

EFEITO DE SAIS DE ENXOFRE NA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA ATMOSFÉRICA DE MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL

BECHELENI, E.M.A.¹, SANTOS, A.L.A.², ROCHA, S.D.F.³

¹Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Escola de Engenharia, Departamento da Engenharia Química. email: emayera@yahoo.com.br

²Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Escola de Engenharia, Departamento da Engenharia de Minas. email: alassantos@ymail.com

³Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Escola de Engenharia, Departamento da Engenharia de Minas. email: sdrocha@demin.ufmg.br

RESUMO

O reuso de minérios de baixo teor tem sido amplamente praticado nas indústrias que valorizam práticas sustentáveis. Diversos estudos discorrem sobre o uso de diferentes agentes redutores na lixiviação ácida de minérios de níquel, indicando melhorias na extração de níquel e cobalto. Os reagentes redutores têm como função reduzir diretamente óxidos de ferro, níquel, cobalto e manganês de alta valência para facilitar a dissolução dos respectivos metais. O presente trabalho avaliou o efeito de diferentes sais de enxofre como sulfito de sódio, ditonito de sódio, metabissulfito de sódio e tiosulfato de sódio como agentes redutores da lixiviação ácida do minério laterítico de níquel brasileiro. O tiosulfato de sódio apresentou o melhor desempenho como agente redutor. Levando em consideração as condições experimentais, o ditonito apresentou desvantagem relacionada à sua instabilidade durante o preparo da solução. O uso de 178kg ($S_2O_3^{2-}$)/tonelada de minério seco (Eh em torno de 684mV e pH entre 0,3 e 1,1) aumentou em 31% a extração do Ni e em 90% a extração do Fe (65°C em 30 minutos de lixiviação e 2mol/L de H_2SO_4) comparado à lixiviação ácida atmosférica nas mesmas condições. Simultaneamente, as extrações de Mn e Co foram significativamente maiores, 2,4 e 2,8 vezes, respectivamente. Além disso, Mn e Co apresentaram melhores cinéticas de lixiviação em comparação com que Fe e Ni, preferencialmente influenciadas pela presença do tiosulfato de sódio.

PALAVRAS-CHAVE: dissolução metálica, lixiviação redutora, tiosulfato de sódio

ABSTRACT

The reuse of low grade ores has been accomplished by industries that aim at sustainability. Systematic studies that indicate enhanced extraction of nickel and cobalt report the use of different reductive agents in acid leaching of nickel ores. These reagents directly reduce high-valent oxides of iron, nickel, cobalt and manganese to facilitate the metals dissolution. The present work evaluated the effect of different sulphur salts like sodium sulphite (Na_2SO_3), sodium dithionite ($Na_2S_2O_4$), sodium metabisulfite ($Na_2S_2O_5$) and sodium thiosulfate (NaS_2O_3) as reductive agents in atmospheric acid leaching of Brazilian laterite nickel ore. Sodium dithionite and thiosulfate were selected as the best reductive agents. Taking into consideration the experimental conditions dithionite presented disadvantage of instability during the solution preparation step. The use of 178kg ($S_2O_3^{2-}$)/t of dry ore (Eh around 684mV and pH between 0.3 to 1.1) increased in 31% of Ni and 90% of Fe extractions at 65°C, in 30 minutes of leaching and 2mol/L of H_2SO_4 compared with atmospheric acid leaching in similar conditions. Simultaneously, Mn and Co extractions were greatly improved

in 2.4 and 2.8 times, respectively. Furthermore, Mn and Co presented better leaching kinetics dramatically influenced by the presence of sodium thiosulfate than Fe and Ni.

KEYWORDS:metal dissolution, nickel laterite ore, sodium sulphite

1. INTRODUÇÃO

Os minérios lateríticos apresentam óxidos de mineralogia complexa (goetita, magnetita, hematita, cromita, esmectita, lizardita, clorita, caulinita dentre outros) e baixos teores de níquel e cobalto (Luo *et al.*, 2010; Simate *et al.*, 2010; Das e de Lange, 2011). Diversos métodos tais como processo Caron, lixiviação ácida sob alta pressão, lixiviação de salmouras concentradas, lixiviação atmosférica, lixiviação em pilhas, e lixiviação microbiológica com fungos e bactérias, têm sido estudados para viabilizar o beneficiamento de minérios lateríticos com objetivo de elevar o teor de níquel (Mac Carthy *et al.*, 2016; Mac Carthy *et al.*, 2015; Thubakgale *et al.*, 2013).

Segundo Luo e colaboradores (2009), a lixiviação atmosférica prolongada reduz a extração de Ni devido à re-adsorção de sílica amorfa precipitada. Sendo assim, estudos da adição de agentes redutores ao sistema de lixiviação atmosférica têm sido realizados visando reduzir diretamente a valência dos óxidos de ferro, níquel, cobalto e manganês, facilitando a lixiviação dos minérios lateríticos em meio ácido e melhorando assim, a cinética da extração seletiva do níquel.

Sais sulfetados como o Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram avaliados para recuperação de Ni e/ou Co provenientes da lixiviação de minérios lateríticos-limoníticos (Li *et al.*, 2011; Luo *et al.*, 2015; Ferron e Henry 2008). Os resultados obtidos por Li e colaboradores (2011) indicaram que a extração de Ni e Fe estão linearmente relacionadas, uma vez que a goethita é dissolvida. Baixas temperaturas favorecem a lixiviação seletiva de Ni em relação ao Fe, mas prejudicam a alta extração do níquel. Temperaturas mais altas favorecem o aumento do teor de níquel extraído, porém também favorecem a extração do ferro. O sulfeto de sódio pode reduzir o potencial para a dissolução redutora de FeOOH e aumentar o teor de extração na lixiviação de Ni (aumento de 20%) e Fe (aumento de 10%) durante a lixiviação ácida atmosférica.

O presente trabalho avaliou o efeito de diferentes sais de enxofre como sulfito de sódio (Na_2SO_3), ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) como agentes redutores da lixiviação ácida atmosférica do minério laterítico de níquel brasileiro.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Lixiviação ácida atmosférica em meio redutor

Os ensaios da lixiviação atmosférica redutora do minério laterítico de níquel foram conduzidos em reatores de vidro de 1L acoplado a um sistema de agitação mecânica (400rpm), controle de temperatura e medição de pH. Inicialmente, adicionou-se ao reator o volume de ácido sulfúrico na concentração desejada (0,7 à 2 mol/L). Este foi aquecido à temperatura pré-estabelecida (65 ou 95°C). Em seguida, adicionou-se a massa do minério

(<75 μ m) e dos agentes redutores. As dosagens dos agentes redutores utilizadas foram definidas a partir de dados da literatura e de ensaios preliminares de monitoramento do Eh e pH das soluções destes em meio ácido (0,9mol/L de H₂SO₄). Monitorou-se o experimento, coletando-se amostras de 10mL nos intervalos de 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos de lixiviação. A relação sólido-líquido foi limitada a 15% de sólidos. Para manter constante o volume do sistema, os vapores foram condensados por meio de condensador em espiral, aberto para a atmosfera. As amostras coletadas foram filtradas a vácuo em papel de filtro de abertura de 8 μ m, seguida pela filtração em fibra de vidro de abertura de 1 μ m. Os filtrados foram encaminhados às análises químicas para determinação da concentração de Fe, Ni, Mg, Mn e Co, por espectrometria de absorção atômica (AAS). Os sólidos foram secos a 60°C por 24h, pesados e armazenados. O consumo de ácido durante a lixiviação foi determinado através da diferença entre a dosagem inicial de ácido e o ácido residual, o qual foi determinado pelo método de titulação da acidez com solução padronizada de NaOH 0,1 N após os metais hidrolisáveis terem sido complexados com oxalato de sódio. O resíduo sólido da lixiviação atmosférica em meio redutor selecionado (95°C, 2mol/L de H₂SO₄ e 15% p/p de sólido) foi caracterizado por DRX, FRX e MEV/EDS.

2.2 Dosagens dos agentes redutores (Ensaio preliminares)

Ensaio preliminares foram realizados em béqueres de 100mL, sob agitação magnética e monitoramento do Eh e pH, medidos à 25°C. As concentrações avaliadas foram de 1,5 a 100g/L de metabissulfato de sódio, de 0,5 a 30g/L de sulfato de sódio, de 1 a 40g/L de tiosulfato de sódio e de 0,1 a 40g/L de ditionito de sódio. As soluções foram preparadas em 0,9mol/L de ácido sulfúrico. Em seguida, realizou-se a lixiviação atmosférica redutora com cada agente redutor e comparou-se as eficiências de extração de Ni e Fe.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaio Preliminares

As avaliações do potencial de redução dos agentes estudados apontaram que o tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃), o ditionito de sódio (Na₂S₂O₄) e o metabissulfato de sódio (Na₂S₂O₅) possuem maior potencial de redução do meio, alcançando valores de Eh de 335, 306 e 254mV, respectivamente, à 25°C. O Eh da polpa foi monitorado durante os testes e foi mantido entre 610 e 700mV e o pH situou-se entre 0,7 e 1,3. As dosagens utilizadas dos agentes redutores foram de 30g/L para Na₂S₂O₄, Na₂S₂O₅ e Na₂SO₃ e 10g/L do Na₂S₂O₃. A variação da eficiência de extração de Ni e Fe dos agentes redutores está apresentada na Figura 1.

Na presença do tiosulfato foram obtidas melhores extrações de níquel, um pouco mais altas (10,3 e 3,8%) do que com o ditionito em 120 e 360min, respectivamente (Figura 1). Experimentalmente, as condições foram melhor controladas usando tiosulfato de sódio como agente redutor, que foi então escolhido como agente redutor para as experiências de lixiviação em reator.

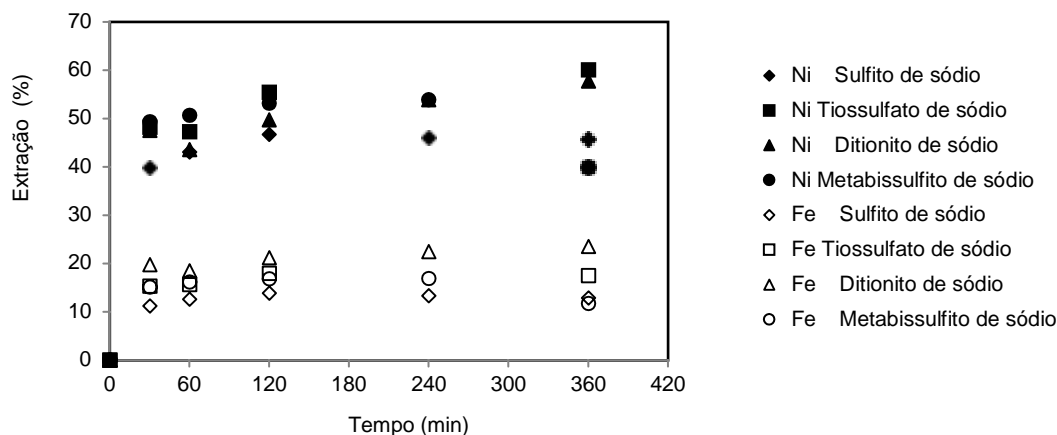


Figura 1. Extração de Ni (símbolos cheios) e Fe (símbolos vazios) em ensaios sem reposição do agente redutor ou ácido a 95°C, 15% de sólidos, partículas -75µm e 0,9 mol/L de H₂SO₄.

3.2 Ensaios de Lixiviação atmosférica em meio redutor (LAAR)

As extrações dos metais presentes no licor após a lixiviação da fração granulométrica abaixo de 75µm, caracterizada pela presença de óxidos de ferro são apresentadas nas Figuras 2 (Fe, Ni e Mg) e 3 (Mn e Co).

Em ambas as condições, lixiviação ácida atmosférica (LAA) e lixiviação ácida atmosférica em meio redutor (LAAR), a temperatura favoreceu a extração de metal, sendo Ni, Fe e Mg mais influenciados do que Mn e Co (Figura 3). Este resultado está de acordo com o trabalho de Li e colaboradores (2011). Estes autores observaram a lixiviação favorecida de Mn e Co da pirolusita frente a dissolução do ferro presente na goethita. O incremento na temperatura (Figura 2) pode duplicar a concentração de níquel em solução para ambas as condições. A pequena relação entre a extração do Ni e Co em relação aos outros elementos é um dos aspectos que reforça a estreita associação do níquel e cobalto com os minerais de ganga tais como óxidos e silicatos de Mg.

O uso de 178 kg (S₂O₃²⁻)/ton de minério seco, conferindo um Eh médio no licor de 684mV durante a lixiviação causou um aumento de 31% na extração de níquel, a qual foi associada a um aumento de 90% na extração de Fe a 65°C em 30 minutos de lixiviação com 2mol/L de H₂SO₄ (Figura 2).

Luo e colaboradores (2015) observaram um aumento de 20% na extração de Ni e 10% na extração de Fe a 90°C utilizando 300kg(Na₂SO₃)/t de minério. As extrações de Mn e Co foram amplificadas em 2,4 e 2,8 vezes, respectivamente, nas mesmas condições (Figura 3).

Além disso, o comportamento de Mn e Co apresentando uma melhor cinética de lixiviação foi mais influenciada pela presença de tiossulfato de sódio (condições redutoras) do que o Fe e Ni, o que corrobora com o trabalho de Li e colaboradores (2011) que afirmam que o Co é lixiviado seletivamente em relação ao níquel e ferro devido à redução preferencial da pirolusita em relação à goethita

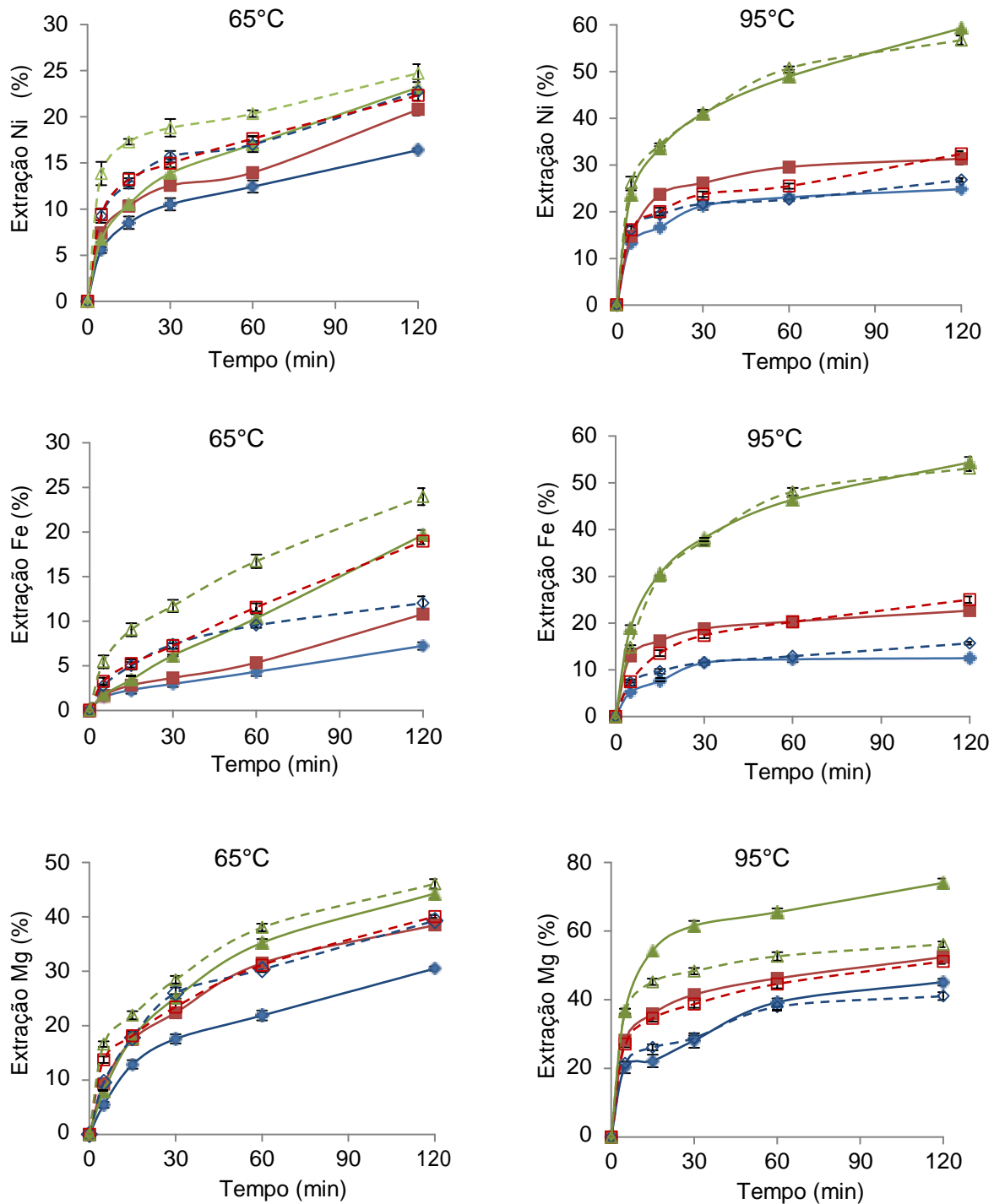


Figura 2. Comparação entre a extração de Ni, Fe e Mg entre lixiviação ácida atmosférica (símbolos completos, linha contínua) e lixiviação ácida redutora (símbolos vazios, linha tracejada) para 0,7mol/L ($\diamond \blacklozenge$), 1mol/L ($\square \blacksquare$) e 2mol/L ($\Delta \blacktriangle$) de H₂SO₄e temperaturas de 65 °C e 95 °C. Eh entre 840-1008 mV (LAA) e 626-743mV (LAAR).

Verifica-se (Figura 2) que em temperaturas mais altas (95°C) a extração de Ni e Fe não foi melhorada, com exceção do Mg que à 2mol/L de ácido apresentou aumento de extração de 26% em relação à lixiviação em meio não redutor. O meio redutor promoveu aumentos significativos para as extrações de Mn e Co (69% e 72%, respectivamente), a 65°C e 2mol/L

de ácido, com pequena melhoria da extração com o aumento da temperatura para o Mn, que teve sua extração aumentada em 24% (Figura 3).

Estes resultados indicam que apenas o ambiente redutor (Eh na faixa de 626 a 743mV e pH entre 0,3 a 1,1) não propiciou um aumento na extração do níquel. Segundo Luo e colaboradores (2015), na lixiviação redutora utilizando o sulfato de sódio, a extração de Ni e Fe estão correlacionadas linearmente durante a lixiviação da goethita. A presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ acelera a dissolução de níquel associado aos óxidos de manganês extraíndo-o completamente, o que melhora a seletividade (em baixas temperaturas), porém, a extração metálica é semelhante à lixiviação atmosférica na ausência de agente redutor, como observado neste trabalho. A relação molar Fe/Ni (Figura 4) indica uma mudança na inclinação da curva desde o início da lixiviação até o final do processo, efeito mais pronunciado a 95°C. O pequeno valor da relação Fe/Ni no início do processo indica que inicialmente o níquel contido no filossilicato (clorita) é dissolvido preferencialmente em relação aos óxidos de ferro. O ambiente redutor não altera a relação molar Fe/Ni da lixiviação ácida a 95°C (Figura 4).

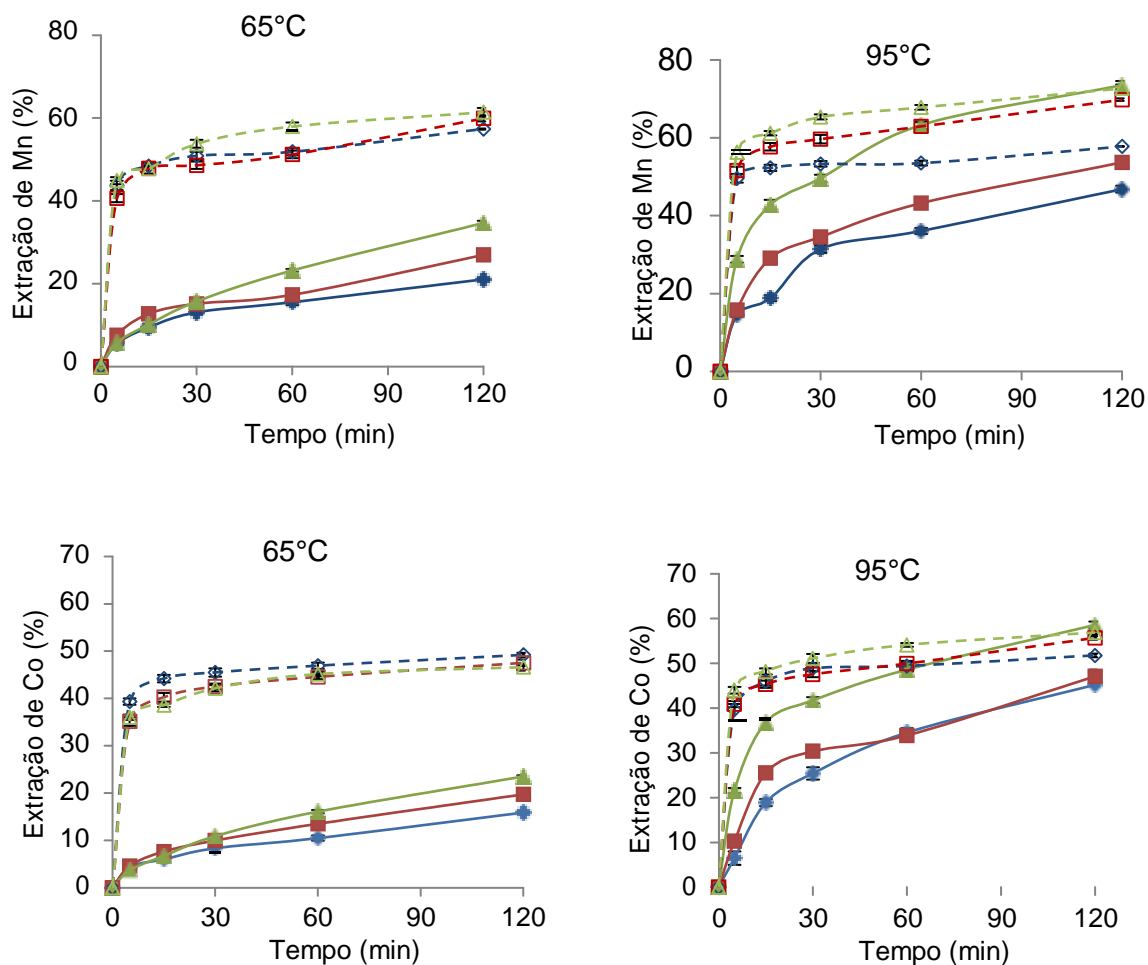


Figura 3. Extração de Mn e Co durante a lixiviação ácida atmosférica (símbolos completos, linha contínua) e lixiviação ácida redutora (símbolos vazios, linha tracejada) para 0,7mol/L (◇), 1mol/L (□) e 2mol/L (△) de H_2SO_4 a 65°C e 95°C. Eh entre 840-1008mV (LAA) e 626-743mV (LAAR).

Como esperado, a concentração de ácido aumenta a extração de metais com o tempo. Associada a uma extração de níquel de 59%, em 2 horas, o consumo de ácido atingiu um valor médio de 706kg/t para a LAA a 95°C, H₂SO₄ à 2mol/L (1020kg/t inicial) e 15%p/p de sólidos em comparação com 752kg/t para LAAR (395kg/t minério de tiosulfato de sódio) nas mesmas condições. Wang e colaboradores (2013) usaram doses de ácido mais altas (2000kg/t), mas não ultrapassaram 70% da extração de níquel. Liu e colaboradores (2009) obtiveram mais de 90% de extração de níquel e ferro, com uma concentração inicial de 5mol/L de ácido sulfúrico (4900g/t) e temperatura de 105°C. Nestas condições, o consumo médio atingiu 1500kg/t de minério.

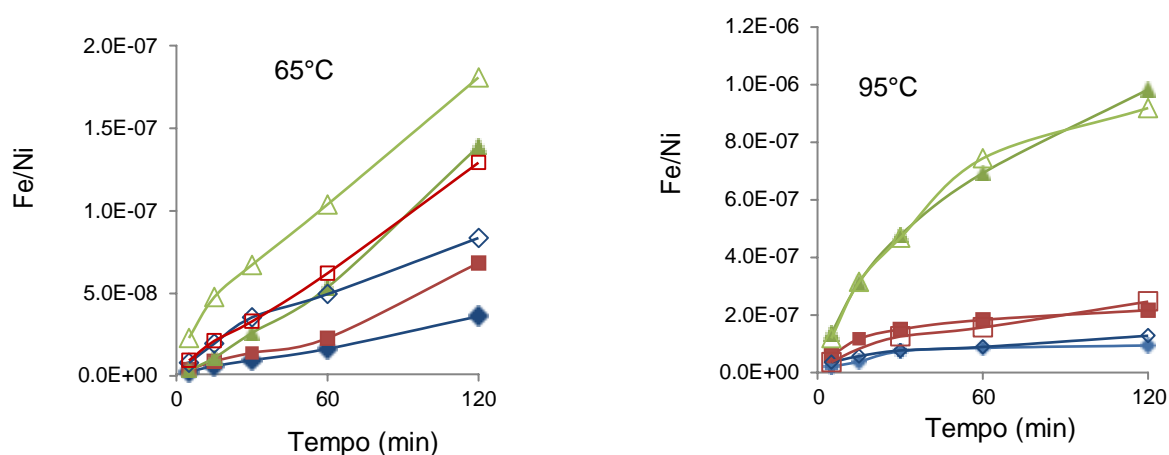


Figura 4. Relação molar ferro/níquel na LAA (símbolos cheios, linha contínua) e LAAR (símbolos vazios, linha tracejada) para 0,7mol/L (◇ ◆), 1mol/L (□ ■) e 2mol/L (△ ▲) de H₂SO₄ e temperaturas de 65°C (esquerda) e 95°C (direita).

As Figuras 5A e 5B são imagens do resíduo sólido da LAA e LAAR a 95°C, 2mol/L de H₂SO₄ de partículas finas (<< 75 µm) e também a presença de aglomerados. Conforme composição indicada por EDS, verifica-se a presença de óxido de ferro (partícula 1), clorita (partícula 2), cromita (partícula 3) e silicato (partícula 4) como as fases presentes no minério lixiviado.

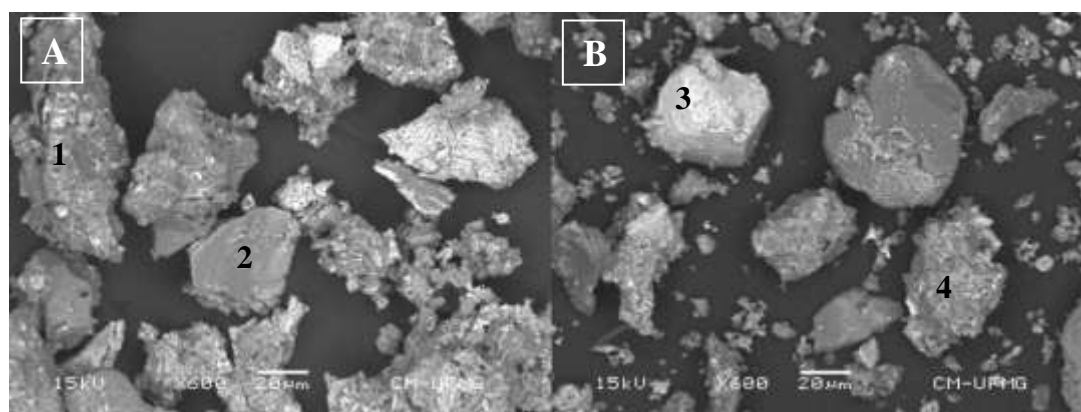


Figura 5. Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) dos resíduos da lixiviação ácida atmosférica (A) e lixiviação ácida atmosférica redutora (B) para partículas abaixo de 75µm a 95°C, 2mol/L (H₂SO₄), 15%p/p de sólidos.

4. CONCLUSÕES

O tiosulfato de sódio apresentou melhor desempenho associado a custo, em relação aos outros agentes redutores (Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). A utilização de 10g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ não apresentou resultados favoráveis para a extração do níquel, mas elevou a extração do cobalto e manganês em temperatura de 65°C. Assim como na ausência do agente redutor, observou-se que concentrações elevadas de ácido sulfúrico aumentaram dramaticamente a extração de metal em ambas as temperaturas (65 e 95°C).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem grandemente à Capes, CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro destinado a este trabalho.

6. REFERÊNCIAS

Luo W, Feng Q, Ou L, Zhang G, Chen Y. Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulfuric acid at atmospheric pressure. *Minerals Engineering* 2010; 23 (6); 458-462.

Simate GS, Ndlovu S, Walubita LF. The fungal and chemolithotrophic leaching of nickel laterites – Challenges and opportunities. *Hydrometallurgy* 2010; 103; 150–157.

Das GK, de Lange JAB. Reductive atmospheric acid leaching of West Australian smectitic nickel laterite in the presence of Sulphur dioxide and copper (II). *Hydrometallurgy* 2011;105; 264- 269.

Mac Carthy J, Nosrati A, Skinner W, Addai-Mensah J. Acid leaching and rheological behavior of siliceous goethite nickel laterite ore: Influence of particle size and temperature. *Minerals Engineering* 2015; 77; 52-6.

Mac Carthy J, Nosrati A, Skinner W, Addai-Mensah J. Atmospheric acidleaching mechanisms and kinetics and rheological studies of low grade saprolitic nickel laterite ore. *Hydrometallurgy* 2016; 160; 26-37.

Thubakgale CK, Mbaya RKK, Kabongo K. A study of atmospheric acid leaching of a South African nickel laterite. *Minerals Engineering* 2013; 54; 79-81.

Luo W, Feng Q, Ou L, Zhang G, Lu Y. Fast dissolution of nickel from lizardite-rich saprolitic by sulphuric acid at atmospheric pressure. *Hydrometallurgy* 2009; 96; 171-175.

Ferron CJ, Henry P. The use of ferrous sulphate to enhance the dissolution of cobalt minerals. In: Young A.C., Taylor P.R., Anderson C.G., Chi Y. (Eds). *Hydrometallurgy 2008 – 6th International Symposium, SME, Littleton*, p.1088-1097.

Li G, Rao M, Jiang T, Qingqin H, Peng Z. Leaching of limonitic laterite ore by acidic thiosulfate solution. *Minerals Engineering* 2011; 24; 859–863.

Luo J, Li G, Rao M, Peng Z, Zhang Y, Jiang T. Atmospheric acid leaching characteristics of nickel and iron in limonitic laterite with sulfuric acid in the presence of sodium sulfite. *Minerals Engineering* 2015; 78; 38-44.