

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

(21) **PI0616812-4 A2**

(22) Data de Depósito: 03/10/2006
(43) Data da Publicação: 05/07/2011
(RPI 2113)



(51) *Int.Cl.:*
C22B 23/00 2006.01
C22B 26/00 2006.01
C22B 11/00 2006.01

(54) Título: **MÉTODO PARA PROCESSAMENTO DE MATÉRIA PRIMA SUPORTANDO NÍQUEL EM LIXIVIAMENTO BASEADO EM CLORO**

(30) Prioridade Unionista: 03/10/2005 AU 2005905436

(73) Titular(es): OUTOTEC OYJ

(72) Inventor(es): DAMIEN KREBS, JANNE KARONEN, LIISA HAAVANLAMMI, OLLI HYVARINEN

(74) Procurador(es): MAGNUS ASPEBY E CLAUDIO SZABAS

(86) Pedido Internacional: PCT FI2006000323 de 03/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/039665 de 12/04/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA PROCESSAMENTO DE MATÉRIA PRIMA SUPORTANDO NÍQUEL EM LIXIVIAMENTO BASEADO EM CLORO. A invenção se refere a um método para processamento de um produto de níquel a partir de matérias primas sulfídicas suportando níquel, tal como concentrado de sulfeto de níquel, ou minério. De acordo com a invenção, a matéria prima é lixiviada em condições atmosféricas em uma solução aquosa de cloreto e cloreto de cobre (II). Os reagentes necessários para lixiviamento de níquel e para processamento dos produtos, tais como cloro, hidrogênio e hidróxido de sódio, são obtidos a partir de eletrólise de cloro-alcálico que é integrado como uma etapa no processo.

**"MÉTODO PARA PROCESSAMENTO DE MATÉRIA PRIMA SUPORTANDO
NÍQUEL EM LIXIVIAMENTO BASEADO EM CLORO"**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A invenção se refere a um método para processamento de
matéria prima contendo níquel, tais como concentrado de
níquel sulfídico, ou minério de níquel em lixiviamento
baseado em cloreto para obtenção de um produto de níquel. O
lixiviamento da matéria prima de níquel é efetuado em
10 condições atmosféricas. Os reagentes, tais como cloro,
hidrogênio e hidróxido de sódio, necessários para
lixiviamento de níquel, e para processamento dos produtos,
são obtidos a partir de eletrólise de cloro-alcálico que é
integrado como uma etapa no processo.

15

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os recursos mundiais de níquel são divididos em duas
grandes categorias, minério de sulfeto e minério oxidado
(minério de laterita). A exploração convencional de minério
20 de sulfeto de níquel é essencialmente um processo
pirometalúrgico, onde o minério escavado é primeiramente
finamente moído, e, em seguida, os minerais de sulfeto de
níquel são concentrados por flotação de espuma para
produzir um concentrado de níquel. O concentrado é, em
25 seguida, tratado adicionalmente por fusão de minérios e
redução, para produzir um resíduo metálico suportando
níquel, que também contém cobre, cobalto e ferro. O resíduo
metálico é, em seguida, refinado por processos

hidrometalúrgicos conhecidos, que podem incluir lixiviamento oxidativo ou lixiviamento de pressão, seguido por remoção de impureza e redução de hidrogênio, ou eletroextração.

5 Um problema do processo de fusão de minérios é a geração de dióxido de enxofre, que tem que ser tratado em uma instalação ácida para produzir ácido sulfúrico, um produto que não é sempre fácil de se dispor a partir do local do fundidor de minérios. As perdas de níquel e
10 cobalto na escória do fundidor de minérios são significantes, e podem ser problemas no procedimento com alguns dos elementos menores nos concentrados, tais como magnésio e arsênico.

A partir das mineralizações que são difíceis de
15 concentrar, os processos metalúrgicos também podem obter concentrados que são difíceis de processar com relação a sua qualidade. O tratamento pirometalúrgico do concentrado torna-se marcadamente mais difícil, quando o teor de magnésio no concentrado é alto, e respectivamente o teor de
20 ferro é baixo. Agora a razão de ferro/magnésio do concentrado torna-se baixa, e isto traz dificuldades de espuma, porque se o teor de MgO da escória criada no processo de fusão de minérios é, por exemplo, acima de 11%, a viscosidade da escória se eleva tão alto que interrompe a
25 remoção da escória a partir da fornalha. À medida que a viscosidade aumenta, isto resulta em que também parte das gotas de resíduo metálico de níquel permanece na escória. Em áreas áridas, água salina deve ser usada para

concentração úmida, em cujo caso o concentrado contém haletos que são danosos nos processos pirometalúrgicos.

Um grande número de rotas hidrometalúrgicas para processamento de concentrados de sulfeto de níquel têm sido descrito na literatura; geralmente elas incluem moagem ou moagem fina do concentrado, onde em seguida o sulfeto é tratado em lixiviamento de pressão oxidatante para processamento de ácido sulfúrico para o processo de lixívia.

O processamento biológico de sulfetos de níquel tem sido descrito. Neste caso, lixiviamento bacteriamente auxiliado é seguido por purificação de solução, separação de metal e eletroextração de níquel. Os longos tempos de residência deste tipo de processos resultam em reatores imensamente grandes na etapa de lixiviamento, e, devido às necessidades notáveis de capital, o processo não tem sido um sucesso comercial.

O processo Activox que é descrito, por exemplo, na patente EP 1 303 641, compreende a moagem de concentrado de níquel em um material moído muito fino, onde, em seguida, ele é submetido a lixiviamento oxidativo em uma pressão alta para separação de níquel na solução de sulfato, e, subsequente, impurezas são removidas por métodos conhecidos, e níquel metálico é recuperado.

Um problema dos processos hidrometalúrgicos acima descritos é que uma grande parte do enxofre contido no sulfeto é oxidada em ácido sulfúrico, que resulta em altas perdas causadas pelos reagentes de neutralização, e a

criação de grandes quantidades de despejo que devem ser removidas, tais como sulfato de amônia e gipsita. Pode ser estimado que as altas perdas resultantes destes dois fatores quando combinadas tornam referidos processos
5 comercialmente menos atrativos.

O pedido de patente WO 96/41029, "Extração hidrometalúrgica auxiliada por cloreto de níquel e cobalto a partir de minérios de sulfeto", descreve lixiviamento de pressão oxidante de sulfeto de níquel e cobalto na presença
10 de oxigênio e, do mesmo modo, um lixiviamento ácido contendo íons haleto, ferro e sulfato. A solução obtida é submetida à separação de sólidos e purificação de solução, precipitação do níquel e hidróxido de cobalto misturados, re-lixiviamento do precipitado em uma solução amoniacal,
15 onde, em seguida, os metais são separados por extração de solvente e recuperados por eletroextração. O processo sofre de limitações similares como os processos hidrometalúrgicos baseados em sulfato acima descritos.

A patente dos Estados Unidos 3.880.653 descreve a
20 recuperação de níquel metálico de um resíduo metálico de níquel contendo cobre e metais preciosos. O lixiviamento do resíduo metálico de níquel é realizado como um processo concorrente, onde o resíduo metálico de níquel é primeiro suspenso em uma solução de cloreto obtida de eletroextração
25 de níquel e contendo cobre monovalente. A solução de cloreto é conduzida para uma etapa de lixiviamento, onde também cloro criado na eletrólise é alimentado. O cloro oxida o cobre monovalente, que, por sua vez, dissolve o

níquel, e é, ao mesmo tempo, reduzido de volta para forma monovalente e precipitado como sulfeto de cobre. O enxofre contido nos sulfetos dissolvidos é precipitado como enxofre elementar. Os metais preciosos permanecem não-dissolvidos no lixiviamento. Após a primeira etapa de lixiviamento, a batelada total de pasta fluida é conduzida para uma segunda etapa, onde o cobre divalente dissolvido é precipitado por meio de resíduo metálico de níquel. A solução e o material sólido são separados, e a solução é conduzida para eletroextração de níquel.

O pedido de patente JP 10-140257 descreve a recuperação de níquel por meio de lixiviamento de cloro e eletrólise de materiais, tais como resíduo metálico de níquel, contendo níquel, cobalto, cobre e enxofre. O resíduo metálico de níquel é lixiviado em lixiviamento concorrente em uma solução de cloro que contém cobre monovalente, e cloro é suprido na solução para lixiviamento de níquel e outros metais. Quando cloro é suprido nas primeiras etapas do processo de lixiviamento, o enxofre contido no resíduo metálico de níquel também é parcialmente dissolvido, e forma ácido sulfúrico na solução. Na etapa final do processo de lixiviamento, não existe mais cloro suprido, mas ar, que significa que na etapa final, o lixiviamento é efetuado por meio do oxigênio contido no ar e ácido sulfúrico. A solução suportando cloreto de níquel é conduzida para eletrólise para recuperação do níquel metálico, e o cloro criado na eletrólise é usado para lixiviamento da matéria prima. Também a solução reciclada

obtida da eletrólise é usada para lixiviamento da matéria prima.

Entre os métodos acima descrito, os últimos dois se conduzem com resíduos metálicos de níquel que são produzidos primeiro pelo processamento do concentrado de níquel pirometalurgicamente. A grande quantidade de óxido de enxofre criada no processo, cujo dióxido de enxofre é geralmente processado adicionalmente no ácido sulfúrico, pode estar relacionada a um problema no tratamento pirometalúrgico. O uso e mercadologia comercial de ácido sulfúrico são difíceis, particularmente quando a localização do fundidor de minérios é distante da localização onde o ácido sulfúrico deve ser usado.

15 **OBJETIVO DA INVENÇÃO**

O objetivo da presente invenção é aliviar pelo menos algumas das limitações dos processos da técnica anterior, e o método é baseado em um processo vantajoso baseado em cloro para tratamento de matérias primas suportando níquel, tais como concentrado de sulfeto de níquel ou minério ou refugo, particularmente concentrados de níquel pobres e minérios. Pelo método de acordo com a invenção, também impurezas, tais como matérias primas contendo magnésio e haletos, podem ser tratadas sem interromper a recuperação de níquel. Os reagentes necessários quando do processamento do concentrado de níquel e minério são formados em eletrólise de cloro-alcálico que é integrado como parte do

método. A reciclagem de reagentes dentro do processo torna o método particularmente vantajoso.

RESUMO DA INVENÇÃO

5 A invenção se refere a um método para produção de um produto de níquel a partir de matérias primas de sulfeto suportando níquel, tal como concentrado de sulfeto de níquel, ou minério, ou refugo. De acordo com o método, a matéria prima é lixiviada em condições atmosféricas em uma
10 solução aquosa de cloreto de sódio e cloreto de cobre (II). Os reagentes, tais como cloro, hidrogênio e hidróxido de sódio, necessários para lixiviamento de níquel, e para produção dos produtos, são obtidos de eletrólise de cloro-alcalino que é integrada como uma etapa no processo.

15 Vantajosamente, o método de produção de um produto de níquel contém as seguintes etapas:

 a) matéria prima suportando níquel é lixiviada em duas ou mais etapas por uma solução contendo cloreto de sódio e cloreto de cobre (III) como uma lixívia em contra-corrente
20 em condições atmosféricas, de modo que a primeira etapa de lixiviamento quando observada na direção de procedimento do concentrado é não-oxidante, e as próximas etapas são oxidante com relação à formação de uma solução de lixívia abundante de cloreto de níquel enriquecido de níquel -
25 cloreto de sódio,

 b) a solução de lixívia abundante enriquecida de níquel é submetida a uma precipitação de ferro e sulfatos

dissolvidos, e o precipitado é alimentado na etapa final do processo de lixiviamento,

c) níquel é precipitado a partir da solução de lixívia abundante, por meio de hidróxido de sódio NaOH, como
5 hidróxido de níquel Ni(OH)_2 ,

d) a solução de cloreto de sódio, exaurida de níquel, é conduzida para precipitação de magnésio, onde o magnésio é precipitado a partir da solução, por meio de hidróxido de sódio, como hidróxido de magnésio Mg(OH)_2 ,

10 e) outros resíduos de impureza dissolvidos divalentes são removidos a partir da solução de NaCl por meio de troca de íon,

f) a solução de NaCl é submetida à concentração,

g) a solução de NaCl concentrada é conduzida para
15 eletrólise de cloro-alcálico, onde parte da solução é processada por eletrólise em cloro, hidrogênio e hidróxido de sódio que são usados como reagentes no método,

h) a solução de NaCl que foi exaurida na eletrólise é alimentada para a etapa de lixiviamento final do
20 concentrado e/ou minério.

Vantajosamente, o lixiviamento de concentrado suportando sulfeto de níquel e/ou minério é efetuado em duas etapas.

Na primeira etapa de lixiviamento, a matéria prima é
25 lixiviada em condições não-oxidativas por meio de cloreto de cobre (II), de modo que parte dos sulfetos contidos no concentrado é dissolvida, e cobre é precipitado como

sulfeto de cobre. Na etapa de lixiviação não-oxidante de matéria prima, o pH está dentro da faixa de 0,5-3,0.

Nas etapas de lixiviação oxidantes de matéria prima, a matéria prima é vantajosamente lixiviada por meio de
5 cloreto de cobre (II) para dissolução de sulfetos, e na primeira etapa de lixiviação o sulfeto de cobre precipitado é produzido para ser dissolvido no cloreto de cobre (II). Nas etapas de lixiviação não-oxidantes, o pH é ajustado dentro da faixa de 1,7-2,8, preferivelmente
10 dentro da faixa de 2,0-2,5.

De acordo com uma concretização preferida do método, o reagente oxidante empregado nas etapas de lixiviação não-oxidantes de concentrado e/ou minério é gás suportando oxigênio, que é oxigênio, ar enriquecido de oxigênio, ou
15 ar, e ácido hidrocloreico é alimentado ao processo de lixiviação.

De acordo com outra concretização preferida do método, o reagente oxidante empregado nas etapas de lixiviação oxidantes de concentrado e/ou minério é cloro formado na
20 eletrólise de cloro-alcálico.

De acordo com uma concretização preferida do método, em uma solução de lixívia abundante enriquecida de níquel, é alimentado um composto de cálcio e hidróxido de sódio para remoção dos sulfatos e ferro dissolvidos. O
25 precipitado de ferro/gipsita é conduzido para a etapa de lixiviação final.

De acordo com uma concretização preferida do método, como o produto final é precipitado hidróxido de níquel que

contém o cobalto do concentrado. A precipitação de hidróxido de níquel é efetuada por meio de hidróxido de sódio obtido a partir de eletrólise de cloro-alkalino. A precipitação de hidróxido de níquel é efetuada no valor de
5 pH 6-7.

De acordo com outra concretização preferida do método, uma solução de lixívia abundante enriquecida de níquel é submetida à remoção de cobalto, vantajosamente por extração de solvente, e níquel é precipitado a partir da solução de
10 lixívia abundante livre de cobalto, por meio de hidróxido de sódio, como hidróxido de níquel, a partir do qual níquel metálico é recuperado por redução. Vantajosamente, a redução de níquel metálico é efetuada como redução de hidrogênio, em cujo caso o hidrogênio requerido é
15 preferivelmente formado em eletrólise de cloro-alkalino.

De acordo com uma concretização preferida do método, a solução de NaCl exaurida de níquel que se tornou pobre em níquel é submetida à filtragem de polimento para remover sólidas antes da condução da solução a precipitação de Mg.

20 A precipitação de magnésio é vantajosamente efetuada no valor de pH 9-10.

O ácido hidroclórico que é usado como o reagente de lixívia de matéria prima é vantajosamente produzido do hidrogênio e cloro criados na eletrólise de cloro-alkalino.

25 Uma matéria prima suportando níquel pode conter ouro e/ou outros metais preciosos (PGM). Neste caso, o ouro é dissolvido na etapa de lixiviamento final e recuperado a partir da solução da etapa de lixiviamento final; a solução

livre de ouro é conduzida à etapa de lixiviamento precedente, quando observada na direção de procedimento do concentrado. Outros metais preciosos são recuperados a partir do resíduo de lixívia.

5 De acordo com uma concretização preferida do método, Parte da solução exaurida na concentração de cloreto de sódio é conduzida para um processo de lixiviamento de concentrado.

10 **LISTA DE DESENHOS**

A Figura 1 representa um desenho esquemático de uma concretização do método de acordo com a invenção, e

A Figura 2 representa um desenho esquemático de outra concretização do método de acordo com a invenção.

15

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção se refere a um método para produção de um produto de níquel a partir de matéria prima suportando sulfeto de níquel pelo lixiviamento da mesma em uma solução aquosa de cloreto de sódio - cloreto de cobre (II) como lixiviamento em contracorrente em várias etapas, em condições onde a etapa de lixiviamento final com relação ao fluxo de sólidos é oxidante, e a primeira etapa é vantajosamente não-oxidante.

25 Neste contexto, o conceito de matéria prima suportando sulfeto de níquel significa principalmente concentrado de sulfeto de níquel ou minério, mas ela pode ser refugo ou resíduo metálico. Para a proposta de clareza, o texto

apenas menciona concentrado. Geralmente matéria prima suportando sulfeto de níquel sempre contém uma certa quantidade de cobre, ferro, cobalto e magnésio. Cada etapa de lixiviamento tipicamente consiste de uma série de vários

5 reatores, onde a suspensão de solução e sólidos é transferida como descarga de um reator para o próximo. Os reatores são providos com agitadores. Entre as etapas de processo, é realizado espessamento, de modo que a solução e os sólidos são transferidos para etapas diferentes no

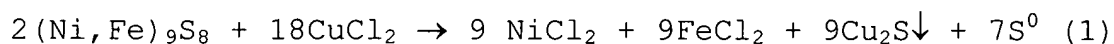
10 lixiviamento em contracorrente. A descrição da invenção descreve um processo de lixiviamento de duas etapas, mas ela pode verificar-se ser necessária para se aplicar a várias etapas. A noção de condições atmosféricas significa que as operações são efetuadas na pressão do ambiente e a

15 uma temperatura que esteja dentro da faixa de 90 graus C - o ponto de ebulição da solução - isto é, aproximadamente 110 graus C. O cloro alcalino pode ser cloreto de sódio ou potássio, mas para a proposta de simplicidade, o texto somente menciona cloreto de sódio.

20 Um método de acordo com a invenção é descrito abaixo, com referência ao fluxograma mostrado na Figura 1. O lixiviamento de matéria prima suportando níquel 1 é efetuado como lixiviamento em contracorrente 2 em duas ou mais etapas. No arranjo de acordo com o desenho, as etapas

25 de lixiviamento são separadas por uma linha pontilhada. O concentrado é alimentado na primeira etapa de lixiviamento, e as soluções de cloreto e reagentes oxidantes usados no processo de lixiviamento são alimentados na segunda etapa.

Na primeira etapa de lixiviamento, as condições são ajustadas para serem tais que o níquel e ferro contidos no concentrado são dissolvidos, devido à influência de cobre divalente, e o cobre monovalente criado no processo de lixiviamento é precipitado como sulfeto de cobre. Nem oxigênio nem outro oxidante é alimentado na primeira etapa de lixiviamento para dissolução de cobre, mas as condições na primeira etapa de lixiviamento são não-oxidantes. O lixiviamento ocorre na faixa de pH 0,5 - 3,0, dependendo do concentrado. A reação principal que ocorre nesta etapa pode ser ilustrada pela reação de lixiviamento de pentlandite:



A reação (1) pode ser descrita como uma reação de troca, onde cobre divalente é reduzido para monovalente e, ao mesmo tempo, dissolve o ferro e níquel contidos no concentrado. Outros minerais de níquel e ferro, tais como violarita, millerita e pirrotita, são também dissolvidos de acordo com o mesmo princípio, e respectivamente sulfeto de cobre e enxofre elementar são precipitados. O magnésio contido na matéria prima de níquel é dissolvido, formando, desse modo, cloreto de magnésio.

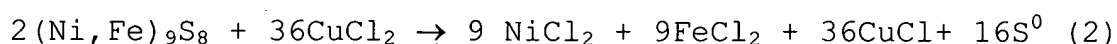
O cobre contido no concentrado não se dissolve nas condições da primeira etapa de lixiviamento, mas somente na segunda etapa, ou se existem várias etapas de lixiviamento, somente na última etapa. Se o teor de cobre da matéria prima não é suficiente para lixiviamento eficiente, mais

cobre é trazido para o processo de lixiviação em algum modo adequado, por exemplo, na forma de concentrado de cobre ou sulfato de cobre. Vantajosamente, o teor de cobre na solução é da ordem de 5-50 g/l. Pelo ajuste das condições a serem adequadas no modo descrito acima, quase todo cobre é precipitado na primeira etapa como sulfeto, e é conduzido, junto com o precipitado, para a próxima etapa de lixiviação. É uma vantagem do método que não exista necessidade de uma etapa de precipitação separada para separação de cobre a partir da solução enriquecida de níquel, mas precipitação é efetuada em conjunto com o lixiviação de níquel. Se a quantidade do cobre contida no concentrado é maior do que o que é necessária no processo de lixiviação, parte do cobre pode ser removida em um modo adequado para a proposta.

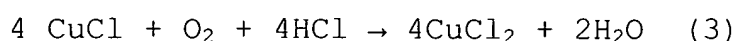
Após a primeira etapa de lixiviação, é efetuada a separação da solução e dos sólidos, que é geralmente realizada por espessamento (não representado na figura). A descarga, isto é, sólidos do espessador, é conduzida para a próxima etapa de lixiviação, e a descarga do espessador, isto é, a solução de lixívia abundante enriquecida de níquel (PLS) é conduzida para purificação da solução para formação do produto de níquel.

O precipitado a partir da primeira etapa de lixiviação é tratado na próxima etapa de lixiviação, onde o lixiviação do precipitado de concentrado é efetuado em condições oxidantes. O reagente oxidante empregado é gás suportando oxigênio que é alimentado na

etapa de lixiviamento. O gás suportando oxigênio é ou oxigênio, ar, ou ar enriquecido de oxigênio. Ar é o reagente oxidante mais barato, mas seu alto teor de nitrogênio resulta em um aumento nos teores do reator, e
 5 pode causar dificuldades na agitação dos reatores. Quando oxidação é efetuada por meio de gás suportando oxigênio, ácido hidrocloreto é também alimentado para a etapa de lixiviamento para ajustar as condições de lixívia. Devido ao reagente oxidante, o sulfeto de cobre contido no
 10 concentrado, bem como o sulfeto de cobre criado na primeira etapa de lixiviamento, são dissolvidos em cloreto de cobre (II) divalente, que, por sua vez, resulta na dissolução de outros sulfetos de concentrado, tais como sulfetos de níquel e ferro. O lixiviamento oxidante é efetuado dentro
 15 da faixa de pH de 1,7-2,8, preferivelmente dentro da faixa de 2,0-2,5. O ferro que é dissolvido como divalente é, nas condições de lixívia, oxidado a trivalente e precipitado a partir da solução. O lixiviamento de níquel é novamente ilustrado por meio da reação de lixiviamento de
 20 pentlandite:

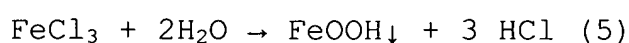
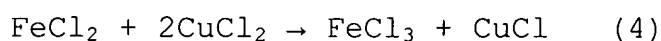


O cloreto cuproso criado em conjunto com o
 25 lixiviamento de níquel é, nas condições de lixívia, oxidado de volta a divalente:



O ácido hidroclórico usado como um reagente em conjunto com a oxidação de cloreto cuproso é vantajosamente formado de cloro e hidrogênio criados na eletrólise de cloro-alcálico 8.

5 Em princípio, a oxidação e precipitação de ferro ocorrem conforme segue:



De acordo com a reação (5), ferro é precipitado como
10 goetita, mas tem sido verificado que quando a temperatura é alta e o tempo de residência longo, a parte principal do ferro é precipitada como hematita (Fe_2O_3). Conforme pode ser visto nas reações (1) e (2), o enxofre contido no sulfeto é, durante o processo de lixiviação, precipitado como
15 enxofre elementar.

No final da etapa de lixiviação final, é efetuada a separação da solução e sólidos. A solução é conduzida a partir da segunda etapa para o lixiviação da segunda etapa. Se ouro está contido no concentrado, ele está
20 dissolvido na solução obtida a partir da segunda etapa, bem como parte dos outros metais preciosos. Os metais preciosos dissolvidos são recuperados a partir da solução da segunda etapa por métodos conhecidos antes da alimentação da solução para a primeira etapa de lixiviação. O resíduo de
25 lixívia a partir da segunda etapa de lixiviação principalmente inclui precipitado de ferro e enxofre elementar. No caso da matéria prima conter, além de ouro, também outros metais preciosos, tais como platina e paládio

(PGM = Grupo de Metais Preciosos) que são pobremente solúveis em condições de lixívia, eles permanecem parcialmente no resíduo de lixívia. No caso da quantidade de PGM no precipitado ser notável, a recuperação de PGM é
5 efetuada a partir do resíduo de lixívia como uma etapa de processo separada por algum método adequado.

A solução de $\text{NiCl}_2\text{-NaCl}$ enriquecida de níquel, PLS, obtida a partir da primeira etapa de lixiviamento, contém uma pequena quantidade de ferro e sulfatos dissolvidos. A
10 remoção de ferro e sulfatos é efetuada como uma etapa de purificação separada 3. Os sulfatos são vantajosamente precipitados por meio de um composto de cálcio, tal como calcário, ou outro composto de cálcio, de modo que, quando calculado como enxofre, seu teor deixado na solução é no
15 mínimo 2 g/l. De modo a oxidar ferro na forma trivalente, é vantajoso alimentar lixívia (NaOH) na solução, em cujo caso ferro é precipitado a partir da solução. O precipitado é alimentado de volta para a etapa final do processo de lixiviamento de concentrado, de onde precipitado de ferro e
20 gipsita são removidos junto com o resíduo de lixívia.

No caso do teor de cobre do concentrado de níquel ser mais alto do que o que é necessário no processo de lixiviamento, a solução de NaCl enriquecida de níquel ainda contém cobre divalente. O cobre pode ser removido em uma
25 etapa de recuperação de cobre separada, que é vantajosamente, ou precipitação de sulfeto, ou extração de solvente (não mostrada na figura).

A recuperação de níquel a partir da solução enriquecida de níquel pode ser realizada, embora a solução contenha uma certa quantidade de impurezas, tal como magnésio. De acordo com a Figura 1, a solução é conduzida para a etapa de precipitação de hidróxido de níquel 4, onde o reagente de precipitação empregado é vantajosamente hidróxido de sódio, isto é, lixívia obtida a partir da eletrólise de cloro-alcálico 8. A precipitação de hidróxido de níquel é efetuada dentro da faixa de pH 6-7.

10 Geralmente o concentrado de níquel também contém uma certa quantidade de cobalto que é co-precipitada junto com níquel. Contudo, o hidróxido de níquel suportando cobalto é um produto final comercial a partir do processo de níquel, e sua purificação é efetuada em uma unidade de recuperação
15 separada.

A solução de cloreto de sódio obtida a partir da precipitação de hidróxido de níquel contém uma pequena quantidade de impurezas. As impurezas que são encontradas na forma sólida na solução são vantajosamente removidas por
20 filtragem em um assim denominado processo de filtragem de polimento (não mostrado na figura). Impurezas insolúveis são metais, tais como magnésio, cálcio, níquel e zinco em suas formas divalentes. Estas são removidas antes da condução da solução em eletrólise de cloro-alcálico.

25 Entre impurezas solúveis, a quantidade de magnésio é geralmente maior, e o dimensionamento da purificação de solução final, tal como troca de íon, de acordo com a quantidade de magnésio, torna-se razoavelmente custosa. Um

método vantajoso de acordo com a invenção é remover o magnésio a partir da solução na etapa de precipitação de Mg 5 pelo uso de hidróxido de sódio NaOH, formado na eletrólise de cloro-alcalino 8, como o reagente de precipitação. O pH da solução é elevado para dentro da faixa 9-10, em cujo caso Mg é precipitado como hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$. O precipitado de hidróxido é submetido a espessamento, e o fluxo inferior do espessamento é reciclado para a etapa de precipitação vantajosamente para 10 aperfeiçoamento da qualidade do precipitado. Quando o tratamento hidrometalúrgico é completado com uma recuperação de magnésio separada, é possível, desse modo, tratar concentrados, onde a quantidade de magnésio é perigosamente alta para tratamento do concentrado 15 pirometalurgicamente.

Quando a quantidade de outras impurezas, tais como zinco e níquel deixada na solução, é da ordem de miligramas por litro, o método mais vantajoso para removê-las é troca de íon 6. A troca de íon é preferivelmente efetuada por 20 meio de uma resina de troca de íon quelante. A troca de íon funciona de acordo com técnica conhecida, de modo que as impurezas ligadas na resina são removidas por meio de ácido hidrocloreto, e a resina é regenerada com uma solução de NaOH. Conseqüentemente, os reagentes necessários em uma 25 troca de íon são vantajosamente obtidos a partir de eletrólise de cloro-alcalino que forma parte do processo.

O teor da solução de NaCl, obtida a partir de precipitação de níquel e purificada, é da ordem de 150-240

g/l de NaCl, preferivelmente 200 g/l. Contudo, para a eletrólise de cloro-alcálico, é necessário elevar o teor de NaCl na solução até a ordem de 160-300 g/L, preferivelmente 280-300 g/L. O aumento de teor é efetuado em algum modo adequado, por exemplo, por meio de um evaporador de vácuo ou evaporador de imersão na etapa de evaporação 7. Quando necessário, a solução de NaCl exaurida criada na etapa de evaporação pode ser conduzida ao processo de lixiviação de concentrado (não mostrado na figura).

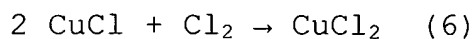
A solução de cloreto de sódio purificada e concentrada é conduzida para eletrólise de cloro-alcálico 8 para produção de cloro, hidrogênio e hidróxido de sódio necessários em etapas diferentes do processo de produto de níquel. A eletrólise de cloro-alcálico funciona em um modo conhecido. A solução salina de NaCl é na eletrólise conduzida para o lado do anodo, onde a corrente elétrica a desintegra, formando, desse modo, gás cloro. Os íons sódio procedem através de uma membrana colocada entre os lados do anodo e catodo para o lado do catodo, onde a corrente elétrica desintegra água em gás hidrogênio, formando, desse modo, hidróxido de sódio. A solução de NaCl conduzida para eletrólise é exaurida na eletrólise na proporção dos gases e lixívia produzidos a partir desta. O teor de NaCl da solução removida a partir da eletrólise é da ordem de 150-240 g/L, preferivelmente 200 g/L, e é reciclada de volta para o processo de lixiviação de matéria prima.

Conforme foi mencionado acima, o hidróxido de sódio formado na eletrólise de cloro-alcálico é usado pelo menos

na precipitação de hidróxido de níquel e hidróxido de magnésio. Hidróxido de sódio é também necessário na regeneração de troca de íon, e quando necessário, pode ser usado na remoção de sulfatos.

5 Um método vantajoso para lixiviamento de matéria prima suportando níquel é alimentar oxigênio para a etapa de lixiviamento final, e ajustar as condições de lixívia pela alimentação de ácido hidroclórico na mesma de acordo com a reação 3. O ácido hidroclórico é vantajosamente produzido
10 do hidrogênio e cloro criados na eletrólise na etapa 9 do processo de produção de ácido hidroclórico.

O processo de acordo com a Figura 2 é similar àquele mostrado na Figura 1, mas agora o produto final de níquel é níquel metálico. Em princípio, o lixiviamento de
15 concentrado suportando sulfeto de níquel é efetuado do mesmo modo conforme foi explanado acima, em conjunto com a descrição da Figura 1. Ao invés de oxidação do cobre monovalente na etapa de lixiviamento final na forma divalente por meio de oxigênio e ácido hidroclórico, a
20 oxidação de cobre de acordo com a Figura 2 é efetuada diretamente por gás cloro de acordo com a seguinte reação:



O cloro usado como o oxidante no processo de lixiviamento é vantajosamente obtido a partir de eletrólise
25 de cloro-alcálico 8, que constitui uma etapa no método.

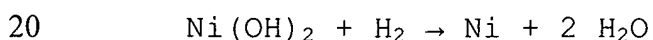
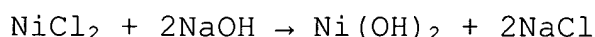
Quando o produto final do processo é níquel metálico, a solução conduzida em precipitação de hidróxido de níquel deve estar livre de outros metais que são precipitados nas

mesmas ou mais condições ácidas do que níquel. Tais metais são, por exemplo, cobalto e zinco, a remoção dos quais sendo vantajosamente efetuada por meio de uma etapa de extração 10. Dependendo do número dos metais a serem

5 removidos, a etapa 10 pode incluir um processo de extração por um ou vários agentes de extração. Após as etapas de purificação de solução 3 e 10, a precipitação de hidróxido de níquel por meio de lixívia NaOH é efetuada a partir de uma solução de cloreto pura. O hidróxido de níquel criado

10 (Ni(OH)₂) é muito puro, e pode ser produzido para redução, o produto da qual sendo níquel metálico. A redução de níquel é vantajosamente realizada com hidrogênio, obtido a partir de eletrólise de cloro-alcálico, servindo pelo menos parcialmente como o reagente de redução. Quando a

15 alternativa de acordo com a Figura 2 não inclui criação de ácido hidrocloreco, o hidrogênio formado na eletrólise pode ser usado para redução de níquel. As reações resultantes são as seguintes:



Na especificação acima, nós descrevemos um método onde hidrogênio e cloro criados na eletrólise de cloro-alcálico são usados para produção de ácido hidrocloreco que é conduzido para um processo de lixiviação, e, ao mesmo

25 tempo, o produto de níquel é um hidróxido de níquel suportando cobalto, e, por outro lado, nós descrevemos um método onde cloro é alimentado no processo de lixiviação, e o produto de níquel é níquel metálico, mas é, contudo,

apontado que a invenção não é restrita a estas aplicações exclusivamente. O escopo da invenção também envolve arranjos onde cloro é alimentado no processo de lixiviamento, e o produto final é hidróxido de níquel, bem
 5 como arranjos onde ácido hidrocloreico é alimentado no processo de lixiviamento, e níquel metálico é produzido.

EXEMPLOS

Exemplo 1

10 Concentrado de níquel sulfídico foi lixiviado de acordo com o método da invenção. A maior parte do níquel contido no concentrado estava ligada na pentlandite. Outros minerais principais eram serpentinita, millerita e pirita. A análise química do concentrado foi:

15

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
22,9	9,1	9,40	0,61	0,02	8,3

Etapas de lixiviamento 1

Concentrado de níquel (1000 g) foi lixiviado em uma solução (3170 ml), o teor inicial do qual foi:

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/l	g/L	mg/L
55,5	4,8	7850	412	1440	13,7	3550	64,4	157

20 O oxidante foi usado no lixiviamento, e o valor do pH da solução foi 2-3 durante o processo de lixiviamento. O cobre foi precipitado a partir da solução como chalcocita

Cu_2S , e, ao mesmo tempo, níquel foi dissolvido. Após lixiviamento três horas na temperatura de 95C, foi obtida uma solução (solução de produto de lixívia, PLS), a composição da qual sendo:

5

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Mg/L	mg/l	g/L	mg/L
65,3	4080	9200	534	1600	0,0234	5550	70,3	217

Após três horas, a composição de sólidos foi:

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
21,3	19,1	19,8	0,59	4,7	7,4

Etapas de lixiviamento 2

Sólidos, isto é, o resíduo de lixívia a partir da primeira etapa de lixiviamento, completados pelos sólidos a partir da remoção de ferro, foram lixiviados oxidantemente em uma solução, a composição inicial da qual sendo:

10

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Mg/L	mg/l	g/L	mg/L
18,1	1340	3240	1360	418	0,0051	1930	76,6	67,8

15

Oxigênio e ácido hidrolórico foram alimentados no processo de lixiviamento para oxidar os sulfetos. O valor do pH foi mantido dentro da faixa de 2,0-2,5. O consumo de ácido hidrolórico foi 250 g. A duração do processo de lixiviamento foi 20 horas, onde em seguida as composições da solução e dos sólidos foram:

Solução

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Mg/L	mg/l	g/L	mg/L
62,1	12,8	8810	361	1680	15,5	3990	72,2	182

Sólidos

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
1,3	28,0	17,6	0,03	0,14	7,66

5

Os rendimentos totais para a solução, calculados a partir do equilíbrio de ferro (etapa de lixiviamento 1 + etapa de lixiviamento 2):

. Níquel 95,8%

10

. Cobalto 96,4%

Remoção de ferro e sulfato

A solução obtida a partir da primeira etapa de lixiviamento foi tratada com cloreto de cálcio e lixívia para precipitação de ferro e abaixamento do teor de sulfato. O teste foi efetuado na temperatura de 80°C, e a duração da precipitação foi uma hora. O precipitado criado foi alimentado na segunda etapa de lixiviamento. O consumo de cloreto de cálcio foi 81 g e aquele de lixívia foi 65 g.

20 O pH da solução de produto foi 4, e a análise foi:

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Mg/L	mg/l	g/L	mg/L
46,7	11	2400	2100	1380	0,035	5230	72	187

Precipitação de níquel

A solução obtida a partir da precipitação de ferro e sulfato foi adicionalmente tratada por lixívia, e o pH foi elevado ao valor 6,8, de modo que níquel foi precipitado como hidróxido de níquel, que é um produto comercial. A análise química da solução obtida e precipitado é dada abaixo:

10 Solução

Ni	Fé	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Mg/L	mg/l	g/L	mg/L
0,066	0,73	1800	1680	0,1	0,0107	3600	78,9	0,2

Precipitado

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
55,2	0,02	0,09	0,73	0,03	0,37

Remoção de magnésio

15 O magnésio foi precipitado por lixívia a partir da solução de produto, obtido a partir da precipitação de níquel e níquel exaurido, pela elevação do valor do pH da solução para aproximadamente 9, de modo que o Mg foi precipitado como hidróxido de magnésio que também é um

produto comercial. As análises da solução e dos sólidos foram conforme segue:

Solução de produto

Ni	Fé	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Mg/L	mg/l	g/L	mg/L
0,001	0,63	1900	1655	0	0,0012	48	83,3	0,2

5 Precipitado

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
1,5	<0,01	0,26	<0,01	0,1	37,7

A solução obtida a partir da precipitação de magnésio foi tratada por uma resina de troca de íon comercialmente disponível para purificá-la, de modo a torná-la adequada como alimentação para a eletrólise de cloro-alcálico. Em seguida, a solução foi submetida à evaporação em um evaporador de vácuo, onde, em seguida, o teor de NaCl da solução foi da ordem de 300 g/L. A solução foi conduzida para eletrólise de cloro-alcálico, onde parte do cloreto de sódio foi processado em lixívia, cloro e hidrogênio. A lixívia foi usada para oxidação de ferro e precipitação de hidróxido de níquel. O cloro e hidrogênio foram usados para produção de ácido hidrocloreico que foi conduzido para a segunda etapa de lixiviamento, junto com a solução de NaCl exaurida, o teor de NaCl do qual neste estágio sendo de 200 g/L.

Exemplo 2

O concentrado de sulfeto de níquel de acordo com o Exemplo 1 foi lixiviado em uma solução de cloreto que era similar como no Exemplo 1. A primeira etapa de lixiviamento foi efetuada de modo similar como no Exemplo 1, mas na
 5 segunda etapa de lixiviamento, a oxidação de sulfetos e cloreto de cobre monovalente foi efetuada diretamente por meio de gás cloro.

Isto foi testado pela oxidação do resíduo de lixívia a partir da primeira etapa, e da solução de alimentação da
 10 segunda etapa. A solução de produto e as análises do precipitado são dadas abaixo:

Solução

Ni	Fé	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Mg/L	mg/l	g/L	mg/L
63,1	15,2	9100	451	1650	16,1	4050	71,2	175

Sólidos (resíduo de lixívia)

15

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
1,2	27,5	16,9	0,03	0,10	7,25

A solução a partir da segunda etapa de lixiviamento foi conduzida para a primeira etapa de lixiviamento, onde, em seguida, o tratamento adicional da solução foi efetuado de modo similar como no Exemplo 1.

REIVINDICAÇÕES

1.- Método para produção de um produto de níquel a partir de matéria prima contendo níquel, tal como concentrado de sulfeto de níquel, ou minério, ou refugo, hidrometalurgicamente em lixiviamento baseado em cloreto, o método de produção sendo caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

a) matéria prima é lixiviada em duas ou mais etapas por uma solução contendo cloreto de sódio e cloreto de cobre (III) como uma lixívia em contra-corrente em condições atmosféricas, de modo que a primeira etapa de lixiviamento, quando observada na direção de procedimento da matéria prima, é não-oxidante, e as próximas etapas são oxidantes com relação à formação de uma solução de lixívia abundante de cloreto de níquel enriquecido de níquel (PLS) e resíduo de lixívia,

b) a solução de lixívia abundante enriquecida de níquel é submetida a uma precipitação de ferro e sulfatos dissolvidos, e o precipitado é alimentado na etapa final do processo de lixiviamento,

c) níquel é precipitado a partir da solução de lixívia abundante, por meio de hidróxido de sódio NaOH, como hidróxido de níquel Ni(OH)_2 ,

d) a solução de cloreto de sódio exaurida de níquel é conduzida para precipitação de magnésio, onde o magnésio é precipitado a partir da solução, por meio de hidróxido de sódio, como hidróxido de magnésio Mg(OH)_2 ,

e) outros resíduos de impureza dissolvidos divalentes são removidos a partir da solução de NaCl por meio de troca de íon,

f) a solução de NaCl é submetida a concentração,

5 g) a solução de NaCl purificada e concentrada é conduzida para eletrólise de cloro-alcálico, onde parte da solução é processada por eletrólise em cloro, hidrogênio e hidróxido de sódio que são usados como reagentes no método,

10 h) a solução de NaCl que foi exaurida na eletrólise é alimentada para a etapa de lixiviação final do concentrado e/ou minério.

2.- Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o lixiviação da matéria prima contendo níquel ocorre em duas etapas.

15 3.- Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que na primeira etapa de lixiviação, a matéria prima é lixiviada em condições não-oxidantes por meio de cloreto de cobre (II), de modo que parte dos sulfetos da matéria prima é dissolvida, e cobre é
20 precipitado como sulfeto de cobre.

4.- Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizado pelo fato de que o valor do pH na etapa de lixiviação não-oxidante está dentro da faixa de 0,5-3,0.

25 5.- Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que nas etapas de lixiviação não-oxidantes de matéria prima, a matéria prima é lixiviada por meio de cloreto de cobre (II) para dissolução de sulfe-

tos, e que o sulfeto de cobre precipitado na primeira etapa de lixiviação é produzido para ser dissolvido no cloreto de cobre (II).

6.- Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 5, caracterizado pelo fato de que o reagente oxidante usado nas etapas de lixiviação oxidantes da matéria prima é um gás suportando oxigênio que é oxigênio, ar enriquecido de oxigênio, ou ar, e que ácido hidrocloreto é conduzido ao processo de lixiviação.

7.- Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 5, caracterizado pelo fato de que nas etapas de lixiviação oxidantes da matéria prima, o reagente oxidante é cloro formado na eletrólise de cloro-alcálico.

8.- Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 5-7, caracterizado pelo fato de que nas etapas de lixiviação oxidantes da matéria prima, o valor do pH é ajustado dentro de uma faixa de 1,7-2,8, preferivelmente dentro da faixa de 2,0-2,5.

9.- Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizado pelo fato de que o ferro contido no resíduo de lixívia é principalmente hematita.

10.- Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-9, caracterizado pelo fato de que para remoção de sulfatos e ferro dissolvidos, um composto de cálcio e hidróxido de sódio é alimentado para a solução de lixívia abundante enriquecida com níquel, e o precipitado criado de ferro/gipsita é conduzido para a etapa de lixiviação final.

11.- Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-10, caracterizado pelo fato de que hidróxido de níquel é precipitado como um produto final contendo o cobalto.

5 12.- Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-10, caracterizado pelo fato de que a solução de lixívia abundante enriquecida com níquel é submetida à remoção de cobalto por extração.

10 13.- Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o níquel é precipitado a partir de solução de lixívia abundante livre de cobalto, por meio de hidróxido de sódio, como hidróxido de níquel, do qual níquel metálico é recuperado por redução.

15 14.- Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a redução de níquel metálico é efetuada por meio de hidrogênio que é pelo menos parcialmente formado na eletrólise de cloro-alcálico.

20 15.- Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-14, caracterizado pelo fato de que a solução de NaCl exaurida de níquel é submetida à filtração de polimento para remover substâncias sólidas antes da condução da solução a precipitação de Mg.

25 16.- Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a precipitação de magnésio é preferivelmente efetuada no valor de pH 9-10.

17.- Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o ácido hidrocloreco usado como um

reagente de lixiviamento é produzido de hidrogênio e cloro formados na eletrólise de cloro-alcalino.

18.- Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria prima suportando níquel
5 contém ouro e/ou outros metais preciosos (PGM).

19.- Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o ouro é dissolvido na etapa de lixiviamento final, e recuperado a partir da solução da etapa de lixiviamento final; a solução livre de ouro é conduzida à etapa de lixiviamento precedente, quando observada
10 na direção de procedimento do concentrado.

20.- Método, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que nas condições de lixívia, metais preciosos pobremente solúveis (PGM) são recuperados a partir do resíduo de lixívia.
15

21.- Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução exaurida criada na concentração de cloreto de sódio é pelo menos parcialmente conduzida para o processo de lixiviamento de matéria prima.
20

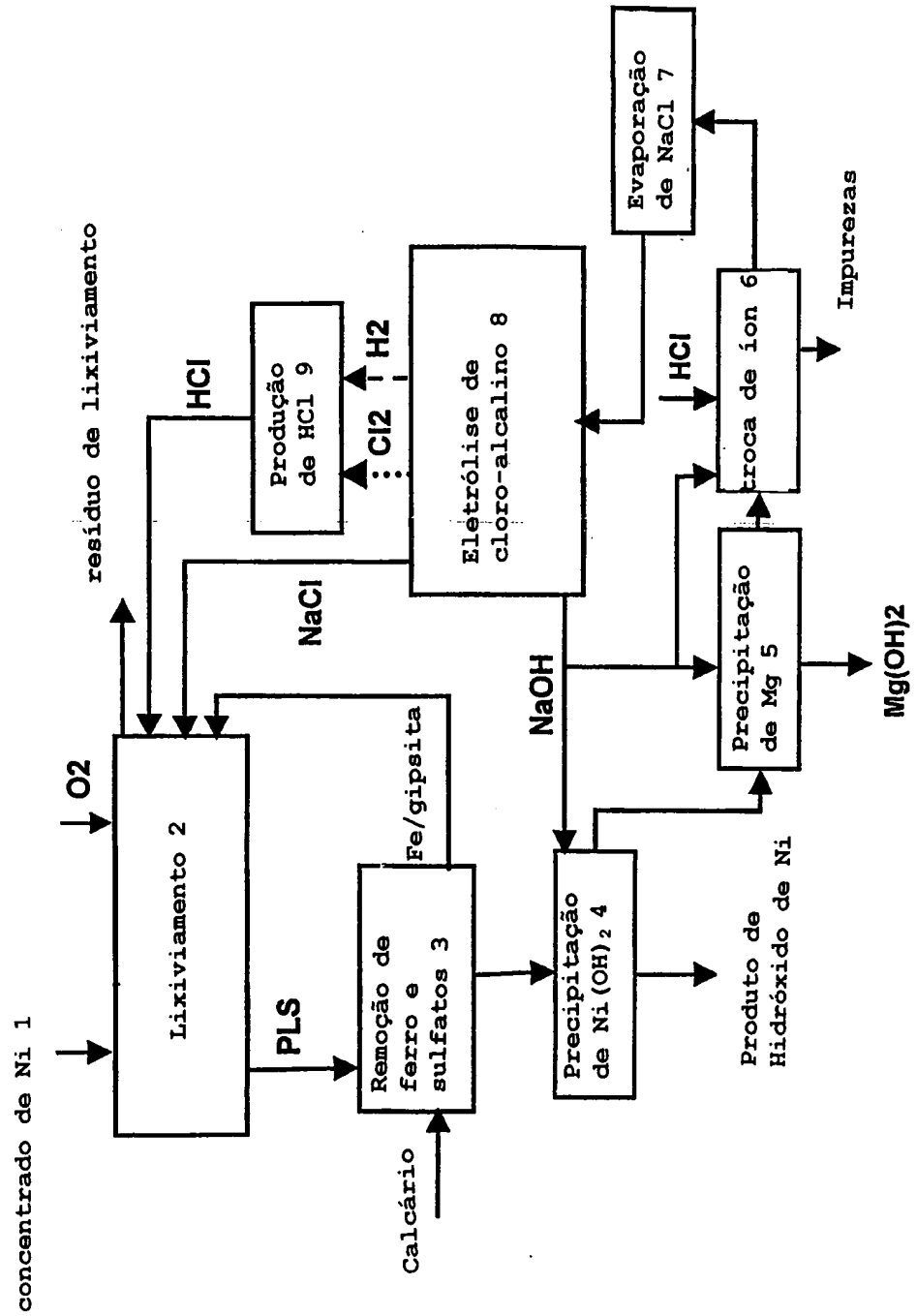


FIG. 1

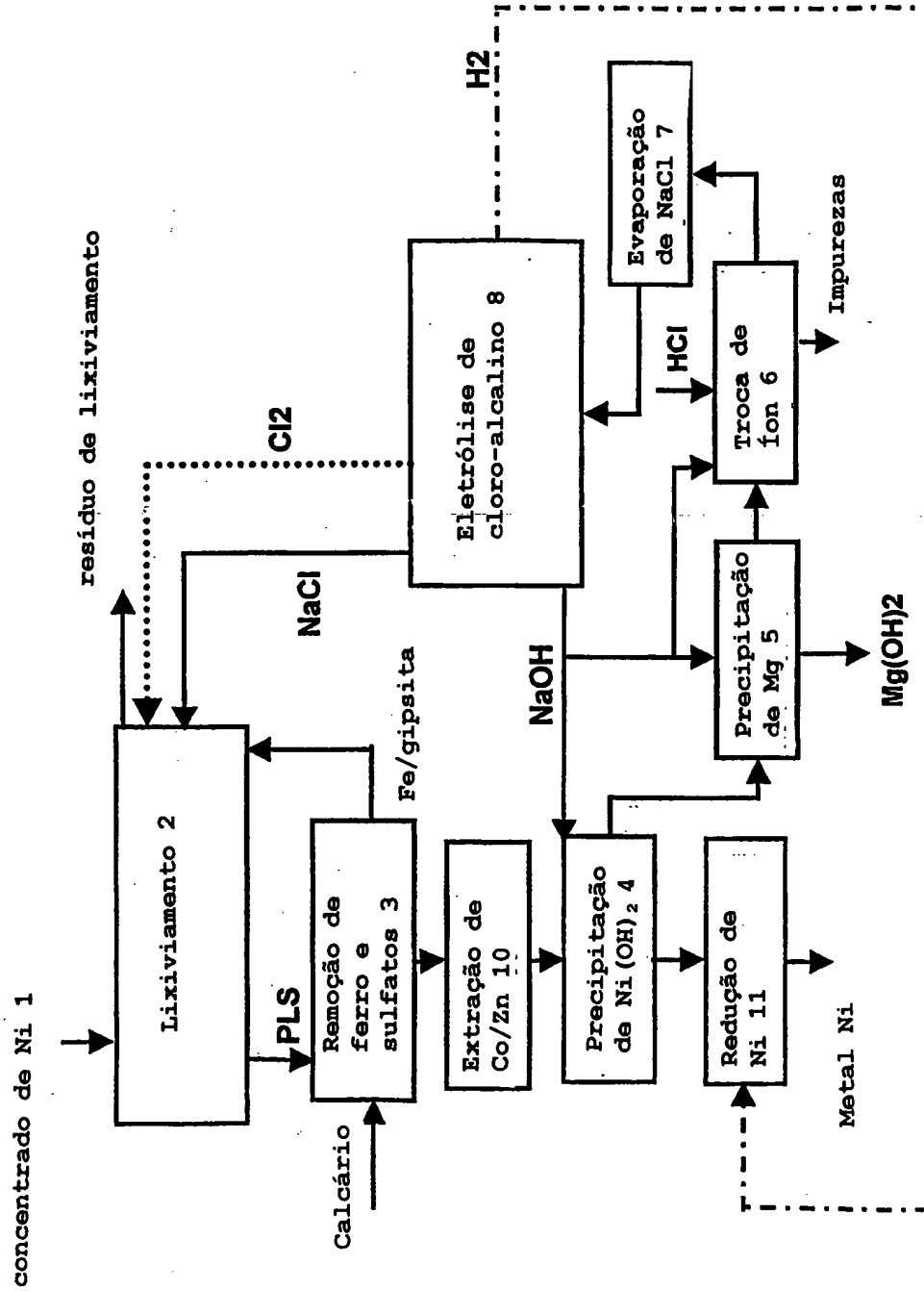


FIG. 2

RESUMO

**"MÉTODO PARA PROCESSAMENTO DE MATÉRIA PRIMA SUPORTANDO
NÍQUEL EM LIXIVIAMENTO BASEADO EM CLORO"**

A invenção se refere a um método para processamento de um produto de níquel a partir de matérias primas sulfídicas suportando níquel, tal como concentrado de sulfeto de níquel, ou minério. De acordo com a invenção, a matéria prima é lixiviada em condições atmosféricas em uma solução aquosa de cloreto e cloreto de cobre (II). Os reagentes necessários para lixiviamento de níquel e para processamento dos produtos, tais como cloro, hidrogênio e hidróxido de sódio, são obtidos a partir de eletrólise de cloro-alcalino que é integrado como uma etapa no processo.