



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

(11) PI 0604853-6 B1

(22) Data do Depósito: 27/10/2006

(45) Data de Concessão: 08/03/2016
(RPI 2357)



(54) Título: MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE COBALTO METÁLICO A PARTIR DE REFINADO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE NÍQUEL

(51) Int.Cl.: C22B 25/00 ; C22B 3/08 ; C25C 1/08

(73) Titular(es): VALE S.A.

(72) Inventor(es): VANESSA DE MACEDO TORRES, MARCELO AUGUSTO CASTRO LOPES DA COSTA, OMAR ANTUNES DO CARMO, SALOMÃO SOLINO EVELIN

"MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE COBALTO METÁLICO A PARTIR DE REFINADO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE NÍQUEL".

Refere-se o presente relatório a um método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel e, mais especificamente, a partir de refinado de extração por solventes de níquel provenientes de refinarias que tratam hidróxidos mistos de níquel e cobalto através de lixiviação com amônia.

Como é de conhecimento dos técnicos no assunto já são conhecidas técnicas de recuperação de cobalto, por meio da precipitação direta de carbonato de cobalto em coluna de remoção total (extirpação) de amônia presente em solução, a qual apresenta como inconveniente a sua inviabilidade técnica e econômica.

Um dos inconvenientes acima citados se dá devido ao fato de que ao não se adicionar reagente ao refinado antes da extirpação de amônia, pouco cobalto é precipitado da solução, tornando pouco rentável a técnica de recuperação.

Outro inconveniente, em contra partida, se verifica quando é aumentado o consumo de reagente para tal refino o que, conseqüentemente, aumenta a recuperação do cobalto por esta técnica. Nessa hipótese, o consumo elevado de reagente inviabiliza economicamente o processo.

É pois um dos objetivos da presente invenção prover um método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel que apresente um significativo rendimento na recuperação de cobalto sem aumentar significativamente os custos de sua obtenção.

Outro objetivo da presente invenção é prover um método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel que apresente uma sequência operacional que seja tecnicamente viável, corroborando com a rentabilidade dessa produção.

De acordo com a técnica convencional é sabido que existem quatro tipos de processos ou rotas para o tratamento de minérios de níquel, a saber: o

primeiro tipo consiste na produção de matte de níquel (pirometalúrgico); a produção de ferronickel (pirometalúrgico); a redução-lixiviação amoniacal (pirometalúrgico/hidrometalúrgico) e a lixiviação ácida sob pressão (hidrometalúrgico).

- 5 Considerando as rotas acima mencionadas, a primeira se aplica a minérios cujo elemento níquel se encontra associado com o enxofre e, nesse processo, faz-se uso do poder calorífico dos minerais presentes na etapa de fusão.

- 10 Os outros três processos mostram que o metal níquel encontra-se associado com o oxigênio (minério oxidado ou laterítico) e a aplicação de um determinado processo é função da composição do minério que se pretende tratar.

- 15 Para a produção de ferronickel, utilizam-se minérios com altos teores de magnésio e que possuam relação Mg/Si tal que permita obter escória com suficiente fluidez para o seu escoamento do forno elétrico e que também não seja corrosiva aos materiais refratários que revestem o forno elétrico. Tipicamente, os minérios aproveitados neste processo apresentam teores de ferro mais baixos do que aqueles aproveitados pelos dois processos acima. Por outro lado, os teores de níquel são mais altos.

- 20 Já no processo de redução - lixiviação amoniacal é feita uma combinação de técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas com o objetivo de separar níquel e cobalto do ferro presente nos minérios normalmente usados neste processo. Apesar da grande seletividade existente na etapa de lixiviação amoniacal, este processo, quando comparado com a lixiviação ácida sob pressão, apresenta um maior consumo energético e ao mesmo tempo recuperações de níquel e cobalto mais baixas.

- 25 No processo de lixiviação ácida sob pressão, assim como para a redução - lixiviação amoniacal, os minérios usados possuem teores mais baixos de níquel e mais altos de ferro. Neste processo, praticamente todos os minerais presentes são dissolvidos em solução ácida, e conseqüentemente, as

recuperações de níquel e cobalto são elevadas. A seletividade em relação ao ferro também é alta e ocorre predominantemente durante a etapa de lixiviação.

Assim, considerando o processo de lixiviação ácida sob pressão, é proposta uma técnica para a obtenção do metal cobalto lixiviado sob a forma metálica. A partir da lixívia da etapa de lixiviação ácida sob pressão, e após o tratamento desta lixívia para a remoção de impurezas lixiviadas com níquel e cobalto, estes metais são precipitados da solução como hidróxidos, sendo este precipitado lixiviado com amônia ou carbonato de amônia; onde níquel e cobalto retornam a forma líquida, formando complexos de níquel e cobalto com amônia em solução.

Este processo apresenta elevada seletividade sobre ferro, manganês e magnésio. A separação de níquel e cobalto ocorre em etapa de extração por solventes, onde o cobalto é oxidado para a forma trivalente (Co^{3+}) antes da etapa de extração por solventes, para não ser co-extraído com o níquel; sendo que na etapa de extração do processo de extração por solventes, o níquel é extraído do licor de lixiviação amoniacal estripado por um orgânico e posteriormente recuperado na forma metálica por eletrorecuperação, enquanto que o cobalto permanece neste licor (refinado).

A presente invenção tem por objetivo recuperar o metal cobalto contido no licor amoniacal - refinado da extração por solventes de níquel - sob a forma metálica.

Esses e outros objetivos e vantagens da presente invenção são alcançados com método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel que compreende as etapas de: (A) obter o refinado da extração por solventes de níquel para a produção de cobalto; (B) adicionar a esse refinado um agente precipitador de sulfetos, para a precipitação de sulfeto de cobalto e sulfeto de zinco; (C) retirar toda amônia presente na polpa (sólidos e líquido) sulfetada; (D) submeter a lixiviação atmosférica o sólido filtrado - sulfeto de cobalto (e impurezas); (E) promover a minimização da concentração de zinco no catodo final de cobalto, por meio de extração por solventes usando-se o extratante D2EHPA diluído em solvente Escaid 110 ou equivalente, em qualquer sistema de extração por solventes

constituído por um número necessário de etapas de extração, escrubagem e re-extração com tempo de residência em cada uma destas etapas, quando aplicadas, superior a 1 minuto; (F) promover a troca iônica para remoção de níquel para a purificação de níquel; (G) promover a precipitação de carbonato de cobalto adicionando-se carbonato de sódio à solução; (H) lixiviar o carbonato de cobalto produzido em um sistema que utiliza um ácido, preferencialmente ácido sulfúrico e, mais preferencialmente, o anólito da eletrólise do cobalto; (I) realizar a eletrorecuperação de cobalto para recuperar o cobalto da solução na forma metálica; e (J) permitir o repouso do cobalto metálico em placas insolúveis feitas de aço inoxidável durante o tempo necessário para a produção dos catodos de cobalto.

A seguir a presente invenção será descrita com referência ao desenho anexo, no qual a única figura representa um diagrama de blocos do método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel.

De acordo com essa ilustração, utiliza-se o refinado da etapa de extração por solventes de níquel (A) para a produção de cobalto. A este refinado adiciona-se um agente precipitador de sulfetos (B), mais preferencialmente hidrosulfeto de sódio (NaHS), em base estequiométrica com relação ao cobalto e zinco contidos em solução, mais preferencialmente em excesso de 1,5 vezes a dosagem estequiométrica em relação ao cobalto e zinco contidos em solução, para a precipitação de sulfeto de cobalto e sulfeto de zinco. A temperatura de precipitação deve ser controlada entre 40°C a 55°C, mais preferencialmente em 45°C. Após a precipitação do sulfeto de cobalto (e impurezas), retira-se toda amônia (C) presente na polpa (sólidos e líquido) sulfetada, mais preferencialmente por meio de injeção de vapor, com o objetivo de elevar a temperatura da polpa para, preferencialmente, 95°C a 110°C, mais preferencialmente para 100°C. O equipamento usado para a remoção de amônia pode ser uma coluna ou outro sistema designado para este fim. Após a remoção da amônia, faz-se a separação (C1) sólido-Líquido da polpa, que pode ser realizada em filtros ou espessadores, mais preferencialmente em espessadores. Os sólidos são então filtrados (C2).

Alternativamente a este processo proposto pode-se filtrar os sólidos da polpa em sistema filtrante sem a retirada de amônia pela técnica descrita acima. Neste caso, usa-se um agente floculante para auxiliar a decantação dos sólidos em equipamento apropriado para este fim, tais como um
5 espessador, um clarificador ou outro.

Entretanto, quando esta técnica é usada pode haver um maior consumo de reagente, mais especificamente ácido, na etapa que se segue no processo. Ainda, quando se retira a amônia da polpa contendo os sólidos sulfetados pela técnica descrita acima, há um aumento de performance de filtração no agente
10 filtrante escolhido.

Quando a amônia é removida da polpa, pode haver, no processo de remoção, alguma redissolução de cobalto. Neste caso, pode-se adicionar um agente precipitador de sulfetos no sistema de remoção de amônia usado durante a ocorrência deste processo.

15 O sólido filtrado - sulfeto de cobalto (e impurezas) - é submetido a uma lixiviação atmosférica oxidante (D), onde esta lixiviação é realizada em sistema apropriado, do tipo constituído por um tanque fabricado ou revestido de material resistente à corrosão que pode acontecer durante o processo; ou ainda definido pelo uso de agitadores também fabricados ou revestidos de
20 material resistente à corrosão. Assim o sólido é lixiviado com ácido sulfúrico em pressão atmosférica, controlando-se a temperatura entre 80°C a 90°C, mais preferencialmente a 85°C por um tempo tal que permita a recuperação de, pelo menos, 90% da massa de cobalto contida nos sólidos. (D1) Oxigênio é adicionado ao sistema durante todo o período de lixiviação a uma vazão de 5 a
25 25 L/h, preferencialmente entre 10 e 20 L/h, mais preferencialmente a 15 L/h. A fonte de oxigênio pode ser oxigênio industrial de qualquer pureza ou ar. A polpa resultante desta etapa de lixiviação é filtrada (D2) em um sistema de filtração. Os sólidos residuais não lixiviados e coletados no sistema de filtração podem ser reciclados para recuperação (D3) de cobalto residual, podem ser
30 descartados ou usados em outra localidade do processo. A solução (filtrado) resultante do sistema de filtração contendo cobalto (e impurezas) é resfriada (D4) em trocador de calor ou outro equipamento utilizado para este fim antes

da remoção de zinco da solução. Durante o processo de lixiviação pode ocorrer, devido ao aquecimento da polpa, evaporação de líquido o que pode acarretar em um aumento de sua viscosidade. Neste caso, a dispersão do oxigênio adicionado na polpa pode ser dificultada e como consequência

5 pode haver uma perda de recuperação de cobalto neste processo.

Desta forma, durante este processo é feito um monitoramento das características da polpa que está sendo lixiviada e, se necessário, é feita uma correção de sua viscosidade por meio de adição de um líquido (D5), que pode ser água, ao sistema de lixiviação. Com isso a dispersão do oxigênio na polpa

10 não será afetada.

Com o objetivo de minimizar a concentração de zinco no catodo final de cobalto, é necessário fazer uma remoção do zinco contido em solução, uma vez que para este elemento estima-se em 25 vezes o aumento de sua concentração na solução no produto final.

15 A separação de cobalto e zinco contidos na solução após a lixiviação atmosférica e filtração é feita por extração por solventes (E) usando-se o extratante D2EHPA diluído em solvente Escaid 110 ou equivalente, em qualquer sistema de extração por solventes, do tipo constituído por um número necessário de etapas de extração, escrubagem e re-extração com tempo de

20 residência em cada uma destas etapas, quando aplicadas, superior a 1 minuto.

Na etapa de extração é feito um controle de pH entre 1,4 e 1,8, mais preferencialmente em 1,6, por meio da adição de uma base (E1), mais preferencialmente hidróxido de sódio. O zinco é transferido da solução ácida para o extrator. O processo ocorre em continuidade aquosa (aquoso contínuo)

25 com razão O/A (orgânico/aquoso) entre 1,00 e 2,11, mais preferencialmente em 2,00, sendo a continuidade aquosa (razão O/A aproximadamente igual a 1:1) obtida por meio de ciclos internos (E2) dentro de cada uma das etapas de extração empregadas.

A temperatura deste processo deve ser controlada, por qualquer sistema

30 apropriado para este fim, entre 40°C e 60°C, mais preferencialmente em 50°C.

Cabe ressaltar que quando a razão O/A for igual a 1,00, a concentração de cobalto no orgânico será mínima.

Por outro lado, a contaminação de zinco no refinado do processo de extração será máxima. No outro extremo inverte-se esta situação: a perda de cobalto para o orgânico será maior, devido ao menor carregamento de zinco no orgânico, entretanto com mínima contaminação de zinco no refinado.

O refinado da etapa de extração (solução purificada de zinco), se necessário, é purificada em relação ao seu conteúdo de orgânico impregnado em qualquer sistema apropriado para este fim como, por exemplo, em colunas de carvão.

Dependendo da concentração de níquel contido na solução de cobalto, pode-se optar por um sistema de purificação de níquel feito em um sistema apropriado para este fim, como por exemplo, em colunas de troca iônica para remoção de níquel (F) contendo uma resina que seja capaz de realizar este processo, em especial a resina Dowex M 4195. A concentração de níquel em solução não deve ser superior a 70 mg/L.

A solução de cobalto, após os processos de purificação descritos, estará purificada em relação à maioria das impurezas, mas pode conter uma alta concentração de sódio devido ao ajuste de pH na etapa de extração por solventes de zinco (E), quando hidróxido de sódio (NaOH) é usado para este ajuste. Por outro lado, a concentração de cobalto nesta solução ainda é baixa para a sua recuperação por eletrólise.

Com o objetivo de rejeitar o sódio contido em solução e concentrar o cobalto, faz-se uma precipitação de carbonato de cobalto (G) adicionando-se carbonato de sódio à solução. O controle de temperatura de precipitação é feito entre 28°C e 45°C, mais preferencialmente em 35°C. O carbonato de sódio é dosado de forma a elevar o pH da solução para entre 7,0 e 9,0, mais preferencialmente para 8,0. A recuperação em massa de cobalto em solução não é inferior a 90%.

O carbonato de cobalto produzido pela técnica descrita acima é filtrado (G1) em um sistema filtrante apropriado, de preferência um que inclua uma

etapa de lavagem para assegurar que qualquer carbonato de sódio em excesso seja lavado do sólido produzido.

O carbonato de cobalto produzido é lixiviado (G2) em um sistema apropriado, do tipo constituído por um tanque fabricado ou revestido de material resistente à corrosão; ou ainda, por um sistema que engloba o uso de agitadores também fabricados ou revestidos de material resistente à corrosão. A lixiviação é feita usando-se um ácido, preferencialmente ácido sulfúrico e, mais preferencialmente, o anólito da eletrólise do cobalto. O produto resultante é o eletrólito forte, concentrado em cobalto, cuja concentração deste elemento em solução não é inferior a 40 g/L, preferencialmente entre 40 e 80 g/L, mais preferencialmente a 70 g/L de cobalto, para alimentação da eletrólise.

Entretanto, é feita uma filtração do produto resultante da lixiviação do carbonato de cobalto (H) em qualquer sistema de filtração apropriado. Os sólidos recuperados no processo de filtração são repolpados com água desmineralizada e retornam para o sistema de lixiviação de carbonato de cobalto.

Uma eletrorecuperação de cobalto (I) é realizada para que esse último seja recuperado da solução na forma metálica.

A eletrólise é realizada em sistema de eletrorecuperação apropriado. Neste sistema, os anodos são placas insolúveis feitas de liga de chumbo/cálcio/estanho. Nas células, os anodos estão envoltos em sacos de membrana, para prevenir a migração de íons hidrogênio para o catodo. Desta forma, as soluções de anólito e católito são processadas separadamente.

Quando o anólito é usado para a dissolução do carbonato de cobalto, este é filtrado em sistema de filtração apropriado e enviado para a lixiviação do carbonato de cobalto. Após a lixiviação, passa por um sistema de troca de calor com o objetivo de controlar a sua temperatura entre 55°C e 70°C, mais preferencialmente em 65°C e retorna para o tanque de alimentação da eletrorecuperação, que pode ser um tanque, carregado de cobalto (eletrólito forte).

O catolito, processado separadamente do anolito, retoma ao sistema de alimentação da eletrorecuperação onde é misturado ao eletrólito forte proveniente da lixiviação ácida do carbonato de cobalto. Após a mistura, a concentração de cobalto no eletrólito não é inferior a 40 g/L. O eletrólito é dosado com uma base ou ácido, mais preferencialmente soda cáustica ou ácido sulfúrico, para ajuste de pH dentro da faixa de 3,6 a 2,7. O ajuste de pH deve ser feito durante a operação observando-se as características do produto formado. Pode-se optar neste sistema de alimentação da eletrorecuperação, por adicionar hidróxido de bário com o objetivo de remover da solução qualquer chumbo que porventura venha a se dissolver do anodo, contaminando a solução.

O cobalto metálico deposita-se em forma de discos em placas insolúveis feitas de aço inoxidável durante o tempo necessário para a produção dos catodos, mais preferencialmente por 5 dias. A placa de aço inoxidável onde o cobalto deposita-se pode ou não conter um molde feito de material específico, como por exemplo, uma resina resistente ao ácido, para dar a forma de discos aos catodos de cobalto (J).

Exemplo da Invenção

O exemplo a seguir mostra a funcionalidade do processo em questão. O refinado da extração por solventes de níquel possui a seguinte composição (mg/L):

Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Ca	Na	Cr	S(t)
6	1731	0	24	0	1	736	8	1902	0	4454

Após a adição de NaHS (1,5 vezes a dosagem estequiométrica), houve a precipitação do sulfeto de cobalto, e o licor apresentou a seguinte composição (mg/L):

Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Ca	Na	Cr	S(t)
0	13	0	31	0	0	1	12	1580	0	5002

A eficiência da precipitação foi a seguinte:

Eficiência de precipitação, (%)	Co	Zn	Ni
	98,9	99,9	93,2

O precipitado produzido foi submetido a uma etapa de remoção (estripagem) total de amônia presente.

A composição química do precipitado produzido é a seguinte:

Precipitado (%)	Co	Ni	Mn	Fe	Zn	S(total)
	28,00	0,04	0,01	0,01	12,36	33,18

5

A polpa contendo o precipitado de cobalto foi filtrada.

O sulfeto de cobalto foi submetido a uma lixiviação atmosférica oxidante obtendo-se as seguintes eficiências de extração (lixiviação), após 12 horas:

Dissolução (%)	Co	Ni	Mg	Mn	Zn
	99,996	99,998	99,992	99,984	99,999

10

O teste do refino de Cobalto descrito a seguir inclui a precipitação de Cobalto, re-lixiviação ácida, extração por solvente de Zinco, troca iônica de níquel e eletrorecuperação do cobalto (eletrolise).

A alimentação do circuito do cobalto é uma solução aquosa com conteúdo de cobalto, denominada refinado de níquel. Esta solução é sub produto do processamento à jusante do processo.

15

Precipitação de Sulfeto de Cobalto

A precipitação foi realizada em tanques de 250 L, que foram alimentados com o refinado de níquel, cuja composição é dada pela tabela 1, e com 1,5 vez a relação estequiométrica de NaHS para Zn e Co. A operação foi processada a 50°C durante 30 minutos, sendo obtido como produto final um precipitado misto de sulfeto de cobalto e de zinco. Este tempo de residência estabelecido para os tanques é suficiente para precipitar 99,7% de cobalto, 99,4% de zinco e 99,9%

20

de Ni. Tais valores podem ser comprovados pela análise da composição do licor de descarga da precipitação mostrada na tabela 2.

Tabela 1:

Tabela 1 Composição do Refinado de Ni:

Batelada Nº 10	Concentração, mg/L											Volume Licor (L)
	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Ca	Na	Cr	S(t)	
	6	1758	0	26	0	2	734	10	34	0	4896	256

Tabela 2:

Tabela 2 Composição do licor de descarga da precipitação CS:

Batelada Nº 10	Concentração, mg/L											% Sólidos w/w	0,6
	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Ca	Na	Cr	S(t)		
	0	4	0	27	0	0	4	13	1679	0	6694	Volume licor (L)	
													256

O precipitado foi então, alimentado em uma coluna em contra- corrente com vapor para remover completamente a amônia livre antes dos passos de decantação e filtração, sendo a temperatura do vapor de alimentação 100°C. Durante esta operação houve cerca de 2,3% de dissolução do cobalto e as quantidades de amônia na descarga foi constatada menor que 0,5 ppm. A tabela 3 relaciona os valores de alimentação, descarga e % de dissolução de metais durante a separação de vapor. Os produtos dos lodos de precipitado de NaHS e separado NaHS/NH₃ foram bombeados para os decantadores e mantidos a aproximadamente 50°C. Após a floculação, que foi feita com a adição de 350 g/t Magnafloc 919, os sólidos foram filtrados, lavados com água desmineralizada e mantidos como alimentação para a lixiviação de sulfeto de cobalto.

Tabela 3:

Tabela 3 Dissolução de metias durante a separação de vapor total de produto de precipitação de NaHS:

Corrente	Ni mg/L	Co mg/L	Fe mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Cu mg/L	Zn mg/L	Ca mg/L	NH ₃ g/L
Alimentação Média	0.4	7.5	0.6	25	0.1	0.1	1.0	12	10.1
Descarga média	0.7	44	1.2	51	0.5	0.2	0.7	15	0.3
% Dissolução	11.2	2.3	54.2	97.1	53.4	25.3	-0.1	53.0	-

Lixiviação de sulfeto de Cobalto

5 A lixiviação oxidante foi realizada em vaso de 60 L de plástico polipropileno com injeção direta de vapor a fim de evitar corrosões. A temperatura foi mantida em 85°C com uma jaqueta d'água aquecida.

As condições ótimas da lixiviação para 36 L de volume de polpa a 85°C foram: Taxa de oxigênio de 10 L/min, % de sólidos da polpa de sulfeto de cobalto igual a 10% (w/w), adição de 303 kg/t de ácido sulfúrico 98%, controle de pH em 1,5 e 20 horas de tempo de residência.

A taxa de lixiviação do precipitado de sulfeto de cobalto foi lenta, exigindo pelo menos 12 horas para obter 99% de dissolução do cobalto. Em comparação, a dissolução do zinco foi mais rápida (3 a 4 horas).

15 O produto da lixiviação foi filtrado, sendo a torta re-lixiviada posteriormente com ácido sulfúrico para maior recuperação de cobalto. A relação entre a composição da alimentação de CoS e a do resíduo da lixiviação é dada pela tabela 4.

Tabela 4:

20

Tabela 4:

Tabela 4 Composição da alimentação e resíduo da lixiviação de Sulfeto de Cobalto

Amostra Corrente	Co %	Ni %	Mn %	Fe %	Zn %	S(total) %
CoS Alimentação para Lixiviação N° 3	28.00	0.04	0.01	0.01	12.36	33.18
Resíduo de Lixiviação N° 3	1.31	0.00	0.00	0.00	0.03	89.80

As extrações de Zn e Co são maiores que 99%.

5 Tabela 5:

Tabela 5 Composição do licor de lixiviação

Composição do Licor de Lixiviação	
Elemento	g/L
Co	26,71
Zn	12,25
Fe	0,014
Cr	0,004

A solução contendo cobalto foi tratada em etapa de extração por solventes com o objetivo de separar o cobalto do zinco.

10 O circuito de extração por solventes de zinco foi constituído por 4 estágios de extração, 2 estágios de escubagem e 3 estágios de re-extração (stripping). A temperatura nos 4 estágios de extração foi mantida a 50°C.

Extração por Solventes de Zinco

15 O circuito de extração por solventes (separação líquido-líquido) de zinco foi constituído por quatro etapas de extração, duas de polimento (scrubbing) e três de extirpação (stripping).

Extração

20 A extração por solvente de zinco foi realizada em quatro estágios de extração sendo as alimentações desta etapa a solução produto da lixiviação oxidante de sulfeto de cobalto e o componente orgânico. A temperatura foi

mantida a 50°C e a relação O/A foi controlada no circuito de separação a aproximadamente 2:1 para minimizar a contaminação de zinco no refinado da extração. O extrator orgânico utilizado foi o D2EHPA, diluído para 30% v/v usando Escaid 110. A tabela 6 relaciona as condições e graus de extração de Zn e Co para as condições de processo definidas para essa etapa.

Tabela 6 Perfis de Extração de Zn e Co

Perfil de Extração	AVANÇO O/A	PLS Ph	E1 extração pH	E2 extração pH	E3 extração pH	E4 extração pH	E1 Zn extração %	E2 Zn extração %	E3 Zn extração %	E4 Zn extração %	E1 Co extração %	E2 Co extração %	E3 Co extração %	E4 Co extração %
Perfil 1	2,05	2,18	1,42	1,60	1,60	1,62	94,45	5,30	0,24	0,00	-0,90	-0,42	0,69	1,23
Perfil 2	2,11	2,21	1,60	1,66	1,64	1,65	94,81	5,03	0,15	0,00	-0,95	0,20	0,08	1,34

As composições médias, ao longo dos estágios de extração, do zinco na fase aquosa e do cobalto na fase orgânica são exibidas respectivamente nas tabelas 7 e 8.

Tabela 7:

Tabela 7 Composição média do Refinado de zinco, mg/L

Extração Zinco Aquoso - (mg/L)	Perfil 1	Perfil 2
PLS	12500	12700
E1	694	659
E2	32	20
E3	1.0	1.5
E4 (Refinado)	1.5	1.0

Tabela 8:

Tabela 8 Concentração média de cobalto no orgânico, mg/L

Extração Cobalto Orgânico - (mg/L)	Perfil 1	Perfil 2
Org. Estéril	1	1
E4	166	179
E3	258	190
E2	202	216
Carga Org.	82	90

Polimento (scrubbing)

A carga orgânica foi passada através de dois estágios de polimento, com o pH controlado a 1,4 e 1,3, respectivamente, com a adição de ácido com o objetivo de evitar o avanço de cobalto na etapa de extirpação (stripping) de Zn e ainda recuperar o cobalto, o qual pode ser recirculado à fase de lixiviação de sulfeto de cobalto. A tabela 9 mostra a composição da fase aquosa e orgânica nos dois estágios, mg/L.

Tabela 9:

Tabela 9 Composição aquosa e orgânica do depurado, mg/L

	Composição, mg/L									
	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Ca	Na	pH
Estágio 1 Produto depuração	19	2174	1	11	6	2	565	15	4127	1.44
Estágio 2 Produto depuração	56	3614	1	17	38	1	2281	62	4208	1.57
Estágio 1 Orgânico depuração	1	24	210	4	1	0	5640	21	10	-
Estágio 2 Orgânico depuração	1	8	213	4	2	0	13339	21	10	-

10 Extirpação de Zinco (stripping)

O circuito de remoção de zinco contido no orgânico é constituído por três estágios. Foi usada uma alimentação de 200 g/L de H_2SO_4 . O consumo de ácido sulfúrico foi equivalente a 1.246 kg/t de Zn. As composições da solução ácida antes e após a separação e do orgânico após a separação estão mostradas respectivamente nas tabelas 10, 11e 12.

Tabela 10:

Tabela 10 Composição da alimentação da separação, mg/L

Alimentação separação aquoso	Concentração, mg/L										Ácido livre g/L
	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Ca	Na	S(t)	
Média/Total (Lixiviação Ox. Nº3)	1	1	0.7	72	0.2	0.2	1	78	692	61846	204

Tabela 11:

Tabela 11 Composição do produto de separação, mg/L

Produto da separação	Concentração, mg/L									Ácido livre g/L
	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Ca	Na	
Média/Total (Lixiviação Ox. N°3)	1	43	8.7	60	2.5	0.2	13820	82	582	193

Tabela 12:

Tabela 12 Composição da fase orgânica da separação, mg,/L

Orgânico separado	Concentração, mg/L								
	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Ca	Na
Média/Total (Ox Lixiviação N°3)	2	1.5	203	4.0	0.4	0	3	18	10.0

5

Após a extração por solventes, a solução contendo cobalto (refinado), foi purificada em relação ao níquel, por meio de troca iônica.

Remoção de Níquel por troca iônica

A troca de íons foi usada para remover qualquer impureza de níquel no licor de cobalto antes da eletrorecuperação. O circuito consistiu de cinco colunas com quatro na extração e uma alocada para eluição.

A alimentação inicial do circuito de troca de íons de níquel correspondeu a um licor com teor de níquel de 85 mg/L. Durante a carga, a ruptura (breakthrough) ocorreu na coluna 1 dentro das primeiras duas horas e após 24 horas de operação na qual a concentração do licor de descarga da quarta coluna de extração tinha 0,5 mg/L de níquel, o efluente da coluna 1 continha aproximadamente 40 mg/L de níquel.

15

Precipitação e Lixiviação de Carbonato de Cobalto

As alimentações da precipitação de carbonato de cobalto são o licor de descarga da troca iônica de níquel (quando usado) ou o refinado da extração por solventes de zinco, após passar por colunas de carvão para remoção de orgânico impregnado e Na_2CO_3 anidro. A precipitação ocorre a 35°C durante 30 minutos em pH 8,0. A proporção de carbonato de sódio adicionada foi 1,64 moles por mol de cobalto, ou 2,987 kg/kg de cobalto. Cerca de 99% do

20

cobalto foi precipitado. A composição do precipitado de cobalto CoCO_3 (alimentação da lixiviação com H_2SO_4) está especificada na tabela 12.

Tabela 13:

Tabela 13 Composição do precipitado de Cobalto CoCO_3

Composição do CoCO_3 Precipitado									
Co	Ni	Na	Mg	Mn	Zn	Fe	Cu	S(t)	Ca
47,8	0,02	2,40	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,79	0,02

Após a filtragem do precipitado este é lixiviado com ácido sulfúrico, a temperatura ambiente (25°C) e pH 3,0, durante 30 minutos, formando uma solução com 70 g/L de Co. A composição do licor de descarga da lixiviação está relacionada na tabela 13.

Tabela 14:

Tabela 14 Composição do licor de Carbonato de Cobalto da Lixiviação ácida, mg/L

Concentração do Licor de Carbonato de Cobalto da Lixiviação Ácida, mg/L									
Co	Ni	Na	Mg	Mn	Zn	Fe	Cr	Ca	pH
75599	11,1	21453	10,6	4,9	3,9	0	10,5	29,5	3

Eletrólise do Cobalto

A solução concentrada em Co foi alimentada a célula eletrolítica a uma densidade de corrente de 350 A/m^2 . A taxa de alimentação foi de 2 mL/min. O pH foi ajustado para 3,0 com a adição de 2 M de solução de hidróxido de sódio e a temperatura mantida a 60°C . O tempo de residência desta operação foi de cinco dias sendo produzido ao final deste catodo de Co Grau 1 com pureza de até 99,96% de Co e 5 mg/kg de Ni. A tabela 14 fornece uma comparação entre a composição do catodo produzido no teste descrito e as especificações definidas para o catodo de cobalto GRAU 1. Estes valores mostram que as impurezas no catodo produzido estão dentro dos limites da especificação GRAU 1.

Tabela 15:

Tabela 15 Composição do catodo de cobalto de cinco dias

Identificação	Massa Kg	%Co	Composição												
			ppm												
			Cu	Ni	Fe	Zn	Mn	Mg	Ca	Al	S	As	Na	Cr	Si
Catodo 5 dias	0,283	99,961	4	5	20	29	1	2	10	8	25	20	145	116	10
Espec. Grau 1	-	-	40	3600	100	55	10	10	-	50	40	10	-	-	25

Apesar de ter sido descrita e ilustrada uma sequência metodológica preferida cabe salientar que alterações são possíveis e realizáveis sem que se fuja do escopo da presente invenção.

Reivindicações

1- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", caracterizado pelo fato de compreender as etapas de: (A) obter o refinado da extração por solventes de níquel para a produção de cobalto; (B) adicionar a esse refinado um agente precipitador de sulfetos, para a precipitação de sulfeto de cobalto e sulfeto de zinco; (C) retirar toda amônia presente na polpa (sólidos e líquido) sulfetada; (D) submeter à lixiviação atmosférica o sólido filtrado - sulfeto de cobalto (e impurezas); (E) promover a minimização da concentração de zinco no catodo final de cobalto, por meio de extração por solventes usando-se o extratante D2EHPA diluído em solvente Escaid 110 ou equivalente, em qualquer sistema de extração por solventes constituído por um número necessário de etapas de extração, escrubagem e re-extração com tempo de residência em cada uma destas etapas, quando aplicadas, superior a 1 minuto; (F) promover a troca iônica para remoção de níquel para a purificação de níquel; (G) promover a precipitação de carbonato de cobalto adicionando-se carbonato de sódio à solução; (H) lixiviar o carbonato de cobalto produzido em um sistema que utiliza um ácido, preferencialmente ácido sulfúrico e, mais preferencialmente, o anólito da eletrólise do cobalto; (I) realizar a eletrorecuperação de cobalto para recuperar o cobalto da solução na forma metálica; e (J) permitir o repouso do cobalto metálico em placas insolúveis feitas de aço inoxidável durante o tempo necessário para a produção dos catodos de cobalto.

2- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do agente precipitador de sulfetos (B) ser um hidrosulfeto de sódio (NaHS), em base estequiométrica com relação ao cobalto e zinco contidos em solução, em excesso de 1,5 vezes a dosagem estequiométrica em relação ao cobalto e zinco contidos em solução.

3- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato da temperatura de precipitação ser controlada entre 40°C a 55°C, mais preferencialmente em 45°C.

4- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2 ou 3, caracterizado pelo fato da remoção (C) de toda amônia presente na polpa (sólidos e líquido) sulfetada ser realizada por meio de injeção de vapor, elevando a temperatura da polpa para, preferencialmente, 95 a 110°C, mais preferencialmente para 100°C.

5- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato da remoção (C) de amônia ser realizada por uma coluna ou outro sistema designado para este fim, sendo que sequencialmente faz-se a separação sólido-líquido da polpa (C1) por meio de filtros ou espessadores, mais preferencialmente em espessadores; sendo os sólidos então filtrados (C2).

6- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato da filtração dos sólidos da polpa em sistema filtrante ocorrer sem a retirada de amônia, usando-se um agente floculante para auxiliar a decantação dos sólidos.

7- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato da filtração dos sólidos da polpa em sistema filtrante ocorrer com a retirada de amônia e com alguma redissolução de cobalto, onde adiciona-se um agente precipitador de sulfetos no sistema de remoção de amônia usado durante a ocorrência deste processo.

8- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2 ou 3 ou 4, caracterizado pelo fato do sólido filtrado - sulfeto de cobalto (e impurezas) - ser submetido a lixiviação atmosférica oxidante (D), por um sistema do tipo constituído por um tanque fabricado ou revestido de material resistente à corrosão.

9- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2 ou 3 ou 4, caracterizado pelo fato do sólido filtrado - sulfeto de cobalto (e impurezas) - ser submetido a lixiviação atmosférica oxidante (D), por um sistema do tipo constituído pelo uso de agitadores fabricados ou revestidos de material resistente à corrosão.

10- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato do sólido lixiviado com ácido sulfúrico em pressão atmosférica, ter sua temperatura controlada entre 80°C a 90°C, mais preferencialmente a 85°C, por um tempo tal que permita a recuperação de, pelo menos, 90% da massa de cobalto contida nos sólidos; sendo adicionado (D1) oxigênio ao sistema durante todo o período de lixiviação a uma vazão de 5 a 25 L/h, preferencialmente entre 10 e 20 L/h, mais preferencialmente a 15 L/h, onde a fonte de oxigênio pode ser oxigênio industrial de qualquer pureza ou ar.

11- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 8 ou 9 ou 10, caracterizado pelo fato da polpa resultante desta etapa de lixiviação (D) ser filtrada em um sistema de filtração (D2), onde os sólidos residuais não lixiviados e coletados no sistema de filtração são reciclados para recuperação (D3) de cobalto residual, podem ser descartados ou usados em outra localidade do processo, enquanto que a solução (filtrado) resultante do sistema de filtração (D2) contendo cobalto (e impurezas) é resfriada (D4) em trocador de calor ou outro equipamento utilizado para este fim antes da remoção de zinco da solução.

12- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 8 ou 9 ou 10 ou 11, caracterizado pelo fato de durante a lixiviação (D) ser feito um monitoramento das características da polpa que está sendo lixiviada e, se necessário, é feita uma correção de sua viscosidade

por meio de adição de um líquido (D5), que pode ser água, ao sistema de lixiviação.

13- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2 ou 3 ou 4, caracterizado pelo fato de na etapa de extração de solvente (E) ser feito um controle de pH entre 1,4 e 1,8, mais preferencialmente em 1,6, por meio da adição de uma base (E1), mais preferencialmente hidróxido de sódio; sendo o zinco transferido da solução ácida para o extrator, sendo que o processo ocorre em continuidade aquosa (aquoso contínuo) com razão O/A (orgânico/aquoso) entre 1,00 e 2,11, mais preferencialmente em 2,00, sendo a continuidade aquosa (razão O/A aproximadamente igual a 1:1) obtida por meio de ciclos internos (E2) dentro de cada uma das etapas de extração empregadas.

14- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 13, caracterizado pelo fato de a temperatura desta etapa ser controlada, por qualquer sistema apropriado para este fim, entre 40°C e 60°C, mais preferencialmente em 50°C, sendo que quando a razão O/A for igual a 1,00, a concentração de cobalto no orgânico será mínima, enquanto que a contaminação de zinco no refinado do processo de extração será máxima.

15- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 13, caracterizado pelo fato de a perda de cobalto para o orgânico será maior, devido ao menor carregamento de zinco no orgânico, entretanto com mínima contaminação de zinco no refinado.

16- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2 ou 3 ou 4, caracterizado pelo fato de na etapa de extração de solvente (E) o refinado ser purificado em relação ao seu conteúdo de orgânico impregnado em qualquer sistema apropriado para este fim como, por exemplo, em colunas de carvão.

17- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2 ou 3 ou 4, caracterizado pelo fato da troca iônica para remoção de níquel (F) conter uma resina que seja capaz de realizar este processo, em especial a resina Dowex M 4195, sendo que a concentração de níquel em solução será no máximo 70 mg/L.

18- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2 ou 3 ou 4, caracterizado pelo fato da precipitação de carbonato de cobalto (G) ter um controle de temperatura de precipitação entre 28°C e 45°C, mais preferencialmente em 35°C, sendo o carbonato de sódio dosado de forma a elevar o pH da solução para entre 7,0 e 9,0, mais preferencialmente para 8,0.

19- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 18, caracterizado pelo fato do carbonato de cobalto ser filtrado (G1) em um sistema filtrante apropriado, de preferência um que inclua uma etapa de lavagem para assegurar que qualquer carbonato de sódio em excesso seja lavado do sólido produzido.

20- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 18 ou 19, caracterizado pelo fato do carbonato de cobalto produzido ser lixiviado (G2) em um sistema do tipo constituído por um tanque fabricado ou revestido de material resistente à corrosão.

21- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 18 ou 19, caracterizado pelo fato do carbonato de cobalto produzido ser lixiviado (G2) em um sistema do tipo constituído por um sistema que engloba o uso de agitadores também fabricados ou revestidos de material resistente à corrosão.

- 22- "Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel", de acordo com uma das reivindicações 1 ou 18 ou 19 ou 20 ou 21, caracterizado pelo fato da lixiviação (G2) ser feita usando-se um ácido, preferencialmente ácido sulfúrico e, mais
- 5 preferencialmente, o anólito da eletrólise do cobalto, sendo o produto resultante um eletrólito forte, concentrado em cobalto, cuja concentração deste elemento em solução não é inferior a 40 g/L, preferencialmente entre 40 e 80 g/L, mais preferencialmente a 70 g/L de cobalto, para alimentação da eletrólise.

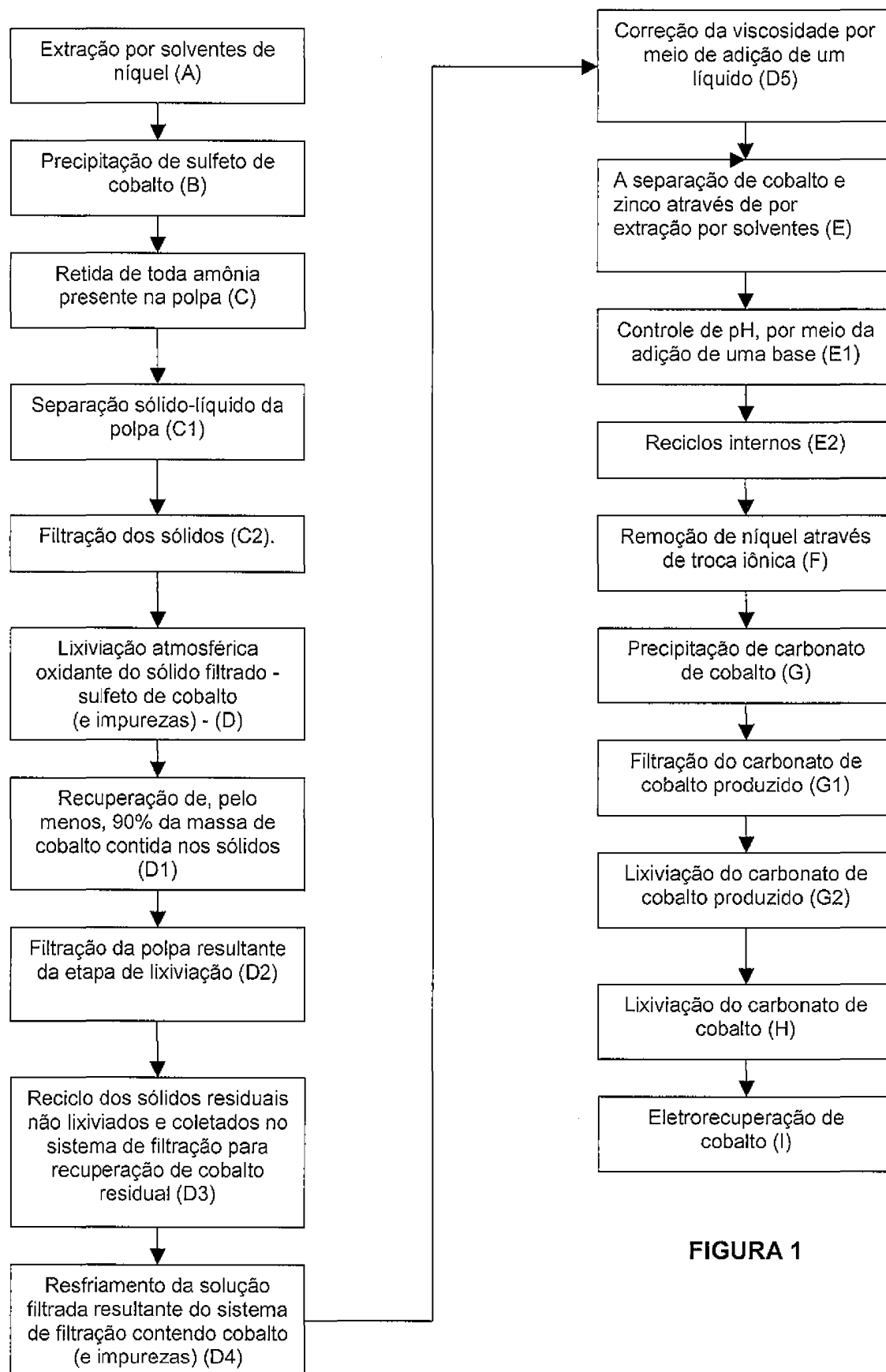


FIGURA 1

Resumo

"Método para produção de cobalto metálico a partir de refinado de extração por solventes de níquel". Compreendido pelas etapas de: (A) obter o refinado da extração por solventes de níquel para a produção de cobalto; (B) 5 adicionar a esse refinado um agente precipitador de sulfetos, para a precipitação de sulfeto de cobalto e sulfeto de zinco; (C) retirar toda amônia presente na polpa (sólidos e líquido) sulfetada; (D) submeter à lixiviação atmosférica o sólido filtrado - sulfeto de cobalto (e impurezas); (E) promover a minimização da concentração de zinco no catodo final de cobalto, por meio de 10 extração por solventes usando-se o extratante D2EHPA diluído em solvente Escaid 110 ou equivalente, em qualquer sistema de extração por solventes constituído por um número necessário de etapas de extração, escrubagem e re-extração com tempo de residência em cada uma destas etapas, quando aplicadas, superior a 1 minuto; (F) promover a troca iônica para remoção de 15 níquel para a purificação de níquel; (G) promover a precipitação de carbonato de cobalto adicionando-se carbonato de sódio à solução; (H) lixiviar o carbonato de cobalto produzido em um sistema que utiliza um ácido, preferencialmente ácido sulfúrico e, mais preferencialmente, o anólito da eletrólise do cobalto; (I) realizar a eletrorecuperação de cobalto para recuperar 20 o cobalto da solução na forma metálica; e (J) permitir o repouso do cobalto metálico em placas insolúveis feitas de aço inoxidável durante o tempo necessário para a produção dos catodos de cobalto.