

RECUPERAÇÃO SELETIVA DE NÍQUEL E COBALTO DE POLPA ÁCIDA USANDO RESINA QUELANTE DE TROCA IÔNICA

F. D. Mendes¹, A. H. Martins²

1 - CDM - Companhia Vale do Rio Doce, BR 262, Km 296, CEP 33.030-970 – Santa Luzia – MG

E-mail: flavia.mendes@cvrd.com.br

2 - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal de Minas Gerais, Rua Espírito Santo, 35, CEP 30.160-030 - Belo Horizonte – MG

E-mail: ahmartin@dcmet.ufmg.br

RESUMO

O processo de adsorção de níquel em resinas a partir de polpas vem cada vez mais se destacando na hidrometalurgia do níquel. O uso de resinas poliméricas em polpa permite a eliminação de operações onerosas como filtração e espessamento. Comparações preliminares envolvendo custos de investimento e operacional indicam que o processo de resina em polpa pode competir, com sucesso, com processos como separação por solventes e precipitação e pode ser considerada uma alternativa viável no processamento de lateritas de níquel. Baseado nesta abordagem, ensaios de resina em polpa foram realizados a fim de se avaliar as características de adsorção de níquel em resina quelante, com grupo funcional ácido iminodiacético, que apresenta seletividade para níquel. A contatação em batelada consiste da acomodação da polpa e da resina em um recipiente sob agitação até o alcance do equilíbrio entre os íons contrários do trocador e os íons de mesma carga do eletrólito. A resina é separada por peneiramento e eluída para ser utilizada no próximo ciclo de compactação. A extensão em que ocorre a troca iônica é limitada pela seletividade da resina sob as condições de equilíbrio (constante de equilíbrio). Os resultados comprovam que a resina forneceu recuperações de níquel e cobalto da solução, maiores que 99%, após cinco estágios em contra corrente. Foi também observado que níquel e cobalto puderam ser extraídos dos sólidos da polpa através do fenômeno sorção-lixiviação. A resina removeu continuamente níquel e cobalto da solução permitindo a lixiviação de níquel dos sólidos e sua posterior adsorção na resina. Um carregamento máximo de 98 g Ni/kg resina (base seca) foi obtido nesse estudo.

PALAVRAS-CHAVE: níquel, cobalto, resina, polpa.

1. INTRODUÇÃO

Todo processo de lixiviação sob pressão de minério laterítico de níquel inclui um circuito de decantação multi-estagiado em contracorrente (CCD) seguido por precipitação e/ou extração líquido-líquido para recuperação dos metais. Quando um minério laterítico de níquel de baixo teor é tratado num processo hidrometalúrgico e a separação sólido-líquido torna-se necessária, além do custo operacional significativo, há também uma perda de níquel inerente à ineficiência do processo, devido à dificuldade de se lavar os sólidos e recuperar as espécies dissolvidas. Uma solução para essa limitação é recuperar o metal dissolvido na própria polpa após lixiviação, usando um trocador iônico e fazendo com que a separação sólido-líquido seja desnecessária. Uma alternativa para recuperar níquel e cobalto da polpa lixiviada é usar o sistema de resina-em-polpa (RIP). De acordo com Zontov (2001), essa tecnologia pode ser aplicada em (1) operações que utilizam o processo CCD ou (2) em processos que consideram a substituição da tecnologia convencional CCD. Um processo RIP pode ser designado pela recuperação, através de adsorção em resina, dos metais dissolvidos antes da separação sólido-líquido da polpa, evitando perdas de produto. Resinas poliméricas de troca iônica tiveram aplicação crescente durante a última década e foram disponibilizadas comercialmente para quase todos os processos de separação. O processo é livre de perda de reagente e as resinas promovem purificação mais efetiva e direta quando comparadas à purificação por precipitação ou extração por solventes que são técnicas comumente usadas (Leinonen et al., 1994; Kononova et al., 2000; Kholmogorov et al., 1997). Se o processo RIP for usado na recuperação de níquel proveniente da lixiviação ácida, os seguintes benefícios são esperados:

a) A lixiviação ácida pode produzir uma polpa que é de difícil sedimentação ou sólidos que, quando separados, são difíceis de lavar. O processo RIP pode contornar estas dificuldades operacionais através da eliminação da etapa de separação sólido-líquido.

b) A neutralização de ácido introduzida pelos íons contrários H^+ da resina durante a contactação é convenientemente efetuada na própria etapa de adsorção. Reagentes baratos como cal ou calcário poderiam ser usados e o gesso formado durante a neutralização se tornaria parte da polpa.

c) O uso de resina, que também é seletiva para ferro, requer uma neutralização prévia antes da recuperação do níquel. O hidróxido férrico precipita facilmente através da adição de cal ou calcário e se torna parte da polpa.

Baseado nesta nova abordagem, o Centro de Desenvolvimento Mineral da Companhia Vale do Rio Doce avaliou a aplicação de resina polimérica para minérios lateríticos de níquel. O processo de lixiviação ácida sob pressão (HPAL) produz uma polpa ácida que contém metais dissolvidos, incluindo altas concentrações de ferro, alumínio, manganês, magnésio, além de níquel, cobalto e cobre. O processo RIP é uma opção que apresenta a vantagem do fenômeno de sorção-lixiviação (Zontov, 2001), sendo que uma concentração adicional de níquel e de cobalto é recuperada da fase sólida da polpa, o que não ocorre em outros processos. Este trabalho apresenta o desenvolvimento e os resultados obtidos em estudos feitos pela CVRD, no Centro de Desenvolvimento Mineral, usando a tecnologia da resina em polpa (RIP) na recuperação de níquel e de cobalto de polpa efluente de lixiviação sulfúrica sob pressão de minérios lateríticos de níquel.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A resina selecionada foi a Amberlite IRC 748® da Rohm & Haas (EUA) - uma resina quelante com grupo ácido iminodiacético, que possui alta seletividade para níquel e cobalto na presença de íons competidores. A resina pode ser submetida a um pré-tratamento com solução ácida (forma H^+) ou básica (forma Na^+) e lavada com água destilada para remover impurezas e obter uma forma livre, de acordo com as recomendações do fabricante.

Na primeira fase, foram realizados ensaios exploratórios com a resina Amberlite IRC 748® para se avaliar as características de adsorção. O uso da técnica RIP envolve uma pré-oxidação do ferro (II) a ferro (III) após a etapa de lixiviação, seguida da adição de calcário para precipitação do ferro. Após o pré-tratamento, alguns parâmetros foram avaliados, em ensaios de bancada, quanto à sua influência na recuperação de níquel. Ao se definir os parâmetros que influenciam na maximização da adsorção de níquel, os ensaios RIP foram realizados adotando as condições otimizadas aplicadas a polpa lixiviada. A seletividade e a capacidade de carregamento da resina dependem do pH da solução, tempo, agitação, temperatura e razão resina/polpa. Fixando o pH, tais parâmetros variaram para se avaliar o efeito no carregamento da resina.

- *pH*: inicialmente, o pH da solução efluente da HPAL apresenta-se entre 0,5 e 0,7. Esta elevada acidez não é desejável para recuperar níquel e cobalto usando resinas quelantes (Grinstead, 1984). Os grupos funcionais de ácido iminodiacético são afetados pelo pH, devido à presença de grupos ácidos que podem se dissociar. Para valores reduzidos de pH, somente uma pequena fração de grupos funcionais se dissocia e os cátions não podem ser removidos, reduzindo a capacidade de adsorção da resina (Kononova et al., 2000). Sendo assim, foram feitos testes com valores de pH iguais a 2, 3 e 4.

- *Efeito do tempo*: ensaios foram realizados à temperatura ambiente e 200 rpm, durante 20, 45 e 120 minutos.
- *Efeito da velocidade de agitação*: ensaios foram efetuados à temperatura ambiente por 45 minutos para velocidades de 100 rpm, 200 rpm e 400 rpm.
- *Efeito da temperatura*: temperaturas de 25 e 40°C foram estudadas durante 45 minutos e 200 rpm.
- *Efeito da razão resina/polpa*: valores de 3% e 6% foram estudados à temperatura ambiente, por 45 min. e 200 rpm.

3. RESULTADOS

A recuperação de níquel da solução e do sólido foi avaliada observando a vantagem do fenômeno sorção-lixiviação. Nesta rota, níquel e cobalto são continuamente removidos da fase líquida permitindo que o níquel contido nos sólidos seja recuperado. A tabela I mostra os resultados da recuperação de níquel para ensaios realizados em pH = 2, 3 e 4.

Tabela I – A influência dos parâmetros na recuperação de níquel – pH = 2, 3 e 4.

Parâmetros	Tempo (min)	Velocidade (rpm)	Temperatura (°C)	Razão resina/polpa (%)	Extração de Ni da solução (%)	Extração de Ni do sólido (%)
pH = 2	45	400	25	6	29,5	25,9
pH = 3	120	200	25	6	79,6	12,0
pH = 4	45	200	40	6	63,0	28,0

Para pH = 3 a recuperação de níquel da solução foi ligeiramente superior, porém uma pequena extração dos sólidos foi detectada. Para pH = 4, ocorreu o maior carregamento e a recuperação global foi a mais alta obtida, mostrando que durante a contactação, o níquel da fase sólida foi lixiviado e, posteriormente, recuperado pela resina. A capacidade de adsorção da resina IRC 748® foi diminuindo progressivamente com a redução do pH. A melhor condição para maximizar a recuperação do níquel contido na polpa é 40°C, 200 rpm, 6% para razão resina/polpa durante 45 minutos.

Um esquema típico do processo de adsorção de níquel e de cobalto em polpa envolve três passos (Zontov, 2001). Esse procedimento inclui o pré-tratamento da polpa, seguido do uso de resina que é contactada com a polpa em cinco estágios.

- Passo 01: a polpa efluente da HPAL apresenta pH = 0,3 e acidez livre = 40 g/L. A análise química da polpa é mostrada na tabela II.

Tabela II – Análise química da polpa da HPAL.

Elemento	Elemento na fase líquida (mg/L)	Elemento	Elemento na fase líquida (mg/L)
Ni	5750	Al	207
Co	236,5	Mg	9920
Fe	3740	Cu	29,5
Mn	690	Zn	274

- Passo 02: para pH = 0,3 a concentração de íons ferroso/férrico na solução é alta e influenciam na capacidade de adsorção da resina. Para eliminar essa interferência, foi feito o ajuste do pH da polpa para 4, precipitando 95% de ferro. A tabela III apresenta o resultado da análise química das fases líquida e sólida da polpa neutralizada. A concentração de níquel na solução foi reduzida de 5750 mg/L para 5175 mg/L, devido à co-precipitação com o ferro. Durante o contato resina-polpa, parte do níquel precipitado pode ser novamente lixiviado, retornar à solução e ser adsorvido.

Tabela III – Análise química das fases líquida e da sólida da polpa neutralizada.

Elemento	Fase líquida (mg/L)	% Precipitado da solução	Fase sólida (mg/kg)	Elemento	Fase líquida (mg/L)	% Precipitado da solução	Fase sólida (mg/kg)
Ni	5175	10	3700	Al	27,0	87	9200
Co	220	7	200	Mg	9825	1	2400
Fe	187,4	95	421000	Cu	1,2	96	100
Mn	670	3	800	Zn	94,7	66	1900

- Passo 03: a técnica RIP foi utilizada em cinco estágios contra-corrente com polpa efluente da HPAL, neutralizada até pH = 4. Cerca de 30g de resina foi adicionada a 500 mL de polpa a 60°C, agitação de 200 rpm, durante 45 minutos, enquanto o monitoramento e o ajuste de pH = 4 foi realizado pela adição de calcário, quando necessário. A resina e os componentes da polpa foram separados e a resina carregada foi armazenada para posterior dessorção. Uma amostra da polpa foi retirada e as fases líquida e sólida foram analisadas para determinação da concentração dos metais. A mesma polpa foi combinada com mais 30g de resina nova e o processo foi repetido até completarem os cinco estágios. A tabela IV e a figura 1 apresentam a concentração de Ni após cada estágio e a recuperação na solução e no sólido.

Tabela IV – Resultados da recuperação de níquel nas fases líquida e sólida após cinco estágios do teste RIP.

Estágio	Ni na fase líquida (mg/L)	Recuperação (%)	Recuperação acumulada (%)	Ni na fase sólida (mg/kg)	Recuperação (%)	Recuperação acumulada (%)
inicial	3742			4000		
1	358	90,4	90,4	3500	12,5	12,5
2	82	77,1	97,8	3400	2,9	15,0
3	26	67,8	99,3	3300	2,9	17,5
4	16	37,9	99,6	3200	3,0	20,0
5	7	60,5	99,8	3200	0	20,0

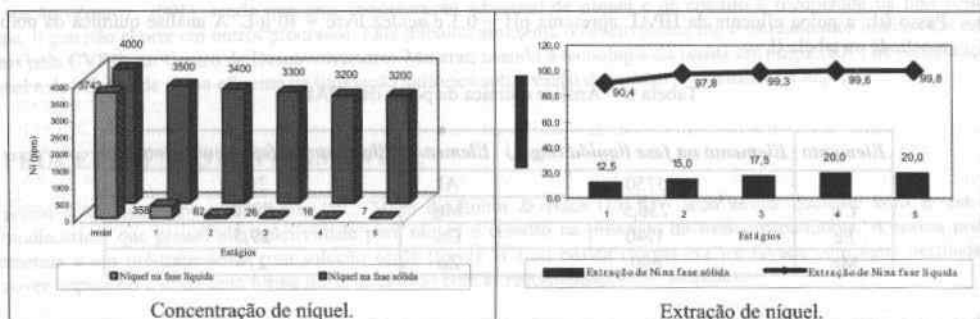


Figura 1 – Concentração e a extração de níquel nas fases líquida e sólida.

Depois de quatro estágios, a recuperação de níquel foi superior a 99% na solução e 20% na fração sólida. Ou seja, o níquel contido no sólido foi lixiviado no ensaio RIP e posteriormente, recuperado pela resina. No primeiro estágio, houve recuperação de 90% do níquel da solução e 12,5% do sólido, indicando que boa parte do níquel precipitado na neutralização foi recuperado já na primeira contactação. A tabela V apresenta os resultados para recuperação de cobalto que foi muito semelhante ao comportamento do níquel, mesmo estando presente em concentração bem mais baixa quando comparado com o níquel. A figura 2 ilustra a concentração e extração do cobalto nas fases líquida e sólida.

Tabela V – Resultados da recuperação de cobalto das fases líquida e sólida após cinco estágios de teste RIP.

Estágio	Co na fase líquida (mg/L)	Recuperação (%)	Recuperação acumulada (%)	Co na fase sólida (mg/kg)	Recuperação (%)	Recuperação acumulada (%)
inicial	161			200		
1	39	75,9	75,9	190	5,0	5,0
2	2	95,3	98,9	180	5,3	10,0
3	2	0,0	98,9	170	5,6	15,0
4	1	75,0	99,7	160	5,9	20,0

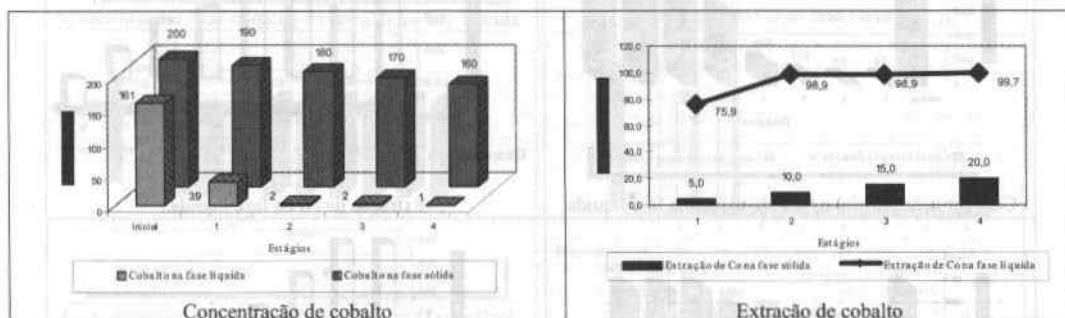


Figura 2 - Concentração e extração do cobalto nas fases líquida e sólida.

Os resultados mostraram a capacidade da resina Amberlite IRC 748® de adsorver o níquel e o cobalto solubilizado na polpa e, adicionalmente, extrair níquel e cobalto da fração sólida através do fenômeno de sorção-lixiviação. No quinto estágio, a recuperação de níquel e de cobalto foi superior a 99%. A recuperação global de níquel na fase líquida foi de 99,8% e, na fase sólida foi de 20,0%. A recuperação de cobalto na fase líquida foi de 99,7% e, na fase sólida, foi de 20,0%.

Os bons resultados alcançados fizeram com que ensaios adicionais com a resina Amberlite IRC 748® fossem realizados utilizando a mesma polpa efluente de HPAL. Nesta etapa, o conceito adotado foi contrário ao trabalho realizado previamente, pois a nova metodologia envolveu nova polpa alimentada para cada um dos oito estágios que foi contactada com a mesma resina. A resina (100g) foi contactada com 500 mL de polpa fresca, agitada a 60°C, 45 minutos, 200 rpm e pH = 4. A resina e a polpa foram separadas e, a mesma resina foi contactada, novamente, com 500 mL de polpa fresca. Amostras da polpa foram coletadas e as fases sólida e líquida foram analisadas para determinação das concentrações dos metais. Esse procedimento foi repetido até a solução final apresentar concentração de níquel igual ou maior que a concentração inicial. Depois dos oito estágios a resina saturada foi eluída. A tabela VI e a figura 3 mostram a recuperação de níquel.

Tabela VI – Recuperação de níquel das fases sólida e líquida.

Estágio	Ni na fase líquida (mg/L)		Recuperação (%)	Ni na fase sólida (mg/kg)		Recuperação (%)
	Inicial	Final		Inicial	Final	
1	5175	53	99,0	3700	3200	13,5
2	5175	74	98,6	3700	3200	13,5
3	5175	305	94,1	3700	3300	10,8
4	5175	809	84,4	3700	3400	8,1
5	5175	2945	43,1	3700	3500	5,4
6	5175	3379	34,7	3700	3700	0
7	5175	4279	17,3	3700	3700	0
8	5175	6055	-17,0*	3700	3700	0

*: O valor negativo de recuperação de níquel significa que o níquel foi desorvido e retornou à solução.

Os resultados indicaram, novamente, a rápida recuperação de níquel da fase líquida nos primeiros estágios, sendo maior que 98% nos dois primeiros. A medida que a resina foi se tornando saturada, a recuperação de Ni diminuiu, como esperado. No oitavo estágio, a saturação não permitiu a continuidade da adsorção do níquel e foi verificada a dessorção desse metal para a solução aquosa. Na fase sólida, a adsorção máxima de níquel foi de 13,5% em apenas um estágio. Após o sexto estágio, nenhum níquel foi extraído dos sólidos.

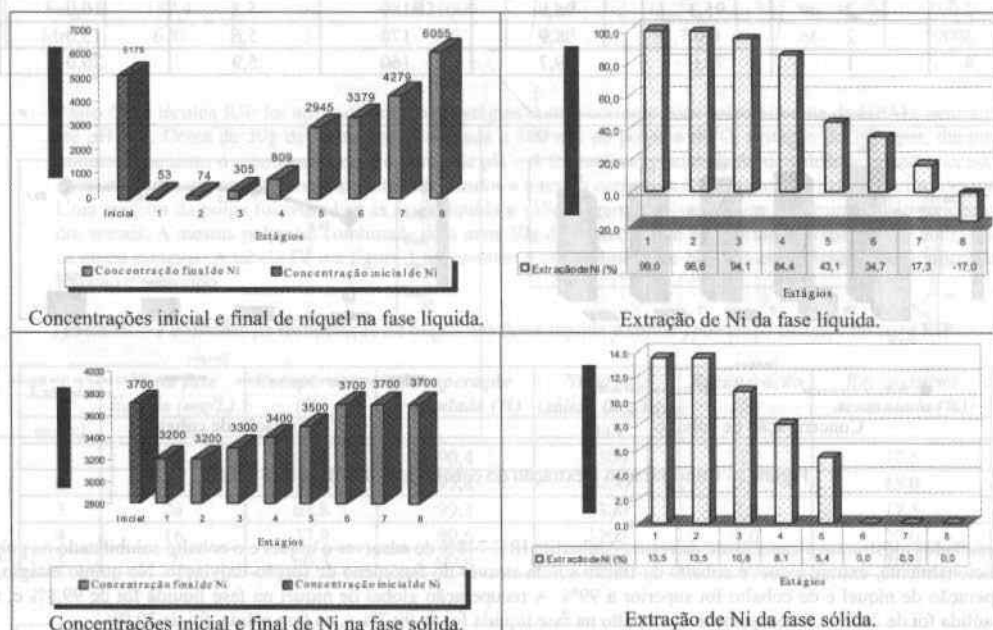


Figura 3 – Concentrações inicial e final de níquel nas fases líquida e sólida e suas respectivas extrações.

A tabela VII mostra os resultados de recuperação do cobalto das fases sólida e líquida. Nos dois primeiros estágios, a recuperação alcançada foi maior que 97%. A partir do sexto estágio, depois da saturação da resina, a dessorção do cobalto foi observada já que sua concentração na solução final aumentou em relação à solução inicial. Uma pequena porção de cobalto (5%) foi recuperada da fase sólida. Nenhuma extração de cobalto foi verificada depois do terceiro estágio. A figura 4 ilustra os resultados obtidos para recuperação de cobalto nas fases sólida e líquida.

Tabela VII – Recuperação de cobalto nas fases sólida e líquida.

Estágio	Cobalto na fase líquida (mg/L)		Recuperação (%)	Cobalto na fase sólida (mg/kg)		Recuperação (%)
	Inicial	Final		Inicial	Final	
1	220	3	98,5	200	190	5,0
2	220	7	97,0	200	190	5,0
3	220	61	72,4	200	200	0,0
4	220	126	42,8	200	200	0,0
5	220	213	3,1	200	200	0,0
6	220	224	-1,9*	200	200	0,0
7	220	295	-34,0*	200	200	0,0
8	220	297	-34,9*	200	200	0,0

*: O valor negativo para a recuperação do cobalto implica que o cobalto foi desorvido e retornou à solução.

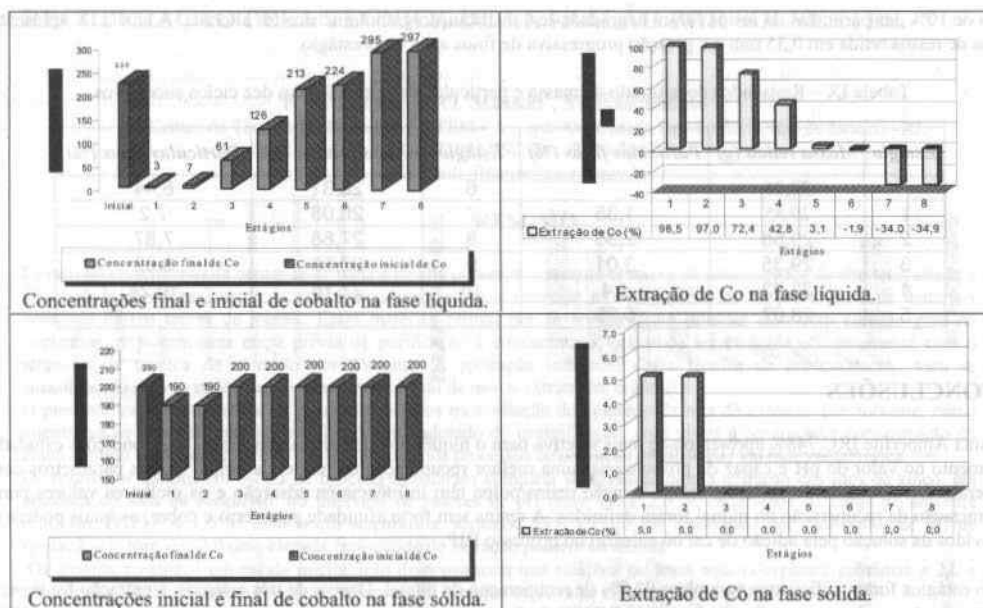


Figura 4 – Concentrações inicial e final de cobalto nas fases líquida e sólida e suas respectivas extrações.

A resina saturada obtida após os 8 estágios foi lavada com água destilada e dessorvida com um litro de solução de ácido sulfúrico 7% p/p. O resultado da concentração dos metais, após eluição, é mostrado na tabela VIII.

Tabela VIII – Análise química da solução rica do estágio de eluição.

Elemento	mg/L	Elemento	mg/L	Elemento	mg/L	Elemento	mg/L
Al	11,49	Cr	1,53	Mg	283,90	Ni	9761,00
Ca	147,40	Cu	8,85	Mn	105,80	Si	3,08
Co	203,40	Fe	138,90	Na	267,80	Zn	171,00

Cerca de 10 g/L de Ni foi obtida na solução após eluição e concentrações muito baixas de impurezas foram detectadas. A capacidade máxima de carregamento de níquel na resina polimérica Amberlite IRC 748® foi 97,6 mg Ni/g (base seca) ao longo dos oito estágios. O carregamento de níquel na resina foi alto, devido à elevada seletividade da resina nas condições trabalhadas e, neste caso, após a eluição, o níquel foi concentrado na solução em relação às impurezas. A recuperação de outros metais (sódio, magnésio e ferro) foi pequena, e baixa concentração de 0,14 g/L para Fe foi detectada. No caso de separação do cobalto em relação ao níquel, isto poderá ser feito por extração por solvente usando reagente Cyanex 272®. A baixa co-extração dos demais metais durante esta etapa produz um eletrólito de níquel de elevada pureza.

Um estudo da resistência mecânica da resina foi realizado. A vida útil ou o número de ciclos que podem ser operados antes da necessidade de reposição é um critério importante na escolha do tipo de resina. A determinação da resistência é baseada num estudo de tamanho de partícula feito antes e depois do contato entre resina e polpa com 30% de sólidos, agitação de 500 rpm durante 60 minutos. A resina é separada da polpa e peneirada em 0,35 mm e a massa retida é secada, pesada e submetida a um novo teste. Este procedimento foi repetido dez vezes permitindo a avaliação da geração de partículas finas e da degradação física da resina. A resina não deve apresentar granulometria muito grosseira devido à sua fragilidade e a maior probabilidade de quebra em razão do choque osmótico. Além disso, a capacidade de troca pode ser ligeiramente mais baixa. Já a fração mais fina tem uma maior capacidade de troca, mas causa aumento da queda de pressão dentro do leito da resina. Adicionalmente, partículas finas são difíceis de serem lavadas sem haver perda de resina. Durante sucessivos ciclos,

cerca de 10% das partículas da resina foram degradadas e a distribuição granulométrica foi alterada. A tabela IX apresenta a massa de resina retida em 0,35 mm e a geração progressiva de finos após cada estágio.

Tabela IX - Resultados do acúmulo de massa e partículas finas gerados em dez ciclos sucessivos.

<i>Estágio</i>	<i>Massa retida (g)</i>	<i>Partículas finas (%)</i>	<i>Estágio</i>	<i>Massa retida (g)</i>	<i>Partículas finas (%)</i>
	30,26		6	28,31	6,44
1	29,85	1,35	7	28,08	7,2
2	29,55	2,35	8	27,88	7,87
3	29,35	3,01	9	27,56	8,92
4	28,93	4,4	10	27,16	10,24
5	28,67	5,25			

4. CONCLUSÕES

A resina Amberlite IRC 748® apresentou-se mais seletiva para o níquel do que para outros metais nas condições estudadas. O aumento no valor do pH é capaz de proporcionar uma melhor recuperação de níquel da polpa. Outros parâmetros como temperatura, velocidade de agitação, tempo e razão resina/polpa têm influência na adsorção e os melhores valores para a maximização da recuperação do níquel foram definidos. A resina tem forte afinidade para ferro e cobre, os quais podem ser removidos da solução pela adição de cal ou calcário no processo RIP.

Cinco estágios foram suficientes para obter 99,8% de recuperação de níquel. Depois de três estágios, a extração foi superior a 99%, comprovando que a resina Amberlite IRC 748® é eficiente e seletiva para a extração de níquel em polpas de HPAL. A saturação foi alcançada depois do sétimo estágio com capacidade máxima de 97,6 mg Ni/g resina. O estudo da resistência mecânica mostrou que a capacidade de carregamento não é afetada pela presença do grande número de finos da resina, mesmo se mais que 10% das partículas de resina forem quebradas após vários ciclos de contactação.

A tecnologia de resina em polpa permite aumentar a recuperação de níquel e eliminar a implantação de etapas de custo elevado e de baixa eficiência como espessadores e filtros. Uma vez que a performance de níquel e cobalto foi semelhante ao longo do processo de adsorção, esses metais provavelmente devem ser simultaneamente recuperados, de forma que o cobalto poderia ser separado do níquel por extração por solvente.

5. REFERÊNCIAS

- 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*, 1984, 12 (3), 387-400.
- Kholmogorov, A. G., Kononova, O. N., Patrushev, V.V., Mikhlina, E.V., Kononov, Y. S., Pashkov, G. L., Ion exchange purification of manganese sulphate solutions from cobalt. *Hydrometallurgy*, 1997, 45 (3), 261-269.
- Kononova, O.N., Kholmogorov, A.G., Kachin, S.V., Mytykh, O.V., Kononov, Y.S., Kalyakina, O.P., Pashkov, G.L., Ion exchange recovery of nickel from manganese nitrate solution. *Hydrometallurgy*, 2000, 54 (2), 107-115.
- Leinonen, H., Lehto, J., Mäkelä, A., Purification of nickel and zinc from waste waters of metal-plating plants by ion exchange. *Reactive Polymers*, 1994, 23, 221-228.
- Zontov, N., Potencial benefits of resin-in-pulp for PAL plants. In *Proceedings of ALTA 2001 Nickel/Cobalt – 7*, Perth, 2001.