



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

(21) PI 1100243-3 A2

(22) Data do Depósito: 14/02/2011

(43) Data da Publicação: 05/01/2016
(RPI 2348)



(54) **Título:** PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE MOLIBDÊNIO E OUTROS METAIS A PARTIR DE CATALISADORES EXAURIDOS, MINÉRIOS, SUCATAS E OUTROS TIPOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

(51) **Int. Cl.:** C01G 39/00

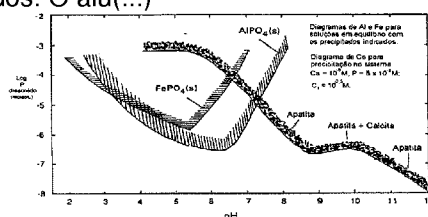
(73) **Titular(es):** NUMINUS ENGENHARIA E CONSULTORIA LTDA

(72) **Inventor(es):** SAMUEL AGUIRRE DIAZ, MARCOS AGUIRRE

(74) **Procurador(es):** ORLANDO DE SOUZA

(57) **Resumo:** "PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE MOLIBDÊNIO E OUTROS METAIS A PARTIR DE CATALISADORES EXAURIDOS, MINÉRIOS, SUCATAS E OUTROS TIPOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS"

A presente invenção refere-se a um processo para recuperação de molibdênio e outros metais presentes em catalisadores exauridos, minérios, sucatas e outros tipos de resíduos industriais. A presente invenção difere-se de outras patentes do gênero, pois nesta ocorre a recuperação não só de molibdênio, mas também de todos os metais presentes. Trata-se de um processo integrado para recuperação de todos os metais presentes nas fontes secundárias de molibdênio. O molibdênio é recuperado na forma de trióxido de molibdênio (MoO_3), que é a fonte de obtenção de outros compostos de molibdênio, tais como: molibdato de sódio (Na_2MoO_4), bissulfeto de molibdênio (MoS_2) e milibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$). O vanádio é recuperado na forma de metavanadato de amônio (NH_4VO_3), sendo posteriormente calcinado para a obtenção de pentóxido de vanádio (V_2O_5). O níquel e cobalto são recuperados nas formas de seus sulfatos e, posteriormente, se desejado, podem ser convertidos para a forma dos seus óxidos. O alu(...)



**PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE MOLIBDÊNIO E OUTROS METAIS A
PARTIR DE CATALISADORES EXAURIDOS, MINÉRIOS, SUCATAS E
OUTROS TIPOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

Campo de aplicação

- 5 A presente invenção descreve um processo integrado para a recuperação de molibdênio (Mo), vanádio (V), níquel (Ni), cobalto (Co) e alumínio (Al), a partir do tratamento de catalisadores exauridos, minérios e outros resíduos industriais, especialmente catalisadores de hidroprocessamento gastos.
- 10 O molibdênio é recuperado na forma de trióxido de molibdênio (MoO_3), que é a fonte de obtenção de outros compostos de molibdênio, tais como: molibdato de sódio (Na_2MoO_4), bissulfeto de molibdênio (MoS_2) e molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$).
- O vanádio é recuperado na forma de metavanadato de amônio
15 (NH_4VO_3), sendo posteriormente calcinado para a obtenção de pentóxido de vanádio (V_2O_5).
- O níquel e cobalto são recuperados nas formas de seus sulfatos e, posteriormente, se desejado, podem ser convertidos para a forma dos seus óxidos.
- 20 O alumínio é recuperado na forma de hidróxido de alumínio, obtido através da precipitação controlada de uma solução de aluminato de sódio.

Estado da técnica

- O molibdênio é um típico metal de transição. Ele tem vasta aplicação na indústria do aço, na forma de ligas, e na agricultura, como importante
25 micronutriente para diversas culturas.
- Metade do suprimento de molibdênio resulta do processamento da molibdenita, powelita e wolframita. A outra metade é obtida como subproduto da calcinação do minério de cobre. Além de outros usos industriais, o molibdênio é usado em catálise. A maior aplicação do molibdênio é na
30 dessulfurização do petróleo, de substâncias petroquímicas e de produtos

derivados do carvão, na qual a emissão de dióxido de enxofre é minimizada.

Os compostos de alumínio, níquel/cobalto e vanádio encontram extensas aplicações em áreas industriais, principalmente na área metalúrgica e química. Um grande diferencial da presente invenção é a reutilização dos compostos de alumínio, níquel/cobalto e vanádio presente nos catalisadores. Desta forma, consegue-se maximizar os lucros e minimizar os possíveis resíduos. Na verdade, os resíduos gerados por esta tecnologia são da ordem de 5% da quantidade do catalisador exaurido.

Diversas patentes e artigos científicos propuseram rotas que permitem a reutilização dos metais contidos em tais catalisadores.

A patente americana US 4,087,510, já em domínio publico, intitulada *"Process for extracting metals from spent desulphurization catalysts"* menciona a utilização de carbonato de sódio (rota alcalina) à temperatura de 650-850°C, em forno rotativo ou leito fluidizado, obtendo-se altas extrações de molibdênio e vanádio (95%). Entretanto, neste documento não são mencionados métodos com viabilidade econômica para recuperação de alumínio e níquel.

Mais recentemente, rotas ácidas têm sido desenvolvidas, entre as quais podemos destacar o artigo técnico *"Sulfuric acid baking and leaching of spent Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts"* (Hong-In Kim, Kyung-Ho Park and Devabrata Mishra).

Entretanto, o problema apresentado por esta rota é que a torta obtida, após a calcinação no forno, com ácido sulfúrico a 300°C, é extremamente difícil de ser filtrada. Além disso, este conceito não foi desenvolvido nem em escala piloto e nem em escala industrial, somente em escala laboratorial.

Quanto à purificação do licor obtido de rotas alcalinas, os principais contaminantes são o fósforo e vanádio. A patente americana US 4,587,109, intitulada *"Process for the separate recovery of molybdenum and vanadium"*, também em domínio publico, descreve métodos de purificação. Nessa patente, o fósforo é precipitado com um sal duplo de amônio e magnésio. Já o vanádio é separado da solução de molibdato de sódio na forma de metavanadato de amônio. A precipitação do vanádio não é completa e, caso se queira obter

derivados de molibdênio isento de vanádio, deve-se utilizar resinas de troca iônica. A separação de vanádio de soluções de molibdato, via resinas de troca iônica, é descrita no artigo técnico Hu, J., ET., *Removal of vanadium from molybdate solution by ion Exchange, Hydrometallurgy* (2008). Após a
5 eliminação do vanádio, o molibdênio contido precisa ser precipitado para a purificação final. Isto é realizado pela adição de ácido nítrico, para ajustar o pH entre 2,5-3,0, causando a precipitação do octamolibdato de amônio. A precipitação do octamolibdato é descrita nas patentes americanas US 3,963,823, US 4,587,109 e US 4,273,745. Pode-se ainda proceder à
10 precipitação do molibdênio via sulfetação. A vantagem deste método é que ele permite uma separação completa do molibdênio do vanádio ou mesmo tungstênio. Após a lixiviação alcalina, o cobalto, o níquel e um pouco do alumínio permanecem na massa, além de pequenas quantidades de molibdênio e vanádio. Com a finalidade de extrair tais metais, executa-se a
15 lixiviação ácida (H_2SO_4).

Embora a presente invenção verse principalmente sobre a recuperação de catalisadores de hidroprocessamento de petróleo, esta invenção pode ser aplicada na recuperação de metais de outros tipos de resíduos industriais, minérios e sucatas. Vale à pena destacar que a presente invenção foi testada
20 com sucesso na recuperação dos metais presentes na lama vermelha que é um resíduo da indústria do alumínio mais conhecido como “red mud”, obtendo-se um resultado de 95% na recuperação dos metais presentes neste resíduo industrial (alumínio, titânio e ferro).

Breve descrição da invenção

25 A presente invenção descreve, particularmente, um processo integrado para recuperação de molibdênio (Mo), vanádio (V), níquel (Ni), cobalto (Co), alumínio (Al) e demais metais, a partir do tratamento de catalisadores, minérios, refugos e demais catalisadores gastos, principalmente a partir de catalisadores exauridos de hidroprocessamento. O níquel e o cobalto serão
30 recuperados na forma de óxidos; o vanádio será recuperado a partir do

pentóxido de vanádio (V_2O_5); o molibdênio será utilizado como molibdato de sódio (Na_2MoO_4) ou trióxido de molibdênio (MoO_3); e finalmente, o alumínio será recuperado como hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) ou alumina de alto grau (high-grade).

5 A invenção aqui descrita não foi apenas testada em laboratório, mas também foi implantada em escala industrial. Além disso, é um processo integrado, economicamente viável, especificamente para recuperar metais contidos nos catalisadores de molibdênio (catalisadores de hidroprocessamento, minérios, refugos de mineração, concentrados, lixo industrial, resíduos e demais catalisadores gastos), resíduos industriais e ligas metálicas. Esse processo tem como diferencial e vantagem o fato de não gerar resíduos industriais sólidos, visto que o efluente líquido é facilmente tratado por meios biológicos (nitrato e amônia), ou cristalizado (nitrato de sódio).

15 Primeiramente, todos os catalisadores gastos são submetidos à calcinação especial. Esta calcinação visa dois propósitos: primeiro, promover uma queima controlada, a fim de decoqueificar os catalisadores e segundo, garantir a completa oxidação de todos os metais, os quais serão extraídos nas fases seguintes. A massa oriunda da calcinação especial é submetida, primeiramente, a uma calcinação com soda cáustica anidra e, posteriormente, a uma lixiviação com água de maneira a extrair o molibdênio, vanádio, alumínio e os fosfatos.

20 Após a lixiviação alcalina, a massa contendo um pouco de alumínio, níquel/cobalto e silício é submetida a uma lixiviação ácida ou calcinação ácida, na qual o níquel e/ou cobalto são recuperados. A solução da lixiviação alcalina é basicamente constituída de aluminato de sódio ($NaAlO_2$), molibdato de sódio (Na_2MoO_4), vanadato de sódio ($NaVO_4$), fosfatos e sulfatos. O fósforo é o primeiro elemento a ser precipitado, utilizando-se hidróxido de cálcio para tal objetivo. Após a precipitação do fósforo, o próximo elemento a ser precipitado é o alumínio, na forma de hidróxido de alumínio. Isto é realizado abaixando-se o pH, de maneira lenta e gradual, através da adição de hidróxido de alumínio. A

precipitação do alumínio é praticamente total, restando na solução lixiviada somente o vanádio e molibdênio. Porém, antes da precipitação do vanádio e molibdênio, é necessário aumentar a concentração da solução lixiviada de 10 g/l para 40 g/l de Mo. Após o aumento da concentração da solução, ocorrerá a precipitação do vanádio, através da adição de nitrato de amônio ((NH₄)NO₃). Entretanto, caso seja feita a precipitação utilizando amônia ou caso a precipitação do molibdênio seja usando sulfetos, não é necessário concentrar a solução.

Se desejado, a eliminação completa do vanádio da corrente de molibdênio poderá ser obtida através de um tratamento com troca de resina iônica. Após este processo de purificação, a solução de molibdato de sódio (Na₂MoO₄) é precipitada na forma de octamolibdato de amônio ((NH₄)Mo₈O₂₆). O octamolibdato é lavado para eliminar cloretos e sulfatos, e posteriormente, calcinado para obter o trióxido de molibdênio (MoO₃). A partir do trióxido de molibdênio, é possível preparar o molibdato de sódio, adequado para todas as aplicações industriais e agrícolas. Níquel/cobalto são recuperados pela lixiviação ácida, sendo que níquel /cobalto são recuperados na forma dos seus óxidos.

Em suma, a planta consiste da linha de extração alcalina (ou ramo alcalino), onde Al, Mo, V e PO₄⁻³, serão extraídos e separados um do outro e da linha de extração ácida (ou ramo ácido), na qual Ni e/ou Co e algum alumínio residual serão extraídos e separados. Deste modo, é possível obter produtos bastante puros e elevadas taxas de extração (> 95%).

Breve descrição das figuras

A figura 1 é um gráfico da precipitação do fósforo em função do pH da solução.

A figura 2 é um gráfico da lixiviação ácida do níquel em catalisadores de base de alumina.

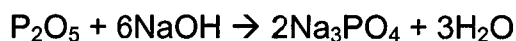
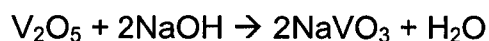
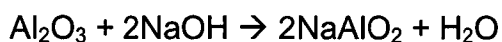
Descrição detalhada da invenção

Calcinação especial

De acordo com nossos estudos, é de extrema relevância submeter os catalisadores gastos à prévia calcinação, com o intuito de assegurar altas taxas de extração de metal nos processos de lixiviação ácida e de lixiviação alcalina. A decoqueificação dos catalisadores é promovida nessa primeira fase da calcinação. O fornecimento de calor em taxas controladas ($< 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) é fundamental para o processo, de maneira que, no final do processo, se atinja $350\text{-}400^{\circ}\text{C}$. Nesta fase de decoqueificação, ocorrerá a eliminação de todo o óleo do catalisador, bem como de grande parte do enxofre contido no mesmo, por processo de combustão. Este processo deverá ser realizado para facilitar o controle em um leito fluidizado batch, pois como os teores de carbono e enxofre nos catalisadores são variáveis, este tipo de estratégia ajuda no controle da operação, como um todo.

Calcinação alcalina

Os catalisadores previamente calcinados (calcinação especial) serão moídos em um moinho de bolas até atingir uma retenção de 0-5% na peneira de malha 100 e de 40% na peneira de malha 200. Esta estrutura granular é ideal para se obter uma reação de alta velocidade, porém não tão fina que possa obstruir o filtro prensa. Após a moagem, o catalisador será misturado com soda cáustica em escamas na razão de 0,3-3,0 kg de soda/kg de catalisador num ribbon-blender. A mistura é calcinada num forno rotativo, por duas horas na faixa de temperatura entre $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$. O Al_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 e P_2O_5 reagem com a soda cáustica, conforme as equações abaixo, já o óxido de níquel/cobalto não.



Segundo observações feitas do processo, para se ter uma boa extração dos referidos metais, faz-se necessário operar com excesso estequiométrico molar de 100% para o alumínio. Para os demais metais contidos no catalisador, um

excesso de 20% molar é suficiente a fim de assegurar uma extração superior a 97%. Um ponto importante e exclusivo da presente invenção é o forno rotativo, onde é realizada a calcinação. Esse equipamento possui no seu interior várias correntes que têm por função quebrar os blocos pegajosos de catalisador + soda que se formarem após a fusão soda ($> 350^{\circ}\text{C}$), evitando assim que estes grudem nas paredes e bloqueiem o forno rotativo.

Lixiviação com água industrial

Após a calcinação alcalina, o catalisador calcinado é submetido à lixiviação com água industrial. Esta lixiviação pode ser realizada em bateladas, de maneira que para cada tonelada de catalisador + soda cáustica, sejam adicionados 3 tons de água industrial, sob agitação (200 rpm) e com aquecimento a 90°C , por uma hora. Após a lixiviação com H_2O industrial, é realizada uma filtração em filtro prensa de maneira a separar o níquel/cobalto, alumínio e silício residuais retendo-os na torta do filtro prensa (parte sólida) do filtrado (parte líquida) que é constituído, principalmente, de aluminato de sódio (NaAlO_2), molibdato de sódio (Na_2MoO_4), vanadato de sódio (NaVO_4) e fosfato de sódio (Na_3PO_4).

Pode-se também realizar a lixiviação de maneira contínua em superdecantadores. Neste caso, seria feita uma lixiviação em contracorrente em três estágios. No primeiro estágio seria introduzido o catalisador e no terceiro seria introduzida a água industrial. A vantagem deste sistema é que, por ser um sistema contínuo, não existe manuseio, saindo de um lado a torta da lixiviação, contendo basicamente níquel/cobalto, e do outro a solução lixiviada.

Precipitação do fósforo

Após a calcinação alcalina e lixiviação com água industrial, inicia-se uma série de precipitações seletivas, até que se tenha chegado ao ponto de só ter molibdênio na solução. O primeiro elemento a ser precipitado será o fósforo. Existem várias maneiras de realizar essa precipitação, porém em pH alto (>12), as opções são bastantes restritas. Não se pode utilizar o ferro ou alumínio, em

pH altos, somente o cálcio parece ser uma boa opção, conforme pode ser observado na figura 1.

Outra opção para remoção do fósforo em pH altos seria a sua adsorção dos fosfatos em sílico aluminato de cálcio. Este procedimento evita a
5 necessidade de filtração, facilitando o manuseio. É interessante ressaltar que, em ambos os métodos descritos para adsorção do fósforo (precipitação e adsorção), não existe a precipitação ou adsorção de molibdênio e vanádio.

Precipitação do alumínio

Após a precipitação do fósforo, devemos proceder à precipitação do
10 alumínio. Para essa precipitação vamos abaixar o pH da solução lixiviada para 9,5-9,0. Porém, é importante que a redução deste pH ocorra de forma gradual. Para isso, o ácido deve ser adicionado de maneira gradual, no intervalo de 1,5-2,0 horas. O ácido utilizado nos experimentos da invenção foi o HCl a 30%, que na dosagem especificada e com agitação de 200 rpm, mantém a temperatura
15 da solução em torno de 80-85°C. A temperatura, tempo de dosagem do ácido e agitação são fundamentais para que se obtenha um hidróxido finamente dividido e com elevada área superficial (200 m²/g), além de facilitar a filtração para a obtenção do hidróxido de alumínio. O hidróxido de alumínio obtido deverá ser lavado com uma solução de hidróxido de amônio a 10% e na
20 temperatura de 60°C, por uma hora, sob agitação, de maneira a evitar que qualquer molibdênio ou vanádio, seja adsorvido na superfície do hidróxido. Após a lavagem com amônia, o hidróxido de alumínio será lavado com água quente a 80°C, para posteriormente ser seco em secadores rotativos com ar em contra-corrente, e finalmente estar pronto para ser embalado.

Precipitação do molibdênio

Após a precipitação do fósforo e alumínio, procede-se à precipitação do molibdênio ainda presente na solução juntamente com o vanádio. Para isso, utiliza-se o Na₂S/NaHS conforme reação descrita abaixo:



Na reação de formação do tiomolibdato, primeiramente o pH é ajustado com ácido clorídrico para a faixa de 9,0-8,0 . Em seguida para que a reação ocorra, são adicionados cerca de 70% em excesso de sulfetos em relação ao estequiométrico. A reação ocorre a temperatura de 70°C, sob agitação de 200 rpm, durante 1 hora e meia. Então o pH é reduzido para faixa de 2,0-3,0 (por adição de HCl), mantendo-se a agitação e a temperatura de 70°C, por uma hora. Posteriormente, o trissulfeto de molibdênio (MoS₃) é filtrado e lavado. Nesta reação, ocorre liberação de H₂S que será absorvido em um lavador de gases, em solução alcalina, sendo desta maneira recuperado, podendo ser reaproveitado em um próximo batch. A precipitação do molibdênio é praticamente total, não ocorrendo qualquer precipitação de vanádio. Portanto, trata-se de um método efetivo para separação de molibdênio de vanádio e também de tungstênio (caso este esteja presente).

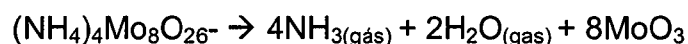
Pode-se precipitar o molibdênio também com amônia, porém o processo de sulfetação foi o escolhido na invenção, pois apresenta a vantagem de separar completamente o molibdênio do vanádio ou mesmo do tungstênio.

Dissolução de MoS₃

O MoS₃ poderá ser solubilizado por meio da seguinte reação:



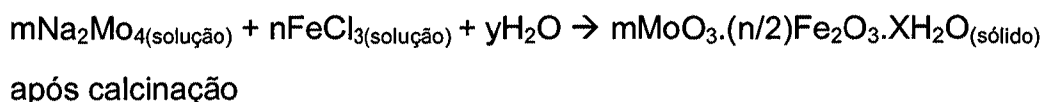
Esta reação ocorre a 80°C, sob agitação de 200 rpm, por 1 hora. Desta maneira, todo o MoS₃ é solubilizado. Reduzindo-se o pH com ácido nítrico para a faixa de 0-4 e adicionando-se amônia, produziremos octamolibdato de amônio ((NH₄)₄Mo₈O₂₆) que após lavagem com água a 80°C será calcinado em um leito fluidizado ou forno de calcinação rotativo para a produção de trióxido de molibdênio (MoO₃) com teores de 60-65%.



Obviamente que com a adição de ácido nítrico existe a liberação de H₂S, que será absorvido no lavador de gases, em solução alcalina, sendo desta maneira recuperado, podendo ser reaproveitado em um próximo batch.

Existe outra maneira menos comum, porém não menos eficiente, de se

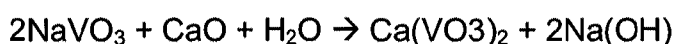
precipitar o molibdênio através da adição de ferro na valência três. Nesta técnica, adiciona-se um sal de ferro na Valência +3, por exemplo, cloreto férrico em solução, na faixa de pH entre 2,3 e 2,4, mantendo-se sob agitação por 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, filtra-se a mistura, obtendo o ferromolibdato. O composto apresenta uma composição de 73,3% de MoO₃, após a remoção da água de hidratação (500⁰C), o restante é óxido férrico (Fe₂O₃).



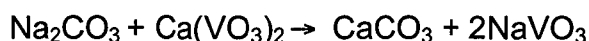
onde m, n e x, são coeficientes estequiométricos, sendo que estes variam de acordo com o pH da reação.

Precipitação do vanádio

Após a completa precipitação do molibdênio, resta a remoção e conseqüente recuperação do vanádio. Isto será feito pela adição de cal (CaO) até que o pH da solução atinja a faixa de 6,0-6,5 à 60⁰C, sob agitação (200 rpm), por duas horas. Posteriormente, o vanadato de cálcio Ca(VO₃)₂ é filtrado e lavado. Obviamente, todo o sulfato de sódio presente será precipitado conjuntamente. Para melhorar o desempenho da precipitação do vanádio, foi adicionado de 1-2 moles de clorato de sódio (NaClO₃) por mol de vanádio.

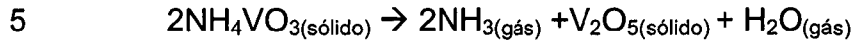
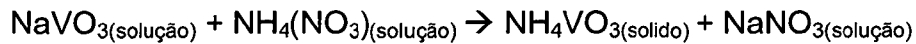


A solubilização do vanadato de cálcio pode ser explicada pela reação abaixo:



Esta reação acontece a 80⁰C, sob agitação de 200 rpm, com tempo de reação de 2 horas. É importante que a reação ocorra em uma faixa de pH de 8,5-9,0. Após a reação, o carbonato de cálcio é retido no filtro, e o vanadato de sódio poderá ser precipitado. Apesar de haver várias maneiras de se precipitar o vanádio, a mais comum é em pH alcalino, na faixa de 6-10, utilizando nitrato de amônio. Desta maneira, vamos obter o vanadato de amônio que após

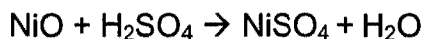
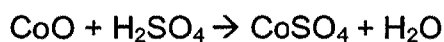
lavagem será calcinado em um leito fluidizado ou forno de calcinação rotativo na temperatura de 300 a 600°C por um período de 2 horas para a produção do pentóxido de vanádio no estado puro.



Outra forma de se recuperar o vanádio é através da precipitação por meio de sais de ferro (semelhante ao caso do molibdênio). Neste caso, iremos usar sais de ferro +2, por exemplo, sulfato ferroso.

Calcinação/lixiviação ácida

- 10 Após a extração alcalina, é necessário remover Ni e/ou Co que não foram extraídos na lixiviação alcalina:



- 15 A lixiviação ácida foi conduzida na faixa de 85°C a 95°C, com tempo de reação de 6 horas, sob agitação de 800 rpm. A quantidade de ácido sulfúrico utilizada é de 6 vezes a quantidade de torta a ser lixiviada. O efeito da concentração na lixiviação do níquel e cobalto é mostrado na figura 2. Analisando a referida figura, fica claro que a concentração de ácido sulfúrico utilizado deve estar na faixa de 40-55%. Como o excesso de sulfúrico é muito grande, a solução de sulfúrico será reutilizada até que a concentração do ácido
20 seja igual a 40%.

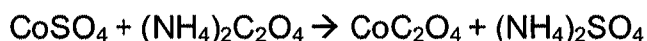
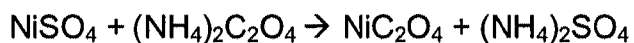
- Existe uma segunda maneira de solubilizar metais nesta fase utilizando também o ácido sulfúrico concentrado (96 a 98%). O processo consiste em atacar a torta proveniente da lixiviação com água industrial com ácido sulfúrico concentrado na razão de 0,3 – 3 kg de ácido sulfúrico / kg de catalisador, na
25 faixa de temperatura entre 250-310°C (calcinação ácida). Posteriormente, esta massa será submetida a uma lixiviação com água quente para extração dos metais contidos na mesma. Para realizarmos esta extração, foi utilizado um forno elétrico a 270°C (aquecimento indireto) com tempo de residência de 1,5
30 horas. A extração do níquel foi superior a 98%. A vantagem deste

procedimento é que existe uma grande economia de ácido sulfúrico e, conseqüentemente, de soda caustica utilizada em sua posterior neutralização. É importante ainda mencionar que, como o alumínio havia sido todo removido na fase anterior (calcinação e lixiviação com água industrial), a filtração da massa proveniente da lixiviação ácida foi muito facilitada.

Antes de se pensar em precipitar o níquel/cobalto solubilizado, deve-se lembrar que uma pequena parte do molibdênio (vanádio e fósforo (se presentes)) que não foi solubilizada na lixiviação alcalina, foi agora solubilizada. Este molibdênio é removido da solução ácida (pH 2,0) por adsorção no carvão ativo ou em resina de troca iônica. Depois de saturado, o carvão será eluído com solução de amônia, de maneira a recuperar o molibdênio (vanádio e fósforo também, se presentes).

A solução de molibdênio amoniacal é reciclada para a fase de precipitação do Mo (precipitação do MoS_3), a fim de obter-se uma completa recuperação do Mo.

Cobalto e níquel podem ser removidos da solução ácida pela precipitação com oxalato de amônio (podem também ser precipitados pela adição de sulfetos). Esta remoção pode ser resumida pelas seguintes reações químicas e ocorre na faixa de pH de 2,5 a 3,0:



Após esta reação, o níquel e o oxalato de cobalto serão separados da solução ácida por filtração. Os oxalatos podem ser decompostos termicamente, produzindo os óxidos correspondentes (NiO e CoO). O cobalto pode ser separado do níquel com o uso de métodos simples, tais como: precipitação com hipoclorito de sódio ou extração por solvente. Entretanto, esta invenção não tem por finalidade descrever tais métodos.

Finalmente, após a precipitação do níquel e cobalto, o pH é ajustado com soda cáustica para a faixa de 6,5 -7,0. Neste pH, ocorrerá a precipitação do alumínio que porventura tenha sido lixiviado pelo ácido sulfúrico. Este

alumínio precipitado, sobre a forma de hidróxido, será reaproveitado juntamente com o hidróxido de alumínio precipitado na lixiviação alcalina. A solução neutralizada, isenta de metais, é cristalizada para a produção de sulfato de sódio.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de recuperação de molibdênio e outros metais a partir de catalisadores exauridos, minérios, sucatas e outros tipos de resíduos industriais **caracterizado** por compreender as seguintes etapas:

- 5 (a) submeter os catalisadores gastos a uma calcinação especial prévia;
- (b) moer os catalisadores calcinados em um moinho até atingir uma retenção de 0-5% na peneira de malha 100 e de 40% na peneira de malha 200;
- (c) misturar os catalisadores calcinados e moídos com soda cáustica em escamas na razão de 0,3 a 3,0 kg de soda/kg de catalisador;
- 10 (d) fazer uma lixiviação com água quente dos catalisadores provenientes da etapa c);
- (e) filtrar em filtro prensa a solução da etapa d) separando o níquel/cobalto, alumínio e silício residuais na torta do filtro prensa (parte sólida) do filtrado constituído de aluminato de sódio (NaAlO_2), molibdato de sódio
- 15 (Na_2MoO_4), vanadato de sódio (NaVO_4) e fosfato de sódio ($\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$) (parte líquida);
- (f) precipitar o fósforo a partir da solução lixiviada fortemente alcalina ($\text{pH} > 12$), através da adição de cal (CaO);
- (g) precipitar o alumínio presente na solução lixiviada, reduzindo o pH,
- 20 pela adição de ácido de forma gradual, para a faixa de 9,5-9,0;
- (h) precipitar o molibdênio a partir da adição de sulfeto de sódio (Na_2S) à solução lixiviada e ajustando o pH com HCl para a faixa de 9,0-8,0, de maneira a formar Na_2MoS_4 ;
- (i) precipitar o molibdênio na forma de MoS_3 , reduzindo o pH da solução
- 25 do item (h) com HCl para a faixa de 2,0-3,0;
- (j) dissolver o MoS_3 formado, reagindo este com soda cáustica a 80°C ;
- (k) precipitar o molibdênio dissolvido na forma de octamolibdato de amônio pela adição de nitrato de amônio, e ajustando o pH da solução na faixa de 0-4 com ácido nítrico;
- 30 (l) lavar a massa de octamolibdato de amônio com água a 80°C ;

(m) calcinar o octamolibadato de amônio lavado para obter trióxido de molibdênio (MoO_3);

(n) após a precipitação do molibdênio, precipitar o vanádio da solução lixiviada na forma de vanadato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$), através da adição de cal
5 (CaO) até que a solução atinja a faixa de 6,0 a 6,5;

(o) filtrar e lavar o vanadato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$) obtido na etapa n);

(p) dissolver o vanadato de cálcio formado e filtrado reagindo este com clorato de sódio por 2 horas, a 80°C , sob agitação e numa faixa de pH entre 8,5-9,0;

10 (q) precipitar o vanádio dissolvido, na forma de metavanadato de amônio pela adição de nitrato de amônio, e ajustando o pH da solução faixa de 6-10;

(r) calcinar o metavanadato de amônio lavado em um leito fluidizado ou forno de calcinação rotativo de 300 a 600°C por um período de 2 horas, para obter pentóxido de vanádio em estado puro;

15 (s) fazer uma lixiviação com ácido sulfúrico para dissolver o níquel/cobalto que não foram dissolvidos na calcinação alcalina;

(t) remover o molibdênio que esteja contido na solução ácida através de carvão ativo ou adsorção em resina de troca iônica;

(u) precipitar o cobalto /níquel contido na solução ácida com oxalatos ou
20 sulfetos; e

(v) filtrar a solução obtida na etapa u) para separar o níquel e o cobalto do solução.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da calcinação alcalina (com soda cáustica) ocorrer em um forno rotativo, por 2
25 horas e numa faixa de temperatura entre 400 e 500°C .

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato do forno rotativo possuir em seu interior várias correntes que têm por função quebrar os blocos pegajosos de catalisador + soda que se formarem após a fusão com a soda, evitando assim que estes grudem nas paredes e bloqueiem
30 o forno rotativo.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da lixiviação com água quente ser realizada em bateladas, de forma que para cada tonelada de catalisador + soda cáustica, sejam adicionados 3 tons de água industrial, sob agitação (200 rpm), a 90°C, por uma hora.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da lixiviação com água quente ser realizada de maneira contínua, em superdecantadores, em contracorrente, em três estágios, onde no primeiro estágio é introduzido o catalisador e no terceiro estágio é introduzida a água industrial.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da etapa de precipitar o fósforo ser, opcionalmente, realizada pela adsorção dos fosfatos em sílico aluminato de cálcio.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do ácido adicionado na etapa de precipitar o alumínio ser HCl a 30%, o qual é adicionado em um intervalo de 1,5 a 2,0 horas e sob agitação mantendo a temperatura da solução entre 80-85°C e obtendo um hidróxido finamente dividido, com uma área superficial de 200m²/g.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato do hidróxido obtido ser ainda lavado com uma solução de hidróxido de amônio a 10% e na temperatura de 60°C, por uma hora, sob agitação, de maneira a evitar que qualquer molibdênio ou vanádio, seja adsorvido na superfície do hidróxido.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato do hidróxido após lavagem com a solução de hidróxido de amônio ser ainda lavado com água quente a 80°C, posteriormente seco em secadores rotativos com ar em contra-corrente, e embalado.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da calcinação do octamolibadato de amônio lavado ser realizada em leito fluidizado ou forno de calcinação rotativo.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato

da precipitação do molibdênio também ser realizada através da adição de ferro na Valencia +3, na faixa de pH entre 2,3 e 2,4.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da precipitação do vanádio também ser realizada através da adição de sais de ferro na Valencia +2.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da lixiviação com ácido sulfúrico ser realizada por 6 horas, sob agitação e na temperatura entre 85 e 95°C.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato do ácido sulfúrico estar numa faixa de concentração entre 40-55%.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 13 ou 14, **caracterizado** pelo fato da quantidade de ácido sulfúrico ser de 6 vezes a quantidade da torta lixiviada.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de lixiviar com ácido sulfúrico concentrado na razão de 0,3-3 kg de ácido sulfúrico/ kg de catalisador, na temperatura entre 250 e 310°C e por um tempo de residência de 1,5 horas, a torta proveniente da lixiviação com água industrial.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de lixiviar ainda com água quente a massa lixiviada com ácido sulfúrico a fim de extrair os metais contidos na mesma.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato da extração dos metais ser realizada em um forno elétrico a 270°C, de aquecimento indireto, durante 1,5 horas.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da solução após a precipitação e filtragem do níquel e cobalto ter seu pH ajustado com soda caustica para a faixa de 6,5-7,0 a fim de precipitar o alumínio que porventura tenha sido lixiviado pelo ácido sulfúrico.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 ou 19, **caracterizado** pelo fato de

ser utilizado também na recuperação dos metais presentes na lama vermelha.

FIGURA 1

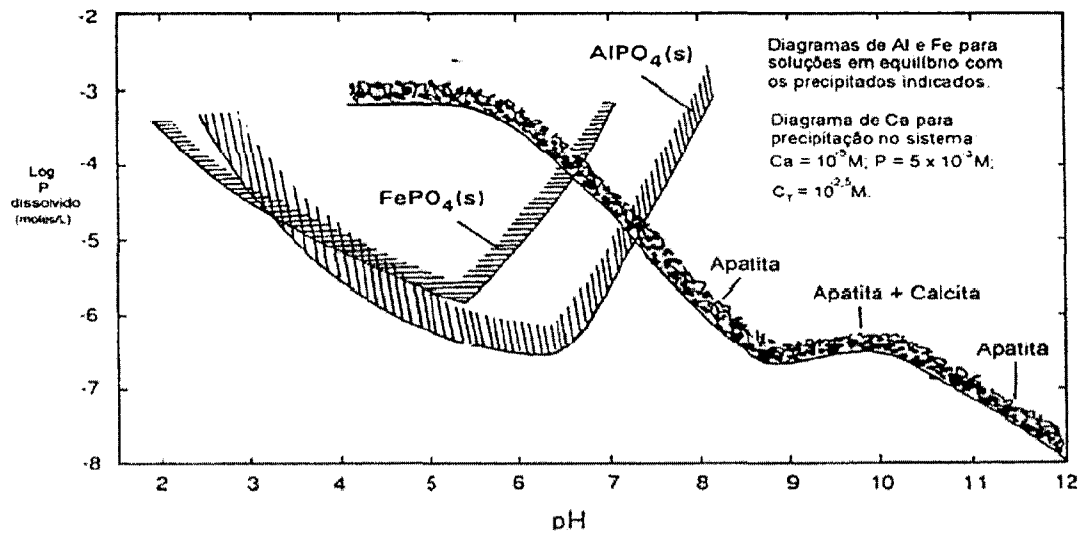
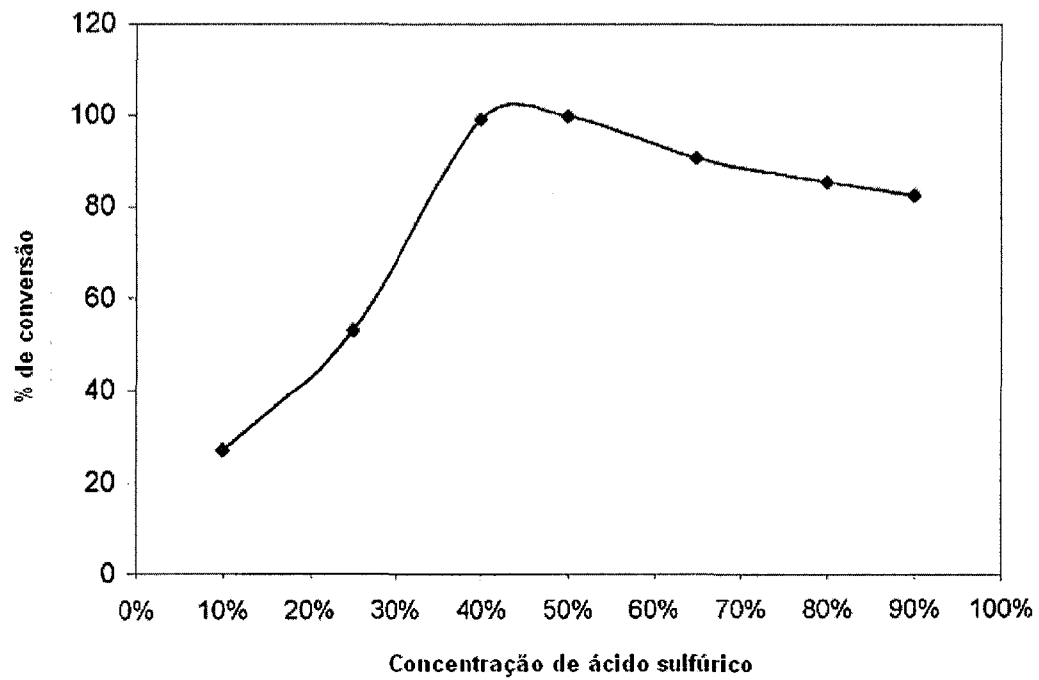


FIGURA 2



Resumo

**PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE MOLIBDÊNIO E OUTROS METAIS A
PARTIR DE CATALISADORES EXAURIDOS, MINÉRIOS, SUCATAS E
OUTROS TIPOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

5 A presente invenção refere-se a um processo para recuperação de molibdênio e outros metais presentes em catalisadores exauridos, minérios, sucatas e outros tipos de resíduos industriais. A presente invenção difere-se de outras patentes do gênero, pois nesta ocorre a recuperação não só de molibdênio, mas também de todos os metais presentes. Trata-se de um

10 processo integrado para recuperação de todos os metais presentes nas fontes secundárias de molibdênio. O molibdênio é recuperado na forma de trióxido de molibdênio (MoO_3), que é a fonte de obtenção de outros compostos de molibdênio, tais como: molibdato de sódio (Na_2MoO_4), bissulfeto de molibdênio (MoS_2), e molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$). O vanádio é recuperado na

15 forma de metavanadato de amônio (NH_4VO_3), sendo posteriormente calcinado para a obtenção de pentóxido de vanádio (V_2O_5). O níquel e cobalto são recuperados nas formas de seus sulfatos e, posteriormente, se desejado, podem ser convertidos para a forma dos seus óxidos. O alumínio é recuperado na forma de hidróxido de alumínio, obtido através da precipitação controlada de

20 uma solução de aluminato de sódio.