



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

(11) PI 1103741-5 B1

(22) Data do Depósito: 26/08/2011

(45) Data de Concessão: 12/06/2018



* B R P I 1 1 0 3 7 4 1 B 1 *

(54) Título: RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL

(51) Int.Cl.: C22B 1/14; C22B 3/08; C22B 3/44; C01G 53/04; C01F 5/40; C01B 17/74

(73) Titular(es): VALE S.A.

(72) Inventor(es): ANTÔNIO CLARETI PEREIRA; FELIPE HILÁRIO GUIMARÃES; JOÃO ALBERTO DE LESSA TUDE; LINO RODRIGUES FREITAS; TIAGO VALENTIM BERNI

“RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL”

CAMPO TÉCNICO

O presente processo é empregado para extração de níquel a partir de
5 minérios lateríticos com alto teor de magnésio e fazer uso do ácido sulfúrico
como agente de lixiviação.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Os meios atuais de processos hidrometalúrgicos existentes para
recuperação de metais de base como níquel, cobalto e cobre, apresentam
10 desvantagens como a dependência de uma fonte de calcário perto da usina,
(mineração, transporte e trituração de calcário), alto investimento e elevados
custos operacionais, problemas de logística para entrega de reagentes e
matérias-primas, alto consumo de água, níquel e cobalto nas etapas de
neutralização e a necessidade de descarte de grandes quantidades de líquido.
15 Além disso, outras desvantagens que podem ser citadas incluem:

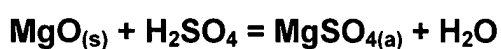
- Retrabalho de material – Este retrabalho é gerado pela tentativa de evitar perdas de níquel durante a etapa de MHP e neutralização, porque essas operações são executadas em duas fases.
- As dificuldades operacionais causadas pelas técnicas atuais
20 empregadas – as opções atuais para fazer o controle da dissolução do
concentrado de ferro na tecnologia HPAL (que também implica custos elevados
de investimentos), mineração seletiva e segregação de litotipos;
- Outro problema encontrado em casos que seriam magnésio
solúvel são os problemas ambientais graves devido ao acúmulo de impurezas
25 no caso da água e necessidade de descartar efluentes nos cursos d'água.

Como se sabe, a tecnologia HPAL soluciona de forma positiva o
consumo de ácido e ferro dissolvidos quando essa técnica é usada em
minérios limoníticos. Além disso, operar em condições extremamente críticas

de pressão e temperatura (275 °C) que exigem materiais de construção especiais. O HPAL é apenas uma solução técnica para os minérios limoníticos (alto teor de ferro) para minérios finos, para controle da abrasão, e depois aplicado somente a minérios onde é possível executar o enriquecimento do metal de interesse após a etapa de processamento do material ou aplicação do processo de trituração oneroso e não soluciona o problema da recuperação em minérios saprolíticos.

Usualmente, a perda de níquel na neutralização é solucionada executando-se essa etapa em duas fases, e na segunda fase o precipitado sólido é reciclado para a etapa de lixiviação de modo a não ter alta perda de níquel. Na etapa MHP, é feita em duas fases; na primeira fase tem uma melhor qualidade de produto final que não pode ser contaminado com manganês e magnésio. Na segunda fase, o MHP contaminado é reciclado para reduzir as perdas de níquel no processo.

O uso de cal para a etapa de neutralização é uma opção de baixo custo e desempenho aceitável quando usado em sistemas que têm pH abaixo de 1,5. Acima desse pH existe uma perda considerável de níquel devido à baixa reatividade do calcário. Por essa razão, o processo requer uma segunda fase de neutralização com a reciclagem do sólido para a fase de lixiviação. Os refugos gerados pelo calcário usado como neutralizante cria uma quantidade 50% maior de refugos do que, por exemplo, para uso de MgO ou outros produtos que geram produtos de neutralização solúveis em água.



As impurezas encontradas no MHP são MgO não causadas pelo manganês reagido hidrolisado. O precipitado de MgO é devido à baixa cinética da reação entre MgO e sulfato de níquel e manganês é devido à oxidação de Mn⁺² pra Mn⁺⁴. Em procedimentos normais, de modo a haver um aumento da

qualidade do produto, haverá a produção de MHP em duas fases, onde a segunda etapa volta o produto para precipitado da etapa de lixiviação.

Os meios atuais de processo empregados para extração de níquel de minérios lateríticos contendo alto teor de magnésio fazem uso de ácido sulfúrico como agente de lixiviação. Como resultado, muitos metais contidos no minério são dissolubilizados como sulfatos de metal.

Nesses processos, é obrigatório aumentar o pH depois da lixiviação e assim neutralizar a lama para remover impurezas que também são solubilizadas durante a lixiviação, sendo a neutralização feita normalmente com calcário ou leite de cal. Durante a neutralização, ferro, cobre, alumínio e cromo são precipitados como hidróxidos. Após a neutralização, é necessário lavar esses precipitados de hidróxido e separá-los da solução de lixiviação, o que normalmente é feito por uma série de espessantes de contracorrente (CCD). O transbordamento do CCD final é o licor de solução produtiva de lixívia contendo os metais valiosos níquel e cobalto.

A operação a seguir, precipitação de níquel e cobalto, normalmente é completada ajustando-se o pH da solução produtiva pela adição de óxido de magnésio (MgO). Como resultado, é formado o chamado precipitado de hidróxido misto de níquel-cobalto (MHP) que, além de níquel e cobalto, também contém quantidades residuais de impurezas solubilizadas na etapa de lixiviação. O MHP sólido é depois transferido para etapas posteriores do processo para produzir produtos comerciais.

O uso de calcário e leite de cal na primeira etapa de neutralização tem a desvantagem da geração de grandes quantidades de sulfatos e hidróxidos nos quais consideráveis quantidades de níquel e cobalto são absorvidas e confinadas. Desvantagens adicionais do uso de tais agentes de neutralização incluem:

- Dificuldades de garantir fontes confiáveis de cal/calcário perto da

usina hidrometalúrgica;

- Necessidade de transporte de grandes quantidades desses agentes neutralizantes para a usina;

- Geração de grandes quantidades de efluentes sólidos, principalmente sulfato de cálcio (gipsita);

- Problemas operacionais associados com filtragem, lavagem de gipsita, bem como descarte de gipsita em barragens de rejeitos;

- Formação de grandes quantidades de efluentes líquidos contendo sulfato de magnésio.

- Grandes consumos de agentes de neutralização necessários ao tratar minério com elevadas concentrações de impurezas.

Fazendo uma pesquisa do estado da arte, existem algumas propostas tecnológicas para solucionar os problemas mencionados acima.

O documento US 3.466.144 propõe uma rota de processo para obter níquel e cobalto por uma lixiviação ácida com as seguintes características:

- Processo de lixiviação ácida sob pressão ou sulfatação para solubilizar níquel e cobalto, juntamente com outras impurezas. Na fase da lixiviação o tamanho do minério é de 400 tyler mesh.

- A precipitação de impurezas no pH 4 usando o MgO do processo, seguida por uma separação sólido-líquido para remover ferro, alumínio e outras impurezas.

- A produção escalonada de MHP pelo uso do MgO gerado no processo. Nessa etapa o pH da solução é no mínimo 7 e com vantagem, 8.

- Cristalização da solução de sulfato de magnésio usando cristalizador sob pressão (chamado no documento “não evaporativo”) para a cristalização do sulfato de magnésio.

- Os cristais de sulfato de magnésio são direcionados para a fase de decomposição térmica, onde como uso preferencial do enxofre, é mantida a

fase de redução do sulfato de magnésio gerando MgO e gás de SO_2 . Enxofre natural, pirita e outros minerais e compostos básicos de enxofre podem ser usados como agentes redutores.

- O MgO gerado nesta etapa volta ao processo nas operações de neutralização e produção de MHP. O gás SO_2 é enviado a uma fábrica de ácido sulfúrico para regeneração de ácido que retorna ao processo.

A patente descrita acima requer a redução de todo o fluxo alimentar abaixo de um tyler mesh de 400 que aumentaria consideravelmente o tratamento de minério exigido antes da lixiviação ácida sob pressão ou sulfatação. O uso de um recipiente de alta pressão também é necessário para lixiviação neste processo, o que aumentaria os custos de equipamentos para esse processo.

Nesta patente, não existe nenhuma menção sobre remoção de Mn, o que seria necessário para garantir que o produto final esteja dentro das especificações, especialmente ao tratar de minérios contendo elevados teores de Mn.

O documento WO 2007/035978 propõe uma rota de processo para recuperação de níquel e cobalto que usa lixiviação atmosférica ou em pilhas com ácido sulfúrico como agente de lixiviação. Uma técnica que usa o princípio de separação de litotipos de minério, saprolito e limonito que utilizaria as propriedades neutralizantes do saprolito para reduzir o ácido livre na etapa de neutralização e reduzir o consumo de reagentes neutralizantes também foi mencionada.

Na fase de neutralização para precipitação de impurezas (precipitação Fe – Al) e a fase para recuperação de níquel e cobalto pela geração de MSP (Precipitado de Sulfeto Misto), MHP, por extração de solvente ou troca de íons, foi estabelecido o uso preferencial de óxido de magnésio (com opções para usar carbonato de magnésio ou hidróxido de magnésio). Na próxima fase do

processo, o mesmo composto de magnésio, que foi regenerado a partir do processo, é usado para remoção de manganês, com a ajuda de um agente oxidante para remoção total dos íons de manganês na solução.

Após a etapa de remoção de manganês, cita-se que a cristalização do sulfato de magnésio da solução pode ser executada por evaporação. Alternativas para a rota de cristalização por evaporação mencionadas neste documento incluíram o uso de um sistema de membrana, que utilizaria o princípio de osmose reversa ou a precipitação usando uma base alcalina forte, que utiliza álcali forte (por exemplo, soda cáustica, carbonato de sódio ou óxido de cálcio). Depois de obter o sulfato de magnésio na forma sólida, o sulfato de magnésio seria transferido para uma etapa de calcinação a fim de decompor os cristais de sulfato de magnésio resultando na geração de óxido de magnésio (com a opção de gerar carbonato de magnésio) e gás SO_2 . O gás SO_2 seria então enviado para uma fábrica de ácidos e convertido em ácido sulfúrico. O óxido de magnésio ou carbonato de magnésio retornaria às fases de processo de precipitação de ferro e alumínio, recuperação de níquel e cobalto e precipitação de manganês conforme declarado anteriormente na patente US 3.466.144.

As possíveis desvantagens desse processo incluem o uso de cristalização evaporativa causada pelo alto consumo de energia usualmente relacionada com evaporação de água, dependência da concentração de solução e impacto potencial do equilíbrio da água. A calcinação do sulfato de magnésio exigiria altas temperaturas para decompor o sulfato de magnésio em MgO e gás SO_2 , resultando em requisitos de energia adicionais para o processo.

Este documento também cita o uso da técnica de resina em polpa para recuperação de níquel e cobalto usando os mesmos princípios para precipitação de ferro, alumínio e manganês, juntamente com a fase de

recuperação do magnésio anteriormente mencionada.

As desvantagens deste processo incluem o uso de uma opção de lixiviação única para tratar todas as frações tamanhos e tipos de minério que resultariam em tratamentos de minério adicionais antes dos estágios de lixiviação.

O documento WO 2007/070973 propõe um procedimento para recuperação de níquel e cobalto através da recuperação de óxido de magnésio e regeneração de ácido sulfúrico que são as principais entradas para o processo. Esse processo de rota proposto tem as seguintes características:

- Lixiviação sulfúrica atmosférica ou lixiviação em pilhas para solubilização de níquel e cobalto;
- Recuperação de níquel e cobalto por precipitação de MHP usando o MgO gerado no processo;
- Precipitação de manganês usando o MgO gerado no processo e uso de barrilha, cal, hidróxido de sódio etc.
- Recuperação de cristais de sulfato de magnésio, de preferência pela técnica de íon comum, onde o ácido sulfúrico é adicionado ao efluente contendo sulfato de magnésio para precipitá-lo.
- A cristalização do sulfato de magnésio foi concluída em duas etapas: concentração inicial do efluente por evaporação em reservatórios, sendo o efluente posteriormente roteado para a fase de cristalização usando efeito de íon comum;
- Depois da etapa de obtenção de cristais de sulfato de magnésio, esses cristais vão para a etapa de redução do enxofre e de preferência usando um agente redutor. O documento menciona a possibilidade de usar carvão e óleo como agentes redutores para sulfato de magnésio;
- O gás SO₂ gerado durante a fase de redução é encaminhado para uma fábrica de ácido sulfúrico, enquanto o MgO produzido no processo

volta às fases de precipitação de ferro e alumínio, a recuperação de níquel e cobalto (MHP), e a precipitação de manganês.

O processo descrito no documento refere-se ao trabalho com altas concentrações de sulfato de magnésio no processo de efluente. Isso pode ser
5 ilustrado com a seguinte equação química: $2 \text{MgSO}_4 + \text{S}^\circ \rightarrow \text{MgO} + 3 \text{SO}_2$.
essa equação representa a reação do processo de redução descrito no documento WO 2007 / 070973. É necessário ter 2 mols de enxofre presente no sulfato de magnésio e adicionalmente 1 mol de enxofre (reagente para redução
do sulfato de magnésio) para gerar o MgO e SO₂ que podem retornar ao
10 processo. O enxofre adicionado na fase de redução é perdido durante o processo, ou é necessário purgar o efluente para reduzir a quantidade de íons de sulfato na solução.

A técnica proposta para cristalização dos íons comuns não cita a necessidade de uma etapa de remoção do ácido sulfúrico que é coprecipitado
15 com cristais de sulfato de magnésio. As experiências mostram que cerca de 5% por peso dos cristais de sulfato de magnésio formados por essa técnica são compostos de ácido sulfúrico coprecipitado.

O documento FR 2.448.577, de propriedade da Sulzer Freres Societe Anonyme, propõe um processo para recuperação de níquel e cobalto através
20 dos seguintes características:

- Uso da técnica de lixiviação por pressão usando ácido sulfúrico regenerado no processo;
- Precipitação de impurezas como ferro e alumínio através do uso de MgO gerado no processo;
- 25 • Produção de MSP contendo níquel, cobalto e zinco;
- A produção de MSP é obtida por meio de injeção de H₂S em um reator pressurizado;
- Evaporação de efluente da geração de MSP, contendo

essencialmente sulfato de magnésio. A evaporação é conduzida sob vácuo para geração de cristais de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (heptaidrato do sulfato de magnésio);

- Aquecimento dos cristais de sulfato de magnésio em forno a 180 °C para realizar a desidratação e consequentemente obter cristais de sulfato de magnésio anídrico;

- Redução de cristais de sulfato de magnésio anídrico usando gás de hidrogênio como agente redutor. A reação da redução gera o gás SO_2 , que é encaminhado para uma fábrica de ácido sulfúrico, e MgO ;

- O MgO produzido volta ao processo para precipitação de impurezas na etapa de neutralização. O MgO produzido em excesso é encaminhado para uma unidade de aglomeração e posterior briquetagem para ser vendido ou estocado.

Uma nova rota de processo é divulgada aqui para tratamento de minérios lateríticos, especialmente os com elevados níveis de impurezas que consomem ácidos, como ferro e magnésio. A principal característica do processo é a reciclagem do magnésio e recuperação de enxofre nos processos hidrometalúrgicos como os executados para níquel e cobalto. Para realizar isso, o sulfato de magnésio contido nos licores de solução produtiva de lixívia é convertido em óxido de magnésio e reciclado de volta ao processo de modo a substituir o calcário/cal usado nas etapas de neutralização. Além disso, o óxido de magnésio é utilizado também para geração de MHP. Como resultado, as supracitadas desvantagens de usar calcário/cal em operações de neutralização são evitadas. Qualquer excedente de óxido de magnésio é vendido como um produto valioso. Adicionalmente, no processo aqui divulgado o ácido sulfúrico é regenerado por meio da cristalização do sulfato de magnésio, redução para óxido de magnésio e dióxido de enxofre gasoso (SO_2), que é transferido para uma fábrica de ácido sulfúrico e reciclado de volta às etapas de lixiviação.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo para recuperação do níquel e cobalto dos minérios lateríticos e regeneração do agente neutralizante, MgO e o ácido sulfúrico. Embora a presente invenção esteja relacionada com um processo hidrometalúrgico para recuperar níquel e cobalto primários, a mesma pode ser aplicada para recuperação de outros metais básicos de minérios lateríticos.

Nos fluxogramas hidrometalúrgicos tradicionais para recuperar níquel e cobalto, aplica-se lixiviação atmosférica, lixiviação em pilhas ou lixiviação por pressão que sugere o uso de ácido sulfúrico como agente de lixiviação, para de preferência solubilizar níquel e cobalto como sulfatos numa solução aquosa. Contudo, parece que os principais períodos de residência, juntamente com grandes quantidades de ácido sulfúrico são necessárias para obter recuperação econômica para executar as rotas do processo metalúrgico proposto. O alto consumo de ácido sulfúrico devido aos altos níveis de impurezas como ferro e magnésio e propriedades físico-químicas do material a ser lixiviado.

Há também a etapa de remoção de impurezas, fase de neutralização, realizada em duas fases: no primeiro que ocorre no pH entre 2 e 3 para a remoção preferencial de ferro e alumínio, seguido de uma separação sólido-líquido e seguido por um segundo estágio que volta à fase precipitada de lixiviação, a fim de reduzir as perdas de níquel nesta fase. Além de executar a neutralização em duas fases com uma separação sólido-líquido entre elas, na neutralização citada existe a possibilidade de formar jarosita e outros compostos que coprecipitaram níquel em suas estruturas, causando assim uma queda na recuperação de níquel em suas rotas de processo proposto.

Parece que a produção de MHP (hidróxido misto precipitado) é realizada em duas fases: a primeira para recuperação do produto final

contendo cerca de 60 a 70% de todo o níquel presente na solução, contaminado pelo óxido de manganês e magnésio não reagiu a esta fase. Na segunda etapa, o resto sendo precipitados de níquel, com contaminação de manganês que retorna à fase de lixiviação a ser ressolubilizada e reprocessada dentro do fluxo de processo.

Nos fluxogramas tradicionais do processo hidrometalúrgico para recuperação de níquel e cobalto, haverá a remoção do sulfato de magnésio por precipitação usando óxido de cálcio (CaO) para aumentar o pH na solução. O magnésio é precipitado pelo princípio da hidrólise, transformando-se em hidróxido, que depois é enviado ao depósito de refugos.

Os requerentes acharam que as operações unitárias de lixiviação, neutralização, produção de MHP, remoção de manganês e redução de sulfato de magnésio podem ser feitas de forma diferente dos casos atuais citados anteriormente, cujo roteiro técnico e econômico com maior valor agregado para o processo proposto será descrito abaixo.

Assim, a presente invenção consiste em um processo de recuperar níquel e cobalto, regenerando as principais matérias-primas, processo esse que inclui as etapas de:

- Separação – a separação granulométrica é feita de modo que materiais acima de 0,5 mm são orientados para lixiviação em pilhas e materiais abaixo de 0,5 mm são direcionados para lixiviação atmosférica. Esta opção aumenta a recuperação metalúrgica dos recursos;
- Lixiviação – Na fase de lixiviação atmosférica, há baixo consumo de H_2SO_4 através da adição de minerais em fases separadas, de acordo com o tamanho granulométrico e uso de agente redundante (como ferro e níquel, sulfeto metálico, de magnésio ou sódio, e outros) com agente redutor. Alguns processos usam a separação de minérios por litotipos (sapolito e limonito) ou outro processo de lixiviação atmosférica enquanto o processo reivindicado

nesta solicitação sugira que a alta eficiência de lixiviação é o uso de combinação entre a área da partícula e a quantidade de ácido necessário para solubilização de metais. Por essa razão, usamos a lixiviação atmosférica levando a uma separação de tamanho do minério.

- 5 • Neutralização – adição de MgO em duas fases para reduzir a perda de níquel para menos de 2%:

- (a) adição de 20% de polpa de MgO para obter pH de 2,2 e
- (b) adição de 2% de polpa de MgO para elevar o pH até 4,5;

A fase de neutralização é feita em uma etapa e usando polpa de MgO
10 em diferentes concentrações para evitar a formação de compostos que coprecipitam níquel e evitando o reprocessamento do material.

- A produção de MHP em apenas um estágio, com subsequente purificação usando uma solução diluída de H_2SO_4 para remover manganês e magnésio precipitados. Essa opção evita o reprocessamento do produto e
15 também permite a geração de um produto (MHP) livre de impurezas de MgO e manganês e aumenta a quantidade de níquel e cobalto presente no produto final;

- A cristalização por pressão do sulfato de magnésio e/ou usando evaporação e técnicas de íons comuns como técnicas complementares;

- 20 • Gás natural ou carvão podem ser usados no processo, reduzindo purificação do processo;

- Uso de materiais alternativos para obter enxofre, como gipsita residual;

- Gás ozônio pode ser usado para remoção de manganês;

- 25 • A cristalização por pressão tem consumo de energia mais baixo comparado a outras opções disponíveis para recuperação do sulfato de magnésio sólido;

- Baixa concentração de elementos no processo de reação de

redução, no qual o processo Mag Sur permite que todo o enxofre presente no sulfato de magnésio seja convertido para gás SO_2 ;

O processo descrito nesta aplicação realiza o tratamento usando apenas as operações de trituração de minério, não necessário por uma
5 segunda fase de trituração para aumentar a recuperação do metal de interesse. O aumento na recuperação é o uso conjunto de lixiviação em pilhas e lixiviação atmosférica em tanques agitados.

No processo descrito nesta solicitação, na fase de lixiviação atmosférica, a dosagem é escalonada de minério classificado por tamanho com
10 um ácido em que ocorre uma soma comensurada com o material cuja fração maior do tamanho está numa relação entre 700 a 1.000 kg de ácido por tonelada de minério, e a menor fração de tamanho é 400 a 700 kg de ácido por tonelada de minério embora a variável que influencia a cinética tenha grande importância, é a área de superfície em vez da separação por litotipos de
15 minério. O processo reivindicado é baseado na crença de que a variável que mais influencia a operação de lixiviação é a área de superfície de partículas e não a separação do material por litologia (minérios de saprolito-limonito).

O processo usa MgO como agente neutralizante não somente por redução de dejetos sólidos gerados, mas também pelo fato de suprimir a
20 dissolução de ferro e magnésio na fase de lixiviação atmosférica. O uso de MgO permite uma simplificação da logística de obter suprimentos e reagentes.

O processo executa a reciclagem de enxofre por um problema ambiental e simplifica a logística de suprimento de matéria-prima, e precisa usar fontes alternativas de enxofre como refugos de gipsita, carvão com alto
25 teor de enxofre, pirita.

A opção de concluir o processo é a redução de enxofre no MgSO_4 usando qualquer tipo de carvão (mineral, vegetal, bolo de petróleo, principalmente carvão com alto teor de enxofre na conclusão da composição do

enxofre para o processo. Há também o uso de fontes alternativas, como gás natural como agente redutor. A escolha de carvão é em função principalmente do fato de se tratar de reservas de carvão que ocorrem ao longo das ocorrências minerais de níquel.

5 **DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS**

Nos desenhos:

As figuras 1 e 2 ilustram a representação esquemática geral do processo descrito nesta solicitação;

A Figura 3 ilustra uma operação esquemática de lixiviação atmosférica;

10 A Figura 4 ilustra uma operação da etapa de neutralização;

A Figura 5 ilustra uma produção e purificação esquemática de MHP.

CONCRETIZAÇÃO PREFERENCIAL DA INVENÇÃO

O processo aplica-se à recuperação de metais de base, como minérios de laterita, níquel e cobalto de minérios, concentrados e intermediários. O
15 processo inclui a regeneração de ácido e Mg presentes no minério para formar MgO que seria usado depois como reagente de neutralização em vez de calcário e cal na neutralização, MHP e remoção de manganês.

Na fase de beneficiamento, o minério contendo níquel é submetido à separação de tamanho, onde o material bruto (de preferência até 0.5 mm) é
20 roteado para uma etapa de lixiviação em pilhas, e os finos (de preferência, inferiores a 0.5 mm) são roteados para lixiviação atmosférica em tanques agitados.

A lixiviação em pilhas visa recuperar o níquel e o cobalto presentes no material bruto. A solução de lixiviação é preparada com ácido sulfúrico regenerado no processo juntamente com a água gerada durante a cristalização
25 por pressão. A solução de lixiviação contendo concentração de ácido sulfúrico entre 50 a 300 g / L é borrifado no topo da pilha para solubilizar níquel e cobalto como sulfatos. O efluente que flui da estaca de lixiviação é

encaminhado para a unidade de lixiviação atmosférica para utilizar a acidez livre remanescente.

Um benefício particular da presente invenção é o uso de dois tipos de lixiviação (lixiviação em pilhas e atmosféricas em tanques agitados) para
5 melhor utilização de recursos minerais disponível no local;

Uma vantagem adicional da presente invenção é reduzir o consumo de ácido sulfúrico adicionando minério em estágios, de acordo com as faixas de tamanho, usando também um agente redutor da fase de redução de SO_2 ou outros reagentes de redução, sulfeto metálico de níquel, sulfeto de magnésio,
10 sulfeto de sódio, hidrossulfeto de sódio, bissulfato de sódio, bissulfato de magnésio para controlar o Eh durante a lixiviação.

Nesta etapa, o ácido sulfúrico lixivia o níquel e o cobalto, bem como as impurezas do ferro, alumínio, manganês e magnésio em soluções como sulfatos. Observa-se que a lixiviação do minério usando uma separação de
15 tamanhos e um agente redutor é melhor do que o processo citado no estado da arte, bem como aumentar a recuperação do níquel e cobalto, lixiviando menos impurezas e a redução do consumo de ácido sulfúrico.

Este processo propõe que para melhor recuperação do níquel e cobalto é necessário diferenciar a lixiviação baseada no tamanho de partículas do
20 trabalho de minério em lixiviação atmosférica com diferentes áreas específicas (separação de material bruto e fino) e não separação do litotipo e outros métodos de lixiviação.

Na primeira fase de lixiviação atmosférica, o minério é usado em tamanhos máximos entre 0.5 mm e mínimo de 0.077 mm juntos, somando o
25 efluente da lixiviação em pilhas e, se necessário, ácido sulfúrico para composição. Após a lixiviação do material bruto, este é roteado diretamente para a segunda fase da lixiviação atmosférica sem executar uma separação sólido-liquido. Essa fase é feita em temperaturas entre 70 a 100° C (de

preferência entre 95 a 100° C) e com um tempo total de 1 a 4 horas.

Na segunda fase, o material mais fino, de preferência com tamanho inferior a 0.077 mm, é adicionado ao material da primeira fase. Se necessário, acrescenta-se mais ácido sulfúrico. Essa fase é feita em temperaturas entre 70 a 100° C (de preferência entre 95 a 100° C) e com um tempo de residência total de 4 a 8 horas.

Após a lixiviação, a lama é enviada para a fase de neutralização, onde a polpa de MgO é adicionada para aumentar o pH e para hidrolisar o ferro, alumínio e cobre.

Uma vantagem deste processo é propor a adição escalonada da polpa de MgO para reduzir a perda de níquel – cobalto para menos de 2% e fazer a neutralização sem separação de sólido-líquido entre as duas fases. Na primeira fase, a cinética do ferro e a hidrólise do alumínio são mais rápidas e portanto pequenas quantidades de níquel e cobalto são perdidas nesse estágio. Observa-se que em valores de pH acima de 2, a hidrólise do ferro e outras impurezas ocorrem mais lentamente, e portanto a adição do reagente de neutralização em concentração muito alta resulta na formação de compostos que coprecipitam níquel nessa fase.

Este processo sugere, sem manter uma separação sólido-líquido, a adição de um agente neutralizante em duas fases e, na segunda fase, adicionar uma polpa diluída de MgO a fim de evitar o reprocessamento de níquel e subsequente material como alguns casos citados no estado da arte.

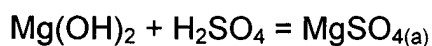
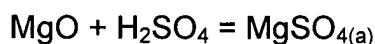
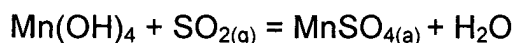
Na primeira fase de neutralização, uma maior concentração de polpa de MgO, na faixa de 10 a 30% por peso, mas de preferência 20% de polpa é adicionada para aumentar o valor pH a aproximadamente 1,5 a 2,5. Essa fase opera em temperaturas entre 70 a 100° C, de preferência entre 95 a 100°C. O material é enviado para a segunda fase de neutralização sem a separação sólido-líquido.

Na segunda fase de neutralização, uma menor concentração de polpa de MgO é utilizada na faixa de 1 a 5% MgO por peso, mas de preferência na faixa de 2%, para elevar o pH ao valor entre 4,0 em 4,5. Essa fase opera em temperaturas entre 70 a 100° C, de preferência entre 95 a 100° C. Uma etapa
5 de separação sólido-líquido será utilizada para separar as impurezas precipitadas e a solução produtiva. A solução produtiva será enviada para a fase de precipitação de níquel e cobalto (MHP) e os sólidos precipitados serão enviados para a área de descarte de rejeitos.

Após a neutralização e separação sólido-líquido, na fase de MHP do
10 fluxograma, a precipitação do níquel e cobalto serão feitas em uma única fase utilizando MgO.

MgO é adicionado à solução de níquel e cobalto que vem da fase de neutralização para elevar o pH entre 7.2 a 9.0, gerando assim um precipitado contendo níquel e cobalto como principais componentes. A temperatura nessa
.15 fase é mantida entre 40 a 80° C, de preferência a 60° C. Nessa fase, todo o níquel e cobalto é precipitado e contaminado por MgO não reagente e manganês. O MHP produzido nessa fase é enviado para a fase de purificação.

Uma fase de purificação consiste no uso de uma solução diluída de H₂SO₄ em combinação com SO₂ ou outro agente redutor, como sulfeto de
20 magnésio ou sódio para remover o manganês e o magnésio que são coprecipitados na fase simples. A solução de H₂SO₄ é utilizada na faixa de 1 a 5% e o pH é mantido entre os valores de 7 a 8, de preferência 7.5. O gás SO₂ é usado para reduzir o Mn⁺⁴ para Mn⁺² e o ácido sulfúrico para redissolver o MgO coprecipitado na fase de produção do



25 Assim, a recuperação máxima do níquel e cobalto pode ser obtida

numa fase única e a qualidade do produto pode ser controlada na segunda fase. O melhoramento resultante será o controle independente da recuperação e qualidade sem a necessidade de reciclagens de volta à frente do processo. Isso também reduzirá a probabilidade de perdas adicionais na neutralização e capacidade potencialmente livre na frente do processo para maior produção do equipamento dimensionado de forma similar.

Após a produção e purificação de MHP, este processo propõe uma fase de remoção de manganês. Os oxidantes alternativos para remoção de manganês incluem ar, SO_2 combinado com ar ou oxigênio.

Após a etapa de remoção do manganês, este processo propõe a técnica usada para recuperação de MgSO_4 de diferentes fluxos de efluentes, que é a cristalização sob pressão em elevada pressão.

Através do aquecimento da solução sob pressão em temperaturas na faixa de 190 a 240, mas de preferência numa temperatura de 220° C, a concentração de MgSO_4 pode ser reduzida de 120 g/l a uma concentração de 10 a 15 g/l de sulfato de magnésio, resultando numa recuperação de aproximadamente 91% do MgSO_4 da solução.

A polpa cristalizada de MgSO_4 será então direcionada através de uma fase de separação sólido-líquido na qual os cristais serão separados e enviados para a fase de redução do processo. O licor estéril será utilizado no pré-aquecimento da solução de entrada para o cristalizador e depois queima para liberar a pressão. O gás produto dessa queima será condensado em um condensador, enquanto também pré-aquece a solução que entra no cristalizador.

Outros métodos opcionais para recuperação de MgSO_4 incluem cristalização por evaporação utilizando evaporação contracorrente com fases múltiplas e/ou por efeito de íons comuns utilizando H_2SO_4 concentrado para precipitar MgSO_4 e métodos complementares.

Depois da etapa de cristalização do sulfato de magnésio, os cristais são enviados para um forno onde, juntamente com carvão (teor de enxofre potencialmente alto) ou outro agente redutor (como gás natural), para executar a reação de redução de sulfato de magnésio para gerar MgO e gás SO₂.

- 5 O MgO produzido nessa etapa retorna às etapas de neutralização, produção de MHP e remoção de manganês. O gás SO₂ é direcionado para um processo de produção de ácido sulfúrico.

O uso de gás natural e/ou carvão (teor de enxofre potencialmente alto) é usado na etapa de redução para fornecer o calor para a redução em
10 temperaturas entre 700 e 900°C, mas de preferência numa temperatura de 850°C de MgSO₄ a MgO e SO₂, bem como para promover o equilíbrio de massa no ácido sulfúrico no processo.

Fontes alternativas para composição de enxofre para o processo incluem materiais como resíduos de gipsita.

- 15 Uma oportunidade dentro do processo é usar fornos rotativos e leitos fluidizados juntamente com outros reagentes para redução de S a fim de aumentar a reatividade e área superficial das partículas de MgO formadas.

Exemplo (1): Adição de minério escalonado em lixiviação atmosférica

- 20 Como primeiro exemplo, havia uma lixiviação de níquel laterítico que teve as seguintes análises químicas:

Tabela 1 – Análise Química

Al	Ca	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Si
1,00%	0,06%	0,05%	1,49%	39,57%	2,21%	0,67%	1,11%	10,43%

- Este minério foi peneirado para o tamanho especificado e sua parte
25 superior foi ajustada para 32 tyler mesh. Em seguida, o minério foi separado em duas frações de tamanhos um contendo a primeira (-32#, +100#) e segunda (-100#). O resultado da análise química é:

Tabela 2 – Resultados da Análise Química para (-32#, +100#)

Al	Ca	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Si
0,99%	0,05%	0,05%	1,29%	42,94%	1,78%	0,70%	1,03%	8,38%

Tabela 3 – Resultado da Análise Química (-100#)

Al	Ca	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Si
0,99%	0,08%	0,05%	2,20%	32,89%	2,98%	0,60%	1,11%	14,76%

5 Dez testes foram executados para avaliar o ácido da lixiviação atmosférica e controle do Eh na solução usando dois agentes redutores: metal de barra de ferro e sulfito de magnésio.

Os testes de lixiviação atmosférica foram realizados em tanques agitados onde a polpa de minério foi adicionada inicialmente, juntamente com
10 ácido sulfúrico e permaneceu sob agitação por 1 hora. Em seguida, depois de 1 hora, adicionamos a polpa de minério fino e o resto do ácido sulfúrico. Depois disso, esta polpa foi ficou pelo tempo necessário para completar 8 horas de tempo de permanência.

O agente redutor foi adicionado 1 hora depois do tempo de
15 permanência para manter o valor de Eh entre 450 e 550 mV.

Os testes de números 9 e 10 referem-se à lixiviação comum sem adição de minério escalonado.

Os resultados são exibidos na tabela 4:

20 Tabela 4 – Lixiviação atmosférica com resultados de separação por tamanhos

Teste	Consumo Total de H ₂ SO ₄ (Kg H ₂ SO ₄ / Minério T)	H ₂ SO ₄ em bruto (Kg H ₂ SO ₄ / Minério T)	H ₂ SO ₄ em finos (Kg H ₂ SO ₄ / Minério T)	Agente redutor	Al (%)	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ni (%)
1	400	700	231	Ferro	8,2%	88,3%	35,6%	67,6%	82,3%
2	500	700	375	Ferro	7,2%	91,2%	37,8%	78,3%	86,1%
3	400	900	89	Ferro	8,0%	86,3%	32,1%	66,2%	83,1%
4	500	900	251	Ferro	7,6%	90,2%	35,4%	66,3%	87,4%
5	400	700	213	Sulfito de magnésio	7,9%	83,2%	41,2%	55,4%	71,5%
6	500	700	375	Sulfito de magnésio	7,6%	85,7%	44,1%	61,2%	77,2%
7	400	900	89	Sulfito de	7,7%	82,1%	40,1%	55,1%	72,1%

Teste	Consumo Total de H_2SO_4 (Kg H_2SO_4 / Minério T)	H_2SO_4 em bruto (Kg H_2SO_4 / Minério T)	H_2SO_4 em finos (Kg H_2SO_4 / Minério T)	Agente redutor	Al (%)	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ni (%)
				magnésio					
8	500	900	251	Sulfito de magnésio	7,7%	83,6%	41,9%	59,8%	76,4%
9	400	-	-	-	10,2%	65,2%	56,3%	72,6%	40,2%

Parece que escalonar a adição de ácido mineral melhora a recuperação de níquel e cobalto e reduz a solubilização de ferro e magnésio.

Foram obtidos em média na recuperação 84,7% de níquel e 89,0% de cobalto usando ferro como agente redutor e para 74,3% de níquel e 83,7% de cobalto usando sulfito de magnésio como agente redutor.

Os testes de lixiviação atmosférica comum são 42,7% em recuperação de níquel e 66,7% em recuperação de cobalto.

Exemplo (2): Neutralização Escalonada

Usando um PLS com composição de acordo com a Tabela 5, foi feito o teste de neutralização usando polpa de MgO na primeira fase contendo 20% de sólidos para elevar o pH até o valor de 2,2. Após a neutralização do pH da polpa para 2,2 foi adicionada no mesmo reator uma polpa de MgO com 2% de sólidos para elevar o pH ao valor de 4.5.

Tabela 5 – Composição do PLS utilizado nos testes de neutralização

Al (mg/L)	Co (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)
3460,29	65,24	133,58	17951,90	7349,00	276,19	2189,39

A temperatura durante os testes foi mantida em 95° C e agitação em 200 rpm. Concluído o teste, foi executada a etapa de separação de sólido-líquido e depois a análise química das fases sólidas e líquidas foi obtida pelas seguintes quantidades de elementos precipitados:

Tabela 6 – Quantidade de metal precipitado após os testes de neutralização com adição escalonada de polpa de MgO

Al	Co	Cu	Fe	Ni
62,40%	1,32%	74,30%	99,80%	2,12%

Fazendo um teste representativo da forma usual de realizar a etapa de neutralização do licor PLS descrito na tabela 5, adicionando um MgO em polpa contendo 20% de sólidos durante todo o aumento do pH, obtendo os seguintes resultados para os metais precipitados. Os resultados são apresentados na

5 tabela 7:

Tabela 7 – Quantidade de metal precipitado após os testes de neutralização com adição escalonada de polpa de MgO

Al	Co	Cu	Fe	Ni
78,66%	10,32%	83,30%	98,91%	21,15%

10 Fazendo a comparação dos resultados de testes apresentados nas tabelas 6 e 7, há uma adição escalonada de polpa de MgO reduzindo as perdas de níquel e cobalto na fase de neutralização. Na adição com de polpa MgO foram perdidos cerca de 20% de níquel e 10% de cobalto na solução. Quando fazemos uma adição escalonada de polpa de MgO (20% de sólidos

15 para elevar o pH para 2,2 e 2% de sólidos para elevar o pH para 4,5) as perdas de níquel e cobalto foram reduzidas para 2 e 1% respectivamente.

Exemplo (3): Purificação MHP

Após a etapa de neutralização, usamos o licor PLS produzido para fabricação de MHP (Hidróxido Misto Precipitado). Usando o PLS, MgO sólido

20 foi adicionado ao licor para elevar o pH ao valor de 8,2. A temperatura nesta fase foi mantida em torno de 60° C. Em seguida, foi feita a amostragem do MHP produzido e a seguinte análise química foi mostrada na Tabela 8:

Tabela 8 – Análise química do MHP produzido

Cu	Co	Fe	Mg	Mn	Ni
0,13%	1,92%	0,29%	1,43%	3,72%	41,22%

25 Pode-se observar que o MHP produziu 3,72% de impurezas de manganês e 1,43% de impurezas de magnésio que normalmente são encontradas nos processos atuais de produção de MHP.

No mesmo reator que produziu o MHP, começou a dosagem numa

solução de H_2SO_4 a 2,5% (por massa) com injeção de gás de SO_2 e mantido o pH em torno de 7,5 durante 2 horas. Quando fizemos uma amostragem final da polpa de MHP e obtivemos os seguintes resultado:

Tabela 9 – Análise química do mais puro MHP produzido

Cu	Co	Fe	Mg	Mn	Ni
0.15%	1.96%	0.31%	0.26%	0.5%	44.52%

5

Podemos verificar que após a experiência houve uma queda nos níveis de manganês e magnésio para 0,5 e 0,26% respectivamente.

REIVINDICAÇÕES

1 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LA TERÍTICOS DE NÍQUEL caracterizada por compreender as etapas de (I) separação granulométrica de material bruto e fino, (II) lixiviação; (III) neutralização com adição de polpa de MgO em duas fases para aumentar o valor de pH para 2,5 a 4,5 e hidrolisar ferro, alumínio e cobre; (IV) separação de sólido-líquido; (V) purificação consistindo de solução diluída de H_2SO_4 em combinação com agente redutor; (VI) fase de remoção de manganês usando gás de ozônio em conjunto com MgO; (VII) cristalização sob pressão para recuperar $MgSO_4$;

2 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a separação granulométrica é feita de uma forma que materiais com tamanhos de grão acima de 0,5 mm são orientados para lixiviação em pilhas e materiais com tamanhos de grão abaixo de 0,5 mm são orientados para lixiviação atmosférica em tanques agitados.

3 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que na fase de lixiviação atmosférica existe baixo consumo de ácido sulfúrico de acordo com o tamanho granulométrico e uso de agentes redutores como SO_2 .

4 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o agente redutor é ferro metálico, níquel metálico, sulfeto de magnésio, hidrossulfeto de sódio, bissulfato de sódio e bissulfato de magnésio.

5 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a

reivindicação 2 na primeira fase da lixiviação atmosférica caracterizada pelo fato de que o minério com tamanho máximo de grãos entre 0,5 mm e 0,077 mm são usados juntos acrescentando efluente da lixiviação em pilhas e em temperaturas entre 70 a 100° C, de preferência entre 95 a 100° C e tempo total de 1 a 4 horas.

6 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 2 na segunda fase de da lixiviação atmosférica caracterizada pelo fato de que o minério com tamanho máximo de grãos abaixo de 0,077mm é acrescentado ao material da primeira fase em temperaturas entre 70 a 100° C e tempo total de permanência de 4 a 8 horas.

7 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LA TERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a adição da polpa de MgO é feita numa concentração mais alta na primeira fase na faixa de 10 a 30% por peso, de preferência 20% de polpa de MgO e uma concentração mais baixa na segunda fase na faixa de 1 a 5% de MgO por peso, de preferência 2% de polpa de MgO.

8 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que as duas fases da neutralização ocorrem entre 70 a 100° C, de preferência entre 95 a 100° C.

9 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o valor do pH na etapa de neutralização está entre 1,5 a 2,5 na primeira fase e entre 4,0 a 4,5 na segunda fase.

10- RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a

reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o MgO é adicionado em apenas uma fase, na separação sólido-líquido para elevar o valor do pH entre 7,2 a 9,0.

11 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a separação sólido-líquido ocorre em temperaturas entre 40 a 80° C, de preferência 60° C;

12 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o líquido obtido na separação sólido-líquido reage com ozônio para precipitação de manganês.

13 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que na fase de purificação a solução de H₂SO₄ é utilizada na faixa de 1 a 5%, o pH está entre 7 e 8, de preferência 7,5, e o agente redutor, como SO₂, MgSO₃ e MgHSO₃, reduz o Mn⁺⁴ a Mn⁺² e o ácido sulfúrico redissolve o MgO coprecipitado.

14- RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LA TERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 1, sendo a cristalização executada na temperatura na faixa de 190 a 240° C, de preferência 220° C, e a polpa obtida é direcionada através de uma fase de separação sólido-líquido.

15- RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 1; onde os cristais obtidos na etapa de cristalização enviados a um forno são caracterizados pelo fato de reagir com um agente redutor, como carvão ou gás natural, gerando MgO e gás SO₂.

16 - RECICLAGEM DE MAGNÉSIO E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE EM LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 15, onde o carvão como agente redutor é caracterizado pelo fato de fornecer a composição de enxofre necessária para o processo.

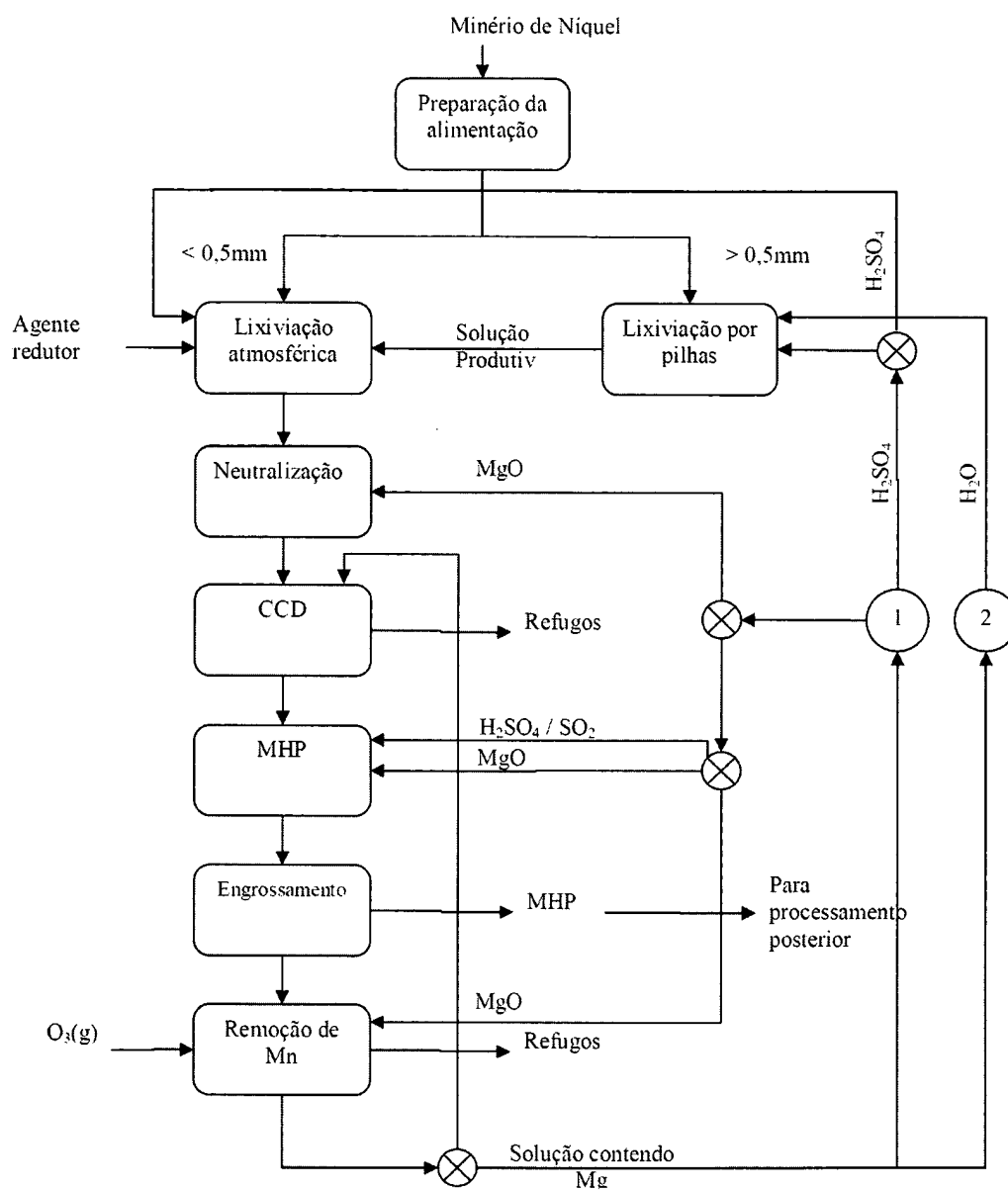


FIG. 1

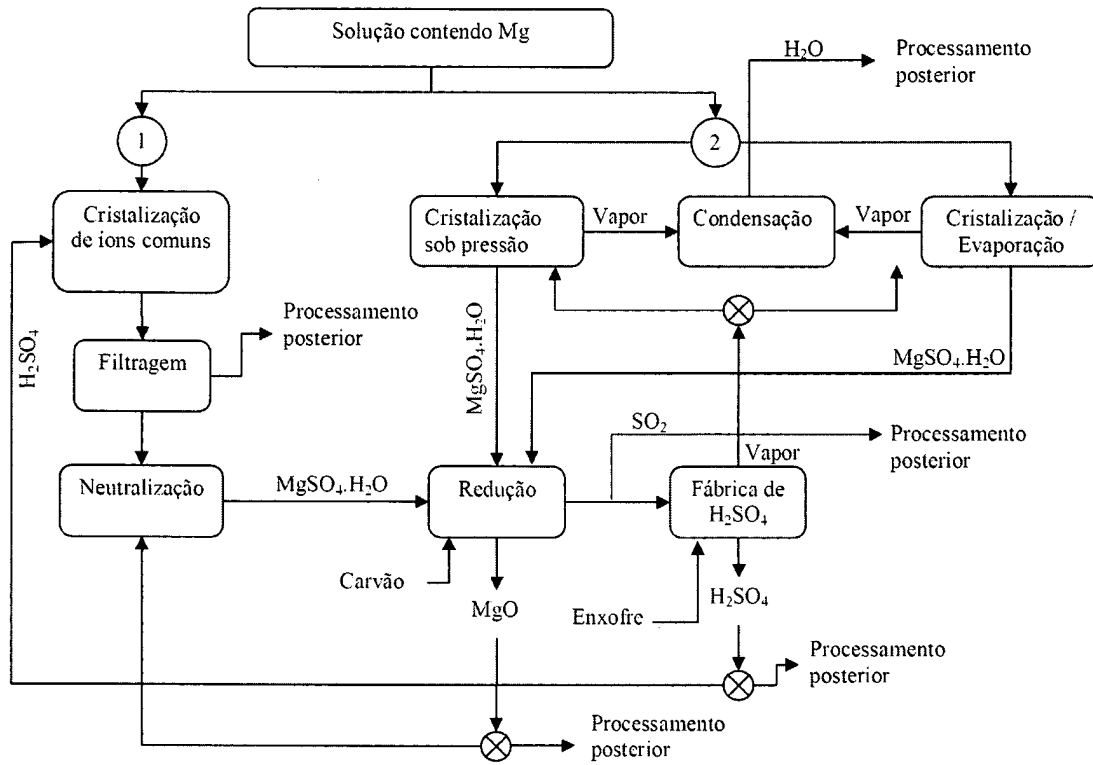


FIG. 2

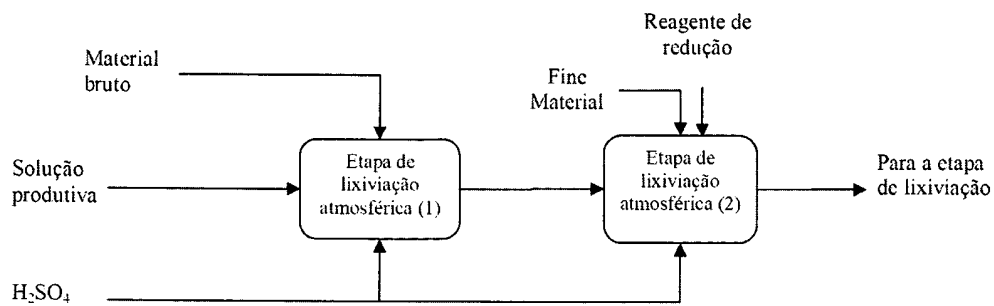


FIG. 3

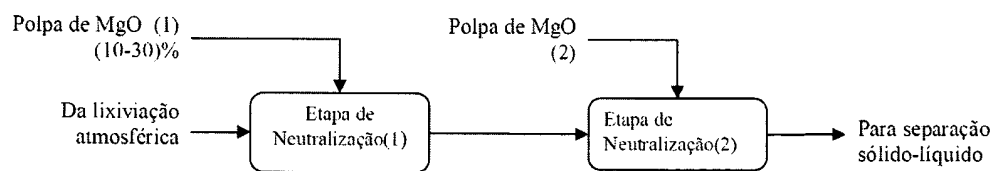


FIG. 4

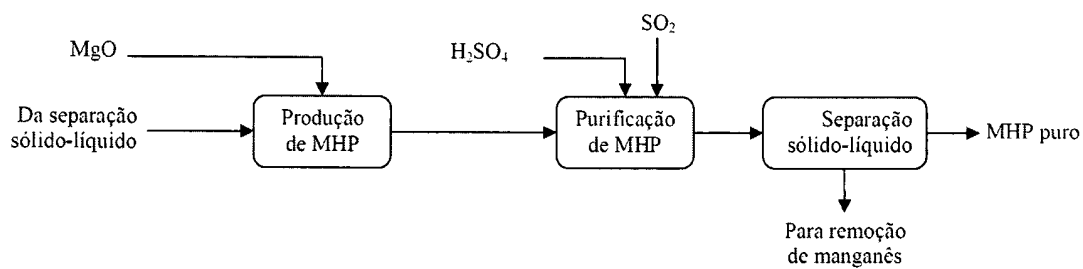


FIG. 5