



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

(21) **PI0901741-0 A2**

(22) Data de Depósito: 29/05/2009
(43) Data da Publicação: 25/01/2011
(RPI 2090)



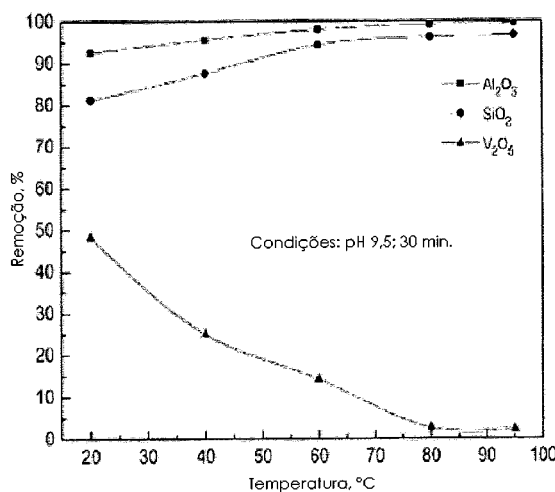
(51) *Int.Cl.*:
C22B 1/02
C22B 34/34

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE MOLIBDÊNIO E DEMAIS METAIS A PARTIR DE CATALISADORES DE HIDROPROCESSAMENTO, MINÉRIOS, REFUGOS DE MINERAÇÃO, CONCENTRADOS, LIXO INDUSTRIAL, RESÍDUOS E DEMAIS CATALISADORES GASTOS, RESÍDUOS INDUSTRIAIS E LIGAS METÁLICAS**

(73) Titular(es): Samuel Aguirre Diaz

(72) Inventor(es): Samuel Aguirre Diaz

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE MOLIBDÊNIO E DEMAIS METAIS A PARTIR DE CATALISADORES DE HIDROPROCESSAMENTO, MINÉRIOS, REFUGOS DE MINERAÇÃO, CONCENTRADOS, LIXO INDUSTRIAL, RESÍDUOS E DEMAIS CATALISADORES GASTOS, RESÍDUOS INDUSTRIAIS E LIGAS METÁLICAS. A presente invenção refere-se a um processo para fabricação de compostos de molibdênio a partir de catalisadores de hidroprocessamento, minérios, refugos de mineração, concentrado, lixo industrial, resíduos e demais catalisadores gastos, particularmente um processo integrado para reaproveitamento de molibdênio, vanádio, níquel, cobalto, alumínio e demais metais, começando com o tratamento de catalisadores gastos. O trióxido de molibdênio e o molibdato de sódio são obtidos pela precipitação do octamolibdato de amônio e sua calcinação. Iniciando pelo trióxido de molibdênio, outros compostos derivados do molibdênio podem ser obtidos, como o bissulfeto de molibdênio e o molibdato de amônio.





PI0901741-0

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE MOLIBDÊNIO E
DEMAIS METAIS A PARTIR DE CATALISADORES DE
HIDROPROCESSAMENTO, MINÉRIOS, REFUGOS DE MINERAÇÃO,
CONCENTRADOS, LIXO INDUSTRIAL, RESÍDUOS E DEMAIS
5 CATALISADORES GASTOS, RESÍDUOS INDUSTRIAIS E LIGAS
METÁLICAS

CAMPO DE APLICAÇÃO

A presente invenção descreve um processo integrado para recuperação de molibdênio, vanádio, níquel, cobalto,
10 alumínio e demais metais, a partir do tratamento de catalisadores, minérios, refugos de mineração, concentrados, lixo industrial, resíduos e demais catalisadores gastos, principalmente a partir de catalisadores de hidroprocessamento gastos. O trióxido de
15 molibdênio é obtido pela precipitação do octamolibdato de amônio e sua calcinação. O trióxido de molibdênio é a fonte de obtenção de outros compostos de molibdênio, como molibdato de sódio, bissulfeto de molibdênio, e molibdato de amônio.

20 ESTADO DA TÉCNICA

O molibdênio é um típico metal de transição com vasta aplicação na indústria do aço, na forma de ligas, e na agricultura, como um importante micronutriente para diversas culturas.

25 Metade do suprimento do molibdênio resulta do processamento da molibdenita, powelita e wolframita. A outra metade é obtida como um subproduto da calcinação do minério cobre. Além de outros usos industriais, o molibdênio é usado em catálise. A maior aplicação do
30 molibdênio é na dessulfurização do petróleo, de substâncias

petroquímicas e de produtos derivados do carvão, onde a emissão de dióxido de enxofre é minimizada.

Diversas patentes e artigos científicos propuseram rotas que permite a reutilização dos metais contidos em tais catalisadores. A Patente US 4087510 menciona o estágio de lixiviação alcalina dos catalisadores. Nesta invenção, em particular, os procedimentos da extração alcalina do molibdênio e vanádio são descritas, usando o carbonato de sódio à temperatura de 650° Celsius em um forno giratório ou leito fluidizado. A extração de molibdênio, sob as condições desta invenção, está acima de 95 %.

No entanto, nenhuma das patentes registradas descreve métodos de extração de molibdênio em escala industrial, ou usa o conceito de calcinação especial (calcinação controlada) a fim de assegurar uma elevada extração do metal. A presente invenção desenvolveu um sistema de lavagem contra-corrente, a fim de obter altas taxas de extração.

A patente US 4587109 descreve métodos de purificação a partir do fósforo e do vanádio (contaminantes principais). No método usado na patente mencionada, o fósforo é precipitado como um sal duplo de amônio e magnésio; o vanádio é separado da solução de molibdato de sódio na forma de metavanadato de amônio. O teor de vanádio obtido no trióxido de molibdênio é de cerca de 500 ppm. Sendo desejada uma concentração inferior de vanádio no trióxido de molibdênio, é possível utilizar uma resina de troca iônica. Neste artigo, o vanádio é recuperado a partir do molibdênio pela precipitação da amônia e pela resina de troca iônica. O vanádio retido na resina pode ser

recuperado pela eluição do HCl. Após a eliminação, o vanádio contido na solução de molibdato de sódio precisa ser precipitado para a purificação final. Isto é realizado pela adição de ácido nítrico, para ajustar o pH (2,5-3,0),
5 causando a precipitação do octamolibdato de amônio. A precipitação do octamolibdato é descrita nas patentes US 3963823, 4587109 e US 4273745. Após a lixiviação alcalina, o cobalto, o níquel e o alumínio permanecem na massa, além de pequenas quantidades de molibdênio e vanádio. Com a
10 finalidade de extrair tais metais, executa-se a lixiviação ácida (H_2SO_4).

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 ilustra um gráfico que demonstra um ajuste simples do pH (ácido nítrico).

15 A Figura 2 ilustra um gráfico que demonstra a precipitação do fósforo que ocorre em decorrência da adição de nitrato de magnésio.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve, particularmente, um
20 processo integrado para recuperação de molibdênio, vanádio, níquel, cobalto, alumínio e demais metais, a partir do tratamento de catalisadores, minérios, refugos de mineração, concentrado, lixo industrial, resíduos e demais catalisadores gastos, principalmente a partir de
25 catalisadores de hidroprocessamento gastos. O níquel e o cobalto serão usados na forma de seus óxidos; o vanádio pode ser reutilizado como uma liga com ferro ou a partir do pentóxido de vanádio; o molibdênio será reutilizado como molibdato de sódio ou trióxido de molibdênio; e finalmente,
30 o alumínio será recuperado como sulfato de alumínio,

hidróxido de alumínio ou alumina de alto grau.

A invenção aqui descrita não foi testada apenas em laboratório, mas também implantada em escala industrial.

A presente invenção descreve um processo integrado economicamente viável, especificamente para recuperar metais contidos nos catalisadores de molibdênios (catalisadores de hidroprocessamento, minérios, refugos de mineração, concentrados, lixo industrial, resíduos e demais catalisadores gastos), resíduos industriais e ligas metálicas. A presente invenção se sobressai por não gerar resíduos sólidos, visto que o efluente líquido é facilmente tratado por meios biológicos (nitrato e amônia).

Em primeiro lugar, todos os catalisadores gastos são submetidos à calcinação especial. Esta calcinação visa dois propósitos: primeiro, promover uma remoção de aditivos com queima controlada a fim de decoqueificar os catalisadores, e segundo, garantir a completa oxidação de todos os metais que serão extraídos nas fases seguintes. A massa oriunda da calcinação especial é submetida, primeiramente, à lixiviação alcalina básica a fim de extrair o molibdênio, vanádio e fosfatos, e em seguida, à lixiviação ácida a fim de extrair alumínio, níquel e cobalto. O líquido da lixiviação alcalina é basicamente constituído de molibdato de sódio, vanadato de sódio, fosfatos, sulfatos, cloretos. O vanádio e o fósforo são precipitados pela adição de nitrato de amônia e nitrato de magnésio. Se desejado, a eliminação completa do vanádio da corrente de molibdato pode ser obtida separadamente através da troca iônica de resina. Após este processo de purificação, a solução de molibdato de sódio é precipitada na forma de octamolibdato

de amônio. O octamolibdato é lavado para eliminar cloretos e sulfatos, e posteriormente é calcinado para obter o trióxido de molibdênio em estado puro. A partir do trióxido de molibdênio, é possível preparar o molibdato de sódio, composto adequado para todas as aplicações industriais e agrícolas. O efluente deste processo, que é basicamente constituído de amônia e nitratos, pode ser tratado por meios naturais biológicos de baixo custo.

Alumínio, níquel e cobalto são recuperados pela lixiviação ácida, sendo que o alumínio é recuperado na forma de sulfato de alumínio, hidróxido de alumínio ou alumina de alto grau. Níquel e cobalto serão recuperados pela forma de seus óxidos.

Em suma, a usina consiste da linha de extração alcalina (ou ramo alcalino) onde Mo, V, e PO_4^- serão extraídos e separados um do outro, e a linha de extração ácida (ou ramo ácido), onde Al, Ni e Co serão extraídos e separados. Deste modo, é possível obter produtos bastante puros, e elevadas taxas de extração de metais são alcançadas (>95%).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

CALCINAÇÃO ESPECIAL

De acordo com nossos estudos, é de extrema relevância submeter os catalisadores gastos à prévia calcinação com o intuito de assegurar altas taxas de extração de metal nos processos de lixiviação ácida e alcalina (J.C.Afonso, et al., Hydrometallurgy route to recovery molybdenium, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulfuric acid medium, Journal of Hazardous Materials (2007) at ScienceDirect). Na

primeira fase desta calcinação, a decoqueificação dos catalisadores é promovida. O fornecimento de calor em taxas controladas ($< 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) é fundamental para o processo, assim como a temperatura da fase de remoção de aditivo por aquecimento precisa ser de 350°C . O tempo de permanência total da fase de remoção de aditivo por aquecimento é de 3 horas. Outro fator essencial é manter o excesso de ar em nível baixo, de modo a manter a remoção de aditivo por aquecimento sob controle (de acordo com nossos estudos, um valor excedente de cerca de 10-30% do montante da estequiometria do carbono e do enxofre deveria ser mantido).

Na segunda fase, o catalisador será aquecido de 350°C a 500°C . Aqui, também é importante fornecer calor em taxas controladas ($< 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), para evitar a geração de óxidos refratários que não podem ser extraídos pela lixiviação ácida e alcalina. O tempo de permanência total da segunda fase é de 2-3 horas, porém, neste momento é importante manter um nível elevado de excesso de ar a fim de promover a oxidação dos metais. Esta operação será realizada em um forno de calcinação giratório especial, fabricado de aço carbono revestido por ligas de níquel, para evitar a corrosão provocada pela atmosfera de enxofre. Este forno é a característica particular essencial da presente invenção, e é a forma mais simples e menos dispendiosa de garantir a extração elevada de todos os metais contidos nos catalisadores. O SO_x gerado no processo aqui descrito pode ser removido pela corrente do gás de saída que reage com o MgO , gerando MgSO_4 . Esta operação pode ser realizada em um equipamento de leito fluido.

Para garantir um alto nível de extração de metal, outras patentes descrevem métodos de custo elevado, usando elevados níveis excedentes de sais de sódio (Na_2CO_3 , NaCl , etc.) em altas temperaturas.

5 LIXIVIAÇÃO ALCALINA (RAMO ALCALINO)

Os catalisadores usados na usina foram previamente calcinados. Os catalisadores são moidos em um moinho de bolas até atingir uma retenção de 0 - 5% na peneira de malha 100 e de 40% na peneira de malha 200. Esta estrutura granular é ideal para obter uma reação de alta velocidade, porém não tão fina que possa obstruir o filtro da prensa. Inicialmente, os catalisadores foram submetidos a uma reação com 50% de soda cáustica (1000 kg de catalisadores, 600 litros de 50% soda, 3m^3 de H_2O industrial). Entretanto, mesmo com uma taxa mais elevada de soda/catalisadores, e também executando a reação em diversas etapas, é bastante difícil ultrapassar 88% de rendimento na extração de molibdênio. Para aumentar o rendimento da extração do molibdênio (>95%), e também recuperar Al, Ni e Co, é necessário realizar a lixiviação ácida (ramo ácido). O processo ideal seria realizar a lixiviação com soda cáustica industrial diluída, em três estágios contracorrente (os catalisadores entram no primeiro estágio, e a soda cáustica 50% e a água industrial entram no terceiro). Existem três super-decantadores que realizam a separação de líquido/sólidos de forma ininterrupta. Os super-decantadores testados atendem a todas as exigências do processo. No procedimento supramencionado, a extração de molibdênio atinge mais de 98%.

30 REMOÇÃO DE Al, Si

A lixiviação alcalina arrasta certas quantidades de alumínio e Si, pois tais elementos precisam ser removidos para que sejam evitados problemas no molibdênio e vanádio precipitados. O Si e Al são removidos da corrente de molibdato por um ajuste simples do pH (ácido nítrico), seguido pela filtração (filtro de prensa), conforme descrito na figura 1. (Shao,Y., et al., Studies on recovery of vanadium from desilication residue obtained from processing spent catalysts, Hydrometallurgy (2008) at ScienceDirect).

CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO LIXIVIADA

Uma solução de molibdato de sódio, obtida na lixiviação alcalina do catalisador do molibdênio, deveria ser concentrada até atingir uma concentração de 7%. Isto deveria ser feito por duas razões:

- No tratamento, para remover o vanádio e o fósforo, a solução deveria conter cerca de 7% de Mo, para maximizar a precipitação do metavanadato de amônio e o fosfato duplo de magnésio e amônio.
- Na precipitação do octamolibdato de amônio, maximizar a precipitação do sal de molibdênio.

A operação de concentração da solução de molibdênio deveria ser realizada por um evaporador de efeito múltiplo, por exemplo, um evaporador de efeito triplo. Em um evaporador de efeito triplo, taxas de 1 ton de vapor/ 2,5 tons de H₂O evaporada podem ser obtidas.

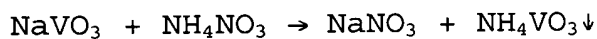
REMOÇÃO DO FÓSFORO

A precipitação do fósforo ocorre em decorrência da adição de nitrato de magnésio. O fósforo precipitará na forma de sal duplo (NH₄MgPO₄). A precipitação do fósforo

pode ser explicada, conforme ilustrado na figura 2 (Shao,Y., et al., Studies on recovery of vanadium from desilication residue obtained from processing of spent catalysts, Hydrometallurgy (2008) at ScienceDirect). O sal
 5 duplo pode ser removido da corrente do molibdato por filtração (filtro de prensa). $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}_4\text{MgPO}_4\downarrow + \text{NaNO}_3$

REMOÇÃO DO VANÁDIO

O vanádio será precipitado na forma de metavanadato
 10 de amônio (NH_4VO_3).



O veículo para adicionar estes íons à amônia é o nitrato de amônia. O nitrato de amônia é adicionado para manter a concentração dos íons de amônia de modo a manter
 15 uma razão molar de $\text{NH}_3/\text{Mo} \rightarrow 3-4$. Nesta operação, a faixa ideal de PH será de 8-8,5 (Shao,Y.,et al., Studies on recovery of vanadium from desilication residue obtained from processing of spent catalysts, Hydrometallurgy (2008) at ScienceDirect). Se o objetivo for a remoção completa do
 20 vanádio, é necessário usar resina de troca iônica:

- $3\text{RCl}^{-1} + \text{V}_3\text{O}_9^{3+} \rightarrow \text{R}_3\text{V}_3\text{O}_9 + 3\text{Cl}^{-1}$
- $2\text{RCl}^{-1} + \text{MoO}_4^{+2} \rightarrow \text{R}_2\text{MoO}_4 + 2\text{Cl}^{-1}$
- $3\text{R}_2\text{MoO}_4 + 2 \text{V}_3\text{O}_9^{3+} \rightarrow 2\text{R}_3\text{V}_3\text{O}_9 + 3 \text{MoO}_4^{2-}$

Outros detalhes do uso da resina de troca iônica
 25 para a remoção do vanádio pode ser observada em (Hu, J., et al., Removal of vanadium from molybdate solution by ion exchange, Hydrometallurgy (2008) at ScienceDirect).

REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE FÓSFORO E VANÁDIO

Em alguns casos, a remoção simultânea do fósforo e
 30 do vanádio pode aumentar a eficiência da remoção dos

fosfatos e do vanádio. Este esquema foi adotado na primeira usina implantada pelo autor desta invenção. Fósforo e vanádio são os principais contaminantes na solução concentrada de molibdato de sódio (7% Mo). A precipitação do vanádio será obtida em decorrência da adição de íons de amônia à solução. O veículo para a adição de tais íons é o nitrato de amônia, que é adicionado para manter a concentração de íons de amônia, na razão de 3 a 4 moles de NH_3 por mol de Mo, que, em nosso caso, significa 1200-1400kg de NH_4NO_3 , para cada 7m^3 de solução (7% de Mo). Esta faixa, na experiência do autor, maximizará a precipitação de V, além de suprir a quantidade necessária de íons de amônio para uma precipitação adequada de octamolibdato de amônio. O vanádio será precipitado na forma de metavanadato de amônio (NH_4VO_3). A precipitação do fósforo ocorre como resultado da adição de nitrato de magnésio. O fósforo precipitará na forma de sal duplo (NH_4MgPO_4). A quantidade de nitrato de magnésio adicionado varia de 20 kg a 200 kg para cada 7m^3 de solução (7% de Mo). Adições maiores de magnésio facilitam a remoção do fósforo na solução, porém, quanto mais magnésio for adicionado, pior se torna a precipitação do vanádio. Para cada caso, seriam executados testes de laboratório antes da adoção em escala industrial dos procedimentos sugeridos. O pH resultante da adição de tais sais é de fundamental importância na eficiência da remoção do vanádio e do fósforo da solução de molibdato de sódio. O pH da solução ideal para a adição de tais sais estaria na faixa de 11 a 11,5. Após a adição desses sais, o pH da solução estaria na faixa de 8 a 9. O autor observou que a adição concomitante melhora tanto a precipitação do

fósforo quanto a do vanádio. A filtração da solução (7% de Mo) pode ser realizada imediatamente em um filtro de prensa do tipo placa.

PRECIPITAÇÃO DO OCTAMOLIBDATO DE AMÔNIO

5 Após a purificação, o que ocorreu na fase 2.3.4, a solução de molibdato de amônia possui um pH entre 8 e 9. Devido à adição do nitrato de amônia, a razão de NH_3/Mo será superior a 3. Desta maneira, a redução do pH (entre 2,5 e 3), pela adição de ácido nítrico, promove a precipitação do octamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$). Para 10 acelerar esta reação, esta solução deveria ser aquecida à temperatura de 80 graus Celsius (por 3 horas). Após a precipitação, a massa de octamolibdato deveria ser lavada com H_2O quente (80 graus Celsius). Este procedimento 15 elimina sulfatos, cloretos e vanádio. A tabela I abaixo mostra uma análise típica da massa de octamolibdato. Havendo íons de vanádio na solução, eles podem ser reduzidos para a valência +4 de modo que, quando a precipitação do octamolibdato ocorrer, tais íons 20 permanecerão na solução.

ELEMENTOS	Massa T3 (%)
Mo	32
P ₂ O ₅	n.d.
Al ₂ O ₃	0,001 (10ppm)
MgO	0,002 (200ppm)
V	0,035 (350 ppm)
SO ₄	n.d.
SiO ₂	0,001 (10 ppm)
Cl	0,3
NO ₃	2

TABELA I

PRODUÇÃO DE TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO e MOLIBDATO DE SÓDIO

O autor desta invenção desenhou uma unidade de calcinação para o octamolibdato de amônio, para produzir trióxido de molibdênio. Esta unidade, em sua primeira parte, consiste em uma unidade de secador (secador de leito expandido), cujo objetivo é secar a massa de octamolibdato (de 35% a valores inferiores a 3% de umidade). Posteriormente, é possível usar um moinho de desintegração de pequeno porte, o qual alimenta um leito fluidizado. O leito fluidizado opera a 400°C, com um tempo de permanência de 2 horas. Existe ainda uma unidade de absorção de amônia, que é liberada durante o estágio de calcinação.

O trióxido produzido desta forma é de pureza elevada, pois contém teores de Mo acima de 62%.

O molibdato de sódio pode ser produzido usando a rota clássica, através da reação com soda e trióxido. Existe a possibilidade de produzir molibdato de sódio a partir de uma reação do octamolibdato com a soda cáustica.

Ambos os métodos produzirão molibdato de sódio de boa qualidade, os quais são adequados para todas as aplicações agrícolas e industriais.

TRATAMENTO DO EFLUENTE

- 5 Para cada 1,5 tons de octamolibdato produzido, cerca de 7m³ de efluente são produzidos, cuja composição é mostrada na Tabela II.

ELEMENTOS	EFLUENTE (%)
Mo	0,1
V	0,02
Cl	0,11
SO ₄	0,24
Mg	0,1
NH ₃	1,2
NO ₃	0,5
pH	2,7

Tabela II

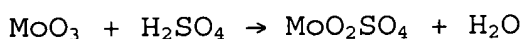
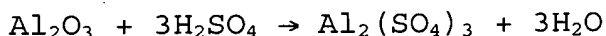
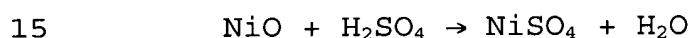
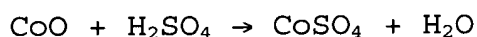
- 10 O pH é ajustado com soda cáustica, até o pH 8, e em seguida o Ca(NO₃) é adicionado, permanecendo o sistema em agitação por 3 horas. O efluente é então filtrado; neste estágio o molibdênio e o vanádio são removidos do efluente líquido. A massa resultante da filtração (T4) é reciclada
- 15 ao forno de calcinação alcalina para reutilização do molibdênio. O efluente líquido, sem Mo e V, é enviado para tratamento biológico, com o objetivo de consumir o nitrato e a amônia do efluente.

- 20 Há um método adicional para remover o Mo e o V do efluente. A técnica consiste em usar a extração do solvente, em um pH de 2,5, para remover o molibdênio e o

vanádio. A extração do solvente, sob tais condições, pode ser regenerada com soda cáustica. Mo e V obtidos desta forma são reciclados para a lixiviação alcalina. Outro método de remoção de vanádio e molibdênio da solução seria a adsorção de carbono. Este método foi testado pelo autor desta invenção e é mais simples e menos dispendioso que a extração com solvente.

LIXIVIAÇÃO ÁCIDA (RAMO ÁCIDO)

Após a extração alcalina, é necessário remover Al, Ni, Co, e parte do Mo que permaneceu na massa. Portanto, é preciso realizar uma lixiviação ácida para proceder à extração de tais metais. A lixiviação ácida pode ser resumida pelas seguintes reações químicas:



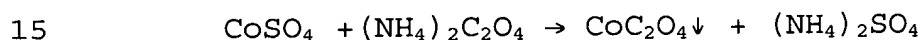
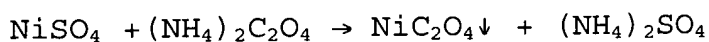
A lixiviação ácida foi conduzida a 90 graus Celsius e com um tempo de permanência de 2 horas sob agitação (200 rpm). A quantidade de ácido sulfúrico (50-60% em peso) usada foi 10% acima do valor da estequiometria. A quantidade de insolúveis após esta reação é de cerca de 5% (base seca), o que assegura uma elevada extração dos metais envolvidos. A solução ácida será separada do insolúvel por filtração (filtro de prensa). Outra opção seria usar KHSO_4 ou NaHSO_4 para solubilizar o Al, Ni e Co. Esta extração seria realizada em um forno a 600 graus Celsius. No entanto, esta opção é de custo mais elevado do que a extração do ácido sulfúrico, e deveria ser usada apenas nos casos extremos.

REMOÇÃO DO MOLIBDÊNIO

O molibdênio é removido pela solução ácida ou pela adsorção de carbono ativado em pH 2,0. A estripagem do carbono deveria ser feita pelo hidróxido de amônio. A
 5 eficiência da remoção do Mo é superior a 97% (atestado pelo autor desta invenção.) Naturalmente, a separação do Mo poderia ser executada pela extração do solvente, entretanto, a opção do carbono é mais simples e de menor custo.

10 REMOÇÃO DE COBALTO e NÍQUEL

Cobalto e níquel podem ser removidos da solução ácida pela precipitação com oxalato de amônio. Esta remoção pode ser resumida pelas seguintes reações químicas:



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

REMOÇÃO DO ALUMÍNIO

25 O alumínio será removido da solução ácida pela precipitação com hidróxido de amônio. Esta precipitação resulta no BAS (SULFATO DE ALUMÍNIO BÁSICO). Este sal é de importância obrigatória para a preparação da alumina de alto grau a partir da solução de sulfato de alumínio. Em
 30 outro artigo técnico, o autor desta invenção explicará em

detalhes a formação do BAS. Naturalmente, este sal precisa ser calcinado para que se obtenha alumina de alto grau a partir do BAS. A alumina obtida neste processo é de alta pureza e mostra uma grande área superficial ($60\text{m}^2/\text{g}$). Neste processo o hidróxido de amônio na precipitação do BAS será recuperado (destilação do amônio), e o ácido sulfúrico usado na lixiviação ácida será recuperado (SO_3 é liberado durante a calcinação do BAS, e é absorvido, gerando ácido sulfúrico). Naturalmente, a fabricação de sulfato de alumínio, hidróxido de alumínio ou alume de potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) a partir da solução ácida poderia ser considerada, porém a fabricação do BAS é a melhor opção.

A presente invenção será descrita em termos de sua modalidade preferida, entretanto, outras variações e modificações se tornarão aparentes a partir da descrição a seguir. Tais variações e modificações estão compreendidas no escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de compostos de molibdênio e demais metais a partir de catalisadores de hidroprocessamento, minérios, refugos de mineração, concentrados, lixo industrial, resíduos e demais catalisadores gastos, resíduos industriais e ligas metálicas caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(a) submeter os catalisadores gastos a uma calcinação especial prévia;

(b) moer os catalisadores após a calcinação em um moinho de bolas até atingir uma retenção de 0-5% na peneira de malha 100 e de 40% peneira de malha 200;

(c) submeter o catalisador calcinado e fresado a uma reação com 50% de soda cáustica (lixiviação alcalina);

(d) fazer a separação de líquido/sólidos de forma ininterrupta em super-decantadores;

(e) concentrar a lixiviação alcalina em um evaporador de efeito múltiplo até um nível que varia entre 1,5% a 10%;

(d) precipitar o fósforo a partir da solução lixiviada concentrada pela adição de nitrato de magnésio, em que o nitrato de magnésio é adicionado à solução com pH na faixa de 10-11,5;

(e) reduzir o pH da solução até uma faixa de 7-11 para precipitar o fósforo na forma de um sal duplo;

(f) precipitar o vanádio a partir da solução lixiviada pela adição de nitrato de amônia, ou extrair o íon da resina de troca em um pH na faixa entre 6 a 9;

(g) precipitar o molibdato de sódio a partir da

solução lixiviada concentrada pela adição de nitrato de amônia, e nitrato de magnésio em um pH que varia entre 6-10;

5 (h) precipitar o octamolibdato de amônia a partir da solução lixiviada concentrada pela adição de nitrato de amônia, em um pH que varia entre 0 e 4 pela adição de um ácido;

(i) lavar a massa de octamolibdato de amônia com água a cerca de 80°C;

10 (j) calcinar o octamolibdato de amônio lavado em um leito fluidizado ou forno de calcinação giratório na temperatura de 300 a 600°C por um período de 1-6 horas, para obter trióxido de molibdênio em estado puro;

(k) misturar o trióxido de molibdênio em estado puro
15 com carbonato de sódio ou soda cáustica, obtendo molibdato de sódio ;

(l) tratar o efluente tratamento por qualquer meio biológico;

(m) realizar em seguida a lixiviação ácida para
20 proceder à extração de Al, Ni, Co, e parte do Mo que permaneceu na massa, cuja remoção é necessária;

(n) remover o molibdênio pela solução ácida, através da extração do solvente ou adsorção pelo carbono ativo, em pH 0 a 4.0;

25 (o) remover o cobalto e níquel da solução ácida pela precipitação com oxalato de amônio;

(p) remover o alumínio da solução ácida, pela precipitação com hidróxido de amônio;

(q) remover o alumínio como sulfato de alumínio,
30 hidróxido de alumínio, ou alúmen sulfato ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) a

partir da solução ácida; e

(r) obter os demais compostos derivados do molibdênio, tais como bissulfeto de molibdênio e molibdato de amônio, começando do trióxido de molibdênio.

5 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o processo de calcinação prévia é efetuado em duas fases.

 3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a
10 primeira fase do processo de calcinação prévia promove a decoqueificação dos catalisadores.

 4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a
15 decoqueificação ocorre com o fornecimento de calor em taxas controladas ($< 6^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até atingir $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$, por cerca de 1-5 horas e conservando um nível baixo de excesso de ar.

 5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que
20 a segunda fase do processo de calcinação prévia promove a oxidação dos catalisadores.

 6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de
que a oxidação é conduzida em um forno de calcinação giratório especial com o fornecimento de calor em taxas
25 controladas ($< 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até atingir 350°C a 600°C , por cerca de 2-5 horas e conservando excesso de ar.

 7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a lixiviação alcalina é
executada em dois a cinco estágios contracorrente, sendo os
30 catalisadores no primeiro estágio, a água industrial e 50%

de soda cáustica adicionados posteriormente.

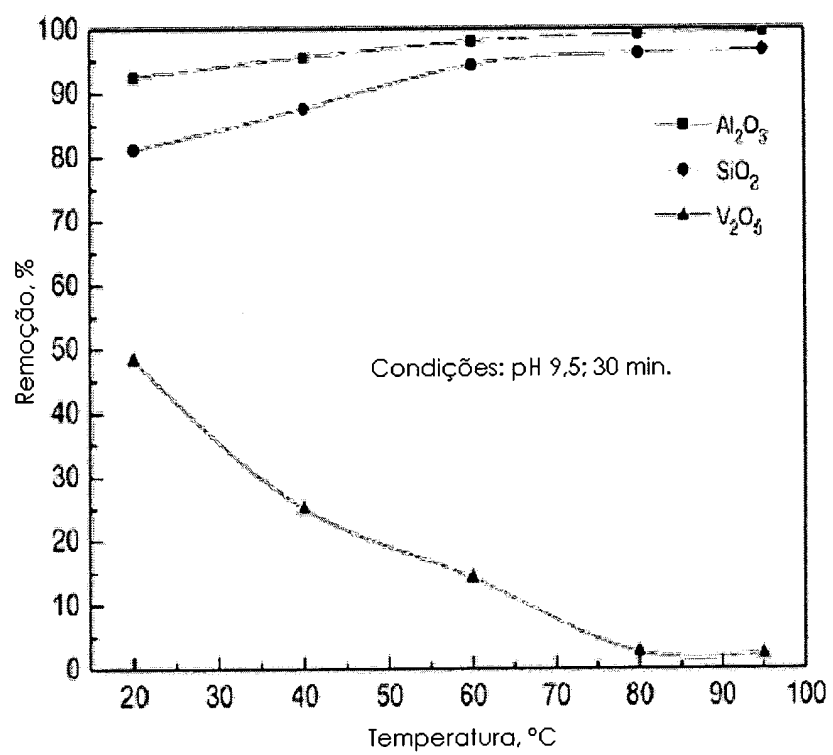
8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fósforo é precipitado a partir da solução lixiviada concentrada pela adição de 5 nitrato de magnésio numa proporção de 20kg a 200kg para cada 7m³ de solução.

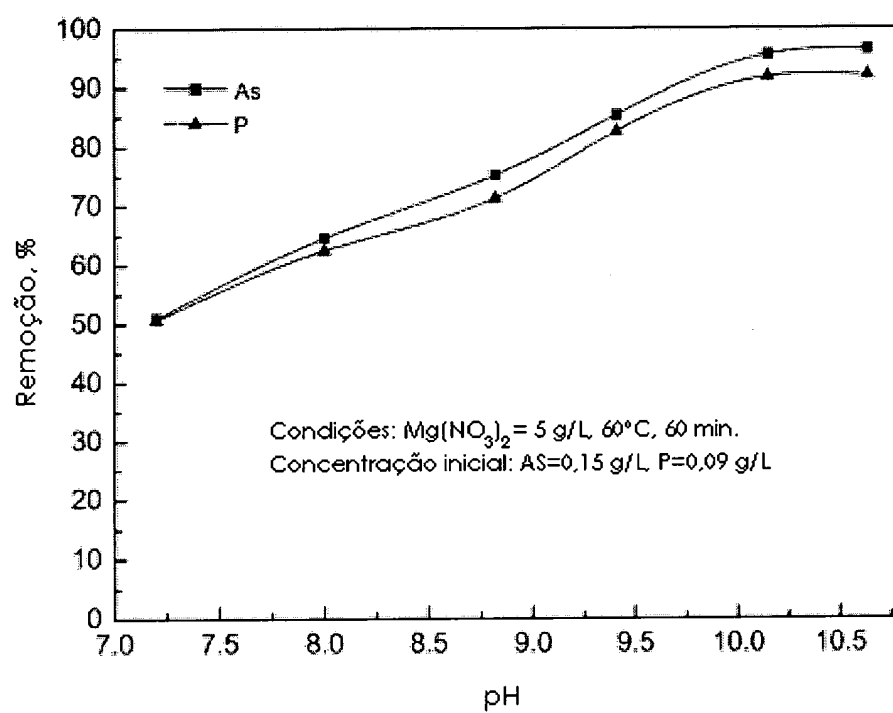
9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o vanádio é precipitado a partir da solução lixiviada pela adição de nitrato de 10 amônia em uma taxa que está na faixa entre 3 a 6 moles de íons de amônia por mol de molibdênio.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o octamolibidato amônia é precipitado a partir da solução lixiviada concentrada pela 15 adição de nitrato de amônia em uma taxa de amônia/molibdênio que varia entre 3-7 moles de íons de amônia por mol de molibdênio.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o molibdato de sódio é 20 precipitado a partir da solução lixiviada concentrada pela adição de um ácido selecionado de um grupo que consiste em ácido nítrico, ácido hidrocloreídrico e ácido sulfúrico em uma temperatura ao redor de 60-100°C por 2 a 20 horas.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, 25 caracterizado pelo fato de que a lixiviação ácida é realizada a 90°C por 2 horas, sob agitação (200 rpm) ou fazendo uma extração com o KHSO₄ ou NaHSO₄ para solubilizar o Al, Ni e Co em um forno a 600° C.





RESUMO

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE MOLIBDÊNIO E
DEMAIS METAIS A PARTIR DE CATALISADORES DE
HIDROPROCESSAMENTO, MINÉRIOS, REFUGOS DE MINERAÇÃO,
5 CONCENTRADOS, LIXO INDUSTRIAL, RESÍDUOS E DEMAIS
CATALISADORES GASTOS, RESÍDUOS INDUSTRIAIS E LIGAS
METÁLICAS

A presente invenção refere-se a um processo para
fabricação de compostos de molibdênio a partir de
10 catalisadores de hidroprocessamento, minérios, refugos de
mineração, concentrado, lixo industrial, resíduos e demais
catalisadores gastos, particularmente um processo integrado
para reaproveitamento de molibdênio, vanádio, níquel,
cobalto, alumínio e demais metais, começando com o
15 tratamento de catalisadores gastos. O trióxido de
molibdênio e o molibdato de sódio são obtidos pela
precipitação do octamolibdato de amônio e sua calcinação.
Iniciando pelo trióxido de molibdênio, outros compostos
derivados do molibdênio podem ser obtidos, como o
20 bissulfeto de molibdênio e o molibdato de amônio.