



PI05172810
PI05172810

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0517281-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0517281-0

(22) Data do Depósito: 21/10/2005

(43) Data da Publicação do Pedido: 27/04/2006

(51) Classificação Internacional: C22B 3/10

(30) Prioridade Unionista: 21/10/2004 ZA 2004/8533; 22/03/2005 ZA 2005/2363; 26/09/2005 ZA 2005/7744

(54) Título: PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO NA PRESENÇA DE ÁCIDO CLORÍDRICO PARA A RECUPERAÇÃO DE UM METAL VALIOSO DE MINÉRIO

(73) Titular: ANGLO OPERATIONS LIMITED, Sociedade Sul Africana. Endereço: 44 MAIN STREET, JOHANNESBURG 2001, África do Sul (ZA).

(72) Inventor: JAN TJEERD SMIT; JOHANN DU TOIT STEYL

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 21/10/2005, observadas as condições legais.

Expedida em: 20 de Outubro de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO NA PRESENÇA DE ÁCIDO CLORÍDRICO PARA A RECUPERAÇÃO DE UM METAL VALIOSO DE MINÉRIO"**.

Antecedentes da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um processo de tratamento de salmoura com cloreto, que gera ou regenera ácido clorídrico e refere-se a um processo para lixiviar um metal de um minério em uma solução de cloreto.

 O processo proporciona uma via de processo hidrometalúrgico ambientalmente aceitável para recuperação de metais valiosos de minérios
10 ou concentrados.

 O emprego de salmouras em cloreto relativamente concentradas como um meio para lixiviação de metais de base foi proposto muitas vezes no passado, sendo um exemplo recente, o processo Outokumpu Hydrocopper, como descrito e referido em várias patentes tais como WO 2003/35916,
15 WO 2003/89675 e outras. Sabe-se que, salmouras com cloreto, de grande resistência permitem, a lixiviação geralmente mais rápida e mais completa do que o meio com sulfato comum, relativamente diluído. Contudo, a recuperação dos valores dissolvidos dessas salmouras é, em geral, incômoda, e não permite tecnologia de eletroextração padrão.

20 O uso de um meio de ácido clorídrico (cloreto) para a lixiviação de minérios laterita de níquel foi um tópico de pesquisa em várias instituições durante anos, como N.M. Rice of Leeds University (see Rice, 1989) particularmente pioneira neste campo. Cinéticas de lixiviação favoráveis foram realizadas em, ambos os minérios de silicato típico (serpentina) e óxido
25 (limonita), ilustrando assim, que este sistema pode ser utilizado para lixiviar minérios valiosos, como o níquel, de uma gama de materiais em uma linha de laterita típica. De interesse particular foi a cinética química de lixiviação rápida (1 hora) a temperaturas elevadas, tipicamente maiores que 80°C, em soluções de ácido clorídrico 4M. Um gráfico de operações conceituais foi a
30 seguir, proposto (Rice and Strong, 1974), que utilize uma lixívia de ácido clorídrico, para solubilizar o níquel e cobalto valiosos, os quais são então removidos subsequentemente por extração com solvente e hidrólise como

hidróxido de níquel (usando magnésia (óxido de magnésio) como o agente neutralizante), respectivamente. As impurezas, tais como ferro e magnésio, são os principais contribuintes para o consumo do ácido clorídrico oneroso. O cloreto de ferro é removido da solução por extração com solvente e tratado em uma etapa de ustulação por pulverização, formando hematita estável e regeneração do ácido clorídrico para recirculação à etapa de lixiviação. De modo similar, o cloreto de magnésio é tratado em uma etapa de ustulação por pulverização para formar magnésia (comercializada como um subproduto e/ou usado como agente neutralizante) e a regenerar o ácido clorídrico (reciclado de volta à etapa de lixiviação).

Estima-se que cerca de 70% das reservas de Ni mundiais estão contidas em minérios de laterita. Atualmente, apenas cerca de 40% do Ni produzido é extraído de minérios de laterita, e estima-se que este quadro aumentará em cerca de 50% lá pelo ano de 2012 (estimativas de Dalvi *et al*, 2004). Há uma necessidade para uma nova via de processamento na recuperação de Ni e Co de depósitos de laterita a custos de operação, e especialmente custos de capital acentuadamente menores, do que as tecnologias existentes podem oferecer. Além disso, na expectativa do suprimento e presumindo um crescimento na demanda de Ni de aproximadamente 4% p.a. (obviamente, vários fatores podem perturbar esta estimativa), o mercado requisitará 40 – 45.000 toneladas p.a. de nova produção de Ni para satisfazer a demanda (estimativas de Dalvi *et al*, 2004). Mesmo quando da fabricação, além do novo fornecimento de pequenos depósitos de sulfeto, os projetos principais de laterita de campo (tais como os projetos de lixiviação com ácido a alta pressão de Goro and Ravensthorpe, novos agentes de fusão como Koniambo, e novas vias de tratamento hidrometalúrgicas do sulfeto, tais como Voisey's Bay), o suprimento será pouco para o consumo.

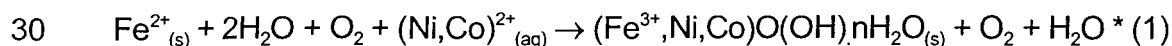
Geologia e Mineralogia

A economia do processamento de laterita é fortemente dependente do grau e da composição do minério de alimentação. Depósitos de laterita de níquel são compostos de duas linhas principais, ou seja, material limonítico (óxidos de ferro hidratados) próximo da superfície (baixo Ni e Mg,

Fe elevado), e o material bem mais inferior saprolítico (silicatos e magnésio hidratado) (Ni e Mg elevados, e baixo Fe)

Esses depósitos são formados por um processo de desgaste por ação atmosférica da rocha de origem, que por sua vez, se origina de rocha fundida cristalizada na forma de minerais de Fe-Mg-Si-O. A rocha de origem contém Ni (~0.2%) e Co, porque eles podem substituir Fe e Mg (valência similar e raios iônicos) na rede de cristal desses silicatos. Minerais de serpentina primários, $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, são formados da rocha original durante um processo de serpentinização sob condições de temperatura e pressão elevadas (na presença de água, abaixo da superfície terrestre). Isto resulta em uma ascensão natural de Ni (< 0.5% Ni).

Também se forma magnetita como um subproduto deste processo de alteração por serpentinização, e, é, além de alguns minerais de rocha originais (tais como olivina) uma fonte principal de Fe durante o processo de desgaste por ação atmosférica. A laterização ocorre, quando a serpentina primária (a proporção que é referida ao grau de serpentinização) e os fragmentos associados da rocha de origem (especialmente minerais como olivina) são submetidos a desgaste por ação atmosférica, especialmente em regiões úmidas, tropicais (também referido como processo de laterização) na, ou próximo da superfície terrestre. O processo de lateritização concentra Ni e Co por fatores de 3 a 30 vezes, se comparado à rocha de origem. O processo de lateritização é dinâmico e o perfil de profundidade é essencialmente instantâneo, com a parte mais inferior representando a rocha mais recentemente alterada, ou seja, a água superficial (tornada ácida por CO_2 dissolvido e ácidos orgânicos) dissolve e lixivia o Ni, Mg, Si, Fe (como Fe^{2+}) e Al (de modo a reduzir a mobilidade) à medida que esta é filtrada para baixo através do perfil. Mais próximo da superfície o ferro é rapidamente oxidado e se precipita como hidróxido de ferro amorfo, co-adsorvendo o Ni (tipicamente, 1.5% Ni) e quase todo o Co em sua estrutura:



(*Limonita*)

**Esta é uma reação desequilibrada, que indica a complexidade*

do processo de precipitação na natureza. O Fe^{2+} é lixiviado e dissolvido sob condições de oxidação de, tanto óxidos de Fe, tal como magnetita, maghemita, etc. e silicatos de $\text{Mg}(\text{Fe})$, tais como olivina e ortopiroxeno. Os sólidos recentemente formados (à direita) mais provavelmente, também envolvem a precipitação do hidróxido férrico $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ como uma fase intermediária.

Com o tempo, o material aperfeiçoa sua cristalinidade para formar primeiramente, goetita (constituente principal de um depósito de óxido), e eventualmente (do topo para baixo) converte na forma natural mais estável, isto é, hematita. A hematita em um meio de Ni-laterita úmido, oxidante não pode acomodar o Ni e Co na sua rede cristalina, e perde seu grau para formar a crosta superior, denominada ferricreta (esta é a camada que é removida primeiro durante a mineração de um depósito de laterita). É importante observar que o Ni e, especialmente o Co são ainda, fortemente adsorvidos pelos minerais óxido/hidróxido de Mn (principalmente formados como veias ou revestimentos superficiais sobre outros minerais). O depósito de Goro na Nova Calcedônia e depósito de Moa Bay em Cuba são exemplos de depósitos que consistem em grande parte, deste tipo de zona limonítica em seus perfis de profundidade.

Uma variedade particular de depósitos limoníticos é formada, quando a sílica livre abundante, (originando-se da rocha de origem) é novamente precipitada, após ter sido lixiviada da estrutura de silicato de Mg (serpentina, olivina, etc.) como quartzo de calcedônia microcristalino. Isto ocorre, normalmente devido a alterações no pH e/ou pH dentro do perfil laterítico. O quartzo de calcedônia microcristalino é frequentemente, parcialmente recristalizado a uma fase de quartzo mais cristalina, que ocorre como partículas de quartzo individuais livres, desde finas a grosseiras. (os depósitos siliciosos de Ravensthorpe e Jacare são exemplos deste tipo de minério, ou seja, passíveis de ascensão por remoção física da parte de sílica grosseira).

Nos casos menos graves de desgaste por ação atmosférica, por exemplo, climas mais secos ou mais frios, ou onde o movimento de água subterrânea é restrito (fraca drenagem), as velocidades de lixiviação são menores e o Mg é preferivelmente lixiviado da estrutura de cristal de olivina

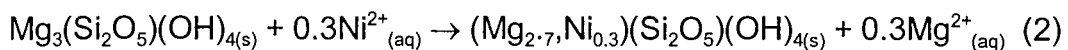
e serpentina. Isto ocasiona uma ascensão simultânea nos outros constituintes menos móveis, por exemplo, Fe e Si, o que leva à conversão da serpentina e olivina primárias em argilas esmectitas.

O Fe^{2+} também é menos móvel do que o Mg^{2+} e, portanto substitui o Mg na estrutura de cristal as argilas esmectitas recentemente formadas. Essas argilas de Mg,Fe assim, variam na composição desde as sepiolitas mais ricas em Mg às nontronitas mais ricas em Fe. A linha de argila (caso presentes) é, normalmente, encontrada na zona intermediária entre as zonas limoníticas e saprolíticas. Os minerais de argila esmectita também fixam o Ni (tanto quanto 1,5% de Ni) dentro de sua rede, onde ele substitui íons Fe^{2+} e Mg^{2+} nas posições de camada intermediária. A sílica em aproximação ao requerido para formar as argilas esmectitas também pode ser vista como nódulos de quartzo calcedônio microcristalinos na argila. Murrin Murrin é um exemplo de um depósito que contém uma zona de esmectita, bem definida, intermitente dentro de seu perfil.

Esteja a argila esmectita presente ou não, o Ni, Mg, Fe e Si restantes, são carregados em solução. À medida que a água subterrânea desce, o pH da água subterrânea aumenta devido a reações com a rocha do leito não atingido por transformações atmosféricas. Próximo à interface do leito de rocha laterita formam-se minerais de silicato de Mg hidratados ricos em Ni (tanto quanto 20% de Ni) (conhecidos como garnieritas). O Ni precipita-se novamente a níveis de pH básicos inferiores ao Mg, ocasionando uma ascensão do Ni nos silicatos de Mg, resultando na formação dessas chamadas garnieritas (silicatos de Mg hidratados ricos em Ni). Garnieritas são mais proeminentes nas áreas tectonicamente ativas, tais como em Nova Calcedônia, e menos proeminentes em formações cratônicas, tais como no Brasil ou Austrália Ocidental. O teor de Ni da rocha original determina, em grande parte, o grau de Ni dos minérios de laterita resultantes.

Entre o leito de rocha firme ou camada de garnierita (caso esteja presente), e a camada de limonita ou argila (caso presente) está uma zona de transição consistindo em material de silicato de magnésio de grande variabilidade, denominada zona saprolita, ou seja, contendo o grupo filossilica-

to de minerais, originando-se da serpentina primária e rocha de origem. O desgaste atmosférico da rocha de origem não serpentizada também pode resultar em ocorrência de quartzo calcedônico microcristalino, ao longo de estrutura geológicas mais permeáveis, tais como zonas de cisalhamento, falhas, veias e fraturas. Com o tempo, Fe, e especialmente Ni (tipicamente 2-3% Ni), preferivelmente, substitui o Mg para formar serpentinas secundárias "alteradas". Por exemplo:



Concentrações de Ni dissolvido nas águas subterrânea de infiltração, apenas precisam ser ligeiramente mais altas do que na fase sólida, de modo a esta reação se deslocar para a direita.

O Ni tenderia a substituir o magnésio, preferivelmente, nas posições de ligação mais fracas da estrutura de serpentina, ou seja, ligações OH dos sítios tetraédricos (denominados camada brucita). (MgOH).

Finamente, deve-se ter em mente que, devido à irregularidade do perfil de desgaste atmosférico (em profundidade) da camada de laterita, e também devido a não uniformidade da mineração, uma amostra de minério específica, por exemplo, saprolita, pode conter proporções variáveis de outros minérios, por exemplo, limonita e/ou argila. O suprimento de minério resultante, é assim, caracterizado por mineralogia altamente variável com características de processamento associadas.

O volume das fontes de Ni de laterita mundiais está contido em minérios do tipo limonítico e, em um menor grau, em minérios do tipo saprolita (Monhemius, 1987 e Elias, 2002).

25 Prática Usual

Novamente, deve-se ter em mente, que a economia de qualquer processo é mais favorável, quando do tratamento de um minério com um teor de Ni mais elevado. O beneficiamento, quando possível, é portanto, enfatizado como importante. Infelizmente, tanto minérios de limonita quanto saprolita são difíceis de beneficiar, devido ao Ni estar intimamente misturado a mineralização de goetita e silicato de magnésio, respectivamente. Contudo, existem possibilidades variadas para elevação do Ni por meio de benefi-

ciamento, quando material de terra arenosa mais grosseiro está presente. A seleção deste material grosseiro seria uma possibilidade caso o teor de Ni fosse baixo, tal como quartzo grosseiro, magnesita (MgCO_3) e silicato de magnésio, etc.

5 Processo de Fundição de Minério I (Figura 1)

A figura 1 mostra um fluxograma conceptual para tratamento de saprolita por meio de uma via de fundição de minério.

O minério contém 20-50% de água livre sendo esta primeiramente removida por secagem. O minério é a seguir calcinado para retirar água estrutural e o Fe e Ni são em seguida reduzidos a seu estado metálico em um forno com coque ou carvão. O Mg, Si, etc., seguem a fase de escória e isto permite a remoção da liga Ni-Fe fundida líquida. O refinamento é necessário a fim de remover o S, C e Si restantes: a adição de cal forma escória CaS , enquanto a oxidação pelo ar é empregada para converter C em gás CO e Si na escória de óxido. Caso seja produzido ferro-níquel, muito pouco Fe é oxidado na fase de escória, devido a sulfato de magnésio ser importante na produção de aço inoxidável. A via de produção da rede requer que seja adicionado S ao forno sob condições de redução a fim de reagir com o Ni metálico e (infelizmente) Fe para formar sulfetos. Este material é então fundido, com os óxidos seguindo a fase de escória e os sulfetos formando a fase de rede. Finalmente sopra-se ar através de conversores para oxidar a maioria do Fe na fase de escória.

Características:

- o ponto de fusão da escória é sensível a SiO_2/MgO e FeO
- e a variabilidade do minério tem de ser combinada de forma a manter aquele alvo de suprimento (mineração e combinação de minério que somam-se à despesa;
 - o grau de introdução de corte econômico para projetos ("brownfield") de energia de baixo custo é cerca de 1,7% de Ni; e para projetos ("greenfield") é cerca de 2,1% Ni (Dalvi *et al*, 2004), ou seja, o processo limita-se a ocorrência de recursos que podem ser usados como minério alvo;
 - a via do processo de fundição de minério é afligida pelo ele-

vado capital e custos de energia, sendo a economia, portanto, bastante sensível aos custos de energia locais;

- embora a recuperação do Ni seja boa (aproximadamente 90%), nenhum ou pouco subproduto de Co é possível; primeiramente porque os níveis de Co em minérios de saprolita são em geral, baixos e segundo, devido a sua fraca recuperação (~50%) (Dalvi et al., 2004).

Processo Caron (Figure 2)

O minério é primeiro seco em um forno rotativo e passado por ustulação redutiva (normalmente é empregado óleo combustível como redutor). O Ni e Co são seletivamente, reduzidos a aproximadamente 700°C no estado metálico (com cerca de 10% de redução parcial do Fe). Caso o teor de silicato do suprimento seja aumentado (por tratamento de mais minério saprolita), ocorre a recristalização de forsterita (silicato de Mg amorfo) (que é difícil de reduzir a 700°C), e, portanto, trava o Ni, ou seja, não fica passível de lixiviar. Similarmente, uma temperatura de redução mais elevada e uma redução muito alta, resulta em uma tendência maior em formar fases refratárias (para lixiviação de carbonato de amônio em amônia), ou seja, ele ferve até cinéticas versus recuperação de Ni e Co. Após resfriar, a liga é lixiviada na atmosfera sob condições de oxidação (ar) em solução de amônia-carbonato de amônio (pH ~ 10). O Ni(CO e Fe lixiviados formam complexos de amina muito fortes na fase de solução. O íon ferroso é oxidado ao estado férrico e hidrolisa como um hidróxido férrico gelatinoso (o Co tende a coprecipitar-se com o hidróxido férrico e uma parte significativa não pode ser recuperada).

Após separação líquido-sólido, algum Ni e todo o Co são precipitados como sulfetos usando gás H_2S (o Co é menos solúvel do que o Ni, porém a alta relação Ni:Co resulta em precipitação parcial do Ni). A solução de Ni (sem cobalto) é a seguir retirada a vapor formando carbonato de Ni básico (fase sólida) e CO_2 e amônia na fase gasosa. O CO_2 e amônia são recuperados para reutilização por absorção em água a fim de produzir a solução de carbonato de amônio - amônia. A torta de carbonato de Ni é, ou comercializada ou tratada ulteriormente, por uma série de processos de ter-

mineração a fim de recuperar o Ni do sal de carbonato ou solução. O Ni e o Co podem ser recuperados por extração com solvente ou o sal de carbonato básico pode ser sinterizado em um forno rotatório para produzir NiO (um produto de pureza não muito boa). Alternativamente, a torta é redissolvida em solução de sulfato de amônio para formar sulfato de amônio e Ni, que é a seguir reduzido a metal Ni por gás H_2 (ver Monhemius, 1987).

Características:

- embora o processo possa tolerar alguma saprolita (mais que o Processo de Lixiviação com Ácido a Alta Pressão), quantidades maiores de Mg e silicato formam quantidades crescentes de forsterita, ou seja, levando a maiores perdas de Ni;
- embora os reagentes principais (amônia e CO_2) sejam reciclados no processo, perdas significativas ocorrem de fato (especialmente devido à lixiviação do Mg, ou seja, formação de carbonato de amônio Mg); reagentes de composição também são necessários, de modo a produzir um produto relativamente puro;
- mais que 60% de consumo de energia total é utilizado pelos processos frontais de ascensão (secagem do minério úmido e ustulação redutiva, embora a terminação de retorno reverta ao processamento hidrometalúrgico, ou seja, processo ineficiente com altos custos de energia;
- a filtração é fraca, devido à natureza gelatinosa do precipitado hidróxido férrico;
- a recuperação de baixo valor para, tanto pirometalurgia (formação de forsterita) e hidrometalurgia (co-precipitação de Co e bloqueio de partículas de lixívia, devido a precipitação do Fe); em geral aproximadamente 75% de recuperação de Ni e 50% de Co.

Não se espera que projetos "greenfield" façam uso desta tecnologia devido a suas baixas recuperações de metal valioso, e também devido a ser alvejado a um tipo de alimentação com um suprimento de grau baixo (predominantemente minérios limoníticos) acompanhado de alto consumo de energia e custos elevados de reagente (Ver Dalvi et al, 2004).

Processo HPAL (Figura 3)

Do ponto de vista metalúrgico, O processo de Lixiviação com Ácido a Alta Pressão (HPAL) é relativamente simples, começando com a etapa de decomposição do ácido a alta temperatura a temperaturas maiores
 5 que 245°C. A lama de descarga é neutralizada com cal e decantada contra-corrente, seguido por remoção de impurezas, e precipitação de Ni e Co por extração com solvente (fluxograma de Goro). A purificação adicional e opcional e a separação envolve nova dissolução, (caso sejam produzidos sólidos precipitados) e a purificação por extração com solvente ou precipitação
 10 seletiva. Finalmente, o metal é recuperado via eletroextração ou redução com hidrogênio, ou o óxido de Ni é produzido via piroidrólise (a química de cloreto estando associado com SX ou IX, e não com a lixívia.

Características:

- O alvo do recurso é maior do que para a fundição do minério devido ao fato de ser uma via de processo limonítico (estima-se que o minério limonita represente duas vezes a tonelagem do minério saprolita), mas o processo é muito sensível aos principais consumidores de ácido, ou seja, Al (materiais de argila) e, especialmente, Mg (< 4%);
- a corrosão é alta, especialmente quando estão presentes clorretos (água salgada). A resistência à corrosão é melhorada, quando se usa ligas de Ti de alto grau, porém esses são muito caros;
- os custos de capital são muito altos, devido ao uso de equipamento de pressão e materiais de construção;
- os custos do reagente são muito altos, devido aos consumidores de ácido (Mg, Al) e a necessidade em se manter um meio básico ácido (devido à formação de bissulfato), bem como devido a requisistos de neutralização (calcário). Tipicamente, 250 - 400 kg/t de adição de ácido são empregado, com a extremidade inferior correspondendo ao minério limonítico com baixo Mg;
- a formação de escama é problemática em autoclaves e resulta em perda de tempo, especialmente para os suprimentos mais elevados de Mg e Al.

O Teste de Dalvi *et al* (2004) sugere que, a economia da via HPAL é bastante sensível ao grau de suprimento, ou seja, um limite de grau de suprimento inferior estimado de 1,3% de Ni pode ser aplicado para projetos "Greenfield", a menos que se desvie por menos que a medida de consumo de ácido (ref. Ambatovy Project in Madagascar) ou quando situado próximo de uma fonte barata de ácido (por exemplo, uma operação de fundição de sulfeto).

A figura 4 ilustra a ineficácia do processo HPAL em termos de reagente usado. Pode-se ver que, o principal culpado, em termos de consumo de ácido é o Mg, com o fato de que muito pouco pode ser feito acerca disto, excetuando o tratamento com minérios de baixo suprimento de Mg (tipo limonítico). Além disso, aproximadamente metade do custo é dedicado a manter o meio básico químico (para compensar a formação de bissulfato, na temperatura), embora não realmente participando das reações de lixiviação. O ácido "extra" então precisa ainda ser neutralizado após lixiviação sob pressão. Quanto maior for a densidade da polpa, menor o efeito do meio químico no custo em termos absolutos (custo/lb Ni). Contudo, há um limite na densidade máxima da polpa, devido a limitações de viscosidade.

Processos Alternativos Baseados em Sulfato

Há uma tendência categórica na indústria em tentar e chegar a término com processo de lixiviação atmosféricos viáveis (ALP), especialmente devido a menores exigências de capital, porém também com a capacidade de tratar, tanto limonitas como saprolitas. Um minério limonítico seria tipicamente lixiviado a altas concentrações de ácido residual, enquanto um minério de saprolita (com uma maior capacidade de neutralização) seria usado para neutralizar o ácido residual e o ácido liberado durante hidrólise do Fe. Uma combinação de HPAL e AIP, o denominado Processo de Lixiviação com Ácido a Alta Pressão Melhorado (EPAL) também foi desenvolvido e é atualmente aplicado ao Projeto de Ravenshthorpe na Austrália Ocidental. Os conceitos de ALP e EPAL estão ilustrados na Figura 5.

Os conceitos ilustrados na Figura 5, foram originalmente patenteados por AMAX nos anos 70. O processo AMAX também compreende um

meio de ustulação para reduzir, parcialmente, o minério saprolita, ou seja, aumentar sua reatividade para neutralização, com recuperação parcial do Ni,. Com a configuração do processo ilustrada na Figura 5, a opção também pode ser exercitada para o reciclo de qualquer Ni não lixiviado no resíduo) com o grosso do Mg sendo removido) de volta para lixiviação por HPAL (Monhemius, 1987).

Características: Processo ALP/EPAL de circuito aberto:

- A lixiviação atmosférica seria caracterizada por cinética lenta, embora fosse grandemente compensada pelo baixo consumo de capital, ou seja, o tempo de residência é relativamente barato (se comparado com HPAL);
- mesmo se o sistema de lixiviação atmosférico fosse eficaz no trato com a remoção de Fe (por neutralização/hidrólise de saprolita), perdas significativas de ácido ainda ocorreriam, devido à excessiva lixiviação de MG (contudo, este custo pode ser parcialmente compensado por energia extra da queima extra do enxofre, e também por rendimentos extras do Ni);
- a abordagem EPAL introduz maior energia, e mesmo maiores custos de capital, comparado com HPAL;
- uma via de sulfato atmosférico de circuito aberto iria ocasionar significantes problemas de descarga de $MgSO_4$, especialmente com leis ambientais sempre presente (isto é especialmente verdade, quando do tratamento de minérios com alta carga de Mg).

No conjunto a via EPAL oferece os menores riscos de processo, visto que a parte HPAL asseguraria alta extração de Ni e Co, embora, ao mesmo tempo, produzindo resíduos de Fe estáveis. A parte AL iria garantir requisitos de neutralização mínimos, ao mesmo tempo rendimentos adicionais de Ni. Contudo, custos de capital muito altos e o problema do Mg seriam uma preocupação maior. Um processo de circuito aberto de AL completo no meio de sulfato iria requerer condições de lixiviação muito agressivas (alto teor de ácido) para assegurar alta extração de Ni e Co. Isto por sua vez, requeria alta neutralização, por material de saprolita, que por sua vez, resultaria em altas perdas de sulfato via Mg em solução e, provavel-

mente como jarosita no resíduo. Elevados consumos de reagente (a menos que fontes mais baratas estejam disponíveis) e requisitos ambientais tornariam, provavelmente, esta via não exequível. Por este motivo, processos alternativos foram propostos para tentar e superar as emissões de Mg. Um tal processo, proposto por American Climax Inc. (um predecessor da companhia AMAX), usou cristalização não evaporativa em uma autoclave a 190-250°C para precipitar o sulfato como o monohidratado. Visto este processo requerer uma autoclave adicional e cara, Sulzer na Suíça, introduziu o processo SURAL (processo de Lixiviação com Ácido Regenerativo de Sulzer) propondo a cristalização evaporativa para produzir epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Este sal sulfato é a seguir termicamente decomposto para gerar SO_2 (convertido em ácido sulfúrico em uma instalação de ácido e reciclado de volta para processo HPAL), e o agente neutralizante, magnésia (MgO) que é reciclado dentro do processo (Ver Monhemius, 1987). O processo de lixiviação atmosférico de propriedade de Skye Resources recentemente proposto, é quase idêntico ao processo SURAL, exceto que, a etapa de lixiviação primária também é atmosférica. Além disso, os criadores do Processo Skye reivindicam uma forma menos hidratada para o sal sulfato de Mg, ou seja, 2 a 3 águas de hidratação após cristalização evaporativa (ref. Hatch Feasibility Study, 2005). O conceito do processo Sural/Skye é mostrado na Figura 6:

Característica: Processo ALP de circuito fechado, ref. o Processo Skye:

- substituição dos custos de produção de reagente por custos de energia/combustível que podem ser bons ou maus, dependendo do local;
- a cristalização do sal sulfato de Mg da solução de sulfato pura por evaporação requer uma quantidade significativa de energia (altos requisitos de evaporação), além da quantidade que um equilíbrio hídrico normal diferente teria requisitado (isto torna-se mais e mais importante, à medida que o grau de Mg do minério de carga primária aumenta).

30 Processos Recentemente Propostos em Meio de Cloreto

O processo de Lixiviação com Ácido de Cloreto Atmosférico está ilustrado na Figura 7 (a seguir denominado processo Jaguar, referindo-se à

exploração de Ni no Canadá e a companhia de desenvolvimento de minério Jaguar Nickel, Inc. que desenvolveu este processo com direitos proprietários). Ele consiste em um processo de lixiviação atmosférico em solução de ácido clorídrico contendo um alto meio básico de MgCl_2 . Ele reivindica que a
5 atividade do próton é dramaticamente aumentada com a concentração crescente de cloreto de Mg na solução de base. Esta reivindicação é oriunda do trabalho realizado por Bates et al (1970) e especialmente, Jansz (1983). no sistema $\text{HCl-MgCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. A lixiviação pode ser em 2 estágios, onde o minério é primeiramente lixiviado para levar o Ni e Co em solução, e a seguir controlado para rejeitar o Fe no segundo estágio. Uma vantagem adicional da hidrólise do Fe de salmouras, do modo que é reivindicada, é que uma baixa
10 atividade hídrica em soluções de salmoura tende a intensificar reações de desidratação. Em princípio, pode ser formada hematita a temperaturas atmosféricas, onde diferentemente de uma autoclave, um sistema de sulfato puro, operando a temperatura significativamente mais alta, seria necessário. Após recuperação dos metais valiosos, a solução é evaporada para manter o equilíbrio hídrico e a salmoura de cloreto de Mg resultante é reciclada de volta à lixívia. Uma corrente de drenagem é piroidrolisada (ver reação na
15 Figura 7) para produzir magnésia (parcialmente reciclada como um agente de neutralização interno) e gás HCl. O HCl é a seguir condensado e reciclado ao recipiente de lixiviação atmosférico.
20

O sistema de lixiviação de salmoura para lixiviar minérios laterita e o conceito de regeneração de ácido principal via piroidrólise de cloreto de Mg foi primeiro proposto por Rice e Strong (1974), que propuseram o uso de
25 extração com solvente para remover FeCl_3 do sistema, seguido por uma etapa de ustulação por pulverização para formar hematita estável e regenerar a proporção equivalente de ácido clorídrico. O processo Jaguar introduz uma abordagem pretensamente mais econômica no procedimento com impurezas de ferro. Ele opera em uma alta concentração de sal em meio básico (solução de MgCl_2), que encoraja a hidrólise do ferro a acidez controlada,
30 operado a 80-105°C. Contudo, as dificuldades econômicas com o Processo Jaguar, tornam-se evidentes, quando se depara com o fato de uma quanti-

dade significativa de energia ser perdida na evaporação de excesso de água da solução de cloreto de magnésio concentrada, antes e durante a piroidrólise, ao invés de regenerar os reagentes. Quanto maior for o grau de Mg do material lixiviado, mais água será transportada para a etapa de piroidrólise em termos absolutos, ou seja, por kg de minério tratado (Ver a Figura 8). O resultado final é que com um aumento do grau de suprimento de Mg, o Processo Jaguar torna-se rapidamente muito ineficaz com relação ao seu equilíbrio hídrico; principalmente pelo fato de que se atinge um ponto onde água extra terá de ser adicionada ao circuito para absorver o alto teor de Mg em solução, antes de ser evaporado novamente durante a piroidrólise. Similar ao Processo Jaguar, um efeito de "sugação" no equilíbrio hídrico causado pelo grau máximo de Mg, embora em um menor grau, está similarmente presente no processo de Skye (neste caso, para prevenir a cristalização do sal sulfato prematuro em outras partes do circuito, exceto que a água "extra" adicionada pode ser relativamente eficientemente distribuída com um evaporador/cristalisador de múltiplo efeito e apenas a água de hidratação do sal sulfato de Mg teria impacto sobre a etapa de decomposição térmica a alta temperatura (dispendiosa). Quanto menor for o estado de hidratação do sal sulfato de Mg produzido, menor o impacto do grau de carga de Mg sobre a carga de evaporação de água, na etapa de regeneração do reagente a alta temperatura. (Figura 8). Quanto mais saturado estiverem os contornos (Figura 8) menor a capacidade do Ni extra recuperado (do tratamento de minérios saprolíticos de maior grau) em absorver o custo da evaporação de água durante a regeneração do reagente a alta temperatura.

A recuperação térmica também é fraca e complicada para reatores de piroidrólise (Steinbach & Baerhold, 2002 e Adham e Lee, 2002). Materiais exóticos são necessários, visto o ácido clorídrico tender a condensar no boiler de aquecimento de despejo durante troca de energia. Alternativamente, caso a remoção do ácido clorídrico seja realizada primeiro, o valor do calor para recuperação é perdido. Um outro fator importante é que as impurezas tais como cloretos de Ca e Na não sofrerão piroidrólise e os valores de cloreto equivalentes correspondentes teriam de ser substituídos com

produção de ácido clorídrico caro ou cloreto de Mg. Antecipa-se ainda que, a eficiência global da reação de piroidrólise seria significativamente menor que 100%.

Características: Processo de circuito fechado usando Piroidrólise

5 ref. ao Processo Jaguar:

- a piroidrólise é viável a temperaturas relativamente baixas ($\sim 500^{\circ}\text{C}$), porém a recuperação térmica é complicada (capital muito dispendioso) e relativamente fraca;

10 • o Processo Jaguar iria tornar-se dispendioso, quando do tratamento de minérios laterita com alto teor de Mg, ou seja, é essencialmente um processo para tratamento de minérios limoníticos;

- as impurezas tais como Ca e Na não sofreriam piroidrólise e os valores de cloreto equivalentes tem de ser substituídos por produção de ácido clorídrico dispendioso ou sal cloreto de Mg.

15 O fato do processo Jaguar não poder absorver quantidades significativas de Mg torna-o não competitivo versus processos atmosféricos baseados em sulfato onívoro como o Processo Skye. Foi proposto um processo a base de cloreto muito recentemente (Moyes et al., 2005), com a tentativa de eliminar a piroidrólise, ou seja regenerar o ácido clorídrico via precipitação de um sal sulfato com ácido sulfúrico (ver reação química Figura 9). O conceito por detrás disto revolve-se em torno do emprego de cristalização por precipitação química com ácido sulfúrico barato para regenerar o ácido clorídrico dispendioso, ao invés de piroidrolisar. O processo Intec opera via ciclo $\text{CaCl}_2/\text{SO}_4$.

25 O processo segue lógica similar comparada ao processo Jaguar, exceto que, apenas uma corrente de purga é submetida à remoção do Fe e recuperação de Ni/Co usando cal. A solução resultante é então submetida a precipitação do Mg com cal para formar magnésia (MgO). Todas essas três operações unitárias resultam, essencialmente na substituição do cátion cloreto com a quantidade equivalente de cloreto de Ca. A quantidade total de ácido clorídrico consumido no circuito é então regenerada por adição de ácido sulfúrico, ocasionando a precipitação de um sal sulfato de ca (baixa

solubilidade). O ácido clorídrico gerado é reciclado de volta para a lixívia atmosférica. O ácido sulfúrico e a cal, por sua vez, podem então ser regenerados por decomposição térmica do sal sulfato de Ca. Contudo, um simples modelo termodinâmico da reação de decomposição térmica (usando Química HSC) revela algumas complicações (Ver Figura 10).

Embora o conceito de regeneração de ácido sulfúrico e cal pareça sonante, o sal sulfato requer uma alta temperatura para decompor-se termicamente ou seja, ele requer uma alta entrada de energia. Isto pode ainda resultar em um tipo bastante refratário, não reativo de formação de cal. Além disso, fases sólidas intermediárias parecem ser formadas durante a decomposição térmica, o que introduz mais complicações ao processo.

Características: Processo de circuito fechado usando Precipitação de sal sulfato de Ca (via adição de ácido sulfúrico para regenerar ácido clorídrico) (ref. ao Processo Intec):

- subprodutos bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) e magnésia (MgO) comerciáveis são reivindicados para formação no processo. Contudo, há sempre problemas iminentes em torno da pureza do produto com subprodutos como estes.

- Não é provável que, o ácido sulfúrico e a cal possam ser regenerados economicamente via decomposição térmica do sal sulfato de Ca. As reações de decomposição térmicas são feitas através de intermediários complicados, o produto cal pode ser refratário e o processo iria requisitar um alto dispêndio de energia;

- quanto maior for o teor de Mg do minério de alimentação, maior a produção de ácido sulfúrico e cal necessários, tornando assim, o processo dispendioso para tratamento de minério saprolita.

O depositante identificou, portanto, uma necessidade quanto a um processo de lixiviação mais eficiente e econômico para recuperação de metais valiosos. Em particular, o depositante identificou uma necessidade quanto a um método de gerar ou regenerar o poder do ácido clorídrico em uma solução de lixívia de salmoura com cloreto, sem necessidade de evaporar grandes quantidades de água, como é requisitado quando se usa piroi-

drólise. Todos os reagentes de composição são requeridos pelo fato de serem relativamente baratos, com a opção de regeneração da maior parte da composição requisitada dentro do processo.

Sumário da Invenção

5 De acordo com uma primeira modalidade da invenção, é proporcionado um processo para lixiviação de um metal valioso de um minério contendo esse metal valioso, incluindo o processo as etapas de:

lixiviar o minério na presença de ácido clorídrico de modo a formar sal cloreto-metal solúvel em uma solução de lixívia;

10 adicionar o ácido sulfúrico para a solução de lixívia;

recuperar um sal de sulfato-metal da solução de lixívia; regenerando ao mesmo tempo o ácido clorídrico.

O sal sulfato/metal pode ter a fórmula $\text{MeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, onde:

Me é um metal; e

15 y é 0 ou maior, tal como de 0 a 3, e mais particularmente 0 ou 1.

A fonte do metal no sal de sulfato-metal pode ser predominantemente oriunda do minério.

O minério pode ser um minério metálico, essencialmente à base de óxido ou sílica, tal como minério de óxido de zinco.

20 O minério pode ser um minério de níquel laterítico, tal como minério saprolítico ou limonítico.

Alternativamente, o minério pode ser um minério de sulfeto, titânio, ou alumínio.

25 O sal de sulfato metálico pode ser precipitado da solução de lixívia ou pode ser recuperado da solução de lixívia por cristalização evaporativa.

O metal valioso pode ser selecionado do grupo consistindo em Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, e metais do grupo da platina e do ouro.

30 O metal, no sal de sulfato metálico pode ser o metal valioso, e o processo pode ainda, incluir uma etapa de decomposição do sal de sulfato metálico para recuperar o metal valioso.

Alternativamente, o metal no sulfato metálico pode ser um metal de valor inferior ao do metal valioso, tal como magnésio.

O sal de sulfato metálico pode ser tratado de modo a liberar dióxido de enxofre, trióxido de enxofre ou uma mistura destes.

5 O metal valioso pode ser recuperado independentemente do sal metálico formado por adição do ácido sulfúrico.

O ácido clorídrico recuperado pode ser um ácido super-azeotrópico.

10 A solução do sal de cloreto metálico pode ser uma solução alcalina e/ou similarmente, o sulfato metálico pode ser um sal de sulfato metálico alcalino.

O ácido clorídrico regenerado pode ser reciclado dentro do processo de lixiviação. O ácido clorídrico usado para lixiviar o minério pode ser parte de uma solução de salmoura, tal como de cerca de 10% a cerca de 90% de solução de cloreto de magnésio saturado, de cerca de 10% a cerca de 90% de solução de cloreto de zinco saturado, ou de cerca de 10% a cerca de 90% de solução de cloreto de outro metal saturada. Mais particularmente, a solução de salmoura pode ser uma solução de cloreto de magnésio saturada de cerca de 25% a cerca de 40%, uma solução de cloreto de zinco saturada a cerca de 25% a 40%, ou uma solução de cloreto de metal diferente saturada de cerca de 25-40%. Mesmo ainda mais particularmente, a solução de salmoura pode ser uma solução de cloreto de magnésio saturada de cerca de 30%, uma solução de cloreto de zinco saturada de cerca de 30% ou uma solução de cloreto metálico diferente destes, saturada a 30%.

O sal de sulfato metálico pode ser empregado para produzir um óxido metálico, Por exemplo, o sal de sulfato metálico pode ser submetido a decomposição térmica para produzir um óxido metálico e dióxido de enxofre, trióxido de enxofre ou uma mistura destes. O óxido metálico pode ser selecionado dentre óxido de magnésio, óxido de zinco, óxido de ferro e óxido de alumínio. O dióxido de enxofre, trióxido de enxofre, ou mistura destes, pode ser usado para produzir ácido sulfúrico, que, por sua vez, pode ser enviado

de volta ao processo de lixiviação para regenerar o ácido clorídrico.

O metal valioso pode ser lixiviado do minério a uma temperatura de cerca da temperatura ambiente a cerca do ponto de ebulição da solução de lixívia do sal de cloreto metálico.

5 Um ou mais metais valiosos, tais como cobalto, níquel, metais do grupo da platina, ouro, prata, e/ou cobre, podem ser seletivamente separados da solução antes da formação do sal sulfato metálico.

O ferro e/ou outras impurezas residuais resultantes da solubilização do minério podem ser removidos da solução de lixívia por, por exemplo, extração com solvente, seguido por piroidrólise; ou por hidrólise.

O ácido sulfúrico pode ter uma concentração de pelo menos 30% tal como cerca de 98%.

De acordo com uma segunda modalidade da invenção, providencia-se um processo para lixiviar um metal valioso de um minério contendo esse metal valioso, o processo incluindo as etapas de:

lixiviar o minério na presença de ácido clorídrico de modo a formar um sal de cloreto metálico em uma solução de lixívia;

adicionar dióxido de enxofre para a solução de lixívia;

recuperar um sal de sulfato metálico ou sulfito metálico do minério, e

simultaneamente regenerar o ácido clorídrico.

O sal de sulfato metálico ou sulfito metálico pode ter a fórmula $\text{MeSO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, onde:

Me é um metal;

25 x é 3 ou 4; 4

y é 0 ou maior, tal como de 0 a 3, e mais particularmente, 0 ou 1.

A fonte do metal no sal de sulfato metálico ou sulfito metálico pode ser, predominantemente, oriunda do minério.

O processo pode adicionalmente incluir a etapa de adição de um oxidante para a solução de lixívia de modo oxidar íons ferrosos em íons férricos.

O minério pode ser um minério de metal à base, essencialmen-

te, de óxido ou sílica tal como minério de óxido de zinco.

O minério pode ser um minério de níquel laterítico, tal como minério saprolítico ou limonítico.

Alternativamente, o minério pode ser um minério de sulfeto, titânio ou alumínio.

O sal de sulfato metálico ou sulfito metálico pode ser precipitado da solução de lixívia ou pode ser recuperado da solução de lixívia por cristalização evaporativa.

O metal valioso pode ser selecionado do grupo consistindo em Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, e metais do grupo da platina e do ouro.

Pode-se empregar um catalisador no processo para acelerar a reação. Catalisadores adequados são cobre em solução, grafita e carvão.

O metal, no sal de sulfato metálico ou sulfito metálico pode ser o metal valioso, e o processo pode ainda, incluir uma etapa de decomposição do sal de sulfato metálico ou sulfito metálico para recuperar o metal valioso.

O metal no sal de sulfato metálico ou sulfito metálico pode ser um metal de valor inferior ao do metal valioso, tal como magnésio.

O sal de sulfato metálico ou sulfito metálico pode ser tratado de modo a liberar dióxido de enxofre, trióxido de enxofre ou uma mistura destes.

O metal valioso pode ser recuperado independentemente do sal metálico formado, por adição de dióxido de enxofre.

O ácido clorídrico recuperado pode ser um ácido superazeotrópico.

O magnésio pode ser removido da solução de lixívia e substituído com um diferente cátion metálico, tal como cálcio ou chumbo, antes da adição do dióxido de enxofre. Após remoção do magnésio, o sal metálico que é formado por adição do dióxido de enxofre, pode ser um sulfito ou sulfato intermediário. O sulfito ou sulfato intermediário pode ser sulfato de cálcio, sulfito de cálcio, sulfato de chumbo ou sulfito de chumbo.

A solução de sal de cloreto metálico pode ser uma solução alca-

lina.

O sulfato metálico ou sulfito metálico pode ser um sal de sulfato metálico alcalino ou sal de sulfito metálico alcalino.

5 O ácido clorídrico regenerado pode ser reciclado dentro do processo de lixiviação.

O ácido clorídrico usado para lixiviar o minério pode ser parte de uma solução de salmoura, tal como de cerca de 10% a cerca de 90% de solução de cloreto de magnésio saturado, de cerca de 10% a cerca de 90% de solução de cloreto de zinco saturado, ou de cerca de 10% a cerca de 10 90% de solução de cloreto de outro metal saturada. Mais particularmente, a solução de salmoura pode ser uma solução de cloreto de magnésio saturada de cerca de 25% a cerca de 40%, uma solução de cloreto de zinco saturada a cerca de 25% a 40%, ou uma solução de cloreto de metal diferente saturada de cerca de 25-40%. Mesmo ainda mais particularmente, a solução 15 de salmoura pode ser uma solução de cloreto de magnésio saturada de cerca de 30%, uma solução de cloreto de zinco saturada de cerca de 30% ou uma solução de cloreto metálico diferente destes, saturada a 30%.

O sal de sulfato metálico ou sulfito metálico pode ser empregado para produzir um óxido metálico. Por exemplo, o sal de sulfato metálico ou 20 sulfito metálico, pode ser submetido a decomposição térmica para produzir um óxido metálico e dióxido de enxofre. O óxido metálico pode ser selecionado dentre óxido de magnésio, óxido de zinco, óxido de ferro e óxido de alumínio. O dióxido de enxofre, pode ser usado para produzir ácido sulfúrico, que, por sua vez, pode ser retornado ao processo de lixiviação para re- 25 gerar o ácido clorídrico.

Os sais intermediários de sulfato ou sulfito podem ser submetidos a decomposição térmica para produzir um óxido metálico, tal como óxido de cálcio, e dióxido de enxofre, trióxido de enxofre ou uma mistura destes. O dióxido de enxofre, trióxido de enxofre ou mistura destes, pode ser 30 usado para dessalinização dos sais de sulfato ou sulfito da solução de lixívia e regenerar o ácido clorídrico.

O metal valioso pode ser lixiviado do minério a uma temperatura

de cerca da temperatura ambiente a cerca do ponto de ebulição da solução de lixívia do sal de cloreto metálico.

Um ou mais metais valiosos, tais como cobalto, níquel, metais do grupo da platina, ouro, prata, e/ou cobre, podem ser seletivamente separados da solução antes da formação do sal de sulfato metálico ou sulfito metálico.

O ferro e/ou outras impurezas residuais resultantes da solubilização do minério podem ser removidos parcialmente ou completamente da solução de lixívia, por exemplo, por extração com solvente, seguido por piroidrólise; ou por hidrólise.

O ácido sulfúrico pode ter uma concentração de pelo menos 30% tal como cerca de 98%

Breve Descrição dos Desenhos:

Figura 1: Fluxograma conceptual para tratamento de saprolita por meio da fusão do minério para extração do metal.

Figura 2: Fluxograma conceptual para tratamento predominante de limonita via processo de Caron.

Figura 3: Fluxograma conceptual para tratamento de limonita (também esmectita) via processo HPAL.

Figura 4: Análise Opex de energia e reagente do processo HPAL.

Figura 5: Testes de Lixiviação Atmosférica (ALP) e HPAL-ALP (EPAL)

Figura 6: Conceito Sural/Skye: cristalização do sal sulfato de magnésio e regeneração primária de reagente.

Figura 7: Conceito de Processo Jaguar: regeneração primária de reagente via piroidrólise de cloreto de magnésio.

Figura 8: Cargas de evaporação da água comparativa (hipotética) entre a piroidrólise da solução de cloreto de magnésio e composição térmica de sais de sulfato de Mg cristalizados.

Figura 9: Conceito de Processo Intec: regeneração primária de reagente via precipitação com sulfato de Ca.

Figura 10: Decomposição térmica do sal sulfato de Ca, ref. modelo químico HSC;

Figura 11: Conceito de processo para regeneração de reagente da invenção via precipitação com sulfato de Mg e decomposição térmica.

5 Figura 12: Solubilidade do sulfato de Mg com quantidade alterada de cloreto de magnésio (ref: modelo AspenPlus)

Figura 13: Atividade do íon hidrogênio de uma solução de HCl 0,5 mol/kg como uma função da concentração de cloreto de magnésio e temperatura.

10 Figura 14: Molalidade do íon hidrogênio em 0 a 1 mol/kg de HCl e 2,5 mol/kg de $MgCl_2$ e 0 a 0,5 mol/kg de H_2SO_4 e 2,5 mol/kg de $MgSO_4$, respectivamente , como função da temperatura.

Figura 15: Decomposição térmica do sal sulfato de Mg, ref. modelo químico HSC.

15 Figura 16: Cristais do sal sulfato Mg precipitados a diferentes temperaturas das soluções de salmoura.

Figura 17: Fluxograma conceitual (básico) do processo da invenção. conceitual

Figura 18: Fluxograma 1 do processo da invenção.

20 Figura 19: Fluxograma 2 do processo da invenção.

Figura 20: Extrações de níquel obtidas dos testes de saprolita.

Figura 21: Extrações de cobalto obtidas dos testes de saprolita.

Figura 22: Perfis de extração de todos os metais no minério saprolita para o teste de salmoura elevado.

25 Figura 23: Extrações de níquel obtidas dos testes de limonita.

Figura 24: Extrações de cobalto obtidas dos testes de limonita.

Figura 25: Perfis de extração de todos os metais no minério limonita para o alto teste de salmoura.

30 Figura 26: Extrações de níquel obtidas dos testes de limonita siliciosos.

Figura 27: Extrações de cobalto obtidas dos testes de limonita siliciosos.

Figura 28: Perfis de extração de todos os metais no limonita silicioso para o alto teste de salmoura.

Figura 29: Efeito de $MgCl_2$ na extração do níquel

Figura 30: Foto SEM dos cristais típicos formados.

5 Figura 31: Reator aquecido a óleo usado para inserção da seringa usada para adição dos reagentes.

Figura 32: Processo de minério de sulfeto

Figura 33: Circuitos de fluxo do cloreto e sulfato no processo de minério de sulfeto integrado

10 Figura 34: Ajuste de lixívia atmosférica não-oxidativa em escala de laboratório

Figura 35: Cinética de lixiviação sob condições de lixiviação não-oxidativas em HCl a 90°C (+38-75 μm)

15 Figura 36: Análise do pó por difração de raios-X do produto da cristalização.

Descrição Detalhada da Invenção

O processo da invenção introduz uma nova tentativa genérica em otimizar o uso de reagente e energia. O reagente primário ou seja, HCl, é regenerado sem necessidade de neutralizar soluções pós-lixiviação antes da cristalização, ou necessidade de composição de reagentes frescos. Esta abordagem tornou-se mais eficaz em soluções com alto teor de salmoura, que somam benefícios de: 1) produto de cristalização desidratado, ou seja, menor energia de composição térmica necessária (regeneração dos reagentes); 2) produtos da hidrólise do Fe estáveis desidratados (tais como hematita) a temperaturas atmosféricas; 3) cinética de lixiviação rápida devido à atividade alta do próton; e 4) lixiviação e recuperação de importantes subprodutos (por exemplo, Pb, Ag).

20 25

De acordo com a invenção é descrito um processo para lixiviação de um ou mais metais valiosos em uma solução contendo ácido clorídrico, da qual, o valor do metal é recuperado com um sal de sulfato ou sulfito sólido e o ácido clorídrico na solução é simultaneamente restaurado.

30

O metal valioso é lixiviado de um material dotado de metal, que

pode ser, ou um material de sulfeto ou não-sulfeto. Por exemplo, o material pode ser um minério metálico de base oxidica, tal como um minério de óxido de zinco; um minério de níquel laterítico, tal como minério saprolítico ou limonítico, um minério de sulfeto, um minério de alumínio ou um minério de titânio. Os valores do metal formam, primeiro, um cloreto de metal solúvel, antes da formação do sal de sulfato ou sulfito sólido.

O metal valioso é tipicamente selecionado do grupo consistindo em Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, e metais do grupo da platina e do ouro.

A solução de sal de cloreto metálico pode ser uma solução alcalina e/ou similarmente o sulfato metálico pode ser um sal de sulfato metálico alcalino.

Ácido sulfúrico, tipicamente a uma concentração de pelo menos 30% (por exemplo, cerca de 98%) ou dióxido de enxofre é adicionado para a solução contendo o metal valioso lixiviado de modo a formar o sal de sulfato metálico sólido ou sal de sulfito metálico, que é a seguir recuperado. Deste modo, um reagente relativamente barato (ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre) é usado para regenerar um reagente mais caro (ácido clorídrico), resultando em economia considerável.

O sal de sulfato metálico sólido ou sal de sulfito metálico tipicamente tem a fórmula:

$\text{MeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, onde:

Me é um metal; e

y é 0 ou maior, tal como de 0 a 3, e mais particularmente 0 ou 1.

A solução contendo o ácido clorídrico é, em geral uma solução de salmoura (ou seja, uma solução salina de cloreto) tal como de cerca de 10% a cerca de 90% de solução de cloreto de magnésio saturado, de cerca de 10% a cerca de 90% de solução de cloreto de zinco saturado, ou de cerca de 10% a cerca de 90% de solução de cloreto de outro metal saturada. Mais particularmente, a solução de salmoura pode ser uma solução de cloreto de magnésio saturada de cerca de 25% a cerca de 40%, uma solução de cloreto de zinco saturada a cerca de 25% a 40%, ou uma solução de clo-

reto de metal diferente saturada de cerca de 25-40%. Mesmo ainda mais particularmente, a solução de salmoura pode ser uma solução de cloreto de magnésio saturada de cerca de 30%, uma solução de cloreto de zinco saturada de cerca de 30%, ou outro cloreto metálico ou de metal alcalino. O teor do metal ou metal alcalino da solução de salmoura é tipicamente selecionado com base nos consumidores de ácido presentes na cara de lixívia, e concentração destes, é em geral, escolhida de modo a permitir uma significativa diferença entre sua solubilidade no sal de cloreto e sulfato.

O metal que forma o cátion do cloreto, que forma um constituinte principal da solução de salmoura (o meio de lixívia) é preferivelmente selecionado dos cátions consumidores de ácido principais presentes no minério a ser lixiviado.

Concentrações de cloreto metálico são tipicamente selecionadas para:

afetar de modo positivo o processo de lixiviação conforme descrito, por exemplo, no processo Jaguar;

permitir a lixiviação do metal a partir do minério, sem exceder a solubilidade do cloreto metálico sob condições de lixívia (alternativamente água pode ser adicionado para prevenir perdas de cloreto para a fase sólida);

permitir facilidade de precipitação do correspondente sulfato ou sulfito - ou seja, a concentração do metal deve estar em excesso da solubilidade do sulfato ou sulfito;

afetar o estado de hidratação do sal de sulfato ou sulfito precipitado, tal que um menor estado de hidratação seja produzido do que aquele possível de uma solução de sulfato ou sulfito neutra; e

não exceder os limites de solubilidade nos outros processos unitários.

Isto pode exigir diferentes temperaturas de operação para os vários processos unitários (alternativamente, pode-se adicionar água para as operações unitárias específicas, de modo a não exceder os limites de solubilidade).

A concentração inicial do ácido clorídrico é selecionada de modo a lixiviar uma alta proporção do metal valioso enquanto também preenche as demandas de consumo de ácido do minério. Descobriu-se que um pH final da lixívia de 0,5 ou menor resultou em uma extração de metal valioso superior a 80%. Contudo, isto se trata de específico para minério e, será entendido pelo versado na técnica, que, pode-se conseguir uma lixiviação satisfatória a valores de pH finais mais altos em materiais diferentes daqueles aqui submetidos a testes.

O ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre é geralmente adicionado para a solução em uma quantidade suficiente de modo a resultar na potência do ácido clorídrico regenerado excedendo a azeotropia, conforme determinado pela solubilidade do cloreto metálico ou metal alcalino, se comparado à potência do ácido clorídrico resultante de sua precipitação como um sulfato ou sulfito. A solução de salmoura tem uma concentração de base do cloreto metálico para o qual adiciona resistência durante a lixiviação. Preferivelmente, a adição do ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre para esta solução não excede, significativamente aquela quantidade necessária para restaurar a resistência do ácido da salmoura a seu valor original. Em outras palavras, a concentração do cloreto metálico básica não deve ser retirada pela cristalização do correspondente sal de sulfato ou sulfito. Alternativamente, o licor de lixívia pode ser dividido em frações, sendo que, apenas uma das quais é submetida à precipitação com sulfato ou sulfito, em cujo caso a precipitação pode ser monitorada, o tanto que permitam as solubilidades, pois os níveis de cloreto básicos são mantidos na fração não tratada.

O processo inclui ainda uma etapa de cristalização para produzir cristais de sulfato metálico ou sulfito metálico com baixo teor de água de hidratação. Como uma alternativa, a cristalização evaporativa (dentro dos requisitos de equilíbrio hídrico normais ou mesmo, excedendo ligeiramente este requisito), pode ser utilizada para aliviar a carga da reação de cristalização química supracitada. Esta alternativa se torna possível devido ao efeito superimposto da salmoura básica no grau de precipitação do sal com evaporação da água. Além disso, a co-precipitação do Ni dentro da estrutura

de cristal do sal de magnésio, é tipicamente mais prevalecente, quando se realiza a cristalização a temperaturas inferiores. Esta tendência do Ni em co-cristalizar, diminui, essencialmente, quando se realiza a cristalização química próxima do ponto de ebulição atmosférico da solução.

5 Esses sais podem ser vendidos diretamente, pode ser submetidos a decomposição térmica para produzir um óxido metálico, que pode ser vendido e o dióxido, trióxido de enxofre ou uma mistura destes, e/ou pode ser redissolvido em um meio de sulfato e, a seguir, submetido a uma etapa de eletroextração

10 Um ou mais metais valiosos, tais como cobalto, níquel, metais do grupo da platina, ouro, prata, e/ou cobre, podem ser seletivamente separados da solução antes da formação do sal metálico de sulfato ou sulfito.

 O ferro e/ou outras impurezas residuais resultantes da solubilização do minério podem ser parcial ou completamente removidos da solução de lixívia por exemplo, extração com solvente seguido por piroidrólise ou hidrólise.

15

 O metal no sal metálico de sulfato ou sulfito pode ser o metal valioso, em cujo caso o processo, inclui, tipicamente, uma etapa de decomposição do sal de sulfato metálico de modo a recuperar o metal valioso.

20 Alternativamente, o metal no sal metálico de sulfato ou sulfito pode ser um metal de menor valor do que o metal valioso, tal como magnésio, e o metal valioso pode ser recuperado, independentemente do sal metálico formado por adição de ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre.

 O sal metálico de sulfato ou sulfito pode ser tratado para liberar dióxido de enxofre.

25

 O processo não está necessariamente limitado pelas faixas de temperatura, contanto que a solubilidade do sulfato ou sulfito metálico seja significativamente menor do que o correspondente cloreto. Não obstante, a lixiviação é geralmente realizada a uma temperatura entre a temperatura ambiente e o ponto de ebulição da solução e a etapa de cristalização do sulfato ou sulfito é geralmente realizada a uma temperatura onde as referidas diferenças de solubilidade são máximas.

30

O magnésio pode, opcionalmente, ser removido da solução de lixívia e substituído por um diferente cátion metálico, tal como cálcio, chumbo ou bário, antes da adição do dióxido de enxofre. Após remoção do magnésio, o sal metálico assim formado por adição do dióxido de enxofre, é um sulfito ou sulfato intermediário, tal como sulfato de cálcio, sulfito de cálcio, sulfato de chumbo, sulfito de chumbo, sulfato de bário, ou sulfito de bário. Os sais intermediários sulfato ou sulfito podem ser submetidos à decomposição térmica para produzir um óxido metálico, tal com óxido de cálcio, e dióxido de enxofre. O dióxido de enxofre pode ser reutilizado para remoção de sal dos sais de sulfato ou sulfito da solução de lixívia e regenerar o ácido clorídrico.

Aspectos particulares do processo são:

- a potência do ácido clorídrico é regenerada em uma salmoura de cloreto metálico básica;
- o processo de lixívia, operando em um meio de cloreto, é mantido por adição de gás dióxido de enxofre ou ácido sulfúrico;
- um metal, tal como zinco ou magnésio, é recuperado de uma salmoura de cloreto como um sal apenas moderadamente hidratado, que podem ser termicamente decomposto, redissolvido, no meio de sulfato e, eletroextraído diretamente desta solução ou comercializado diretamente, como o sulfato ou sulfito, ou após decomposição térmica em óxido.

A presente invenção está ainda descrita em mais detalhes e à guisa de vários exemplos. Tais exemplos contudo, não devem ser construídos como limitantes de modo algum, tanto no espírito como no escopo da invenção.

Minérios Não-sulfeto

Uma primeira modalidade da invenção proporciona um processo para lixiviação do magnésio, bem como, pelo menos algum níquel valioso e cobalto, de minérios não-sulfeto, tal como minérios lateríticos, óxidos limoníticos e/ou saprolitas siliciosas, em um meio de ácido clorídrico primitivo. O agente de lixiviação principal é o íon hidrônio em um meio básico de cloreto, como descrito pelo intrínseco acúmulo de impurezas, particularmente cloreto

de magnésio.

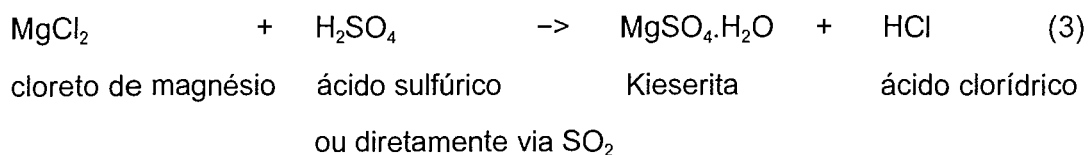
O tratamento de materiais não-sulfeto está debatido em detalhe a seguir usando um laterita de níquel como um exemplo de um material que não de sulfeto. Será óbvio ao versado na técnica, contudo, que outros mate-
 5 riais que não de sulfeto, também podem ser tratados pelo mesmo processo, tal com silicatos de zinco, bauxitas e similares. O exemplo de laterita é também um exemplo de um caso onde o metal de valor não é o metal usado na etapa de regeneração do potencial da salmoura de cloreto. Um fluxograma conceptual do processo demonstra-se na Figura 17

10 A regeneração do ácido clorídrico e recuperação do magnésio, como descrito supra, não está associada com excessiva remoção de água por evaporação, visto o magnésio ser primeiro recuperado por precipitação e não diretamente de uma solução eletrolítica de cloreto de magnésio (como é o caso no Processo Jaguar). Contudo, como uma cristalização evaporativa
 15 alternativa, (dentro dos requisitos de equilíbrio hídrico normais ou apenas excedendo um pouco este requisito), pode ser utilizada a fim de aliviar a carga da etapa de cristalização química. Esta alternativa é possível devido ao efeito superimposto da salmoura de base no grau de precipitação do sal com evaporação da água.

20 O potencial do ácido da salmoura de cloreto de magnésio gasta é restaurado por adição de ácido sulfúrico ou gás dióxido de enxofre através dos quais, um sulfato ou sulfito de magnésio no estado de baixa hidratação é precipitado, enquanto gera ácido clorídrico em solução.

O resíduo de lixívia de laterita pode ser tratado em uma etapa
 25 subsequente de lixiviação a fim de maximizar extrações de níquel e de cobalto.

Para o sulfato, os dados experimentais de Linke e Seidell (1965) mostram que, kieserita (o sulfato de magnésio monoidratado) é o produto da cristalização preferido a temperatura superiores ($\sim 100^{\circ}\text{C}$), que ainda mi-
 30 nimiza a energia necessária para calcinação para formar magnésia, que pode ser usada em parte como um agente de neutralização reciclado) e dióxido de enxofre. A reação simplificada pode ser como a seguir:



Um produto cristalino com um teor menor que 0,01% de cloreto total foi produzido deste modo. A co-cristalização do Ni na estrutura de cristal da kieserita foi vista ser minimizada quando, da execução da reação acima próximo do ponto de ebulição atmosférico da solução (ou mesmo a uma temperatura maior aplicando-se pressão). É assim pressuposto que, será possível, com o uso deste processo gerar magnésia de alta pureza para venda e/ou para uso como um agente neutralizante. Alternativamente caso a perda de níquel seja vista como inaceitável, o níquel pode ser removido antes da cristalização por meios químicos, por exemplo, extração com solvente, de troca iônica, cementação, precipitação, etc. Além disso, o ácido clorídrico relativamente oneroso é regenerado, usando ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre, que são reagentes relativamente baratos, prontamente disponíveis.

O par férrico-ferroso no sistema de salmoura parece desempenhar um papel particularmente importante, na utilização direta do dióxido de enxofre para precipitar o sal de sulfato ou sulfito. Sem a presença do íon férrico, a capacidade da solução em absorver dióxido de enxofre pode ser vista muito baixa em soluções, com um alto fundo de salmoura, e é portanto não eficientemente absorvido no sistema. Contudo, a presença dos íons férricos permite a absorção direta do gás para a solução devido à reação de redução do íon férrico em ferroso. Esta reação parece ser acompanhada por alterações em solução que, por seu turno, resulta em uma dessalinização preferencial do sal de sulfato ou sulfito de magnésio.

O processo da invenção aqui descrito está ilustrado na Figura 11 e gira em torno da menor solubilidade do sulfato de magnésio em solução com uma quantidade aumentada do cloreto de Mg no substrato. Uma introdução de ácido sulfúrico em uma solução repleta de lixívia (PLS) iria, portanto, resultar na precipitação do sal sulfato, enquanto, ao mesmo tempo, regenerar o ácido clorídrico para reciclar de novo à etapa de lixiviação at-

mosférica . A figura 12 apresenta a alteração prevista na solubilidade do sulfato de magnésio com um aumento no substrato de cloreto, usando software de simulação do processo comercialmente disponível conhecido como AspenPlus.

5 O sal sulfato de magnésio precipitado, por sua vez, é termicamente decomposto para formar magnésia (para uso interno como um agente neutralizante) e gás dióxido de enxofre. O gás dióxido de enxofre é convertido em ácido sulfúrico em uma instalação de ácido e reciclado de volta para a etapa de precipitado de sulfato quimicamente conduzida.

10 Além da temperatura e movimento da água, a concentração de salmoura é uma variável importante na integração do fluxograma. Em contraste, um processo à base de sulfato, como o processo Skye, apenas tem temperatura e movimento de água disponíveis como graus de liberdade. Isto resultaria na necessidade em adicionar maiores quantidades de água para
15 evitar a cristalização indesejada no circuito, e isto, por seu turno, necessitaria da remoção de maiores quantidades de água (por kg de minério tratado), de modo a obter o nível desejado de cristalização evaporativa. Este efeito de "sugação" de água se tornaria mais e mais importante à medida que o grau de introdução do Mg do minério aumentasse. Em contraste, a presente invenção faz uso de
20 uma etapa de cristalização química, ao invés de um processo evaporativo, desacoplando assim, o equilíbrio hídrico da variabilidade no teor de Mg do minério de alimentação. Ainda, devido ao alto substrato de salmoura no presente processo, há um efeito superimposto no funcionamento durante a evaporação de água, conforme estritamente necessário por considerações de equi-
25 líbrio hídrico, permitindo que ainda mais, a precipitação do sulfato de magnésio. Isto compensaria a ineficiência durante a precipitação química (devido ao comportamento de solubilidade indesejado), sem um aumento dramático (ale, do equilíbrio hídrico normal) nas exigências de energia fornecida ao vapor. O sistema misto de eletrólito cloreto/sulfato, adiciona, portanto um
30 maior grau na flexibilidade do processo, se comparado a um processo à base de sulfato, de circuito fechado como o Processo Skye.

O processo elimina a solubilidade do sulfato, no circuito por manu-

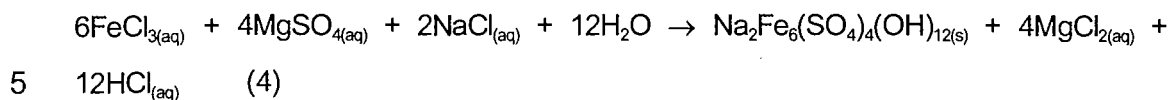
tenção de um alto substrato de cloreto no circuito. Ao mesmo tempo, o alto substrato de cloreto assegura uma alta atividade protônica e baixa atividade da água. A Figura 13 apresenta um gráfico de superfície da atividade protônica como uma função da temperatura e concentração de cloreto de Mg.

5 O modelo foi desenvolvido, de modo específico, tendo em vista caracterizar a única atividade iônica do H^+ no sistema de eletrólito HCL-Mg Cl_2-H_2O . A figura 13 ilustra como a única atividade iônica do H^+ (que é um parâmetro importante, embora não o único, que determinaria quão rápido o minério laterita é esboroado para liberar o Ni) é aperfeiçoada com adição de
10 um sal de substrato como o cloreto de magnésio. A $65^\circ C$ e HCl 1M realiza-se um aumento de dez vezes. Infelizmente, o efeito fica dramaticamente reduzido à medida que a temperatura aumenta. Há, portanto, dois efeitos opostos: um tenderia a lixiviar a uma temperatura mais baixa de modo a conseguir uma atividade de H^+ maior, porém por outro lado, tenderia a lixiviar
15 ar a uma temperatura mais alta a fim de superar barreiras de energia de ativação, na interface sólido-líquido. Entrementes, mesmo quando a lixiviação a, por exemplo, $85^\circ C$, pode-se conseguir quase o dobro da atividade do H^+ comparado a seu valor no sistema HCl- H_2O puro. Isto é especialmente importante, visto a mesma "agressividade" do próton não poder ser realizada
20 no sistema de sulfato puro.

A figura 14 representa uma comparação dos dois sistemas e ilustra claramente que o ácido clorídrico - eletrólito cloreto de Mg resultaria em uma concentração de próton dramaticamente mais alta, comparado a uma concentração formal equivalente de ácido sulfúrico em um sistema de
25 sulfato - Mg. O motivo principal para este efeito pode ser visto especialmente entre os diferentes íons no eletrólito: O $H^+ - Cl^-$ é fraco, enquanto a ligação $H^+ - SO_4^{2-}$ é forte e "capta" a maioria dos prótons para formar o complexo bissulfato HSO_4^- . esta tendência em formar o íon bissulfato é o que torna o ácido sulfúrico relativamente mais fraco, especialmente em maiores concen-
30 trações e temperatura de sulfato de Mg.

O processo da invenção é particularmente adequado para lidar com impurezas tais como Na e Ca, diferente de um processo à base de clo-

reto puro, por exemplo, o Processo Jaguar. Deveria haver suficiente sulfato presente no processo da presente invenção para formar jarosita de Na o que iria regenerar seu equivalente de cloreto como segue:



De fato, prefere-se que suficiente sulfato esteja presente para ser capaz de explorar a reação supra, a fim de substituir a perda total de cloreto do circuito. Caso necessário, uma pequena quantidade de cloreto de Na poderia ser adicionado ao circuito a fim de garantir que bastante Na seja
 10 circulado para a etapa de remoção do Fe. Qualquer cloreto de Ca em solução precipitaria para formar sulfato de Ca insolúvel quando da adição do ácido sulfúrico na etapa de cristalização química. Embora o sal sulfato de Ca não se decomponha com o sal sulfato de Mg presente, a diferença poderia ser composta por queima de uma quantidade equivalente de enxofre e-
 15 lementar. Assim, além de lidar eficientemente com as impurezas principais no circuito do processo perdas de cloreto e de sulfato podem ser compensadas por adição de reagentes baratos, tais como cloreto de Na e enxofre elementar, respectivamente. Em termos de outras impurezas, o Mn pode ser facilmente trabalhado porque há SO_2 mais que suficiente disponível (Para a
 20 oxidação de SO_2/O_2 em MnO_2), sem a necessidade de purgação. De um ponto de vista ambiental e econômico, é importante não se ter um meio de purgação do circuito.

Em conjunto com a calcinação do produto magnésio precipitado um produto ideal para decomposição em um reator de leito fluidificado (900 -
 25 1200°C) necessitaria 1,5 - 4 moles de água por mol de magnésio. Esta prática está apresentada na Patente U.S. nº 4.096.235 sendo que todo o conteúdo está ora incorporado. A reidratação parcial do monohidrato (para produzir um hidrato otimizado para decomposição térmica) pode ser facilmente adquirida por controle do tempo de contato do produto de precipitação cris-
 30 talizado com solução em base aquosa adequada. A tecnologia de regeneração do ácido sulfúrico do dióxido de enxofre, produzido na calcinação do sal sulfato/sulfito, está bem fundamentada e pode propiciar um meio de recicla-

gem do ácido sulfúrico, caso seja economicamente garantido.

Uma vantagem principal do uso, de um sal sulfato/sulfito de Mg, na decomposição da magnésia é que significativamente menos energia (comparado com a piroidrólise de uma solução de cloreto de magnésio, como sugerido pelo Processo Jaguar) está associada com a remoção da água, ou seja, apenas águas de hidratação. Um produto de magnésio de muito boa qualidade com valor comercial pode ser produzido deste modo.

A decomposição térmica do sal sulfato de Mg é relativamente direta. A figura 15 representa o modelo de Química HSC para a decomposição térmica na presença de carbono como um redutor. A cinética de decomposição térmica, mesmo a 800°C deveria ser muito rápida, visto o sal sulfato de Mg precipitado tender a ser muito fino ($<10\mu\text{m}$). A figura 16 ilustra que a precipitação a temperatura menor (65°C) resulta em uma mistura de hexaidrato similar a agulhas e partículas monoidratadas muito finas. A precipitação de soluções de salmoura a uma temperatura maior (110°C) forma, exclusivamente, kieserita monoidratada ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Assim, a energia da decomposição térmica é esperada ser menor do que para o processo Skye, onde pelo menos duas águas de hidratação estão presentes no sal precipitado. Qualquer cloreto de Mg que grude nas partículas menor, deveria piroidrolisar para formar gás HCl, que pode ser reciclado. Uma composição típica do sal sulfato precipitado foi vista experimentalmente como sendo: 17,1% de Mg, $<0,05\%$ Fe, 0,1% Ni, $<0,05\%$ Co, 2% Cl, com o equilíbrio sendo sulfato e água. O teor de Ni do sal precipitado é uma função da temperatura, aumentando o teor com menores temperaturas de cristalização.

Fontes de combustível potencialmente mais baratas podem ser usadas, tais como óleo combustível pesado (HFO) e, especialmente carvão de baixo grau. Qualquer enxofre no carvão deveria oxidar formando SO_2 , e, portanto reduzir os requisitos de produção de enxofre elementar, global.

Como mencionado acima, uma maior vantagem de funcionar no sistema de cloreto é sua tendência em desidratar fases sólidas em equilíbrio com a solução de salmoura. Além do fato de que a kieserita (monoidratada) ou até mesmo o sal anidrato pode ser formado durante a cristalização,

podendo ser formada hematita durante a hidrólise do Fe, sob condições atmosférica. Não é apenas o produto de hidrólise preferível de um ponto de vista ambiental, mas é conhecido demonstrar características de sedimentação e filtração melhores, comparado aos precipitados mais genatinosos ou hidratado no sistema de sulfato puro. Isto também resultaria em uma torta de fase sólida com baixo teor de umidade, e assim, minimiza perdas valiosas do circuito.

Um outro fator importante é a tendência do Ni e Co em co-absorver dentro da estrutura de cristal do hidróxido férrico e goetita, enquanto (do modo como é encontrado na natureza) a hematita demonstra uma tendência muito baixa em co-absorver essas espécies. A precipitação preferencial da hematita da solução de salmoura é especialmente viável por precipitação em supersaturação controlada e introdução do material com semente de hematita durante a hidrólise do Fe (ver Riveros e Dutrizac, 1997).

O diagrama de operações conceptual básico do processo da invenção está ilustrado na Figura 17. O reciclo em torno do vaso atmosférico permite o tempo de residência máximo do ácido clorídrico reagir e minimizar os requisitos de neutralização (carga de reciclo interna do Mg por minério tratado) do circuito. Apenas uma corrente de purga é neutralizada para hidrolisar o Fe e a seguir recuperar o Ni e Co via precipitação de hidróxido. Uma única etapa de evaporação segue-se após neutralização, a fim de manter o equilíbrio hídrico. A cristalização química em uma corrente divisória do reciclo principal, regenera o ácido clorídrico equivalente consumido mais as perdas do circuito. O sal sulfato precipitado é calcinado para produzir gás SO₂ e magnésia. O gás SO₂ é convertido no ácido sulfúrico em uma instalação de ácido e reciclado ao cristalisador, enquanto uma parte da magnésia é reciclada para atender os requisitos de neutralização internos. A magnésia em excesso pode ser comercializada.

Um aspecto importante do presente processo é sua insensibilidade relativa, no sentido do teor de Mg do minério de introdução. Isto tem seqüência direta da Figura 8. Caso a torta monoidratada seja produzida, haverá pouca ou nenhuma evaporação associada com a etapa de regenera-

ção (decomposição térmica do sal sulfato de Mg). Isto permite o tratamento de minérios saprolita em alto grau, somando-se significantes benefícios no custo operativo em termos absolutos, devido a seu alto valor de metal Ni. A relação a seguir mostra que todos os critérios de desempenho visados podem ser, a princípio, atendidos.

Critérios de Desempenho Alvos

- Exigências de capital reduzidos comparado ao HPAL e Fusão do Minério;
 - nenhuma operação unitária hidrometalúrgica de alta pressão necessária e apenas operações de unidade pirometalúrgicas de temperatura branda necessárias;
 - embora o meio de cloreto requeira precauções quanto à corrosão em especial, todas as operações da unidade são atmosféricas por natureza;
- Exigências de energia reduzidas, comparado a Fusão do Minério
 - decomposição térmica do sal sulfato de Mg desidratado/fracamente hidratado é possível abaixo de 800°C, caso seja adicionado um redutor ao sistema;
 - valor de desperdício de energia da etapa e decomposição térmica a alta temperatura fornece todos os requisitos de aquecimento do circuito hidrometalúrgico vai um sistema de boiler de gasto de calor;
 - carvão de baixo grau contendo enxofre pode ser usado como redutor e combustível para combustão direta na ustulação por decomposição térmica;
- Requisitos de reagente reduzidos comparado a HPAL;
 - a decomposição térmica do sal sulfato de Mg resulta na regeneração do sulfato (via uma instalação de ácido) e o agente de neutralização (magnésia)
 - requisitos de produção de enxofre são limitados por perdas normais do circuito fechado e podem ser compensados pela queima adicional de enxofre (barato);

- requisitos de produção de cloreto limitados por perdas normais do circuito fechado, podendo ser substituído pelo sal cloreto barato, como NaCl;
- impurezas tais como Na e Ca podem ter procedimento via remoção do sal sulfato (jarosita de sódio e sulfato de Ca, respectivamente), ou seja, nenhuma corrente de purga é necessária;
- Separação líquido/sólido e estabilidade do resíduo;
 - Os produtos da hidrólise do Fe precipitados na presença de cloretos, mostram sedimentação e filtração superiores;
- Ambiental
 - Os produtos da hidrólise do Fe desidratados, como hematita (ambientalmente estável) podem ser formados sob condições atmosféricas/ligeiramente pressurizadas no sistema de cloreto;
 - o sal de sulfato de magnésio é termicamente decomposto a fim de atender requisitos do agente de ácido interno e de neutralização;
 - circuito fechado, ou seja nenhuma descarga de efluente para o meio ambiente;
 - Rendimentos de Ni aumentados a partir de um alvo de minério ampliado;
 - insensibilidade ao teor de Mg do minério de introdução permite o co-processamento de minérios limoníticos e saprolita, com um alvo de rendimento do Ni maior associado.

Dois fluxogramas conceituais preparados por equilíbrio de massa/energia demonstram-se nas Figuras 18 e 19. O fluxograma 1 (Figura 18) foi usado como o fluxograma de suporte. O substrato de salmoura da invenção é explorado para impedir a solubilidade do sulfato de Mg. A cristalização evaporativa, que não excede requisitos de equilíbrio hídrico normais, é utilizada para aliviar a carga na etapa de precipitação química, ou seja, para compensar a ineficiência na etapa de cristalização química, devido a formação de bissulfato. Fluxograma 1 (Figura 18) desacopla eficazmente, os requisitos de evaporação de água da variabilidade do Mg no minério de introdução. A figura 19 representa um fluxograma alternativo, presumindo que a

cristalização química não é possível em um meio de ácido alto, devido à formação de bissulfato. Isto representa o quadro pior em termos de regeneração de reagente.

1. Testes de Resposta do Mineral

5 Amostras de minério laterítico foram testadas, usando um procedimento de teste de resposta do mineral. Três amostras de minério foram selecionadas para teste adicional a fim de investigar os efeitos de um alto substrato de salmoura e dióxido de enxofre. Os testes foram realizados a uma alta concentração de sólidos (30%) e adições de ácido (sulfúrico = 10 2018 kg/t e ácido clorídrico= 1500 kg/t; ambos 41,2 kg H⁺/t).

Minérios Ferruginosos e Siliciosos, Jacaré Saprolita, do Brasil, foram selecionados para o teste. As graduações principais das amostras são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Graduações principais das amostras empregadas

Amostra	Ni	Co	Fe	Mg
Jacaré Saprolita	1,60%	0,07%	12,81%	17,43%
Jacaré Ferruginoso	1,14%	0,17%	42,23%	0,63%
Jacaré Silicioso	1,25%	0,22%	22,42%	2,35%

15 Tabela 1: -continuação-

Amostra	Al	Si	Cr	Mn
Jacaré Saprolita	0,61%	17,06%	0,72%	0,24%
Jacaré Ferruginoso	1,25%	10,00%	2,38%	0,85%
Jacaré Silicioso	2,30%	20,92%	1,09%	0,92%

Cada amostra foi submetida ao seguinte conjunto de testes abaixo:

1. Lixívia de ácido clorídrico (1500 kg/t)
2. Lixívia de ácido sulfúrico (2018 kg/t)
3. Lixívia de ácido clorídrico com alto teor de salmoura (1500 kg/t HCl; MgCl₂ 2M)
- 20 4. Lixívia de ácido clorídrico com alto teor de salmoura com SO₂ (1500 kg/t HCl; MgCl₂ 2M; 20 kg/t de SO₂)

Os testes foram realizados em um reator de vidro de 2 L com

uma camisa de óleo circulada de um banho de óleo termostaticamente controlado. Todos os testes foram realizados a 85°C, iniciando com 300 g de minério feito em polpa a 30% de lama (sólidos/sólidos+água) em água. A lama foi suspensa usando um propulsor de revestido de aço e uma inserção de septo de polipropileno. A adição de ácido foi subdividida em dez partes iguais a intervalos de uma hora. Uma amostra de suspensão aquosa de 40 mL foi retirada no final de cada intervalo (analisada para extração dos metais). Adicionou-se cloreto de magnésio hexaidratado para a suspensão aquosa inicial, enquanto se adicionava cloreto de magnésio anidro com o ácido, de modo a manter os níveis de cloreto de magnésio durante os altos testes de salmoura. Quando necessário, a adição de dióxido de enxofre era controlada usando um fluxômetro de massa de Bronkhorst.

a. Resultados de Saprolita

As figuras 20 e 21 representam as extrações de níquel e de cobalto adquiridas para os experimentos de saprolita, respectivamente. Extrações mais altas de ambos os metais no meio de cloreto são evidentes, seja esta a maior atividade do ácido, devido a íons cloreto ou à formação dos complexos bissulfato no meio de sulfato. Uma melhora na extração de aproximadamente 10% foi observada com o substrato de salmoura, se comparado com as lixívia de ácido clorídrico puras. A adição do dióxido de enxofre não teve efeito na extração do níquel, embora houvesse uma melhora na extração de cobalto.

A figura 22 ilustra o perfil de extração de todos os metais no teste de alto teor de salmoura. O níquel é seletivamente extraído da saprolita a níveis baixos de adição de ácido, seguido por manganês e a seguir, magnésio. A seletividade diminui com o aumento de adições de ácido até 26 kg de H⁺/ton. após o que, o perfil não altera significativamente.

b. Resultados Ferruginosos de Minério Jacaré

As figuras 23 a 25 representam os resultados dos testes com limonita. Tentativas análogas (ref. ao comportamento de saprolita) são observadas para a extração do níquel. Contudo, a limonita parece beneficiar-se mais do substrato de cloreto, com uma maior separação entre a extração

com ácido clorídrico e sulfúrico. Um aumento de 10% na extração é outra vez observado para o substrato de salmoura sem efeito de dióxido de enxofre. Maiores extrações de cobalto foram obtidas com adição do dióxido de enxofre ao substrato de salmoura. A figura 25 ilustra que, um menor grau de seletividade foi obtido no substrato com alto teor de salmoura. O perfil de extração não alterou significativamente em adições de ácido maiores que 26 kg H⁺/ton.

c. Limonita Siliciosa Jacaré

Os perfis de extração do níquel e cobalto são representados nas Figuras 26 a 28. Os testes foram similares àqueles observados para amostra de minério ferruginoso.

Do teste de resposta mineral pode-se concluir o seguinte:

- Um aumento significativo na extração de níquel foi observada alterando de sistema de salmoura de ácido sulfúrico para ácido clorídrico. Benefícios similares podem ser observados para o cobalto.
- Apenas a extração de cobalto beneficiou-se da adição de dióxido de enxofre.
- A extração de níquel de Jacaré Silicioso, está correlacionada com a extração do ferro, magnésio e manganês, em grosseiramente, as mesmas proporções do níquel contido nas fases de limonita, silicato de magnésio e hidróxido de manganês, respectivamente.
- A extração de cobalto no Jacaré Silicioso está correlacionada com a extração de, apenas manganês e não corresponde às proporções do cobalto distribuído entre as várias fases.

25 2. Testes de Cristalização

Têm-se disponível pouca informação acerca do comportamento de solubilidade dos sais de magnésio em sistemas aquosos ácidos cloreto sulfato ou cloreto sulfito. Este conhecimento é necessário de modo a determinar condições de operação, bem como a integração de várias operações unitárias. Os parâmetros principais são:

- temperatura,
- concentração de ácido,

- concentração de cloreto, e
- concentração de sulfato/sulfito.

O sistema de sulfato bifásico menos complicado foi selecionado primeiramente, ou seja, sem fase de gás presente. As soluções de partida foram preparadas a concentrações de cloreto de magnésio com variação para sulfato de magnésio constantes. O ácido sulfúrico foi adicionado a uma temperatura até ser observada precipitação. A solução do produto foi analisada para Mg^{++} , Cl^- , SO_4^- e ácido livre, dos quais o produto iônico de magnésio e sulfato foi calculado, enquanto os sólidos foram analisados para Mg^{++} , Cl^- e SO_4^- .

Caracterização do Cristal

O fluxograma integrado coloca limitação nas condições de operação do cristalizador e as características dos sólidos produzidos. As seguintes características dos cristais são importantes e precisam ser quantificadas:

- Distribuição do tamanho de partícula: Uma distribuição de tamanho de partícula estreita com um tamanho médio suficientemente grande é necessário para fluidização no ar. Alternativamente, o produto será termicamente decomposto em um forno rotatório.

- Água do cristal: É necessário um estado de hidratação tão baixo quanto possível

- Inclusões no licor: Perdas no licor-mãe devem ser mantidas a um mínimo.

- Capacidade de filtração: A capacidade de filtração é considerada subserviente e deve melhorar satisfazendo os itens supra.

Considera-se que, as características dos cristais produzidos com os experimentos em batelada não são prováveis de serem representativas de um reator contínuo em escala de produção.

Os cristais produzidos dos experimentos em batelada eram tipicamente finos (partículas de 10 μm que tendem a aglomerar-se) como se vê na Figura 30. A análise química demonstrou uma relação molar de magnésio párea sulfato próxima de um ($\sim 17\% Mg + \sim 67\% SO_4$) e um teor de cloreto inferior a 2%. Os cristais particulares na Figura 30 foram formados a

110°C por adição de ácido sulfúrico concentrado a uma solução 6 mol/kg de MgCl_2 . Esses cristais eram pequenos demais para análise de cristal única (mínimo cristais de 50 μm) mas a análise química e análise do pó por Difração de Raios-X (XRD) confirmou a fase volumosa como sendo kieserita
5 ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Testes de Ciclo Fechado

Testes de ciclo fechado foram usados para avaliar a interação entre a lixiviação e cristalização, as duas etapas de processamento chave do presente processo. Uma etapa de neutralização também foi introduzida
10 para controlar o acúmulo do ferro e níquel na solução reciclada. Cada ciclo consistiu em uma seqüência de lixiviação, neutralização e a seguir cristalização, usando a solução da etapa precedente. A seqüência teve de ser repetida por uma série de ciclos de modo a aproximar-se do estado constante.

A diferença na solubilidade do sulfato de magnésio na lixívia em
15 relação à cristalização foi suficiente para acomodar qualquer magnésio adicional ingressando no sistema. O único ponto de saída para o magnésio foi durante a cristalização. A diferença na solubilidade foi ainda intensificada pelas diferentes temperaturas de operação para cristalização (110°C) e lixiviação (85°C).

20 Os testes de ciclo fechado foram realizados a uma densidade de sólido de 10% (sólidos/sólidos + água) com Sapolita Jacaré.

A extração do Ni excedeu 90% e o substrato de ácido clorídrico foi mantido por adição sucessiva de ácido sulfúrico e remoção do sal sulfato de magnésio via etapa de cristalização. A parte de solução removida (purga)
25 após cristalização foi suficiente para manter as concentrações de Fe e Ni no ciclo primário. Após três ciclos, contudo, a manutenção do equilíbrio hídrico no ciclo primário tornou-se bastante desafiadora, quando da realização de pequenos experimentos em escala batelada. Os resultados durante os primeiros três ciclos (Tabela 2) foram contudo, suficientes para provar que, o
30 reagente primário (ácido clorídrico) pode ser mantido adicionando-se ácido sulfúrico para precipitar o sal sulfato de magnésio.

Tabela 2: Resultados do Teste de Ciclo Fechado

Ciclo	Lixívia			Cristalização		
	Extração de Ni	Extração de Mg	Extração de Fe	Adição de Ácido Sulfúrico	Cristais de Ácido sulfúrico	
1	96,0%	95,7%	92,5%	1000 kg/t	1,15 kg/kg	0,72 mol/mol
2	94,5%	93,2%	91,9%	1000 kg/t	1,51 kg/kg	0,99 mol/mol
3	95,5%	94,7%	92,5%	1000 kg/t	1,50 kg/kg	0,99 mol/mol

Minério Saprolita:

Fe: 15%

Ni: 1,5%

5 Mg: 18%

Densidade dos sólidos na lixívia: 10%

Também se observou a formação de alguns cristais de sulfato de Mg durante a neutralização para remover o Fe da corrente de purga. Esses cristais foram contudo, rapidamente redissolvidos e reintroduzidos para a solução reciclada com lavagem da torta residual final com uma pequena quantidade de água.

A Tabela 3 representa os sólidos formados durante a cristalização para o ciclo final de dois testes de ciclo fechado, realizados a 85°C e 105°C, respectivamente. Ambos produziram altos sais de magnésio com coeficientes molares de sulfato de magnésio próximos de um. Resultados de SRC (ver Figura 29) indicaram, que, o sal precipitado na temperatura mais alta consistiu exclusivamente de kieserita ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Tabela 3

Composição de sólidos formados no Cristalizador

	Mg	Fe	Ni	Cl	SO ₄	H ₂ O*	Mg:SO ₄	Mg:H ₂ O
85°C	16,5%	0,30%	0,22%	0,54 %	64,4%	18,0%	1:0,99	1:1,5
110°C	16,4%	0,27%	0,08%	1,94%	67,0%	14,3%	1:1,03	1:1,2

20 * o peso desconsiderado presume-se ser água

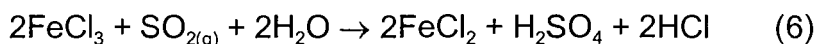
4. Testes com uso direto de dióxido de enxofre no lugar de ácido sulfúrico

A seguinte estratégia descreve com dióxido de enxofre pode ser usado diretamente para regenerar o ácido clorídrico no sistema misto cloreto/sulfato usando a solução resultante para lixiviar metais valiosos de minérios de óxido ou sulfeto.

Primeiramente, o ferro no estado férrico (3+) é necessário para atuar como veículo/absorvedor para o gás dióxido de enxofre durante a etapa de regeneração de ácido. O volume do ferro pode ingressar na solução no estado férrico durante a lixiviação do minério, como é o caso por exemplo, quando da lixiviação de minérios de óxido tais como limonitas de Ni. Contudo, caso o volume de ferro ingresse na solução no estado ferroso (2+), seria necessário um oxidante (como oxigênio) para oxidar primeiro o ferro ferroso em seu estado férrico.



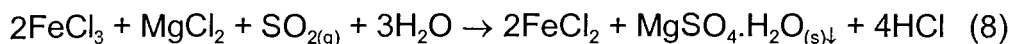
A etapa de regeneração de ácido vem a seguir, onde a absorção do dióxido de enxofre é acompanhado por uma liberação do ácido sulfúrico para a solução:



No sistema cloreto/sulfato misto, a diferença na solubilidade do sal entre as espécies metálicas principais cloreto e sulfato são exploradas para regenerar o ácido clorídrico equivalente, consumido durante a lixiviação. No caso do magnésio lixiviado de minério de óxido laterítico, a reação é como a seguir:



A reação global durante a etapa de regeneração torna-se então:



Reações similares podem ser escritas para outras espécies de metal, provendo assim, uma receita para substituir a quantidade equivalente de ácido clorídrico que foi consumida durante a etapa de lixiviação. O sal precipitado ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) no exemplo supra) pode ser termicamente decomposto para regenerar a quantidade equivalente de gás dióxido de enxofre, tornando assim todo o processo completamente auto-sustentável. Alternati-

vamente, o enxofre (ou uma outra fonte de enxofre barata) pode ser queimado no ar para produzir gás dióxido de enxofre que pode ser usado diretamente como descrito acima, sem necessidade de primeiro, converter o gás em ácido sulfúrico em uma instalação de ácido onerosa.

5 Todas as reações supra foram mostradas em laboratório do requerente. Contudo, com a crescente acidez, que pode ser uma consequência da reação contínua, a velocidade da Reação 6 é esperada tornar-se mais lenta. Comercialmente, um catalisador tal como íon cobre em solução, grafita ou até mesmo carvão pode ser usado para acelerar a Reação 6.

10 Uma amostra de laterita com níquel foi obtida do depósito Jacaré no Brasil. O material foi visto ter algum teor de magnésio, o que seria esperado consumir uma quantidade significativa de ácido, quando submetido à lixiviação com ácido. Conseqüentemente, uma salmoura de cloreto de magnésio foi preparada, a um nível de saturação de 80% a 80°C. Outros constituintes da salmoura foram adicionados, seguindo as previsões de equilíbrio de massa em processo matemático. A amostra laterita foi feita em polpa neste meio, e a acidez do meio foi composta a um pH de 0,5 com adição de ácido clorídrico. As extrações de níquel e magnésio da laterita estavam em excesso de 80% dentro de três horas de tempo de residência. O licor de lixívia impregnado foi submetido a espargimento com gás dióxido de enxofre, o que permitiu a precipitação de pelo menos tanto magnésio quanto o que foi lixiviado da amostra laterita. O precipitado foi visto ser um sulfato de magnésio cristalino monoidratado, A resistência ao ácido do meio de lixívia foi simultaneamente restaurada, deixando a lixívia de uma amostra subsequente.

25 O sulfato foi calcinado formando MgO, que está em excesso às exigências de processo interno. Algum deste MgO foi usado para precipitar o ferro, níquel e cobalto da solução de lixívia, como dois produtos de hidróxido separados, um produto de ferro e uma torta de Ni/Co. O produto de ferro foi descartado, sendo a torta Ni/Co o produto principal do processo.

30 A tabela 4 ilustra que o gás dióxido de enxofre pode, a princípio, ser usado para substituir o ácido sulfúrico na etapa de cristalização, contanto que, estejam presentes íons férricos suficientes e se tenha um tempo de

reação suficiente.

Tabela 4: Substituição do ácido sulfúrico com dióxido de enxofre

Reagentes	Tempo de reação	Ácido final (HCl)
0% de gás dióxido de enxofre + 100% ácido sulfúrico	2 horas	163 g/l
25% gás dióxido de enxofre + 75% ácido sulfúrico	2,25 horas	159 g/l
50% gás dióxido de enxofre + 50% ácido sulfúrico	4,5 horas	157 g/l

As conclusões a seguir podem ser tiradas dos dados aqui apresentados:

- 5
 - O reagente elementar (ácido clorídrico) pode ser mantido no ciclo principal por precipitação do sulfato de magnésio com ácido sulfúrico concentrado resultando na extração consistente de Ni durante a etapa de lixiviação elementar.
 - A solubilidade do sulfato de magnésio foi menor no cristali-
- 10
 - zador comparado à lixívia, especialmente quando da operação a uma temperatura e concentração mais elevada de cloreto de Mg no cristalizador.
 - Os cristais formados durante a cristalização eram sulfato de magnésio monohidratado (kieserita), com algumas inclusões de níquel e cloreto. A inclusão de cloreto foi provavelmente devido ao aprisionamento em
- 15
 - solução no precipitado fino, enquanto a inclusão do níquel pode ser minimizada realizando-se a cristalização a uma temperatura mais elevada (logo abaixo do ponto de ebulição atmosférico da solução).
 - Gás dióxido de enxofre pode ser usado para substituir sistematicamente a quantidade equivalente de ácido sulfúrico, contanto que
- 20
 - estejam presentes suficientes íons férricos para absorver o gás dióxido de enxofre.

Minérios de Sulfeto

O emprego de um meio de ácido clorídrico (cloreto) para lixiviação oxidativa ou não-oxidativa de concentrados de sulfeto, tais como os de zinco, está descrita abaixo, de acordo com uma segunda modalidade da invenção. Embora processos não-oxidativos para recuperação de metais de base de concentrados sulfeto, não sejam novos por si (meio de sulfato; S-C

Copper Process, Kawulka et al, 1978; meio de cloreto: Molleman et al 1998), um processo que regenera ácido não é do conhecimento da técnica. Um processo de lixiviação não-oxidativa em uma solução de alto teor de salmoura, em combinação com uma etapa de regeneração de ácido integrado,
5 também não é do conhecimento da técnica.

Metais de base valiosos, tais como o zinco, são lixiviados de concentrados de sulfeto em um meio de ácido clorídrico elementar. O metal de base que é lixiviado pode, por fim, ser recuperado na forma de produtos comerciáveis. A cinética de lixiviação é rápida e os metais, como o cobre
10 são facilmente rejeitados na fase sólida (como um Cu_xS) e podem ser recuperados da escória, caso seja garantido por um processo de lixiviação oxidativa. Uma vantagem adicional de operação sob condições não-oxidativas é que o enxofre elementar pode ser recuperado via processo de Claus convencional e bem estável (indústria petróleo/petroquímica).

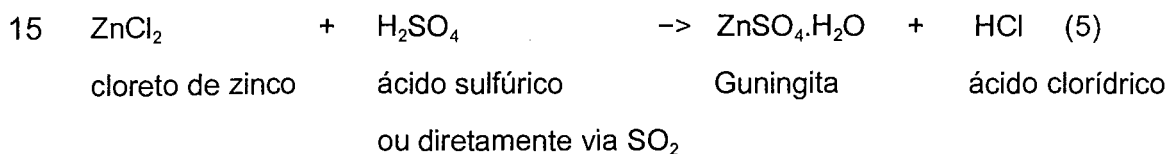
15 O principal agente de lixiviação é íon hidrônio em um substrato de cloreto, conforme prescrito pelo acúmulo intrínseco de sais, particularmente, metal básico, tal como cloreto de zinco, no circuito elementar.

Uma etapa de cristalização utiliza o produto de baixa solubilidade do sulfato ou sulfito de metal de base, tal como o zinco, contra um substrato de salmoura de cloreto, para remover os valores lixiviados da solução.
20 Os cristais de sulfato ou de sulfito têm baixa água de hidratação e são adequados para decomposição térmica para produzir um óxido (para emprego como um agente de neutralização interno) que pode ou ser vendido diretamente ou do qual, uma parte pode ser dissolvida outra vez, na solução de
25 ácido sulfúrico (produzida na eletroextração) que é a seguir usado para eletroextração direta do metal.

A regeneração do ácido clorídrico e recuperação de um metal de base, tal como o zinco, como descrito supra, não está associada com remoção excessiva de água por evaporação, visto o metal ser recuperado de um
30 torta cristalizada com um baixo teor de água e baixa água de cristalização.

A invenção confia na diferença significativa da solubilidade do zinco nos sistemas de sulfato e de cloreto, sendo o último quase duas vezes

maior a 100°C (ver dados experimentais publicados em Linke and Seidell, 1965). Além disso, quando elaborando em um meio de cloreto descobriu-se pelos inventores, que este fenômeno pode ser intensificado e explorado para reduzir dramaticamente, a solubilidade do zinco no meio do cloreto, quando da adição de um sulfato ou sulfito seja via gás SO₂ ou como um ácido sulfúrico como reagentes recicláveis intermediários, formando assim, e precipitando um sal sulfato ou sulfito de zinco, enquanto se regenera o ácido clorídrico em solução. Além disso, os resultados experimentais obtidos demonstram, que a guningita (o sulfato de zinco monoidratado) é o produto da cristalização preferido sobre uma ampla faixa de temperaturas (tipicamente ~60°C) que ainda minimiza a energia necessária para calcinação para formar ZnO (parcialmente reciclado como um agente de neutralização de reciclagem no processo) e regenera dióxido de enxofre. A reação simplificada pode ser escrita como a seguir:



Um produto cristalino com um teor menor do que 0,01% de cloreto total foi produzido pela requerente deste modo, ilustrando o potencial desta tecnologia, ou seja, para regenerar ZnO de alta pureza para comércio (uma quantidade proporcional é usada como um agente de neutralização interno) ou para redissolver o ZnO em solução de ácido sulfúrico (retornando da eletroextração) e diretamente ocasionando a eletroextração do metal Zn da solução resultante. Além disso, é regenerado ácido clorídrico relativamente oneroso, usando um reagente comercialmente disponível e relativamente barato, ou seja, gás dióxido de enxofre ou ácido sulfúrico. Em conexão com a calcinação do produto sulfato de zinco precipitado, deve ser um produto ideal para decomposição em um reator de leito fluidizado. A reidratação parcial do monoidrato (para produzir um hidrato otimizado para decomposição térmica) pode ser facilmente conseguida por controle do tempo de contato do produto da precipitação cristalizado com solução a base de água adequada. Caso o uso direto do dióxido de enxofre seja visto como

desafio técnico, a tecnologia de regeneração do ácido sulfúrico do dióxido de enxofre, produzido na calcinação do sal sulfato, é bem fundamentada e propicia um meio de precipitação da guningita, que provou ser (experimentalmente) exeqüível. Qualquer modo, sem reagentes de construção são re-

5 queridos, visto o dióxido de enxofre ser um produto da etapa de decomposição térmica. uma vantagem principal do uso de um sal sulfato de zinco com baixo teor de água de hidratação para decomposição em óxido de zinco, é que significativamente menos energia seria usada, se comparado com a piroidrólise de uma solução de cloreto de zinco.

10 Cinéticas de lixiviação favoráveis foram conseguidas em um concentrado volumoso mais grosseiro indicando que, este processo é adequado para lixiviar metais valiosos, tais como o zinco, prata e chumbo de uma fonte de sulfeto. De interesse particular, foi a cinética rápida (< 1 hora) da lixiviação a uma temperatura de 85°C em solução de ácido clorídrico 4

15 molar (Figura 35).

Um fluxograma conceptual do processo está mostrado na Figura 32, onde um meio de lixívia de ácido clorídrico é usado para solubilizar o zinco valioso de um material de sulfeto em uma etapa não-oxidativa, e o zinco é a seguir removido como um sal cristalizado em uma etapa de rege-

20 neração de ácido. Nenhum tratamento de neutralização do licor de lixívia pleno é necessário para recuperação do sulfato de zinco, que é recuperado por adição de ácido sulfúrico. O sulfato precipitado está na forma de um monohidrato, ao invés de um hexaidrato (como uma pessoa versada na técnica iria esperar). Isto é particularmente vantajoso, no caso do sulfato ter de

25 ser convertido em um óxido, porque isto acarreta uma economia de energia significativa se comparado ao hexaidrato. As impurezas tais como ferro, são removidas pó hidrólise após neutralização de ácido em excesso com calcinação do óxido de zinco reciclado.

Um resultado semelhante pode ser conseguido por adição direta

30 de gás dióxido de enxofre (no lugar de ácido sulfúrico) através de borrifação do solução de lixívia abundante. Isto poderia ser de vantagem nos casos onde o enxofre elementar ou um sulfato sólido fosse ustulado para produzir

dióxido de enxofre, ao invés de aquisição de ácido sulfúrico comercialmente disponível.

O processo é baseado em um novo conceito de regeneração de reagente ou seja, reciclo do agente de lixiviação e de neutralização no processo.

O equilíbrio de massa/energia preliminar demonstrou significantes benefícios de custo de operação, desta abordagem sobre os processamentos convencionais de minérios de sulfeto.

Os seguintes fatores são de relevância particular:

• O concentrado pode ser um concentrado limpante ou, preferivelmente, um concentrado volumoso mais grosseiro (maior recuperação de metais valiosos);

• A lixívia não-oxidativa opera em qualquer concentração de HCl necessária, contanto que o cloreto total possa ser mantido no resto do circuito;

• O Cu re-precipita-se como Cu_xS na lixívia atmosférica, ou seja, pode ser recuperado do resíduo de ganga se for garantido;

• O Pb lixívia como complexos de cloreto do circuito e precipitaria provavelmente no cristalizador como um sal sulfato. O PbO formado na etapa de composição térmica é a seguir facilmente recuperável do resíduo da etapa de nova lixiviação do ZnO como sal de PbSO_4 puro;

• É formado sal de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no cristalisador, quando se adiciona H_2SO_4 à solução de cloreto, utilizando o benefício de uma diferença nas solubilidades do sal de sulfato e de cloreto:



A vantagem principal da realização desta reação é que a salmoura de substrato está ligando intrinsecamente água livre, formando assim, sais desidratados (≤ 1 mol H_2 por mol de Zn) que requer menor energia para decompor-se comparado com sais altamente hidratados como $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

• O uso direto de SO_2 (formado na etapa de decomposição térmica) como reagente primário para precipitação de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ demonstrou ser viável, contanto que suficiente ferro esteja presente no estado férrico

co de modo a absorver o SO_2 na fase de solução. Isto iria precisar da adição de um oxidante (como oxigênio no ar) para conversão do ferro ferroso (da lixívia não-oxidativa) em íon férrico, antes da cristalização;

- As etapas de cristalização e decomposição térmica supra
5 estão em equilíbrio estequiométrico e não necessita acúmulo de H_2SO_4 ou de SO_2 (exceto para fins de controle de instalação real);
- Uma proporção da solução de salmoura é purgada do circuito principal (antes da cristalização) para restringir o acúmulo do Fe no circuito primário. Uma quantidade proporcional de ZnO (produzida na etapa de
10 decomposição térmica) é circulada para neutralizar o ácido livre na solução de purga de impurezas, permitindo assim, a cementação de Ag, Ni, Co, Cd valiosos, com pó de zinco, antes da remoção do Fe;
- A hidrólise do Fe é realizada, seja atmosféricamente ou a
15 baixa pressão em uma autoclave para formar hematita e/ou goetita (provavelmente como acaganita). Uma outra vantagem da operação em solução com elevada salmoura, é que pouquíssima água livre fica contida, e isto, por sua vez, permita aos óxidos/hidróxidos de Fe desidratados precipitarem a hematita a uma temperatura significativamente mais baixa do que a que seria no caso de sistemas com sulfato convencionais;
- O volume do ZnO (menos a purga para neutralização) pros-
20 segue para uma nova etapa de lixiviação onde o óxido é dissolvido com H_2SO_4 no anólito de retorno da eletroextração. Novamente, o ácido está em equilíbrio estequiométrico e nenhum ácido de produção, tampouco agente de neutralização são necessários (exceto para fins de controle de instalação
25 real);
- Durante o circuito completo, não há necessidade de purga da solução visto que o Na_2SO_4 será acumulado até saturação e precipita no ponto mais concentrado no circuito;
- Visto não ser necessária nenhuma/pouca purga, a remoção
30 de água é feita com um evaporador de múltiplo efeito;
- A figura 33 ilustra o circuito de fluxo de cloreto e sulfato no fluxograma integrado.

Avaliação Metalúrgica

A simulação em laboratório consistiu em quatro etapas de processamento, ou seja, lixiviação, cristalização, decomposição térmica e relixiviação de ZNO calcinado. O procedimento dos elementos a seguir foi seguido pelo circuito (limitado pelo limite de detecção inferior de 10 ppm):

Alumínio, Cálcio, Cádmio, Cobalto, Cromo, Cobre, Ferro, Magnésio, Manganês, Níquel, Chumbo, Silicose, Zinco.

As condições de teste foram baseadas na simulação de equilíbrio de massa/energia preliminar. Uma diferença significativa entre as simulações de computador e as simulações de teste foi o fato de que a simulação em computador foi realizada em um concentrado de limpeza (~50% Zn), enquanto a simulação em laboratório foi realizada em um concentrado mais grosseiro (~5% Zn).

A avaliação metalúrgica neste estágio primitivo de pesquisa foi focalizada apenas na lixiviação atmosférica não-oxidativa e em operações unitárias do cristalizador. O ajuste de lixiviação não oxidativo está ilustrado na Figura 34.

A fase de vapor foi encerrada por meio de um limpador de sulfato férrico de modo a converter todo o H_2S formado na lixívia em enxofre elementar. Um vácuo sobre o limpador foi visto ser mais funcional do que a aplicação de pressão positiva no vaso de lixiviação, ou seja, para vazamento de H_2S ao meio laboratorial. Contudo o ar foi esparzido através do vaso de lixiviação de modo a garantir a remoção constante do H_2S do sistema, ou seja, para direcionar a reação para o lado direito:



A figura 35 ilustra cinética de lixiviação típica dos testes realizados a baixas densidades de sólidos em uma fração de tamanho selecionado (partículas finas removidas). A cinética do HCl 4M demonstrou promessa particular. Os períodos de inibição para os outros dois testes foi devido à polarização da superfície em uma direção anódica, ou seja, devido à presença de O_2 (esparzido). O esparzimento do ar para a solução foi subsequentemente interrompido.

A maior vantagem da cristalização do esquema (de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é que nenhuma neutralização pós-lixívia é necessária, assim a lixívia pode ser operada em qualquer concentração desejada de HCl , ou seja, para se conseguir cinética rápidas. A figura 36 ilustra um produto de cristalização típica da solução de salmoura com H_2SO_4 conc. A parte principal, da massa foi devido à guningita $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_3\text{O})^-]$, mas a natureza bastante cristalina do gesso predomina o XRD. Nos casos com concentração muito elevada de NaCl quantidades pequenas de changoita $[\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ também precipitaram.

Para evitar interferência de outros elementos na etapa de cristalização, as concentrações em solução são mantidas abaixo de suas solubilidades de sulfato ou sulfito. Isto se consegue por tratamento de uma corrente de purga, por exemplo, do licor de lixívia abundante, por cementação e/ou neutralização. Uma parte da calcinação por ser usada para efetuar esta neutralização.

O equilíbrio hídrico do processo é mantido por evaporação, a fim de controlar o poder da salmoura, compensando os vários fornecimentos de água, tais como com a carga de lixívia, águas de lavagem e assim por diante.

Lixiviação de um minério de sulfeto

O processo será agora explicado mediante uso de um exemplo de um processo de sulfeto de zinco.

Um concentrado de flotação contendo esfalerita foi usado preparado de minério de depósito de Gamsberg (África do Sul). O concentrado foi lixiviado em HCl 4N, contra um fundo de cloreto de zinco em solução a 85°C. A lixívia foi vista estar essencialmente completa em 15 a 30 minutos. A concentração do substrato de cloreto de zinco e a relação de concentrado para salmoura foram selecionadas de modo a preparar uma solução de lixívia abundante a 80% de saturação de zinco, como o cloreto. O licor de lixívia foi contatado com ácido sulfúrico a 98% em um béquer agitado, para precipitar uma quantidade do sulfato de zinco equivalente à quantidade do zinco lixiviado. O precipitado foi visto ser um sulfato de zinco cristalino, com um estado de hidratação semi-hidratado calculado. O sal opcionalmente po-

de ser calcinado para oxidar a uma temperatura adequada, por exemplo, 750°C com ar, de modo a produzir uma fase de gás com pelo menos 20% de SO₂, adequado para uma instalação de ácido sulfúrico, ou para reutilização direta em cristalização.

5 Cristalização

Solução principal sintética com zinco, ferro, sódio como cloretos e sulfatos foram preparadas a 60°C para as quais adicionou-se quantidades estequiométricas de ácido sulfúrico. O objetivo desses testes foi duplo: primeiro, determinar as solubilidades dos componentes principais em solução e em segundo lugar, determinar a quantidade e pureza dos cristais que podem ser formados através da adição de ácido sulfúrico. Os resultados desses testes resumem-se na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados de solubilidade e cristalização

Teste	Agente de lixiviação					Cristais				
	Zn g/l	Fe g/l	Na g/l	Cl g/l	SO ₄ g/l	Zn	Fe	Na	Cl	SO ₄
20050324D4	288	0	0	318	167	40%	0%	0%	5%	41%
20050324D5	290	0	52	407	36	41%	0%	1%	5%	45%
20050324D6	98	3,8	61	61	230	-	-	-	-	-
20050324D7	320	6,3	23	373	94	38%	2.5%	0.3%	4%	46%

Não foram formados nenhum cristal no Teste 20050324D6, devido à baixa concentração inicial do zinco. Esses resultados demonstraram, que, o conceito de regeneração primária de reagente na cristalização por precipitação está fundamentada no sistema do Zn.

Preparação de salmoura de cloreto com alto poder de ácido

(superácido)

Uma salmoura de cloreto pode ser contatada com ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre de modo a produzir uma salmoura de ácido clorídrico de uma concentração superazeotrópica (ou seja, onde o poder do ácido clorídrico excede a azeotropia). Nenhuma técnica de destilação sofisticada ou reagentes caros são necessários no processo. Este propicia um modo simples e barato para produção de licores com acidez bastante elevada,

para uso subsequente em alguns processos, tais como processo de dissolução de especialidades normalmente empregados na prática de refinação de metais do grupo da platina.

O poder de ácido que pode ser adquirido, esteja abaixo ou acima da azeotropia, é ditado pelo cloreto selecionado.

Preparação de salmoura de cloreto com alto poder de ácido

A 100°C, o cloreto de magnésio é solúvel até o ponto de cerca de 42,3 g/100 g de solução saturada. Quando se adiciona ácido sulfúrico, no caso extremo de precipitação completa do magnésio como o monohidrato, cerca de 50,3 g de sal é formado, deixando 49,7 g de água e 32,4 g de HCl; com um poder de ácido de 39%.

Preparação de salmoura de cloreto com alto poder de ácido

A 80°C, o cloreto de zinco é solúvel até o ponto de cerca de 84,4 g/100 g de solução saturada. Quando se adiciona ácido sulfúrico, no caso precipitação do zinco em 75% como o monohidrato, cerca de 71,7 g de sal é formado, deixando 28,3 g de água e 33,9 g de HCl; com um poder de ácido de 54%.

Embora a invenção tenha sido descrita, em detalhe, com relação a suas modalidades específicas, será apreciado pelos versados na técnica, que, várias alterações e modificações podem ser feitas à invenção sem se afastar do espírito e escopo da mesma. Pretende-se portanto, que as reivindicações abranjam ou englobem todas essas modificações e/ou alterações.

REFERÊNCIAS

Rice, N.M. The Hydrochloric Acid Route for Nickel Laterites: A Brief History of an ongoing Project, *Leeds University Mining Association Journal*, pp.59-89, 1989.

Rice, N.M. and Strong, L.W. The leaching of lateritic nickel ores in hydrochloric acid, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol.13, No.3, pp.485-493, 1974.

Dalvi, A.D., Gordon, W. and Osborne, R.C. The past and the future of nickel laterites, IN: *TMS 2004-133rd Annual Meeting & Exhibition Proceedings*, Charlotte, N. Carolina, March 14-18, 2004.

Monhemius, A.J., Treatment of lateritic ores of nickel to produce ferronickel,

- matte or precipitated sulphide, IN: *Extractive Metallurgy of Nickel, Critical Reports on Applied Chemistry Vol.17*, ed. Burkin, A.R., John Wiley & Sons, pp.51-75, 1987.
- Elias, M. Nickel laterite deposits – geological overview, resources and exploitation, IN: *Giant Ore Deposits: Characterisitics, Genesis and Exploration*, eds. Cooke, D.R. and Pongratz, J., Special Publication, Centre of Ore Deposit Research, University of Tasmania, pp.205-220, 2002.
- Hatch Feasibility Study, *Fenix Preliminary Assessment*, Rev. 0, February 2005.
- 10 Bates, R.G., Staples, B.R. and Robinson, R.A. Ionic hydration and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths, *Analytical Chemistry*, Vol. 42, No. 8, pp. 867-871, 1970.
- Jansz, J.J.C. (1983) Estimation of ionic activities in chloride systems at ambient and elevated temperatures, *Hydrometallurgy*, Vol. 11, pp. 13-31.
- 15 Steinbach, W. and Baerhold, P. Comparison of spray roasting and fluidised bed granulation for the recovery of hydrochloric acid from metallurgical processes through pyrohydrolysis, IN: *Chloride Metallurgy 2002*, Metallurgical Society of Canada, 52nd Annual Hydrometallurgy Meeting, Eds. E. Peck and G. Van Weert, Metallurgical Society of Canada, pp. 643-655, 2002.
- 20 Adham, K and Lee, C. Energy recovery in the metal chloride pyrohydrolyzers, IN: *Chloride Metallurgy 2002*, Metallurgical Society of Canada, 52nd Annual Hydrometallurgy Meeting, Eds. E. Peck and G. Van Weert, Metallurgical Society of Canada, pp. 657-671, 2002.
- Moyes, J., Houllis, F., Tong, A. and Sammut, D. The Intec Nickel Laterite Process, IN: ALTA 2005 Nickel/Cobalt Conference Proceedings (ref. Presentation), Perth, Australia, May 16-18, 2005.
- 25 HSC Chemistry 5.1, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database, Outokumpu Research, Finland.
- Linke, W.F. and Seidell, A. *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 4th ed., Amer. Chem. Soc., Vol. 1 and 2, 1965.
- 30 Riveros, P.A. and Dutrizac, J.E. The precipitation of hematite from ferric chloride media, *Hydrometallurgy*, Vol.46, pp.85-104, 1997.

Kawulka, P., Kirby, C.R. and Bolton, G.K. Sherrit-Cominco Copper Process, *CIM Bulletin*, February, 1978.

Molleman, E., Van Sandwijk, T. and Van Weert, G. Acid dissolution of iron-bearing zinc concentrates, *Minerals & Metallurgical Processing*, Vol.15, No.3,

5 1998

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para lixiviar um metal valioso de um minério contendo o referido metal valioso, caracterizado pelo fato de que inclui as etapas de:
- lixiviar o minério na presença de ácido clorídrico de modo a
- 5 formar um sal de cloreto metálico solúvel na solução de lixívia;
- adicionar ácido sulfúrico à solução de lixívia para formar um sal de sulfato metálico sólido, em que a fonte do metal no sal de sulfato metálico é predominantemente do minério;
- regenerar ácido clorídrico simultaneamente com a precipitação
- 10 do sal de sulfato metálico sólido; e
- recuperar o sal de sulfato metálico da solução de lixívia,
- em que o metal valioso é selecionado do grupo consistindo em Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, Ag, metais do grupo platina e
- ouro.
- 15 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o sal de sulfato metálico apresenta a fórmula $\text{MeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, em que:
- Me é um metal; e
- y é 0 ou um valor mais alto.
- 20 3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que y é de 0 a 3.
4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que y é 0.
5. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo
- 25 fato de que y é 1.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o minério é essencialmente um minério de metal a base oxídico ou silicáceo.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo
- 30 fato de que o minério é um minério de óxido de zinco.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o minério é um minério de níquel laterítico.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o minério laterítico é um minério saprolítico ou limonítico.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o minério é um minério de enxofre.

5 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o minério é um minério de titânio.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o minério é um minério de alumínio.

10 13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o sal de sulfato metálico é precipitado da solução de lixívia.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o sal de sulfato metálico é recuperado da solução de lixívia por cristalização evaporativa.

15 15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o metal no sal de sulfato metálico é magnésio.

20 16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que o sal de sulfato metálico é tratado de modo a liberar dióxido de enxofre, trióxido de enxofre ou mistura dos mesmos.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que o metal valioso é recuperado independentemente do sal metálico formado por adição do ácido sulfúrico.

25 18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que o ácido clorídrico recuperado é um ácido super-azeotrópico.

30 19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que a solução de sal cloreto metálico é uma solução alcalina.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que o sal sulfato metálico é um sal sulfato

metálico alcalino.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de que o ácido clorídrico regenerado é reciclado dentro do processo de lixiviação.

5 22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de que o ácido clorídrico empregado para lixiviar o minério é parte de uma solução de salmoura.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que a solução de salmoura é uma solução saturada de cloreto de magnésio de cerca de 10% a cerca de 90%, uma solução saturada de cloreto de zinco de cerca de 10% a cerca de 90%, ou solução saturada de cloreto de outro metal de cerca de 10% a cerca de 90%.

24. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que a solução de salmoura é solução saturada de cloreto de magnésio de cerca de 25% a cerca de 40%, solução saturada de cloreto de zinco de cerca de 25% a cerca de 40%, ou solução saturada de cloreto de outro metal de cerca de 25% a cerca de 40%.

25. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 24, caracterizado pelo fato de que o sal sulfato metálico é usado para produzir um óxido metálico.

26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizado pelo fato de que o sal sulfato metálico é submetido à decomposição térmica para produzir um óxido metálico e dióxido de enxofre, trióxido de enxofre ou uma mistura dos mesmos.

25 27. Processo de acordo com a reivindicação 25 ou 26, caracterizado pelo fato de que o óxido metálico é selecionado dentre óxido de magnésio, óxido de zinco, óxido de ferro e óxido de alumínio.

28. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o dióxido de enxofre, trióxido de enxofre ou mistura dos mesmos, é usado para produzir ácido sulfúrico que, por sua vez, retorna ao processo de lixiviação para regenerar o ácido clorídrico.

29. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 28, caracterizado pelo fato de que o metal é lixiviado a partir do minério a uma temperatura de temperatura ambiente a ponto de ebulição da solução de lixívia do sal cloreto metálico.

5 30. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 29, caracterizado pelo fato de que um ou mais metais são seletivamente separados da solução antes da formação do sal sulfato metálico.

31. Processo de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de que os metais seletivamente separados são cobalto, níquel, metais do grupo platina, ouro, prata e/ou cobre.

10 32. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 31, caracterizado pelo fato de que ferro e/ou outras impurezas residuais, resultantes da solubilização do minério são parcial ou completamente removidos da solução de lixívia.

15 33. Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o ferro e/ou outras impurezas residuais são removidos por extração por solvente, seguida de piroidrólise.

34. Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o ferro e/ou outras impurezas residuais são removidos por hidrólise.

20 35. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 34, caracterizado pelo fato de que o ácido sulfúrico tem uma concentração maior que 30%.

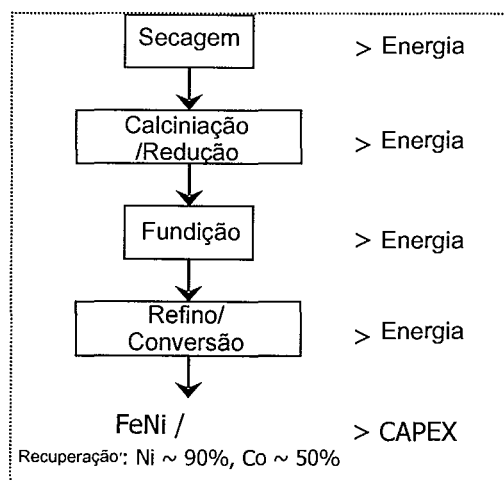


FIG 1

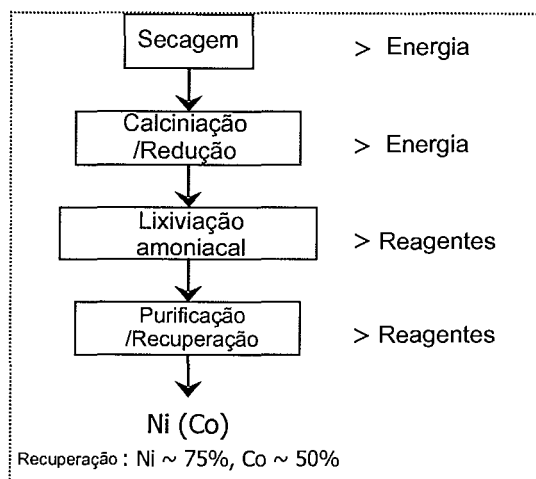


FIG 2

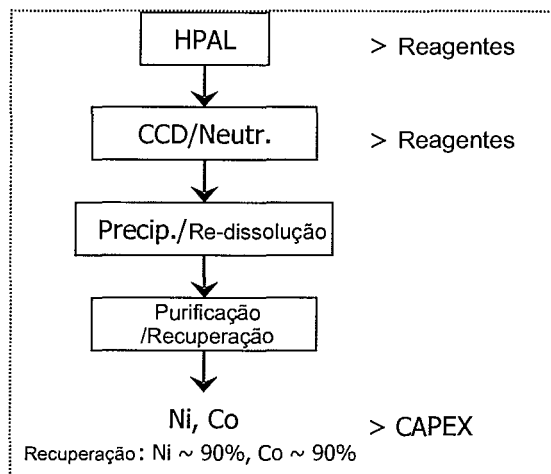


FIG 3

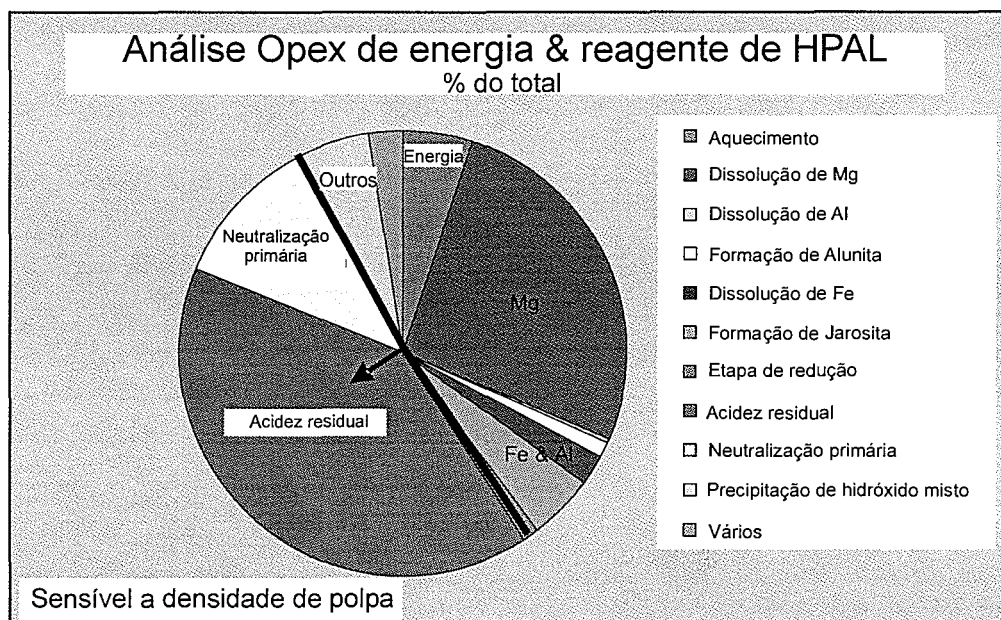


FIG 4

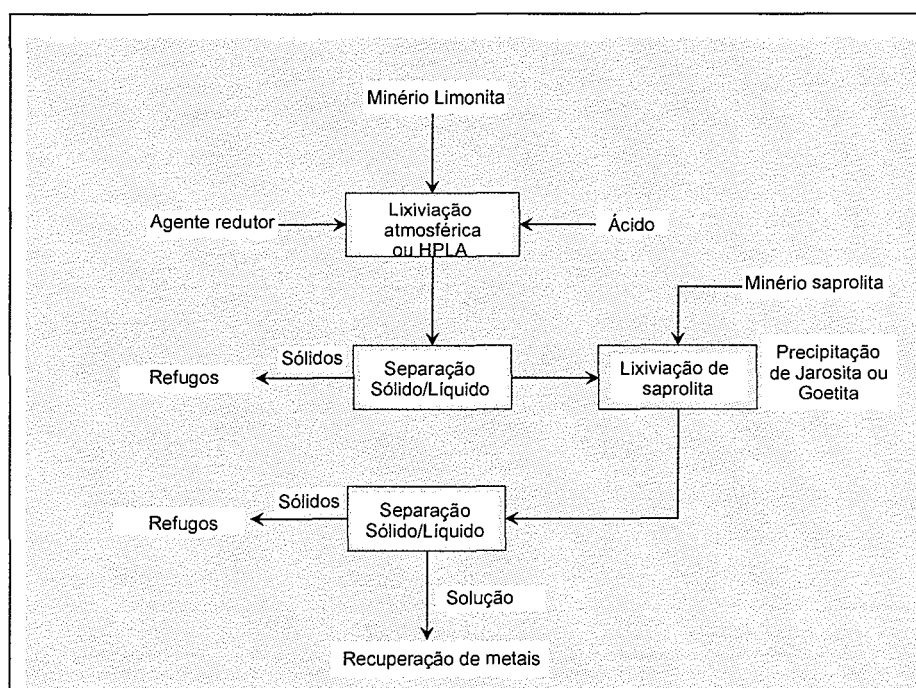


FIG 5

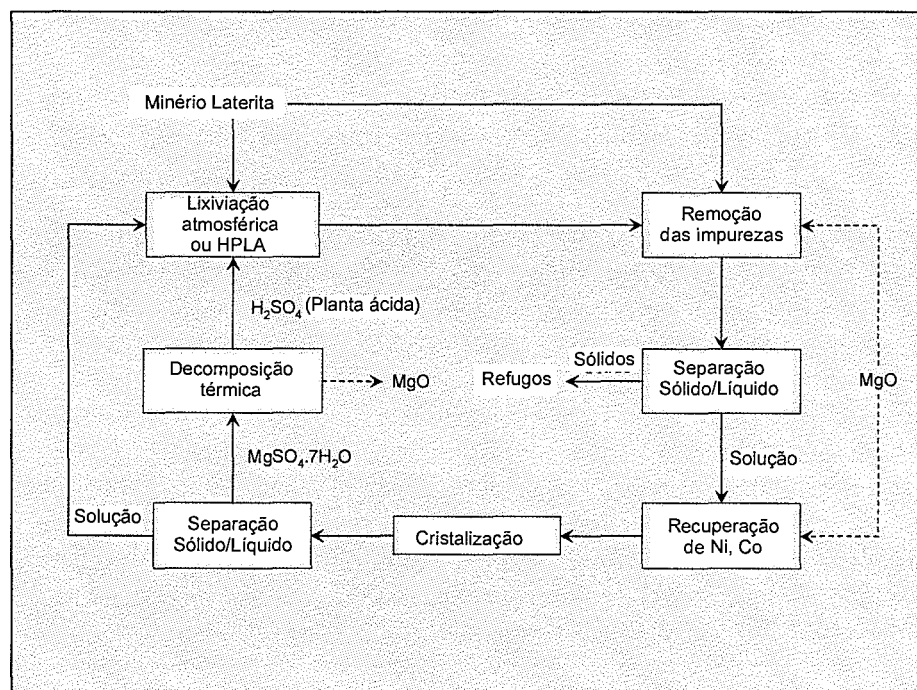


FIG 6

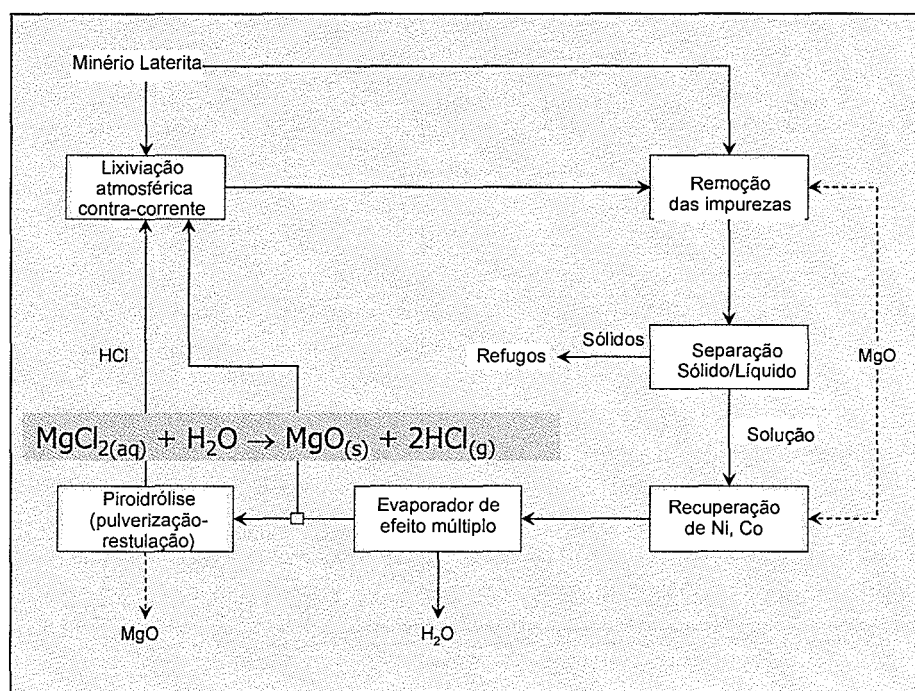


FIG 7

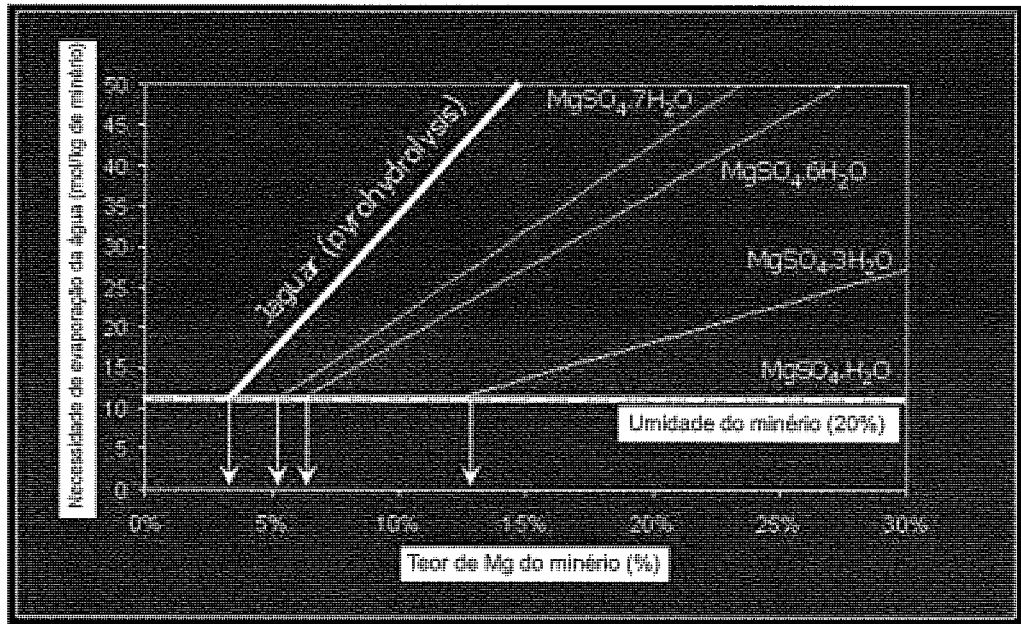


FIG 8

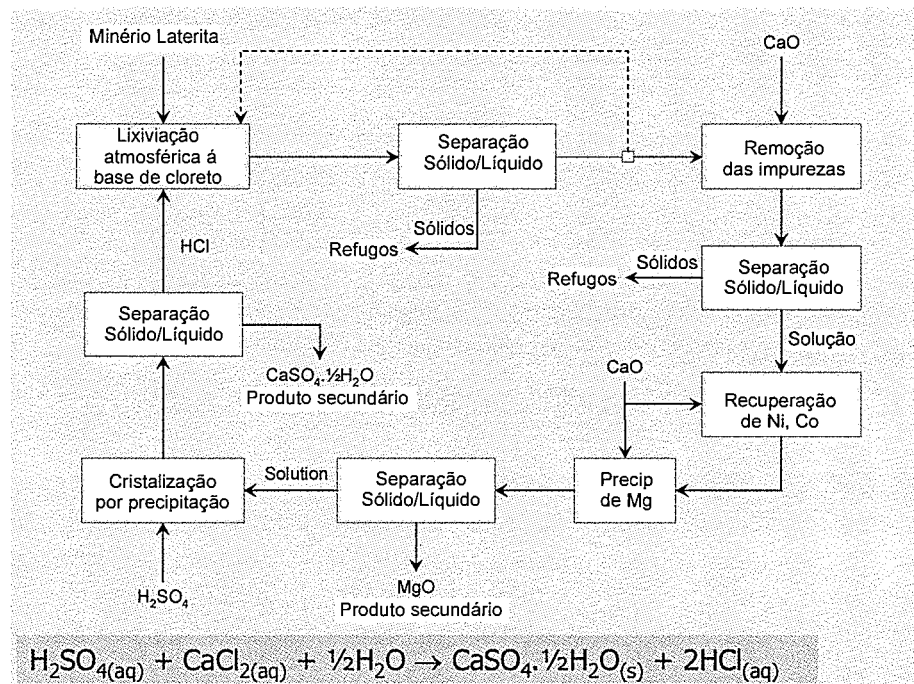


FIG 9

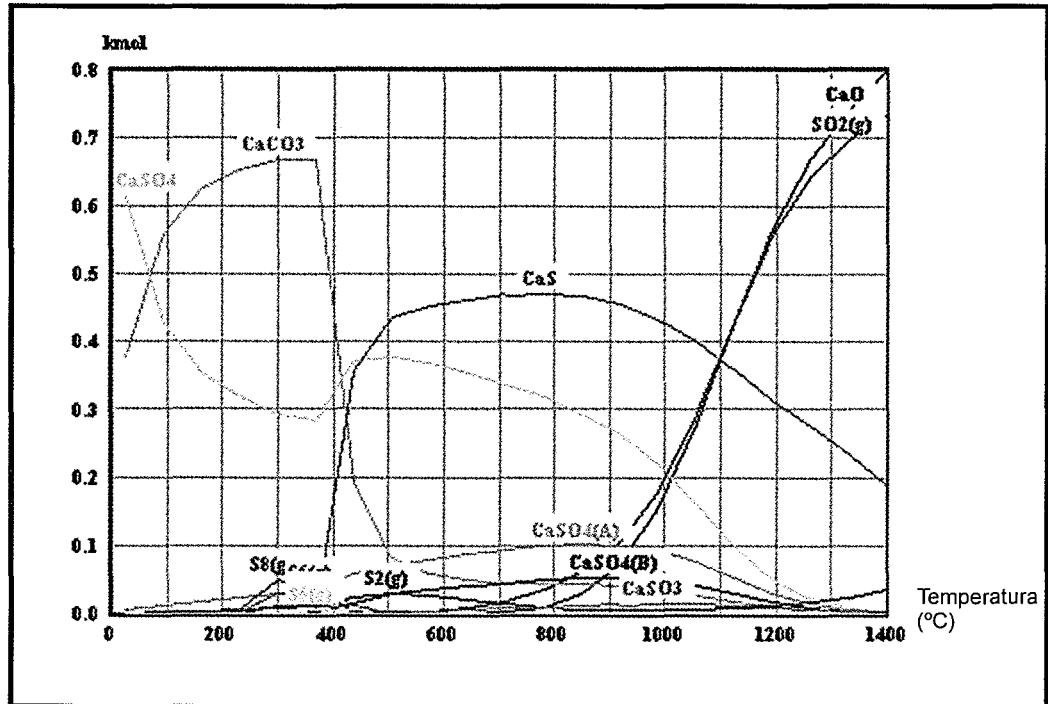


FIG 10

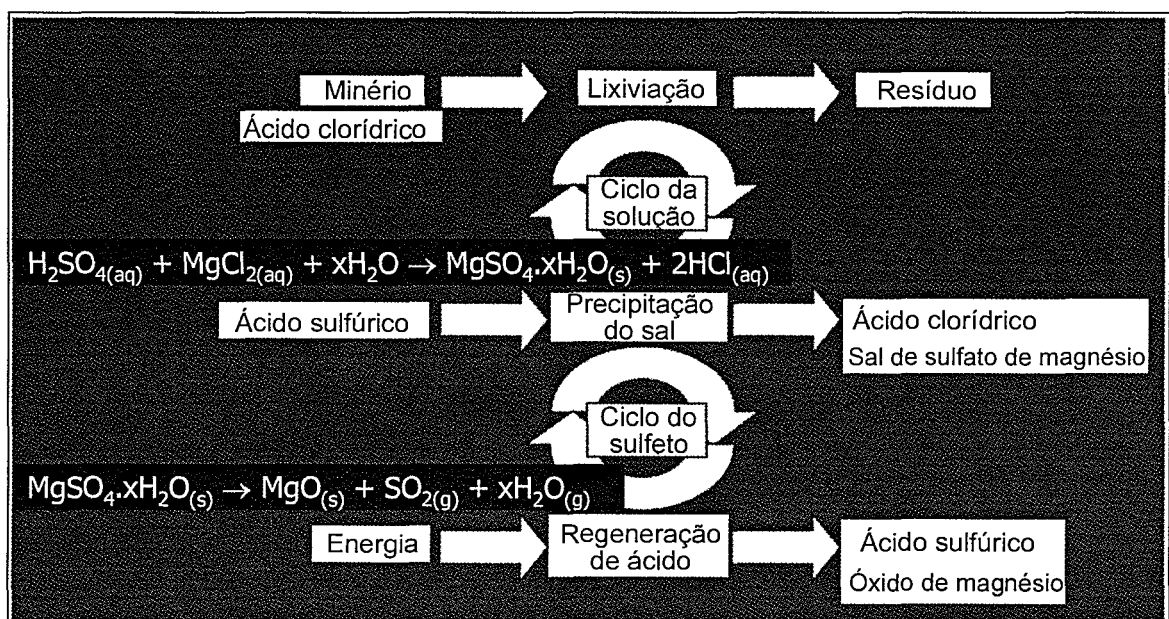


FIG 11

6/22

Solubilidade do MgSO_4 em água a vários níveis de MgCl_2

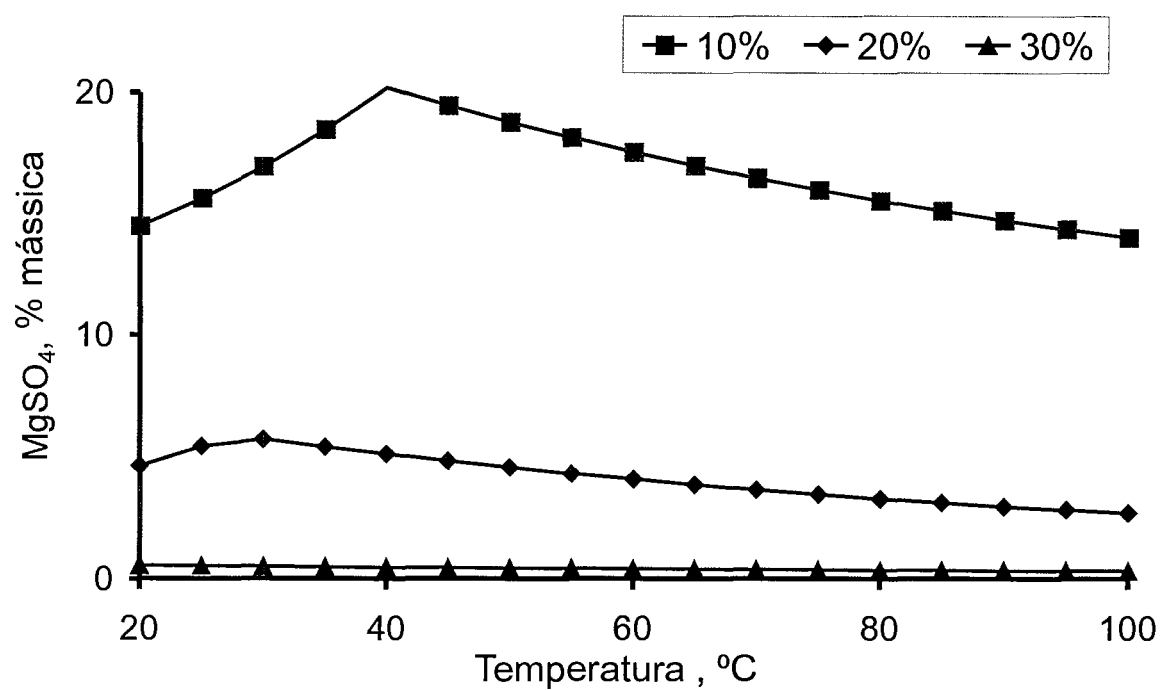


FIG 12

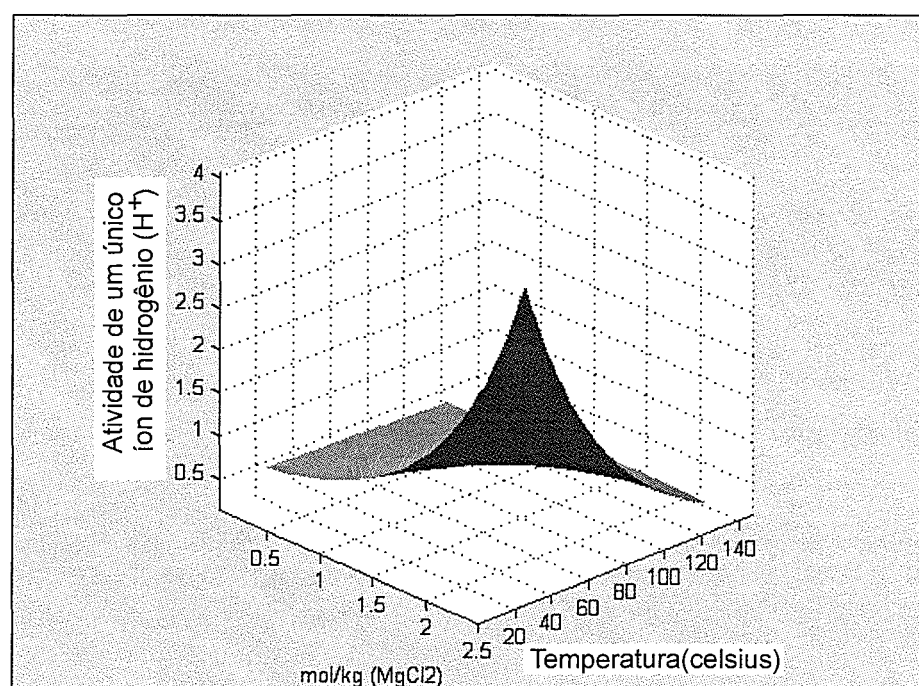


FIG 13

7/22

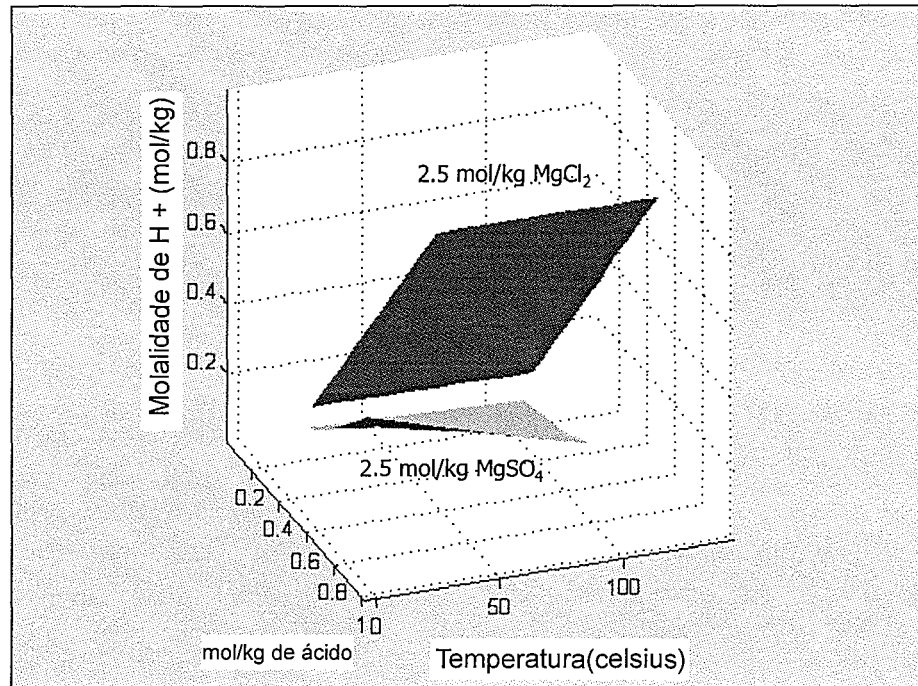


FIG 14

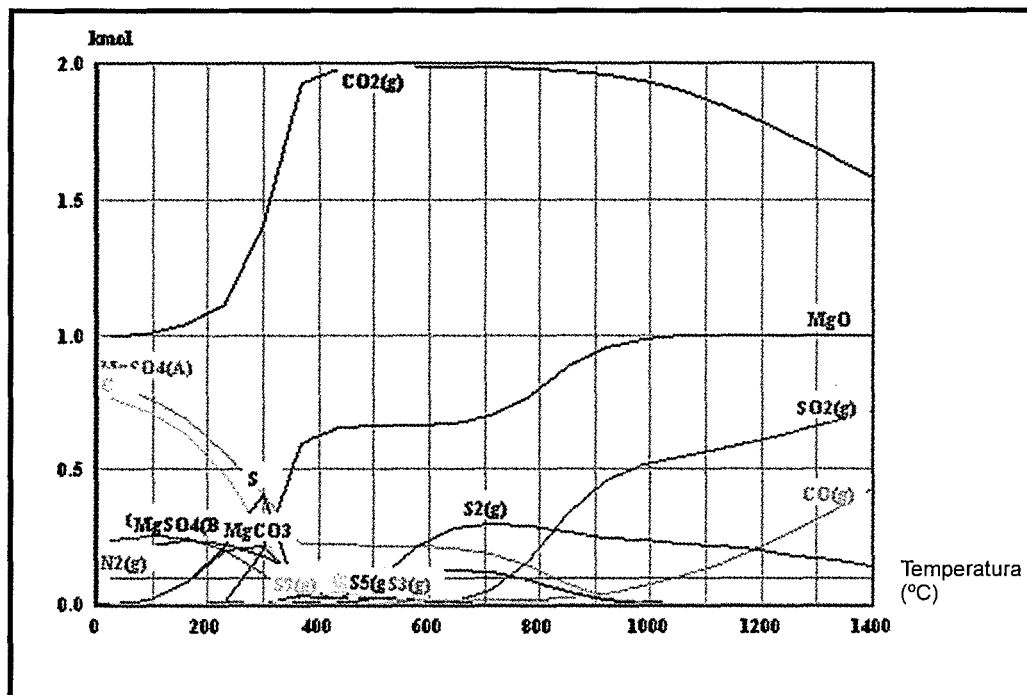


FIG 15

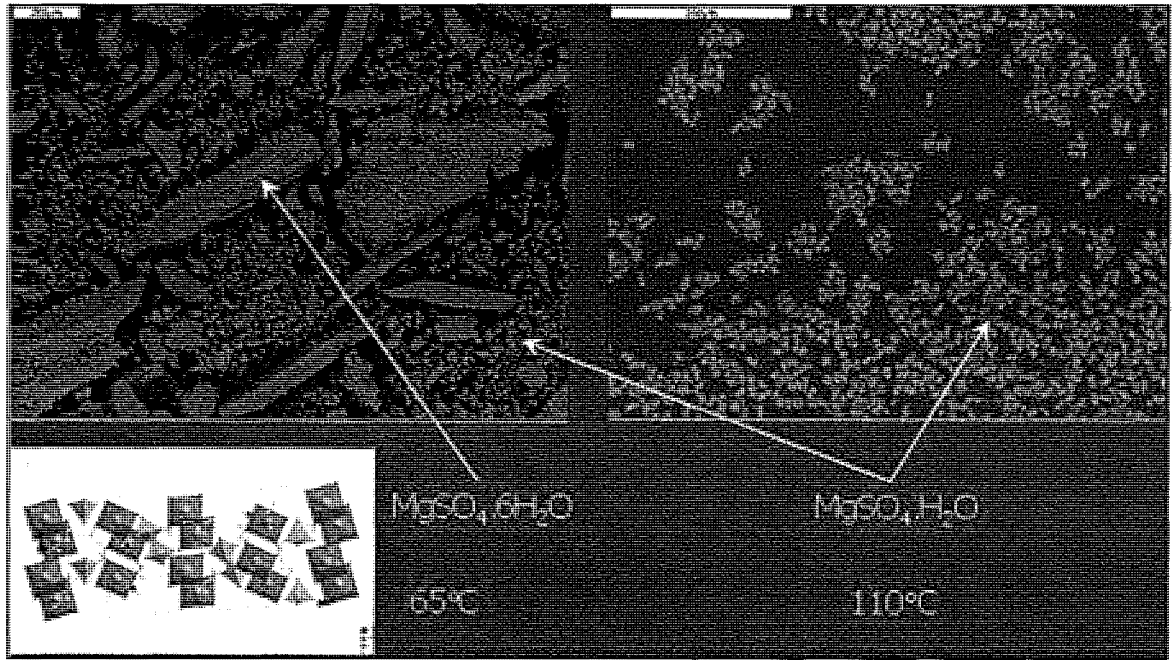


FIG 16

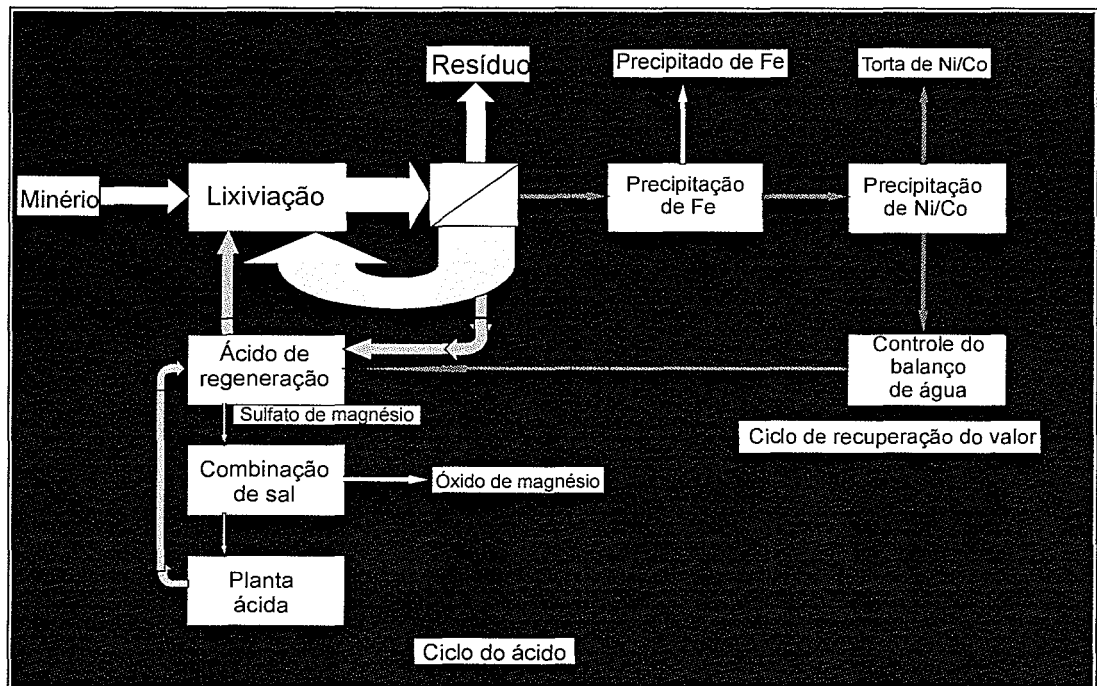


FIG 17

9/22

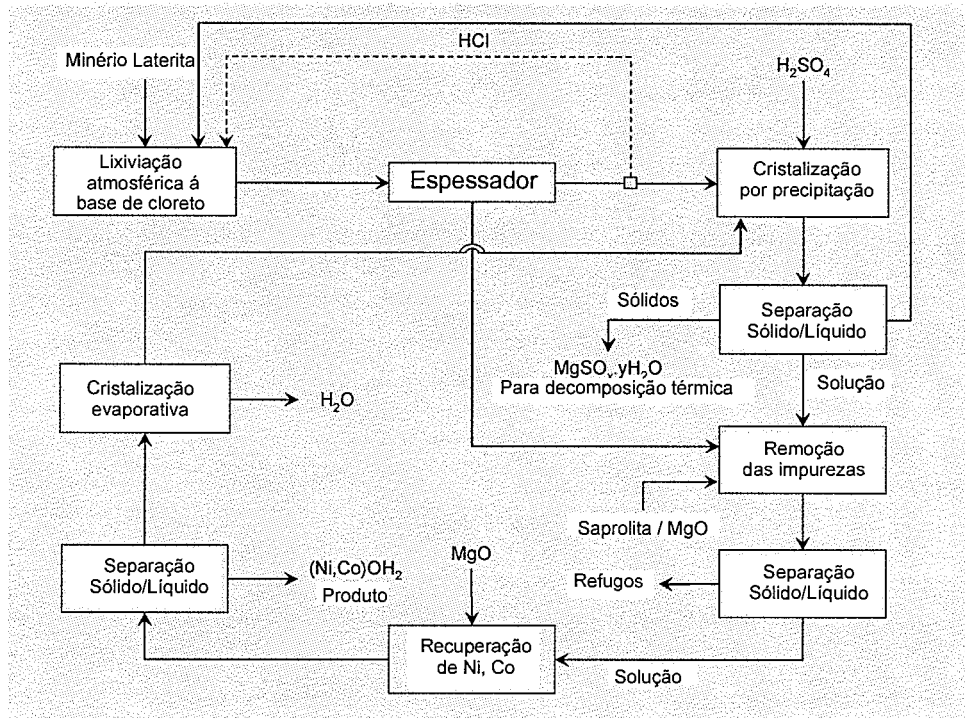


FIG 18

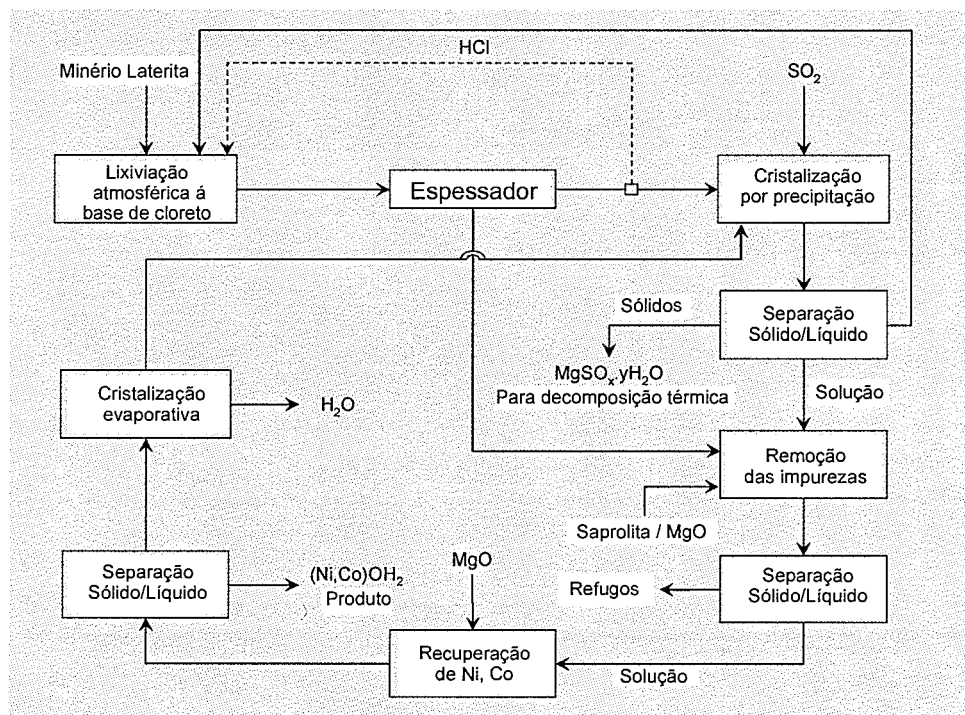


FIG 18

10/22

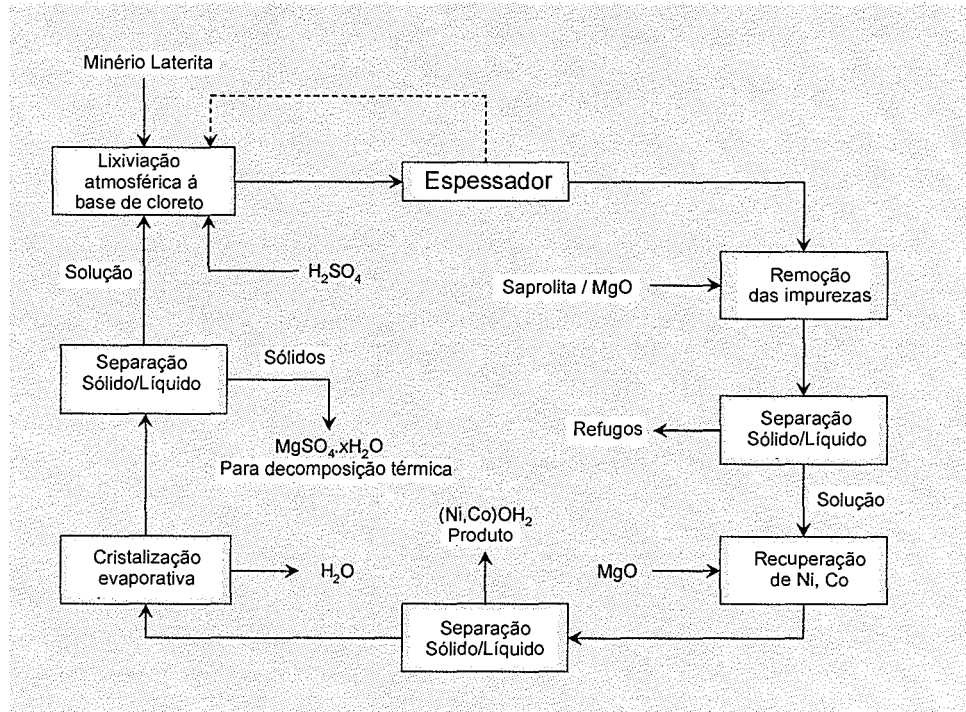


FIG 19

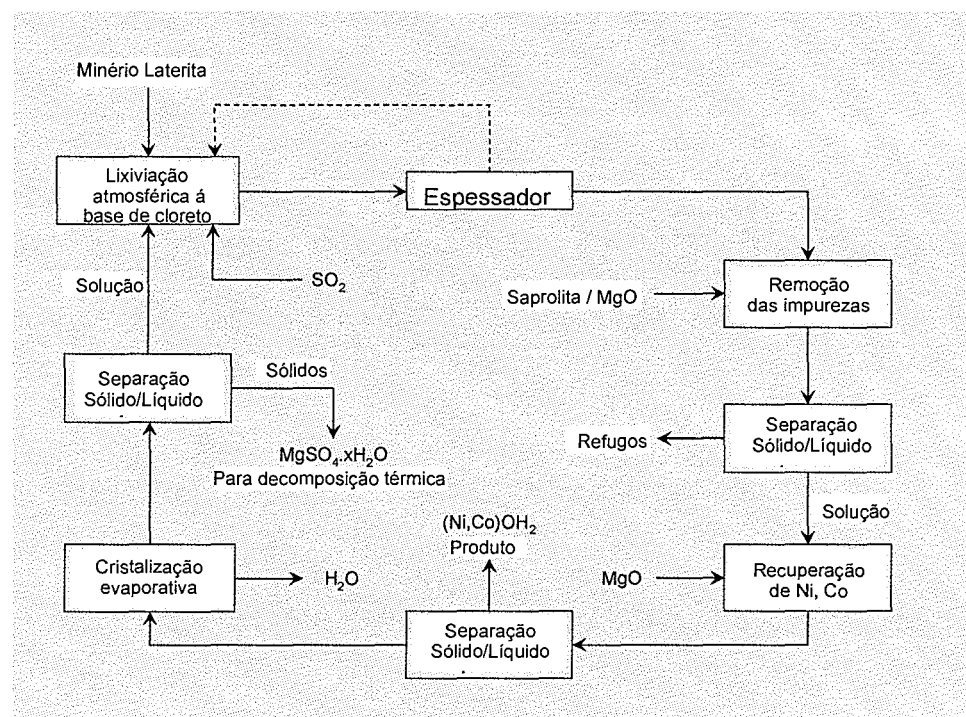


FIG 19

11/22

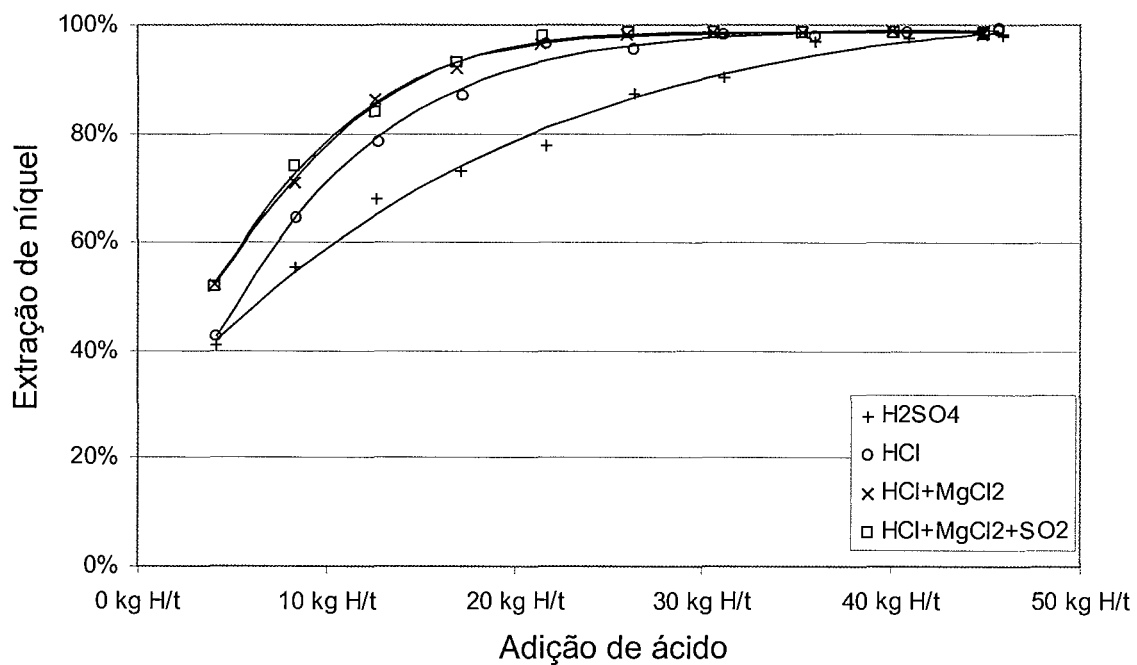


FIG 20

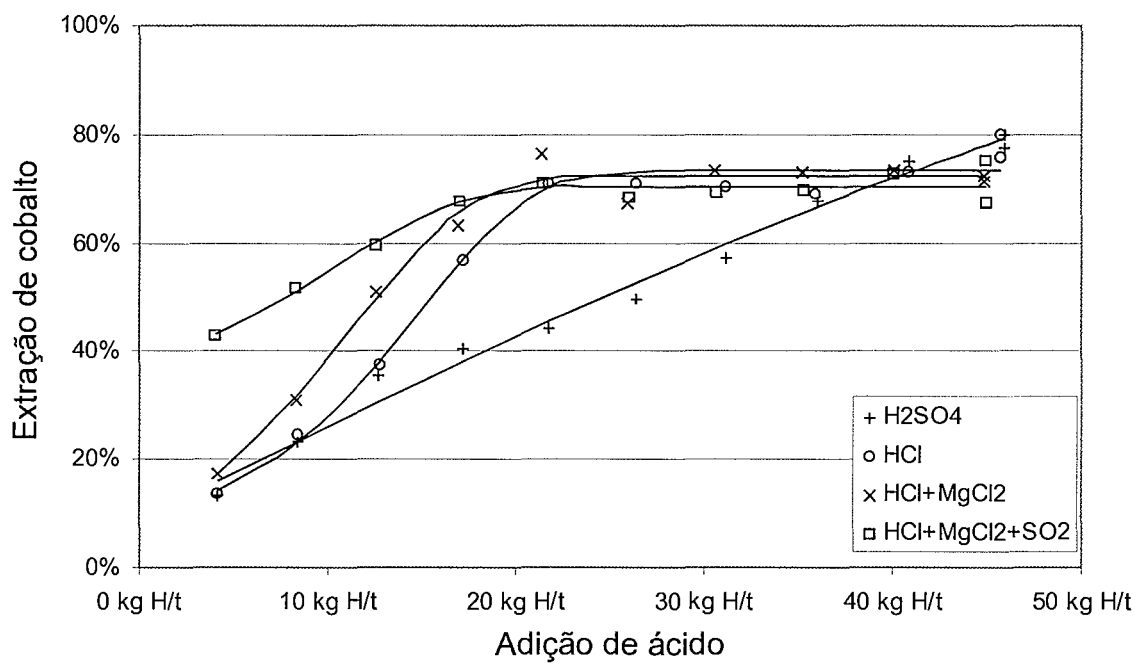


FIG 21

12/22

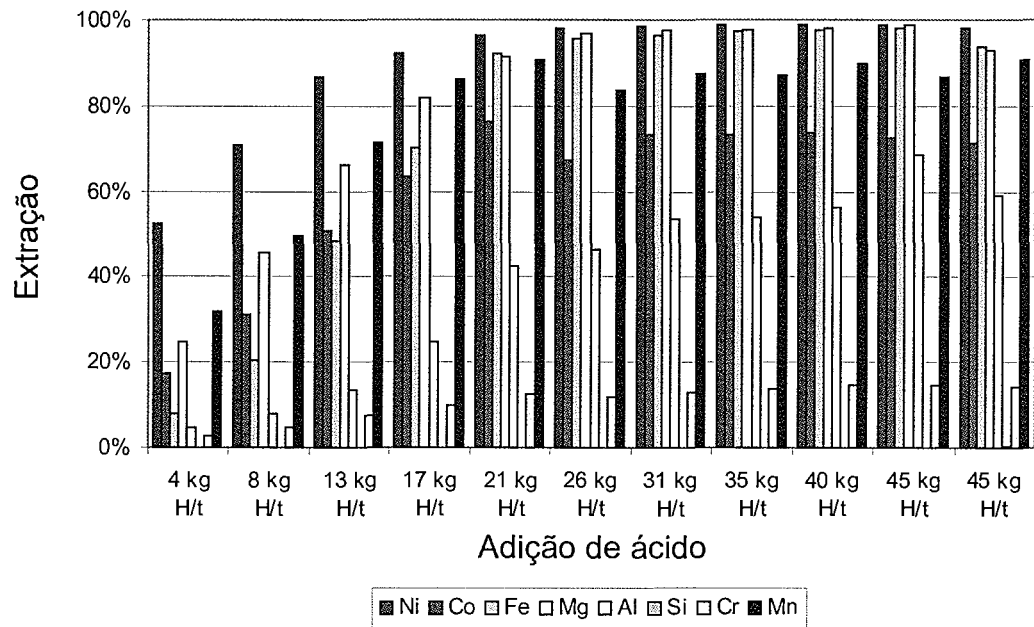


FIG 22

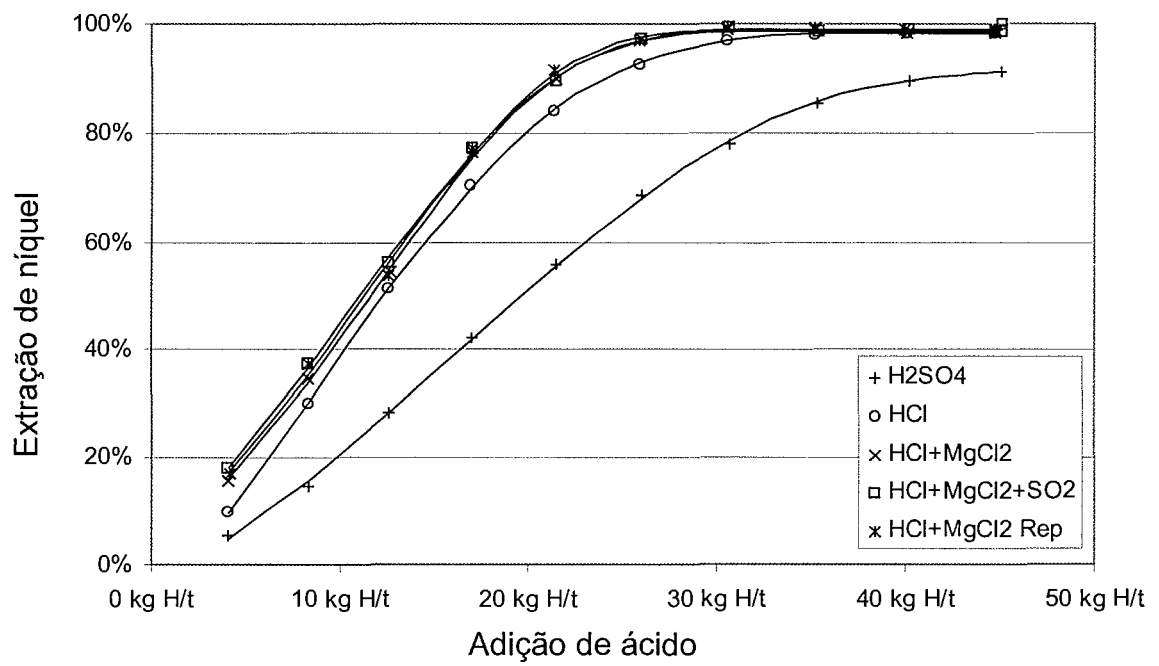


FIG 23

13/22

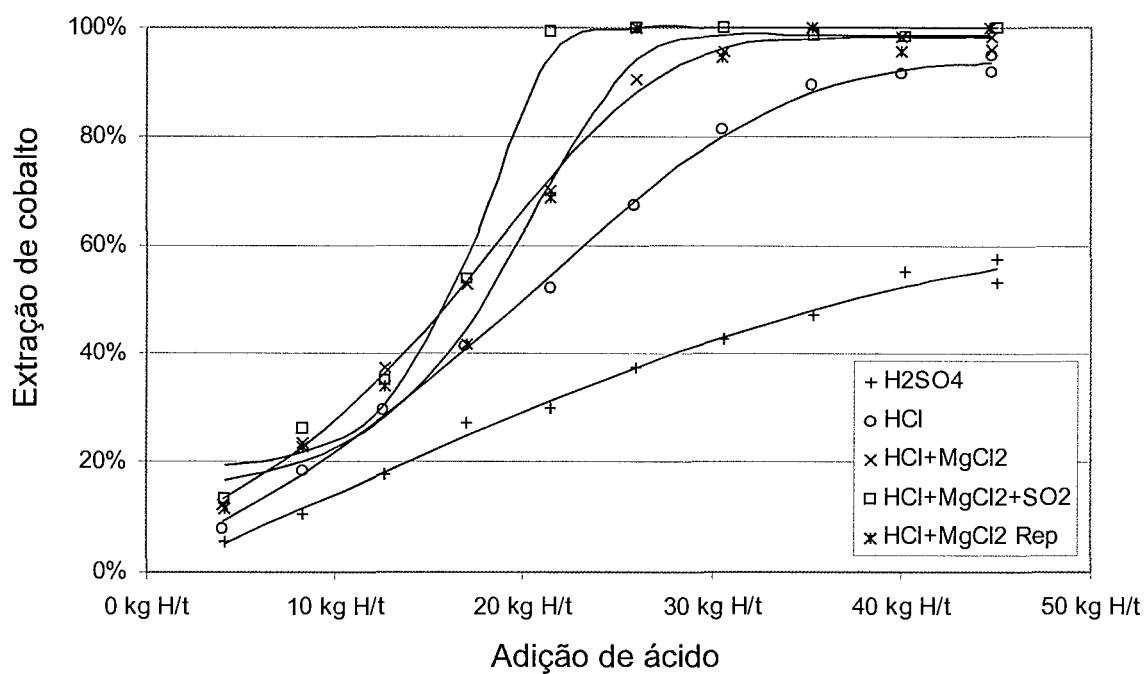


FIG 24

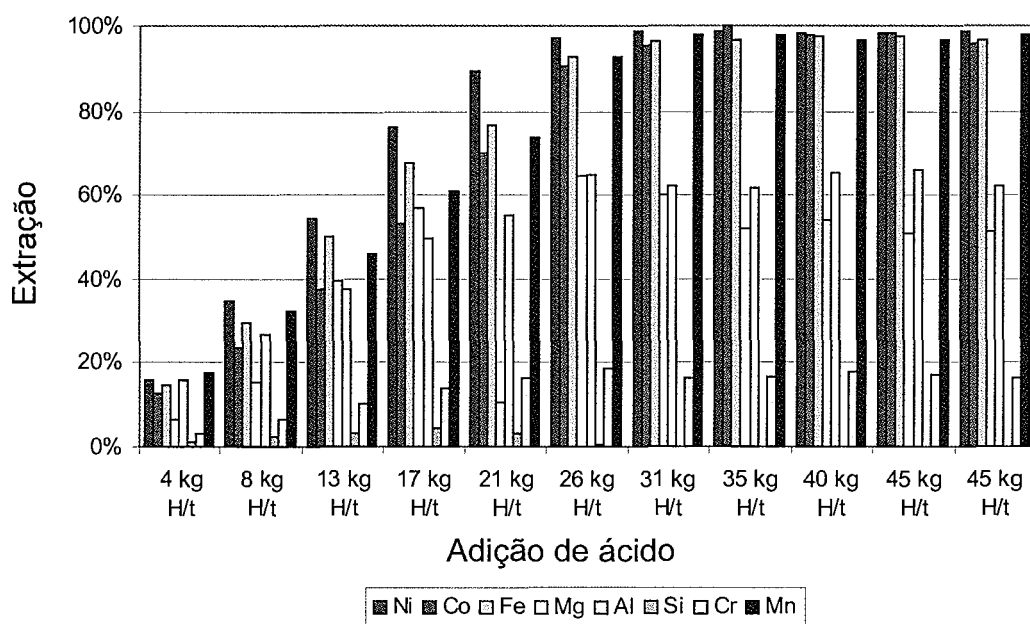


FIG 25

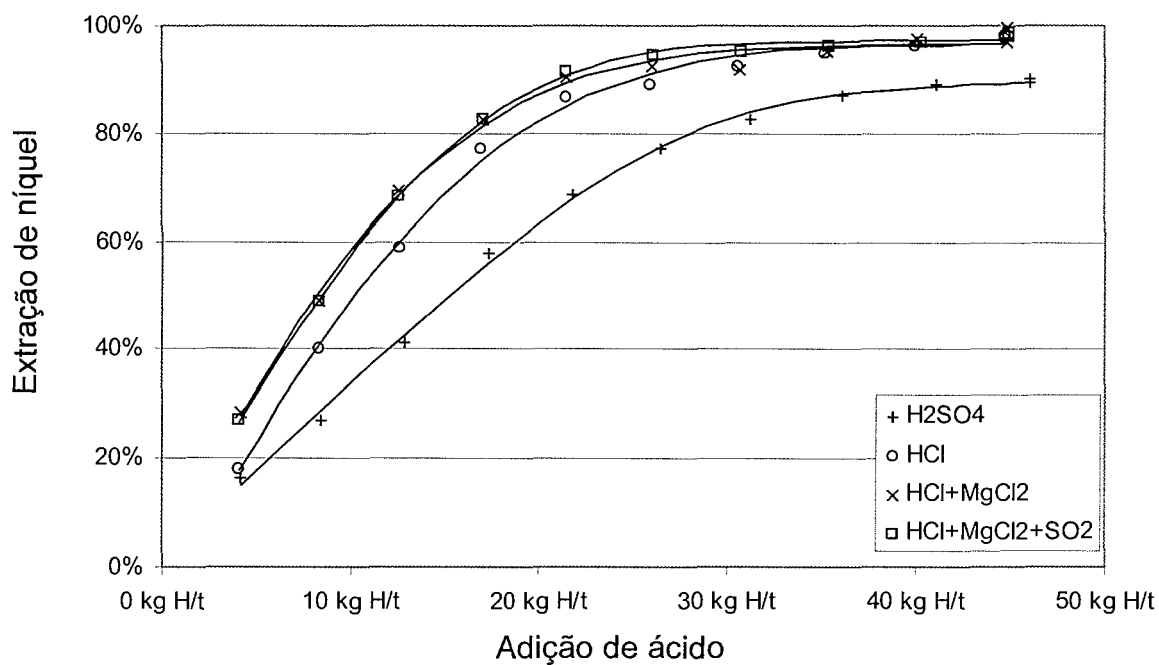


FIG 26

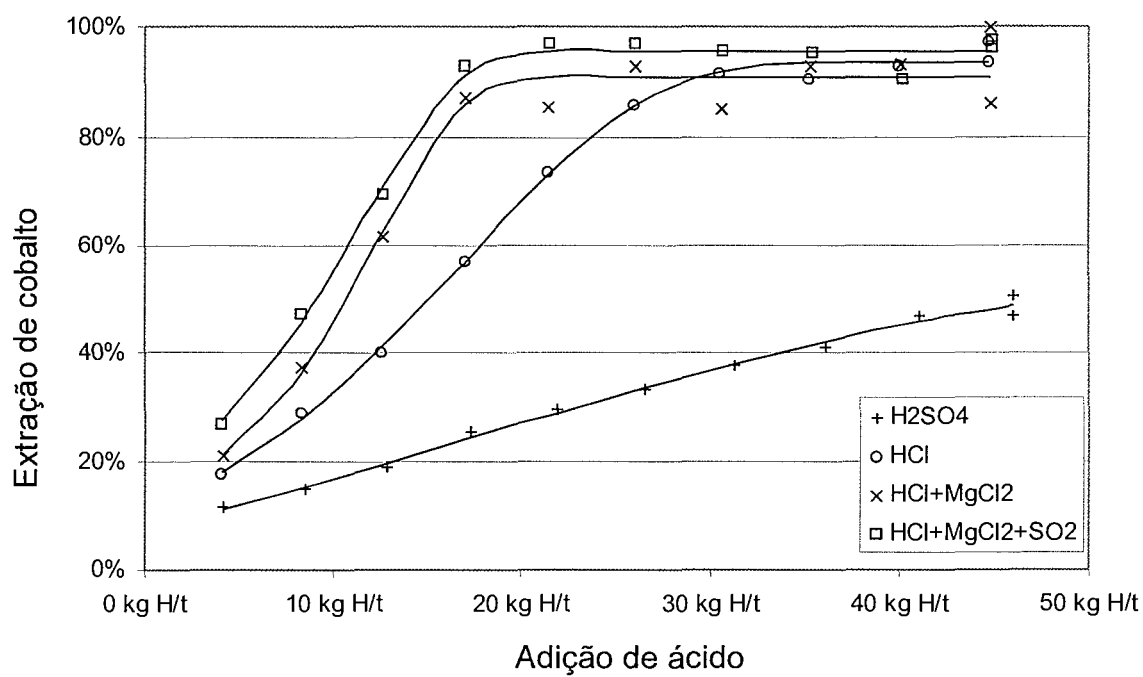


FIG 27

15/22

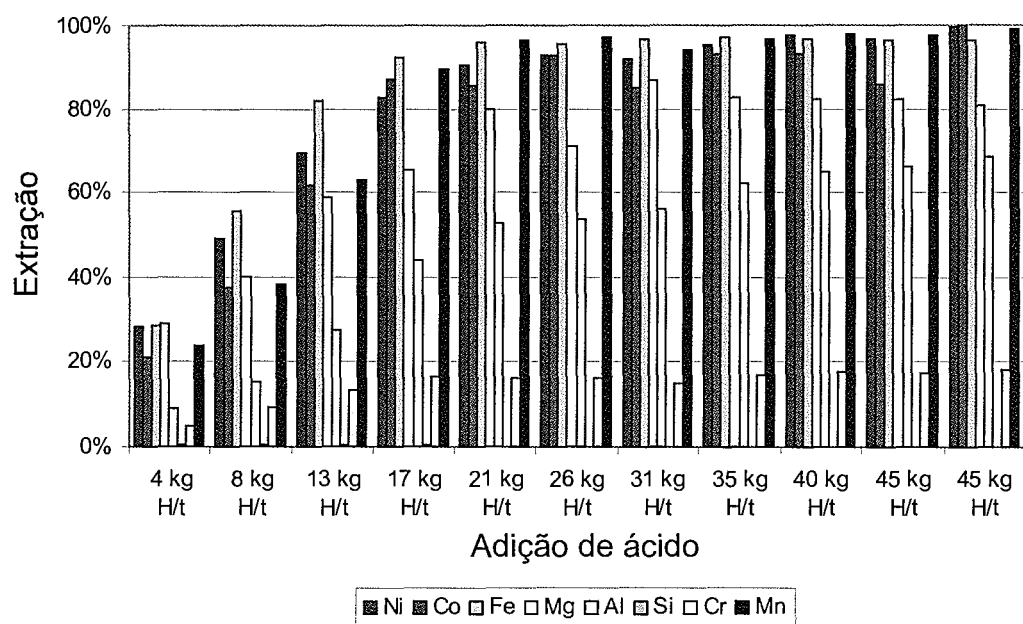


FIG 28

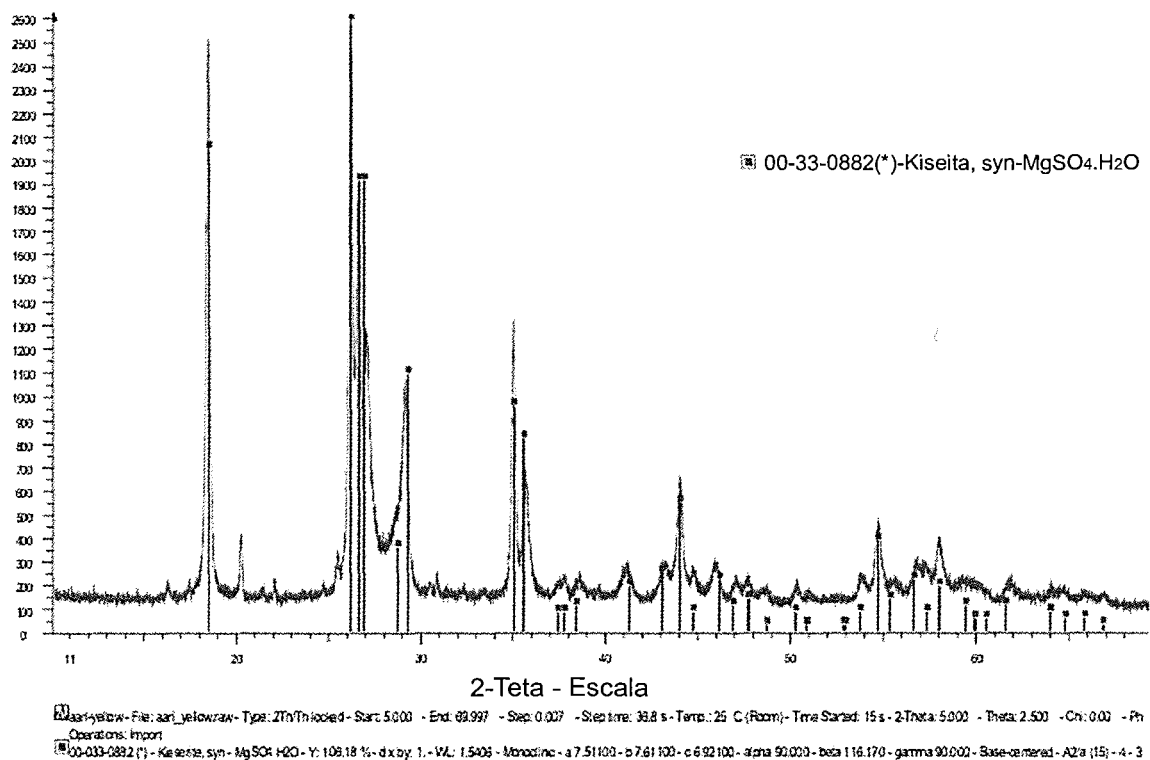


FIG 29

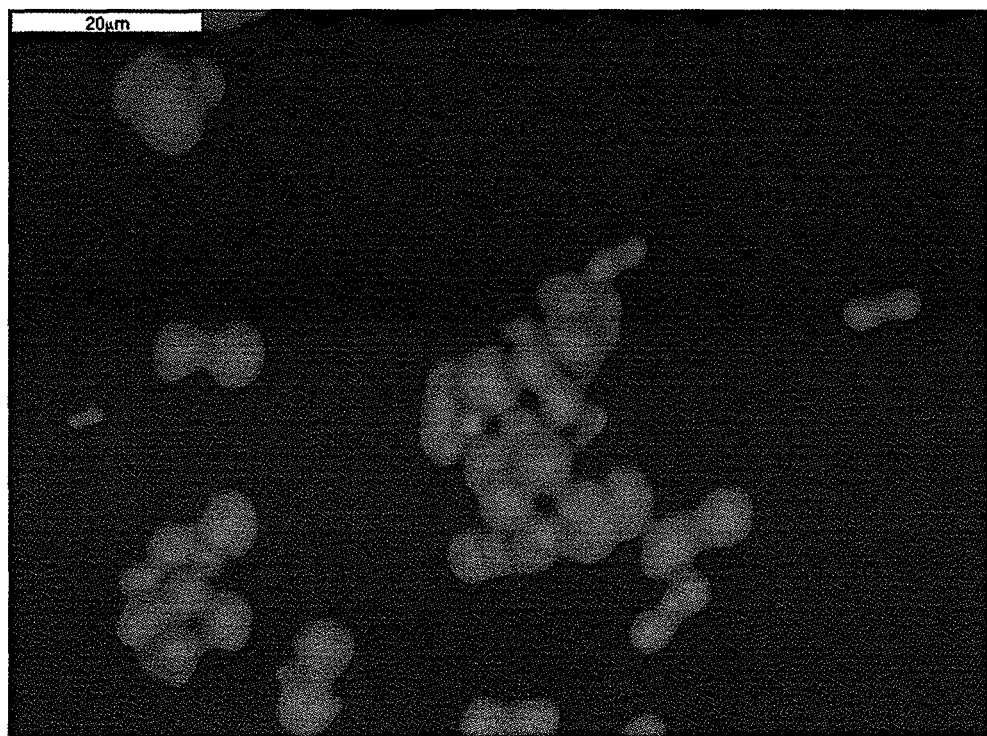


FIG 30

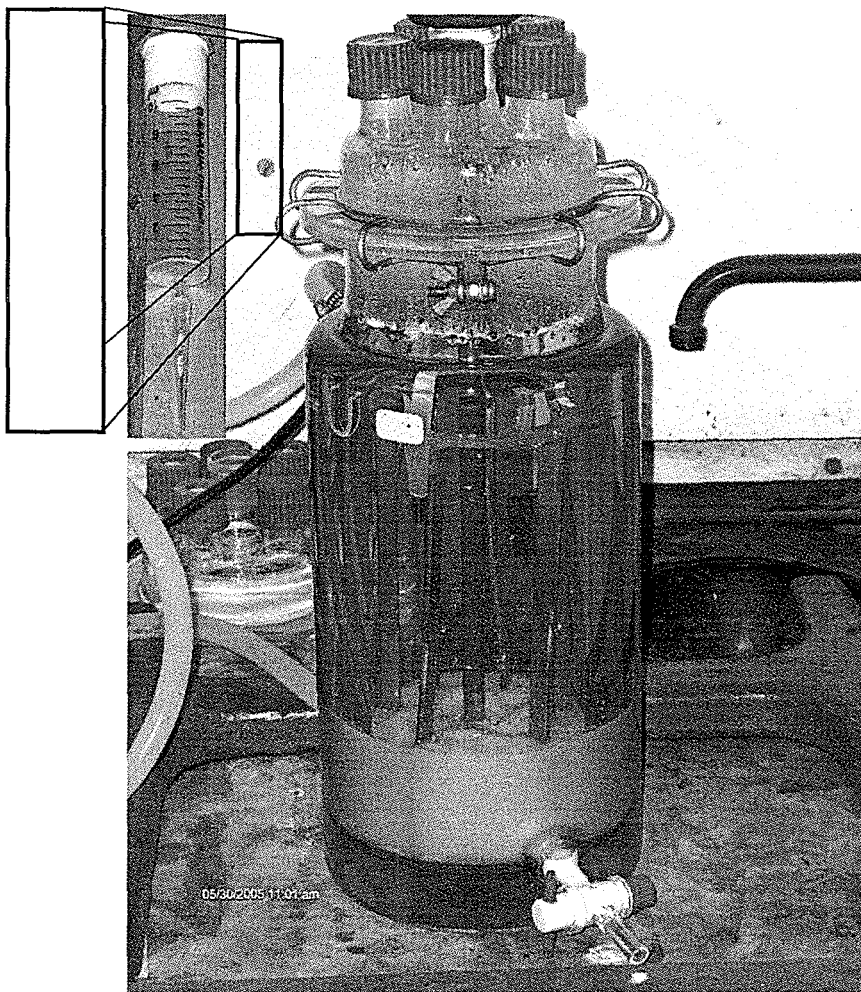


FIG 31

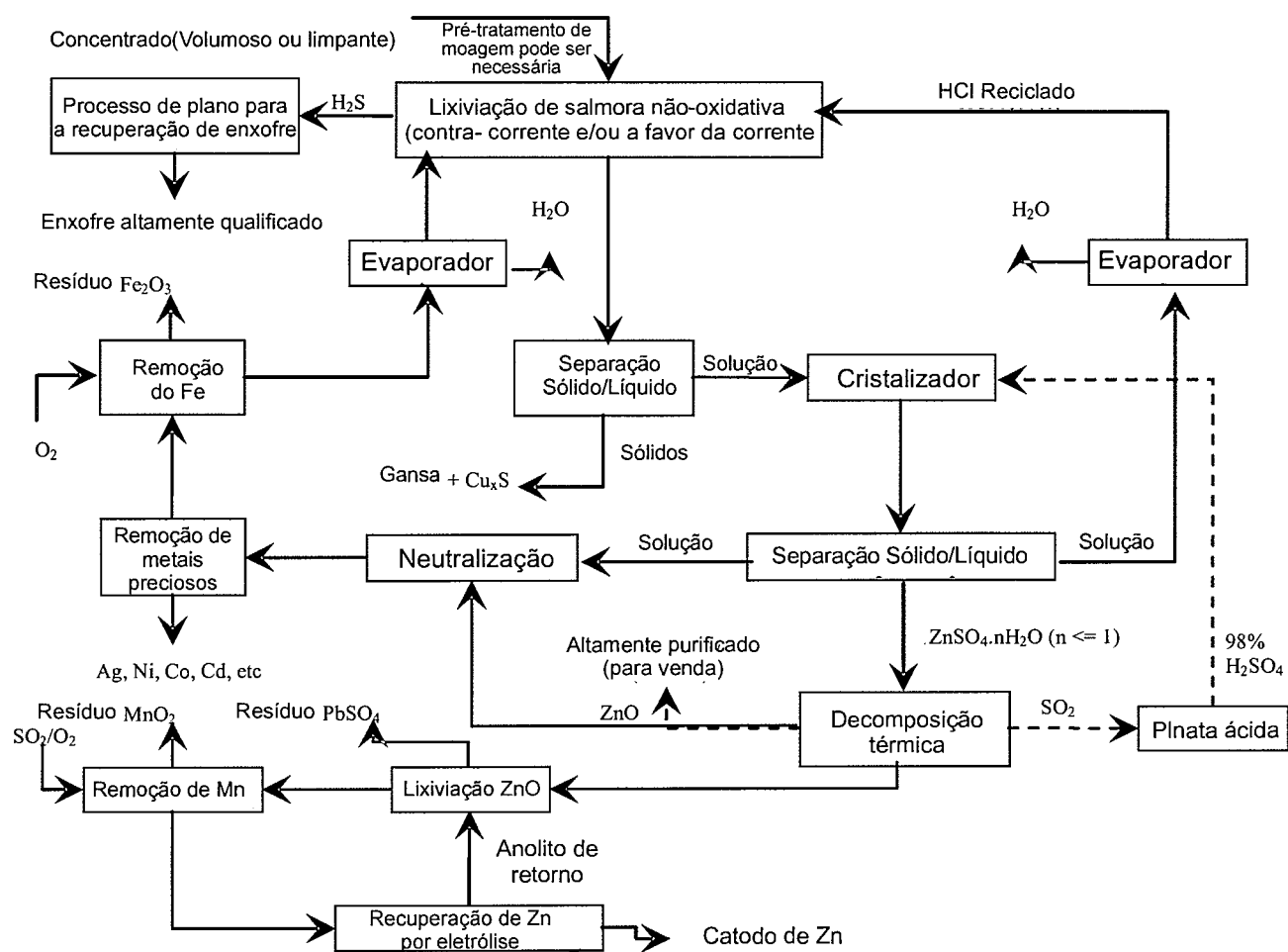


FIG 32

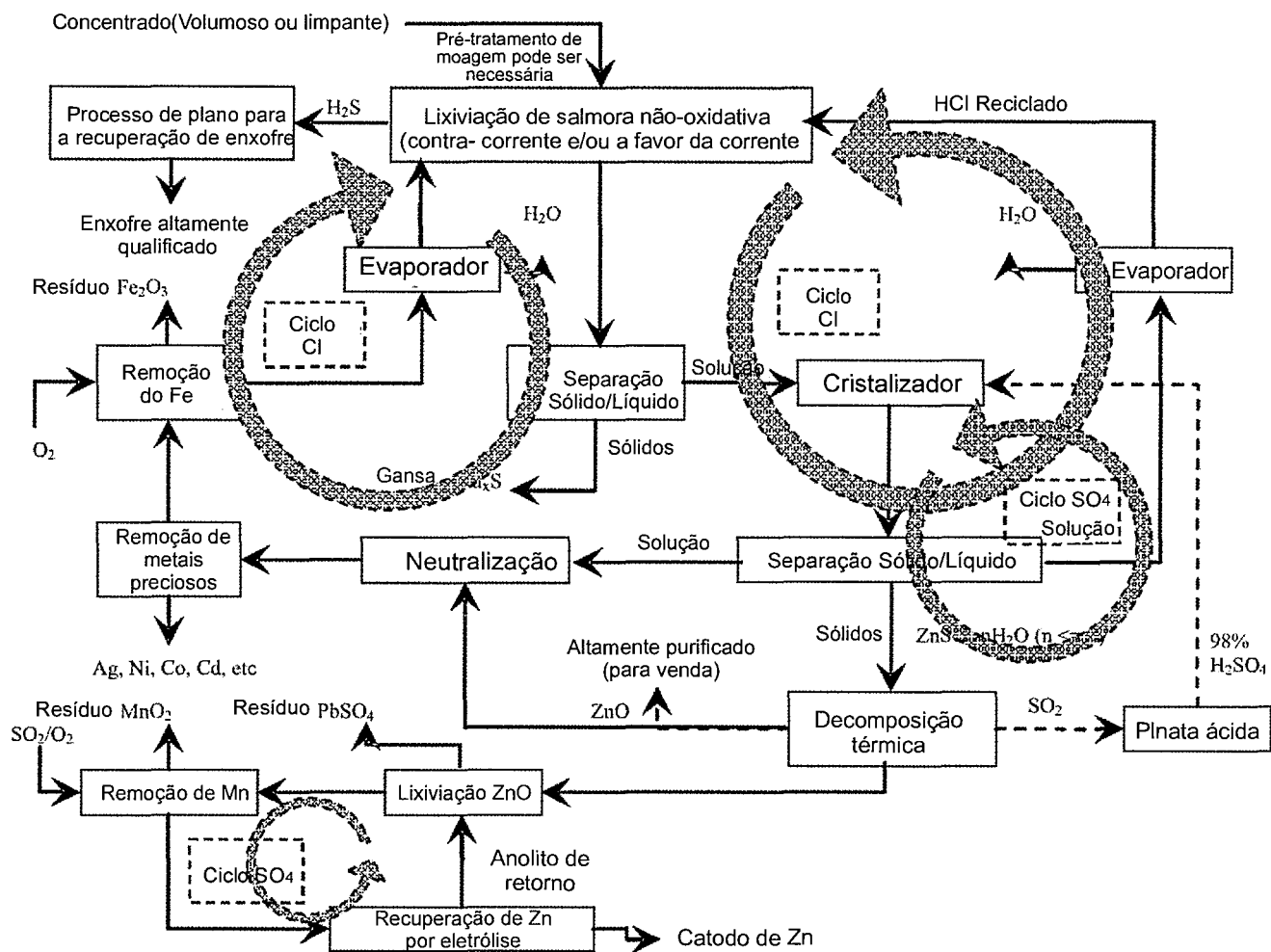


FIG 33

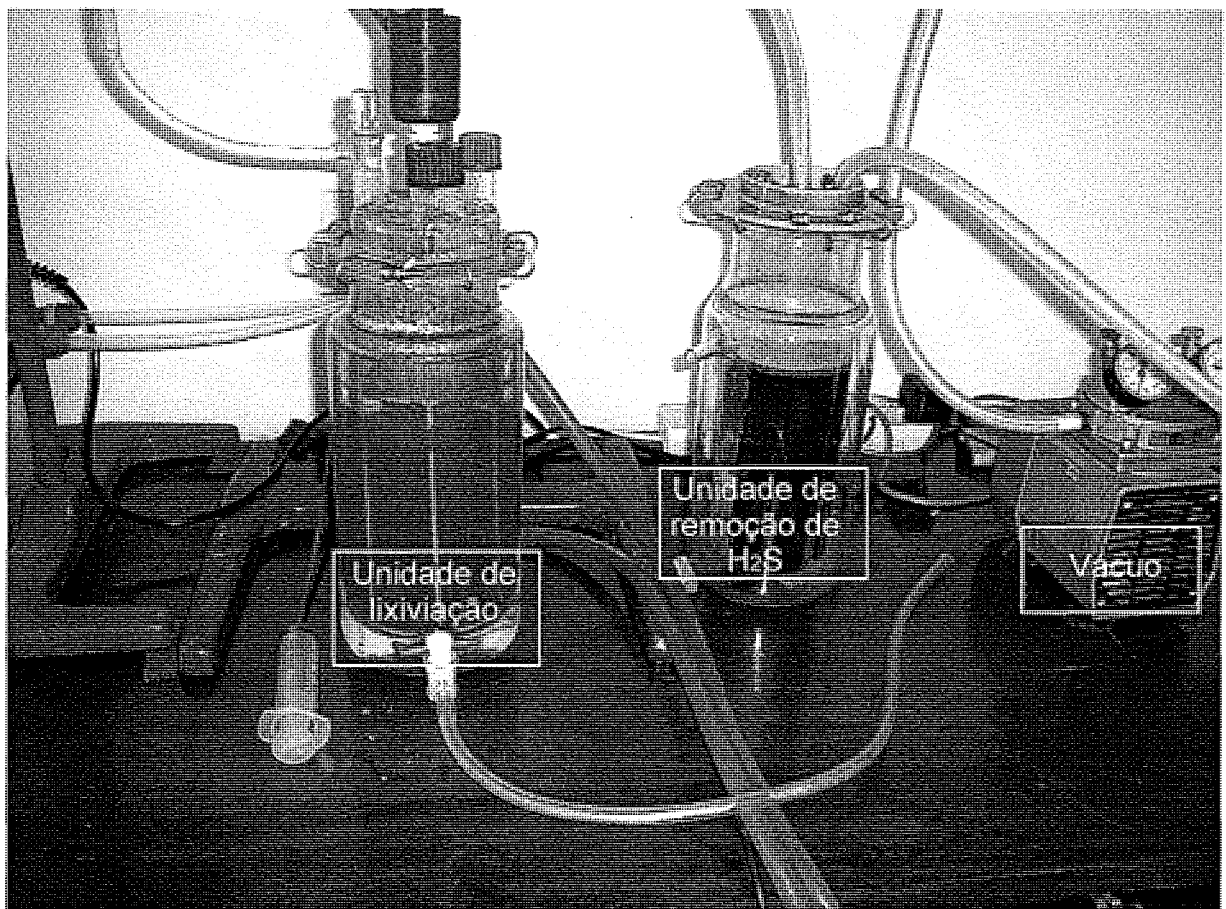


FIG 34

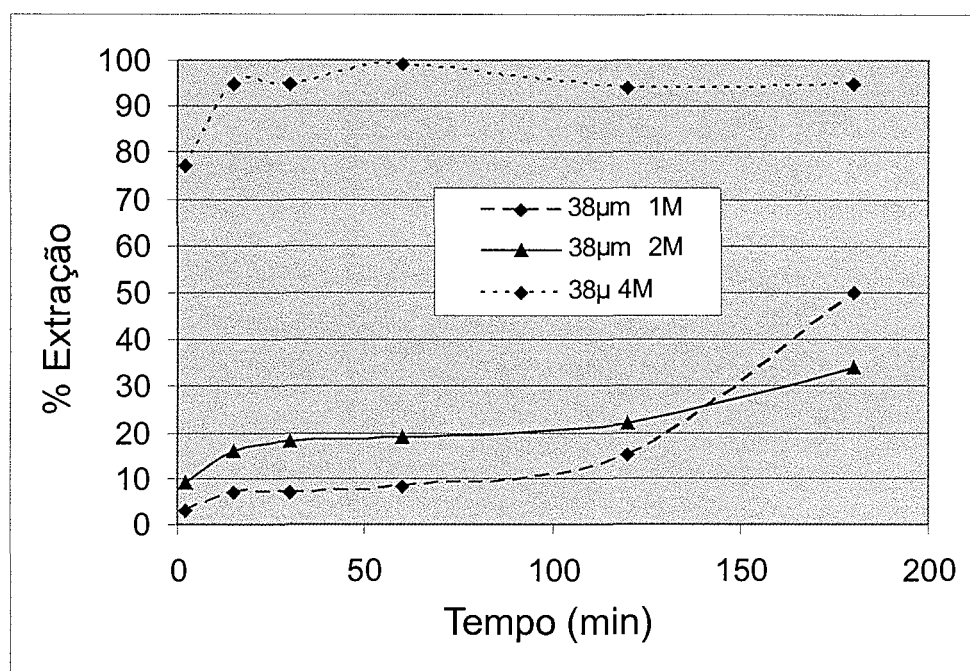


FIG 35

22/22

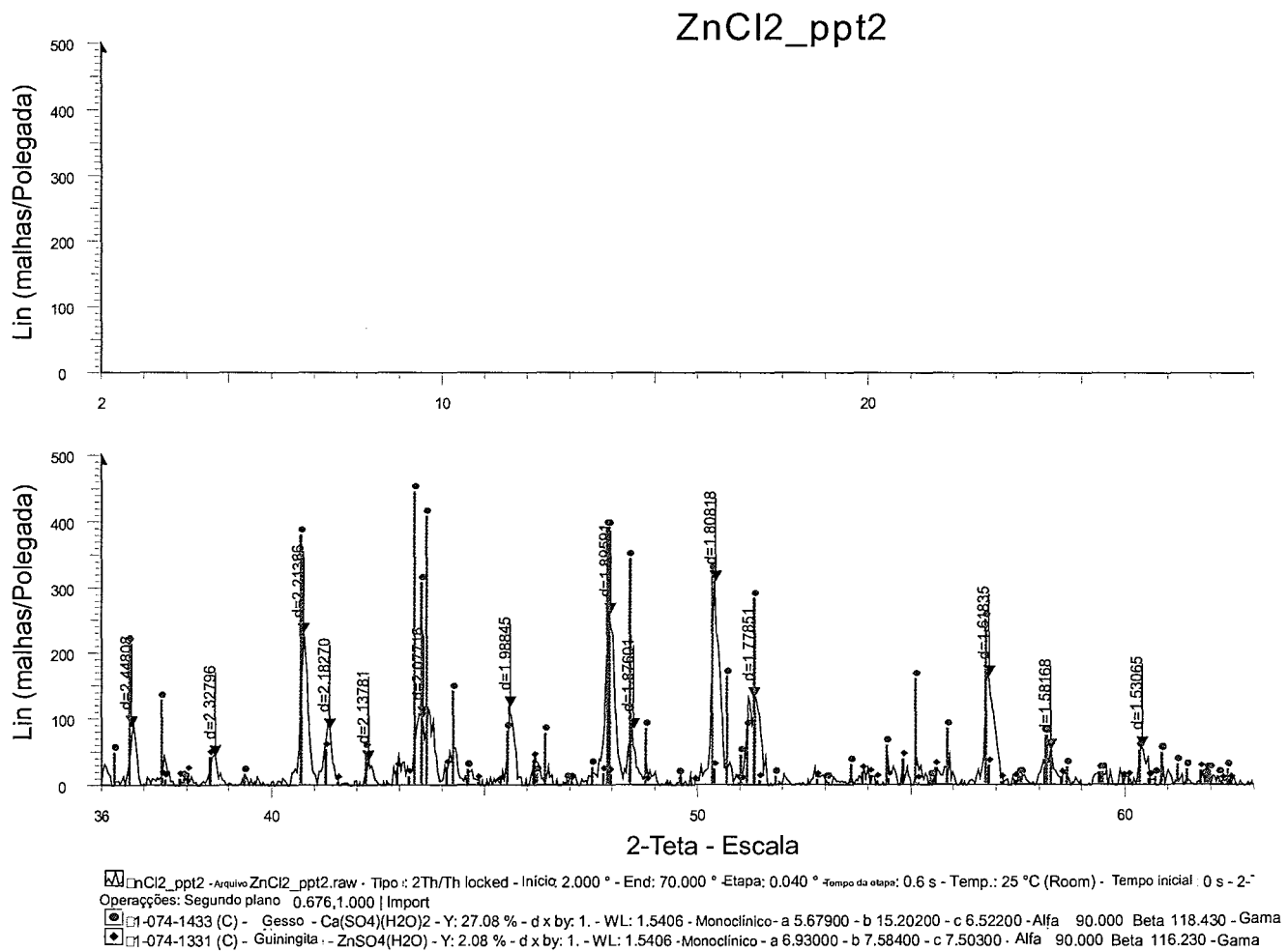


FIG 36

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO NA PRESENÇA DE ÁCIDO CLORÍDRICO PARA A RECUPERAÇÃO DE UM METAL VALIOSO DE MINÉRIO"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo, que é descrito para lixiviar um metal valioso de um minério contendo esse metal valioso, o processo incluindo as etapas de lixiviar o minério na presença de ácido clorídrico de modo a formar um sal cloreto metálico solúvel em uma solução de lixívia,; adicionar ácido sulfúrico para a solução de lixívia, recuperar um sal

10 sulfato metálico da solução de lixívia, e simultaneamente regenerar ácido clorídrico. O minério pode ser um minério metálico de base oxídica, tal como óxido de zinco; um minério de níquel laterítico, tal como minério saprolítico ou limonítico; um minério de sulfeto ou um minério de titânio. O metal valioso, é tipicamente selecionado do grupo consistindo em Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni,

15 Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, metais do grupo da platina e do ouro do ouro. O metal no sal sulfato metálico pode ser o metal valioso, ou pode ser um metal de menor valor do que o metal valioso, tal como magnésio. O ácido clorídrico regenerado é reciclado dentro do processo de lixiviação.