos elementos metálicos em estudo, tabela 3, o que comprova a viabilidade da tecnologia proposta e executada à escala piloto.

Com a validação da tecnologia foi possível elaborar um projecto de layout de uma instalação de tratamento à escala industrial, Figura 5, com vista à futura implementação do processo de tratamento, na recuperação dos metais ou sais de valor presentes nas lamas, bem como na diminuição da quantidade e perigosidade das lamas a depositar.

Tab.3_Composição química do efluente final do processo

Elemento	Cobre	Ferro	Níquel	Crómio
Solução final (mg/l)	0,3	0,6	1,6	0,5



Fig.4_Lamas galvânicas e produtos obtidos ao longo do processo.

Este protótipo de unidade à escala industrial foi projectado no SOFTWARE SOLID WORKS® tendo uma capacidade de tratamento de aproximadamente 1,5 ton d-1 de lamas galvânicas. A unidade industrial projectada funcionará em contínuo e seguirá a mesma metodologia processual desenvolvida no âmbito do projecto, sendo as distintas etapas do processo individualizadas, por forma a tornar o processo mais rápido e eficiente.

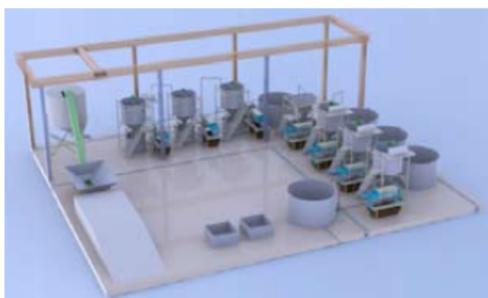


Fig.5_Vista geral da unidade industrial projectada

CONCLUSÕES

O processo integrado e inovador de tratamento hidrometalúrgico de lamas galvânicas desenvolvido no âmbito do presente projecto, permite a recuperação e extracção selectiva de metais não ferrosos, nomeadamente cobre e níquel, na forma de metais ou compostos de elevada pureza e com potencial económico para reutilização em processos industriais ou para comercialização. Paralelamente à obtenção de produtos com valor de mercado, promove-se a diminuição da toxicidade ou do impacto ambiental associado a esta tipologia de resíduo, uma vez que a fracção de lama não valorizada, resíduo final do processo, é maioritariamente constituído por gesso com possibilidade de incorporação em materiais de construção.

Da implementação da tecnologia proposta é expectável que o problema associado à gestão de uma grande parte de lamas galvânicas fique resolvido, com inerente redução de custos para a sua deposição em aterro, contribuindo significativamente para a melhoria da competitividade das empresas do sector dos tratamentos de superfície através da diminuição do peso económico inerente à gestão dos seus resíduos.

Ao processo desenvolvido correspondem benefícios económicos, por cada tonelada de lamas tratadas é possível recuperar 28kg de hidróxido de níquel e 15 kg de cemento de cobre, e uma consonância com um superior nível de prioridade ambiental, factos que conduziram ao pedido de patente nacional com os pressupostos identificados no presente projecto.

DIVULGAÇÃO E CONTINUIDADE

O projecto foi já submetido a uma expressiva divulgação, nomeadamente no certame internacional Pollutec em Lyon, Dezembro de 2010 e por submissão/apresentação de artigos em conferências internacionais no âmbito dos Materiais e da Gestão de Resíduos. Presentemente, estão a ser realizados contactos com empresas nacionais e estrangeiras, no sentido de efectuar parcerias para a construção de uma instalação industrial de demonstração que permita tratar algumas toneladas por dia deste tipo de resíduo.