

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA LIXIVIAÇÃO AMONICAL DE LATERITAS LIMONÍTICAS UTILIZANDO SULFITO DE AMÔNIO COMO REDUTOR

MORAES, C.A. (1), SILVA, F.T. e OGASAWARA, T. (2) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - COPPE/UFRJ CAIXA POSTAL 68505 CEP - 21945-970 RIO DE JANEIRO RJ

(1) - Engenheira Química, Aluna de Mestrado do PEMM da COPPE/UFRJ

(2) - Professores Adjuntos do PEMM da COPPE/UFRJ

RESUMO

A partir dos dados termodinâmicos contidos no "software" HSC da Outokumpu, levantou-se os diagramas Eh-pH e loga-pH referentes ao sistema N-Ni-S-H₂O para as temperaturas de 25 e 60°C. A partir destes diagramas foi possível visualizar as condições termodinâmicas relativas às etapas de redução do óxido de níquel pela solução de sulfito bem como a complexação dos íons níquel pela solução amoniacal em presença de oxigênio. A solução de sulfito é altamente instável tendendo a se oxidar a sulfato de amônio e em consequência inviabilizando a etapa de redução; a esta dificuldade soma-se uma outra de natureza cinética a qual exigiria um certo número de ciclos de redução com sulfito, seguido da etapa de lixiviação amoniacal.

ABSTRACT

Data of the free energy of formation from the Outokumpu HSC software were used to build the E_h-pH and loga -pH diagrams of the N-Ni-S-H₂O system at 25 and 60°C. From these diagrams it was possible to characterize the thermodynamic conditions of the nickel oxide reduction by the sulphite solution and the subsequent complexation of the nickel ions by the amoniacal solution. The sulphite solution is highly unstable tending to oxidize to ammonium sulphate and by this way turning inviable the reduction step; from this difficulty is added another one from kinetic nature which would need certain number of reduction cycles with sulphite, followed by the ammoniacal leaching step.

Palavras Chaves - Termodinâmica de Soluções; Lateritas Niquelíferas; Lixiviação Amoniacal; Sulfito de Sódio; Sulfito de Amônio.

INTRODUÇÃO

A rota hidrometalúrgica comercial de extração de níquel e cobalto da fração limonítica de lateritas niquelíferas é a lixiviação sulfúrica sob pressão (Processos AMAX e MOA-BAY). Por outro lado, para a fração garnierítica, a rota adotada é a redução gasosa/lixiviação amoniacal (Processo CARON). A alternativa de redução/lixiviação amoniacal se adotada para a fração limonítica promoveria uma extração de níquel mais elevada do que àquela obtida para a fração garnierítica (1).

Uma rota totalmente hidrometalúrgica seria uma alternativa ao processamento tradicional de redução gasosa/lixiviação amoniacal da fração limonítica do minério, caso se utilizasse uma solução contendo simultaneamente um poderoso agente redutor e um agente complexante Rokukawa (2) aplicou esses fundamentos na redução amoniacal de nódulos marinhos utilizando sulfito de amônio como agente redutor. Os resultados obtidos pelo autor, indicam que este procedimento se mostrou efetivo na lixiviação de níquel e cobalto. Em nenhum momento os autores comentam sobre quaisquer dificuldades operacionais do procedimento de lixiviação adotado.

A partir da rota adotada por Rokukawa (2), procurou-se avaliar num primeiro estágio a viabilidade termodinâmica das etapas de redução/lixiviação amoniacal de lateritas limoníticas utilizando sulfito de amônio como agente redutor. Sulfito de sódio sólido como redutor alternativo à solução de sulfito de amônio também foi avaliado. São indicadas algumas dificuldades operacionais relativas a adoção desta nova rota.

DADOS TERMODINÂMICOS

Os dados de energia livre de formação das espécies sólidas foram extraídos do banco de dados do Chemistry for Windows 2.0 "HSC" da Outokumpu(3) em sua forma licenciada a COPPE/UFRRJ, as fontes de dados das espécies sólidas em Barin & Knacke(1977)(4) e Barin(1989)(5) e das espécies iônicas em NBS (1982)(6).

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DIAGRAMAS

A presente investigação consistiu no levantamento e interpretação dos diagramas E_h -pH e loga-pH dos sistemas N-Ni-S-H₂O e N-Co-S-H₂O a 25 e 60°C para diferentes atividades das espécies em solução. A análise dos sistemas quaternários foi precedida do levantamento dos diagramas E_h -pH dos sistemas ternários N-S-H₂O e Na-S-H₂O para avaliar a estabilidade do agente redutor e dos sistemas Ni-N-H₂O e Co-N-H₂O para avaliar as condições de complexação do níquel e cobalto pela amônia ou carbonato de amônio. A partir desses diagramas foi possível avaliar numa primeira instância as influências da temperatura e do pH

das soluções sobre os campos de estabilidade do sulfito de amônio e dos amino complexos de níquel e cobalto.

As figuras 1 e 2 ilustram respectivamente os diagramas E_h -pH dos sistemas N-S-H₂O e Na-S-H₂O a 60°C, para as atividades de nitrogênio e sódio iguais a 2 molal e de enxofre igual a 1 molal. Pode-se observar que tanto o sulfito de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(\text{aq})$) quanto o sulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$) são poderosos agentes redutores. A faixa de pH de estabilidade do sulfito de amônio está compreendida entre 6,8 - 9,8 e a do sulfito de sódio acima de 7,0. A figura 3 mostra o diagrama $\log a_N$ - pH para o sistema N-S-H₂O a 60°C, para a atividade de enxofre igual a 1 molal. Pode-se observar que o campo de estabilidade do sulfito de amônio aquoso utilizado como redutor está compreendido entre os valores de pH 7,0 e 12,0, para as atividades de nitrogênio variando entre 10^{-2} e 3 molal. O pH de mínima estabilidade do sulfito de amônio se situa próximo de 9,0.

A razão de ter-se avaliado o papel do sulfito de sódio sólido como agente redutor, foi a excessiva instabilidade da solução de sulfito de amônio durante a sua manipulação tendendo a se oxidar a sulfato de amônio e comprometendo a sua ação como redutor.

As figuras 4 e 5 ilustram respectivamente os diagramas E_h -pH dos sistemas Ni-N-S-H₂O e N-Ni-S-H₂O a 60°C e as figuras 6 e 7 os diagramas E_h -pH dos sistemas Co-N-S-H₂O e N-Co-S-H₂O, para as atividades de níquel e cobalto iguais a 10^{-2} molal, de enxofre igual a 1 molal e de nitrogênio igual a 3 molal. Pode-se observar que, dependendo do elemento chave que se está considerando (o primeiro elemento do conjunto), o diagrama se altera substancialmente. Em consequência, a superposição desses diagramas espelhará com maior realidade os campos de estabilidade das espécies envolvidas. Na faixa de pH compreendida entre 6,6 e 10,0 o campo de estabilidade do sulfito de amônio aquoso se superpõe ao do níquel metálico e na faixa de 6,6-12,0 o sulfito de amônio aquoso se superpõe ao do cobalto metálico.

Para garantir a complexação do níquel e do cobalto metálicos pela amônia, é necessário que eles sejam previamente oxidados a Ni^{2+} e Co^{2+} para posteriormente em presença da solução amoniacal dar origem aos amino-complexos de níquel e de cobalto. O campo de estabilidade do amino-complexo de níquel se situa em potencial oxidante e na faixa de pH compreendida entre 8,4 e 12,3 e o do cobalto na faixa entre 6,0 e 8,0.

A figura 8 mostra o diagrama $\log a_N$ - pH para o sistema Ni-N-S-H₂O a 60°C, para a atividade de níquel igual a 10^{-2} molal e de enxofre igual a 1 molal. Pode-se observar que o campo de estabilidade do amino-complexo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ está situado na faixa de pH compreendida entre 8,0 e 10,0. O pH de mínima estabilidade do complexo se situa próximo de 8,0. Para valores de pH inferiores a 8,0 e atividades de nitrogênio superiores a 0,5 molal, predomina o sulfato de amônio. A figura 9 mostra o diagrama $\log a_N$ -pH do sistema Co-N-S-H₂O a 60°C, para as atividades de cobalto igual a 10^{-2} molal e de enxofre igual a 1 molal. Pode-se observar que o

campo de estabilidade do amino-complexo $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ está situado na faixa de pH entre aproximadamente 5,0 e 8,0, para as atividades de nitrogênio variando entre 1 e 10 molal.

É importante salientar que em ambos os casos, o campo de estabilidade dos amino-complexos decresce com o aumento da temperatura e a diminuição da atividade de nitrogênio na solução aquosa.

Estes dados indicam que o procedimento mais adequado para a extração de níquel e cobalto de minérios lateríticos utilizando-se sulfito de amônio ou de sódio como agente redutor e amônia ou carbonato de amônio como agente complexante, só seria viável se a operação de lixiviação fosse realizada em dois estágios:

1^o Estágio - Manipulação do redutor e preparação da solução redutora em ambiente inerte.

2^o Estágio - Aeração da solução após a etapa de redução seguido da adição do agente complexante.

A análise global desses diagramas permite visualizar a importância do controle do pH e da atividade do nitrogênio na solução de redução e de complexação. Tomando-se os cuidados devidos na manipulação do redutor, é possível que esta rota possa ser considerada uma alternativa para a extração de níquel e cobalto de minérios lateríticos.

Experimentos preliminares de lixiviação da fração limonítica do minério do Vermelho - Carajás utilizando uma solução de sulfito de amônio/carbonato de amônio como sugerido em (2), isto é, adicionando simultaneamente o redutor e o complexante, apresentaram baixa recuperação de níquel e de cobalto (cerca de 9%). O procedimento adotado por Rokugawa(2) para lixiviação de nódulos marinhos, não especifica a necessidade de desaeração da solução e nem ressalta as dificuldades na manipulação do redutor.

Com base nesses resultados e levando-se em conta a análise termodinâmica realizada, fica claro que para se adotar o procedimento de redução com sulfito de amônio seguido de lixiviação com amônia ou carbonato de amônio, deve-se ser realizado o mesmo em dois estágios: redução e posteriormente aeração da solução e formação dos amino-complexos solúveis.

Há que se considerar o fator cinético, isto é, que a redução dos óxidos de níquel e de cobalto à temperatura ambiente ou próxima a 100°C, só ocorrerá na superfície da partícula, já que a difusão no estado sólido será praticamente nula a estas temperaturas. Assim sendo, é de se esperar que uma extração de níquel e de cobalto a partir de lateritas limoníticas através desta rota só deverá produzir resultados eficientes se o processo envolver um determinado número de ciclos de redução com sulfito e de lixiviação amoniacal, em que após a etapa de redução a solução de sulfito deverá ser integralmente separada do sólido (em atmosfera neutra ou redutora) para a seguir ser contactada com a solução amoniacal para a lixiviação do níquel e do cobalto. Concluída a etapa de lixiviação, o minério superficialmente oxidado deve ser

integralmente separado da solução amoniacal, ser purgado com gás inerte ou redutor antes de ser novamente adicionado a solução de sulfito para uma nova etapa de redução.

CONCLUSÕES

A análise dos sistemas Ni-N-S-H₂O e Co-N-S-H₂O indicou que existe viabilidade termodinâmica principalmente para a extração de níquel a partir de limonitas níquelíferas utilizando-se a rota de redução do óxido com solução de sulfito de amônio ou de sódio seguido da lixiviação do níquel com a consequente formação de um amino-complexo. No entanto, dificuldades operacionais na adoção desta nova rota ficam aparentes, estando estas principalmente relacionadas a manipulação da solução redutora, bem como a necessidade de submeter o minério a um certo número de ciclos de redução com sulfito seguido de lixiviação amoniacal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Borges,P.P. - "Redução Seletiva/Lixiviação Amoniacal da Garnierita do Vermelho de Carajás -PA"- Tese M.Sc., COPPE/UFRJ, 1989.
- 2 - Rokukawa, N. - "Extraction of Nickel, Cobalt and Copper from Ocean Cobalt Crusts with Ammoniacal Alkaline Solutions ", Metallurgical Review of MMLJ, vol.9, 1992, 64.
- 3 - Roine,A. - Outokumpu HSC Chemistry for Windows 2.0. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. May 31, 1994.
- 4 - Barin,I, Knacke,O. and Kubaschewski,O.; Thermodynamic Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin and NewYork, NY, 1973,Supplement 1977.
- 5 - Barin,I - Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1989.
- 6 - Bailey,S.M., Churney,K.L. and Nuttall,R.L. - Tables of Chemical Thermodynamic Properties, Selected values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 11(1982) Supplement n°2.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, PADCT e UFRJ pelo suporte financeiro à pesquisa.

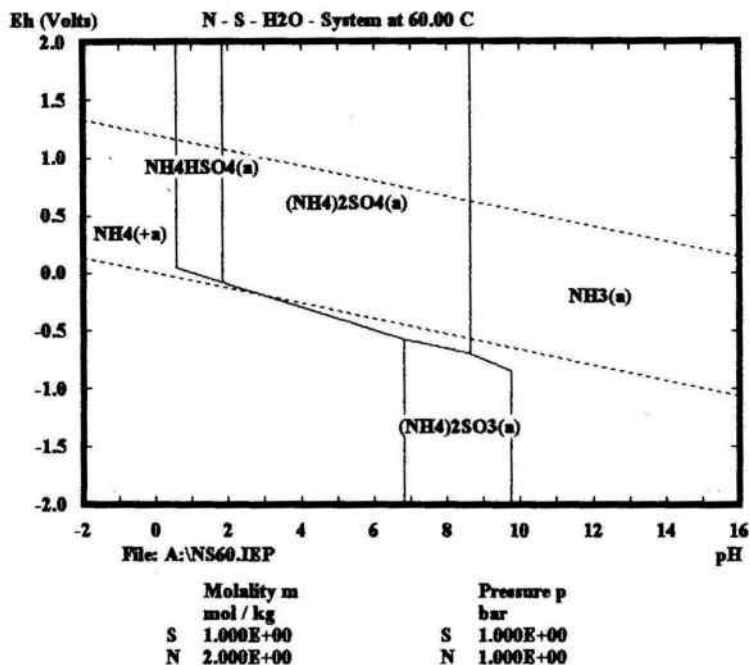


Figura 1 - Diagrama E_h - pH do sistema N-S-H₂O a 60°C, para as atividades de enxofre igual a 1 molal e de nitrogênio igual a 2 molal. Pode-se observar que o campo de estabilidade do sulfito de amônio aquoso (NH₄)₂SO₃(aq) utilizado como agente redutor se situa abaixo do limite inferior de estabilidade da água, na faixa de pH compreendida entre aproximadamente 7,0 e 10,0.

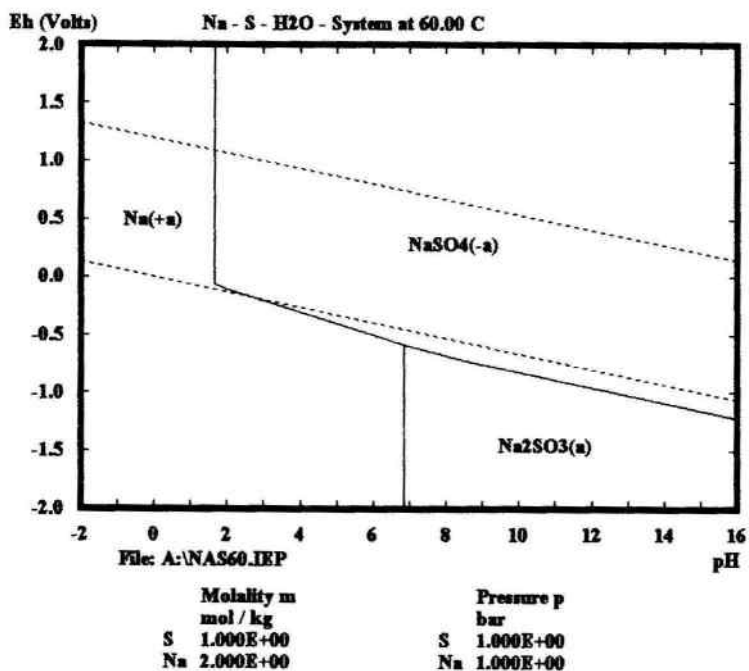


Figura 2 - Diagrama Eh-pH do sistema Na-S-H₂O a 60°C, para as atividades de enxofre igual a 1 molal e de sódio igual a 2 molal. Pode-se observar que o campo de estabilidade do sulfito de sódio aquoso (Na₂SO₃(aq)) utilizado como agente redutor alternativo se situa abaixo do limite inferior de estabilidade da água, na faixa de pH compreendida entre 7,0 e 16,0.

Sistema N-S-H₂O a 60°C para a_S = 1 M.
 Potencial redutor.

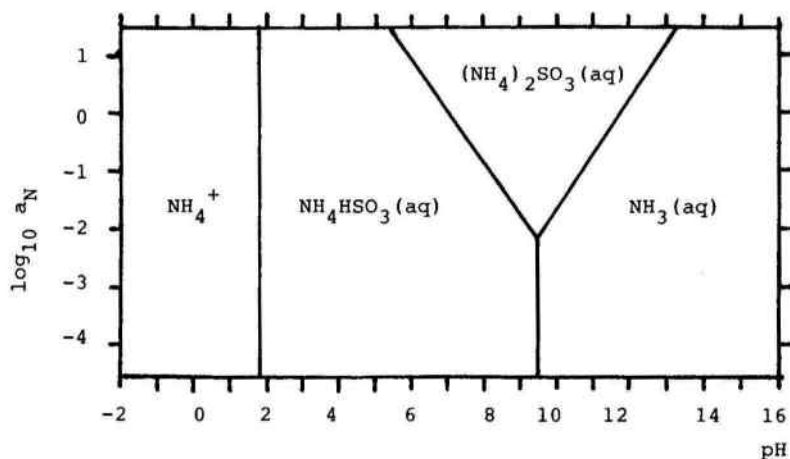
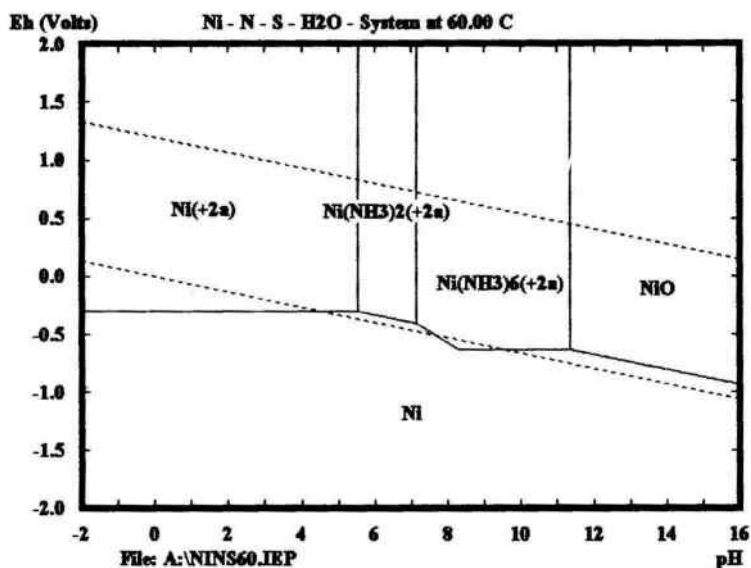


Figura 3 - Diagrama $\log a_N$ -pH para o sistema N-S-H₂O a 60°C, para a atividade de enxofre igual a 1 molal. Pode-se observar que o campo de estabilidade do sulfito de amônio ((NH₄)₂SO₃(aq)) está compreendido entre pH 6,0 e 13,0, na faixa de atividade de nitrogênio variando entre 10⁻² e 10 molal. O pH de mínima estabilidade do sulfito se situa em 9,2.



Molality m mol / kg		Pressure p bar	
N	3.000E+00	N	1.000E+00
S	1.000E+00	S	1.000E+00
Ni	1.000E-02	Ni	1.000E+00

Figura 4 - Diagrama E_h -pH do sistema Ni-N-S-H₂O a 60°C, para as atividades de níquel igual a 10⁻² molal, de enxofre igual a 1 molal e de nitrogênio igual a 3 molal. Pode-se observar apenas os campos de estabilidade das aminas de níquel (di-amina e hexa-amina de níquel).

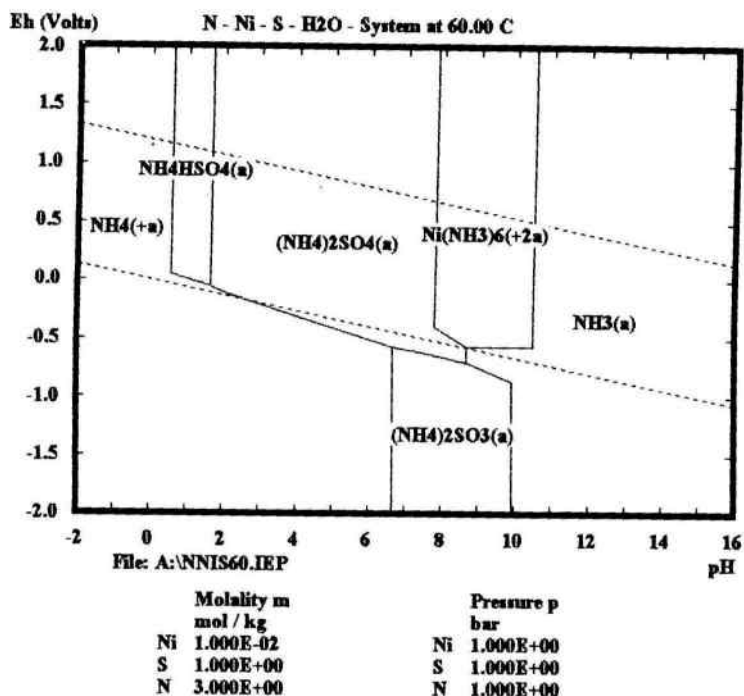


Figura 5 - Diagrama E_h -pH do sistema N-Ni-S-H₂O a 60°C, para as atividades de níquel igual a 10⁻² molal, de enxofre igual a 1 molal e de nitrogênio igual a 3 molal. Pode-se observar o campo de estabilidade do sulfito de amônio em potenciais redutores e o da hexamina de níquel em potenciais oxidantes. A faixa de pH de estabilidade do sulfito está compreendida entre 6,8 e 10,0 dentro do campo de estabilidade do níquel metálico. Os valores do pH de estabilidade da hexamina estão compreendidos entre aproximadamente 8,0 e 10,5.

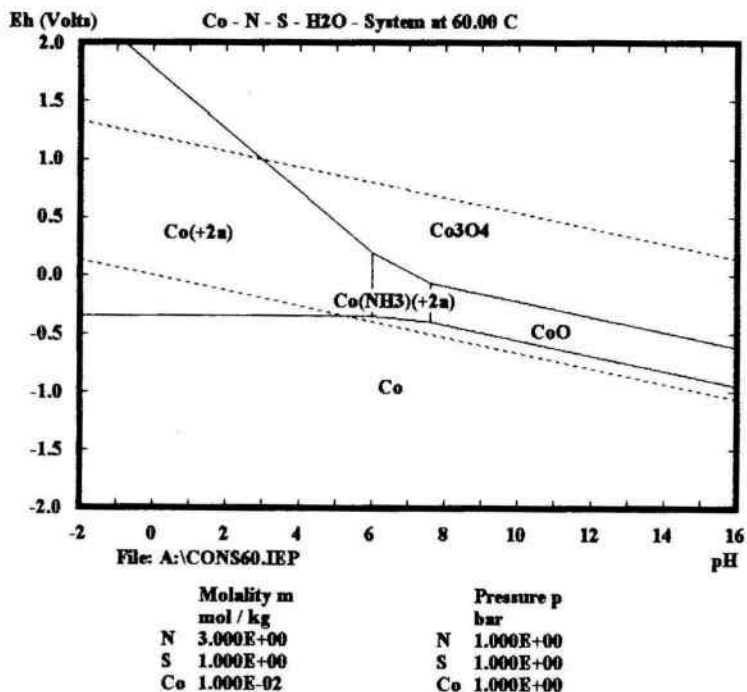


Figura 6 - Diagrama E_h -pH do sistema Co-N-S-H₂O a 60°C, para as atividades de cobalto igual a 10⁻² molal, de enxofre igual a 1 molal e de nitrogênio igual a 3 molal. Pode-se observar o campo de estabilidade da amina de cobalto (Co(NH₃)₂²⁺) na região de potenciais oxidantes, na faixa de pH entre 6,0 e 7,5. Dados de hexamina de cobalto não constam do banco de dados do "software" HSC.

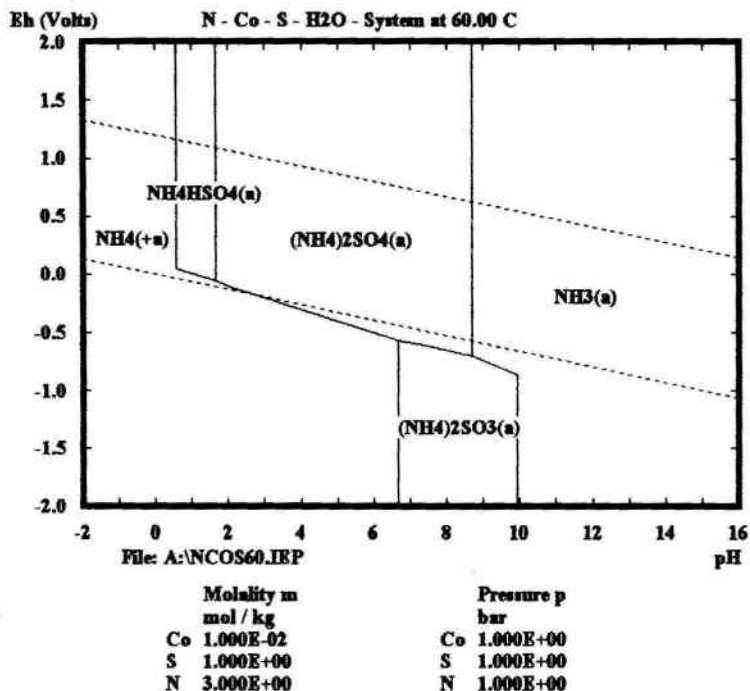


Figura 7 - Diagrama E_h -pH do sistema N-Co-S-H₂O a 60°C, para as atividades de cobalto igual a 10⁻² molal, de enxofre igual a 1 molal e de nitrogênio igual a 3 molal. Pode-se observar o campo de estabilidade do sulfato de amônio na região de estabilidade do cobalto metálico. Neste diagrama não aparecem os campos de estabilidade das aminas de cobalto, mas apenas o campo de estabilidade do sulfato de amônia numa ampla faixa de pH.

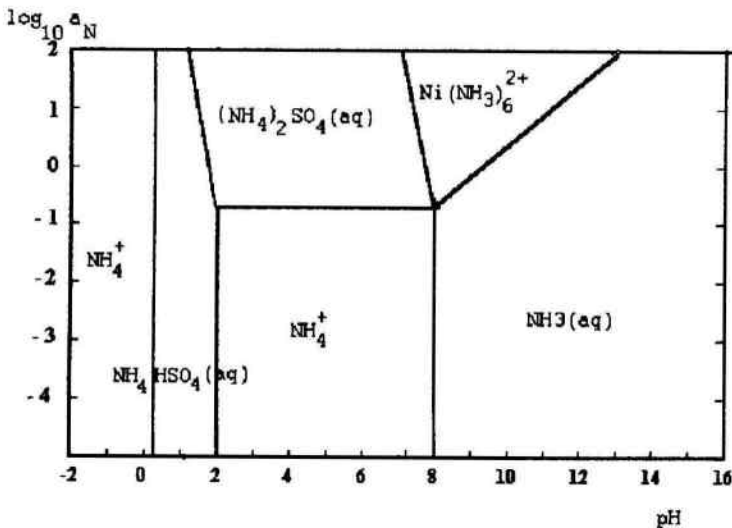


Figura 8 - Diagrama $\log a_N$ -pH do sistema Ni-N-S-H₂O a 60°C, para as atividades de níquel igual a 10⁻² molal e de enxofre igual a 1 molal. Na região de potenciais oxidantes, o campo de estabilidade das hexaminas de níquel se situa na faixa de pH entre 7,5 e 10,5, para atividades de nitrogênio variando entre aproximadamente 1,0 a 10 molal. O pH de mínima estabilidade da hexamina se situa em pH próximo de 8,0.

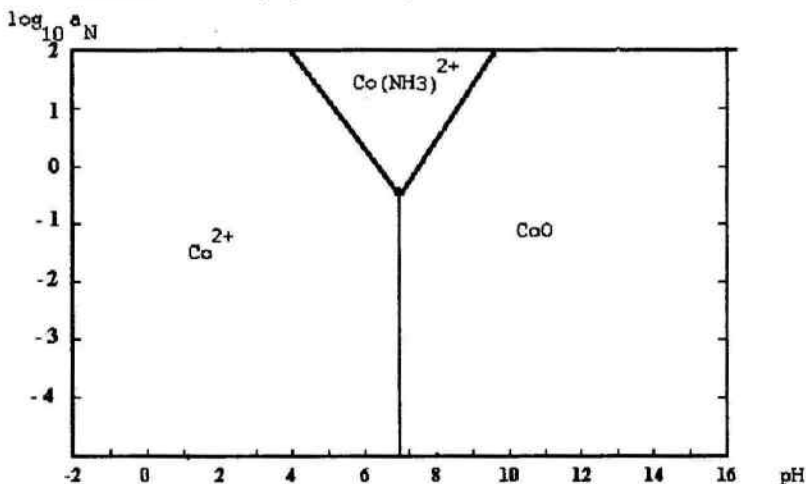


Figura 9 - Diagrama $\log a_N$ -pH do sistema Co-N-S-H₂O a 60°C, para as atividades de cobalto igual a 10⁻² molal e de enxofre igual a 1 molal. Pode-se observar que o campo de estabilidade da amina de cobalto é restrito a uma faixa estreita de pH (6,0-8,0), para as atividades de nitrogênio variando entre 1,0 e 10 molal. O pH de mínima estabilidade da amina de cobalto se situa em pH próximo de 7,0.