



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

(21) **PI 0714739-2 A2**



(22) Data de Depósito: 22/08/2007
(43) Data da Publicação: 07/05/2013
(RPI 2209)

(51) *Int.Cl.:*
C22B 23/00

(54) **Título:** PROCESSO DE TRATAMENTO HIDROMETALÚRGICO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CONCENTRADOS

(30) **Prioridade Unionista:** 06/09/2006 FR 0607816

(73) **Titular(es):** ERAMET

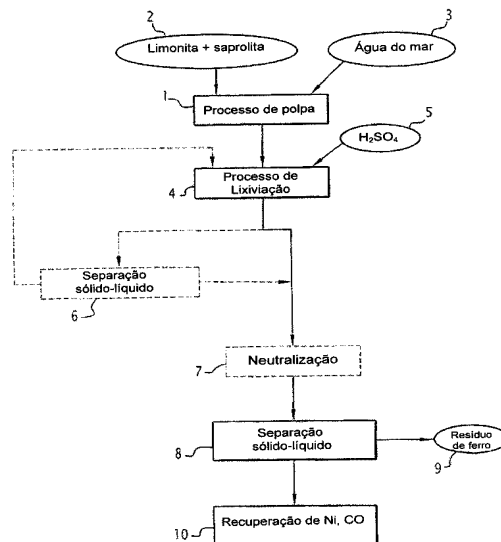
(72) **Inventor(es):** BERTRAND BERTHOMIEU, JÉRÔMR AGIN, YVES LE QUESNE

(74) **Procurador(es):** Ana Paula Santos Celidonio

(86) **Pedido Internacional:** PCT FR2007001389 de 22/08/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/029009de 13/03/2008

(57) **Resumo:** PROCESSO DE TRATAMENTO HIDROMETALÚRGICO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CONCENTRADOS INTERMEDIÁRIOS. Processo de tratamento de um mineral de níquel e de cobalto laterítico constituído por uma mistura (2) de limonita e de saprolita, caracterizado pelo fato de que: -se transforma em polpa (1) a mistura (2) em presença de um agente que precipita o ferro, com um teor de matérias sólidas compreendido entre 10 e 40% em peso, - se realiza uma lixiviação (4) da polpa com ácido sulfúrico (5) a uma temperatura compreendida entre 70°C e o ponto de ebulição à pressão atmosférica; - se realiza uma separação sólido - líquido (8) de modo a obter um resíduo sólido (9) que contém ferro e uma solução que contém ions níquel e cobalto. Processo de preparação de concentrados intermediários ou de produtos comerciais de níquel e/ou de cobalto que utilizam o processo acima.



“PROCESSO DE TRATAMENTO HIDROMETALÚRGICO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CONCENTRADOS INTERMEDIÁRIOS”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito ao tratamento de minerais oxidados de níquel e de cobalto, por via hidrometalúrgica, tendo em vista a obtenção de uma solução que contém, em particular, o níquel e o cobalto extraídos dos minerais, solução essa que pode ser tratada em seguida para recuperar o níquel e/ou o cobalto na forma de concentrados intermediários ou de produtos comerciais.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os minerais de níquel e de cobalto estão divididos em várias categorias. Uma das principais categorias são os minerais chamados de “oxidados” ou “lateríticos”, nos quais o níquel e o cobalto estão na forma de óxidos, e se apresentam na forma de duas frações dispostas em camadas superpostas.

- uma fração denominada “limonita” (ou “laterita”) que possui um teor relativamente baixo de magnésio e relativamente elevado de ferro;

- uma fração denominada “saproлита” que, inversamente, possui um teor relativamente elevado de magnésio e relativamente baixo de ferro.

Diferentes processos hidrometalúrgicos para a obtenção dessa solução de níquel e de cobalto, antes de sua recuperação na forma metálica, foram sugeridos. O processo mais clássico é o processo “Moa Bay” no qual é realizada a lixiviação de uma polpa com 40% de sólidos de um mineral constituído essencialmente de limonita em ácido sulfúrico a 245 a 270°C e 35 a 55 bars, seguida de uma separação sólido/líquido e uma neutralização do ácido livre à pressão atmosférica. O ferro e o alumínio que permanecem em solução são precipitados por adição de calcário triturado (historicamente da lama de coral). O níquel e o cobalto são recuperados a partir da solução por

precipitação de sulfetos.

Um inconveniente desse processo é que a presença conjunta da limonita e de uma fração significativa de mineral saprolítico, que é fortemente básico devido à sua concentração elevada de magnésio, provoca um consumo
5 elevado de ácido.

Soluções derivadas desse processo foram propostas, visando tratar da melhor maneira possível os diferentes tipos de minerais lateríticos ou suas frações, consumindo o mínimo de ácido possível e/ou sem recorrer a autoclaves onerosas que não são muito confiáveis e que precisam ser usadas
10 quando se trabalha em pressão elevada.

Em particular, pode-se citar o documento US-A-3 793 432 que propõe lixiviar apenas a limonita com ácido sulfúrico a um pH inferior a 1,5 adicionando ao mesmo tempo agentes que provocam a precipitação do ferro em um precipitado de jarosita. Essa lixiviação ocorre à pressão atmosférica,
15 mas requer tempos de tratamento extremamente elevados (40 a 100 horas), para a obtenção de uma boa extração do níquel e de uma precipitação do ferro suficiente.

Em relação à sapronita sozinha, propôs-se no documento US-A-4 410 498 lixiviá-la com ácido sulfúrico à pressão atmosférica, adicionando ao
20 mesmo tempo um redutor que mantém o potencial redox do banho a 400 a 600 mV.

Nos documentos US-B1-6 261 527 e US-B2-6 680 035, foi proposto realizar primeiramente uma lixiviação intensa à pressão atmosférica de uma fração de limonita para dissolver o ferro e o níquel, e adicionar em
25 seguida um agente precipitador do ferro para realizar a precipitação da jarosita, e simultaneamente realizar a neutralização da polpa por meio de saprolita de modo a manter na fase líquida uma concentração de H_2SO_4 de 5 a 15 ou de 5 a 30 g/l na fase líquida. A solução final possui um teor de ferro inferior a 3 g/l ou

inferior a 10 g/l de acordo com a quantidade adicionada de agente que precipita o ferro.

Um meio de adicionar esse agente precipitador do ferro, no caso os íons de Na^+ , consiste em transformar a limonita e a saprolita em polpa com água do mar. Se isso constituir a única fonte de agente precipitador de ferro, só se tem acesso à parte superior da faixa de teores de ferro de menos de 10 g/l citada anteriormente.

Esse processo, conhecido como JAL (Jarosite Atmospheric Leaching), possui a vantagem de dar bons resultados em termos de composição da solução final de lixiviação e de não requerer aparelhagens muito onerosas e dificilmente confiáveis (autoclaves) para a realização de sua parte hidrometalúrgica. Entretanto, como os anteriores, ele requer uma extração mineira seletiva ou um tratamento prévio de separação das frações de limonita e de saprolita de um mineral laterítico. Ora, para certas jazidas, essa separação é difícil de realizar de modo eficaz, seja devido à pequena espessura das camadas de limonita e de saprolita, seja devido à geometria complicada de sua interface. Em certas jazidas, existem igualmente saprolitas muito ferríferas que não se sabe realmente separar das limonitas por meio de uma exploração mineira. Elas são superpostas a saprolitas pouco ferríferas e mais magnesianas. Finalmente, certas jazidas foram remobilizadas (por exemplo, por deslizamento em massa em direção a regiões baixas) e os diversos tipos de minerais misturados durante o deslocamento não podem mais ser separados eficazmente.

Quando é possível, e esse não é sempre o caso, essa separação é, portanto, difícil, e seu valor onera sensivelmente o preço de custo da extração mineira, da mineralogia e do tratamento hidrometalúrgico dos minerais de níquel e de cobalto em vista da recuperação desses metais.

A finalidade da presente invenção é propor um novo processo de

tratamento hidrometalúrgico de um mineral laterítico de níquel e de cobalto, cujo uso permite obter, em condições econômicas, satisfatórios concentrados intermediários ou produtos comerciais de níquel e cobalto que possuam um nível elevado de pureza, e seja a partir de uma grande variedade de minerais lateríticos.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Para esse fim, a presente invenção tem por objeto um processo de tratamento hidrometalúrgico de um mineral de níquel e de cobalto do tipo laterítico constituído por uma mistura de limonita e de saprolita, caracterizado pelo fato de que:

- a mistura de limonita e de saprolita é transformada em polpa em presença de um agente precipitador do ferro, para formar uma polpa inicial com um teor de sólidos compreendido entre 10 e 40% em peso, de preferência, entre 20 e 30%.
 - realiza-se uma lixiviação da polpa inicial de limonita e de saprolita com ácido sulfúrico, a uma temperatura compreendida entre 70°C e o ponto de ebulição da solução, de preferência, entre 90°C e a ebulição, à pressão atmosférica;
 - realiza-se opcionalmente uma neutralização da referida polpa, proveniente da lixiviação, de modo a obter um pH compreendido entre 2 e 3;
 - realiza-se uma separação de sólido-líquido na referida polpa, de preferência, por decantação e lavagem em contra-corrente ou filtração, de modo a obter um resíduo sólido que contém ferro e, principalmente, no estado de jarosita, e uma solução que contém íons de níquel e cobalto;
- A razão saprolita/limonita da mistura está, de preferência, compreendida entre 0,5 e 3.

O tempo de permanência da polpa durante a lixiviação com ácido sulfúrico está, de preferência, compreendido entre 1 e 24 horas, de preferência

entre 6 e 12 horas.

A quantidade de ácido sulfúrico adicionada durante a lixiviação da polpa é, de preferência, tal que a concentração de ácido sulfúrico na polpa depois do processo de lixiviação é de 10 to 50 g/l, de preferência a 20 a 40 g/l.

5 De acordo com uma variante da presente invenção, a razão saprolita/limonita da mistura permite a obtenção, após uma primeira etapa de sua lixiviação, de uma concentração de ácido sulfúrico de 25 a 50 g/l e, adicionalmente, realiza-se separadamente uma transformação da saprolita em polpa com uma taxa de matérias sólidas compreendida entre 10 a 40% em
10 peso, de preferência entre 20 e 30%. À referida polpa de saprolita é adicionada a polpa de saprolita e limonita, durante o processo de lixiviação, de modo a proceder a uma segunda etapa da referida lixiviação por um período de 5 e 8 h a uma temperatura compreendida entre 70°C e o ponto de ebulição da solução, de preferência entre 90 °C e a ebulição, e a concentração de ácido sulfúrico na
15 polpa após a segunda etapa da lixiviação está compreendida entre 10 e 50 g/l, de preferência entre 20 e 40 g/l, antes de proceder à referida neutralização opcional e à referida separação sólido-líquido.

O tempo de permanência da polpa inicial de limonita e saprolita durante a primeira etapa da lixiviação está de preferência compreendida entre
20 1 h e 8 h, de preferência entre 4 e 6 h.

A lixiviação é de preferência realizada na presença de um agente redutor, tal como SO₂, mantendo o potencial eletroquímico inferior ou igual a 1000 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão,

A lixiviação da polpa inicial de limonita e de saprolita é, de
25 preferência, realizada em presença de germes de jarosita.

A razão germes/minerais está de preferência compreendida entre 0 e 2, mais preferencialmente entre 0,2 e 0,6.

Os referidos germes são, de preferência, constituídos pela fração

sólida obtida durante uma separação sólido/líquido de uma parte da polpa proveniente da referida lixiviação, de preferência em um decantador.

A referida fração sólida proveniente da referido separação possui de preferência uma taxa de sólidos de pelo menos 30%.

5 Os referidos germes podem resultar da filtração da referida fração sólida proveniente da referida separação.

O agente precipitador do ferro é de preferência escolhido entre Na^+ , K^+ e NH_4^+ .

10 O agente precipitador do ferro é de preferência adicionado, pelo menos em parte, pelo uso de água do mar para transformar a referida mistura de limonita e sapronita em polpa e/ou para transformar a saprolita em polpa.

A presente invenção trata também de um processo de preparação de concentrados intermediários ou de produtos comerciais de níquel e/ou cobalto a partir de um mineral laterítico, caracterizado pelo fato de que:

15 - se procede a um tratamento hidrometalúrgico do referido mineral laterítico tal como exposto anteriormente;

- e se realiza na referida solução que contém os íons de níquel e cobalto operações de purificação e de recuperação do níquel e/ou do cobalto em forma de concentrados intermediários ou de produtos comerciais.

20 Como deve ter ficado claro, uma diferença essencial entre os processos da arte anterior descritos em US-B1-6 261 527 e US-B2-6 680 035 e o processo de acordo com a presente invenção é que, na presente invenção, não é preciso realizar previamente uma separação do mineral laterítico entre uma fração de limonita com um teor relativamente elevado de ferro e um teor
25 relativamente baixo de magnésio e uma fração de saprolita com um teor relativamente baixo de ferro e um teor relativamente elevado de magnésio. Uma polpa de um mineral laterítico que contém uma fração elevada de saprolita pode ser diretamente tratada por lixiviação atmosférica com ácido

sulfúrico, e portanto sem que seja necessário utilizar temperaturas e pressões elevadas durante a lixiviação. Assim, o preço de custo global do tratamento desse mineral pode ser sensivelmente reduzido, com um rendimento de recuperação do níquel que continua competitivo, e mesmo equivalente aos que foram obtidos por meio dos processos da arte anterior mencionados acima. Isso permite tratar em condições econômicas satisfatórias variedades de minerais lateríticos para os quais as operações de separação eficazes em limonita e saprolita seriam muito difíceis e/ou muito onerosas.

Se uma fonte de saprolita estiver também disponível, pode-se melhorar os desempenhos do processo, adicionando uma polpa de saprolita à polpa inicial durante sua lixiviação. O único reator adicional necessário à realização dessa variante é aquele no qual a saprolita é transformada em polpa, e é, portanto, de concepção muito simples. O aumento do custo do processo, ocasionado por essa variante, permanece, portanto, muito razoável, principalmente porque ela permite diminuir o tempo total da lixiviação. O tempo global de realização do processo pode, portanto, permanecer comparável com o de seu processo padrão.

De preferência, realiza-se a lixiviação da polpa inicial de limonita e saprolita em presença de germes que contêm jarosita. Esses germes são, de preferência, obtidos durante a própria realização do processo, por exemplo, por meio de uma separação sólido/líquido efetuada na porção da polpa que resulta da lixiviação.

A realização dos processos de transformação em polpa com água do mar permite introduzir, a preço baixo, um agente precipitador de ferro, no caso dos íons Na^+ . Graças a esse agente, o ferro presente na solução após o ataque dos minerais pelo ácido sulfúrico vai precipitar na jarosita. A quantidade de íons Na^+ introduzida pela água do mar nas condições prescritas para as transformações em polpa é suficiente para obter uma precipitação de ferro que

deixa na solução final uma quantidade de ferro dissolvido que será mais geralmente considerada como pelo menos aceitável. Caso se deseje obter uma solução final que contenha muito pouco ferro, pode-se especificamente adicionar às polpas um ou mais agentes precipitadores de ferro (compostos que contêm íons Na^+ , K^+ e NH_4^+ , etc.) ou realizar as transformações em polpa com água doce aditivada com um ou mais desses agentes em uma quantidade adequada. Uma neutralização da polpa que resulta da lixiviação, de modo a obter um pH de 2 a 3, é também favorável à obtenção de um teor muito baixo de ferro na solução final.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A presente invenção será mais entendida com a leitura da descrição que será dada em relação às seguintes figuras anexas:

- a Fig. 1 é um diagrama que mostra uma primeira versão do processo de acordo com a presente invenção;

- a Fig. 2 é um diagrama que mostra uma segunda versão do processo de acordo com a presente invenção;

- a Fig. 3 mostra a evolução do teor de ferro da fração líquida da polpa durante três testes de lixiviação; e

- a Fig. 4 mostra a evolução do teor de H_2SO_4 livre da fração livre da polpa durante esses mesmos testes.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Deve ficar claro que no texto abaixo as definições a seguir devem ser aplicadas a termos cujo significado exato não é sempre homogêneo na literatura técnica.

- limonita: fração de mineral que contém 50 a 70% de Fe_2O_3 e no máximo 5% MgO ;

- saprolita: fração de mineral que contém de 7 a 27% de Fe_2O_3 e no mínimo 10% de MgO .

A versão básica do processo de acordo com a presente invenção, que será designada no texto a seguir como “versão 1”, está esquematizada na figura 1.

Em uma primeira etapa, realiza-se uma transformação em polpa de uma mistura 2 de limonita e de saprolita com água do mar 3. Essa mistura 2 de limonita e de saprolita é otimamente um mineral de níquel laterítico da qual as frações que contêm teores elevados e baixos de magnésio não foram separadas. A razão saprolita/limonita está de preferência compreendida entre 0,5 e 3. Essa transformação em polpa permite obter um teor de sólidos compreendido entre 10 e 40% em peso, de preferência entre 20 e 30%.

Em uma segunda etapa 4, realiza-se uma lixiviação com ácido sulfúrico 5 da polpa obtida na primeira etapa 1. Esse processo de lixiviação 4 é efetuado à pressão atmosférica e a uma temperatura compreendida entre 70°C e o ponto de ebulição da solução, de preferência entre 90°C e o ponto de ebulição, e uma temperatura elevada favorece a dissolução dos elementos que vão ser lixiviados. Ela não utiliza, portanto, necessariamente aparelhos complexos onerosos e de confiabilidade incerta para sua realização, tais como autoclaves utilizadas habitualmente para as lixiviações em alta temperatura e sob pressão, exigidas por certos outros processos de tratamento de minerais de níquel. O tempo de permanência da polpa durante a lixiviação 4 está geralmente compreendido entre 1h e 24h, de preferência entre 6 e 12h. Ele deve ser otimizado em função dos diversos parâmetros técnicos e econômicos do processo, para conciliar uma dissolução do níquel tão completa quanto possível e um tempo de tratamento não muito elevado. A quantidade de ácido sulfúrico adicionada é de preferência a que é necessária para que, no final da operação, a concentração de ácido sulfúrico seja de 10 a 50 g/l, de preferência de 20 a 40 g/l de modo a obter um bom compromisso entre um rendimento da lixiviação do níquel elevado e um teor de ferro solúvel baixo na solução de

lixiviação. Além disso, como é conhecido em outros processos, pode-se impor à solução um potencial eletroquímico inferior ou igual a 1000 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão. De fato, nos minerais lateríticos, uma fração preponderante de cobalto está incluída em compostos oxidados do manganês. do tipo asbolano, e o cobalto é liberado quando o manganês é solubilizado por redução da valência IV à valência II. Mas, caso não se deseje em particular otimizar a lixiviação do cobalto, essa imposição de um potencial eletroquímico não é necessária. Essa imposição é obtida por adição de um agente redutor, por exemplo por uma insuflação de SO₂. Obtém-se a precipitação de uma fração sólida que contém jarosita, que contém por sua vez a maior parte do ferro inicialmente presente na mistura 2, ferro esse que é indesejável em teor elevado na solução final na qual serão realizadas as operações de recuperação do níquel e/ou do cobalto.

De preferência, mas não obrigatoriamente (por isso esse processo está representado com linhas pontilhadas na Figura 1), a lixiviação 4 é efetuada após uma adição à polpa de um germe de resíduo de ataque que contém jarosita, a fim de favorecer uma iniciação rápida da precipitação da jarosita na fração sólida. A razão em peso germe/mineral é de preferência de 0 a 2, mais preferencialmente de 0,2 a 0,6, para obter o efeito desejado em boas condições econômicas. Essa razão é um parâmetro que pode ser modificado para otimizar finamente o processo da presente invenção, em função da composição precisa do mineral de partida. Um meio privilegiado de obter esse germe consiste, como esquematizado na figura 1, em realizar uma separação sólido/líquido 6 em uma fração da polpa proveniente da lixiviação 4, de preferência em um decantador, e em reenviar o excedente para o reator de lixiviação. Esse excedente, de preferência, possui um teor de sólido de pelo menos 30% em peso, e é também interessante que o espessamento seja tão elevado quando possível para limitar a reciclagem de líquido para a lixiviação.

Uma filtração da polpa do excedente permitiria obter um teor de sólido muito elevado.

Em seguida, a polpa proveniente da lixiviação 4, eventualmente aditivada pelo líquido excedente da separação 6, é submetida opcionalmente a uma etapa de neutralização 7 por meio de um agente neutralizante tal como calcário finamente triturado, para levar seu pH final entre 2 e 3, de preferência a aproximadamente 2,5, de modo a minimizar o teor de ferro solúvel e evitar uma co-precipitação de uma parte do cobalto e do níquel.

E por fim, a polpa é submetida a uma separação sólido-líquido 8, de preferência por decantação e lavagem em contra-corrente ou por filtração. Obtém-se assim um resíduo 9 sensivelmente isento de cobalto e níquel solúveis e que contém em particular o essencial do ferro inicialmente presente no mineral de partida, e uma solução que contém os íons níquel e cobalto solubilizados e cujo teor de ferro, caso não se proceda a uma neutralização 7 opcional, é tipicamente de 4 a 30 g/l aproximadamente, de preferência de 4 a 15 g/l. A neutralização 7 pode permitir abaixar esse teor de ferro para menos de 1 g/l.

Pode-se então aplicar a essa solução os processos clássicos de recuperação 10 do níquel e/ou do cobalto, a fim de obter isoladamente pelo menos um desses elementos em forma de concentrado intermediário ou de um produto comercial de tipo habitual. Os processos por via sulfato são particularmente indicados. Como eles são clássicos e as etapas anteriores do processo de acordo com a presente invenção não interferem de modo particular com eles, não é necessário descrevê-los mais detalhadamente aqui.

A figura 2 esquematiza uma variante do processo de acordo com a presente invenção que será designada a seguir no presente texto pelo termo "versão 2". Ela se diferencia da versão 1 essencialmente pelo fato que a lixiviação é efetuada em duas etapas, e a segunda etapa é iniciada por uma adição de polpa de saprolita durante a lixiviação da polpa inicial.

A primeira etapa 1 de transformação em polpa de uma mistura de limonita e saprolita com água do mar 3 é efetuada, como na versão 1, obtendo um teor de matérias sólidas na polpa de 10 a 40%, de preferência 20 a 30%.

5 O critério para a determinação da razão saprolita/limonita é, todavia, diferente: aqui se impõe uma razão tal que permite no fim da primeira etapa de lixiviação 4 a presença de uma concentração de ácido sulfúrico relativamente elevada, de 25 a 50 g/l, fornecendo os rendimentos de lixiviação do níquel e do cobalto.

10 Procede-se em seguida a uma lixiviação em duas etapas 4, 11. A primeira etapa 4 é comparável com a lixiviação 4 em uma só etapa da versão 1, pelo fato de que ela é também efetuada à pressão atmosférica e a uma temperatura compreendida entre 70°C e o ponto de ebulição da solução, de preferência entre 90°C e a ebulição, impondo um potencial inferior ou igual a 1000 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão, quando se deseja
15 otimizar a lixiviação do cobalto.

A quantidade de ácido sulfúrico 5 adicionada é, desta vez, tal que após a segunda etapa 11 da lixiviação que será descrita mais adiante, a concentração de ácido sulfúrico seja de 10 a 50 g/l, de preferência 20 a 40 g/l.

20 Essa primeira etapa 4 da lixiviação dura geralmente de 1 a 8h, de preferência 4 a 6 horas.

Paralelamente a execução da transformação em polpa 1 da mistura limonita/saprolita e da primeira etapa 4 da lixiviação, realiza-se a transformação em polpa 12 de uma fração de saprolita 13 com água do mar 14, de modo a obter um teor de matérias sólidas na polpa de 10 a 40%, de
25 preferência 20 a 30%.

Em seguida, quando a primeira etapa 4 da lixiviação progredir ao ponto em que o teor de ácido sulfúrico da polpa atinja 25 a 50 g/l, procede-se à adição, na polpa lixiviada, da polpa de saprolita resultante da transformação em

polpa 12, sem que uma adição adicional de ácido sulfúrico seja necessária nesse estágio, salvo para corrigir um eventual desvio acidental do processo. Uma segunda etapa 11 de lixiviação se inicia então, sempre executada e a uma temperatura compreendida entre 70°C e o ponto de ebulição da solução, de preferência entre 90°C e a ebulição. Essa etapa 11 dura 5 a 8 horas. Ela permite obter uma polpa lixiviada final, cuja fração sólida contém jarosita que contém a maior parte do ferro inicialmente presente na mistura limonita/saprolita inicial e a saprolita adicionada 13.

Em seguida, essa polpa é submetida às mesmas operações de neutralização 7 opcional, de separação sólido/líquido 8 e de recuperação do níquel e/ou do cobalto 9 do que na versão 1.

Da mesma forma que na versão 1, de preferência, realiza-se a lixiviação 4, 11 em presença de um germe que contém jarosita. Ele é adicionada à polpa previamente à primeira etapa 4 de lixiviação, e mais uma vez com uma razão em peso germe/mineral preferencial de 0 a 2, mais preferencialmente 0,2 a 0,6. Vantajosamente, esse germe é obtido por uma separação sólido/líquido 6 efetuada em uma fração a polpa proveniente da segunda etapa 11 da lixiviação. Nesse caso também, o excedente que resulta dessa separação de fase 6 possui de preferência um teor de sólidos de pelo menos 30%, e é ele (ou a polpa que resulta de sua filtração) que enviado para o reator de lixiviação.

O excedente líquido que resulta dessa separação 6 é adicionado novamente à polpa proveniente da segunda etapa 11 da lixiviação, em vista quer da neutralização 7, se ela é realizada, quer diretamente da separação sólido/líquido 8.

A versão 2 permite, em relação à versão 1, aumentar os rendimentos de lixiviação do níquel e do cobalto. Essa é também a finalidade da adição dos germes que contém jarosita à polpa inicial de limonita e saprolita, antes do início de sua lixiviação 4. Essa adição permite acelerar a

cinética de precipitação da jarosita, e reduzir a quantidade de ácido sulfúrico necessário para a obtenção dos rendimentos de lixiviação desejados, para um teor de ferro da solução final dada. De fato, a precipitação da jarosita provoca a liberação de uma quantidade de ácido que fica assim disponível para dissolver
5 ainda mais o níquel e o cobalto.

Os procedimentos de testes de laboratório e seus resultados serão agora descritos em relação a diversas variantes do processo de acordo com a presente invenção.

Em uma primeira série de testes (numerados de 1 a 5), foram
10 testadas as versões 1 e 2 do processo de acordo com a presente invenção, mas sem introdução deliberada dos germes que contêm jarosita durante o processo de lixiviação.

Os testes foram realizados com minerais típicos provenientes da Nova Caledônia e cujas características principais estão indicadas na tabela 1.

15 Suas principais condições operatórias estão resumidas na tabela 2.

TABELA 1

COMPOSIÇÃO DOS MINERAIS DOS TESTES

mineral	% Ni	% Co	% Fe	% Mg	% Si	% Al	% Mn	% Cr
limonita	1,29	0,29	41,9	2,34	3,8	2,51	1,63	2,12
saprolita	1,68	0,03	11,4	15,3	20,3	0,27	0,19	0,48

TABELA 2

CONDIÇÕES OPERATÓRIAS DA PRIMEIRA SÉRIE DE ENSAIOS

Teste	Processo	Razão aproximada de limonita/ saprolita	H ₂ SO ₄ (g/g de mineral seco)
1	versão 1	1:1	0,77
2	versão 1	1:1	0,80
3	versão 1	1:1	0,87
4	versão 1	1:2	0,89
5	versão 2	1:2	0,83

No teste 5, a acidez é considerada em relação à quantidade total de mineral adicionada nas duas etapas do processo de lixiviação. Deve-se consultar a descrição detalhada do teste para ter mais informações.

TESTE NO. 1

VERSÃO 1 – LIXIVIAÇÃO DE LIMONITA E SAPROLITA À RAZÃO DE 1:1

5

Uma mistura de 269 g de limonita seca e 281 g de saprolita seca foi adicionada a 1620 ml de água do mar contendo 11 g/l Na reator de 2 litros de invólucro duplo termostaticamente controlado dotado de um sistema de refluxo. 443 g de ácido sulfúrico 96% foram lentamente adicionados à mistura de minerais na forma de uma polpa, ou seja, 0,77 g de H₂SO₄/g minerais secos. O reator foi dotado de um sistema para desgaseificar o dióxido de enxofre e de um sistema para medir o potencial redox usando um Ag/AgCl eletrodo. Ele foi posto em rotação a 318 rpm a fim de agitar a polpa.

10

O meio reacional foi levado a uma temperatura entre 95°C e o ponto de ebulição durante todo o tempo de teste. Após 30 minutos de reação, o potencial da polpa foi verificado a aproximadamente 650 mV Ag/AgCl no máximo pela adição de SO₂ durante aproximadamente 5 horas. A evolução do potencial é a seguinte:

15

Tempo	0 h	0,3 h	0,6 h	5,8 h	24 h
Potencial (Ag/AgCl)	1016 mV	977 mV	650 mV	570 mV	523 mV

20

Uma amostra colhida a 5,8 h mostra que o lixiviado contém 3,8 g/l Ni, 0,51 g/l Co e 34 g/l Fe, ou seja, rendimentos de lixiviação de aproximadamente 70% para Ni, 92% Co e uma precipitação de 28% para Fe.

25

Após o teste, a mistura reacional, que é composta de 1930 ml de polpa, foi então filtrada; 1300 ml de filtrado foram recuperados com 4,7 g/l Ni e 0,51 g/l Co, 7,7 g/l Fe e 39 g/l H₂SO₄. O bolo filtrado foi lavado sobre um filtro e secado a peso constante. Recuperam-se 551 g de resíduo seco, ou seja, 1,00 g de resíduo seco/g mineral seco.

Os rendimentos de lixiviação são: 86.6% para Ni, 92.4% para Co e 8% para Fe.

TESTE NO. 2

VERSÃO 1 – LIXIVIAÇÃO DE LIMONITA E SAPROLITA À RAZÃO DE 1:1

5 Uma mistura de 333 g de limonita seca e 333 g de saprolita seca foi adicionada a 2000 ml de água do mar contendo 11 g/l Na no mesmo reator que anteriormente e nas mesmas condições. 557 g de ácido sulfúrico 96% são adicionados lentamente à mistura de mineral na forma de uma polpa, ou seja, 0,80 g H₂SO₄/g de mineral seco.

10 O meio reacional foi levado a uma temperatura entre 95°C e o ponto de ebulição durante todo o tempo de teste. Após 15 minutos, o potencial da polpa foi verificado a aproximadamente 650 mV Ag/AgCl no máximo pela adição de SO₂ durante aproximadamente 5 horas. A evolução do potencial foi a seguinte:

Tempo	0 h	0.5 h	1 h	2 h	8 h	16 h	28 h
Potencial	1000	830 mV	704 mV	589 mV	579	601	528
(Ag/AgCl)	mV				mV	mV	mV

15 A mistura reacional final, que é composta de 1300 ml polpa, foi filtrada; 940 ml de filtrado foram recuperados com 4,8 g/l Ni e 0,55 g/l Co, 27,4 g/l Fe e 25 g/l H₂SO₄. O bolo filtrado foi lavado sobre um filtro e secado a peso constante. 356 g de resíduo seco foram recuperados.

20 Os rendimentos de lixiviação são: 87,3% para Ni, 95,3% para Co e 26% para Fe.

TESTE NO. 3

VERSÃO 1 – LIXIVIAÇÃO DE LIMONITA E SAPROLITA À RAZÃO DE 1:1

25 Uma mistura de 269 g de limonita seca e 281 g de saprolita seca foi adicionada a 1620 ml de água do mar contendo 11 g/l Na no mesmo reator que anteriormente e nas mesmas condições. 500 g de ácido sulfúrico 96%

foram adicionados lentamente à mistura de mineral na forma de polpa, ou seja, 0.87 g H₂SO₄/g de mineral seco.

O meio reacional foi levado a uma temperatura entre 95 °C e o ponto de ebulição durante todo o tempo de teste. Após 15 minutos de reação, o potencial da polpa foi verificado a aproximadamente 650 mV Ag/AgCl no máximo pela adição de SO₂ durante aproximadamente 5 horas. A evolução do potencial foi a seguinte:

Tempo	0,8 h	4,5 h	23,3 h
Potencial (Ag/AgCl)	645 mV	543 mV	528 mV

A mistura reacional final, que é composta de 1920 ml polpa, foi então filtrada; 1355 ml de filtrado foram recuperados com 4,6 g/l Ni e 0,46 g/l Co, 21,4 g/l Fe e 36 g/l H₂SO₄. O bolo filtrado foi lavado sobre um filtro e secado a peso constante. Foram recuperados 475 g de resíduo seco, ou seja, 0.86 g de resíduo seco/g mineral seco.

Os rendimentos de lixiviação são: 93,6% para Ni, 96,7% para Co e 24% para Fe.

15

TESTE NO. 4

VERSÃO 1 – LIXIVIAÇÃO DE LIMONITA E SAPROLITA À RAZÃO DE 1:2

Uma mistura de 135 g de laterita seca e 270 g de saprolita seca foi adicionada a 1215 ml de água do mar contendo 11 g/l Na no mesmo reator que anteriormente e nas mesmas condições. 375 g de ácido sulfúrico 96% foram adicionados lentamente à mistura de mineral na forma de uma polpa, ou seja, 0,89 g H₂SO₄/g de mineral seco.

O meio reacional foi levado a uma temperatura entre 95 °C e o ponto de ebulição durante todo o tempo de teste. Após 15 minutos de reação, o potencial da polpa foi verificado a aproximadamente 650 mV Ag/AgCl no máximo pela adição de SO₂ durante aproximadamente 5 horas. A evolução do potencial foi a seguinte:

25

Tempo	0 h	1,5 h	17,8 h
Potencial (Ag/AgCl)	943 mV	586 mV	575 mV

A mistura reacional, que é composta de 1500 ml polpa, foi filtrada; 1080 ml de filtrado foram recuperados com 4,3 g/l Ni e 0,33 g/l Fe e 30 g/l H₂SO₄. O bolo filtrado foi lavado sobre um filtro e secado a peso constante. 288 g de resíduo seco, ou seja, 0,71 g de resíduo seco/g de mineral seco foram recuperados.

Os rendimentos de lixiviação são: 89,0% para Ni, 93,9% para Co e 34% para Fe.

TESTE NO. 5

Versão 2 – LIXIVIAÇÃO DE LIMONITA E SAPROLITA À RAZÃO DE 1:2

10

PRIMEIRA ETAPA:

Uma mistura de 141 g de laterita seca e 139 g de saprolita seca foi adicionada a 810 ml de água do mar contendo 11 g/l Na no mesmo reator que anteriormente e nas mesmas condições. 363 g de ácido sulfúrico 96% são adicionados lentamente à mistura de mineral na forma de uma polpa, ou seja, 1,24 g H₂SO₄/g mineral seco em relação à quantidade de minerais inicial.

15

O meio reacional foi levado a uma temperatura entre 95°C e o ponto de ebulição durante todo o tempo de teste. Após 15 minutos de reação, o potencial da polpa foi verificado a aproximadamente 650 mV Ag/AgCl no máximo pela adição de SO₂ durante aproximadamente 5 horas. A evolução do potencial foi a seguinte:

20

Tempo	0 h	0,5 h	0,7 h	0,9 h	1,5 h	5,7 h
Potencial (Ag/AgCl)	1026 mV	1090 mV	880 mV	792 mV	623 mV	629 mV

A duração da primeira etapa foi de 5,7 horas.

A mistura reacional, que é composta de 1092 ml de polpa, foi:

- seja filtrada; 900 ml de filtrado foram recuperados com 4,2 g/l Ni

e 0.43 g/l Co, 71 g/l Fe e 30 g/l H₂SO₄. O bolo filtrado foi lavado sobre um filtro e secado a peso constante. 86 g de resíduo seco, ou seja, 0,31 g de resíduo seco/g mineral seco foi recuperado. Os resultados da primeira etapa foram então avaliados. Os rendimentos de lixiviação são: 97,7% para Ni, 97,9% para
5 Co e 94% para Fe.

- sejam usados em uma segunda etapa.

SEGUNDA ETAPA:

A t = 5,7 h, a mistura reacional foi neutralizada pela adição de 139 g de sapolita seca transformada em polpa em 405 ml de água do mar. O
10 aquecimento do meio foi mantido até o fim do teste a t = 23,8 h. Não houve adição de nenhuma quantidade suplementar de ácido o que significa que levando em conta a quantidade total de minerais, adicionada nas duas etapas, a quantidade de ácido introduzida no início do teste foi de 0,83/g de minerais secos.

15 O potencial redox final foi de 574 mV Ag/AgCl.

A mistura reacional, que é composta de 1590 ml polpa, foi filtrada; 1080 ml de filtrado foram recuperados com 5,7 g/l Ni, 0,40 g/l Co, 4,9 g/l Fe e 25 g/l H₂SO₄. O bolo filtrado foi lavado sobre um filtro e secado a peso constante. 400 g de resíduo seco, ou seja, 0,95 g de resíduo seco/g mineral
20 seco foram recuperados.

Os rendimentos de lixiviação são: 93,8% para Ni, 95,5% para Co e 8% para Fe.

Se for feita um acompanhamento da evolução das diversas reações que ocorrem durante a lixiviação do teste n° 2, chega-se às seguintes
25 conclusões em relação ao curso de uma lixiviação.

O magnésio é lixiviado com muito rapidez (90% são lixiviados na primeira hora), e consome uma porção significativa (40%) do ácido introduzido no início. A quantidade lixiviada aumenta pouco em seguida (rendimento final

95%).

O ferro é lixiviado rapidamente, mas atinge um rendimento de lixiviação máximo de 48% após 3 horas, ou seja, um consumo do ácido introduzido de 33%. Esses rendimentos diminuem, em seguida, devido à precipitação do ferro na jarosita, até um valor final de 26%, que é atingido após aproximadamente 15 horas. A curva que mostra a evolução do teor de ferro da solução pode ser vista na Fig. 3.

73% do níquel são lixiviados em 1 hora, e em seguida a lixiviação prossegue lentamente para atingir o rendimento final de 87% após 16 horas.

O cobalto é lixiviado com extrema rapidez (90% em 1 hora) após a adição SO_2 . O rendimento máximo de 95% é obtido após aproximadamente 10 horas.

O teor de H_2SO_4 após 1 h é de 35 g/l e diminui para 17 g/l após 3 horas. Em seguida, a acidez aumenta continuamente no decorrer da precipitação de jarosita. Isso libera ácido que se torna disponível para prosseguir o ataque do mineral, o que se traduz pela lixiviação contínua do níquel. O valor máximo do teor de H_2SO_4 é 28 g/l que é obtido após aproximadamente 15 horas. Ele retorna progressivamente até 25 g/l após 28 horas. A curva pode ser vista na Fig. 4.

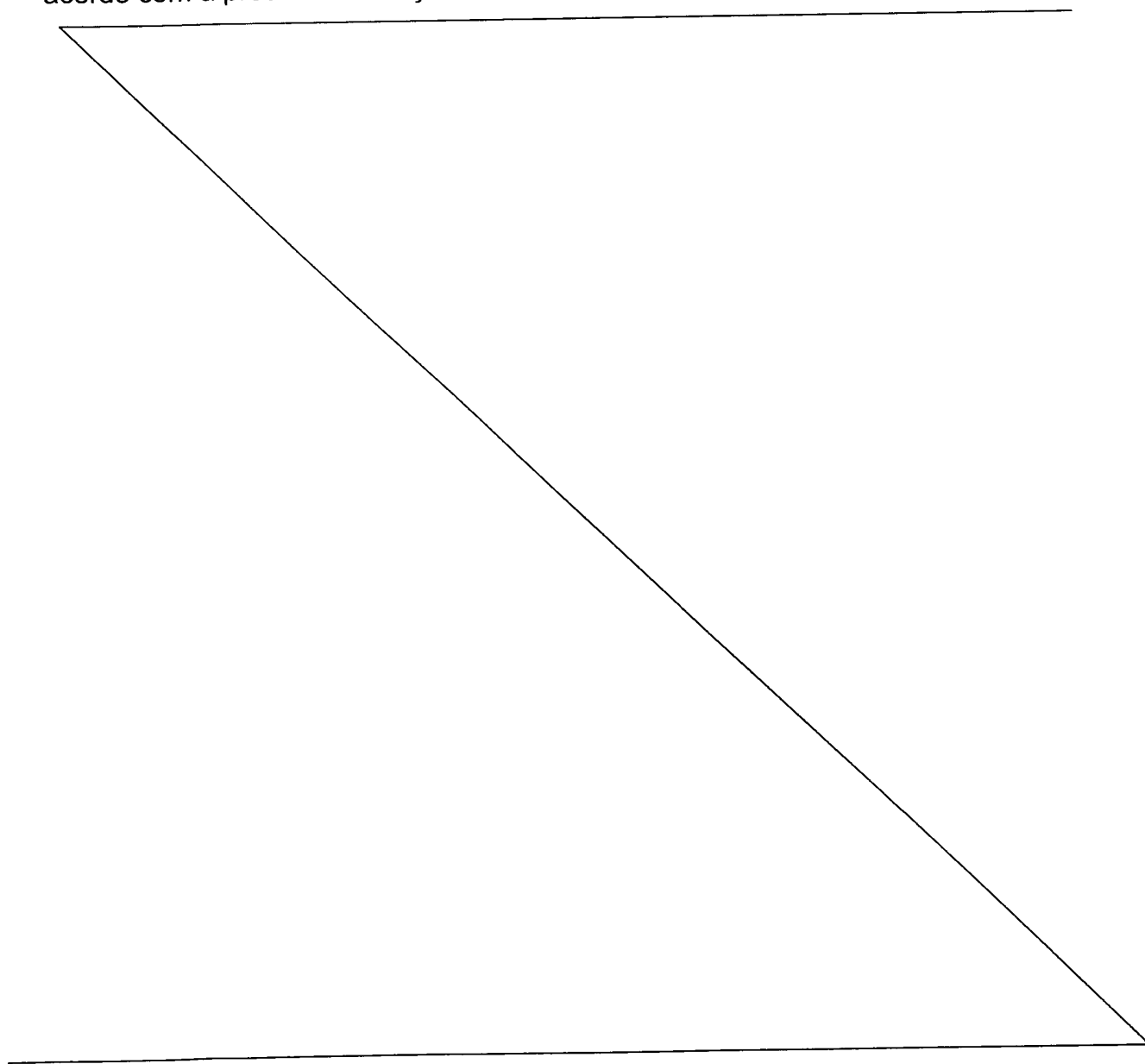
TESTES DE REFERÊNCIA 1 E 2

Foram também realizados testes de referência usando o processo denominado JAL (Jarosite Atmospheric Leaching) que é objeto dos documentos US-B1-6 261 527 e US-B2-6 680 035.

De acordo com esse processo, em uma primeira etapa, realiza-se uma lixiviação da limonita sozinha, transformada em polpa com água do mar, à pressão atmosférica, controlando o potencial por adição de um redutor; em seguida, em uma segunda etapa, realiza-se uma neutralização da polpa pela saprolita sozinha.

Nesses testes de referência, adicionou-se 0,80 g de H_2SO_4 por g de mineral (total de limonita + saprolita) e foi usada a razão limonita/saprolita de 1:1. Desses pontos de vista, foram usadas condições que são comparáveis com as utilizadas nos testes 1 e 2 de acordo com a presente invenção. O teste de referência 1 foi realizado durante 13,3 horas passo que o teste de referência 2 foi realizado durante 24 horas.

Os resultados dos testes de referência 1 e 2 e dos testes 1 a 5 de acordo com a presente invenção estão resumidos na tabela 3.



Nº do Teste	Processo testado	Número de etapas no processo de lixiviação	Proporção Limonita/saprolita	Etapas	Minerais tratados (em unidades de peso)		Equivalente de ácido/minerais	Tempo de permanência de cada etapa e tempo de permanência total do teste	Temperatura (°C)	Rendimentos globais			
					Limonita	saprolita				Rdt Ni *	Rdt Co	Acidez final	Fe Residual
Ref 1	JAL	2	1 : 1	No.1	1		1,60 g/g	5,3 h	100°C	99,5%	99,3%	66 g/l	120 g/l
						1	=0,80 g/g	+8h= 13,3h	100°C	91,7%	96,9%	28 g/l	7,5 g/l
Ref 2	JAL	2	1 : 1	No.1	1		1,60 g/g	5,8 h	100°C	99,5%	99,0%	68 g/l	143 g/l
						1	=0,80 g/g	+18,2h=24h	100°C	93,1%	92,7%	34 g/l	5,4 g/l
No.1	Invenção versão 1	1	1 : 1	-	1	1	0,77 g/g	24 h	100°C	86,6%	92,4%	39 g/l	7,7 g/l

Nº do Teste	Processo testado	Número de etapas no processo de lixiviação	Proporção Limonita/saprolita	Etapas	Minerais tratados (em unidades de peso)		Equivalente de ácido/minerais	Tempo de permanência de cada etapa e tempo de permanência total do teste	Temperatura (°C)	Rendimentos globais			
					Limonita	saprolita				Rdt Ni *	Rdt Co	Acidez final	Fe Residual
No.2	Invenção, versão 1	1	1 : 1	-	1	1	0,80 g/g total	28 h	100°C	87,3%	95,3%	25 g/l	27,4 g/l
No.3	Invenção, versão 1	1	1 : 1	-	1	1	0,87 g/g total	23,3 h	100°C	93,6%	96,7%	36 g/l	21,4 g/l
No.4	Invenção, versão 1	1	1 : 2	-	1	2	0,89 g/g total	17,8 h	100°C	89,0%	93,9%	30 g/l	23,6 g/l

Nº do Teste	Processo testado	Número de etapas no processo de lixiviação	Proporção Limonita/saprolita	Etapas	Minerais tratados (em unidades de peso)		Equivalente de ácido/minerais	Tempo de permanência de cada etapa e tempo de permanência total do teste	Temperatura (°C)	Rendimentos globais			
					Limonita	saprolita				Rdt Ni *	Rdt Co	Acidez final	Fe Residual
No.5	Invenção, versão 2	2	1 : 2	No.1	1	1	1,25 g/g	5,7 h	100°C	97,7%	97,9%	30 g/l	71 g/l
				No.2		1	=0,83 g/g	+18,1h=23,8h	100°C	93,8%	95,5%	25 g/l	4,9 g/l
							total						

TABELA 3**RESULTADOS DOS TESTES 1 A 5 E DOS TESTES DE REFERÊNCIA 1 E 2**

* Para os testes Ref 1, Ref 2 e nº 5, o rendimento Ni indicado na etapa nº 2 é o rendimento global do teste, calculado sobre a totalidade os 5 minerais introduzidos durante as duas etapas

Em todos os casos, a lixiviação do cobalto atinge bons rendimentos aproximadamente de 92 – 98%. O processo de acordo com a presente invenção dá resultados muito comparáveis aos do processo JAL de referência. Isso se explica pelo fato de que a lixiviação do cobalto depende 10 extremamente da introdução de um redutor do manganês, ao qual o cobalto está associado. É o SO₂ que desempenha aqui esse papel, tanto nos testes de referência quanto nos testes de acordo com a presente invenção.

No que se refere à lixiviação do níquel, os rendimentos são bastante comparáveis (aproximadamente 90% para todos os testes). A versão 15 1 do processo de acordo com a presente invenção quando a razão limonita/saprolita é de 1 : 1, proporciona um rendimento de aproximadamente 87% com uma acidez de aproximadamente 0,80 g/g e confere portanto um resultado um pouco inferior aos dos testes de referência, mas com acidez igual. Com uma acidez mais elevada, de aproximadamente 0,90 g/g, obtém-se um 20 rendimento comparável ao das referências. Se a razão limonita/saprolita for aumentada para 1 : 2 com acidez igual, o rendimento obtido com a lixiviação do níquel diminui ligeiramente no caso da versão 2 do processo de acordo com a presente invenção.

Entretanto, se for aplicada a versão 2 do processo de acordo com 25 a presente invenção com uma razão limonita/saprolita de 1 : 2, mesmo com uma acidez de apenas 0,80 g/g aproximadamente, obtém-se um rendimento de lixiviação do níquel muito elevado, de aproximadamente 94%.

A presente invenção permite, portanto, em suas versões 1 e,

principalmente 2, obter resultados de lixiviação do níquel pouco degradados ou perfeitamente comparáveis com os obtidos pelo processo JAL clássico, com composição dos minerais tratados e quantidade de ácido consumida equivalentes.

5 De modo notável, esses resultados são obtidos sem que uma separação prévia da limonita e da saprolita seja necessária para realizar a primeira ou única etapa de lixiviação. Isso constitui uma vantagem econômica importante em relação ao processo JAL em geral para as jazidas lateríticas que possuem uma proporção considerável de saprolita, e em particular para
10 aquelas em que a extração mineira seletiva ou a separação por metalurgia das frações de limonita e de saprolita é impossível ou muito onerosa.

No que se refere à presença de ferro residual na solução, os resultados obtidos com o processo de acordo com a presente invenção nos testes 1 a 5 parecem relativamente inconsistentes à primeira vista. O teor de
15 ferro tende a aumentar com a quantidade de ácido introduzida (entre 5 e 8 g/l Fe para 0,77 a 0,83 g/g de H_2SO_4 introduzidos, entre 21 e 24 g/l Fe para 0,87 a 0,89 g/g de H_2SO_4 introduzidos), mas observa-se que no teste 2 (0,80 g/g de H_2SO_4) resultou em um teor de Fe bastante elevado de 27,4g/l apesar de uma quantidade de H_2SO_4 de apenas 0,80 g/g.

20 Uma explicação para essa constatação é que a cinética de precipitação da jarosita é extremamente dependente da presença ou não de germes que contêm jarosita do início da lixiviação. Ora, acontece que o reator havia sido cuidadosamente limpo antes do início do teste 2. Esses germes de jarosita estavam, portanto, completamente ausentes do meio inicial, ao passo
25 que não foi provavelmente o caso durante os outros testes de acordo com a presente invenção, de acordo com o que ocorria na maior parte das vezes na prática industrial.

Com base nessa constatação, foram efetuados portanto novos

testes para estudar a influência de uma adição deliberada de germes de jarosita na polpa antes da lixiviação.

Esses ensaios foram feitos em relação à versão 1 de acordo com a presente invenção, em que a lixiviação é efetuada em uma só etapa. Mas seus resultados podem ser aplicados à versão 2 que comporta uma lixiviação em duas etapas, com uma adição intermediária de saprolita;

Foram realizados dois ensaios numerados 6 e 7, em condições comparáveis com as do ensaio 2 acima do ponto de vista da versão do processo empregado (versão 1), da razão limonita/saprolita (1:1) e da quantidade de H_2SO_4 adicionada (aproximadamente 0,80 g por g de mineral seco). Diferentemente do teste 2, antes do início da lixiviação, germes de resíduo de jarosita foram adicionados à polpa, a uma razão germes /mineral seco de 1:6 (teste 6) ou 1:2 (teste 7). A velocidade de rotação do reator foi também aumentada a fim de favorecer a dispersão dos germes. As condições dos ensaios 2 (a título recapitulativo), 6 e 7, estão resumidas na Tabela 4.

TABELA 4

CONDIÇÕES OPERATÓRIAS DA SEGUNDA SÉRIE DE TESTES

Teste	Processo	Razão aproximada limonita/saprolita	H_2SO_4 adicionado (g/g de mineral seco)	Germes/mineral seco	Agitação rpm
2	Versão 1	1 : 1	0,80	0	318
6	—	1 : 1	0,84	1 / 6 (0,17)	538
7	—	1 : 1	0,80	1 / 2 (0,50)	515

TESTE NO. 6

VERSÃO 1 – LIXIVIAÇÃO DE LIMONITA E SAPROLITA À RAZÃO DE 1:1 COM 0,17 G

GERMES /G MINERAIS

Uma mistura de 260 g de limonita seca, 258 g de saprolita seca e 88 g de germes de resíduo de jarosita foi adicionada a 1580 ml de água do mar contendo 11 g/l Na no mesmo reator que anteriormente. 450 g de ácido sulfúrico 96% são adicionados lentamente à mistura de mineral na forma de uma polpa, ou seja, 0,84 g H₂SO₄/g de mineral seco. O reator foi dotado de um sistema para desgaseificar o dióxido de enxofre e de um sistema para medir o potencial redox e foi posto em rotação a 538 rpm.

O meio reacional foi levado a uma temperatura entre 95 °C e o ponto de ebulição durante todo o tempo de teste. Após 15 minutos, o potencial da polpa foi verificado a aproximadamente 650 mV Ag/AgCl no máximo pela adição de SO₂ durante aproximadamente 5 horas. A evolução do potencial foi a seguinte:

Tempo	0 h	0,5 h	1,0 h	2,0 h	4,0 h	7,9 h	24,4 h
Potencial (Ag/AgCl)	936 mV	757 mV	691 mV	628 mV	622 mV	621 mV	588 mV

Amostras regulares de 50 ml de polpa foram colhidas de hora em hora. As amostras foram imediatamente filtradas e os bolos lavados. Os filtrados, as lavagens e os bolos foram analisados.

A mistura reacional final foi filtrada; 990 ml filtrado foram recuperados com 4,5 g/l Ni e 0,50 g/l Co, 11,2 g/l Fe e 36 g/l H₂SO₄. O bolo filtrado foi lavado sobre um filtro e secado a peso constante. 484 g de resíduo seco foram recuperados, ou seja, levando em conta 88 g de germes adicionados no início 0,77 g de novo resíduo/g de minerais.

Os rendimentos de lixiviação são: 93,7% para Ni, 96,5% para Co e 9,6% para Fe.

TESTE NO. 7

VERSÃO 1 – LIXIVIAÇÃO DE LIMONITA E SAPROLITA À RAZÃO DE 1:1 COM 0,50 G

GERMES /G MINERAIS

Uma mistura de 333 g de limonita seca, 333 g de saprolita seca e 333 g de germes de resíduo de jarosita foi adicionada a 2000 ml de água do mar contendo 11 g/l Na no mesmo reator que anteriormente. 556 g de ácido sulfúrico 96% são adicionados lentamente à mistura de mineral na forma de uma polpa, ou seja, 0,80 g de H₂SO₄/g mineral seco. O reator foi dotado de um sistema para desgaseificar o dióxido de enxofre e de um sistema para medir o potencial redox e foi posto em rotação a 515 rpm.

O meio reacional foi levado a uma temperatura entre 95 °C e o ponto de ebulição durante todo o tempo de teste. Após 15 minutos, o potencial da polpa foi regulado em aproximadamente 650 mV Ag/AgCl no máximo pela adição de SO₂ durante aproximadamente 5 horas. A evolução do potencial foi a seguinte:

Tempo	0,2 h	0,5 h	1,0 h	2,1 h	8,0 h	24,3 h
Potencial (Ag/AgCl)	1050 mV	808 mV	623 mV	625 mV	591 mV	551 mV

Amostras regulares de aproximadamente 50 ml de polpa foram colhidas de hora em hora. As amostras foram filtradas imediatamente, e os bolos, lavados. Os filtrados, as lavagens e os bolos lavados foram analisados.

A mistura reacional final, que é composta de 2135 ml de polpa, foi filtrada; 1227 ml filtrado foram recuperados com 4,8 g/l Ni e 0,51 g/l Co, 7,6 g/l Fe e 42 g/l H₂SO₄. O bolo filtrado foi lavado sobre um filtro e secado a peso constante. 839 g de resíduo seco foram recuperados, ou seja, levando em conta 333 g de germes adicionados no início: 0,76 g de novo resíduo /g de minerais.

Os rendimentos de lixiviação são: 97,1% para Ni, 94,6% para Co e 5,3% para Fe.

O monitoramento das evoluções dos meios reacionais durante a lixiviação permite chegar às seguintes conclusões:

A presença de germes melhora sensivelmente o rendimento de

lixiviação do Ni e acelera a cinética dessa lixiviação, principalmente pelo fato de que a quantidade de germes introduzida é elevada.

No teste 2, após uma hora foram lixiviados 72% de em comparação com 75% no teste 6 e 88% no teste 7. Para o teste 7, 92,9% foram obtidos em apenas 2 horas, ao passo que essa quantidade não pôde ser obtida com o teste 2 mesmo após 24 horas. No teste 7, após 8 horas, foram obtidos 96% e 97% após 24 horas, o que é excelente ao que se obtém nos testes de referência pela aplicação do processo JAL. O processo 6 permite, após 24 horas, atingir um rendimento de 93,7%, portanto tão bom quanto o dos ensaios JAL de referência.

Os resultados de lixiviação do cobalto são comparáveis nos três testes (94 a 96% obtidos após duas horas) pelas mesmas razões que foram vistas a respeito da série de testes 1 a 5. Foram encontrados resultados similares aos dos ensaios JAL de referência.

A cinética de lixiviação do magnésio é rápida em todos os casos (de 88 a 92% após uma hora). Após 24 horas, são atingidas taxas de lixiviação de aproximadamente 95% em todos os casos. A introdução dos germes não tem seguramente um efeito muito significativo sobre esse aspecto.

A Figura 3 mostra a evolução da concentração de ferro na fração líquida da polpa durante os ensaios 2, 6 e 7. Pode-se ver que após uma dissolução inicial parcial do ferro do mineral, a cinética de precipitação do ferro na jarosita depende amplamente da quantidade de germes introduzida.

Na ausência de germes (ensaio 2), a precipitação do ferro só começa a predominar sobre a dissolução após 3 horas aproximadamente, e a concentração de ferro da solução atinge após 16 horas seu valor mínimo de 27,4 g/l, que se mantém até o fim da experiência (28 horas).

Com 0,17 g/g de germes adicionada (teste 6), a precipitação do ferro predomina sobre a dissolução após aproximadamente uma hora, e

observa-se uma continuação da precipitação até a obtenção de um teor de ferro de 11,2 g/l após 24,4 horas.

Com 0,5 g/g de germes adicionados (ensaio 7), mais uma vez a precipitação a precipitação do ferro predomina sobre sua dissolução após 1 hora. Depois de somente 8 horas, atinge-se um nível de ferro na solução relativamente baixo, de 14 g/l. Após 24,3 horas, esse nível é de 7,6 g/l, e portanto comparável com o que é obtido com os testes JAL de referência.

Esses experimentos mostram claramente que a introdução deliberada de germes de jarosita antes da lixiviação proporciona uma aceleração muito sensível da cinética de precipitação da jarosita, e permite obter uma solução final antes da separação líquido/sólido com baixo teor de ferro com tempos de tratamento não muito longos.

A figura 4 mostra a evolução do teor de H_2SO_4 livre na fração líquida da polpa durante os testes. A lixiviação se inicia em um meio bastante ácido e a dissolução dos componentes do mineral consome rapidamente o ácido inicialmente introduzido. Esse consumo compete com a liberação de ácido provocada, em particular, pela precipitação da jarosita. É, portanto, normal que a evolução qualitativa das curvas de teor de H_2SO_4 livre acompanhe sensivelmente, mas de modo inverso, a evolução qualitativa das curvas do teor de ferro na Figura 3.

Na ausência de germes de jarosita (teste 2), a acidez rapidamente diminui até 3 a 4 h de teste, e em seguida sobe progressivamente até atingir um patamar de aproximadamente 28 g/l após 15 h. O teor final após 28 horas é de 25 g/l.

Com 0,17 g/g de germes de jarosita (teste 6), a acidez cessa de diminuir após 2 horas e, em seguida, sobe progressivamente durante a precipitação da jarosita, até atingir 36 g/l após 24 horas. Com 0,50 g/g de germes de jarosita (teste 7), observa-se uma evolução similar, até um teor final

de 42 g/l após 24,3 horas.

A diminuição da acidez no início do teste é tanto menor quanto maior por a quantidade de germes introduzida. Com a introdução dos germes, favorece-se, portanto, intensamente a disponibilidade do ácido livre para a
5 lixiviação dos minerais, e isso explica os melhores rendimentos de lixiviação de níquel observados nos ensaios 6 e 7 em relação ao ensaio 2, com uma quantidade de ácido introduzida comparável. O operador tem, portanto, a escolha entre duas soluções e seus compromissos:

- seja aproveitar a introdução dos germes para diminuir a
10 quantidade de ácido introduzida visando um rendimento de lixiviação de níquel idêntico;

- seja conservar a mesma quantidade de ácido introduzida do que na ausência de germes, e recuperar no final uma quantidade de ácido superior à obtida na ausência de germes graças ao aumento do rendimento de
15 lixiviação.

Levando em conta o preço dos metais, as despesas de mineração, o custo dos materiais consumíveis, os investimentos e a manutenção do equipamento, um cálculo de custo permitirá que o operador escolha a solução mais apropriada para seu caso, em particular em função das
20 características da jazida que ele precisa avaliar.

Constata-se igualmente que a introdução de germes de jarosita permite ainda aumentar a precipitação do alumínio, do cromo paralelamente às do ferro, do enxofre e do sódio. Esses dois elementos são, portanto, encontrados em menores quantidades da solução final. A presença desses
25 elementos como impurezas nos concentrados intermediários ou nos produtos comerciais de níquel e de cobalto obtidos a partir dessa solução ficará, portanto, mais reduzida ou sua eliminação ulterior será facilitada.

De modo geral, o acréscimo ao processo de acordo com a

presente invenção, em suas duas versões, de uma adição de germes de jarosita à polpa de limonita e saprolita, antes de sua lixiviação, permite que o processo de acordo com a presente invenção proporcione resultados tão bons quanto os do processo JAL, sem requer uma separação inicial da fração limonítica e da fração saprolítica do mineral e, portanto, em condições econômicas mais favoráveis. De preferência, os germes de jarosita utilizados resultam de uma separação sólido/líquido efetuada em uma fração da polpa lixiviada obtida durante a realização do próprio processo, de modo que não é preciso introduzir nenhuma matéria externa ao processo a fim de poder tirar proveito desse melhoramento.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE TRATAMENTO HIDROMETALÚRGICO, de um mineral de níquel e de cobalto do tipo laterítico constituído por uma mistura (2) de limonita e de saprolita, caracterizado pelo fato de que:

5 - se transforma em polpa (1), a mistura (2) de limonita e de saprolita, em presença de um agente que precipita o ferro, para formar uma polpa inicial, com um teor de matérias sólidas compreendido entre 10 e 40% em peso, de preferência, entre 20 e 30%;

10 - se realiza uma lixiviação (4) da polpa inicial de limonita e de saprolita com ácido sulfúrico (5), a uma temperatura compreendida entre 70°C e o ponto de ebulição da solução, de preferência, entre 90°C e a ebulição, à pressão atmosférica;

15 - se realiza operacionalmente uma neutralização (7) da polpa proveniente da lixiviação (4), de modo a obter um pH compreendido entre 2 e 3; e

- se realiza uma separação de sólido-líquido (8) na referida polpa, de preferência, por decantação e lavagem em contra-corrente ou filtração, de modo a obter um resíduo sólido (9) que contém ferro, principalmente na forma de jarosita, e uma solução que contém íons níquel e cobalto.

20 2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão saprolita/limonita da mistura (2) está compreendida entre 0,5 e 3.

25 3. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o tempo de permanência da polpa durante a lixiviação (4) com o ácido sulfúrico está compreendido entre 1 e 24 horas, de preferência, 6 a 12 horas.

4. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a quantidade de ácido sulfúrico (5) adicionada

durante a lixiviação da polpa é tal que a concentração da polpa em ácido sulfúrico no fim da lixiviação (4) é de 10 a 50 g/l, de preferência, de 20 a 40 g/l.

5 5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão saprolita/limonita da mistura (2) permite a obtenção, após uma primeira etapa de lixiviação (4), de uma concentração de ácido sulfúrico de 25 a 50 g/l, em que, adicionalmente, é realizada separadamente, uma transformação da saprolita (13) em polpa (12), com um teor de matérias sólidas compreendido entre 10 e 40% em peso, de preferência, entre 20 e 30%, onde a referida polpa de saprolita é adicionada à
10 polpa de saprolita e de limonita durante a lixiviação, de modo a proceder com uma segunda etapa (11) da referida lixiviação durante um período de 5 a 8 horas, a uma temperatura compreendida entre 70°C e o ponto de ebulição da solução, de preferência, entre 90°C e a ebulição, sendo que a concentração da polpa em ácido sulfúrico ao fim da segunda etapa (11) de lixiviação está compreendida entre 10 e
15 50 g/l, de preferência, entre 20 e 40 g/l, antes de proceder à referida neutralização (7) opcional e à referida separação de sólido/líquido (8).

20 6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o tempo de permanência da polpa inicial de limonita e saprolita, durante a primeira etapa (4) da lixiviação, está compreendido entre 1 hora e 8 horas, de preferência, 4 a 6 horas.

7. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a lixiviação (4; 4, 11) é realizada em presença de um agente redutor, tal como SO₂, mantendo o potencial eletroquímico inferior ou igual a 1000 mV, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

25 8. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a lixiviação (4; 4,11) da polpa inicial de limonita e de saprolita é realizada em presença de germes de jarosita.

9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 8,

caracterizado pelo fato de que a razão de germes/mineral está compreendida entre 0 e 2, de preferência, entre 0,2 e 0,6.

10. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que os referidos germes são constituídos pela fração
5 sólida obtida durante uma separação de sólido/líquido (6) de uma parte da polpa obtida da referida lixiviação (4, 11), de preferência, em um decantador.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a referida fração sólida proveniente da referida separação (6) possui um teor de sólidos de pelo menos 30%.

10 12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os referidos germes resultam da filtração da referida fração sólida proveniente da referida separação (6).

13. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o agente que precipita o ferro é escolhido
15 entre Na^+ , K^+ e NH_4^+ .

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a adição de um agente que precipita o ferro é realizada, pelo menos em parte, pelo uso de água do mar (3, 14) para a referida colocação em polpa (1) da mistura (2) de limonita e de saprolita e/ou
20 para a referida transformação da saprolita (13) em polpa (12).

15. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CONCENTRADOS INTERMEDIÁRIOS, ou de produtos comerciais de níquel e/ou de cobalto, a partir de um mineral laterítico, caracterizado pelo fato de que:

25 - se procede um tratamento hidrometalúrgico do referido mineral laterítico, conforme descrito em uma das reivindicações 1 a 14; e

- se realiza, na referida solução que contém os íons níquel e cobalto, operações (10) de purificação e de recuperação do níquel e/ou do cobalto em forma de concentrados intermediários ou de produtos comerciais.

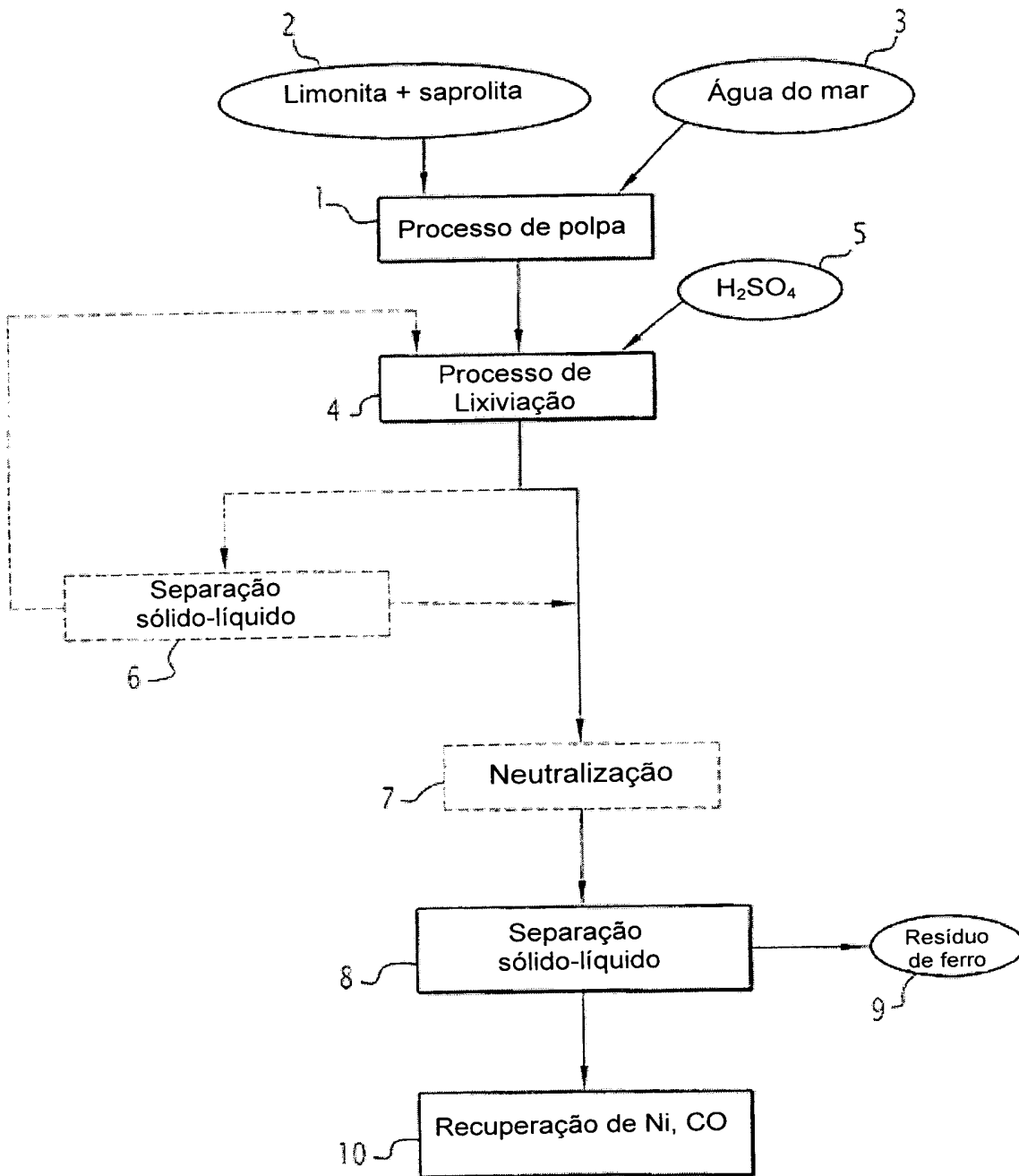
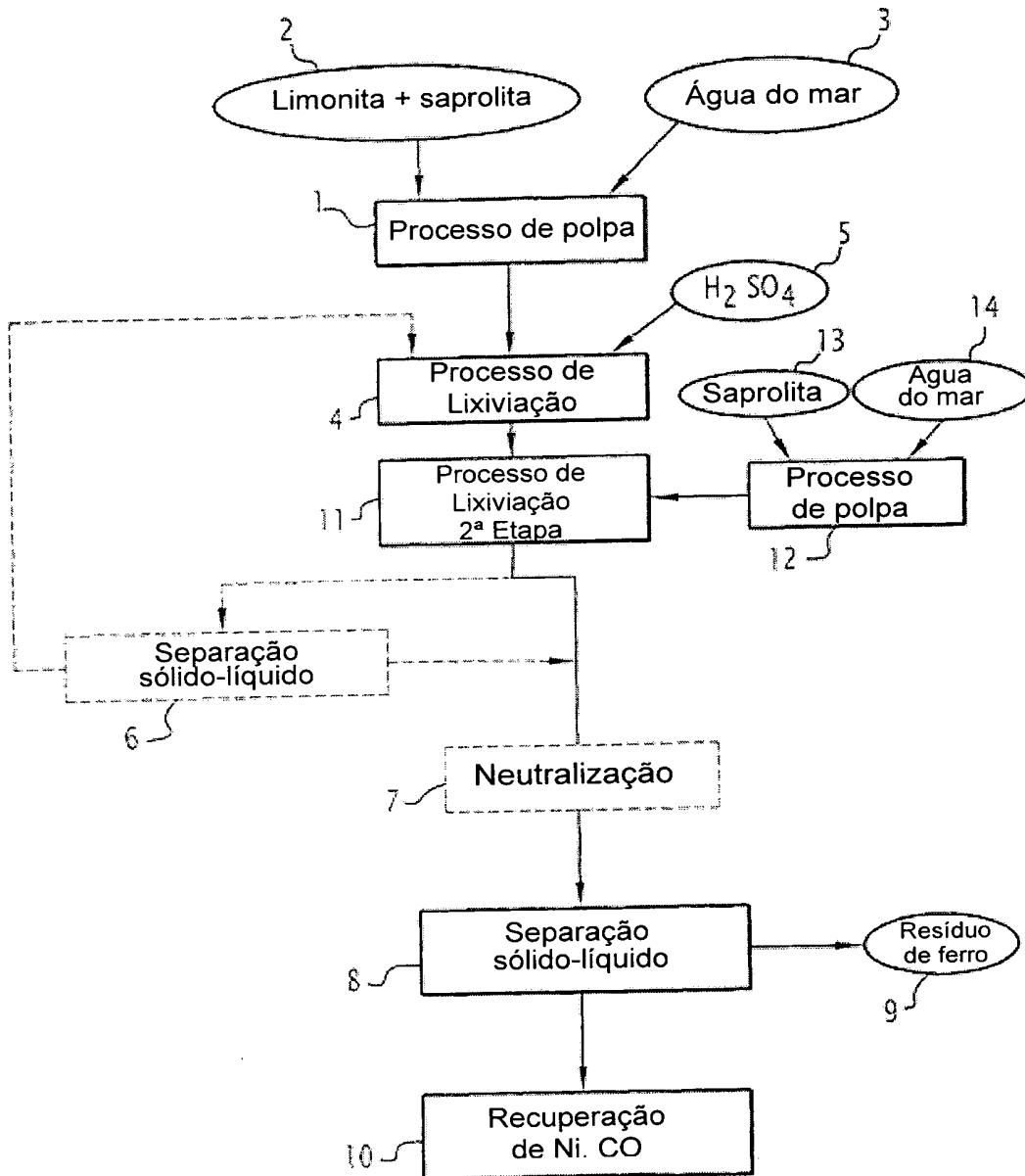
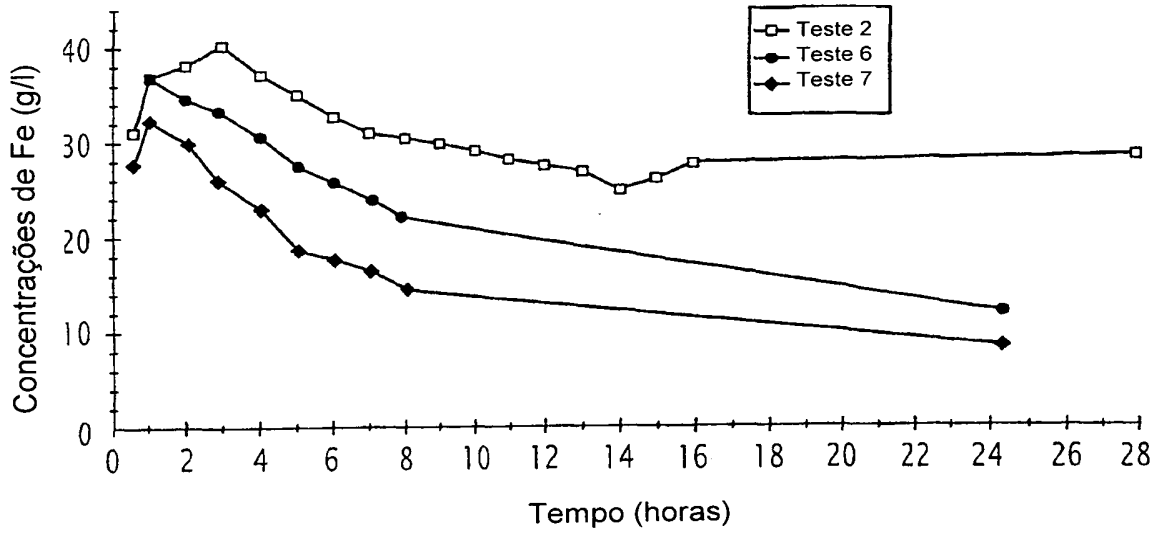
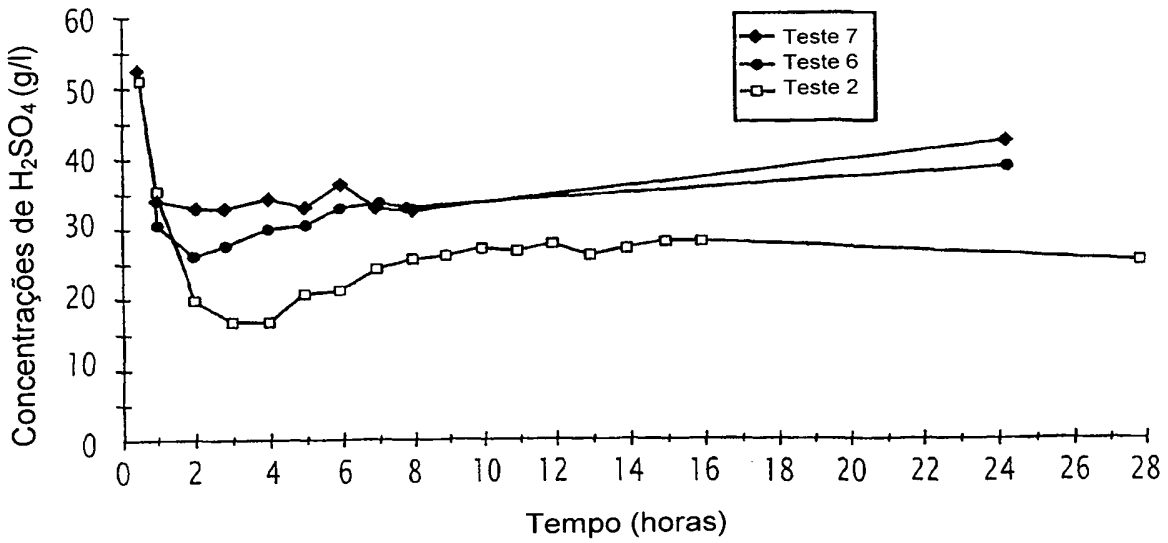


Fig.1

**Fig.2**

**Fig.3****Fig.4**

RESUMO**“PROCESSO DE TRATAMENTO HIDROMETALÚRGICO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CONCENTRADOS INTERMEDIÁRIOS”**

5 Processo de tratamento de um mineral de níquel e de cobalto laterítico constituído por uma mistura (2) de limonita e de saprolita, caracterizado pelo fato de que: -se transforma em polpa (1) a mistura (2) em presença de um agente que precipita o ferro, com um teor de matérias sólidas compreendido entre 10 e 40% em peso, - se realiza uma lixiviação (4) da polpa com ácido sulfúrico (5) a uma temperatura compreendida entre 70°C e o ponto
10 de ebulição à pressão atmosférica; - se realiza uma separação sólido – líquido (8) de modo a obter um resíduo sólido (9) que contém ferro e uma solução que contém íons níquel e cobalto. Processo de preparação de concentrados intermediários ou de produtos comerciais de níquel e/ou de cobalto que utilizam o processo acima.