

USO DE RESINAS DE TROCA IÔNICA PARA A RECUPERAÇÃO DE Ni e Co

Mendes, F. D., Costa, R.S.

Centro de Desenvolvimento Mineral - Gerência Geral de Desenvolvimento e Tecnologia
BR 262 Km 296 - Santa Luzia, MG CEP 33030-970
renato.costa@cverd.com.br e flavia.mendes@cverd.com.br

A Companhia Vale do Rio Doce está desenvolvendo seus projetos de níquel laterítico utilizando o processo de lixiviação sulfúrica sob pressão (HPAL), para a recuperação de Ni e Co. Nesta opção tecnológica o projeto tem obtido grande atratividade econômica. Várias são as alternativas para purificação da solução gerada na etapa de lixiviação para a produção de produto intermediário ou metal puro. A prática industrial aplicada nas usinas em operação em Cuba e na Austrália utiliza-se de precipitações químicas seletivas para promover a separação dos metais de interesse níquel e cobalto. A extração por solventes, aplicada diretamente à solução proveniente da autoclave ou mesmo para separação final do Ni e Co, também é utilizada. Neste trabalho é apresentada uma outra alternativa que é o uso de resina de troca iônica para a adsorção conjunta de Ni e Co. O trabalho ilustra os resultados de três campanhas de 50h de operação contínua com polpa lixiviada, onde foram obtidas soluções após a adsorção com 10 e 5 mg/L de Ni e Co, respectivamente. Os níveis de carregamento de Ni obtidos são da ordem de 45 - 50 g/L de resina, com baixos níveis de impurezas. A resina carregada é eluída com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, obtendo-se um licor mais concentrado, com cerca de 60 g/L de Ni, podendo fazer a sua direta recuperação com produto de elevada pureza. A grande vantagem desta alternativa é a possibilidade de significativa redução em custos de investimento e operação.

Palavras-chave: resina, níquel, cobalto, polpa ácida

Área temática: Hidrometalurgia

INTRODUÇÃO

Em novembro de 2002 iniciou-se a avaliação de um minério laterítico brasileiro em escala de planta piloto. Desde então, vêm sendo abordadas duas rotas hidrometalúrgicas para extração de níquel e cobalto via lixiviação sulfúrica sob pressão (HPAL), seguida de neutralização, separação sólido-líquido e recuperação de níquel e cobalto na forma metálica ou produto intermediário. Aproveitando a infra-estrutura implantada na concepção das rotas de Precipitação de Hidróxido Misto (MHP) e de Precipitação de Sulfeto Misto (MSP) no mês de janeiro de 2003, foi avaliada também, a recuperação dos metais através de um método de natureza físico-química, aplicando-se materiais trocadores iônicos, como resinas.

A Clean Teq, uma empresa australiana com sede na cidade de Melbourne, está desenvolvendo uma resina quelante de troca iônica, utilizando tecnologia russa, para adsorção de níquel e cobalto de polpa de lixiviação em meio sulfúrico. Diante dos resultados positivos obtidos utilizando-se essa resina para outros minérios lateríticos, três campanhas de 50 horas foram realizadas para se avaliar a viabilidade de aplicação do processo de resina em polpa na recuperação de níquel e cobalto da polpa de um minério laterítico brasileiro. Essa avaliação em escala piloto foi realizada nas instalações da Lakefield Orestest, Perth – Austrália e os resultados alcançados são aqui apresentados e discutidos.

DESENVOLVIMENTO

O equipamento de adsorção consistiu de uma serie de dez reatores de vidro borossilicato. Cada reator continha uma cesta de aço inox onde foi colocado 100 mL de resina, como mostrado na Figura 1. A vazão de polpa de alimentação foi mantida em 0,8L/h e através de um fluxo contra-corrente, a polpa foi contactada à resina. O mecanismo de agitação adotado consistiu de injeção de ar comprimido pelo fundo do reator.

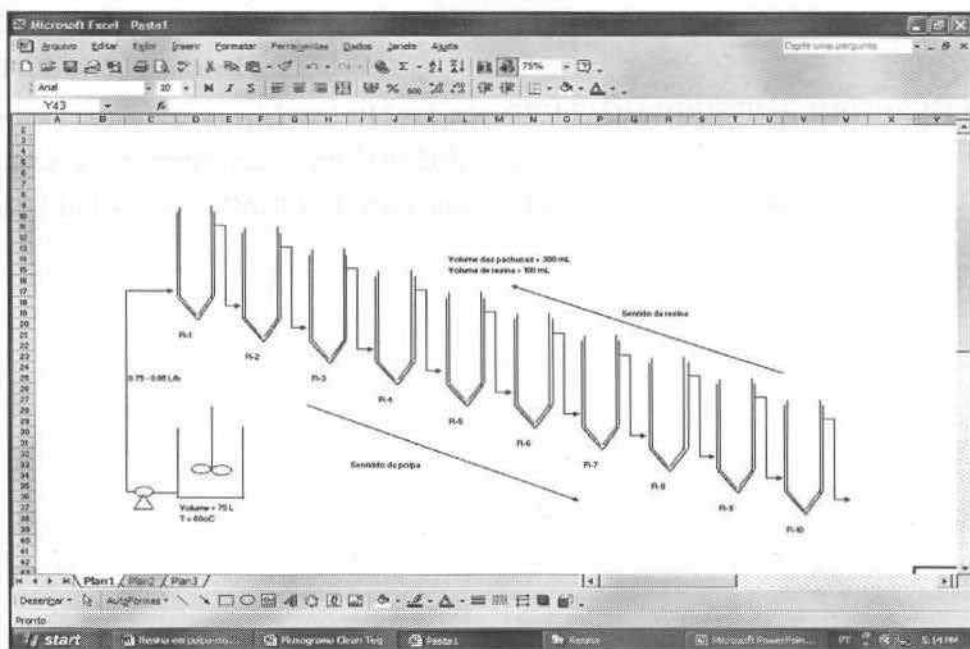


Figura 1 - Representação do circuito de adsorção

Uma amostra de 270 kg de polpa lixiviada foi destinada às campanhas de Resina em Polpa (RIP). Parâmetros, tais como pH, Eh, granulometria, viscosidade e temperatura foram controlados ao longo dos ensaios. O pH foi ajustado para 4,5, enquanto o Eh manteve-se na faixa de 250-300mV. A temperatura da polpa foi fixada em 60°C.

O equipamento de dessorção consistiu de uma coluna de vidro de 40 mm de diâmetro e 750 mm de altura. A Figura 2 apresenta o esquema da montagem instrumental dos ensaios de dessorção. A resina foi dessorvida num regime de fluxo descendente de 1 volume/volume resina/hora. O volume de resina para cada dessorção foi entre 650 e 750 mL. Este estudo objetivou, principalmente, obter uma indicação da capacidade de carregamento da resina para níquel e impurezas, alcançar uma estimativa da concentração da solução após eluição e avaliar a eficiência do ácido sulfúrico e clorídrico na eluição dos metais.

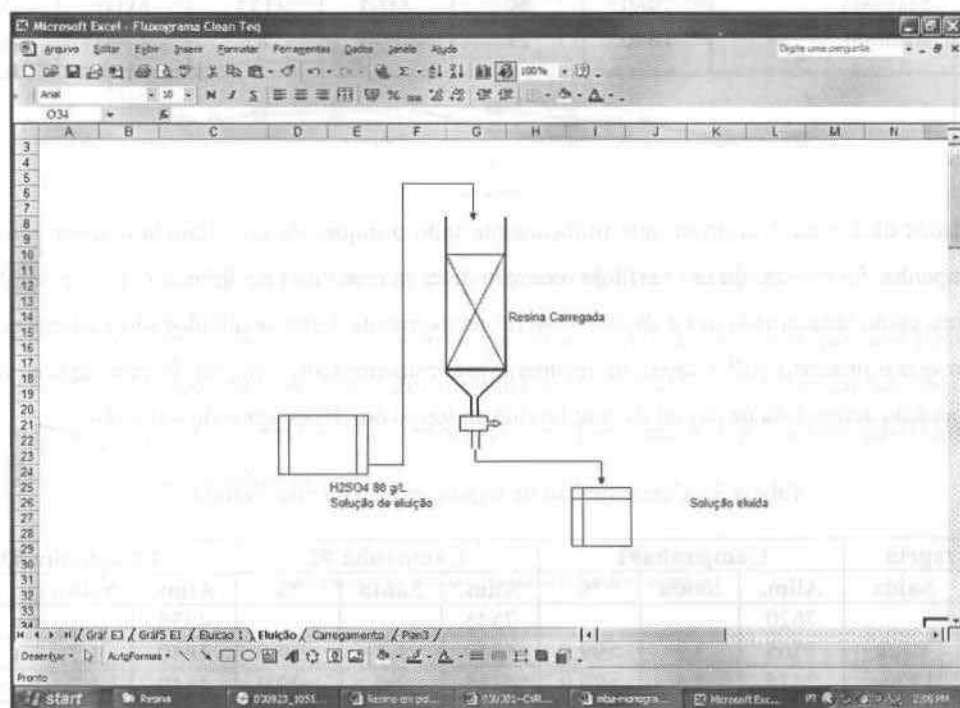


Figura 2 - Representação do circuito de dessorção

RESULTADOS

A precipitação através do ajuste de pH é uma etapa prévia à adsorção. Esta etapa torna-se necessária para a precipitação de ferro da solução e conseqüentemente, para a redução da adsorção de ferro na resina. Nesta etapa foi utilizado carbonato de cálcio para precipitação de impurezas, visando a obtenção de uma solução mais pura com a seguinte concentração de metais: < 5ppm Fe^{3+} , < 20 ppm Fe^{2+} , < 10 ppm Al^{3+} . O pH foi elevado até o valor de 4,8, ocorrendo assim um aumento da percentagem de sólidos, como ilustrado na Tabela 1. Entretanto, juntamente com a precipitação de impurezas, foi verificada também a conversão de cerca de 15-20% do níquel da solução para fase sólida, como mostram as Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Dados sobre a polpa antes e após neutralização

Descarga da autoclave	pH	Eh	SG	Sólidos % (w/w)
Antes do ajuste de pH	3,00	272	1,479	29,4
Depois do ajuste de pH	4,78	220	1,469	36,0

Tabela 2 - Concentração de níquel e cobalto na fração sólida (mg/kg)

Amostra	Campanha #1		Campanha #2		Campanha #3	
	Níquel	Cobalto	Níquel	Cobalto	Níquel	Cobalto
Polpa antes neutralização	560	29	560	29	NA	NA
Polpa após neutralização	1750	71	1750	71	3920	56
Polpa alim. circuito RIP						
Média	2348	81	3534	109	4570	55
Máximo	2960	99	4460	133	6800	99
Mínimo	1840	71	2640	82	1740	21

Adsorção

Os dados da Figura 3 mostram que praticamente todo o níquel da fase líquida é adsorvido na resina. Para cada campanha, foi construído um perfil da remoção de cada metal da fase líquida e da fase sólida em cada um dos reatores, como apresentado nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Estes resultados são bastante promissores e levam a crer que o processo RIP é capaz de recuperar praticamente todo o níquel da fase líquida. A Figura 5 ilustra a recuperação acumulada de níquel da fase líquida ao longo dos 10 estágios de adsorção.

Tabela 3 - Concentração de níquel (mg/L) na fase líquida

Amostragem		Campanha#1			Campanha #2			Campanha #3		
Alim.	Saída	Alim.	Saída	%	Alim.	Saída	%	Alim.	Saída	%
0 hrs		7620			7545			4855		
4 hrs	8 hrs	7765	3,3	>99,9	5840	1,8	>99,9	4840	1,7	>99,9
8 hrs	12 hrs	7435	2,5	>99,9	6135	2,0	>99,9	4640	1,2	>99,9
12 hrs	16 hrs	7605	8,7	99,9	5795	2,8	>99,9	4655	5,4	99,9
16 hrs	20 hrs	7715	0,4	>99,9	5285	1,9	>99,9	4410	5,7	99,9
20 hrs	24 hrs	7955	0,2	>99,9	5465	5,7	>99,9	4440	5,9	99,9
24 hrs	28 hrs	8535	<0,1	>99,9	6195	5,8	>99,9	4470	4,6	>99,9
28 hrs	32 hrs	7780	1,3	>99,9	6965	5,6	>99,9	4280	4,0	>99,9
32 hrs	36 hrs	7975	0,9	>99,9	7180	5,9	>99,9	4430	3,3	>99,9
36 hrs	40 hrs	7885	3,5	>99,9	6810	4,4	>99,9	4400	2,2	>99,9
40 hrs	44 hrs	7735	2,6	>99,9	6905	3,6	>99,9	4715	7,0	99,9
44 hrs	48 hrs	7540	3,0	>99,9	7165	29,9	99,6	4765	2,6	>99,9
48 hrs		7485			6775			4895		
Média		7772	2,4	>99,9	6466	6,3	99,9	4895	4,0	>99,9

A Figura 3 mostra, ainda, que o cobalto adsorvido na resina no primeiro estágio é deslocado novamente para a solução, na presença de altas concentrações de níquel. Esse comportamento é justificado pela maior seletividade da resina pelo níquel e conseqüentemente, pela adsorção preferencial do mesmo em relação aos outros metais presentes na solução. A partir do quarto estágio, quando grande parte do níquel já foi adsorvido pela resina e assim, a concentração de níquel em solução apresenta-se bem mais baixa, o cobalto passa a ser novamente adsorvido.

Adsorção de metais ao longo de 10 estágios

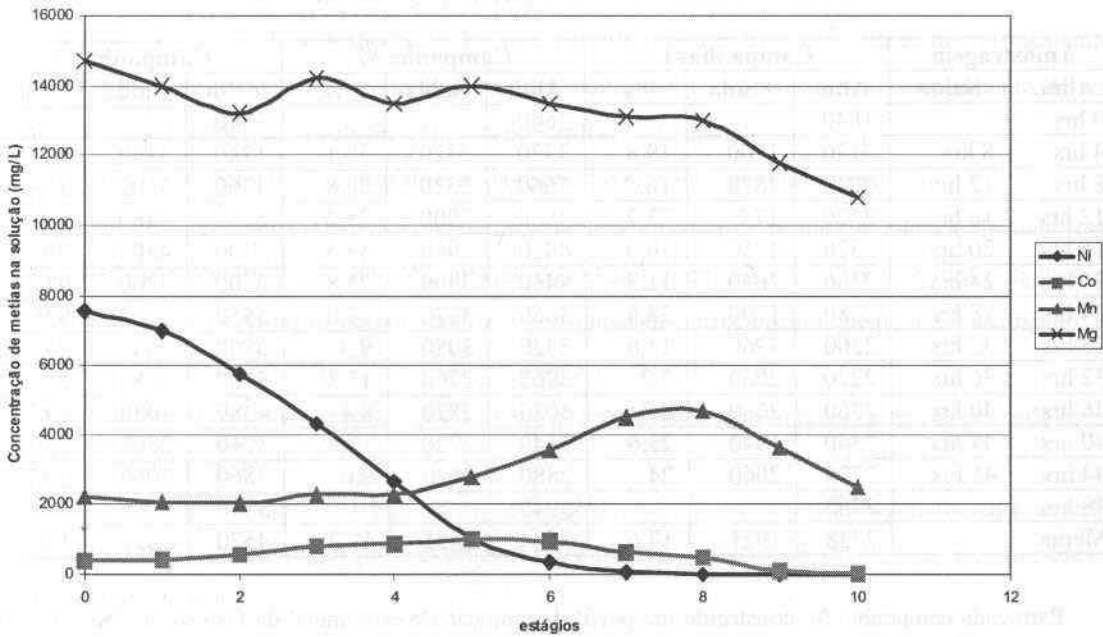


Figura 3 - Adsorção de metais ao longo de 10 estágios

A adsorção de níquel da fase sólida ocorreu em menores proporções. Para que isso possa ocorrer de forma eficiente, o níquel precipitado durante o ajuste de pH deve ser redissolvido e recuperado pela resina. Uma proporção de 35-50% do níquel na fase sólida é redissolvido para ser então completamente adsorvido pela resina. A Tabela 4 abaixo ilustra essas informações.

Adsorção de níquel da fase líquida ao longo de 10 estágios

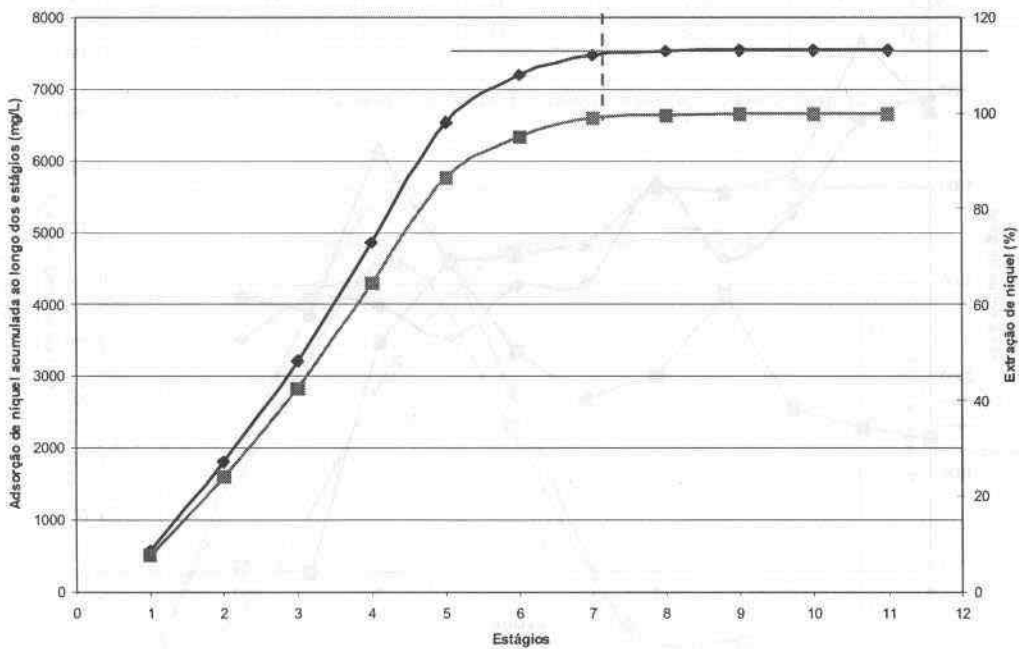


Figura 4 - Adsorção acumulada de níquel da fase líquida ao longo de 10 estágios

Tabela 4 - Concentração de níquel (mg/kg) na fase sólida

Amostragem		Campanha#1			Campanha #2			Campanha #3		
Alim.	Saída	Alim	Saída	%	Alim	Saída	%	Alim	Saída	%
0 hrs		1840			2640			3340		
4 hrs	8 hrs	2120	1700	19,8	3320	2320	30,1	1740	3180	ND
8 hrs	12 hrs	2240	1870	16,5	3640	2520	30,8	4360	3600	17,4
12 hrs	16 hrs	2320	1770	23,7	3880	2900	25,2	5150	4480	13,0
16 hrs	20 hrs	2320	1950	16,0	4420	2940	33,5	5400	4300	20,4
20 hrs	24 hrs	2300	2040	11,3	4460	3400	23,8	6100	4200	31,1
24 hrs	28 hrs	2380	1700	28,6	3860	3320	14,0	5550	5000	9,9
28 hrs	32 hrs	2300	1960	14,8	3420	3080	9,9	6800	4880	28,2
32 hrs	36 hrs	2220	2060	7,2	3260	2760	15,3	5150	3780	26,6
36 hrs	40 hrs	2260	2080	8,0	3080	2820	8,4	4380	3080	29,7
40 hrs	44 hrs	2540	1940	23,6	3140	2720	13,4	3740	2800	25,1
44 hrs	48 hrs	2720	2060	24,3	2880	2620	9,0	3860	3060	20,7
48 hrs		2960			3940			3840		
Média		2348	1921	17,6	3534	2855	19,2	4570	3851	15,7

Para cada campanha, foi construído um perfil da remoção de cada metal da fase sólida em cada um dos reatores, como apresentado na Figura 6. Os dados dão uma forte indicação de que pelo menos uma parte do níquel precipitado durante o ajuste de pH foi redissolvido. Desde que a concentração de níquel na solução de saída é praticamente nula, conclui-se que o níquel redissolvido foi adsorvido pela resina.

A recuperação global de níquel tanto da fase líquida, quanto da fase sólida foi de cerca de 87%-92%. Em outras palavras, a co-precipitação de níquel e cobalto não poderá ser excessivamente alta, para isso alguns procedimentos devem ser adotados para prevenir essas perdas.

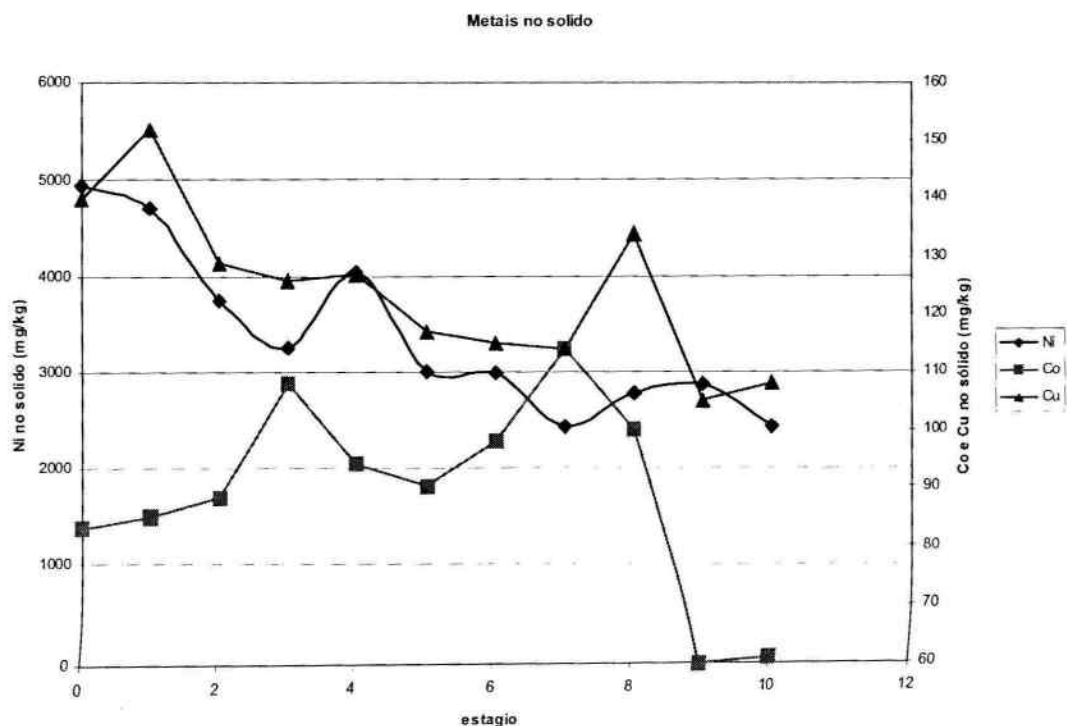


Figura 5 - Adsorção de metais da fase sólida

Dessorção

A dessorção em batelada forneceu dados que permitiram calcular a capacidade de carregamento da resina para os metais de interesse e para as impurezas. Quanto maior a capacidade de carregamento da resina, maior a chance de se produzir uma solução com alta concentração de níquel.

O cálculo da capacidade de carregamento da resina foi realizado de duas formas:

- Ao final de cada campanha de adsorção, uma pequena amostra de resina foi coletada de cada reator e analisada para determinação da concentração dos metais carregados. Os dados obtidos pela análise da resina do primeiro reator fornecem uma idéia preliminar do carregamento que pode ser alcançado. Estes valores variaram na faixa de 32,5 a 38,2 g de Ni por L de resina.
- A massa total de níquel e cobalto eluída da resina foi dividida pelo volume de resina em cada batelada de ensaios de eluição.

A Tabela 5 e a Figura 7 apresentam as informações citadas acima. Os resultados indicam que a capacidade de carregamento otimizada de níquel pode exceder o valor de 40g Ni/L resina, produzindo uma solução com concentração acima de 60g/L.

Tabela 5 - Capacidade de carregamento de níquel

Amostra dessorvida	Volume resina (mL)	Volume dessorvido (mL)	Massa de níquel (g)	Carregamento de Ni (g/L)
1.1	690	2590	30,8	44,7
1.2	750	2378	29,3	39,1
2.1	750	1980	34,1	45,5
2.2	750	1780	28,7	38,3
2.3	750	1550	30,7	41,0
2.4	750 </td <td>1660</td> <td>31,5</td> <td>42,1</td>	1660	31,5	42,1
2.5	750	1290	32,7	43,6
3.1	730	1450	24,9	34,1
3.2	750	1550	27,4	36,5
3.3	770	1850	28,3	36,8

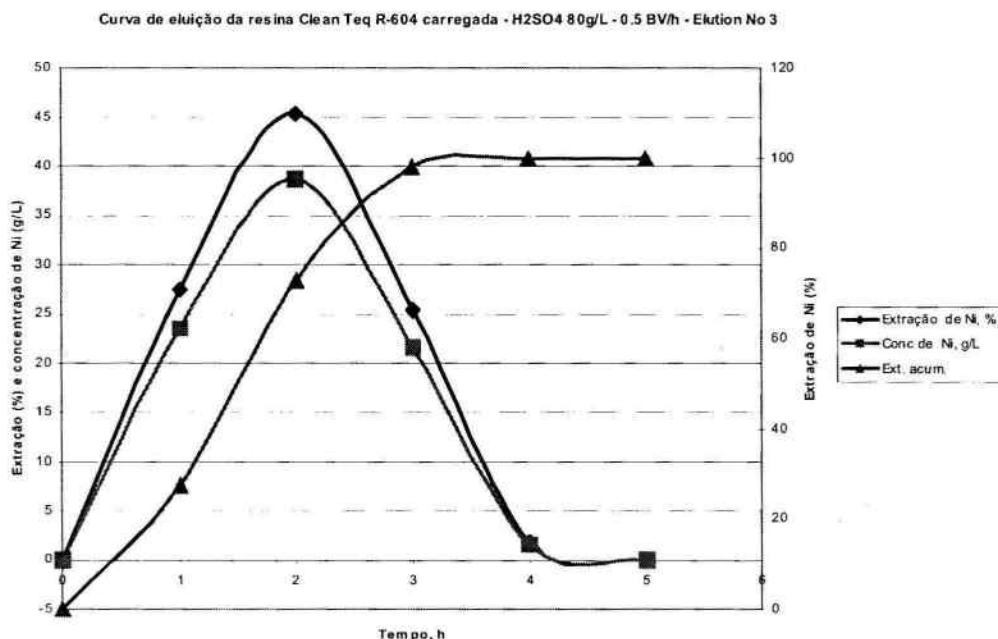


Figura 6 - Curva de eluição e extração de níquel

CONCLUSÃO

Os resultados da campanha foram bastante satisfatórios, notadamente conclui-se que:

- Remoção altamente efetiva do níquel e cobalto da fase líquida da polpa de alimentação com concentração residual abaixo de 10 e 5 mg/L, respectivamente.
- Excelente carregamento da resina – parâmetro crítico na aquisição de licor puro de alta concentração e qualidade.
- Rápida e completa dessorção de níquel e cobalto usando H_2SO_4 e HCl.
- Solução após eluição com alta concentração de níquel
- Baixa concentração de impurezas, tanto na resina como na solução eluída.

Esses resultados confirmam o potencial da tecnologia RIP na recuperação de níquel e cobalto de minérios lateríticos. Essa nova concepção envolve a substituição do circuito CCD pelo processo RIP. Nesta nova opção, a polpa resultante da lixiviação ácida deve ser convertida em solução de alto teor e pureza de níquel, de forma que:

- As etapas subseqüentes do processo deverão ser bastante simplificadas.
- A necessidade de complicados circuitos de recirculação para ajuste da concentração de ferro no overflow do CCD deverão ser eliminadas.
- A recuperação global do processo deve se igualar ou até mesmo exceder as recuperações alcançadas em processos convencionais otimizados baseados em circuito CCD.
- Custo de capital deve ser significativamente reduzido.
- Custo operacional também deve ser menor.
- Processo mais simples com menor número de operações unitárias

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARTER, J.- **Laboratory-scale cRIP Campaign**. Test report. Perth, Australia. February, 2003
- COETZEE, J.W., Rejaldien, M.Z. - **The recovery of base metals by ion exchange resin** –Technical note Minerals Engineering, 14 (4): 433-437, 2001
- GRINSTEAD, R.R.. - **Copper-selective ion-exchange resin with improved iron rejection**. Journal of Metals, March, 13-16, 1979
- GRINSTEAD, R.R. -. **Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metal ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195**. Hydrometallurgy, 12 : 387-400, 1984
- ZONTOV, N - Potencial benefits of resin-in-pulp for PAL plants. In: ALTA 2001 - Nickel/Cobalt - 7. Perth, Australia, 2001