



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

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



CARTA PATENTE N.º PI 0619012-0

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0619012-0

(22) Data do Depósito : 28/11/2006

(43) Data da Publicação do Pedido : 05/07/2007

(51) Classificação Internacional : C22B 3/10; C22B 23/00; C22B 19/20

(30) Prioridade Unionista : 28/11/2005 ZA 2005/09582

(54) Título : PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO NA PRESENÇA DE ÁCIDO CLORÍDRICO PARA A RECUPERAÇÃO DE UM METAL VALIOSO DE MINÉRIO

(73) Titular : ANGLO OPERATIONS LIMITED, Sociedade Sul Africana. Endereço: 44 MAIN STREET, JOHANNESBURG 2001, África do Sul (ZA).

(72) Inventor : JOHANN DU TOIT STEYL. Endereço: 60 14TH STREET, PARKHURST, JOHANNESBURG 2193, África do Sul. Cidadania: Sul Africana.; JAN TJEERD SMIT. Endereço: 42 THOMAS BAINES STREET, ROOSEVELT PARK EXTENSION, JOHANNESBURG 2195, África do Sul. Cidadania: Holandesa.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 28/11/2006, observadas as condições legais.

Expedida em : 21 de Janeiro de 2014.

Assinado digitalmente por
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO NA PRESENÇA DE ÁCIDO CLORÍDRICO PARA A RECUPERAÇÃO DE UM METAL VALIOSO DE MINÉRIO"**.

Antecedentes da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um processo de lixiviação, o qual gera ou regenera ácido clorídrico, ao mesmo tempo em que lixivia um metal de um minério em uma solução de cloreto.

 O uso de salmouras de cloreto relativamente concentradas como um meio para a lixiviação de metais de base foi proposto muitas vezes no
10 passado, um exemplo recente sendo o processo Outokumpu Hydrocopper, conforme descrito e referido em várias patentes, tais como WO 2003/35916, WO 2003/89675 e outras. Sabe-se que salmouras de cloreto de alta resistência permitem lixiviação geralmente mais rápida e mais completa do que o meio com sulfato diluído relativamente comum. Contudo, a recuperação de
15 valores dissolvidos de tais salmouras é, em geral, incômoda, não permitindo tecnologia de eletroextração padrão.

 O uso de um meio de ácido clorídrico (cloreto) para a lixiviação de minérios de laterita de níquel foi um tópico de pesquisa em várias instituições durante anos, com N.M. Rice of Leeds University (veja Rice, 1989) particularmente pioneiro neste campo. Cinéticas de lixiviação favoráveis foram
20 obtidas sobre minérios de silicato (serpentina) e óxido (limonita) típicos, assim, ilustrando que este sistema pode ser utilizado para lixiviar minérios valiosos, tal como níquel, de uma gama de materiais em uma linha de laterita típica. De interesse particular foi a cinética de lixiviação rápida (1 hora) em
25 temperaturas elevadas, tipicamente maiores que 80°C, em soluções de ácido clorídrico a 4M. Um fluxograma foi subsequente proposto (Rice and Strong, 1974), que utilizando uma lixiviação com ácido clorídrico para solubilizar o níquel e cobalto valiosos os quais são, então, subsequente re-
30 movidos através de extração com solvente e hidrólise como hidróxido de níquel (usando magnésia como o agente neutralizante), respectivamente. Impurezas, tais como ferro e magnésio, são os principais contribuintes para o consumo de ácido clorídrico oneroso. O cloreto de ferro é removido da so-

lução através de extração com solvente e tratado em uma etapa de ustulação por pulverização para formar hematita estável e regenerar o ácido clorídrico para recirculação à etapa de lixiviação. De modo similar, o cloreto de magnésio é tratado em uma etapa de ustulação por pulverização para formar magnésia (comercializada como um subproduto e/ou usada como agente neutralizante) e regenerar o ácido clorídrico (reciclado à etapa de lixiviação).

Estima-se que cerca de 70% das reservas de Ni mundiais estão contidas em minérios de laterita. Atualmente, apenas cerca de 40% do Ni produzido é extraído de minérios de laterita e estima-se que este quadro aumentará para cerca de 50% em 2012 (estimativas de Dalvi e outros, 2004). Há uma necessidade por uma nova via de processamento para recuperar Ni e Co de depósitos lateríticos em custos de operação e, especialmente, custos de capital acentuadamente menores, do que as tecnologias existentes podem oferecer. Além disso, na expectativa do suprimento, um crescimento estimado na demanda de Ni de aproximadamente 4% p.a., requererá 40 – 45.000 toneladas p.a. de nova produção de Ni (estimativas de Dalvi e outros, 2004). Mesmo levando-se em conta o novo fornecimento de pequenos depósitos de sulfeto, os principais projetos recentes de laterita (tais como os projetos de lixiviação com ácido em alta pressão de Goro e Ravensthorpe, novos agentes de fusão, tal como Koniambo, e novas vias de tratamento hidrometalúrgicas de sulfeto, tal como Voisey's Bay), o suprimento será pouco para o consumo.

Geologia e Mineralogia

Depósitos de laterita de níquel consistem em duas linhas principais, ou seja, material limonítico (óxidos de ferro hidratados) próximo da superfície (0,8-1,5% de Ni, baixo teor de Mg e alto teor de Fe) e o material saprolítico mais inferior (silicatos de magnésio hidratado) (1,5-3% de Ni, alto teor de Mg e baixo teor de Fe). Esses depósitos são formados através de um processo de desgaste por ação atmosférica da rocha de origem na forma de minerais de Fe-Mg-Si-O. Os processos de lateritização concentram Ni e Co em fatores de 3 a 30 vezes, comparado com a rocha de origem. O processo de lateritização é dinâmico e o perfil de profundidade é essencialmen-

te instantâneo, com a parte mais inferior representando a rocha mais recentemente alterada. Variedades particulares de depósitos limoníticos são formadas quando sílica livre abundante, (originária da rocha de origem) é reprecipitada, após ter sido lixiviada da estrutura de silicato de Mg para formar depósitos siliciosos (o depósito silicioso de Jacaré é um exemplo deste tipo de minério). Em casos menos graves de desgaste por ação atmosférica, por exemplo, climas mais secos ou mais frios, ou onde o movimento de água subterrânea é restrito (pobre drenagem), as taxas de lixiviação são menores, o que leva à formação de argilas esmectíticas. A linha de argila (se presente) usualmente é encontrada intermediariamente entre as zonas limoníticas e saprolíticas (Murrin Murrin é um exemplo de um depósito que contém uma zona esmectítica bem-definida, intermitente dentro de seu perfil). Próximo à interface do leito de rocha laterita, minerais de silicato de Mg hidratados ricos em Ni (tão alto quanto 20% de Ni) (conhecidos como garnieritas) se formam. Garnieritas são mais proeminentes nas áreas tectonicamente ativas, tal como em Nova Calcedônia. Entre o leito de rocha ou camada de garnierita e a camada de limonita ou argila está uma zona de transição consistindo em material de silicato de magnésio altamente variável, denominada a zona de saprolita. O desgaste atmosférico da rocha de origem também pode aqui resultar em sílica livre que ocorrem ao longo de estrutura geológicas mais permeáveis, tais como zonas de cisalhamento, falhas, veias e fraturas (veja Monhemius, 1987 e Elias, 2002 para uma revisão mais completa).

Deve-se ter em mente que, em virtude da irregularidade do perfil de desgaste atmosférico (em profundidade) da linha de laterita e também em virtude de mineração não uniforme, uma amostra de minério específica, por exemplo, saprolita, pode conter proporções variáveis de outros minérios, por exemplo, limonita e/ou argila. A alimentação de minério de laterita a um processo pode, assim, ser caracterizada por mineralogia altamente variável e, assim, por características de processamento variáveis e custos de processamento associados. O grosso das fontes de Ni de laterita conhecidas está contido em minérios do tipo limonítico e, em um menor grau, em minérios do tipo saprolita.

Prática atual

O beneficiamento, quando possível, é enfatizado como sendo importante, uma vez que a economia de qualquer processo é mais favorável quando de tratamento de um minério com um maior grau de Ni. Infelizmente, tanto minérios de limonita quanto saprolita são difíceis de beneficiar, uma vez que o Ni está intimamente misturado a mineralização de goetita e silicato de magnésio, respectivamente. Contudo, existem possibilidades distintas para beneficiamento de minério, quando material de terra arenosa mais grosseiro, tal como quartzo mais grosseiro (em minérios siliciosos ou de saprolita) ou magnetita (em minérios de limonita) está presente.

Fundição

O minério da alimentação de saprolita contém, tipicamente, 20-50% de água livre e essa é primeiro removida através de secagem. O minério é, então, calcinado para retirar água estrutural e o Fe e Ni são, então, reduzidos ao estado metálico em um forno com coque ou carvão. O Mg, Si e assim por diante, seguem para a fase de escória e isto permite a remoção da liga Ni-Fe fundida líquida. Refinamento é requerido a fim de remover o S, C e Si restantes. A via de produção da rede requer que seja adicionado S ao forno sob condições de redução a fim de reagir com o Ni metálico para formar sulfetos. Este material é, então, fundido, com os óxidos seguindo para a fase de escória e os sulfetos formando a fase de rede. Ar é soprado através de conversores para oxidar a maioria do Fe na fase de escória.

Características de processo:

- é um processo para tratamento de minérios de saprolita, especialmente minérios com enriquecimento de garnierita;
- o grau de alimentação de corte econômico para projetos em campo marrom com energia de baixo custo é cerca de 1,7% de Ni; e, para projetos em campo verde, é aproximadamente 2,1% de Ni (Dalvi e outros, 2004);
- a via do processo de fundição de minério é afligida pelo elevado capital e custos de energia, sendo a economia, portanto, bastante sensível aos custos de energia locais;

- uma variabilidade foi misturada de forma a manter a alimentação alvo (grau Ni, ponto de fusão de escória é sensível à proporção de SiO₂/MgO e FeO, etc.);

- a via de processo de fundição é obstruída por altos custos de energia e capital (e, assim, também é um problema ambiental) e a economia, portanto, é muito sensível aos custos de energia local;

- embora a recuperação do Ni seja boa (~90%), nenhum subproduto de Co é possível; primeiramente porque os níveis de Co em minérios de saprolita são geralmente baixos e, em segundo, em virtude de sua pobre recuperação (~50%) (Dalvi e outros, 2004). Na verdade, o Co em ferro-níquel é indesejável.

Processo Caron

O minério é primeiro seco em um forno giratório e redutivamente ustulado. O Ni e Co são seletivamente reduzidos a aproximadamente 700°C ao estado metálico (com cerca de 10% de redução parcial do Fe). Se o teor de silicato da alimentação é aumentado (através de tratamento de mais minério de saprolita), ocorre recristalização de forsterita (silicato de Mg amorfo), desse modo, retendo algum Ni (não passível de lixiviação). Similarmente, uma temperatura de redução mais elevada e uma redução muito alta resultam em uma tendência aumentada de formar fases refratárias (à lixiviação). Após esfriar, a liga é atmosféricamente lixiviada sob condições de oxidação (ar) em solução de amônia-carbonato de amônio (pH de ~ 10). O Ni (Co) e Fe lixiviados formam complexos de amina muito fortes na fase de solução. O íon ferroso é oxidado ao estado férrico e hidrolisado como um hidróxido férrico gelatinoso (o Co tende a co-precipitar com o hidróxido férrico e uma porção significativa não pode ser recuperada). Após separação de líquido-sólido, algum Ni e todo o Co são precipitados como sulfetos, usando gás H₂S (o Co é menos solúvel do que o Ni). A solução de Ni (sem Co) é, então, extraída a vapor para formar carbonato de Ni básico (fase sólida) e CO₂ e amônia na fase gasosa. O CO₂ e amônia são recuperados para reutilização através de absorção em água a fim de produzir a solução de carbonato de amônio-amônia. A torta de carbonato de Ni é ou comercializada ou

ainda tratada através de uma série de processos de "terminação" a fim de recuperar o Ni do sal ou solução de carbonato (veja Monhemius, 1987).

Características de processo:

- Ele é um processo para tratamento de minérios de limonita, embora o processo possa tolerar alguma saprolita (quantidades aumentadas formam a fase de forsterita, levando a maiores perdas de Ni);
- embora os principais reagentes (amônia e CO₂) sejam reciclados no processo, perdas significativas ocorrem (especialmente em virtude da lixiviação de Mg); reagentes de composição também são requeridos de modo a produzir um produto relativamente puro;
- mais que 60% da produção de energia total são consumidos pelos processos iniciais (secagem de minério úmido e ustulação redutiva), enquanto que a parte terminal reverte ao processamento hidrometalúrgico, isto é, um processo altamente ineficiente em termos de energia;
- a filtração é pobre em virtude da natureza gelatinosa do precipitado de hidróxido férrico;
- recuperação de baixo valor para pirometalurgia (formação de forsterita) e hidrometalurgia (co-precipitação de Co e bloqueio de partículas de lixiviação em virtude da precipitação de Fe); em geral, aproximadamente 75% de Ni e 50% de Co são recuperados.

Não se espera que projetos em campo verde façam uso desta tecnologia em virtude de suas baixas recuperações de metal valioso e também porque ela objetiva um tipo de minério com um grau relativamente baixo de Ni (predominantemente minérios limoníticos), ao mesmo tempo em que é acompanhado de altos custos de energia e reagente (veja Dalvi e outros, 2004).

Processo de lixiviação ácida em alta pressão (HPAL)

De um ponto de vista metalúrgico, o processo HPAL é relativamente simples, desenvolvendo-se em torno da etapa de decomposição ácida em alta temperatura em temperaturas acima de 245°C. A pasta de descarga é neutralizada com cal e decantada contra-corrente, seguido por remoção de impurezas e precipitação de Ni e Co através de extração com sol-

5 vente (fluxograma de Goro). Purificação e separação adicionais opcionais envolvem redissolução (se foram produzidos sólidos precipitados) e purificação através de extração com solvente ou precipitação seletiva. Finalmente, o metal é recuperado através de eletroextração ou redução com hidrogênio ou o óxido de Ni é produzido através de piroidrólise (a química de cloreto estando associada com SX ou IX e não com a lixiviação).

Características de processo:

- 10 • Ele é um processo para tratamento de minérios de limonita, assim, tornando o recurso-alvo maior do que para fundição (o minério de limonita é significativamente mais abundante do que o minério de saprolita de alto grau). Contudo, o custo de operação é muito sensível aos principais consumidores de ácido, isto é, Al (materiais de argila) e, especialmente, Mg (< 4% são um limite comumente aceito para ser economicamente tratável);
- 15 • a corrosão é alta em altas temperaturas, especialmente quando estão presentes cloretos (água salgada). A resistência à corrosão é melhorada quando se usa ligas de Ti de alto grau, mas essas são muito onerosas;
- 20 • os custos de capital são muito altos em virtude do uso de equipamento de pressão e materiais de construção;
- 20 • os custos do reagente são muito altos em virtude dos consumidores de ácido (Mg, Al) e da necessidade de manter uma base altamente ácida (para superar o efeito negativo da formação de bissulfato, "em temperatura"), bem como do requisito de neutralizar após a lixiviação (custos com cal);
- 25 • a formação de incrustação é um problema em autoclaves e resulta em perda de tempo, especialmente para as alimentações com maior teor de Mg e Al.
- 30 • dependendo da localização, o descarte de efluente contendo sulfato é um problema crescentemente importante.
- 30 O estudo de Dalvi e outros (2004) sugere que a economia da via HPAL é muito sensível ao grau da alimentação, isto é, um menor limite de grau de alimentação estimado de 1,3% de Ni pode ser aplicado para projetos

em campo verde, a menos que se tenda a um menor consumo de ácido do que a média (ref. A Ambatovy Project in Madagascar) ou quando situado próximo de uma fonte econômica de ácido (por exemplo, uma operação de fundição de sulfeto).

- 5 A figura 1 ilustra a ineficácia do processo HPAL em termos de uso de reagente. Pode-se ver que o principal culpado em termos de consumo de ácido é o Mg, com o fato de que muito pouco pode ser feito acerca disto, exceto através de tratamento de minérios com alimentação de baixo teor de Mg (tipo limonítico). Além disso, aproximadamente metade do custo
- 10 é dedicada a manter a base química (para compensar a formação de bissulfato, "na temperatura"), embora na verdade não participe das reações de lixiviação. O ácido "extra", então, também precisa ser neutralizado após lixiviação sob pressão. Quanto maior a densidade da polpa, menor o efeito da base química sobre os custos em termos absolutos (custo/libra de Ni produzido).
- 15 Contudo, a densidade máxima da polpa é limitada em virtude de problemas na viscosidade.

Novos desenvolvimentos

- Há uma tendência definida na indústria de desenvolver processos de lixiviação atmosférica (AL) viáveis, especialmente em virtude de
- 20 menores requisitos de capital, mas também com o objetivo de ser capaz de tratar minérios de limonita e saprolita.

Processos de circuito aberto baseados em sulfato

- Um minério limonítico seria, tipicamente, lixiviado em altas concentrações de ácido residual, enquanto que um minério de saprolita (com
- 25 uma maior capacidade de neutralização) é, então, usado para neutralizar o ácido residual e o ácido liberado durante hidrólise de Fe. Essa abordagem não apenas economiza custos de neutralização, mas também coleta o Ni adicional contido no minério de saprolita. Uma combinação de HPAL e neutralização atmosférica (pós-lixiviação) com minério de saprolita, o assim denominado processo de Lixiviação com Ácido em Alta Pressão Intensificada
- 30 (EPAL) também foi desenvolvido e é atualmente aplicado ao Ravenshthorpe Project na Austrália Ocidental.

Esse conceito foi originalmente patenteado por AMAX nos anos 70. O processo AMAX também compreende um meio de ustulação para reduzir parcialmente o minério de saprolita, isto é, aumentar sua reatividade para neutralização. A opção também pode ser exercitada para a reciclagem de qualquer Ni não lixiviado no resíduo final (com o grosso do Mg sendo removido) à lixiviação HPAL (veja Monhemius, 1987).

Características do processo EPAL:

- A lixiviação atmosférica seria caracterizada por cinética lenta, embora seja grandemente compensada pelo baixo consumo de capital, isto é, o tempo de residência é relativamente econômico (quando comparado ao HPAL);
- a hidrólise de Fe sob condições atmosféricas em um sistema de sulfato diluído pode levar a produtos ambientalmente inaceitáveis;
- mesmo se o sistema de lixiviação atmosférica possa ser eficaz ao lidar com a remoção de Fe (neutralização/hidrólise com minério de saprolita), perdas significativas de ácido ainda ocorrerão em virtude da excessiva lixiviação de Mg (contudo, este custo pode ser parcialmente compensado pela energia extra gerada a partir da queima adicional de enxofre e também pela coleta de recuperações adicionais de Ni);
- a abordagem EPAL pode introduzir custos de capital ainda maiores quando comparado com HPAL;
- o descarte de efluente pode ser um problema, especialmente com leis ambientais mais rigorosas.

Um processo AL completo em meio de sulfato requereria condições de lixiviação muito agressivas (alto teor de ácido) para assegurar alta extração de Ni e Co. Isto, por sua vez, requereria altos requisitos de neutralização através do material de saprolita o qual, por sua vez, resultaria em altas perdas de sulfato através de Mg em solução e provavelmente como jarosita no resíduo (mesmo quando usando água salgada como água de processo). Alto consumo de reagente (sensível ao preço do enxofre) e requisitos ambientais podem tornar esta via arriscada e economicamente inviável. Por este motivo, processos alternativos foram propostos para tentar e lidar

com os problemas sobre o Mg. Um de tais processos, proposto pela American Climax Inc. (um predecessor da companhia AMAX), usou cristalização em uma autoclave a 190-250°C para precipitar o sulfato como o monohidrato. Uma vez que este processo requereria uma autoclave adicional e dispendiosa, Sulzer, na Suíça, veio com o processo SURAL (Processo de Lixiviação Ácida Regenerativa de Sulzer), propondo a cristalização evaporativa para produzir epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Este sal sulfato é, então, termicamente decomposto para gerar SO_2 (convertido em ácido sulfúrico em uma instalação de ácido e reciclado ao processo HPAL) e o agente neutralizante, magnésia (MgO), o qual é reciclado ao processo (veja Monhemius, 1987). O processo de lixiviação atmosférica de propriedade da Skye Resources recentemente proposto é quase idêntico ao processo SURAL, exceto que a etapa de lixiviação primária também é atmosférica. O fluxograma do processo Skye é ilustrado na Figura 2.

15 Características do processo Skye (não comercializado):

- Ele é improvável, mesmo sob condições de lixiviação atmosférica muito agressivas (usando lixiviação de cimento, por exemplo), pelo fato de que as extrações de Ni no sistema de sulfato podem se comparar com HPAL;
- substituição dos custos de produção de reagente por custos de energia/combustível, o que pode ser bom ou ruim, dependendo da localização;
- dificuldades na produção de produtos da hidrólise de Fe ambientalmente estáveis;
- a cristalização do sal sulfato de Mg da solução de sulfato diluída através de evaporação requer uma quantidade significativa de energia (requisitos de alta evaporação), provavelmente além da quantidade que um equilíbrio hídrico de outro modo normal teria requerido (isto se torna mais e mais importante à medida que o grau de Mg do minério da alimentação primária aumenta).

O processo de circuito fechado Skye pertence a um novo grupo de processos, aqui denominados os processos de Lixiviação Atmosférica

Regenerativa (RAL). O amplo conceito é ilustrado na Figura 3.

Essa abordagem pode ser agora colocada em perspectiva com os processos de circuito aberto: na extremidade superior, em termos de requisito de energia, está o processo de Fundição. Na extremidade inferior, está o processo AL. Contudo, de forma a obter extração aceitável de Ni, um elevado teor de ácido residual seria requerido para essa abordagem, especialmente para minérios de limonita os que, por sua vez, se traduziria em altos custos de neutralização (o baixo grau de Ni de minérios de limonita e sua baixa reatividade em meio de sulfato provavelmente eliminariam a mesma como uma via economicamente viável). Se um minério de saprolita de alto grau está disponível como agente de neutralização, essa via pode ser viável. Contudo, a economia continua sendo extremamente sensível ao grau de Ni e ao preço do Ni e do enxofre (S). Se qualquer um deles oscila negativamente, essa via pode se tornar não econômica e essa via, assim, tem um alto risco econômico associado. Finalmente, fatores ambientais são gravemente afetados contra uma via de circuito aberto. Se água salgada é usada, pode haver ligeiros aperfeiçoamentos na separação de L/S comparado com a água pura. Contudo, usando ácido sulfúrico para lixiviação, em níveis de cloreto de cerca de 20 g/l (o qual é típico para água salgada), é improvável que hematita se forme durante neutralização. O resíduo e os níveis muito altos de sulfato de Mg precisariam ser descartados, o que pode ser arriscado, especialmente em um clima do tipo úmido.

Os custos de energia para o processo HPAL são surpreendentemente baixos em virtude do desenvolvimento de preaquecimento *flash-and-splash*. Em virtude de sua seletividade com relação ao Fe em alta temperatura (precipitação termicamente acionada), o consumo de reagente é relativamente baixo. Contudo, em virtude do alto investimento de capital, a economia é sempre muito sensível ao consumo de ácido e, assim, ao teor de Mg do minério, de modo que geralmente não mais do que cerca de 4% de Mg podem ser tolerados, o que torna o mesmo um processo com limonita pura. Somente os minérios de limonita de alto grau ou que podem ser aperfeiçoados com baixo consumo de ácido que qualificarão essa via de proces-

so.

A abordagem EPAL tenta utilizar o ácido residual na descarga do HPAL para coletar mais Ni de um minério de saprolita e reduzir os custos de neutralização. Contudo, isso se tornaria uma questão econômica se rendimento extra do minério de saprolita requer a adição extra de ácido. Se o preço do S é bom, ácido extra pode ser fabricado para lixiviar mais saprolita. Durante períodos de alta do preço de S, o fluxograma pode reverter para a neutralização apenas com saprolita, assim, aceitando a menor recuperação de Ni. Esse processo, portanto, mantém um risco menor comparado com o processo AL de circuito aberto. O custo de capital, contudo, é de preocupação, assim como o impacto ambiental.

Processos de circuito aberto baseados em cloreto (não comercializados)

Processo Jaguar:

O fluxograma do processo de Lixiviação Ácida com Cloreto Atmosférica é ilustrado na Figura 4 (aqui depois denominado de o processo Jaguar, referente à exploração de Ni no Canadá e à companhia de desenvolvimento de minério Jaguar Nickel, Inc. que desenvolveu este processo com direitos proprietários). Ele consiste em um processo de lixiviação atmosférica em solução de ácido clorídrico contendo uma base com elevado teor de cloreto de Mg. Ele reivindica (Harris e outros, 2004) que a atividade do próton é dramaticamente aumentada com um aumento da concentração de cloreto de Mg na solução de base. A lixiviação pode ter 2 estágios e, então, é controlada para rejeitar o Fe no segundo estágio. Uma vantagem adicional da hidrólise do Fe a partir de salmouras, do modo que é reivindicada, é que uma baixa atividade hídrica em soluções de salmoura tende a intensificar reações de desidratação. Em princípio, pode ser formada hematita em temperaturas atmosféricas enquanto que, de outro modo (em um sistema de sulfato puro), uma autoclave, operando em temperatura significativamente mais alta, seria requerida. Após recuperação dos metais valiosos, a solução é evaporada para manter o equilíbrio hídrico e a salmoura de cloreto de Mg resultante é reciclada à lixiviação. Uma corrente de drenagem é piroidrolisada para produzir magnésia (parcialmente reciclada como um agente de neu-

tralização interno) e ácido clorídrico na fase gasosa. O ácido clorídrico é, então, condensado e reciclado ao vaso de lixiviação atmosférica.

As dificuldades econômicas com o processo Jaguar tornam-se evidentes quando se depara com o fato de que uma quantidade significativa
5 de energia é perdida na evaporação de água em excesso da solução de cloreto de magnésio concentrada, antes e durante piroidrólise, ao invés de regenerar os reagentes. Quanto maior o grau de Mg do material lixiviado, mais água será transportada para a etapa de piroidrólise em termos absolutos, isto é, por quilograma de minério tratado. O resultado final é que, com um
10 aumento do grau de alimentação de Mg, o processo Jaguar torna-se rapidamente muito ineficaz com relação ao seu equilíbrio hídrico; principalmente pelo fato de que se atinge um ponto onde água extra terá de ser adicionada ao circuito para absorver o maior teor de Mg em solução, antes de ser evaporado novamente durante a piroidrólise. Similarmente ao processo Jaguar,
15 um efeito de "sugação" no equilíbrio hídrico causado pelo grau máximo de Mg, embora em um menor grau, também está, da mesma forma, presente no processo Skye (neste caso, para prevenir a cristalização prematura do sal sulfato em outras partes do circuito), exceto que a água "extra" adicionada pode ser distribuída de modo relativamente eficaz com um evaporador de
20 múltiplos efeitos e apenas a água de hidratação do sal sulfato de Mg teria um impacto sobre a etapa de decomposição térmica em alta temperatura (onerosa). Quanto menor o estado de hidratação do sal sulfato de Mg produzido, menor o impacto do grau da alimentação de Mg sobre a carga de evaporação de água na etapa de regeneração de reagente em alta temperatura.
25 (Figura 5). Quanto mais saturado estiverem as linhas na Figura 5, menor a capacidade do Ni extra recuperado (do tratamento de minérios saprolíticos de maior grau) de absorver o custo da evaporação de água durante a regeneração de reagente em alta temperatura.

A recuperação térmica para reatores de piroidrólise é pobre e
30 complicada (Steinbach & Baerhold, 2002 e Adham e Lee, 2002). Materiais exóticos são necessários, uma vez que o ácido clorídrico tende a condensar na caldeira térmica de resíduos durante troca de energia. Alternativamente,

se remoção de ácido clorídrico é realizada primeiro, o valor do calor para recuperação é perdido. Outro fator importante é que impurezas, tais como cloretos de Ca e Na, não sofrerão piroidrólise e os valores de cloreto equivalentes correspondentes teriam de ser substituídos pela produção cara de ácido clorídrico ou cloreto de Mg. É também previsto que a eficiência global da reação de piroidrólise seria significativamente menor que 100%.

Características do processo Jaguar

- a piroidrólise é viável em temperatura relativamente baixa (~500°C), porém a recuperação térmica é complicada (elevado gasto de capital) e relativamente pobre;
- o processo Jaguar se tornaria não econômico quando de tratamento de minérios de laterita com alto teor de Mg, isto é, ele é essencialmente um processo para tratamento de minérios limoníticos;
- impurezas, tais como Ca e Na, não sofrem piroidrólise e os valores de cloreto equivalentes têm de ser substituídos pela produção cara de ácido clorídrico ou sal cloreto de Mg (nenhuma menção compensa a ineficiência na etapa de piroidrólise de $MgCl_2$).

O fato de que o processo Jaguar não pode absorver quantidades significativas de Mg o torna não competitivo comparado com processos atmosféricos baseados em sulfato onívoros, tal como o processo Skye.

Processo Intec

Foi proposto recentemente um processo baseado em cloreto (Moyes e outros, 2005), em uma tentativa de eliminar a piroidrólise, isto é, regenerar ácido clorídrico através de precipitação de um sal sulfato com ácido sulfúrico. O conceito por trás disto se baseia no uso de cristalização quimicamente acionada com ácido sulfúrico econômico para regenerar ácido clorídrico oneroso, ao invés de piroidrólise. Esse processo Intec opera através de ciclo de $CaCl_2/SO_4$ (Figura 6).

O processo segue lógica similar ao processo Jaguar, exceto que apenas uma corrente de sangria é submetida à remoção de Fe e recuperação de Ni/Co usando cal adicionada. A solução resultante é, então, submetida à precipitação de Mg com cal para formar magnésia (MgO). Todas essas

três operações unitárias resultam, essencialmente, na substituição do cátion cloreto pela quantidade equivalente de cloreto de Ca. A quantidade total de ácido clorídrico consumido no circuito é, então, regenerada através da adição de ácido sulfúrico, ocasionando a precipitação de um sal sulfato de Ca (baixa solubilidade). O ácido clorídrico gerado é, então, reciclado à lixiviação atmosférica. O ácido sulfúrico e a cal, por sua vez, podem, então, ser regenerados através de decomposição térmica do sal sulfato de Ca.

Características do processo Intec

- subprodutos de bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) e magnésia (MgO) comercializáveis são reivindicados como sendo formados no processo. Contudo, há sempre problemas iminentes a respeito da pureza do produto com subprodutos como estes;

- não é provável que o ácido sulfúrico e a cal possam ser regenerados economicamente via decomposição térmica do sal sulfato de Ca. As reações de decomposição térmicas se processam através de intermediários complicados, o produto cal pode ser refratário e o processo iria requerer uma produção de energia muito alta;

- quanto maior o teor de Mg do minério de alimentação, maior a produção de ácido sulfúrico e cal necessários, assim, tornando o processo não econômico para tratamento de minérios de saprolita.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com a invenção, é proporcionado um processo para lixiviação de um metal valioso de um minério contendo o referido metal valioso, o processo incluindo as etapas de:

(a) lixiviação do minério na presença de ácido clorídrico de modo a formar sal cloreto de metal solúvel em uma solução de lixiviação;

(b) adição do ácido sulfúrico e/ou dióxido de enxofre à solução de lixiviação;

(c) recuperação de sulfato de metal ou sulfito de metal da solução de lixiviação;

(d) regeneração de ácido clorídrico; e

transferência contínua de pelo menos uma porção do ácido clo-

clorídrico na solução para a fase vapor.

O ácido clorídrico na fase vapor pode ser capturado e reciclado no processo de lixiviação sendo retornado para a etapa (a).

O ácido clorídrico pode ser transferido para a fase vapor através de aquecimento da solução para seu ponto de ebulição e através do uso de um gás veículo, tal como ar.

Antes de ser retornado para a etapa (a) do processo de lixiviação, o ácido clorídrico na fase vapor pode ser submetido a um processo de destilação de modo a remover a água e concentrar o ácido clorídrico.

O ácido sulfúrico e/ou dióxido de enxofre pode ser adicionado à solução de lixiviação após a etapa de lixiviação e o ácido clorídrico pode ser simultaneamente regenerado.

Alternativamente, o ácido sulfúrico e/ou dióxido de enxofre pode ser adicionado à solução de lixiviação durante a etapa de lixiviação de modo a formar o sal cloreto de metal solúvel e um sal sulfato de metal ou sulfito de metal sólido em uma solução de lixiviação; e o sal sulfato de metal ou sulfito de metal pode ser subsequente recuperado e uma solução de ácido clorídrico que tem elevado teor de íons de cloreto e baixo teor de íons de sulfato ou sulfito pode ser simultaneamente gerada.

O sal sulfato de metal ou sulfito de metal pode ter a fórmula $MeSO_x \cdot yH_2O$, onde:

Me é um metal; x é 3 ou 4; e y é 0 ou maior.

A fonte do metal no sulfato de metal ou sulfito de metal pode ser predominantemente do minério.

O minério pode ser essencialmente um minério de metal baseado em sílica ou óxido, tal como minério de óxido de zinco; um minério de níquel laterítico, tal como minério saprolítico ou limonítico ou um minério de sulfito, titânio ou alumínio.

O metal que é lixiviado do minério pode ser selecionado do grupo consistindo em Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, metais do grupo da platina e do ouro.

O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações

- precedentes em que o metal no sulfato de metal ou sulfito de metal pode ser o metal que é lixiviado e o processo pode, adicionalmente, incluir uma etapa de decomposição do sulfato de metal ou sulfito de metal para recuperar o metal. Alternativamente, o metal no sulfato de metal ou sulfito de metal pode
- 5 ser um metal de menos valor do que o metal que é lixiviado.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

- Figura 1: uma lista expandida dos custos de energia e reagente para o processo HPAL;
- Figura 2: o fluxograma do processo Skye;
- 10 Figura 3: o amplo conceito de ALP Regenerativa;
- Figura 4: o fluxograma do processo Jaguar;
- Figura 5: requisito de evaporação de água em alta temperatura para diferentes produtos de processo intermediário;
- Figura 6: o fluxograma do processo Intec;
- 15 Figura 7: o conceito do processo ARNi;
- Figura 8: o fluxograma do processo ARNi (básico);
- Figura 9: curvas de extração de Ni após lixiviação diagnóstica de um minério de limonita em diferentes sistemas químicos;
- Figura 10: curvas de co-extração após lixiviação diagnóstica de
- 20 um minério de limonita em diferentes sistemas químicos;
- Figura 11: atividade de íons de hidrogênio em 0,5 mol/kg de HCl com uma base com teor variado de cloreto de Mg e temperatura;
- Figura 12: molaridade de íons de hidrogênio livres (dissociados) como uma função da molaridade de ácido formal (1 mol/kg de ácido como
- 25 HCl é equivalente a 0,5 moles/kg de ácido como H_2SO_2) e temperatura em 2,5 mol/kg de Mg);
- Figura 13: solubilidade de sulfato de magnésio como uma função da temperatura e concentração de ácido (simulação Aspen Plus®, 2005);
- Figura 14: solubilidade de sulfato de magnésio como uma função
- 30 da temperatura e concentração de base de cloreto (simulação Aspen Plus®, 2005);
- Figura 15: o conceito do Processo ARNi estendido;

Figura 16: o fluxograma do Processo ARNi (versão estendida, incluindo a volatilização de ácido clorídrico);

Figura 17: uma ilustração de como a técnica de volatilização de ácido clorídrico seria integrada ao principal conceito de ARNi;

5 Figura 18: o ajuste experimental usado para medição da composição de vapor em equilíbrio com a solução de salmoura;

Figura 19: dados medidos (pontos) e previsão de modelo (plotagem de superfície) da fração em massa de ácido clorídrico na fase vapor (com o equilíbrio consistindo de vapor de água) para o sistema de HCl-
10 $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$;

Figura 20: resultado de testes de absorção de dióxido de enxofre em 2 moles/kg de FeCl_3 e 0,5 mol/kg de solução de HCl a 105°C;

Figura 21: uma ilustração conceitual do esquema de volatilização de ácido clorídrico;

15 Figura 22: a extração de Ni de minério Jacare Ferrugenous em baixas densidades de polpa (teor de sólidos de 5%) após um tempo de lixiviação de 120 min em 1 mol/kg de HCl, mas variando a temperatura e concentração de cloreto de Mg;

Figura 23: o conceito básico de Anglo Research Zn (ARZn 0);

20 Figura 24: o conceito da variação 1 do Anglo Research Zn (ARZn 1);

Figura 25: cinética de lixiviação sob condições de lixiviação não oxidativa em HCl a 90 °C (+38-75µm);

25 Figura 26: ajuste de lixiviação atmosférica não oxidativa em escala para bancada;

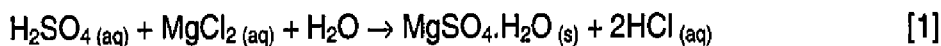
Figura 27: resultados de lixiviação sob condições não oxidativas em baixa densidade de polpa (2% de sólidos) e 115 °C após um tempo de lixiviação de 120 min.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

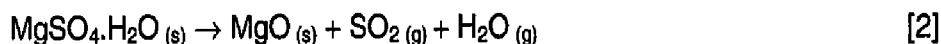
30 Os Pedidos PCT Internacionais co-pendentes
PCT/IB2005/003128 e PCT/IB2005/003136, os quais são incorporados aqui em sua totalidade, descrevem processos para a lixiviação de um ou mais

metais valiosos em uma solução contendo ácido clorídrico, da qual o metal valioso é recuperado como um sal sulfato ou sulfito sólido e o ácido clorídrico na solução é simultaneamente restaurado. Esses processos relacionados foram denominados o processo Anglo Research Nickel (ARNi).

- 5 O processo ARNi e o fluxograma básico são representados nas Figuras 7 e 8, respectivamente. Ele é um processo de lixiviação de salmoura de circuito fechado, operando sob condições atmosféricas. Os reagentes requeridos para as etapas de lixiviação e neutralização são regenerados dentro do processo. A chave para a economia do processo repousa na recuperação de um sal de magnésio do líquido de lixiviação consumido com um requisito mínimo de água para transporte, através de utilização da solubilidade diminuída de sais de magnésio em bases fortes de cloreto de magnésio. Isso permite a geração de ácido clorídrico usando ácido sulfúrico diretamente, ao mesmo tempo em que, simultaneamente, rejeita o sulfato que entra no circuito como cristais de sulfato de magnésio:



O loop de reagente é fechado pela decomposição interna desses cristais de sulfato de magnésio em dióxido de enxofre e óxido de magnésio.



- 20 O óxido de magnésio é parcialmente usado como o agente de neutralização no processo, enquanto que o dióxido de enxofre é usado para produzir ácido sulfúrico.

O processo ARNi permite a restauração da resistência do ácido clorídrico em uma solução de lixiviação de salmoura de cloreto, sem a necessidade de evaporação de grandes quantidades de água, conforme é requerido, por exemplo, quando piroidrólise é usada. Todos os reagentes componentes são relativamente econômicos, com a opção de regeneração do grosso do requisito de componente dentro do processo.

30 Os altos níveis de cloreto na solução de processo ARNi resultam em maior reatividade de próton do que em outros processos RAL, o que é especialmente importante quando de lixiviação de minérios de limonita (mais resistentes a ataque químico). Isso é ilustrado nas Figuras 9 e 10, que re-

presentam as curvas de extração de Ni e Co, respectivamente, após lixiviação diagnóstica de um minério de limonita em diferentes meios químicos. O sistema de cloreto representa um sistema de lixiviação mais agressivo, especialmente se a concentração de base de cloreto é aumentada (~2 moles de cloreto de Mg por kg de água, nesse caso). Isso, por sua vez, resulta em uma menor concentração de ácido residual e, assim, em um menor requisito de neutralização. Evidentemente, a única forma de compensar a resposta de lixiviação morosa no sistema de sulfato é através da adição de ácido em excesso. O efeito benéfico de adição de gás dióxido de enxofre é em virtude de seu poder redutivo na decomposição de minerais oxidados, especialmente aqueles contendo uma grande porção do Co. Acredita-se que as razões para as condições de lixiviação mais agressivas em um ambiente de cloreto seja duas:

- a atividade de íons de hidrogênio é aumentada através de aumento da base de íons de cloreto (Figura 11);
- a molaridade de íons de hidrogênio é diminuída na presença de sulfato em virtude da formação de íons de bissulfato (ligação H-cloreto é mais fraca do que a ligação H-sulfato – Figura 12).

Com relação ao equilíbrio hídrico, todos os três processos RAL (circuito fechado) mostrarão requisitos de energia muito similares para um minério de alimentação de limonita, o qual poderia ser eficazmente realizado por um evaporador com múltiplos efeitos. Contudo, a carga de evaporação quando o teor de alimentação de Mg aumenta seria alta para os sistemas de sulfato puro (água extra adicionada para prevenir cristalização indesejada de sulfato) e cloreto (água extra para manter o cloreto de Mg em solução antes de piroidrólise). Além disso, o processo Jaguar resultaria em uma quantidade aumentada de fluxo de água (em termos absolutos, isto é, por quilograma de Ni recuperado) para a etapa onerosa em alta temperatura (piroidrólise) enquanto que, para o processo ARNi, as baixas águas de hidratação do sal dissocia eficazmente o requisito de evaporação em alta temperatura do teor de Mg do minério de alimentação.

De um ponto de vista ambiental, o sistema de sulfato puro pro-

vavelmente resultaria na formação de hidróxido de sulfato de Fe e hidróxido de Fe, o que pode não ser ambientalmente aceitável, especialmente em áreas com alto índice de chuvas. Ele também resultaria em altas perdas de sulfato do circuito, sem mencionar problemas de assentamento. Se precipitação de goetita é tentada, o que requereria condições de operação muito especiais, altas perdas de Ni e Co podem ser esperadas (goetita é o veículo que promove Ni e Co na natureza em primeiro lugar, isto é, durante o processo de lateralização). Hematita, por sua vez, é mais facilmente formada nos sistemas com elevado teor de cloreto, é ambientalmente estável e não pode reabsorver Ni e Co em sua estrutura de cristal. Hematita também é conhecida por mostrar características aperfeiçoadas de assentamento e filtração com um teor de umidade relativamente baixo. Ela também pode ser usada como pigmento industrial, por exemplo, na fabricação de tijolos.

Impurezas de metal alcalino, tais como Na e Ca, se desenvolveriam no sistema de cloreto puro até que precipitação ocorra, resultando em algumas perdas de cloreto. Isso é porque esses metais não piroidrolisam. Pode-se lidar com essas impurezas no processo ARNi através de remoção de Na como jarosita e Ca como gesso. Na verdade, espera-se explorar a reação de formação de jarosita de sódio para repor as perdas de cloreto do circuito usando os reagentes relativamente econômicos enxofre e cloreto de Na.

A abordagem de circuito fechado de sulfato puro (Skye) requeria, conforme mencionado acima, uma manipulação dos níveis de solubilidade entre as diferentes operações unitárias, primariamente através de adição e remoção de água (oneroso). A temperatura também pode ser usada, mas espera-se que seja significativamente menos eficaz dentro das restrições de permanecer em pressão atmosférica e minimização das tarefas de aquecimento/resfriamento. O sistema de salmoura misturado selecionado para o Processo ARNi abre opções alternativas mais econômicas. A fonte primária de sulfato (ácido sulfúrico) é adicionada na etapa de cristalização, assim, criando um efeito de íons comuns e assegurando a precipitação de sal sulfato de Mg. Naturalmente, esse também é o ponto onde o íon de hidrônio esta-

ria em seu máximo, o que cria um efeito de solubilidade indesejada, isto é, um aumento na solubilidade, provavelmente em virtude da formação do íon de bissulfato (HSO_4^-) (Figura 13). Um alto grau de flexibilidade é proporcionado (refreando o uso de água para essa finalidade) através de integração
5 do circuito corretamente e, conseqüentemente, manipulação dos níveis de cloreto e sulfato no cristalizador. A base de cloreto de Mg proporciona maior flexibilidade do que os sistemas de sulfato puro pode proporcionar (Figura 14). Direcionar as correntes de processo de sulfato e cloreto mais concentradas, isto é, a solução de lixiviação abundante (PLS) e a corrente pós-
10 evaporação para o cristalizador, faz mais sentido. Além disso, supersaturação de sulfato de Mg seria mais prevalente na etapa de evaporação, assim, compensando ainda mais a ineficiência mencionada acima.

Em termos da economia de processo e controle de circuito, a manipulação do nível de solubilidade de sulfato no cristalizador é muito im-
15 portante. A razão primária para isso é a necessidade de sair de uma situação de dois gumes entre os níveis de solubilidade no cristalizador, onde a remoção de sulfato é obrigatória, e o circuito de Neutralização (onde o resíduo final é gerado), ao mesmo tempo em que a remoção de sulfato tem de ser impedida.

20 Os requerentes desenvolveram agora um processo para controlar o circuito através da volatilização de pelo menos uma porção do ácido clorídrico formado. Em particular, algum ácido clorídrico é volatilizado para eliminar a adição de água para a manipulação dos níveis de solubilidade relativa no circuito e também para assegurar que ácido clorídrico o bastante
25 é sempre reciclado para a etapa de lixiviação, isto é, compensar a variabilidade no minério de alimentação.

A presente invenção, portanto, descreve um processo para lixiviação de um metal valioso de um minério o qual otimiza o uso de reagente e energia. O reagente primário, isto é, HCl, é regenerado sem a necessidade
30 de neutralizar líquidos pós-lixiviação antes de cristalização ou a necessidade de composição de reagentes frescos. Esta abordagem se torna mais eficaz em soluções com alto teor de salmoura, o que adiciona benefícios extras de:

- 1) produto de cristalização desidratado, isto é, menor energia de composição térmica requerida (regeneração dos reagentes); 2) produtos da hidrólise de Fe estáveis desidratados (tal como hematita) em temperaturas atmosféricas; 3) cinética de lixiviação rápida em virtude da alta atividade de prótons; e 4) lixiviação e recuperação de importantes subprodutos (por exemplo, Pb, Ag).

O metal valioso é lixiviado de um material que traz metal, o qual pode ser um material de sulfito ou não-sulfito. Por exemplo, o material pode ser um minério metálico de base oxidica, tal como um minério de óxido de zinco; um minério de níquel laterítico, tal como minério saprolítico ou limonítico, um minério de sulfito, um minério de alumínio ou um minério de titânio. Os primeiros metais valiosos formam um cloreto de metal solúvel, antes de formação do sal sulfato ou sulfito sólido.

O metal valioso é, tipicamente, selecionado do grupo consistindo em Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, metais do grupo da platina e ouro.

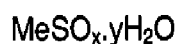
A solução de sal cloreto de metal pode ser uma solução alcalina e/ou, similarmente, o sulfato de metal pode ser um sal sulfato de metal alcalino.

Ácido sulfúrico, tipicamente em uma concentração de pelo menos 30% (por exemplo, cerca de 98%) e/ou dióxido de enxofre é adicionado à solução contendo o metal valioso lixiviado de modo a formar o sal sulfato de metal ou sal sulfito de metal sólido, o qual é subsequenteemente recuperado. Deste modo, um reagente relativamente econômico (ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre) é usado para regenerar um reagente mais dispendioso (ácido clorídrico), resultando em economia considerável.

Contudo, a termodinâmica e cinética dessas reações químicas podem se tornar desfavoráveis à medida que uma quantidade apreciável do ácido clorídrico é regenerada. A presente invenção se dirige, especificamente, a esse problema e propõe a remoção controlada de ácido clorídrico da solução no reator através de extração (evaporação) e contenção, extração e condensação e/ou através de destilação de pelo menos uma porção do ácido clorídrico e, subsequenteemente, reciclagem dessa porção de ácido clorí-

drico removida do circuito.

O sal sulfato de metal sólido ou sal sulfito de metal tipicamente tem a fórmula:



5 onde Me é um metal;

x é 3 ou 4 e

y é 0 ou maior, tal como de 0 a 3 e, mais particularmente, 0 ou 1.

Concentrações de cloreto de metal são, tipicamente, seleccionadas para:

10 afetar positivamente o processo de lixiviação conforme descrito, por exemplo, para o processo Jaguar;

permitir a lixiviação do metal a partir do minério, sem exceder a solubilidade do cloreto de metal sob condições de lixiviação (alternativamente, água pode ser adicionada para prevenir perdas de cloreto para a fase

15 sólida);

permitir fácil precipitação do sulfato ou sulfito correspondente – isto é, a concentração do metal deve estar acima da solubilidade do sulfato ou sulfito;

20 afetar o estado de hidratação do sal sulfato ou sulfito precipitado, de modo que um menor estado de hidratação seja produzido do que seria possível a partir de uma solução diluída de sulfato ou sulfito;

não exceder os limites de solubilidade nos outros processos unitários (isso pode exigir diferentes temperaturas de operação para os vários processos unitários). Alternativamente, água pode ser adicionada à operações unitárias específicas, de modo a não exceder os limites de solubilidade;

25 e

permitir fácil volatilização de pelo menos uma porção do ácido clorídrico formado. Isso encorajaria a supressão da solubilidade do sulfato, assim, mantendo o equilíbrio de ácido clorídrico no circuito.

30 A concentração inicial do ácido clorídrico é seleccionada de modo a lixiviar uma alta proporção do metal valioso, ao mesmo tempo em que também preenche as demandas de consumo de ácido a partir do minério.

O ácido sulfúrico e/ou dióxido de enxofre é geralmente adicionado à solução em uma quantidade suficiente de modo a resultar na resistência do ácido clorídrico regenerado excedendo o azeótropo, conforme determinado pela solubilidade do cloreto de metal ou metal alcalino, quando comparado com a resistência do ácido clorídrico resultante de sua precipitação como um sulfato ou sulfito. A solução de salmoura tem uma concentração de base do cloreto de metal, a qual adiciona resistência extra durante a lixiviação. De preferência, a adição do ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre à essa solução não excede significativamente aquela quantidade requerida para restaurar a resistência do ácido da salmoura para seu valor original. Em outras palavras, a concentração de cloreto de metal básica não deve ser removida através de cristalização do sal sulfato ou sulfito correspondente. Alternativamente, o líquido de lixiviação pode ser dividido em frações, apenas uma das quais é submetida à precipitação com sulfato ou sulfito, caso no qual a precipitação pode ser acionada, na medida em que as solubilidades permitam, uma vez que os níveis básicos de cloreto são mantidos nas frações não tratadas.

O processo também inclui uma etapa de cristalização para produzir cristais de sulfato de metal ou sulfito de metal tendo baixo teor de águas de hidratação. Como uma alternativa, cristalização evaporativa (dentro ou mesmo excedendo ligeiramente os requisitos de equilíbrio hídrico normais) pode ser utilizada para aliviar a carga da reação de cristalização química acima mencionada. Esta alternativa se torna possível em virtude do efeito superimposto da salmoura de base sobre o grau de precipitação de sal quando de evaporação de água. Além disso, co-precipitação do Ni dentro da estrutura de cristal do sal de magnésio é, tipicamente, mais prevalente quando de realização da cristalização em menores temperaturas. Esta tendência do Ni de co-cristalizar diminui essencialmente quando se conduz a cristalização química próximo do ponto de ebulição atmosférico da solução.

Se é verificado que essa perda de níquel valioso do circuito é inaceitável, a presente invenção propõe que a etapa de cristalização química seja conduzida em uma série de estágios sequenciais. Isso permitiria a ma-

nipulação das condições de processamento para, por exemplo, favorecer a cristalização de sal contaminado (Ni) nos estágios iniciais do cristalizador, mas formação de sal relativamente puro nos estágios posteriores do cristalizador. O sal impuro pode ser reciclado dentro do processo. Os sais puros
 5 podem ser comercializados diretamente, podem ser submetidos à decomposição térmica para produzir um óxido metálico o qual pode ser comercializado e o dióxido, trióxido de enxofre ou uma mistura dos mesmos e/ou podem ser redissolvidos em um meio de sulfato e, após o que, submetidos a uma etapa de eletroextração

10 Um ou mais metais valiosos, tais como cobalto, níquel, metais do grupo da platina, ouro, prata, e/ou cobre, podem ser seletivamente separados da solução antes da formação do sal sulfato ou sulfito de metal.

Ferro e/ou outras impurezas residuais resultantes da solubilização do minério podem ser parcial ou completamente removidos da solução de lixiviação, por exemplo, através de extração com solvente, seguido
 15 por piroidrólise ou hidrólise.

O metal no sal sulfato ou sulfito de metal pode ser o metal valioso, caso no qual o processo inclui, tipicamente, uma etapa de decomposição do sal sulfato de metal ou sulfito de metal para recuperar o metal valioso.

20 Alternativamente, o metal no sal sulfato ou sulfito de metal pode ser um metal de menos valor do que o metal valioso, tal como magnésio, e o metal valioso pode ser recuperado independentemente do sal de metal formado através da adição de ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre.

O sal sulfato ou sulfito de metal pode ser tratado de modo a liberar dióxido de enxofre.
 25

O processo não está necessariamente limitado pelas faixas de temperatura, contanto que a solubilidade do sulfato ou sulfito de metal seja significativamente menor do que o cloreto correspondente. Todavia, a lixiviação é geralmente realizada em uma temperatura entre a temperatura ambiente e o ponto de ebulição da solução e a etapa de cristalização do sulfato
 30 ou sulfito é geralmente realizada em uma temperatura onde as referidas diferenças de solubilidade são máximas.

O magnésio pode, opcionalmente, ser removido da solução de lixiviação e substituído por um cátion de metal diferente, tal como cálcio, chumbo ou bário, antes da adição de dióxido de enxofre. Após remoção do magnésio, o sal de metal que é formado através da adição do dióxido de enxofre é um sulfito ou sulfato intermediário, tal como sulfato de cálcio, sulfito de cálcio, sulfato de chumbo, sulfito de chumbo, sulfato de bário, ou sulfito de bário. Os sais sulfato ou sulfito intermediários podem ser submetidos à decomposição térmica para produzir um óxido de metal, tal com óxido de cálcio, e dióxido de enxofre. O dióxido de enxofre pode ser reutilizado para a dessalinização de sais sulfato ou sulfito da solução de lixiviação e regeneração do ácido clorídrico.

Aspectos particulares do processo são:

- a resistência do ácido clorídrico é regenerada em uma salmoura de cloreto de metal de base;
- a solução que é gerada tem alto teor de íons de cloreto e baixo teor de íons de sulfato ou sulfito;
- o processo de lixiviação, operando em um meio de cloreto, é mantido através da adição de gás dióxido de enxofre ou ácido sulfúrico;
- um metal, tal como zinco ou magnésio, é recuperado de uma salmoura de cloreto como um sal apenas moderadamente hidratado, que podem ser termicamente decomposto, redissolvido no meio de sulfato e eletroextraído diretamente desta solução ou comercializado diretamente, como o sulfato ou sulfito ou após decomposição térmica em óxido;
- a alta pressão de vapor do ácido clorídrico pode ser explorada para mover ácido entre as fases líquida e de vapor, assim, proporcionando um meio de controlar a química em operações unitárias específicas.

A presente invenção está ainda descrita em maiores detalhes e à guisa de vários exemplos. Tais exemplos contudo, não devem ser construídos como limitando de modo algum o espírito ou o escopo da invenção.

30 Minérios Não-sulfeto

Uma primeira modalidade da invenção proporciona um processo para lixiviação de magnésio, bem como, pelo menos algum níquel valioso e

cobalto, de minérios de não-sulfeto, tais como minérios lateríticos, óxidos limoníticos e/ou saprolitas siliciosas, em um meio primariamente de ácido clorídrico. O principal agente de lixiviação é o íon hidrônio em uma base de cloreto, conforme orientado pelo desenvolvimento intrínseco de impurezas,
5 particularmente cloreto de magnésio.

O tratamento de materiais de não-sulfeto é discutido em detalhes aqui depois usando uma laterita de níquel como um exemplo de um material não de sulfeto. Será óbvio para aqueles versados na técnica, contudo, que outros materiais de não sulfeto também podem ser tratados através do
10 mesmo processo, tais como silicatos de zinco, bauxitas e similares. O exemplo laterita é também um exemplo de um caso no qual o metal valioso não é o metal usado na etapa de regeneração de resistência da salmoura de cloreto. Um fluxograma conceitual do processo é mostrado na Figura 17.

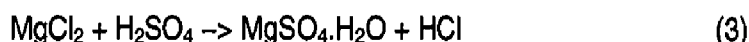
A regeneração de ácido clorídrico e recuperação de magnésio,
15 conforme descrito acima, não está associada à remoção excessiva de água através de evaporação, uma vez que o magnésio ser primeiro recuperado através de precipitação e não diretamente de uma solução eletrolítica de cloreto de magnésio (como é o caso no Processo Jaguar). Contudo, como alternativa, cristalização evaporativa (dentro ou ligeiramente acima dos re-
20 quisitos de equilíbrio hídrico normal) pode ser utilizada a fim de aliviar a carga sobre a etapa de cristalização química. Esta alternativa se torna possível em virtude do efeito superimposto da salmoura de base sobre o grau de precipitação de sal quando de evaporação da água.

A resistência de ácido da salmoura de cloreto de magnésio consumida é restaurada através da adição de ácido sulfúrico ou gás dióxido de enxofre, através dos quais um sulfato ou sulfito de magnésio em estado de
25 baixa hidratação é precipitado, ao mesmo tempo em que gera ácido clorídrico em solução.

O resíduo de lixiviação de laterita pode ser tratado em uma etapa subsequente de lixiviação a fim de maximizar extrações de níquel e de
30 cobalto.

Para o sulfato, os dados experimentais de Linke e Seidell (1965)

mostram que kieserita (o monohidrato de sulfato de magnésio) é o produto da cristalização preferido em maiores temperaturas (~100°C), que minimiza adicionalmente a energia requerida para calcinação para formar magnésia (a qual pode ser usada parcialmente como um agente de neutralização reciclado) e dióxido de enxofre. A reação simplificada pode ser escrita como segue:



cloreto de magnésio ácido sulfúrico Kieserita ácido clorídrico ou diretamente através de SO_2

Um produto cristalino com um teor de menos de 0,01% de cloreto total foi produzido dessa maneira. Descobriu-se que a co-cristalização de Ni na estrutura de cristal da kieserita é minimizada quando executando a reação acima próximo do ponto de ebulição atmosférica da solução (ou mesmo a uma temperatura maior através de aplicação de pressão). Assim, considera-se que será possível, usando esse processo, gerar magnésia de alta pureza para venda e/ou para uso como um agente neutralizante. Alternativamente, se a perda de níquel é verificada como sendo inaceitável, o níquel pode ser removido antes da cristalização através de meios químicos, por exemplo, extração com solvente, troca iônica, cementação, precipitação, etc. Além disso, o ácido clorídrico relativamente oneroso é regenerado, usando ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre, os quais são reagentes relativamente econômicos, prontamente disponíveis. Uma opção particularmente atraente para resolver esse problema pode repousar em uma abordagem gradual à cristalização. As condições de operação podem ser manipuladas em um sal de sulfato de magnésio impuro, enquanto que a produção do sal puro é reservada para os estágios posteriores de cristalização, onde a tendência da solução de níquel foi esgotada.

O par férrico-ferroso no sistema de salmoura parece exercer um papel particularmente importante na utilização direta do dióxido de enxofre para precipitar o sal sulfato ou sulfito. Sem a presença de íon férrico, a capacidade da solução de absorver dióxido de enxofre pode ser verificada como sendo muito baixa em soluções com um alto teor de base de salmoura e, portanto, não é eficientemente absorvido no sistema. Contudo, a presença

de íons férricos permite a absorção direta do gás na solução em virtude da reação de redução do íon férrico em ferroso. Esta reação parece ser acompanhada por alterações na solução as quais, por sua vez, resultam em uma dessalinização preferencial do sal sulfato ou sulfito de magnésio. Um aspecto particularmente importante da química acima é a tendência da Reação 3 de se tornar menos eficiente à medida que a quantidade de ácido clorídrico produzida aumenta com o tempo. As razões para isso podem ser duas. Primeiramente, a especialização química pode mudar à medida que a quantidade de ácido clorídrico aumenta em virtude da formação de íons de bissulfato ou bissulfeto (HSO_4^- , HSO_3^-). A concentração final de íons de sulfato ou sulfito é eficientemente diminuída através de formação de complexo dos mesmos com o íon de hidrônio. Em segundo, a cinética da reação de precipitação se torna muito lenta, particularmente quando usando dióxido de enxofre como o reagente, isto é, a reação entre o íon férrico e dióxido de enxofre se torna cineticamente limitativa.

Felizmente, o ácido clorídrico mostra uma alta pressão de vapor, a qual permite sua remoção (direta ou indiretamente) através de extração (evaporação), por exemplo, com vapor. Alternativamente, um gás tal como ar ou nitrogênio pode ser usado. O ácido clorídrico extraído pode, então, ser encerrado diretamente na solução de processo em outro ponto no circuito ou pode ser condensado através de remoção de calor e subsequente retornado para outro ponto do circuito. Alternativamente, o ácido clorídrico pode ser destilado da solução de salmoura. Essa remoção de ácido clorídrico (e sua subsequente reciclagem para outra parte do circuito) pode ser usada para acionar a reação de cristalização ao ponto requerido. Essa característica do ácido clorídrico é facilmente transferível para a fase vapor e, assim, explorada para superar as ineficiências da reação de cristalização.

O processo da invenção em sua totalidade, descrito aqui, é ilustrado na Figura 15 e gira em torno da menor solubilidade do sulfato de Mg em solução com uma quantidade aumentada de cloreto de Mg na base. Uma introdução de ácido sulfúrico em uma solução de lixiviação abundante (PLS), portanto, resultaria na precipitação do sal sulfato, enquanto, ao mesmo tem-

po, regenera o ácido clorídrico para reciclagem à etapa de lixiviação atmosférica . A figura 14 apresenta a alteração prevista na solubilidade do sulfato de Mg com um aumento na base de cloreto, usando software de simulação de processo comercialmente disponível conhecido como AspenPlus.

- 5 O sal sulfato ou sulfito de Mg precipitado, por sua vez, é termicamente decomposto para formar magnésia (para uso interno como um agente neutralizante) e gás dióxido de enxofre. O gás dióxido de enxofre é convertido em ácido sulfúrico em uma instalação de ácido e reciclado para a etapa de precipitação de sulfato quimicamente acionada.
- 10 Além da temperatura e movimento da água, a concentração de salmoura é uma variável importante na integração do fluxograma. Em contraste, um processo baseado em sulfato, tal como o processo Skye, tem temperatura e movimento de água disponíveis apenas como graus de liberdade. Isto resultaria na necessidade em adicionar maiores quantidades de
- 15 água para evitar cristalização indesejada no circuito e isso, por sua vez, necessitaria da remoção de maiores quantidades de água (por quilograma de minério tratado), de modo a obter o nível desejado de cristalização evaporativa. Este efeito de "sugação" de água se tornaria mais e mais importante à medida que o grau de alimentação de Mg do minério é aumentado. Em con-
- 20 traste, a presente invenção faz uso de uma etapa de cristalização química, ao invés de um processo evaporativo, assim, dissociando o equilíbrio hídrico da variabilidade no teor de Mg do minério de alimentação. Também, em virtude do elevado teor da base de salmoura no presente processo, há um efeito superimposto no funcionamento durante a evaporação de água, conforme
- 25 estritamente requerido por considerações de equilíbrio hídrico, permitindo ainda mais a precipitação de sulfato ou sulfito de magnésio. Isto compensaria a ineficiência durante a precipitação química (em virtude do comportamento de solubilidade indesejado) sem um aumento dramático (além do equilíbrio hídrico normal) nos requisitos de energia vapor-fornecida. Além dis-
- 30 so, o alto teor da base de salmoura encoraja a volatilização do ácido clorídrico, introduzindo ainda outro grau de liberdade no controle do circuito. O sistema misto de eletrólito de cloreto/sulfato, portanto, adiciona um maior

grau de flexibilidade ao processo quando comparado a um processo baseado em sulfato, de circuito fechado, puro, tal como o Processo Skye.

O processo elimina a solubilidade de sulfato ou sulfito no circuito mantendo uma base com elevado teor de cloreto no circuito. Ao mesmo tempo, a base com elevado teor de cloreto assegura uma alta atividade pró-

5 tônica e baixa atividade da água. A Figura 11 apresenta uma plotagem da atividade prótônica como uma função da temperatura e concentração de cloreto de Mg.

O fluxograma conceitual básico do processo da invenção está

10 ilustrado na Figura 16. O reciclo em torno do vaso atmosférico permite que o tempo de residência máximo de ácido clorídrico reaja e minimize os requisitos de neutralização (carga de reciclo interna de Mg por minério tratado) do circuito. Apenas uma corrente de purga é neutralizada para hidrolisar o Fe e, então, recuperar o Ni e Co através de precipitação de hidróxido. Uma única

15 etapa de evaporação segue após neutralização a fim de manter o equilíbrio hídrico. A cristalização química, sobre uma corrente distinta do reciclo principal, regenera o ácido clorídrico equivalente consumido mais as perdas do circuito. O sal sulfato precipitado é calcinado para produzir gás SO_2 e magnésia. O gás SO_2 é convertido ao ácido sulfúrico em uma instalação de ácido

20 e reciclado para o cristalizador, enquanto que uma porção da magnésia é reciclada para satisfazer os requisitos de neutralização internos. A magnésia em excesso pode ser comercializada.

Uma porção do ácido clorídrico é volatilizada para assegurar que a quantidade requerida de ácido clorídrico é reciclada à lixiviação, isto é,

25 compensar as ineficiências de solubilidade no cristalizador.

A Figura 17 ilustra como a extração de ácido clorídrico pode ser utilizada com vantagem pelo circuito integrado. No caso da operação unitária de cristalização química, o ácido clorídrico é removido da solução de salmoura de modo a manter a força de acionamento para a reação de precipitação, isto é, compensar a ineficiência e diminuir a cinética à medida que o

30 íon hidrônio é produzido na reação de precipitação.

Volatilização de ácido clorídrico

Testagem do grau de volatilização de ácido clorídrico foi muito importante (Figura 18) e consistia nas seguintes etapas:

- 1) A solução de salmoura foi preparada através de dissolução dos vários sais e soluções em água para uma concentração predeterminada, baseado em uma escala de molaridade (mol de espécie/kg de água);
- 2) A densidade da solução foi medida a 25 °C e uma amostra foi coletada para análise química;
- 3) Uma quantidade fixa de solução (~2 kg) foi, então, transferida para o reator principal;
- 4) A solução foi, então, aquecida (via um banho de circulação de óleo) até seu ponto de ebulição sem qualquer fluxo de gás;
- 5) O fluxo de gás veículo (nitrogênio) foi, então, iniciado (100 ml/min) através dessa solução para transportar a mistura de vapor ao reator de contenção através de um condensador;
- 6) O reator de contenção (continuamente resfriado por um banho de gelo e água resfriada em circulação) continha uma quantidade fixa de água (~500 g) para minimizar a evaporação de ácido clorídrico para a atmosfera;
- 7) Após um período determinado de tempo (minimizado para assegurar que a composição da solução inicial não muda muito com o curso do experimento) do fluxo de gás veículo foi cessada. O ponto de ebulição foi, então, medido e o aquecimento cessado;
- 8) O reator principal foi drenado através de um condensador para o reator de drenagem (continuamente resfriado). Esse reator foi adaptado com um condensador de refluxo para minimizar perdas de ácido clorídrico para o ambiente;
- 9) As massas exatas da solução restante nos reatores principal, de contenção e drenagem foram, então, registradas. Se a diferença na massa total (entre a soma dessas massas e a massa da solução inicial) era significativamente maior do que 1 g, o teste foi repetido;
- 10) Finalmente, a densidade de solução em cada um dos três reatores foi medida e amostras coletadas para análise química.

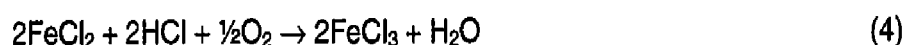
Metais em solução foram quantificados através de espectroscopia por emissão óptica indutivamente plasma-acoplada (ICP-OES), enquanto que os teores de cloreto total e ácido foram determinados através de métodos químicos.

- 5 Os resultados são apresentados na Figura 19 e ilustram o benefício de operação em uma base com elevado teor de cloreto. Os círculos azuis representam a fração de HCl em equilíbrio com a solução sem ferro presente, enquanto que os quadrados amarelos e vermelhos representam os dados medidos na presença de 1 e 2 moles/kg de FeCl_3 , respectivamente.
- 10 Os triângulos pretos representam soluções de 2 moles/kg de HCl, 2 moles/kg de FeCl_3 e 1 mol/kg de MgSO_4 , variando o MgCl_2 de base de 2 e 4 moles/kg. Uma observação particular importante é o fato de que a presença de íons sulfato não influencia a volatilidade do HCl em qualquer grau significativo e, assim, abre uma possibilidade ao uso da técnica de volatilização
- 15 para controlar o ácido na lixiviação primária e, ao mesmo tempo, suprimir a solubilidade de sulfato no cristalizador.

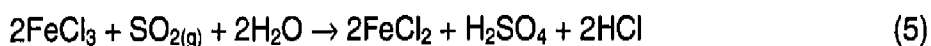
Um esquema para combinação de volatilização de ácido clorídrico com absorção de dióxido de enxofre

- A volatilização de ácido clorídrico pode também ser utilizada para o caso onde dióxido de enxofre é diretamente absorvido para regenerar o valor ácido equivalente, isto é, eliminando a necessidade de uma instalação de ácido.
- 20

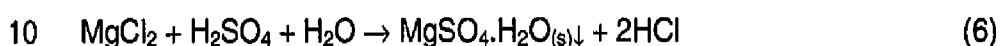
- Um catalisador ou oxidante, tal como ferro no estado férrico (3+), pode ser usado como veículo/absorvente para o gás dióxido de enxofre durante a etapa de regeneração de ácido. O grosso do ferro pode entrar na solução no estado férrico durante a lixiviação do minério conforme é o caso, por exemplo, quando de lixiviação de minérios de óxido, tais como limonitas de Ni. Contudo, se o grosso do ferro entra na solução no estado ferroso (2+), um oxidante (tal como oxigênio ou uma mistura de gás contendo oxigênio e dióxido de enxofre) série requerido para oxidar primeiro o ferro ferroso em seu estado férrico.
- 25
- 30



A etapa de regeneração de ácido, então, segue, onde a absorção do dióxido de enxofre é acompanhado através de uma liberação do ácido sulfúrico em solução:



- 5 No sistema cloreto/sulfato misto, a diferença na solubilidade do sal entre as principais espécies metálicas cloreto e sulfato é explorada para regenerar o equivalente de ácido clorídrico, consumido durante a lixiviação. No caso do magnésio lixiviado de minérios de oxido laterítico, a reação é como segue:



A reação global durante a etapa de regeneração se torna, então:



- Reações similares podem ser escritas para outras espécies de metal, assim, proporcionando uma receita para substituir a quantidade equivalente de ácido clorídrico que foi consumida durante a etapa de lixiviação. O sal precipitado ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no exemplo acima) pode ser termicamente decomposto para regenerar a quantidade equivalente de gás dióxido de enxofre, assim, tornando todo o processo completamente auto-sustentável. Alternativamente, o enxofre (ou uma outra fonte de enxofre econômica) pode ser queimado em ar para produzir gás dióxido de enxofre que pode ser usado diretamente conforme descrito acima, sem a necessidade de converter primeiro o gás em ácido sulfúrico em uma instalação de ácido onerosa. A Figura 20 ilustra o resultado de testes conduzidos para verificar a viabilidade da absorção direta de dióxido de enxofre em solução férrica. Uma quantidade estequiométrica de ácido clorídrico foi gerada à quantidade de dióxido de enxofre adicionada. A precipitação de sal sulfato de Mg pode, assim, ser obtida através da absorção de gás dióxido de enxofre enquanto, ao mesmo tempo, volatiliza uma porção do ácido clorídrico formado para controlar o ponto de solubilidade na coluna cristalizadora. A Figura 21 ilustra um exemplo de um possível esquema para combinação das etapas de absorção de dióxido de enxofre e volatilização em colunas sucessivas, ao mesmo tempo em que produz bolo cristalizado de pureza crescente.
- 15
- 20
- 25
- 30

Um exemplo de como a volatilização pode ser utilizada para superar as ineficiências de lixiviação

A Figura 22 ilustra os resultados de testes de lixiviação que foram conduzidos em níveis variados de cloreto de magnésio. Está claro que a concentração de base de magnésio estaria limitada em virtude de seu impacto negativo sobre a lixiviação primária se ela está em uma saturação acima de 60% (c/f sua saturação em água pura), especialmente em uma maior temperatura de lixiviação. Acredita-se que esse retardo na cinética de lixiviação em altos níveis de magnésio em virtude da saturação localizada de sais de magnésio na interface partícula/solução, resultando na formação de filmes passivos sobre a superfície de partículas não-lixiviadas. De forma a superar o efeito negativo sobre a cinética de lixiviação, os níveis de sal podem ser diminuídos em solução através de volatilização de uma porção do ácido clorídrico e reciclagem do mesmo para a etapa de lixiviação. Assim, existem dois efeitos opostos em funcionamento os quais poderiam afetar a economia do processo global: quanto maior a concentração de base de cloreto, mais facilmente o ácido clorídrico é volatilizado. Contudo, quanto maior os níveis de cloreto de magnésio, mais profundo é o retardo na cinética de lixiviação. Assim, para um determinado nível de cloreto, haveria um grau ótimo de volatilização requerido; um benefício adicional é obtido em virtude da volatilização de forma eficaz que pode ser usada para controlar o circuito, isto é, ela pode ser usada para amortecer desequilíbrios temporários no cristalizador em virtude de alterações inesperadas na composição da solução devido (por exemplo) à variabilidade na composição de alimentação de minério ou perdas de sulfato do circuito.

Minérios de Sulfeto

O uso de um meio de ácido clorídrico (cloreto) para lixiviação oxidativa ou não-oxidativa de concentrados de sulfeto, tais como aqueles de zinco, é descrito abaixo de acordo com uma segunda modalidade da invenção. Embora processos não-oxidativos para a recuperação de metais de base de concentrados de sulfeto não sejam novos em si (meio de sulfato; S-C Copper Process, Kawulka e outros, 1978; meio de cloreto: Molleman e ou-

tros, 1998), um processo que regenera ácido não é conhecido na técnica. Um processo de lixiviação não-oxidativa em uma solução com alto teor de salmoura, em combinação com uma etapa de regeneração de ácido integrada, também não é conhecida na técnica.

- 5 Metais de base valiosos, tais como o zinco, são lixiviados de concentrados de sulfeto em um meio primariamente de ácido clorídrico. O metal de base que é lixiviado pode, por fim, ser recuperado na forma de produtos comerciáveis. A cinética de lixiviação é rápida e metais tal como cobre são facilmente rejeitados na fase sólida (como um Cu_xS) e podem ser recuperados das escórias, se desejado, através de um processo de lixiviação oxidativa. Uma vantagem adicional de operação sob condições não-oxidativas é que o enxofre elemental pode ser recuperado através de processo de Claus convencional e bem-estabelecido (indústria de petróleo/petroquímica).
- 10
- 15 Um meio de lixiviação de ácido clorídrico é usado para solubilizar o zinco valioso a partir de um material de sulfeto em uma etapa não-oxidativa e o zinco é, então, removido como um sal cristalizado em uma etapa de regeneração de ácido. Nenhum tratamento de neutralização do líquido de lixiviação abundante é necessário para a recuperação do sulfato de zinco, o qual é recuperado através da adição de ácido sulfúrico. O sulfato precipitado está na forma de um monohidrato, ao invés de um hexahidrato (conforme aqueles versados na técnica esperariam). Isto é particularmente vantajoso se o sulfato tem de ser convertido em um óxido, uma vez que isso acarreta uma economia de energia significativa quando comparado ao hexahidrato. Impurezas tal como ferro são removidas através de hidrólise após neutralização de ácido em excesso com calcinação do óxido de zinco reciclado. Alternativamente, uma vez que o ácido clorídrico exibe uma alta pressão de vapor, mesmo no sistema de salmoura de cloreto-sulfato misturado, uma porção do ácido clorídrico pode ser extraída (evaporada) da fase de solução para a fase de vapor (direta ou indiretamente) com vapor ou um gás ou pode ser removido através de um processo de destilação. O ácido clorídrico removido é, então, ainda destilado (se requerido), condensado ou dire-
- 20
- 25
- 30

tamente absorvido no líquido de processo e reciclado para a etapa de lixiviação primária.

O processo é baseado em um novo conceito de regeneração de reagente, isto é, reciclagem do agente de lixiviação e de neutralização no processo.

O equilíbrio de massa/energia preliminar demonstrou benefícios de custo de operação significativos desta abordagem com relação ao processamento convencional de minérios de sulfeto.

Os seguintes fatores são de relevância particular:

• centrado pode ser um concentrado mais limpo ou, de preferência, um concentrado volumoso mais grosseiro (maior recuperação global de metais valiosos) ou mesmo um minério bruto;

• A lixiviação não-oxidativa opera em qualquer concentração requerida de HCl, contanto que o cloreto total possa ser mantido no resto do circuito mas, de preferência, a lixiviação seria operada em quantidades apenas ligeiramente excessivas de HCl, assim, diminuindo os requisitos de neutralização no circuito da corrente de purga (circuito de remoção de impureza). Uma configuração de lixiviação contra-corrente pode mesmo ser utilizada para assegurar alta extração de zinco, mas baixa concentração de ácido residual;

• O Cu reprecipita como Cu_xS na lixiviação atmosférica, isto é, pode ser recuperado do resíduo de ganga se desejado;

• O Pb lixivia como complexos de cloreto do circuito e provavelmente precipitaria no cristalizador como um sal sulfato. O PbO formado na etapa de composição térmica é, então, facilmente recuperável do resíduo da etapa de relixiviação de ZnO como sal de PbSO_4 puro;

• É formado sal de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no cristalizador quando se adiciona H_2SO_4 à solução de cloreto, utilizando o benefício de uma diferença nas solubilidades do sal sulfato e cloreto:



A vantagem principal de realização desta reação é que a salmoura de base está ligando intrinsecamente água livre, assim, formando

sais desidratados (≤ 1 mol de H_2O por mol de Zn), o qual requer significativamente menos energia para se decompor comparado com sais altamente hidratados, tal como $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

• Uma proporção do ácido clorídrico formado durante cristalização química pode ser continuamente removida através de extração (evaporação) com vapor ou gás (direta ou indiretamente) ou através de destilação de forma a manter a força de acionamento para a reação de cristalização/precipitação em andamento. Esse ácido clorídrico removido é, então, reciclado ao processo;

10 • As etapas de cristalização e decomposição térmica acima estão em equilíbrio estequiométrico e nenhuma composição de H_2SO_4 é requerida (exceto para fins de controle de instalação real);

• Uma proporção da solução de salmoura é purgada do circuito principal (antes de cristalização) para restringir o desenvolvimento de Fe no
15 circuito primário. Uma quantidade proporcional de ZnO (produzida na etapa de decomposição térmica) é circulada para neutralizar o ácido livre na solução de purga de impurezas, assim, permitindo a cementação de metais valiosos (Ag, Ni, Co, Cd) com pó de zinco, antes de remoção do Fe;

• A hidrólise do Fe é conduzida atmosféricamente ou em baixa
20 pressão em uma autoclave para formar hematita e/ou goetita. Outra vantagem de operação em solução com alto teor de salmoura é que pouquíssima água livre está contida e isso, por sua vez, permite desidratar óxidos/hidróxidos de Fe para precipitar hematita em temperaturas significativamente menores do que seria o caso em sistemas de sulfato convencionais;

25 • O grosso do ZnO (menos a purga para neutralização) prossegue para uma etapa de relixiviação onde o óxido é dissolvido com H_2SO_4 no anólito que retorna da eletroextração. Novamente, o ácido está em equilíbrio estequiométrico e nenhuma composição de ácido, nem agente de neutralização, são requeridos (exceto para fins de controle de instalação real);

30 • uma porção do sal sulfato de zinco precipitado pode ser redissolvida em água de lavagem e enviada para um circuito de extração com solvente/eletroextração convencional, onde a quantidade requerida de metal

zinco é recuperada e a quantidade estequiométrica equivalente de ácido sulfúrico retornada (com sulfato de zinco não reagido) para a seção de cristalização;

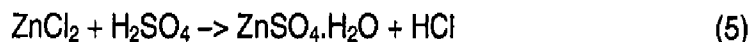
• Sobre todo o circuito, há pouca/nenhuma necessidade de purga da solução, uma vez que o Na_2SO_4 se desenvolverá até saturação e precipitará no ponto mais concentrado no circuito;

• Uma vez que nenhuma/pouca purga é necessária, a remoção de água é obtida com um evaporador de múltiplos efeitos.

A etapa de cristalização utiliza o produto de baixa solubilidade de sulfato de metal de base, tal como aquele de zinco, contra uma base de salmoura de cloreto, para remover metais valiosos lixiviados da solução. Os cristais de sulfato ou sulfito têm baixo teor de água de hidratação e são adequados para a decomposição térmica para produzir um óxido (a ser usado como um agente neutralizante interno) que pode ser diretamente comercializado ou do qual uma proporção pode ser redissolvida em solução de ácido sulfúrico (produzida em eletroextração) a qual, então, é usada para eletroextrair diretamente metal (veja Figura 23). A regeneração de ácido clorídrico e recuperação de um metal de base, tal como zinco, conforme descrito acima, não estão associadas à remoção excessiva de água através de evaporação, uma vez que o metal é recuperado de um bolo cristalizado com um baixo teor de água e baixo teor de água de cristalização. Contudo, uma vez que a etapa de decomposição interna ainda consome energia, uma variação do fluxograma básico considera a redissolução do sal sulfato de zinco em água de lavagem e recuperação do metal através de tecnologia convencional de extração com solvente-eletroextração. Esse esquema é ilustrado na Figura 24.

A configuração de fluxograma mais ótima pode ser um híbrido entre o fluxograma básico (ARZn 0) e a primeira variação (ARZn 1); recuperação do zinco denso via cristalização/redissolução/extração com solvente/eletroextração e decomposição apenas de uma fração do sal sulfato de zinco precipitado de forma a satisfazer requisitos de neutralização internos. O aspecto importante da presente invenção repousa sobre a diferença signi-

ficativa da solubilidade do zinco na polpa: a reação simplificada pode ser escrita como segue:



Cloreto de zinco ácido sulfúrico Gunningita ácido clorídrico

- 5 Um produto cristalino com um teor de menos de 0,01% de cloreto total foi produzido pela requerente dessa maneira, ilustrando o potencial dessa tecnologia, isto é, para gerar ZnO de alta pureza para venda (uma quantidade proporcional é usada como um agente neutralizante interno) ou redissolver o ZnO em solução de ácido sulfúrico (retorno da eletroextração)
- 10 e eletroextração direta de metal Zn da solução resultante. Além disso, ácido clorídrico relativamente dispendioso é regenerado, usando um reagente relativamente econômica e prontamente disponível, isto é, ácido sulfúrico.

- Similarmente aos exemplos com não-sulfeto, volatilização de uma porção do ácido clorídrico formado seria essencial para o controle efetivo do circuito, isto é, para compensar desequilíbrios temporários no circuito
- 15 e, por exemplo, compensar as perdas de sulfato do circuito.

Um exemplo da importância de volatilização de uma porção do ácido clorídrico do cristalizador

- Cinética favorável de lixiviação foi obtida sobre um concentrado
- 20 mais grosseiro denso, indicando que esse processo é adequado para lixiviação de metais valiosos, tais como zinco, prata e chumbo, de uma fonte de sulfito. De interesse particular foi a rápida cinética (< 1 hora) de lixiviação em uma temperatura de 85 °C em soluções de ácido clorídrico a 4 molaes (Figura 25). O ambiente experimental é ilustrado na Figura 26.

- 25 Trabalho de teste subsequente (Figura 27) revelou um retardo similar (ao comportamento de minério de laterita), mas profundo, da cinética de lixiviação quando conduzida em uma base com maior teor de metal. Mais uma vez, acredita-se que a razão para esse comportamento seja em virtude da precipitação de sais saturados sobre as partículas não-lixiviadas, especialmente quando a concentração de sal de base é alta. Alternativamente,
- 30 inverso da Reação 6 pode se tornar mais profundo quando alta concentração de zinco é prevalente na lixiviação.



Volatilização de algum ácido clorídrico do cristalizador, portanto, seria requerida para assegurar que ácido o bastante, sob uma concentração relativamente baixa de sal, está disponível na etapa de lixiviação não-oxidativa.

Avaliação metalúrgica

A simulação em laboratório consistiu em quatro etapas de processamento, isto é, lixiviação, cristalização, decomposição térmica e relixiviação de ZNO calcinado. O procedimento dos elementos a seguir foi seguido pelo circuito (limitado pelo limite de mínimo de detecção de 10 ppm):

Alumínio, Cálcio, Cádmio, Cobalto, Cromo, Cobre, Ferro, Magnésio, Manganês, Níquel, Chumbo, Silicose, Zinco.

As condições de teste foram baseadas na simulação de equilíbrio de massa/energia preliminar. Uma diferença significativa entre as simulações em computador e as simulações de teste foi o fato de que a simulação em computador foi conduzida sobre um concentrado mais limpo (~50% Zn), enquanto que a simulação em laboratório foi realizada em um concentrado mais grosseiro (~5% Zn).

A avaliação metalúrgica neste estágio inicial de pesquisa foi focalizada apenas sobre a lixiviação atmosférica não-oxidativa e as operações unitárias do cristalizador. O ambiente da lixiviação não-oxidativa está ilustrado na Figura 26.

A fase de vapor foi encerrada através de um limpador de sulfato férrico de modo a converter todo o H_2S formado na lixívia em enxofre elemental. Descobriu-se que um vácuo sobre o limpador era mais funcional do que a aplicação de pressão positiva no vaso de lixiviação, isto é, para vazamento de H_2S no ambiente de laboratório. Contudo, ar foi esparzido através do vaso de lixiviação de modo a assegurar a remoção constante do H_2S do sistema, isto é, direcionar a reação para o lado direito.

A principal vantagem do esquema de cristalização (de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é que nenhuma neutralização pós-lixiviação é requerida, assim, a lixiviação pode ser operada em qualquer concentração desejada de HCl , isto

é, para obter cinética rápida.

O equilíbrio hídrico do processo é mantido através de evaporação, a fim de controlar a resistência da salmoura, compensando as várias produções de água, tais como com a carga de lixiviação, águas de lavagem e assim por diante.

Lixiviação de um minério de sulfeto

O processo será agora explicado usando um exemplo de um processo de sulfeto de zinco.

Um concentrado de flotação contendo esfalerita foi usado, preparado de minério de depósito de Gamsberg (África do Sul). O concentrado foi lixiviado em HCl a 4N, contra uma base de cloreto de zinco em solução a 85°C. Verificou-se que a lixiviação estava essencialmente completa em 15 a 30 minutos. A concentração de base de cloreto de zinco e a proporção de concentrado para salmoura foram selecionadas de modo a preparar uma solução de lixiviação abundante a 80% de saturação de zinco, como o cloreto. O líquido de lixiviação foi contatado com ácido sulfúrico a 98% em um béquer agitado, para precipitar uma quantidade do sulfato de zinco equivalente à quantidade do zinco lixiviado. Descobriu-se que o precipitado era um sulfato de zinco cristalino, com um estado de hidratação de hemi-hidrato calculado. O sal pode ser opcionalmente calcinado para oxidar em uma temperatura adequada, por exemplo, 750°C, com ar, de modo a produzir uma fase gasosa com pelo menos 20% de SO₂, adequada para uma instalação de ácido sulfúrico.

Cristalização

Soluções sintéticas principais com zinco, ferro, sódio como cloretos e sulfatos foram preparadas a 60°C às quais quantidades estequiométricas de ácido sulfúrico foram adicionadas. Os objetivos desses testes foram dois: primeiro, determinar as solubilidades dos componentes principais em solução e, em segundo lugar, determinar a quantidade e pureza dos cristais que podem ser formados através da adição de ácido sulfúrico. Os resultados desses testes são resumidos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de solubilidade e cristalização

Teste	Agente de lixiviação					Cristais				
	Zn g/l	Fe g/l	Na g/l	Cl g/l	SO ₄ g/l	Zn	Fe	Na	Cl	SO ₄
20050324D4	288	0	0	318	167	40%	0%	0%	5%	41%
20050324D5	290	0	52	407	36	41%	0%	1%	5%	45%
20050324D6	98	3,8	61	61	230	-	-	-	-	-
20050324D7	320	6,3	23	373	94	38%	2,5%	0,3%	4%	46%

Nenhum cristal foi formado no Teste 20050324D6 em virtude da baixa concentração inicial do zinco. Esses resultados demonstraram que o conceito de regeneração de reagente primário na cristalização através de precipitação está fundamentada no sistema de Zn.

Preparo de salmoura de cloreto com alta resistência de ácido (superácido)

Uma salmoura de cloreto pode ser contatada com ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre de modo a produzir uma salmoura de ácido clorídrico de uma concentração superazeotrópica (isto é, onde a resistência do ácido clorídrico excede à azeotropia). Nenhuma técnica de destilação sofisticada ou reagentes dispendiosos são requeridos no processo. Isso proporciona um modo simples e econômico para a produção de líquidos com acidez muito alta, para uso subsequente em determinados processos, tais como processos de dissolução de especialidades comumente empregados na prática de refino de metais do grupo da platina.

A resistência do ácido a qual pode ser obtida, estando a mesma abaixo ou acima da azeotropia, é orientada pelo cloreto selecionado.

Preparo de salmoura de cloreto com alta resistência de ácido

A 100°C, o cloreto de magnésio é solúvel até o ponto de aproximadamente de 42,3 g/100 g de solução saturada. Quando de adição de ácido sulfúrico, no caso extremo de precipitação completa do magnésio como o monohidrato, aproximadamente 50,3 g de sal são formados, deixando 49,7 g de água e 32,4 g de HCl; com uma resistência de ácido de 39%.

Preparo de salmoura de cloreto com alta resistência de ácido

A 80°C, o cloreto de zinco é solúvel até o ponto de aproximadamente de 84,4 g/100 g de solução saturada. Quando da adição de ácido sul-

fúrico, no caso precipitação do zinco em 75% como o monohidrato, aproximadamente 71,7 g de sal são formados, deixando 28,3 g de água e 33,9 g de HCl; com uma resistência de ácido de 54%.

Embora a invenção tenha sido descrita em detalhes com relação à modalidades específicas da mesma, será apreciado por aqueles versados na técnica que várias alterações, modificações e outras alterações podem ser feitas na invenção sem se desviar do espírito e escopo da presente invenção. Portanto, pretende-se que as reivindicações abranjam ou englobem todas essas modificações, alterações e/ou mudanças.

10 LISTAGEM DE REFERÊNCIAS

Rice, N.M. The Hydrochloric Acid Route for Nickel Laterites: A Brief History of an ongoing Project, *Leeds University Mining Association Journal*, páginas 59-89, 1989.

15 Rice, N.M. e Strong, L.W. The leaching of lateritic nickel ores in hydrochloric acid, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol.13, No.3, páginas 485-493, 1974.

Dalvi, A.D., Gordon, W. and Osborne, R.C. The past and the future of nickel laterites, EM: *TMS 2004-133rd Annual Meeting & Exhibition Proceedings*, Charlotte, N. Carolina, March 14-18, 2004.

20 Monhemius, A.J., Treatment of lateritic ores of nickel to produce ferronickel, matte or precipitated sulphide, EM: *Extractive Metallurgy of Nickel, Critical Reports on Applied Chemistry Vol.17*, ed. Burkin, A.R., John Wiley & Sons, páginas 51-75, 1987.

25 Elias, M. Nickel laterite deposits – geological overview, resources and exploitation, EM: *Giant Ore Deposits: Characterisitcs, Genesis and Exploration*, eds. Cooke, D.R. and Pongratz, J., Special Publication, Centre of Ore Deposit Research, University of Tasmania, páginas 205-220, 2002.

30 Harris, G.B., Magee, T.J., Lakshmanan, V.I. and Sridhar, R. The Jaguar Nickel Inc. Sechol Laterite Project Atmospheric Chloride Leach Process, EM: *International Laterite Nickel Symposium. Proceedings 133rd TMS Annual Meeting, Charlotte, N. Carolina*, eds. Imrie, W.P. and Lane, D.M., The Minerals, Metals and Materials Society, páginas 219-241, 2004.

- Steinbach, W. e Baerhold, P. Comparison of spray roasting and fluidised bed granulation for the recovery of hydrochloric acid from metallurgical processes through pyrohydrolysis, EM: *Chloride Metallurgy 2002*, Metallurgical Society of Canada, 52nd Annual Hydrometallurgy Meeting, Eds. E. Peck and G. Van Weert, Metallurgical Society of Canada, páginas 643-655, 2002.
- Adham, K e Lee, C. Energy recovery in the metal chloride pyrohydrolysis, IN: *Chloride Metallurgy 2002*, Metallurgical Society of Canada, 52nd Annual Hydrometallurgy Meeting, Eds. E. Peck and G. Van Weert, Metallurgical Society of Canada, páginas 657-671, 2002.
- Moyes, J., Houllis, F., Tong, A. and Sammut, D. The Intec Nickel Laterite Process, EM: ALTA 2005 Nickel/Cobalt Conference Proceedings (ref. Presentation), Perth, Austrália, 16-18 de Maio de 2005.
- Kawulka, P., Kirby, C.R. and Bolton, G.K. Sheritt-Cominco Copper Process, *CIM Bulletin*, Fevereiro de 1978.
- Molleman, E., Van Sandwijk, T. and Van Weert, G. Acid dissolution of iron-bearing zinc concentrates, *Minerals & Metallurgical Processing*, Vol.15, No.3, 1998
- Linke, W.F. e Seidell, A. *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 4^a ed., Amer. Chem. Soc., Vols. 1 e 2, 1965.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para lixiviação de metal de um minério contendo o referido metal, o processo incluindo as etapas de:

5 (a) lixiviação do minério na presença de ácido clorídrico de modo a formar um sal cloreto de metal solúvel na solução de lixiviação;

(b) adição de ácido sulfúrico e/ou dióxido de enxofre à solução de lixiviação;

(c) recuperação de um sulfato de metal ou sulfito de metal sólido da solução de lixiviação;

10 (d) regeneração de ácido clorídrico;

caracterizado pelo fato de que compreende ainda uma etapa (e) de transferência contínua de pelo menos uma porção do ácido clorídrico em solução para a fase vapor.

15 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido clorídrico na fase vapor é retornado para a etapa (a).

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o ácido clorídrico é transferido para a fase vapor através de aquecimento.

20 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o ácido clorídrico na fase vapor é submetido a um processo de destilação antes de ser retornado para a etapa (a) de modo a remover água.

25 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o ácido sulfúrico e/ou dióxido de enxofre é adicionado à solução de lixiviação após a etapa de lixiviação e o ácido clorídrico é simultaneamente regenerado.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que:

30 o ácido sulfúrico e/ou dióxido de enxofre é adicionado à solução de lixiviação durante a etapa de lixiviação de modo a formar o sal cloreto de metal solúvel e um sal sulfato de metal ou sulfito de metal sólido em uma solução de lixiviação; e

o sal sulfato de metal ou sulfito de metal é subsequentemente recuperado e uma solução de ácido clorídrico que é de alto teor de íons de cloreto e baixo teor de íons de sulfato ou sulfito é simultaneamente gerada.

5 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o sulfato de metal ou sulfito de metal tem a fórmula $\text{MeSO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, em que:

(a) Me é um metal;

(b) x é 3 ou 4; e

(c) y é 0 ou maior.

10 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a fonte do metal no sulfato de metal ou sulfito de metal é predominantemente do minério.

15 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o minério é essencialmente minério de metal de base oxidico ou silicoso.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o minério é um minério de óxido de zinco.

20 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o minério é um minério de níquel laterítico.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o minério é um minério saprolítico ou limonítico.

25 13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o minério é um minério de sulfeto, titânio ou alumínio.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o metal é lixiviado do minério é selecionado do grupo consistindo em Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, metais do grupo da platina e ouro.

30 15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o metal no sulfato de metal ou sulfito de metal é o metal que é lixiviado e o processo inclui, adicionalmente, uma

etapa de decomposição do sulfato de metal ou sulfito de metal para recuperar o metal.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o metal no sulfato de metal ou sulfito de metal é um metal de menos valor do que o metal que é lixiviado do minério.

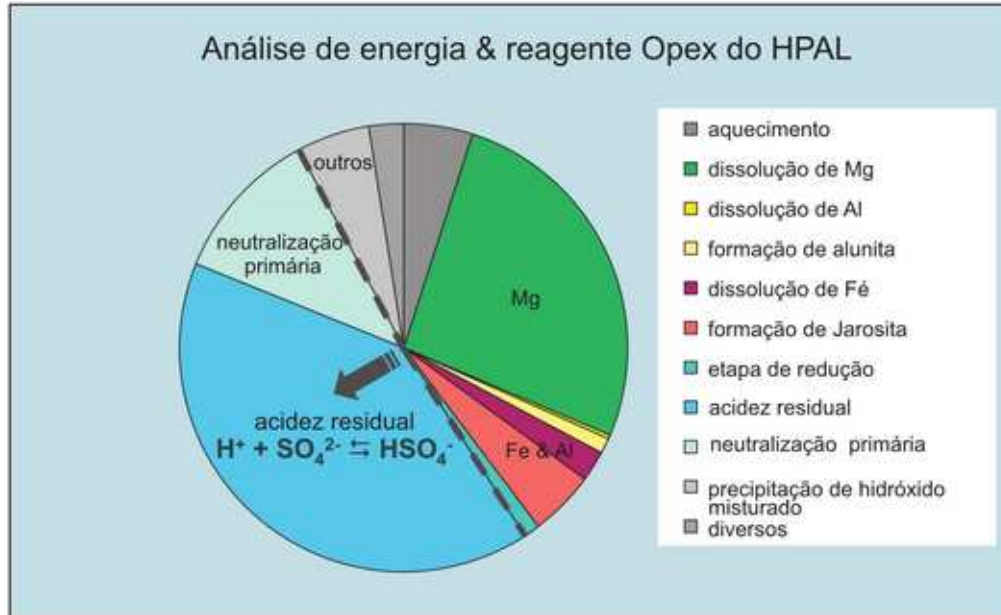


FIG 1

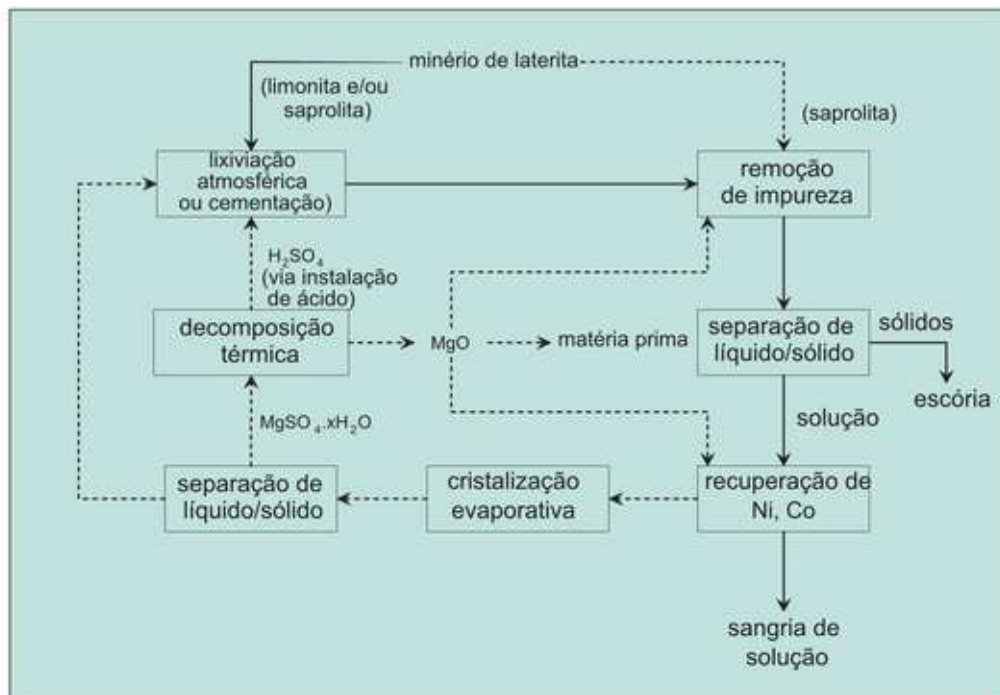


FIG 2

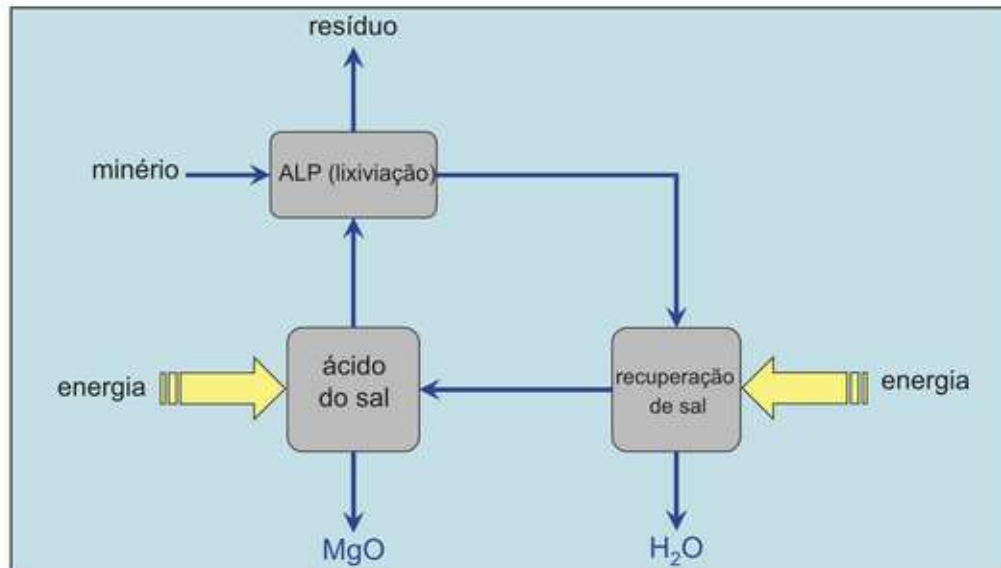


FIG 3

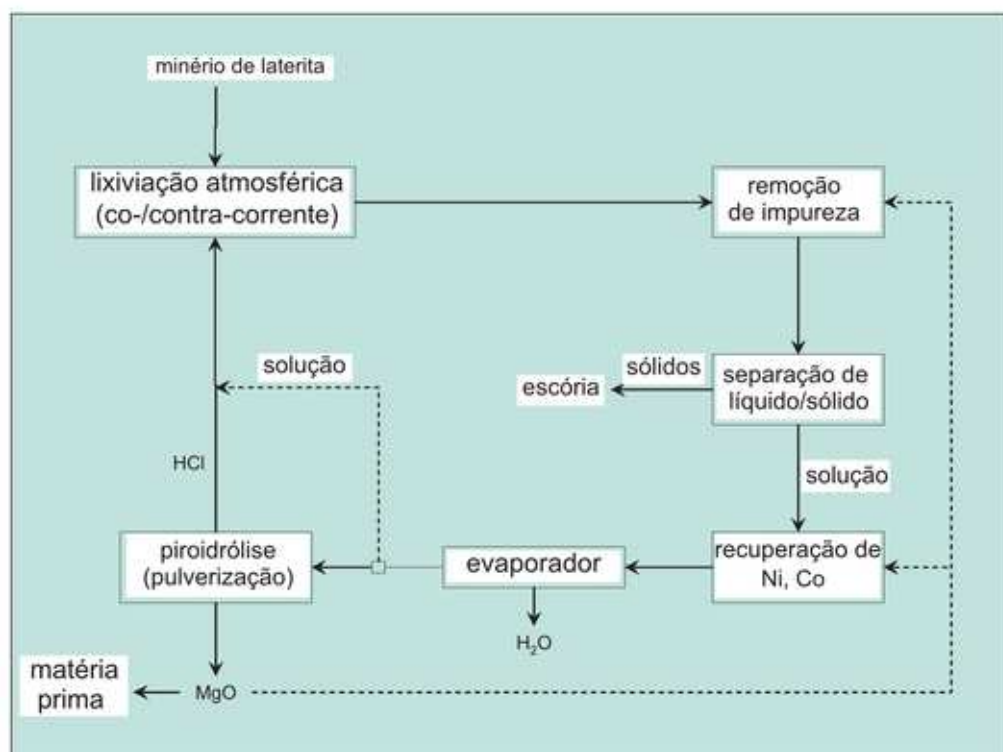


FIG 4

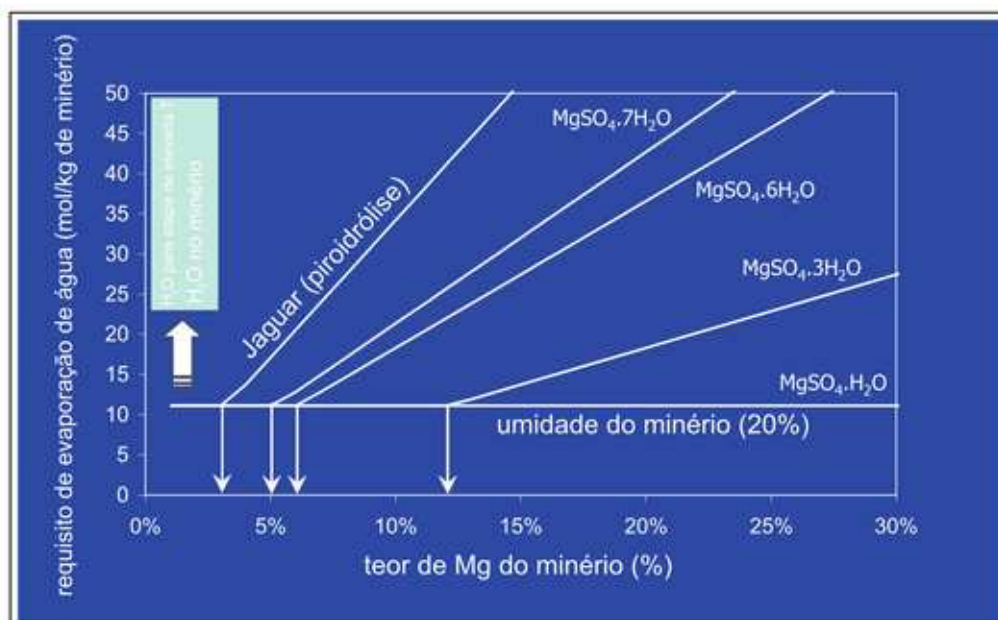


FIG 5

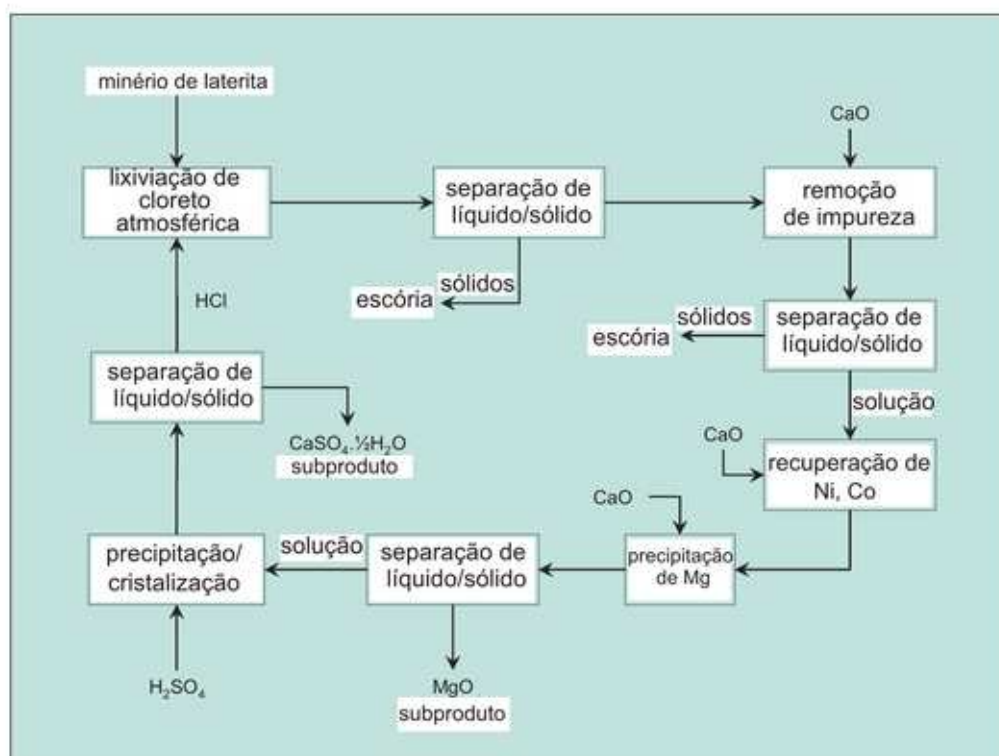


FIG 6

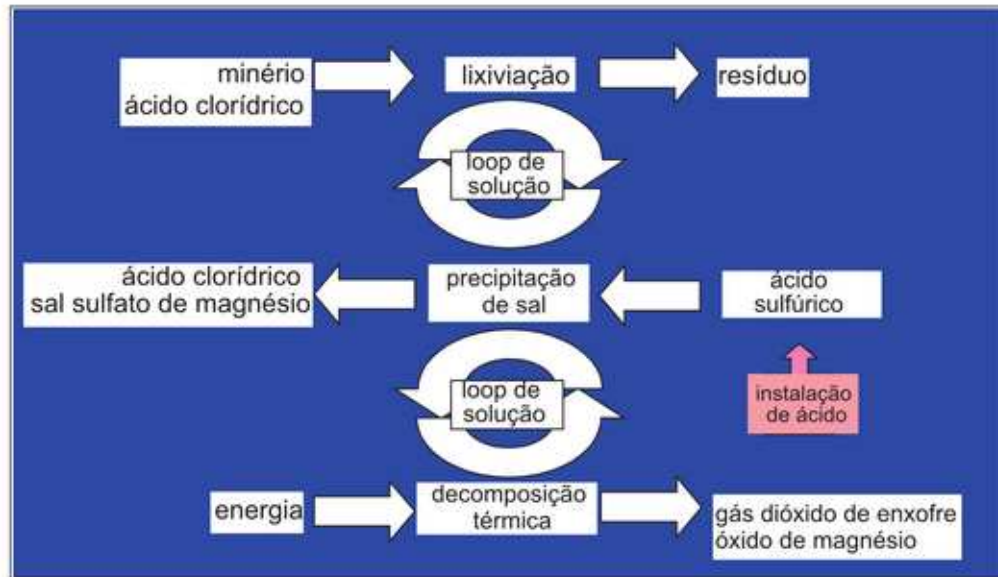


FIG 7

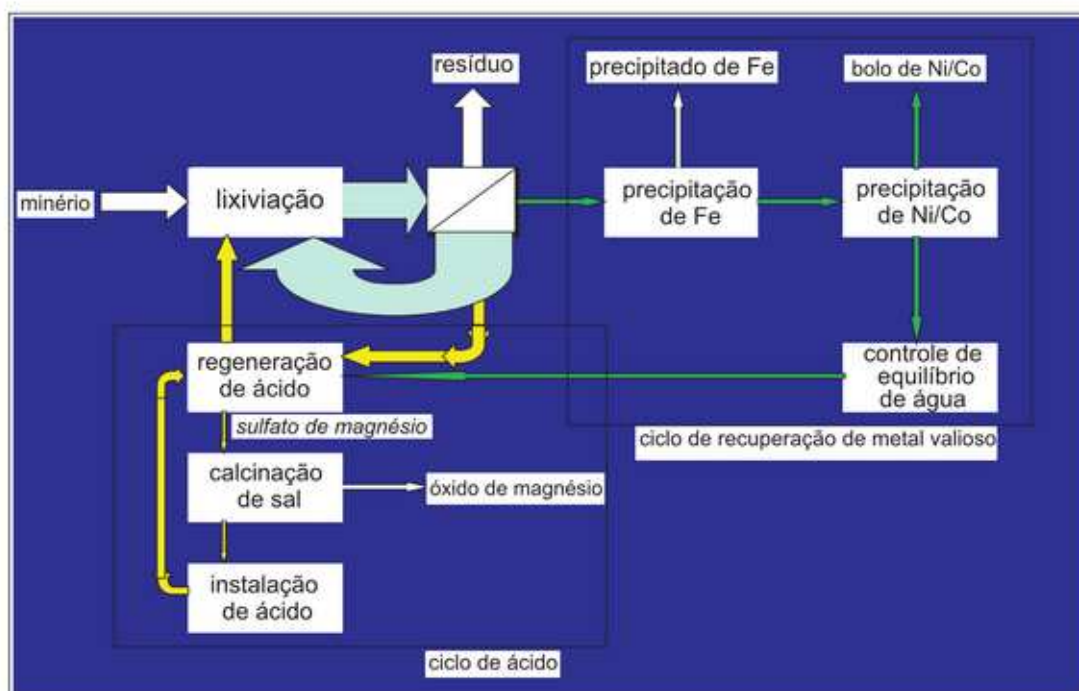


FIG 8

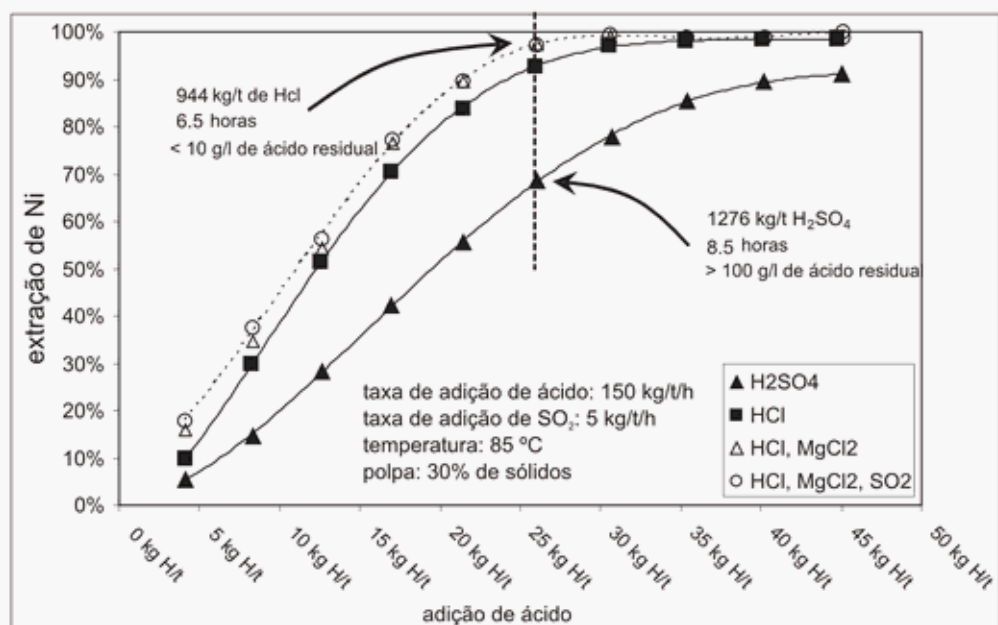


FIG 9

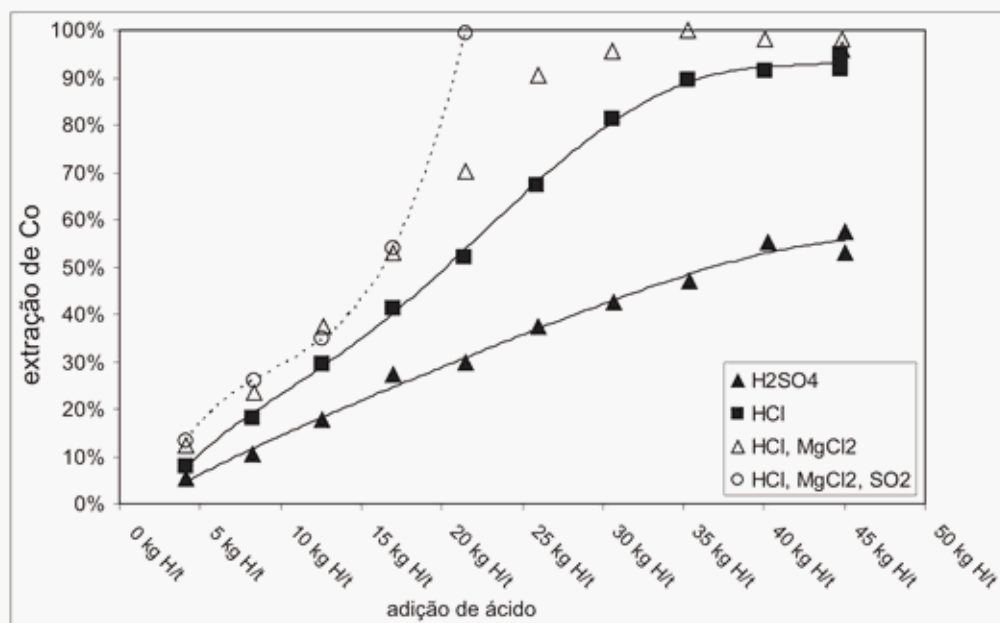


FIG 10

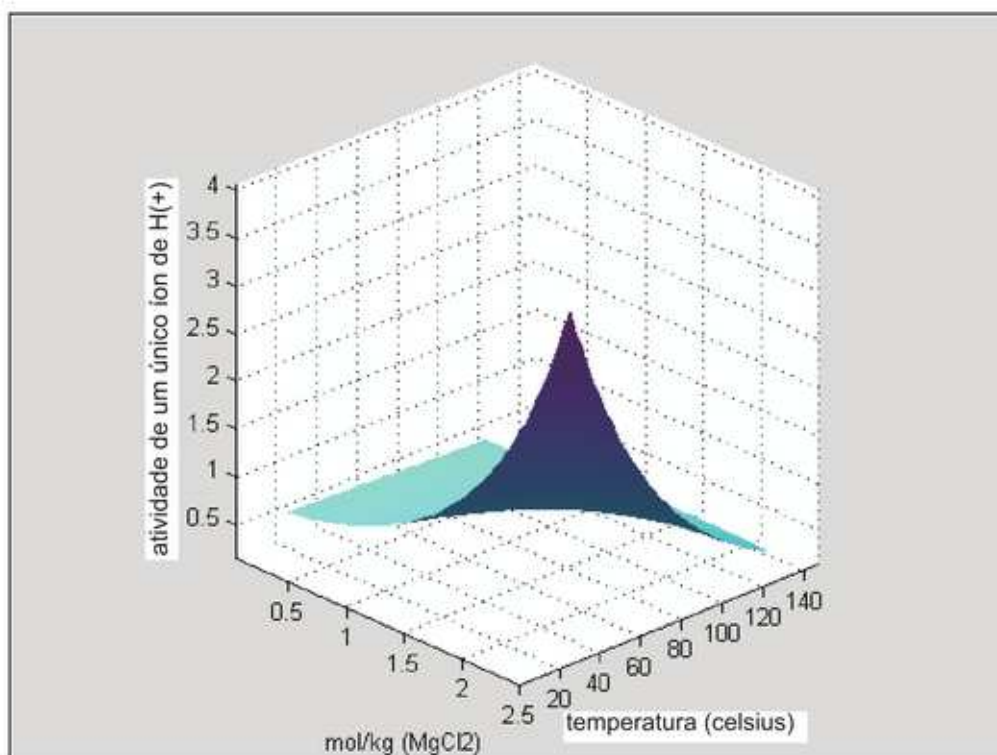


FIG 11

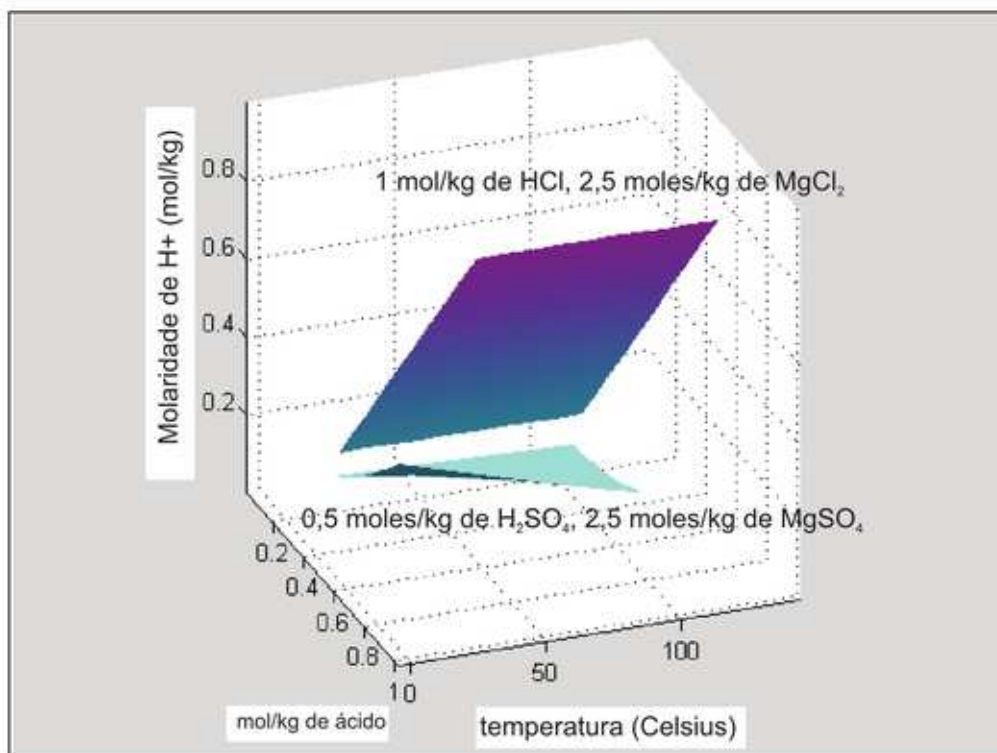


FIG 12

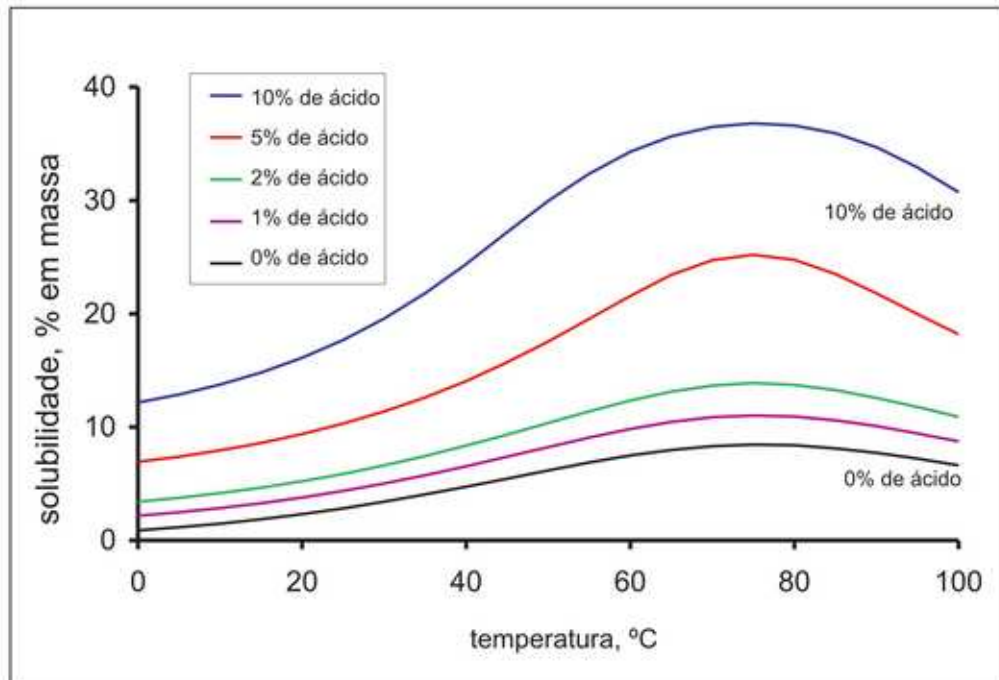


FIG 13

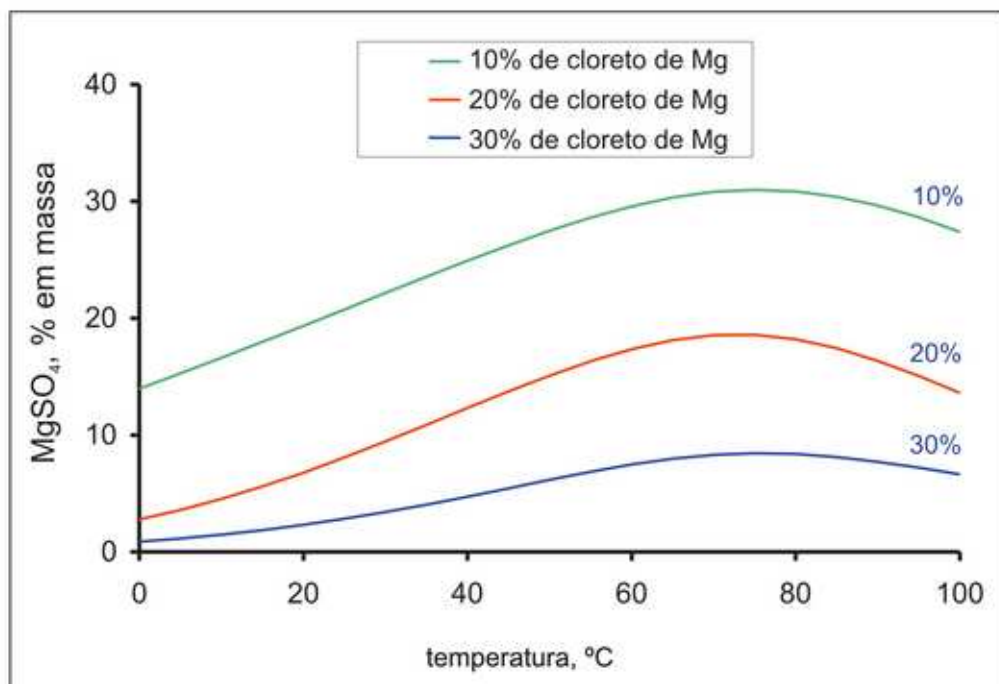


FIG 14

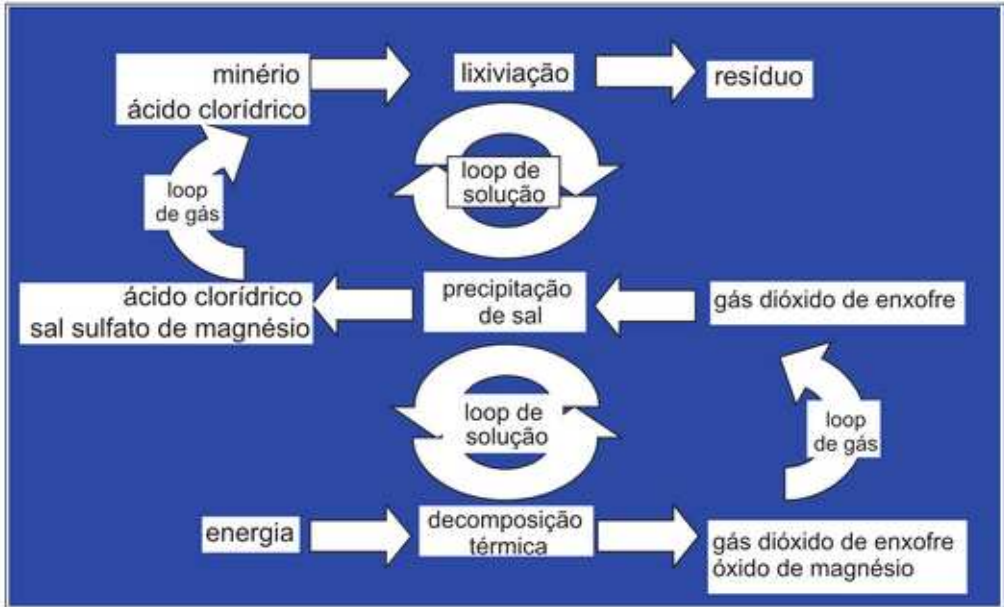


FIG 15

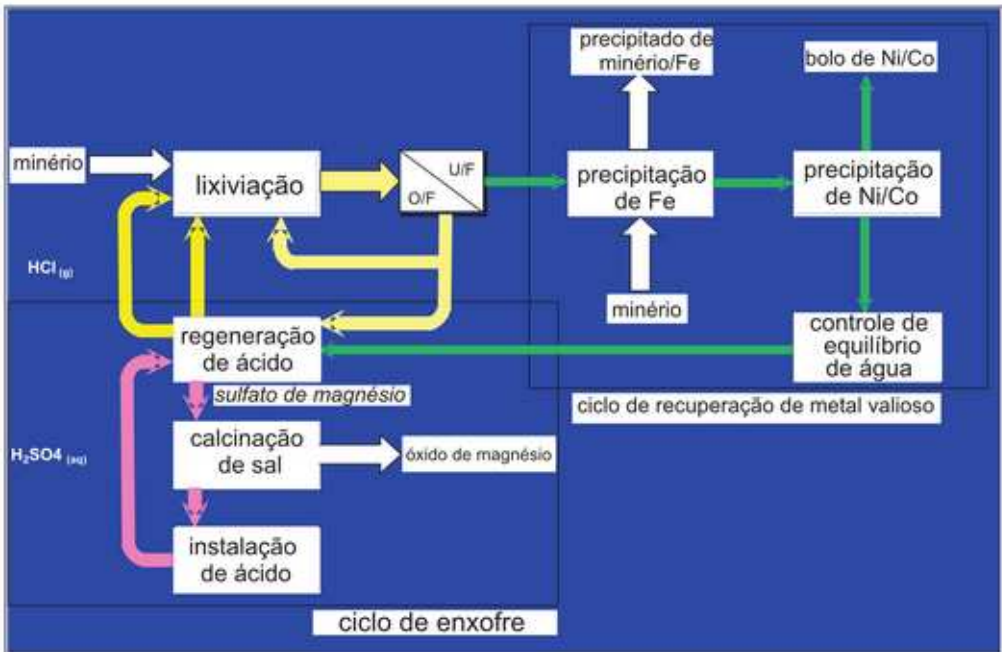


FIG 16

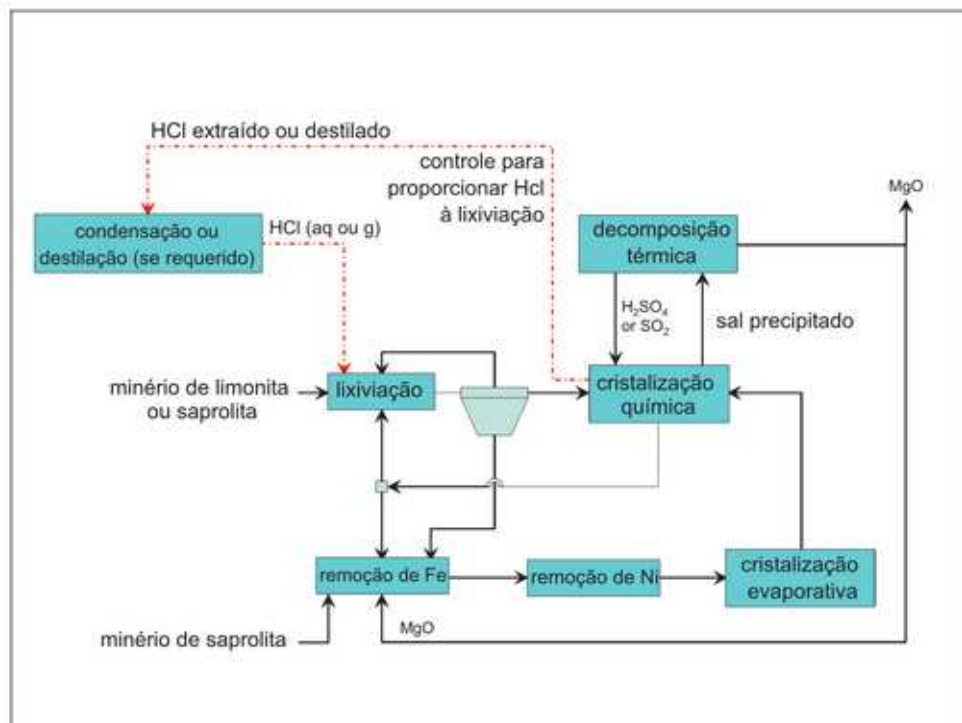


FIG 17

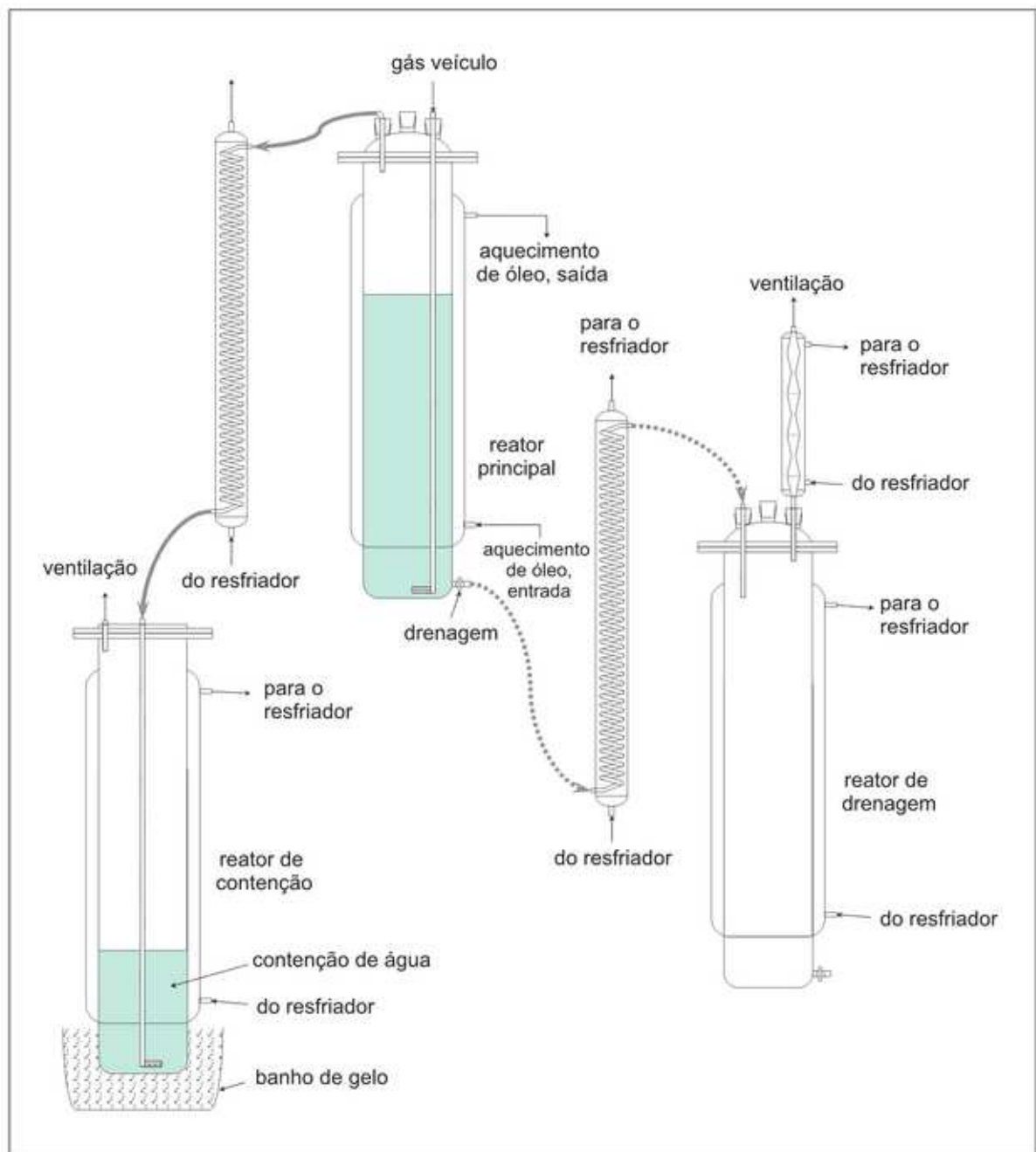


FIG 18

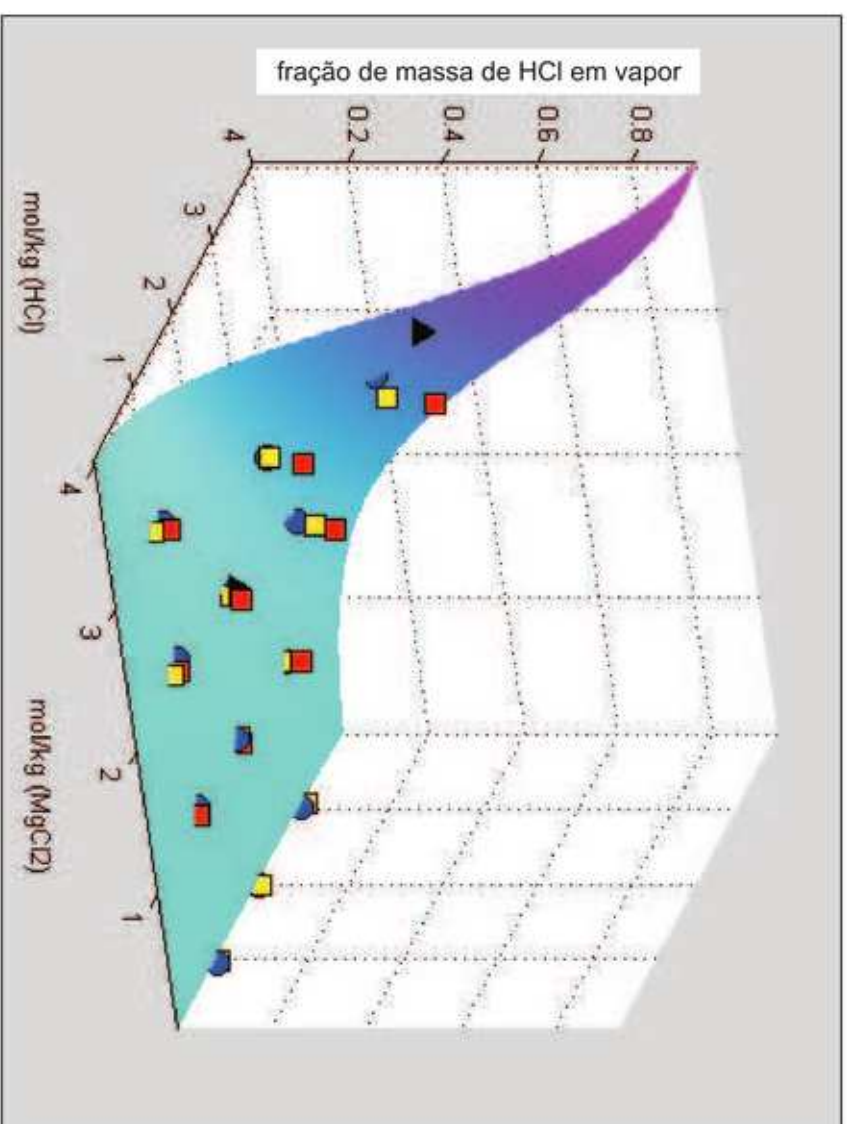


FIG 19

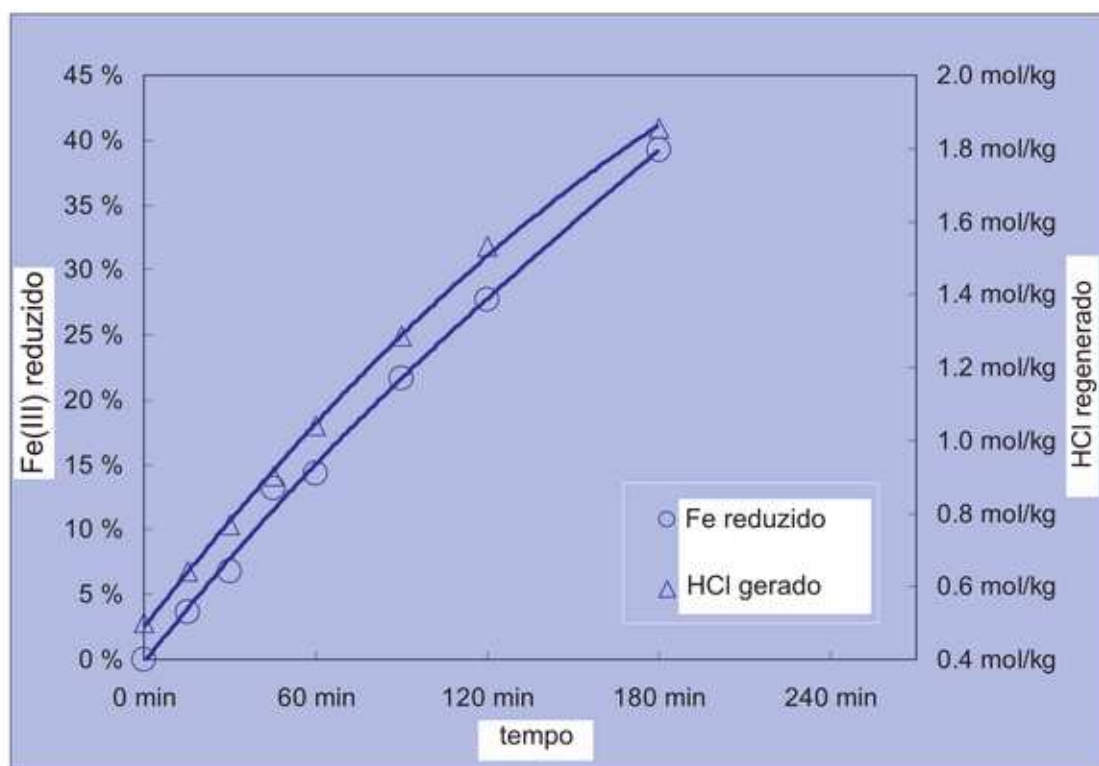


FIG 20

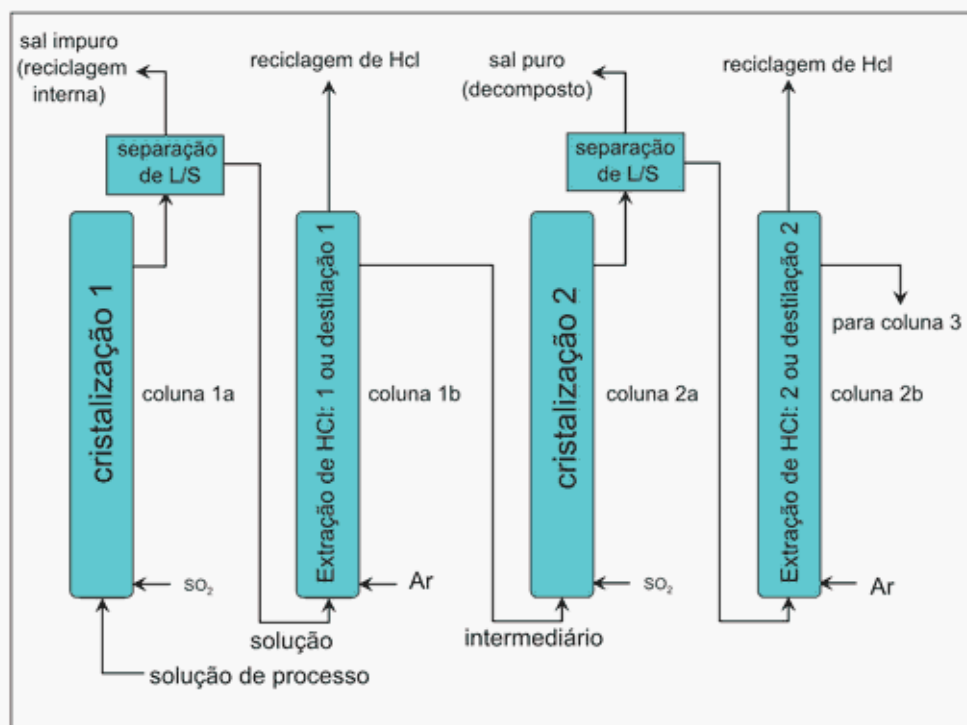


FIG 21

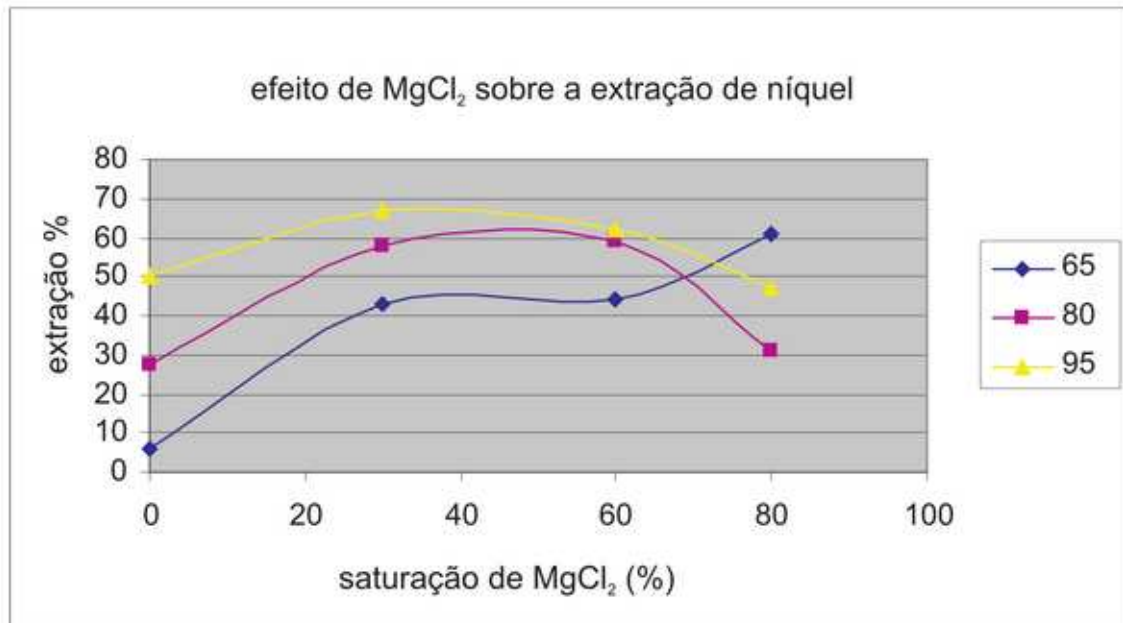


FIG 22

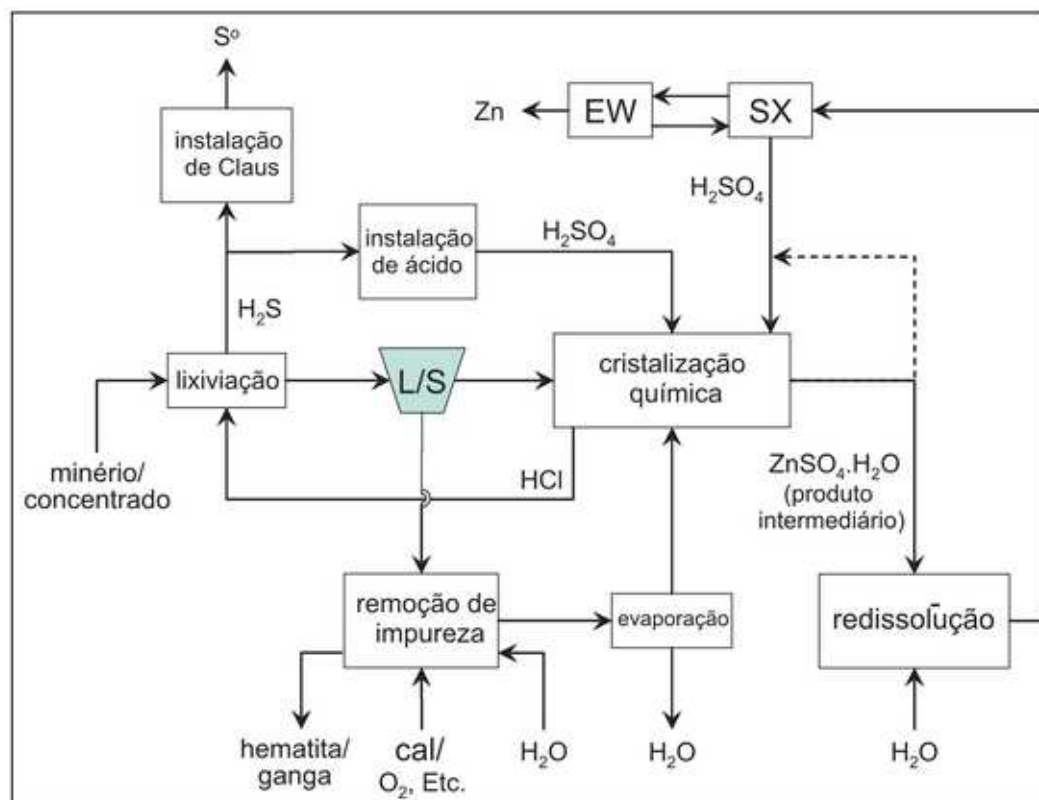


FIG 23

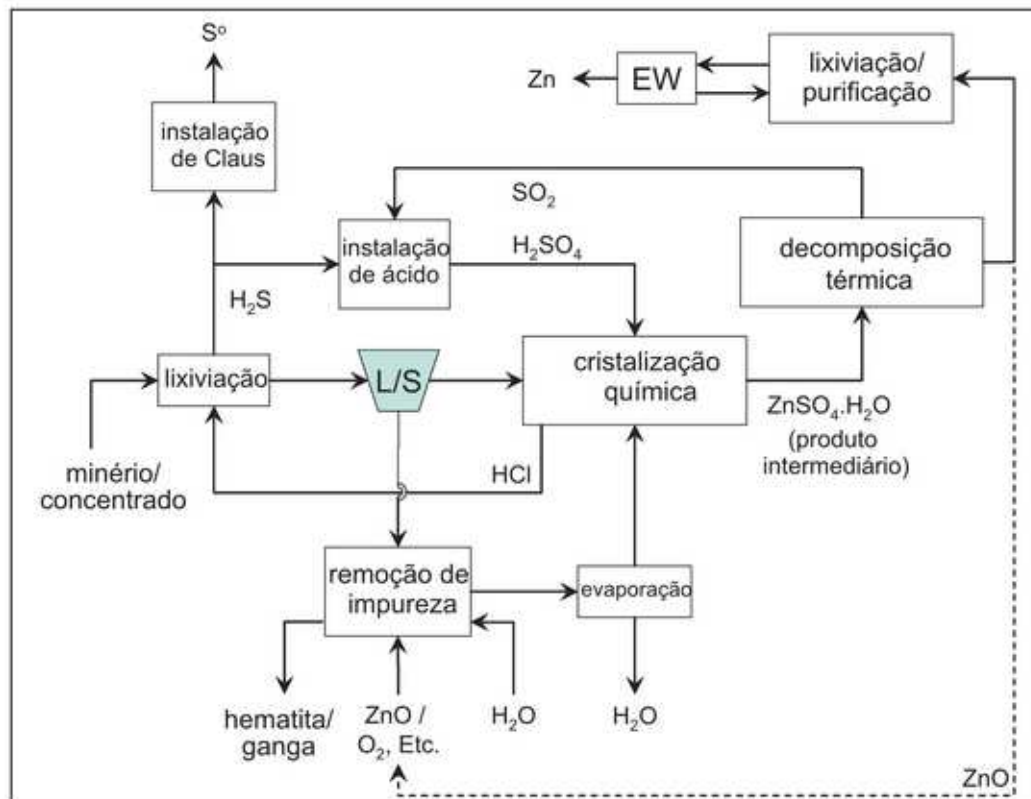


FIG 24

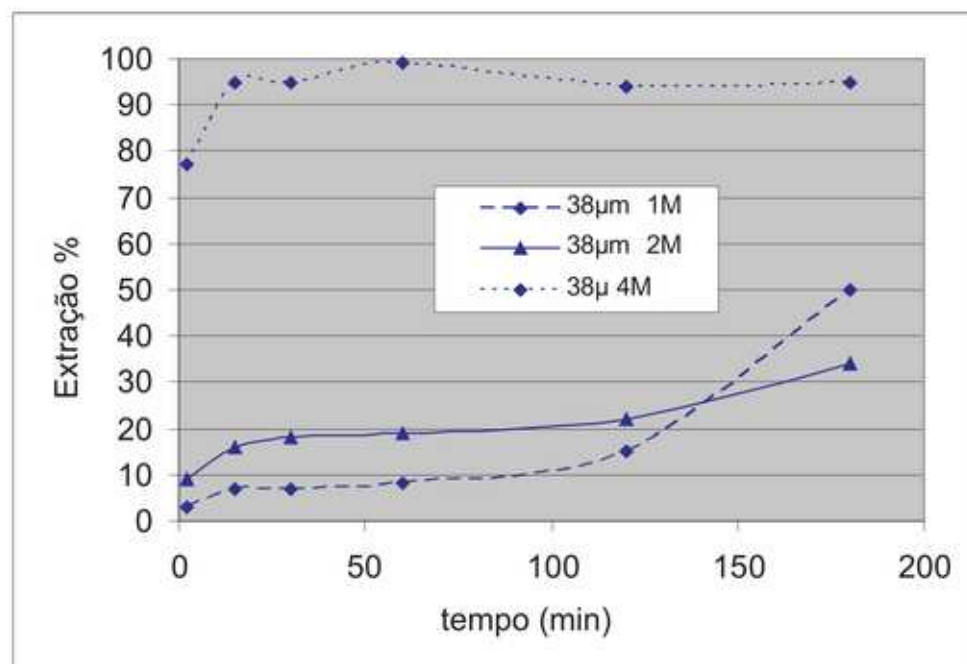


FIG 25

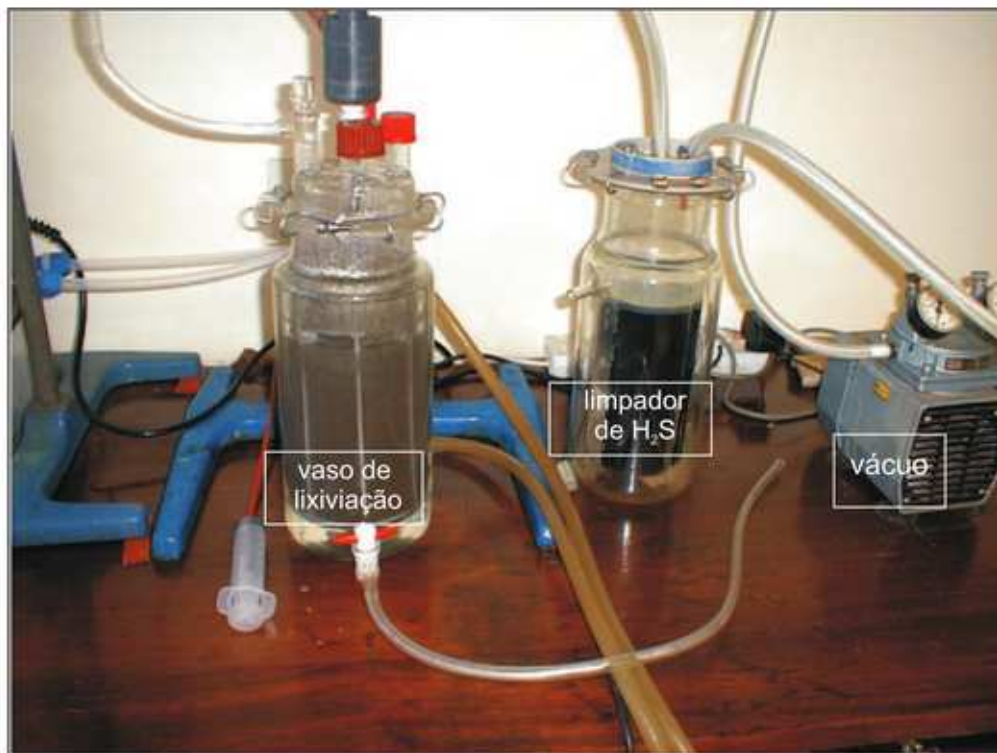


FIG 26

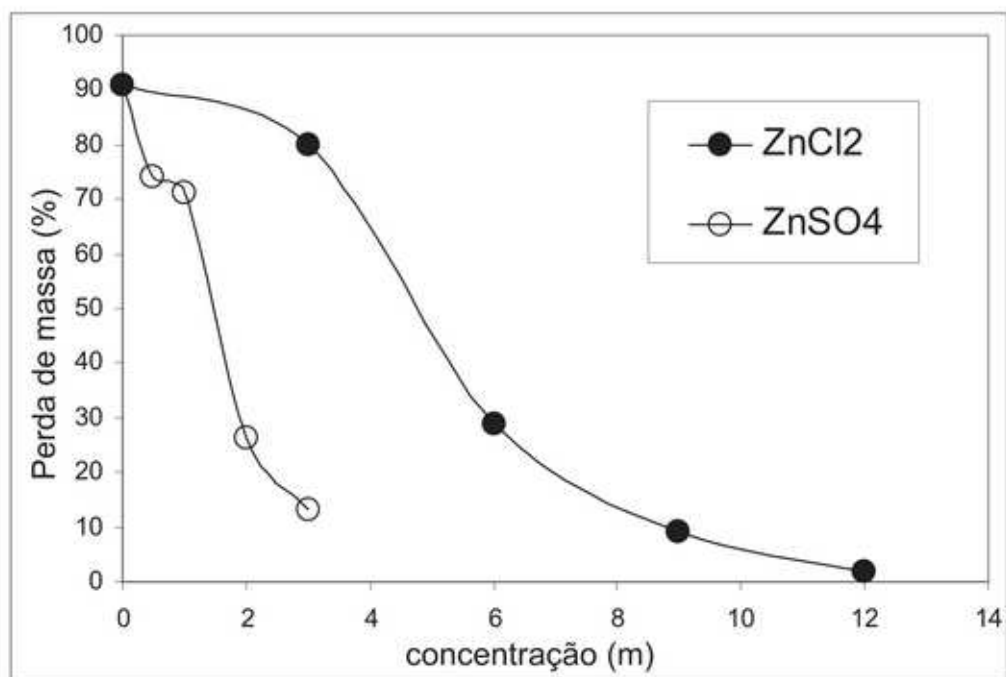


FIG 27

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO NA PRESENÇA DE ÁCIDO CLORÍDRICO PARA A RECUPERAÇÃO DE UM METAL VALIOSO DE MINÉRIO"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo que é descrito para lixiviação de um metal valioso de um minério contendo o referido metal valioso, o processo incluindo as etapas de lixiviação do minério na presença de ácido clorídrico de modo a formar um sal cloreto de metal solúvel na solução de lixiviação; adição de ácido sulfúrico e/ou dióxido de enxofre à solução de lixiviação; recuperação do sal sulfato de metal ou sulfito de metal sólido da solução de lixiviação; regeneração de ácido clorídrico; e transferência contínua de pelo menos uma porção do ácido clorídrico regenerado em solução para a fase vapor. O ácido clorídrico vaporizado é, então, capturado e retornado para a etapa de lixiviação. O ácido sulfúrico e/ou dióxido de enxofre pode ser adicionado à solução de lixiviação durante ou após a etapa de lixiviação. O metal valioso é, tipicamente, selecionado do grupo consistindo em Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, metais do grupo da platina e ouro. O metal no sal sulfato ou sulfito de metal pode ser o metal valioso ou pode ser um metal de menos valor do que o metal valioso, tal como

10

15

20 magnésio.