



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

(21) **PI0706851-4 A2**



(22) Data de Depósito: 10/01/2007
(43) Data da Publicação: 12/04/2011
(RPI 2101)

(51) *Int.Cl.:*
C22B 3/20
C22B 3/44
C22B 23/00

(54) Título: **MÉTODO PARA RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO DE SOLUÇÕES DE LIXÍVIA NA PRESENÇA DE FERRO E/OU CROMO**

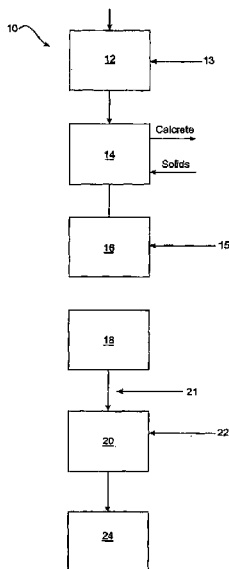
(30) Prioridade Unionista: 10/01/2006 AU 1006900103

(73) Titular(es): Murrin Murrin Operations Pty Ltd

(72) Inventor(es): Bruce James Wedderburn, Michael Rodriguez
(86) Pedido Internacional: PCT AU2007000013 de 10/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO 2007/079531 de 19/07/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO DE SOLUÇÕES DE LIXÍVIA NA PRESENÇA DE FERRO E/OU CROMO, por se tratar de um método (10) para a recuperação de níquel e cobalto de soluções de lixívia na presença de ferro e/ou cromo, o método compreendendo as etapas de: i) adição de um redutor (13) a uma solução de lixívia contendo níquel, cobalto e ferro, de tal forma que qualquer ferro presente como sulfato férrico seja reduzido a sulfato ferroso, e/ou qualquer cromo hexavalente seja reduzido a cromo trivalente; ii) neutralização (14) de pelo menos uma parte do ácido livre através da adição de um agente de neutralização; iii) adição suplementar do agente redutor (15) para assegurar que todo o ferro presente permaneça na forma ferrosa e/ou qualquer cromo permaneça na forma trivalente; iv) aquecimento da solução antes da precipitação misturada de sulfetos; v) adição de uma mistura de granulados de sulfeto (21) e de sulfeto de hidrogênio (22) para provocar a precipitação (20) do níquel e do cobalto na forma de um sulfeto misturado (24); e vi) manter esta mistura na presença de sulfeto de hidrogênio (22) pelo tempo de permanência requerido para efetuar a completa precipitação do produto misturado de sulfetos (24).



"MÉTODO PARA RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO DE SOLUÇÕES DE LIXÍVIA NA PRESENÇA DE FERRO E/OU CROMO"

Campo Técnico

A presente invenção se refere a um método para a precipitação de níquel. Particularmente, a presente invenção consiste de um método hidrometalúrgico para a precipitação preferencial de níquel e sulfetos de cobalto a partir de soluções contendo ferro e/ou cromo. Mais particularmente, o método pretende evitar substancialmente a formação de escamas de sulfeto durante o processo de precipitação.

10

Fundamentos da Invenção

Níquel e cobalto são tipicamente recuperados de soluções de lixívia colocando os líquidos saturados em contato com um redutor adequado tal como sulfeto de hidrogênio. Sabe-se que o ferro e o cromo tendem a co-precipitar como sulfetos em condições convencionais de precipitação de sulfetos de hidrogênio. Co-precipitações deste tipo são indesejáveis em função dos efeitos prejudiciais na qualidade dos produtos e da demanda exigida no processo de redução do produto misturado de sulfetos.

Em circuitos metalúrgicos incorporando a lixiviação ácida de lateritas de níquel sob alta pressão, o ferro é mais freqüentemente rejeitado como um oxihidróxido férrico (tipicamente como uma geotita) e como um produto hematita. Em algumas situações o ferro é também rejeitado como um produto jarosita.

Infelizmente, a rejeição do ferro como oxihidróxido férrico resulta em uma co-precipitação significativa dos valiosos produtos níquel e cobalto. Isto resulta ou em perdas metalúrgicas ou requer o reprocessamento dos resíduos de ferro para a recuperação dos valiosos níquel e cobalto.

A hematita é o produto de ferro mais aceitável para armazenamento intermediário ou descarte, em função de sua alta estabilidade termodinâmica, sua alta densidade (4,9 a 5,3 g/cm³), seu alto conteúdo de ferro (60% - 70%) e sua baixa adsorção de água e metais básicos.

Entretanto, a rejeição do ferro como um produto hematita nos processos de lixiviação ácida sob alta pressão, utilizados para as lateritas de

níquel, requer a utilização de temperaturas da ordem de 250°C e pressões da ordem de 45 Bar. O processo, pela sua própria natureza, envolve equipamentos dispendiosos que são caros de ser mantidos e apresentam altos custos operacionais associados.

5 A rejeição do ferro como jarosita, enquanto resulta em menores perdas de níquel e cobalto em função dos melhores coeficientes de separação, é um processo dispendioso, pois requer tipicamente a utilização de um cátion adequado (tal como amônia) em conjunto com elevadas temperaturas e pressões.

10 Adicionalmente às perdas de níquel e cobalto associadas com a formação de oxihidróxido férrico e hidróxido férrico, os maiores problemas destes processos são as menores taxas de filtração, as características de sedimentação do adensador e as características de densidade de fluxo alcançáveis pelo adensador. O hidróxido férrico em particular, e em menor
15 extensão o oxihidróxido férrico, tendem a apresentar uma estrutura aberta. Isto resulta na incorporação de grandes quantidades de metais básicos durante a sedimentação. Os sólidos produzidos também apresentam uma baixa densidade e as baixas densidades de fluxo do adensador impactam nos equipamentos de processamento e também no volume de resíduos que necessita ser descartado.

20 A Aplicação Internacional de Patente PCT/AU2003/001037 (WO 2004/016816) apresenta um processo para a precipitação preferencial de níquel e cobalto a partir de soluções contendo ferro, através da adição de um redutor para reduzir os íons férricos em íons ferrosos. Esta reação gera ácido que deve ser neutralizado, antes da adição de partículas
25 de granulados na presença de redutores adicionais para precipitar o níquel e o cobalto. Entretanto, neste processo pode acontecer tipicamente o efeito de escamamento, que afeta adversamente ambos a cinética da precipitação e a recuperação dos produtos níquel e sulfeto de cobalto.

30 O presente método tem o objetivo, portanto, de substancialmente superar o problema do escamamento, enquanto que ao mesmo tempo proporciona a vantagem de que a incidência da co-precipitação de sulfeto de ferro é reduzida, ou pelo menos providencia uma alternativa utilizável aos

métodos das artes anteriores.

A discussão prévia sobre os fundamentos da arte tem apenas o objetivo de facilitar o entendimento da presente invenção. Deve ser entendido que a discussão não é um reconhecimento ou admissão de que qualquer um dos materiais referenciados fez parte do conhecimento geral comum na Austrália na data prioritária da aplicação.

Através desta especificação, a não ser que o contexto o requeira de outra forma, a palavra "compreende" ou variações tais como "compreender" ou "compreendendo", deverão ser entendidas como contendo a inclusão de um dito inteiro ou grupo de inteiros, mas não a exclusão de qualquer outro inteiro ou grupo de inteiros. Além disso, a referência à "área de superfície de granulados" ou variações da mesma deverão ser entendidas como baseadas na suposição de que as partículas de granulados são esferas perfeitas com diâmetro de partícula D_{50} .

Descrição da Invenção

De acordo com a presente invenção, está providenciado um método para recuperação de níquel e cobalto de soluções de lixívia na presença de ferro e/ou cromo, o método compreendendo as etapas de:

(i) adição de um redutor a uma solução de lixívia contendo níquel, cobalto e ferro, de tal forma que qualquer ferro presente como sulfato férrico seja reduzido a sulfato ferroso, e/ou qualquer cromo hexavalente seja reduzido a cromo trivalente;

(ii) neutralização de pelo menos uma parte do ácido livre através da adição de um agente de neutralização;

(iii) adição suplementar do agente redutor para assegurar que todo o ferro presente permaneça na forma ferrosa e/ou qualquer cromo permaneça na forma trivalente;

(iv) aquecimento da solução antes da precipitação misturada de sulfetos;

(v) adição de uma mistura de granulados de sulfeto e de sulfeto de hidrogênio para provocar a precipitação do níquel e do cobalto na forma de um sulfeto misturado; e

(vi) manter esta mistura na presença de sulfeto de hidrogênio pelo tempo de permanência requerido para efetuar a completa precipitação do produto misturado de sulfetos.

Preferencialmente, o redutor das etapas (i) e (iii) compreende um ou mais de sulfeto de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio de sódio, ou dióxido de enxofre.

Após a neutralização, a concentração de ácido livre se encontra preferencialmente dentro da faixa de 0,5 g/L e 3,5 g/L.

O agente de neutralização da etapa (ii) pode compreender um ou mais de pedra calcária, cal e calcrete.

A redução na etapa (i) ocorre preferencialmente em temperatura menor que aproximadamente 100°C e em pressão ambiente.

Preferencialmente, a concentração resultante de sulfato férrico da solução resultante da etapa (iii) é menor que aproximadamente 1 g/L.

Preferencialmente, o potencial de oxidação da solução resultante nas etapas (i) a (vi) é mantido aproximadamente entre 300 mV e 400 mV (medido contra um eletrodo Pt-Ag/AgCl de referência) para assegurar que nenhuma oxidação de sulfato ferroso em sulfato férrico aconteça.

Preferencialmente, a temperatura da solução se encontra na faixa aproximada de 80°C a 120°C quando os granulados de sulfeto são adicionados.

Ainda preferencialmente, a concentração de granulados na solução se encontra na faixa aproximada de 10 g/L a 100 g/L e a área total da superfície de granulados se encontra aproximadamente entre 1 m²/L e 10 m²/L.

A sobrepressão do sulfeto de hidrogênio na etapa (v) e na etapa (vi) é preferencialmente mantida aproximadamente entre 100 kPa e 400 kPa com a finalidade de produzir o sulfeto misturado.

Preferencialmente, o tempo de permanência da etapa (vi) se encontra aproximadamente entre 0,25 e 4 horas e é utilizado para assegurar a completa precipitação do sulfeto misturado. Ainda preferencialmente, o tempo de permanência se encontra aproximadamente entre 0,5 e 1,5 horas.

A concentração de níquel na solução de lixívia se

encontra preferencialmente na faixa aproximada de 1 g/L a 50 g/L, e a de cobalto na faixa aproximada de 0,1 g/L a 10 g/L.

Ainda preferencialmente, a concentração de níquel se encontra na faixa aproximada de 1 g/L a 10 g/L em uma solução de laterita de níquel, ou aproximadamente entre 10 g/L e 50 g/L em uma solução de sulfeto de níquel. As concentrações de cobalto se encontram preferencialmente na faixa aproximada de 0,1 g/L a 2 g/L, e aproximadamente de 2 g/L a 10 g/L respectivamente.

A concentração de ferro na solução de lixívia se encontra preferencialmente na faixa aproximada de 0,5 g/L a 15 g/L.

Breve Descrição dos Desenhos

A presente invenção será agora descrita, somente através do exemplo, com referência a uma modalidade preferida de execução e ao desenho anexo, nos quais:

A Figura 1 é uma representação diagramática de um fluxograma ilustrando um método para a precipitação de níquel e cobalto a partir de soluções de lixívia na presença de ferro de acordo com a presente invenção.

Melhor(es) Modo(s) de Execução da Invenção

Na Figura 1 está ilustrado um método hidrometalúrgico para a precipitação de níquel e cobalto de soluções saturadas de lixívia, também contendo ferro, obtidas através da lixiviação ácida de um minério de laterita de níquel sob alta pressão. A concentração de níquel se encontra na faixa de 0,1 g/L a 2 g/L. A concentração de ferro na solução de lixívia se encontra na faixa aproximada de 0,5 g/L a 15 g/L.

O método 10 da presente invenção compreende transferir a mencionada solução de lixívia saturada a uma etapa 12 de pré-redução na qual gás sulfeto de hidrogênio 13 é aspergido através da solução em uma temperatura menor que 100°C. O ferro presente como sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) é reduzido para sulfato ferroso (FeSO_4) de tal forma que a concentração férrica resultante seja menor que 1 g/L.

A solução deste circuito de pré-redução 12 é então submetida a uma neutralização 14 utilizando uma pasta fluida de calcrete para

reduzir a concentração de ácido livre (FA) aproximadamente entre 0,5 e 3,5 g/L. Deve ser entendido que, se o potencial de oxidação da solução não for controlado, então férrico pode ser formado durante a neutralização 14. Conseqüentemente, após a neutralização 14 um fluxo de gás sulfeto de hidrogênio é novamente passado através da solução do circuito de pré-redução 12 em uma etapa adicional de redução 16, para assegurar que o potencial de oxidação se encontre dentro da faixa aproximada de 300 a 400 mV (eletrodo de referência Pt-Ag/AgCl), por exemplo de 350 a 380 mV.

A etapa de preaquecimento 18 eleva a temperatura da solução da etapa de redução 16 aproximadamente entre 80 e 120°C na preparação para uma etapa subsequente de precipitação 20. Uma mistura de granulados de sulfeto 21 na faixa de 10 g/L a 100 g/L é introduzida na solução antes da introdução do gás sulfeto de hidrogênio 22. A área total da superfície de granulados se encontra aproximadamente entre 1 m²/L e 10 m²/L. O gás sulfeto de hidrogênio 22 é introduzido com uma sobrepressão de 100 a 400 kPa para precipitar um produto de mistura de sulfetos 24. Este processo é mantido pela duração do tempo de permanência, aproximadamente entre 0,25 e 4 horas, por exemplo, 0,5 e 1,5 horas, para efetivamente completar a conversão ao produto de mistura de sulfetos 24.

A etapa de preaquecimento 18 permite que a etapa de precipitação 20 ocorra dentro de parâmetros comerciais aceitáveis aumentando a cinética das reações de precipitação, e também permite que o H₂S dissolvido seja expelido.

A neutralização também pode ser efetuada utilizando cal, pedra de cal, amônia ou cáustico.

A mistura de sulfetos precipitados contém níquel na faixa de 50 a 55%, cobalto na faixa de 3 a 5% e ferro na faixa de 1 a 3% wt/wt.

O método da presente invenção será agora descrito com referência a um exemplo que deve ser entendido como não-limitante.

30 Exemplo 1 – Redução de Escamamento

Duas soluções de transferência contendo altos níveis de ferro são tratadas através de pré-redução com gás H₂S e então passadas através

de um circuito de neutralização para reduzir a concentração residual de ácido livre para 1,4 g/L utilizando pasta fluida de calcrete. A composição das soluções de transferência é detalhada na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Composição da Solução de Transferência de Sulfetos Misturados.

Elemento	Concentração (mg/L)	
	Solução 1	Solução 2
Ni	4092	3993
Co	324	274
Fe (total)	12478	11700
Fe (ferroso)	12371	11700

5 A Solução 1 prosseguiu diretamente para a precipitação de sulfetos misturados, enquanto que o Eh da Solução 2 foi primeiramente reduzido para 350 – 380 mV (eletrodo de referência Pt-Ag/AgCl), com a utilização de H₂S, para assegurar que todo o ferro em formato férrico foi convertido para ferroso antes do aquecimento da solução na preparação para a precipitação de sulfetos.

Um outro teste foi empregado com a Solução 2, no qual uma maior quantidade de granulados de sulfetos misturados foi adicionada. Referencie-se na Tabela 2 abaixo.

15 Os resultados da formação de escamamentos durante a precipitação de cada solução são dados na Tabela 2. É perfeitamente claro que a taxa de crescimento dos escamamentos é significativamente reduzida quando a segunda etapa de redução é incorporada ao fluxograma. O efeito é realçado com uma adição suplementar de granulados na solução.

Tabela 2: Efeito no Crescimento de Escamamentos com a Segunda Etapa de Redução e Adição de Granulados.

Solução	Adição Granulados m ² /L PLS	Taxa Crescimento Escamamentos mm/semana
Solução 1	0,78	11,1
Solução 2	0,88	3,7

20

Solução 2	3,07	0,3
-----------	------	-----

Considera-se que o método da presente invenção pode ser aplicado para recuperação de níquel e cobalto de soluções de lixívia de sulfeto de níquel. Em tais circunstâncias é típico que a solução saturada de lixívia apresente uma concentração de níquel na faixa aproximada de 10 g/L a 50 g/L, e
5 uma concentração de cobalto na faixa aproximada de 2 g/L a 10 g/L. Novamente, a concentração de ferro se encontra tipicamente na faixa aproximada de 0,5 a 15 g/L.

Deve ser entendido que o método da presente invenção é igualmente aplicável a soluções de lixívia contendo cromo.

10 Modificações e variações tais como aquelas aparentes para os experimentados no assunto são consideradas como fazendo parte do escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO DE SOLUÇÕES DE LIXÍVIA NA PRESENÇA DE FERRO E/OU CROMO, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

5 (i) adição de um redutor a uma solução de lixívia contendo níquel, cobalto e ferro, de tal forma que qualquer ferro presente como sulfato férrico seja reduzido a sulfato ferroso, e/ou qualquer cromo hexavalente seja reduzido a cromo trivalente;

(ii) neutralização de pelo menos uma parte do ácido livre
10 através da adição de um agente de neutralização;

(iii) adição suplementar do agente redutor para assegurar que todo o ferro presente permaneça na forma ferrosa e/ou qualquer cromo permaneça na forma trivalente;

(iv) aquecimento da solução antes da precipitação
15 misturada de sulfetos;

(v) adição de uma mistura de granulados de sulfeto e de sulfeto de hidrogênio para provocar a precipitação do níquel e do cobalto na forma de um sulfeto misturado; e

(vi) manter esta mistura na presença de sulfeto de
20 hidrogênio pelo tempo de permanência requerido para efetuar a completa precipitação do produto misturado de sulfetos.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o redutor das etapas (i) e (iii) compreende um ou mais de sulfeto de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio de sódio, ou dióxido de enxofre.
25

3. MÉTODO, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a concentração de ácido livre se encontra preferencialmente dentro da faixa de 0,5 g/L e 3,5 g/L após a neutralização.

4. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das
30 reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o agente de neutralização da etapa (ii) pode compreender um ou mais de pedras calcárias, cal e calcrete.

5. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a redução na etapa (i) ocorre em temperatura menor que aproximadamente 100°C e em pressão

ambiente.

6. **MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a concentração de sulfato férrico da solução resultante da etapa (iii) é menor que 1 g/L.

5 7. **MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o potencial de oxidação da solução resultante nas etapas (i) a (vi) é mantido aproximadamente entre 300 mV e 400 mV (medido contra um eletrodo Pt-Ag/AgCl de referência).

10 8. **MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a temperatura da solução se encontra na faixa aproximada de 80°C a 120°C quando os granulados de sulfeto são adicionados.

15 9. **MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a concentração de granulados de sulfeto na solução se encontra na faixa aproximada de 10 g/L a 100 g/L, de tal forma que área total da superfície de granulados se encontre aproximadamente entre 1 m²/L e 10 m²/L.

20 10. **MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a sobrepressão do sulfeto de hidrogênio na etapa (v) e na etapa (vi) é mantida aproximadamente entre 100 kPa e 400 kPa.

11. **MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o tempo de permanência da etapa (vi) se encontra entre 0,25 e 4 horas.

25 12. **MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a concentração de níquel e cobalto na solução de lixívia se encontra na faixa aproximada de 1 g/L a 50 g/L e na faixa aproximada de 0,1 g/L a 10 g/L, respectivamente para uma solução de laterita de níquel, ou dentro da faixa de 10 g/L a 50 g/L e 2 g/L a 10
30 g/L, respectivamente para uma solução de sulfeto de níquel.

13. **MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a concentração de ferro na solução de lixívia se encontra na faixa aproximada de 0,5 g/L a 15 g/L.

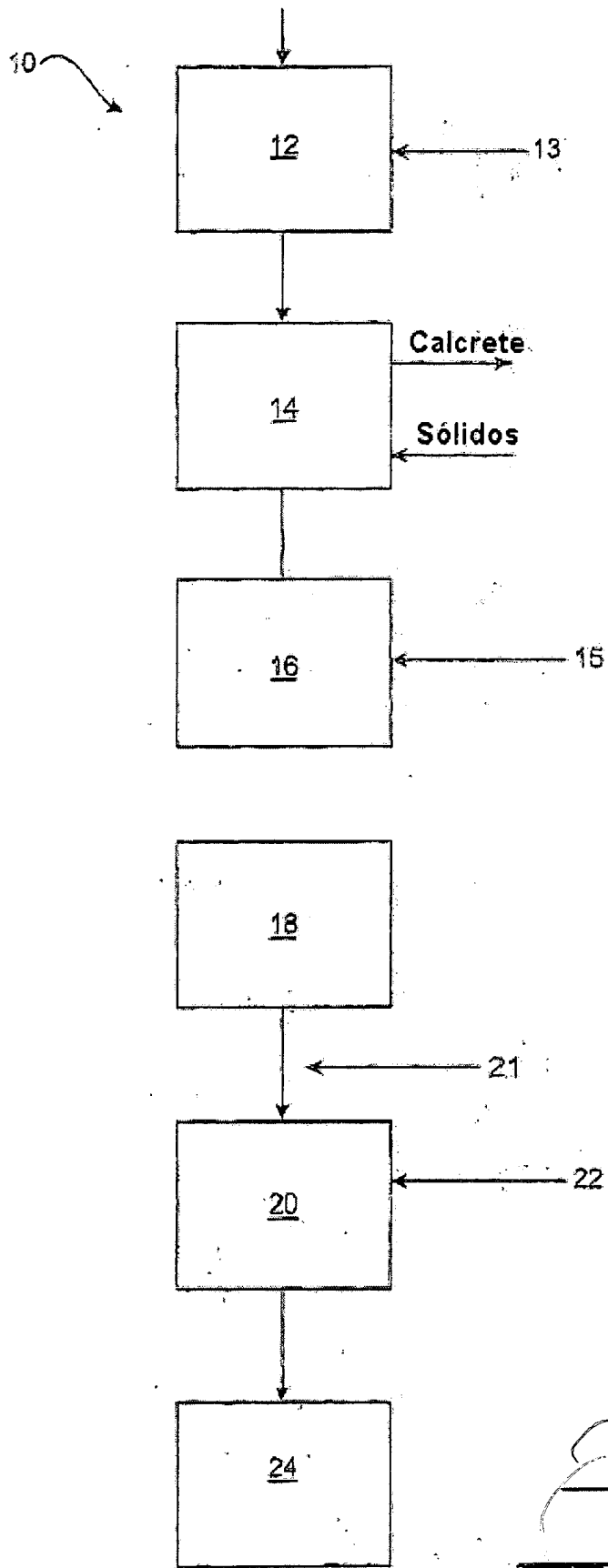


Fig. 1

RESUMO

"MÉTODO PARA RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO DE SOLUÇÕES DE LIXÍVIA NA PRESENÇA DE FERRO E/OU CROMO", por se tratar de um método (10) para a recuperação de níquel e cobalto de soluções de lixívia na presença de ferro e/ou cromo, o método compreendendo as etapas de: i) adição de um redutor (13) a uma solução de lixívia contendo níquel, cobalto e ferro, de tal forma que qualquer ferro presente como sulfato férrico seja reduzido a sulfato ferroso, e/ou qualquer cromo hexavalente seja reduzido a cromo trivalente; ii) neutralização (14) de pelo menos uma parte do ácido livre através da adição de um agente de neutralização; iii) adição suplementar do agente redutor (15) para assegurar que todo o ferro presente permaneça na forma ferrosa e/ou qualquer cromo permaneça na forma trivalente; iv) aquecimento da solução antes da precipitação misturada de sulfetos; v) adição de uma mistura de granulados de sulfeto (21) e de sulfeto de hidrogênio (22) para provocar a precipitação (20) do níquel e do cobalto na forma de um sulfeto misturado (24); e vi) manter esta mistura na presença de sulfeto de hidrogênio (22) pelo tempo de permanência requerido para efetuar a completa precipitação do produto misturado de sulfetos (24).