

Abogados

Apartado 3692

Cra. 7 16-56
Bogotá - Colombia S.A.

Tel. Conn. 3802200
Tel/Fax: (57.1) 2827978
(57.1) 3802700

E-Mail:bricas@brigardycastro.com.co

AS: 83.466

86 SUPERINTENDENCIA Y CLEROS
Radiocast: 0033210 00000000 Folio: 72
Fecha (U.S.): 2001-02-27 17:11:58
Tramite: 002 FANTASIA E : RESISTEN/ 44 DEFLESTA
Dependencia: 0002 DIVISION DE PLANES CLINICOS

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

**REF: Expediente No.00 083.210 - Solicitud de Patente
a favor de BHP MINERALS INTERNATIONAL INC.**

Titulada: PROCESO DE LIXIVIACION ATMOSFERICA PARA LA RECUPERACION DE NIQUEL Y COBALTO DE MENAS DE LIMONITA Y SAPROLITA

RAMIRO CASTRO DUQUE, vecino de Bogotá, portador de la tarjeta profesional No. 1003, obrando como apoderado de la sociedad BHP MINERALS INTERNATIONAL, INC., para dar cumplimiento al auto No. 3936 notificado por estado el 30 de Noviembre de 2000, cuyo término fué prorrogado mediante escrito radicado el 15 de Enero de 2001, me permito anexar al presente escrito los siguientes documentos:

1. **Fotocopia autenticada del documento de poder conferido por el solicitante, debidamente apostillado.**
2. **Nueva copia de la descripción y reivindicaciones donde se han realizado todas y cada una de las modificaciones y la conversión de Unidades al Sistema Internacional de acuerdo con las observaciones del señor examinador.**

3. Extracto para publicación y Tarjeta de archivo temático.
4. Dibujos formales y Artes finales (2 de 12 X 12 cm y 1 de 6 X 6 cm).
5. Copia certificada por la Oficina de Patentes de Estados Unidos, de la primera solicitud presentada para la misma invención, de la cual REIVINDICAMOS PRIORIDAD, junto con su correspondiente traducción del inglés al castellano.
6. Nos permitimos informar que debido a un error involuntario se citó el domicilio del solicitante como Reno, Nevada siendo el correcto HOUSTON, TEXAS, E.U.A., para lo cual anexamos Recibo No. 01-6,626.

Del señor Jefe atentamente,

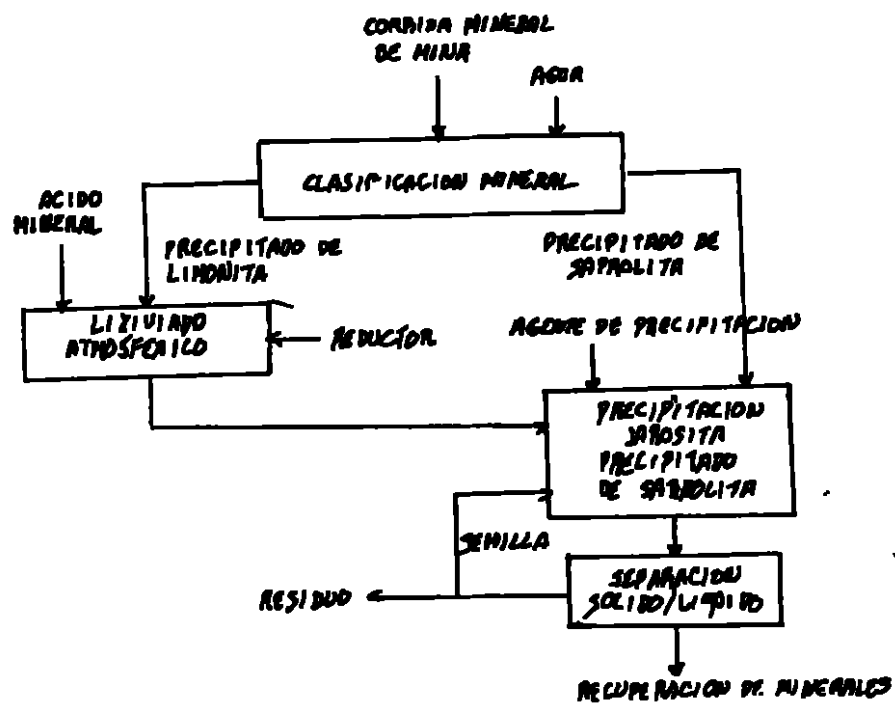


RAMIRO CASTRO DUQUE
C.C. No. 170.322 de Bogotá
Código 340
Cra 7a. No. 16-56 Piso 9

Santafé de Bogotá, Febrero 27, 2000
CPB/hsr.

RETIRO FOLIO 40 441
DE EXTRACTO 4
TRAJETO DE ARCHIVO HISTORICO
2005/10

142
40



NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 01 - 6,626
FECHA : FEBRERO 6 DE 2001

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	2691914	06/02/2001	16,227,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12	MARCAS Y LENAS COMERCIALES
			73,440.00
		TOTAL :	\$ 73,440.00

SON: SETENTA Y TRES MIL CUATROCIENTOS CUARENTA PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 350 5220
e-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia



The State of Texas

Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by **M RUTH RHODES**

3. acting in the capacity of **Notary Public, State of Texas**

4. and bears the seal/stamp of **M RUTH RHODES, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 01-03-01**

CERTIFIED

5. at Austin, Texas

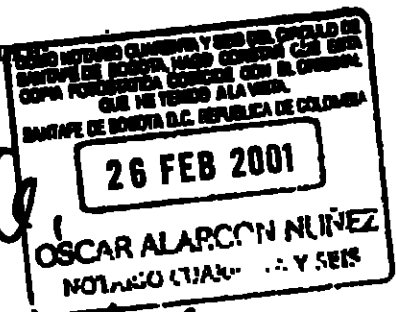
6. on February 23, 2001

7. by the Secretary of State of Texas

8. Certificate No. N-241959

9. Seal

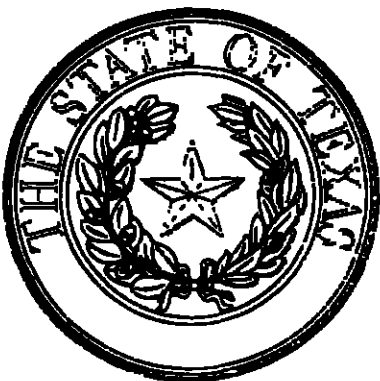
10. Signature



Henry Cuellar

Henry Cuellar
Secretary of State

ST/clk





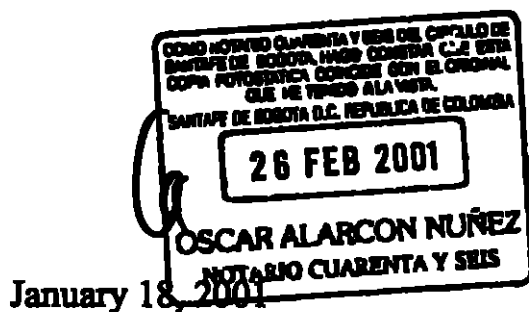
45
43

The State of Texas
Secretary of State

**I, HENRY CUELLAR, Secretary of State of the State of Texas,
DO HEREBY CERTIFY that according to the records of this office,**

M RUTH RHODES

**qualified as a Notary Public for the State of Texas on January 3,
1997, for a term ending on January 3, 2001.**



Henry Cuellar
Henry Cuellar
Secretary of State
clk

01-048-014 CO 45
44 OK

Brigard & Castro

SANTA FE DE BOGOTÁ - COLOMBIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros)

(We) BHP MINERALS INTERNATIONAL INC.

domiciliado(s) en

domiciled in h 1360 Post Oak Blvd., Suite 500
Houston, TX 77056-3020

Nómbrolamos) a: RAMIRO CASTRO DUQUE y/o HECTOR GOMEZ MEJIA, de Santafé de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para tener de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, registros de marcas, diseños industriales, modelos de utilidad, depósitos de nombres comerciales y señas, registros de derechos de autor y contratos sobre los mismos, obtención de certificados de obtentor de variedades vegetales, así como sus prórogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio; elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como: oposiciones al registro de marcas; acciones de caducidad, cancelación y nulidad; acciones reivindicatorias, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales; acciones de indemnización de perjuicios; reclamos y observaciones a solicitudes de patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

A este efecto, lo(s) faculto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y replantes; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de mis (nuestros) intereses, con todas las demás facultades legales necesarias.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombro(amos) a: RAMIRO CASTRO DUQUE y/o HECTOR GOMEZ MEJIA, domiciliado(s) en la Carrera 7 No. 16-56 Piso 9; mis (nuestras) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Otorgado y firmado en

hoy de de 19

Firmar

Nombre
BHP

Hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or HECTOR GOMEZ MEJIA, of Santafé de Bogotá, Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special, ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, privileges of patents of invention, registration of trademarks, industrial designs and utility models; registration of commercial names and emblems; registration of copyright and contracts related thereto, certificates of obtainers of vegetable varieties, as well as extensions, renewals and records of assignments and changes of name and domicile related to the above; to prepare, prosecute and register licenses of any kind; to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse, and before any judge, corporation, public official or authority in judicial, administrative and police actions, such as: oppositions to the registration of trademarks; caducity, cancellation and nullity actions; claim actions derived from the obtaining or exploitation of licenses, action of unfair competition; penal demands, actions of indemnities for damages; claims or observations on patent applications, models, industrial designs and utility models; in the exercise of preventive measures; and in other actions or similar proceedings.

To that effect they hereby empowered to file applications, formulate descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, nulities, appeals and claims to pay taxes, quotas and assessments prescribed by law, renounce or waive the rights granted or in the process of granting; to receive all kinds of documents and valuables, giving the respective release or receipt; and, in general, to take before said authorities the necessary steps to such effect, and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interest(s) with all the other necessary legal powers.

This power includes the faculty to ratify or confirm what, settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or HECTOR GOMEZ MEJIA, domiciled in Carrera 7 No. 16-56 Piso 9, my (our) attorney(s) in Colombia, with faculties to receive notifications and to designate judicial or extrajudicial attorneys.

Granted and signed in Houston, Texas, USA

This 18th Day of December, 2000

Signature

Print Name Earl K. Moore

Title CEO & President

SEAL:

26 FEB 2001
CAR ALARCON
NOTARIO CUBANA Y S.S.

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

Hoy de de
personalmente compareció ante mí

a quien conozco, y de quien me consta que firmó el
anterior documento, debidamente juramentado declaró
y dijo que él es

de

On this 18th day of December of 2000
personally appeared before me
Earl K. Moore

to me known, and known to me to be the person who
signed the foregoing instrument who being by me duly
sworn did depose and say that he (she) is the
CEO & President

of BHP MINERALS INTERNATIONAL INC.

Sociedad legalmente constituida para un periodo de
duración que aún no ha terminado; que el declarante
está autorizado por dicha compañía para conferir este
poder; que el sello estampado por él al pie de tal poder,
en nombre y representación de la expresada compañía,
es el sello oficial de ella; y que el objeto para el cual se
confiere este instrumento está comprendido dentro del
de la sociedad.

(Hereafter the "Company");

that the Company is legally constituted for a term not yet
expired; that deponent is authorized by the Company to
confer this Power of Attorney; that the seal (if any) affixed
hereunto by the deponent in the name and on behalf of the
Company is the corporate seal thereof; that the purpose
for which this instrument is granted is included within the
corporate purposes of the Company; that the deponent who
grants the present Power of Attorney for the Company is
its Representative; and that the deponent has seen
documents that prove the existence of the Company.

Estado de
con fecha

State of Texas

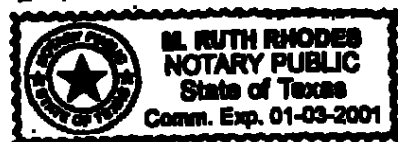
Under date of December 18, 2000

y que quien confiere el presente poder es su
representante.

M. Ruth Rhodes
Notary

My commission expires on 01-03-2001

SEAL:



Notario Público (sello)

**CERTIFICADO NOTARIAL
PERSONA NATURAL**

**NOTARIAL CERTIFICATE
NATURAL PERSON**

Hoy
ante mí

de de



a quien (as) conozco y me consta que
persona(s) firmante(s) del documento que precede
quien(es) declara(n) que otorgan el mismo para los
fines y propósitos que en él se expresan

day of of
personally appeared before me

who (are) known to me and who I attest executed the
foregoing document and he (they) declared he (they)
granted the document for the uses and purposes therein
expressed.

Notario Público (sello)

Notary Public (Seal)

LEGALIZACION ANTE CONSUL COLOMBIANO EN
ARQUENA.

LEGALIZATION BEFORE COLOMBIAN CONSUL IS REQUIRED

45 44
X

PROCESO DE LIXIVIACIÓN ATMOSFÉRICA PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO DE MENAS DE LIMONITA Y SAPROLITA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un proceso hidrometalúrgico para recuperar níquel y cobalto de menas de laterita niquelífera y, en particular, con la lixiviación atmosférica de menas de limonita y saprolita con un ácido mineral para disolver el níquel y el cobalto, en la que el hierro se desecha como jarosita.

Las reservas conocidas de níquel y cobalto en menas de óxido niquelíferas, por ejemplo, las denominadas lateritas que comprenden mena de limonita y saprolita, son mucho más grandes que las correspondientes reservas en menas de sulfuro. Sin embargo, una importante desventaja cuando se procesan menas de laterita es la incapacidad de beneficiar estas menas mediante técnicas convencionales.

Un número de nuevos procesos hidrometalúrgicos se está desarrollando para la extracción de níquel y cobalto a partir de menas de laterita niquelífera. Muchos de estos procesos requieren la disolución de los metales valiosos con ácido sulfúrico a alta temperatura (245°-270°C) y presión (3 617 – 5 408 kPa), seguida por separación sólido-líquido y neutralización del ácido libre residual presente a temperatura ambiente. Éste es el “Moa Bay Process” (Proceso de la Bahía de Moa) básico, descrito por J.R. Boldt y P.E. Queneau en “The Winning of Nickel” (La Obtención de Níquel), Methuen, Londres, 1967. En este proceso, la mena niquelífera se convierte primero en una pasta aguada con un contenido de sólidos de alrededor del 40% antes de la lixiviación a alta temperatura y presión. Durante la lixiviación a presión la mayoría de los metales se disuelven y el hierro y el aluminio se desechan mediante

hidrólisis en hematita y alunita, respectivamente. Luego de la lixiviación, la pasta aguada se enfría y se lava mediante decantación a contracorriente y los sólidos se dirigen al tratamiento de desechos de mineral valioso. El ácido sobrante se neutraliza y el hierro y aluminio residuales se precipitan en forma de hidróxidos con la adición de lodo de coral. Posteriormente se recuperan níquel y cobalto mediante precipitación de sulfuro.

Se han ideado algunas variaciones del método de lixiviado con ácido a alta presión (HPAL) con el objeto de mejorar el proceso y los aspectos económicos. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos 4,044,096 proporciona pautas para optimizar la lixiviación con ácido a alta presión de menas lateríticas niquelíferas mediante una combinación de pasos operacionales para mejorar la economía y la eficiencia de la lixiviación. Los pasos incluyen escalpar mena de laterita para retirar la fracción gruesa (alto magnesio) y, de ese modo, reducir el consumo de ácido.

El proceso HPAL es sumamente manejable para menas de alto hierro que contienen 40% en peso de hierro o más. Las menas lateríticas con un contenido de hierro inferior al 40% en peso contienen por lo general una mayor cantidad de magnesio que consume ácido y, por lo tanto, no son económicamente apropiadas para lixiviación directa a alta presión. La Patente de los Estados Unidos 3,804,613 enseña un método de lixiviación con ácido a alta presión de mena de saprolita con cocientes ácido/mena relativamente bajos, mediante el acondicionamiento previo de la saprolita con licor de lixiviado del paso de lixiviación a alta presión. No se menciona la lixiviación concurrente de limonita.

La Patente de los Estados Unidos 3,991,159 enseña el empleo de mena de saprolita para neutralizar el ácido resultante de la lixiviación con ácido a alta presión de mena de limonita. La lixiviación de la fracción de saprolita se lleva a cabo a alta temperatura (150°-250°C) y presión para

47 \$
X

un desecho efectivo de hierro y aluminio, pero con extracción de níquel relativamente baja de la mena de saprolita. En otro proceso, la Patente de los Estados Unidos 4,097,575 enseña una mena de saprolita que se tuesta a 500°-750°C bajo condiciones de oxidación para aumentar su capacidad de neutralización antes de la neutralización de los licores HPAL. Este proceso se ve afectado por el alto costo de capital necesario para las plantas de torrefacción.

Aunque los métodos HPAL del arte previo obtienen una elevada extracción de níquel y cobalto, requieren el empleo de equipo costoso y complejos materiales de construcción para resistir el uso de ácido concentrado a las altas temperaturas (200°-300°C) que se necesitan. Más aún, parte del hierro y aluminio desechados se encuentran en la forma de hidróxidos, que son difíciles de tratar. Se han propuesto algunas alternativas al proceso HPAL para recobrar níquel y cobalto a partir de mena de laterita.

Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos 4,062,924 describe un método para lixiviar menas de limonita en medios ácidos con temperaturas hasta 110°C y en la presencia de gas de sulfuro de hidrógeno para precipitar níquel y cobalto disueltos. No obstante, la mayor parte del hierro disuelto se reduce también al estado de oxidación divalente, consumiendo cantidades muy grandes del gas reductor adicional al alto consumo de ácido. La Patente de los Estados Unidos 4,065,542 enseña un método similar. En este proceso, el hierro ferroso producido por el método ya descrito se emplea para lixiviar metales valiosos a partir de nódulos de mar manganíferos. La Patente de los Estados Unidos 4,511,540 ilustra una forma de recuperar níquel y cobalto de menas con una matriz manganífera mediante lixiviación con ácido sulfúrico en la presencia de gas de bióxido de sulfuro a temperaturas por debajo del punto de ebullición de la solución líquida. Ninguno de estos procesos incluye el tratamiento de menas saprolíticas.

En el proceso de la Patente de los Estados Unidos 3,793,432, se remueve mena de limonita con ácido sulfúrico con un pH por debajo de 1.5, añadiendo simultáneamente agentes alcalinos de precipitación de hierro. El proceso se lleva a cabo a presiones atmosféricas, pero requiere tiempos de lixiviación superiores a 40 horas y, usualmente, desde 60 a 100 horas para una eficiente extracción del níquel y precipitación del hierro. En este proceso no se hace ningún uso de la saprolita. La Patente de los Estados Unidos 4,410,498 enseña un método para lixiviar mena de saprolita con ácido sulfúrico a presión atmosférica, añadiendo al mismo tiempo un agente reductor para mantener el potencial redox (reducción/oxidación) entre 400 y 600 mV. En otro proceso, descrito en la Patente de los Estados Unidos 5,571,308, se remueven níquel y cobalto de mena de saprolita mediante el contacto con un ácido mineral a temperatura ambiente o en el rango de temperatura de 60°-80°C. El modo de lixiviación puede realizarse por lixiviación de pila, cuba agitación.

Actualmente hemos encontrado un método eficiente y económico para lixiviar menas de limonita y saprolita en un proceso único a presión atmosférica, para obtener una disolución de alto porcentaje de níquel y cobalto y desechar hierro del licor de lixiviado como compuesto de jarosita al mismo tiempo. El método evita los altos costos de capital asociados con autoclaves complejos.

SUMARIO DE LA INVENCION

Es por tanto un objetivo de la presente invención proveer un método metalúrgico para disolver significativamente níquel y cobalto de menas de limonita y saprolita a temperaturas por debajo del punto de ebullición a presión atmosférica. Es otro objetivo de esta invención proporcionar un método para desechar hierro como jarosita de los licores

49

cargados de laterita. Este y otros objetivos se pondrán de manifiesto de manera más clara en la siguiente revelación y dibujos adjuntos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG. 1 muestra un diagrama esquemático de flujo para la lixiviación atmosférica de mena de limonita con un ácido mineral y un agente reductor. Posteriormente el hierro se desecha de la solución de lixiviado como jarosita insoluble, mediante la adición de iones de metal alcalino o iones de amonio y la mena de saprolita se remueve con ácido producido por la formación de jarosita.

FIG. 2 es una variación del diagrama de flujo de FIG. 1 en donde se emplea agua de mar para reducir a pasta aguada menas de limonita y saprolita antes de la lixiviación atmosférica con ácido sulfúrico. La disolución del cobalto durante la lixiviación de la limonita se intensifica con adiciones de gas de bióxido de azufre. El sodio presente en el agua de mar se convierte en la fuente principal de agente de precipitación de hierro.

FIG. 3 ilustra el efecto del potencial de oxidación sobre la disolución del cobalto y la reducción del hierro desde el estado de oxidación trivalente al de oxidación divalente durante la lixiviación atmosférica de la limonita.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención provee un proceso único para efectuar la disolución de níquel y cobalto de lateritas niquelíferas, a saber, menas de limonita y saprolita. El término limonita hace referencia a la fracción de alto hierro (por lo menos 25% en peso Fe) y bajo magnesio con (0.5 a 6% en peso Mg) contenida en menas de laterita niquelífera. Análogamente,

50/ 32
X

el término saprolita denota la fracción de bajo hierro (5-20% en peso Fe) y alto magnesio (por lo menos 8% en peso Mg) contenida en menas de laterita niquelífera. Debe enfatizarse que estos rangos de composición no son en ninguna forma limitantes, sino que representan rangos empleados más ventajosamente en este proceso.

Refiriéndonos ahora a la FIG. 1, primero se separan o clasifican 10 las menas de limonita y saprolita. Por ejemplo, las menas pueden clasificarse mediante reducción a pasta aguada y cribado, o extraerse selectivamente para finalizar con dos composiciones distintas de mena (limonita y saprolita) como ya se describió. La mena de limonita se reduce primero a pasta aguada con agua a una concentración de sólidos entre alrededor de 5 y alrededor de 35% en peso y, más ventajosamente, a un contenido de sólidos de cerca de 25% en peso y luego se pone en contacto con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 20 a una temperatura por debajo del punto de ebullición de la pasta aguada a presión atmosférica, mientras se mantiene el potencial redox (reducción/oxidación) por debajo de 1000 mV versus un electrodo de hidrógeno patrón ("SHE") y, más ventajosamente, por encima de 900 mV mediante la adición de un agente reductor para aumentar la disolución del cobalto.

La pasta aguada se agita (por ejemplo, revolviendo) durante un período de tiempo a la temperatura especificada para efectuar significativamente la disolución del níquel, el cobalto y el hierro de la mena. Al final del primer período de lixiviación, se introduce un agente de precipitación en la pasta aguada 30 para precipitar todo el hierro. El agente de precipitación se selecciona del grupo conformado por iones de metal alcalino (Na o K), iones de amonio y mezclas de los mismos. El hierro se precipita como jarosita. La cantidad de agente de precipitación es, como mínimo, la cantidad estequiométrica necesaria para precipitar todo el hierro. Opcionalmente, puede reciclarse una porción de la

51 .53
π X

jarosita precipitada agregándola con el agente de precipitación del hierro para actuar como semilla.

La pasta aguada se mantiene a una temperatura por encima de 90°C y, preferencialmente, en el punto de ebullición para promover la precipitación del hierro en forma de jarosita, mediante lo cual el ácido resultante se neutraliza con adiciones de mena de saprolita para mantener la concentración de ácido libre en el rango entre 5 y 15 g/l y disolver el magnesio y el níquel de la mena de saprolita. La reacción de precipitación de la jarosita puede describirse como sigue:



en donde M es Na, Li, K ó NH₄. La pasta aguada puede tratarse entonces de acuerdo con métodos convencionales 50 para recuperar el níquel y el cobalto de la solución agotada de hierro.

FIG. 2 muestra otra incorporación de la presente invención. En esta incorporación, la limonita se reduce a pasta aguada en agua de mar en la fase de separación de la mena o luego de la extracción selectiva 10 con una densidad de sólidos de 20% en peso. El lodo de limonita se lixivia 20 a presión atmosférica con una cantidad de ácido sulfúrico para disolver la mayor parte de todo el hierro, níquel, cobalto y magnesio presentes en la mena. Gas de bióxido de azufre como agente reductor se inyecta en la pasta aguada durante el curso de la lixiviación de la limonita para mantener el potencial de redox (reducción/oxidación) por debajo de 1000 mV y, más ventajosamente, por encima de 900 mV para intensificar la disolución del cobalto minimizando simultáneamente la reducción de hierro férrico en hierro ferroso. El contenido de sodio en el agua de mar se convierte en la principal fuente de agente de precipitación del hierro, requiriéndose únicamente una pequeña cantidad de agente adicional de precipitación en la precipitación simultánea posterior de la fase 30 de lixiviación de la jarosita y la saprolita. La precipitación de la jarosita se promueve manteniendo la temperatura en el punto de ebullición, o cerca



de él, de la pasta aguada y reciclando los cristales de jarosita producidos previamente en el mismo modo para actuar como una superficie de semilla. La pasta aguada puede tratarse entonces de acuerdo con métodos convencionales 50 para recuperar el níquel y el cobalto.

Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan, la presente invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso. En todos los experimentos se empleó el mismo aparato, el cual constaba de un reactor de vidrio equipado con deflectores, motor agitador con regulador de velocidad e impulsor marino, camisa calefactora y termostato, termómetro y condensador. Se recogieron muestras con una jeringa de 10 cm³ según necesidades y el líquido se tituló luego de filtrarlo para determinar la concentración de ácido libre. Las muestras sólidas se devolvieron por lo general al reactor. En la mayoría de los casos, se dispensó gas de bióxido de azufre de un cilindro vía una válvula solenoide y una frita de vidrio dentro del reactor. El potencial redox (reducción/oxidación) en la solución se midió con una sonda de platino versus un electrodo de referencia Ag/AgCl, pero todos los valores reportados son versus el electrodo de hidrógeno patrón.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la lixiviación atmosférica de la mena de limonita con ácido sulfúrico a presión atmosférica. Una mezcla de mena de limonita, que tiene la composición indicada en la Tabla 1, se redujo a pasta acuosa con 15% en peso de sólidos en agua deionizada y se lixivió con ácido sulfúrico entre 90° y 95°C, mientras se agitaba a 800 rpm. Al comienzo de la lixiviación, se registró el potencial redox (reducción/oxidación) de la solución y se empleó gas de bióxido de azufre para controlar el potencial en el valor especificado.

Tabla 1 – Composición Química de la Muestra de Mena de Limonita (% en Peso).

53 85


Ni	Fe	Mg	Co	Al	Cr	Si	Mn	Zn
1.85	35.23	4.1	0.096	3.40	1.52	6.67	0.73	0.05

Tabla 2 – Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Mena de Limonita.

ID Ensayo	Tiempo de Lixiviación (horas)	Eh (mV)	Peso (g) Mena Inicial	Pérdida en Peso (%)	Composición del Residuo (%)					Disolución (%)	
					Ni	Fe	Mg	Co	Mn	Ni	Co
1	3	1100*	100	66.2	0.94	18.40	3.40	0.176	1.26	83	37
2	3	900	292	68.5	0.43	13.5	4.48	0.02	0.04	92	93

* No se empleó bióxido de azufre.

Estos resultados muestran que la mena de limonita se lixivía efectivamente con ácido sulfúrico cerca del punto de ebullición de la solución a presión atmosférica. La diferencia en la disolución final de níquel entre el ensayo 1 y el ensayo 2 obedece a la cantidad más pequeña de ácido añadido en el ensayo 1 (1.05 g ácido/g mena) relativa al ensayo 2 (1.15 g ácido/g mena). Estos datos también ilustran el efecto del bióxido de azufre para mantener el potencial redox (reducción/oxidación) por debajo de 1000 mV en la disolución de cobalto. En el ensayo 1, el potencial redox (reducción/oxidación) fue el medido en la solución sin adición de gas de bióxido de azufre y la disolución final de cobalto fue del orden del 37%. En el ensayo 2, el potencial redox (reducción/oxidación) se controló en alrededor de 900 mV con adiciones de bióxido de azufre, que resultaron en una disolución de cobalto mejor que el 90%. Números de disolución de manganeso muy similares pueden calcularse a partir de los datos en este ejemplo de acuerdo con la noción de que el cobalto se asocia principalmente con minerales (asbolita) de

20
X

manganeso (IV). La reducción de Mn(IV) a Mn(II) es necesaria para disolver la asbolita en forma eficiente.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la lixiviación de mena de limonita seguida por precipitación simultánea de jarosita y lixiviación de saprolita, todas bajo condiciones de presión atmosférica. Mena de limonita (286 g) se mezcló primero con agua de mar sintética que contenía 24.5 g/l NaCl y 4.7 g/l $MgCl_2$ para formar una pasta aguada con 20% en peso de sólidos. La pasta aguada se lixivió posteriormente con ácido sulfúrico (cociente ácido/mena de 1.2) durante 3 horas a 95°C, agitando al mismo tiempo a 800 rpm. No se agregó gas de bióxido de azufre en este ensayo y el potencial redox (reducción/oxidación) medido fue del alrededor de 1200 mV. Al final de la lixiviación de la limonita, cuando la concentración de ácido sulfúrico libre era del orden de 10 g/l, se añadieron a la pasta aguada 40 g de sólidos que contenían jarosita (empleada como semilla) y 37 g de sulfato de sodio anhidro (agente de precipitación de sodio de relleno). Los sólidos que contenían jarosita se obtuvieron previamente en un ensayo similar y los conformaban cristales de natro-jarosita, así como residuos de lixiviado de limonita y saprolita. La concentración de ácido sulfúrico libre en solución se controló entre 5 y 15 g/l con adiciones manuales de mena de saprolita seca. La composición química media de la mena de limonita, mena de saprolita y semilla de jarosita empleada en este ensayo se indican en la Tabla 3. Las adiciones de saprolita continuaron hasta que la concentración de ácido libre en solución se situó en alrededor de 5 g/l para un total de 235 g.

Tabla 3 – Composición Química de la Limonita, Saprolita y el Residuo con Contenido de Jarosita que se empleó como Semilla (% en Peso).

11

Muestra	Ni	Fe	Mg	Co	Al	Cr	Si	Mn	Zn
Limonita	1.85	35.70	4.00	0.091	3.32	1.53	6.55	0.748	0.053
Saprolita	2.01	8.29	16.30	0.025	1.03	0.483	20.5	0.181	0.01
Semilla	0.47	23.5	2.25	0.044	1.47	1.08	10.7	0.322	0.02

Tabla 4 – Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Limonita Seguida por Precipitación Simultánea de Jarosita y Lixiviación de Saprolita.

Composición del Residuo Final (% en Peso)					Solución Cargada (g/l)			
Peso (g)	Ni	Fe	Mg	Co		Ni	Fe	Na
600	0.33	19.6	2.5	0.025				
	Disolución Total del Metal (% en Peso)				Después del Lixiviado de Limonita	4.2	82.3	19.7
	Ni	Fe	Mg	Co	Al Final del ensayo	6.7	0.25	7.3
	80	0.2	70	55				

Los resultados de este ensayo, dados en la Tabla 4, muestran que alrededor de 82 g/l de hierro estaban presentes en la solución al final de la lixiviación de la limonita, confirmando que la mena de limonita se lixivió eficientemente. Las concentraciones de hierro y de sodio decrecieron a alrededor de 0.25 y 7.3 g/l, respectivamente, al final del ensayo debido a la precipitación de natro-jarosita. El ácido liberado por la hidrólisis de hierro se empleó para disolver magnesio y níquel de mena de saprolita. En consecuencia, la disolución total de níquel y cobalto de las dos menas de limonita y saprolita al final del ensayo fue de 80 y 55%, respectivamente. La cantidad de sodio utilizada en el ensayo para precipitación de la jarosita correspondió a aproximadamente una razón

56 12
12

molar de 0.6 ó levemente menos que dos veces la cantidad estequiométrica de sodio necesaria para una completa precipitación del hierro. Difracción de rayos X realizada sobre el residuo final confirmó la presencia de natro-jarosita. El tiempo total para la formación de jarosita en este ensayo fue del orden de 15 horas.

Ejemplo 3

Mena de limonita (284 g) se mezcló primero con agua de mar sintética que contenía 24.5 g/l NaCl y 4.7 g/l $MgCl_2$ para formar una pasta aguada con 20% en peso de sólidos. La pasta aguada se lixivió posteriormente con ácido sulfúrico (cociente ácido/mena de 1.2) durante 3 horas a 95°C, agitando al mismo tiempo a 800 rpm. El potencial redox (reducción/oxidación) en la solución se controló entre 900 y 830 mV con adiciones de gas de bióxido de azufre. Al final de la lixiviación de la limonita, cuando la concentración de ácido sulfúrico libre era del orden de 10 g/l, se añadieron a la pasta aguada 40 g de sólidos que contenían jarosita (empleados como semilla) y 5 g de cloruro de sodio (agente de precipitación de sodio de relleno). Los sólidos que contenían jarosita se obtuvieron previamente en un ensayo similar y los conformaban cristales de natro-jarosita, así como residuos de lixiviado de limonita y saprolita. La concentración de ácido sulfúrico libre en solución se controló entre 5 y 15 g/l con adiciones manuales de mena de saprolita seca. La composición química media de la mena de limonita, mena de saprolita y semilla de jarosita empleada en este ensayo se indican en la Tabla 3. Las adiciones de saprolita continuaron hasta que la concentración de ácido libre en solución se situó en alrededor de 5 g/l para un total de 236 g.

Tabla 5 -- Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Limonita Seguida por Precipitación Simultánea de Jarosita y Lixiviación de Saprolita.

57 84
13 2

Composición del Residuo Final (% en Peso)					Solución Cargada (g/l)				
Peso (g)	Ni	Fe	Mg	Co		Ni	Fe	Fe ⁺²	Na
545	0.32	20.7	2.7	0.005					
	Disolución Total del Metal (% en Peso)				Después del Lixiviado de Limonita	4.1	82.3	-	11.4
	Ni	Fe	Mg	Co	Al Final del ensayo	6.5	3.8	3.3	0.06
	83	1.7	71	90					

Estos resultados (ver Tabla 5) muestran que el hierro producido durante la lixiviación atmosférica de la mena de limonita se hidrolizó en la segunda parte del ensayo, mediante lo cual el ácido producido de la hidrólisis se utilizó para disolver níquel y magnesio de mena de saprolita. La disolución total de níquel y cobalto de las dos menas de limonita y saprolita fue del orden de 83 y 90%, respectivamente, con la elevada disolución de cobalto en este ensayo debida a la adición de gas de bióxido de azufre durante la lixiviación de la limonita. Las concentraciones de hierro y sodio disminuyeron a alrededor de 3.8 y 0.06 g/l, respectivamente, al final del ensayo debido a la precipitación de natro-jarosita. El hierro obtenido luego de la lixiviación atmosférica de la mena de limonita se precipitó en este ensayo con aproximadamente la cantidad estequiométrica del sodio necesaria para completar la precipitación del hierro. La única fuente de sodio en el ensayo fue sal de cloruro de sodio y el tiempo total para la precipitación de la jarosita fue de 18 horas. Si bien una concentración relativamente alta de hierro permaneció en la solución al final del ensayo, la mayor parte de este hierro existía en el estado divalente, que no puede precipitarse como jarosita.

Ejemplo 4

Mena de limonita (281 g) se mezcló primero con agua deionizada para formar una pasta aguada con 20% en peso de sólidos. La pasta aguada se lixivió posteriormente con ácido sulfúrico (cociente ácido/mena de 1.2) durante 3 horas a 95°C, agitando al mismo tiempo a 800 rpm. El potencial redox (reducción/oxidación) en la solución se controló a 900 mV con adiciones de gas de bióxido de azufre. Al final de la lixiviación de la limonita, cuando la concentración de ácido sulfúrico libre era del orden de 10 g/l, se añadieron a la pasta aguada 40 g de sólidos que contenían jarosita (empleada como semilla) y 44 g de agente de precipitación de sulfato de sodio. Los sólidos que contenían jarosita se obtuvieron previamente en un ensayo similar y los conformaban cristales de natro-jarosita, así como residuos de lixiviación de limonita y saprolita. La concentración de ácido sulfúrico libre en solución se controló entre 5 y 15 g/l con adiciones manuales de mena de saprolita seca. La composición química media de la mena de limonita, mena de saprolita y semilla de jarosita empleada en este ensayo se indica en la Tabla 3. Las adiciones de saprolita continuaron hasta que la concentración de ácido libre en solución se situó en alrededor de 5 g/l para un total de 236 g.

Tabla 6 – Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Limonita Seguida por Precipitación Simultánea de Jarosita y Lixiviación de Saprolita.

Composición del Residuo Final (% en Peso)					Solución Cargada (g/l)				
Peso (g)	Ni	Fe	Mg	Co					
601	0.29	20.2	2.4	0.007		Ni	Fe	Fe ⁺²	Na

sq 6t
✓ 2

Disolución Total del Metal (% en Peso)					Después del Lixiviado de Limonita	4.0	79	-	12.1
Ni	Fe	Mg	Co		Al Final del ensayo	6.5	1.43	1.22	3.2
82	1.2	70	89						

Los resultados de este ensayo muestran que el proceso es igualmente efectivo en agua deionizada fresca y que la precipitación de la jarosita puede llevarse a cabo con sulfato de sodio como la única fuente de sodio. Las concentraciones de hierro y sodio disminuyeron a alrededor de 1.43 y 3.2 g/l, respectivamente, al final del ensayo debido a la precipitación de la natro-jarosita. El hierro obtenido después de la lixiviación atmosférica de la mena de limonita se precipitó en este ensayo con sólo un poco más que la cantidad estequiométrica de sodio necesaria para una completa precipitación del hierro. El tiempo total para la precipitación de jarosita fue de 17 horas. La disolución final de níquel y cobalto a partir de la mena de limonita y saprolita fue de 82 y 89% respectivamente. La razón de la elevada disolución de cobalto fue la adición de gas de bióxido de sulfuro durante la lixiviación de la limonita. La mayor parte del hierro remanente en la solución al final del ensayo se dio en el estado de oxidación divalente.

Ejemplo 5

Lotes de mena de limonita (280 g) se lixiviaron con suficiente ácido sulfúrico a 90°C y 800 rpm para disolver todo el hierro, magnesio y níquel contenido en la mena. La composición de la mena de alimentación se indica en la Tabla 1. La pasta aguada se lixivió durante 3 horas y el potencial redox (reducción/oxidación) en la solución se monitoreó y ajustó a diferentes valores con adición de gas de bióxido de

60 62
16
K

azufre. Al final del tiempo de lixiviación, los residuos sólidos se analizaron químicamente para determinar su respectiva composición.

La extracción porcentual de cobalto, como se calculó de la composición química de los residuos de sólidos, se graficó como una función del potencial redox (reducción/oxidación) medio en los ensayos. La magnitud de la disolución del cobalto de la mena de limonita se incrementó marcadamente cuando el potencial redox (reducción/oxidación) disminuyó por debajo de 1000 mV, como se muestra en Figura 3. La extracción porcentual de cobalto (Co ext) no aumentó significativamente más por debajo de 1000 mV. Se tomaron muestras líquidas durante los experimentos cuando ocurrieron variaciones en el potencial redox (reducción/oxidación) y la concentración de hierro ferroso en estas muestras se indica también como una función del potencial en Figura 3. Como puede observarse por el gráfico, el hierro disuelto en la solución empezó a reducirse por el gas de bióxido de azufre por debajo de alrededor de 900 mV. Por consiguiente, se prefiere mantener el potencial redox (reducción/oxidación) durante la lixiviación de la limonita entre alrededor de 900 y alrededor de 1000 mV para maximizar la disolución del cobalto, sin reducir el hierro al estado de oxidación divalente, lo cual consume gas de bióxido de azufre en forma innecesaria y evita la precipitación del hierro como jarosita en el paso posterior.

Aunque se han descrito las que actualmente se cree que son incorporaciones preferidas de la invención, aquellas personas con habilidades en el arte se darán cuenta de que se pueden hacer cambios y modificaciones a las mismas sin apartarse del espíritu de la invención. Es la intención reivindicar todos aquellos cambios y modificaciones que caen dentro de la verdadera órbita de la invención.

17
20

Lo que se reivindica es:

1. Un proceso hidrometalúrgico para extraer níquel y cobalto de una mena de laterita que incluye por lo menos una mena de limonita y saprolita, proceso que comprende
 - a. producir una pasta aguada de mena de limonita que contiene menos de 6% en peso de Mg con densidades de sólidos entre 5 y 35% en peso;
 - b. lixiviar la pasta aguada a una temperatura por debajo del punto de ebullición y a presión atmosférica mezclando con ácido sulfúrico para formar una solución de lixiviado, en donde el hierro y el níquel se disuelven en solución y se consume sustancialmente todo el ácido sulfúrico,
 - c. agregar un agente de precipitación de hierro seleccionado del grupo conformado por iones de sodio, potasio, amonio, y mezclas de los mismos;
 - d. mantener la temperatura entre 85°C y el punto de ebullición de la pasta aguada y mantener la concentración de ácido libre entre 5 y 15 g/l, en donde la concentración final de hierro en solución es menor que 3 g/l, de manera que el hierro se precipite en forma de compuesto de jarosita; y
 - e. agregar mena de saprolita en la forma de una pasta aguada para formar una solución cargada, en donde el magnesio y el níquel se disuelven de la mena de saprolita.
2. El proceso de la reivindicación 1 en donde la densidad de sólidos de la pasta aguada de mena de limonita es de 25% en peso de sólidos.
3. El proceso de la reivindicación 1 en donde el pH final de la solución de lixiviado está entre 1.0 y 1.8.

4. El proceso de la reivindicación 1 en donde la concentración final del hierro en solución es menor que 0.5 g/l.
5. El proceso de la reivindicación 1 en donde las menas de limonita y saprolita se convierten en pasta aguada en agua de mar.
6. El proceso de la reivindicación 5 en donde el agua de mar es la fuente principal de agentes de precipitación de hierro.
7. El proceso de la reivindicación 1 en donde el potencial redox (reducción/oxidación) en la solución durante el paso de lixiviado de la limonita se mantiene por debajo de 1000 mV versus un electrodo de hidrógeno patrón (SHE).
8. El proceso de la reivindicación 7 en donde el potencial redox (reducción/oxidación) se controla agregando un agente reductor en donde se intensifica la disolución del cobalto.
9. El proceso de la reivindicación 5 en donde el potencial redox (reducción/oxidación) en solución durante el lixiviado de limonita se mantiene por debajo de 1000 mV versus un electrodo de hidrógeno patrón (SHE).
10. El proceso de la reivindicación 9 en donde el potencial redox (reducción/oxidación) se controla agregando un agente reductor en donde se intensifica la disolución del cobalto.
11. El proceso de la reivindicación 8 en donde se emplea gas de bióxido de azufre como el agente reductor.

12. El proceso de la reivindicación 10 en donde se emplea gas de bióxido de azufre como el agente reductor.

13. El proceso de la reivindicación 1 en donde el potencial redox (reducción/oxidación) en la solución se mantiene entre 1000 y 900 mV versus SHE, en donde se evita sustancialmente la reducción de óxido férrico.

14. El proceso de la reivindicación 1 en donde una porción de los compuestos de jarosita se remueve y agregan posteriormente al agente añadido de precipitación del hierro para servir como una superficie de siembra para intensificar la precipitación del hierro como jarosita.

15. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además someter el lodo de lixiviado a separación sólido-líquido.

16. El proceso de la reivindicación 15 en donde la separación sólido-líquido se lleva a cabo por un proceso seleccionado del grupo conformado por decantación de contracorriente, filtración o una combinación de las mismas.

17. El proceso de la reivindicación 16 que comprende separar níquel y cobalto de la solución cargada.

18. El proceso de la reivindicación 17 en donde la separación se realiza mediante un proceso seleccionado del grupo conformado por precipitación de sulfuro con gas de sulfuro de hidrógeno, extracción con solventes, intercambio de iones, o una combinación de los mismos.

19. El proceso de la reivindicación 18 en donde el intercambio de iones comprende un proceso de separación resina-en-pasta aguada.

64 ss
20
2

EXTRACTO

Se provee un proceso para lixiviar menas de laterita niquelífera por medio de métodos hidrometalúrgicos a temperaturas por debajo del punto de ebullición de la pasta aguada y a presión atmosférica, de las cuales se obtienen elevadas extracciones totales de níquel y cobalto. La fracción de alto hierro de la laterita, denominada limonita, se pone primero en contacto con un ácido mineral concentrado para disolver parcial o completamente el hierro y el níquel en la solución. Durante este proceso, se utiliza un agente reductor para mantener el potencial redox (reducción/oxidación) en la solución por debajo de 1000 mV para intensificar la disolución del cobalto y, más ventajosamente, entre 1000 y 900 mV para evitar la reducción de hierro férrico. Un mezclado adicional del lodo de lixiviado en la presencia de sodio, potasio o amonio permitirá la formación de jarosita de hierro a temperatura ambiente. El ácido resultante de la hidrólisis del hierro se neutraliza con la fracción de bajo hierro de la mena de laterita (saprolita) disolviendo níquel en la solución. El lodo resultante puede tratarse entonces para recuperar níquel y cobalto de la solución.

87466 68
65 X

PA 324600



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

November 17, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 09/432,536

FILING DATE: November 03, 1999



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

N. Williams
N. WILLIAMS

Certifying Officer

66/03/99



Postage Mail[®] mailing label number **EH427893828US**
 Date of Deposit **November 3, 1999**

66 A 2 3

Case No. **937M15**

PATENT APPLICATION TRANSMITTAL LETTER

To the Assistant Commissioner for Patents:

Transmitted herewith for filing is the patent application of: **J. Carlos Arroya and David A. Naudorf** for: **ATMOSPHERIC LEACH PROCESS FOR THE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LIMONITE AND SAPROLITE ORES**

Enclosed are:

- ☒ 2 sheet(s) of drawings, 22 pages of application (including title page).
- ☐ Declaration.
- ☐ Power of Attorney.
- ☐ Verified statement to establish small entity status under 37 CFR §§ 1.8 and 1.27.
- ☐ Assignment transmittal letter and Assignment of the invention to : _____
- ☐ _____



Claims as Filed	Col. 1	Col. 2
For	No. Filed	No. Extra
Basic Fee		
Total Claims	10	
Indep. Claims	1	
Multiple Dependent Claims Present		

If the difference in col. 1 is less than zero, enter "0" in col. 2.

Small Entity	
Rate	Fee
	\$ 350
x\$8=	\$
x\$39=	\$
+ \$130=	\$
Total	\$

Other Than Small Entity	
Rate	Fee
	\$ 750
x\$18=	\$
x\$78=	\$
+ \$250=	\$
Total	\$750

- ☐ Please charge my Deposit Account No. 23-1925 in the amount of \$: _____. A duplicate copy of this sheet is enclosed.
- ☐ A check in the amount of \$: _____ to cover the filing fee is enclosed.
- ☒ The Assistant Commissioner is hereby authorized to charge payment of the following fees associated with this communication or credit any overpayment to Deposit Account No. 23-1925. A duplicate copy of this sheet is enclosed.
 - ☒ Any additional filing fees required under 37 CFR § 1.16.
 - ☒ Any patent application processing fees under 37 CFR §1.17.
- ☐ The Assistant Commissioner is hereby authorized to charge payment of the following fees during the pendency of this application or credit any overpayment to Deposit Account No. 23-1925. A duplicate copy of this sheet is enclosed.
 - ☐ Any filing fees under 37 CFR § 1.16 for presentation of extra claims.
 - ☐ Any patent application processing fees under 37 CFR § 1.17.
 - ☐ The issue fee set in 37 CFR § 1.16 at or before mailing of the Notice of Allowance pursuant to 37 CFR § 1.311(b).

November 3, 1999
 Date

G. Peter Nichols
 G. Peter Nichols
 BRINKS HOFER GILSON & LIONE
 Registration No. 34,401

"Express Mail" mailing label number EH427883828US
Date of Deposit November 3, 1999.

67 70
M
PATENT
Our Case No. 9378/15

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

INVENTORS:

J. Carlos Arroyo, David A. Neudorf

TITLE:

ATMOSPHERIC LEACH PROCESS FOR THE
RECOVERY OF NICKEL AND COBALT
FROM LIMONITE AND SAPROLITE ORES

ATTORNEY:

G. Peter Nichols
BRINKS HOFER
GILSON & LIONE
P.O. BOX 10395
CHICAGO, ILLINOIS 60610

001132533.110377

68 21
X
H

ATMOSPHERIC LEACH PROCESS FOR THE RECOVERY OF NICKEL AND COBALT FROM LIMONITE AND SAPROLITE ORES

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to a hydrometallurgical process to recover nickel and cobalt from nickeliferous laterite ores and, in particular, to the atmospheric leaching of both limonite and saprolite ores with a mineral acid to dissolve nickel and cobalt wherein iron is rejected as jarosite.

The known reserves of nickel and cobalt in nickeliferous oxide ores, e.g., those referred to as laterites comprising limonite and saprolite ore, are far greater than the corresponding reserves in sulfide ores. An important disadvantage when processing laterite ores, however, is the inability to beneficiate these ores by conventional techniques.

A number of new hydrometallurgical processes are being developed for the extraction of nickel and cobalt from nickeliferous laterite ores. Many of these processes require the dissolution of the metal values with sulfuric acid at high temperature (245°-270° C) and pressure (525-785 psig), followed by solid-liquid separation and neutralization of residual free acid present at ambient pressure. This is the basic "Moa Bay Process", as described by J.R. Boldt and P.E. Queneau in "The Winning of Nickel", Methuen, London, 1967. In this process, the nickeliferous ore is first made into a pulp having a solids content of about 40% before leaching at high temperature and pressure. During pressure leaching most metals dissolve and iron and aluminum are rejected by hydrolysis to hematite and alunite, respectively. After leaching, the pulp is cooled and washed by counter current decantation and the solids are directed to tailing treatment.

CONFIDENTIAL

Excess acid is neutralized and the remaining iron and aluminum are precipitated as hydroxides with the addition of coral mud. Nickel and cobalt are subsequently recovered via sulfide precipitation.

Several variations of the high-pressure acid leach (HPAL) method have been devised with the aim of improving the process and economical aspects. For example, U.S. Patent 4,044,096 provides guidelines to optimize the high-pressure acid leaching of nickeliferous lateritic ores through a combination of operational steps to improve the economics and efficiency of leaching. The steps include scalping laterite ore to remove the coarse (high magnesium) fraction and thus lower the acid consumption.

The HPAL process is most amenable for high iron ores containing 40 wt% iron or higher. Lateritic ores with an iron content less than 40 wt % contain in general a higher amount of acid consuming magnesium and are therefore not economically suitable for direct high pressure leaching. U.S. Patent 3,804,613 teaches a method of high-pressure acid leaching of saprolite ore at relatively low acid/ore ratios by preconditioning the saprolite with leach liquor from the high-pressure leach step. No mention is made of concurrent limonite leaching.

U.S. Patent 3,991,159 teaches the use of saprolite ore to neutralize acid resulting from the high-pressure acid leach of limonite ore. Leaching of the saprolite fraction is carried out at high temperature (150° -250° C) and pressure for effective iron and aluminum rejection, but with relatively low nickel extraction from the saprolite ore. In another process, U.S. Patent 4,097,575 teaches saprolite ore roasting at 500°-750° C under oxidizing conditions to increase its neutralization capacity before neutralization

CONFIDENTIAL - 110300

69 72
H

of HPAL liquors. This process suffers from the high capital cost needed for roasting facilities.

While the prior art HPAL methods obtain a high extraction of nickel and cobalt, they require the use of expensive equipment and sophisticated materials of construction to withstand the use of concentrated acid at the high temperatures needed (200°-300° C). Furthermore, part of the rejected iron and aluminum are in the form of hydroxides, which are difficult to deal with. Several alternatives to the HPAL process to recover nickel and cobalt from laterite ore have been proposed.

For example, U.S. Patent 4,062,824 describes a method for leaching limonite ores in acidic media at temperatures up to 110° C. and in the presence of hydrogen sulfide gas to precipitate dissolved nickel and cobalt. Most dissolved iron is also reduced to the divalent oxidation state however, consuming very high amounts of the reducing gas in addition to high acid consumption. U.S. Patent 4,065,542 teaches a similar method. In this process, ferrous iron produced by the method described above is used to leach metal values from manganiferous sea nodules. U.S. Patent 4,511,540 illustrates a way to recover nickel and cobalt from ores with a manganiferous matrix by leaching with sulfuric acid in the presence of sulfur dioxide gas at temperatures below the boiling point of the liquid solution. None of these processes includes the treatment of saprolitic ores.

In the process of U.S. Patent 3,793,432, limonite ore is leached with sulfuric acid at a pH below 1.5, while simultaneously adding alkaline iron-precipitating agents. The process is carried out at atmospheric pressures, but requires leaching times in excess

00133533-110300

70 73
R

of 40 hours and usually from 60 to 100 hours for efficient nickel extraction and iron precipitation. No use of saprolite is made in this process. U.S. Patent 4,410,498 teaches a method to leach saprolite ore with sulfuric acid at atmospheric pressure, while adding a reducing agent to maintain the redox potential between 400 and 600 mV. In another process, described in U.S. Patent 5,571,308, nickel and cobalt are leached from saprolite ore by contact with a mineral acid at room temperature or in the temperature range of 60° -80° C. The leaching mode can be conducted by heap, vat, or agitation leaching.

We have now found an efficient and economical method to leach both limonite and saprolite ores in a single process at atmospheric pressure, to obtain high percent dissolution of nickel and cobalt and reject iron from the leach liquor as a jarosite compound at the same time. The method avoids the high capital costs associated with sophisticated autoclaves.

SUMMARY OF THE INVENTION

It is thus an object of the present invention to provide a hydrometallurgical method to significantly dissolve nickel and cobalt from limonite and saprolite ores at temperatures below the boiling point at atmospheric pressure. It is another object of this invention to provide a method to reject iron as jarosite from the laterite pregnant liquors. These and other objects will more clearly appear from the following disclosure and appended drawings.

04132553-110375

7/1/21

72-75
2/4**BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS**

FIG. 1 shows a schematic flow sheet for the atmospheric leaching of limonite ore with a mineral acid and a reducing agent. Iron is subsequently rejected from the leach solution as insoluble jarosite by the addition of alkali metal or ammonium ions and saprolite ore is leached with acid produced by jarosite formation.

FIG. 2 is a variation of the flow sheet in FIG. 1 where seawater is used to pulp both limonite and saprolite ores prior to atmospheric leaching with sulfuric acid. Cobalt dissolution during limonite leaching is enhanced with additions of sulfur dioxide gas. Sodium present in seawater becomes the main source of iron precipitating agent.

FIG. 3 illustrates the effect of oxidation potential on cobalt dissolution and iron reduction from the trivalent to the divalent oxidation state during limonite atmospheric leaching.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention provides a single process to effect the dissolution of nickel and cobalt from both nickeliferous laterites, namely limonite and saprolite ores. The term limonite refers to the high iron (at least 25 wt.% Fe) and low magnesium (0.5 to 6 wt.% Mg) fraction contained within nickeliferous laterite ores. Similarly, the term saprolite denotes the low iron (5-20 wt.% Fe) and high magnesium (at least 8 wt.% Mg) fraction contained within nickeliferous laterite ores. It should be stressed that these composition ranges are in no way limiting, but represent ranges more advantageously used in this process.

013333-110000

73 76
3

Referring now to FIG. 1, limonite and saprolite ores are first separated or classified 10. For example, the ores may be classified by pulping and screening, or mined selectively as to end up with two distinctive ore compositions (limonite and saprolite) as described above. The limonite ore is first pulped with water to a solids concentration between about 5 and about 35 wt.% and more advantageously to a solids content around 25 wt.% and then contacted with sulfuric acid (H_2SO_4) 20 at a temperature below the boiling point of the pulp at atmospheric pressure while maintaining the redox potential below 1000 mV versus standard hydrogen electrode ("SHE") and more advantageously above 900 mV by the addition of a reducing agent to enhance cobalt dissolution.

The pulp is agitated (e.g., by stirring) for a period of time at the specified temperature to significantly effect the dissolution of nickel, cobalt and iron from the ore. At the end of the first leaching period, a precipitating agent is introduced into the pulp 30 to precipitate all of the iron. The precipitating agent is selected from the group consisting of alkali metal (Na or K), ammonium ions and mixtures thereof. The iron is precipitated as a jarosite. The amount of precipitating agent is at least the stoichiometric amount needed to precipitate all the iron. Optionally, a portion of the precipitated jarosite may be recycled by adding it with the iron precipitating agent to act as a seed.

The pulp is kept at a temperature above 90° C. and preferentially at the boiling point to promote iron precipitation as jarosite, whereby the resulting acid is neutralized with saprolite ore additions to maintain the free acid concentration in the range between

COPIES - 110000

74 97
X

5 and 15 gpl and dissolve magnesium and nickel from the saprolite ore. The jarosite precipitation reaction may be described as follows:



where M is Na, Li, K, or NH_4 . The pulp can then be treated according to conventional methods 50 to recover nickel and cobalt from the iron depleted solution.

FIG. 2 shows another embodiment of the present invention. In this embodiment, limonite is pulped in seawater at the ore separation stage or after selectively mining 10 at solids density of 20 wt. %. The limonite slurry is leached 20 at atmospheric pressure with an amount of sulfuric acid to dissolve most or all of the iron, nickel, cobalt and magnesium present in the ore. Sulfur dioxide gas as the reducing agent is injected into the pulp during the course of limonite leaching to maintain the redox potential below 1000 mV and more advantageously above 900 mV to enhance cobalt dissolution while minimizing reduction of ferric iron to ferrous iron. The sodium content in seawater becomes the main source of iron precipitating agent with only a small amount of additional precipitating agent required in the subsequent simultaneous precipitation of jarosite and saprolite leaching stage 30. Precipitation of jarosite is promoted by maintaining the temperature at or close to the boiling point of the pulp and by recycling jarosite crystals previously produced in the same way to act as a seed surface. The pulp can then be treated according to conventional methods 50 to recover the nickel and cobalt.

The following examples illustrate, but do not limit, the present invention. Unless otherwise indicated, all parts and percentages are by weight. In all the experiments the

COPIES 110333

75 78
X

same apparatus was used, which consisted of a glass reactor equipped with baffles, agitator motor with speed controller and marine impeller, heating mantle and thermostat, thermometer and condenser. Samples were withdrawn with a 10 cc. syringe as needed and the liquid titrated after filtering to determine free acid concentration. Solid samples were usually returned to the reactor. In most cases, sulfur dioxide gas was dispensed from a cylinder via a solenoid valve and a glass frit inside the reactor. The redox potential in solution was measured with a platinum probe vs. Ag/AgCl reference electrode, but all values reported are vs. the standard hydrogen electrode.

Example 1

This example illustrates the atmospheric leaching of limonite ore with sulfuric acid at atmospheric pressure. A sample of limonite ore, having the composition shown in Table 1, was pulped at 15 wt. % solids in deionized water and leached with sulfuric acid between 90° and 95° C, while stirring at 800 rpm. At the start of leaching, the redox potential of the solution was recorded and sulfur dioxide gas was used to control the potential at the specified value.

Table 1 – Chemical composition of limonite ore sample (wt. %).

Ni	Fe	Mg	Co	Al	Cr	Si	Mn	Zn
1.85	35.23	4.1	0.096	3.40	1.52	6.67	0.73	0.05

00132536-140375

Table 2 – Results from the atmospheric leaching of limonite ore.

Test ID	Leach Time (hrs)	Eh (mV)	Initial Ore wt (g)	Wt loss (%)	Residue composition (%)					Dissolution (%)	
					Ni	Fe	Mg	Co	Mn	Ni	Co
1	3	1100*	100	68.2	0.94	18.40	3.40	0.176	1.26	83	37
2	3	900	282	68.5	0.43	13.5	4.48	0.02	0.04	92	93

* No sulfur dioxide used.

These results show that limonite ore is effectively leached with sulfuric acid at close to the boiling point of the solution at atmospheric pressure. The difference in final nickel dissolution between test 1 and test 2 obeys to the smaller amount of acid added in test 1 (1.05 g acid/g ore) relative to test 2 (1.15 g acid/g ore). This data also illustrates the effect of sulfur dioxide to keep the redox potential below 1000 mV on the dissolution of cobalt. In test 1, the redox potential was that measured in solution without sulfur dioxide gas addition and the final cobalt dissolution was of the order of 37%. In test 2, the redox potential was controlled at about 900 mV with sulfur dioxide additions resulting in better than 90% cobalt dissolution. Very similar manganese dissolution numbers can be calculated from the data in this example in agreement with the notion that cobalt is mainly associated with manganese (IV) minerals (asbolite). The reduction of Mn(IV) to Mn(II) is necessary to dissolve asbolite efficiently.

Example 2

This example demonstrates the leaching of limonite ore followed by simultaneous jarosite precipitation and saprolite leaching, all under atmospheric pressure conditions. Limonite ore (286 g) was first mixed with synthetic seawater containing 24.5 gpl NaCl and 4.7 gpl $MgCl_2$ to form a 20 wt% solids pulp. The pulp was

77 M 80

subsequently leached with sulfuric acid (acid/ore ratio of 1.2) for 3 hours at 95° C, while stirring at 800 rpm. No sulfur dioxide gas was added in this test and the measured redox potential was about 1200 mV. At the end of limonite leaching, when the free sulfuric acid concentration was of the order 10 gpl, 40 g of jarosite containing solids (used as seed) and 37 g of anhydrous sodium sulfate (make-up sodium precipitating agent) were added to the pulp. The jarosite containing solids were previously obtained in a similar test and consisted of natro-jarosite crystals as well as limonite and saprolite leach residues. The free sulfuric acid concentration in solution was controlled between 5 and 15 gpl with manual additions of dry saprolite ore. The average chemical composition of limonite ore, saprolite ore and jarosite seed used in this test are shown in Table 3. Saprolite additions continued until the free acid concentration in solution remained at around 5 gpl for a total of 235 g.

Table 3- Chemical composition of limonite, saprolite and jarosite containing residue that was used as a seed (wt. %).

Sample	Ni	Fe	Mg	Co	Al	Cr	Si	Mn	Zn
Limonite	1.85	35.7 0	4.00	0.091	3.32	1.53	6.55	0.748	0.053
Saprolite	2.01	8.29	16.30	0.025	1.03	0.483	20.5	0.181	0.01
Seed	0.47	23.5	2.25	0.044	1.47	1.08	10.7	0.322	0.02

001325556-1103001

78
 78
 78

Table 4- Results from the atmospheric leaching of limonite followed by simultaneous jarosite precipitation and saprolite leaching.

Final residue composition (wt. %)					Pregnant solution (g/l)			
Weight (g)	Ni	Fe	Mg	Co		Ni	Fe	Na
800	0.33	19.6	2.5	0.025				
	Overall metal dissolution (wt. %)				After limonite leach	4.2	82.3	19.7
	Ni	Fe	Mg	Co	At end of test	6.7	0.25	7.3
	80	0.2	70	55				

The results from this test, given in Table 4, show that about 82 gpl of iron was present in solution at the end of limonite leaching, confirming that the limonite ore was efficiently leached. Iron and sodium concentrations decreased to about 0.25 and 7.3 gpl, respectively at the end of the test due to natro-jarosite precipitation. Acid released by iron hydrolysis to jarosite was used to dissolve magnesium and nickel from saprolite ore. Therefore, overall nickel and cobalt dissolution from both limonite and saprolite ore at the end of the test was 80 and 55%, respectively. The amount of sodium used in the test for jarosite precipitation corresponded to approximately a molar ratio of sodium to iron of 0.6 or slightly less than twice the stoichiometric amount of sodium needed for complete precipitation of iron. X-ray diffraction performed on the final residue confirmed the presence of natro-jarosite. The total time for jarosite formation in this test was of the order of 15 hours.

00112222-110222

79182
11/5

Example 3

Limonite ore (284 g) was first mixed with synthetic seawater containing 24.5 gpl NaCl and 4.7 gpl $MgCl_2$ to form a 20 wt% solids pulp. The pulp was subsequently leached with sulfuric acid (acid/ore ratio of 1.2) for 3 hours at 95° C, while stirring at 800 rpm. The redox potential in solution was controlled between 900 and 830 mV with additions of sulfur dioxide gas. At the end of limonite leaching, when the free sulfuric acid concentration was of the order 10 gpl, 40 g of jarosite containing solids (used as seed) and 5 g of sodium chloride (make-up sodium precipitating agent) were added to the pulp. The jarosite containing solids were previously obtained in a similar test and consisted of natro-jarosite crystals as well as limonite and saprolite leach residues. The free sulfuric acid concentration in solution was controlled between 5 and 15 gpl with manual additions of dry saprolite ore. The average chemical composition of limonite ore, saprolite ore and jarosite seed used in this test are shown in Table 3. Saprolite additions continued until the free acid concentration in solution remained at around 5 gpl for a total of 238 g.

CGCCTT 82521.6

Table 5- Results from the atmospheric leaching of limonite followed by simultaneous jarosite precipitation and saprolite leaching.

Final residue composition (wt. %)					Pregnant solution (g/l)				
Weight (g)	Ni	Fe	Mg	Co					
545	0.32	20.7	2.7	0.005		Ni	Fe	Fe ²⁺	Na
	Overall metal dissolution (wt. %)				After Limonite leach	4.1	82.3	-	11.4
	Ni	Fe	Mg	Co	At end of test	6.5	3.8	3.3	0.06
	83	1.7	71	90					

These results (see Table 5) show that iron produced during atmospheric leaching of limonite ore was hydrolyzed in the second part of the test, whereby the acid produced from hydrolysis was used to dissolve nickel and magnesium from saprolite ore. Overall nickel and cobalt dissolution from both limonite and saprolite ores was of the order of 83 and 90%, respectively, with the high cobalt dissolution in this test due to the addition of sulfur dioxide gas during limonite leaching. Iron and sodium concentrations decreased to about 3.8 and 0.06 gpl, respectively, at the end of the test due to natro-jarosite precipitation. Iron obtained after atmospheric leaching of limonite ore was precipitated in this test with about the stoichiometric amount of sodium needed for complete iron precipitation. The only source of sodium in the test was sodium chloride salt and the total time for jarosite precipitation was 18 hours. Although a relatively high total iron concentration remained in solution at the end of the test, most of this iron existed in the divalent state, which can not precipitate as jarosite.

00122523-110377

83
80
X
A

81
X
X

Example 4

Limonite ore (281 g) was first mixed with deionized water to form a 20 wt% solids pulp. The pulp was subsequently leached with sulfuric acid (acid/ore ratio of 1.2) for 3 hours at 95° C, while stirring at 800 rpm. The redox potential in solution was controlled at 900 mV with additions of sulfur dioxide gas. At the end of limonite leaching, when the free sulfuric acid concentration was of the order 10 gpl, 40 g of jarosite containing solids (used as seed) and 44 g of sodium sulfate precipitating agent were added to the pulp. The jarosite containing solids were previously obtained in a similar test and consisted of natro-jarosite crystals as well as limonite and saprolite leach residues. The free sulfuric acid concentration in solution was controlled between 5 and 15 gpl with manual additions of dry saprolite ore. The average chemical composition of limonite ore, saprolite ore and jarosite seed used in this test are shown in Table 3. Saprolite additions continued until the free acid concentration in solution remained at around 5 gpl for a total of 236 g.

Table 6- Results from the atmospheric leaching of limonite followed by simultaneous jarosite precipitation and saprolite leaching.

Final residue composition (wt. %)					Pregnant solution (g/l)				
Weight (g)	Ni	Fe	Mg	Co					
801	0.29	20.2	2.4	0.007		Ni	Fe	Fe ²⁺	Na
	Overall metal dissolution (wt. %)				After Limonite leach	4.0	79	-	12.1
	Ni	Fe	Mg	Co	At end of test	6.5	1.43	1.22	3.2
	82	1.2	70	89					

00132535-110300

82-88
A

Results from this test show that the process is equally effective in fresh deionized water and that jarosite precipitation can be carried out with sodium sulfate as the only source of sodium. Iron and sodium concentrations decreased to about 1.43 and 3.2 gpl, respectively at the end of the test due to natro-jarosite precipitation. Iron obtained after atmospheric leaching of limonite ore was precipitated in this test with only slightly more than the stoichiometric amount of sodium needed for complete iron precipitation. Total time for jarosite precipitation was 17 hours. Final nickel and cobalt dissolution from both limonite and saprolite ore was 82 and 89%, respectively. The reason for the high cobalt dissolution was the addition of sulfur dioxide gas during limonite leaching. Most remaining iron in solution at the end of the test was in the divalent oxidation state.

Example 5

Limonite ore batches (280 g) were leached with sufficient sulfuric acid at 90° C and 800 rpm to dissolve all the iron, magnesium and nickel contained within the ore. The composition of the feed ore is given in Table 1. The pulp was leached for 3 hours and the redox potential in solution was monitored and adjusted to different values with addition of sulfur dioxide gas. At the end of the leaching time, the solid residues were chemically analyzed to determine their respective composition.

The percent cobalt extraction as calculated from the chemical composition of solids residues was plotted as a function of the average redox potential in the tests. The extent of cobalt dissolution from limonite ore increased sharply when the redox potential decreased below 1000 mV, as shown in Figure 3. The percent cobalt

CONFIDENTIAL

83 85
X

extraction (Co ext) did not significantly increase further below 1000 mV. Liquid samples were withdrawn during the experiments when variations in redox potential occurred and the concentration of ferrous iron in these samples is also shown as a function of potential in Figure 3. As can be seen from the graph, dissolved iron in solution started being reduced by sulfur dioxide gas below about 900 mV. Therefore, it is preferred to maintain the redox potential during limonite leaching between about 900 and about 1000 mV to maximize cobalt dissolution without reducing iron to the divalent oxidation state, which unnecessarily consumes sulfur dioxide gas and prevents precipitation of iron as jarosite in the subsequent step.

While there have been described what are presently believed to be the preferred embodiments of the invention, those skilled in the art will realize that changes and modifications may be made thereto without departing from the spirit of the invention. It is intended to claim all such changes and modifications that fall within the true scope of the invention.

00132533-110300

What is claimed is:

1. A hydrometallurgical process to extract nickel and cobalt from a laterite ore that includes at least a limonite and a saprolite ore, the process comprises
 - a. producing a limonite ore pulp that contains less than about 6 wt % Mg at solid densities between 5 and 35 wt %;
 - b. leaching the pulp at a temperature below the boiling point and at atmospheric pressure by mixing with sulfuric acid to form a leach solution, wherein iron and nickel are dissolved in solution and substantially all the sulfuric acid is consumed;
 - c. adding an iron precipitating agent selected from the group consisting of sodium, potassium, ammonium ions, and mixtures thereof;
 - d. maintaining the temperature between about 85° C and the boiling point of the pulp and maintaining the free acid concentration between about 5 and about 15 gpl, wherein the final concentration of iron in solution is less than 3 gpl such that iron is precipitated as a jarosite compound; and,
 - e. adding saprolite ore in the form of a pulp to form a pregnant solution, wherein magnesium and nickel are dissolved from the saprolite ore.
2. The process of claim 1 wherein the solid density of the limonite ore pulp is about 25 wt% solids.
3. The process of claim 1 wherein the final pH of the leach solution is between about 1.0 and about 1.8.

001255-11070

84 87.

85
88
✓

4. The process of claim 1 wherein the final concentration of iron in solution is less than 0.5 gpl.

5. The process of claim 1, wherein the limonite and saprolite ores are pulped in seawater.

6. The process of claim 5 wherein the seawater is the primary source of iron precipitating agents.

7. The process of claim 1 wherein the redox potential in solution during the limonite leach step is maintained below 1000 mV versus standard hydrogen electrode (SHE).

8. The process of claim 7 wherein the redox potential is controlled by adding a reducing agent wherein cobalt dissolution is enhanced.

9. The process of claim 5 wherein the redox potential in solution during the limonite leach is maintained below 1000 mV versus standard hydrogen electrode (SHE).

10. The process of claim 9 wherein the redox potential is controlled by adding a reducing agent wherein cobalt dissolution is enhanced.

00132535-110377

11. The process of claim 8 wherein sulfur dioxide gas is used as the reducing agent.
12. The process of claim 10 wherein sulfur dioxide gas is used as the reducing agent.
13. The process of claim 1 in which the redox potential in solution is maintained between about 1000 and about 900 mV versus SHE wherein reduction of ferric iron is substantially avoided.
14. The process of claim 1 wherein a portion of the jarosite compounds are removed and added subsequent to the added iron precipitating agent to serve as a seeding surface to enhance precipitation of iron as jarosite.
15. The process of claim 1 further comprising subjecting the leach slurry to solid-liquid separation.
16. The process of claim 15 wherein the solid-liquid separation is conducted by a process selected from the group consisting of counter current decantation, filtration or a combination thereof.
17. The process of claim 16 further comprising separating nickel and cobalt from the pregnant solution.

98
87

18. The process of claim 17 wherein the separation is conducted by a process selected from the group consisting of sulfide precipitation with hydrogen sulfide gas, solvent extraction, ion exchange, or a combination thereof.

19. The process of claim 18 wherein the ion exchange comprises a resin-in-pulp separation process.

00132536.110300

91
188

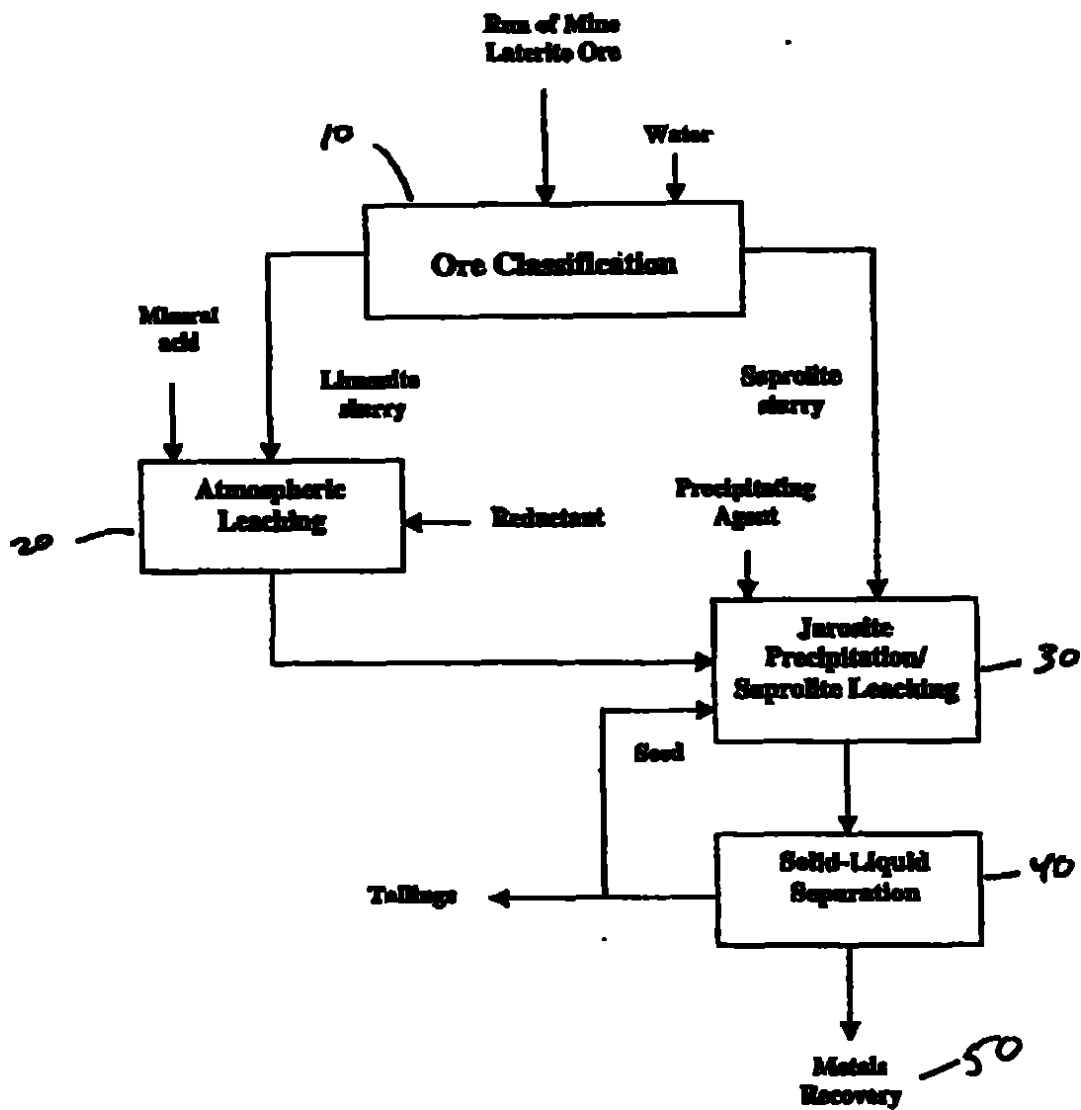
ABSTRACT

A process is provided for leaching nickeliferous laterite ores by hydrometallurgical methods at temperatures below the boiling point of the pulp and at atmospheric pressure from which high overall nickel and cobalt extractions are obtained. The high iron fraction of the laterite, referred to as limonite, is first contacted with a concentrated mineral acid to partially or completely dissolve the iron and nickel in solution. During this process, a reducing agent is used to keep the redox potential in solution below 1000 mV to enhance cobalt dissolution and more advantageously between 1000 and 900 mV to avoid reduction of ferric iron. Further mixing of the leach slurry in the presence of sodium, potassium, or ammonium will allow the formation of iron jarosite at ambient pressure. The resulting acid from iron hydrolysis is neutralized with the low iron fraction of the laterite ore (saprolite) dissolving nickel into solution. The resulting slurry can then be treated with conventional methods to recover nickel and cobalt from solution.

00132533-110300

92
59

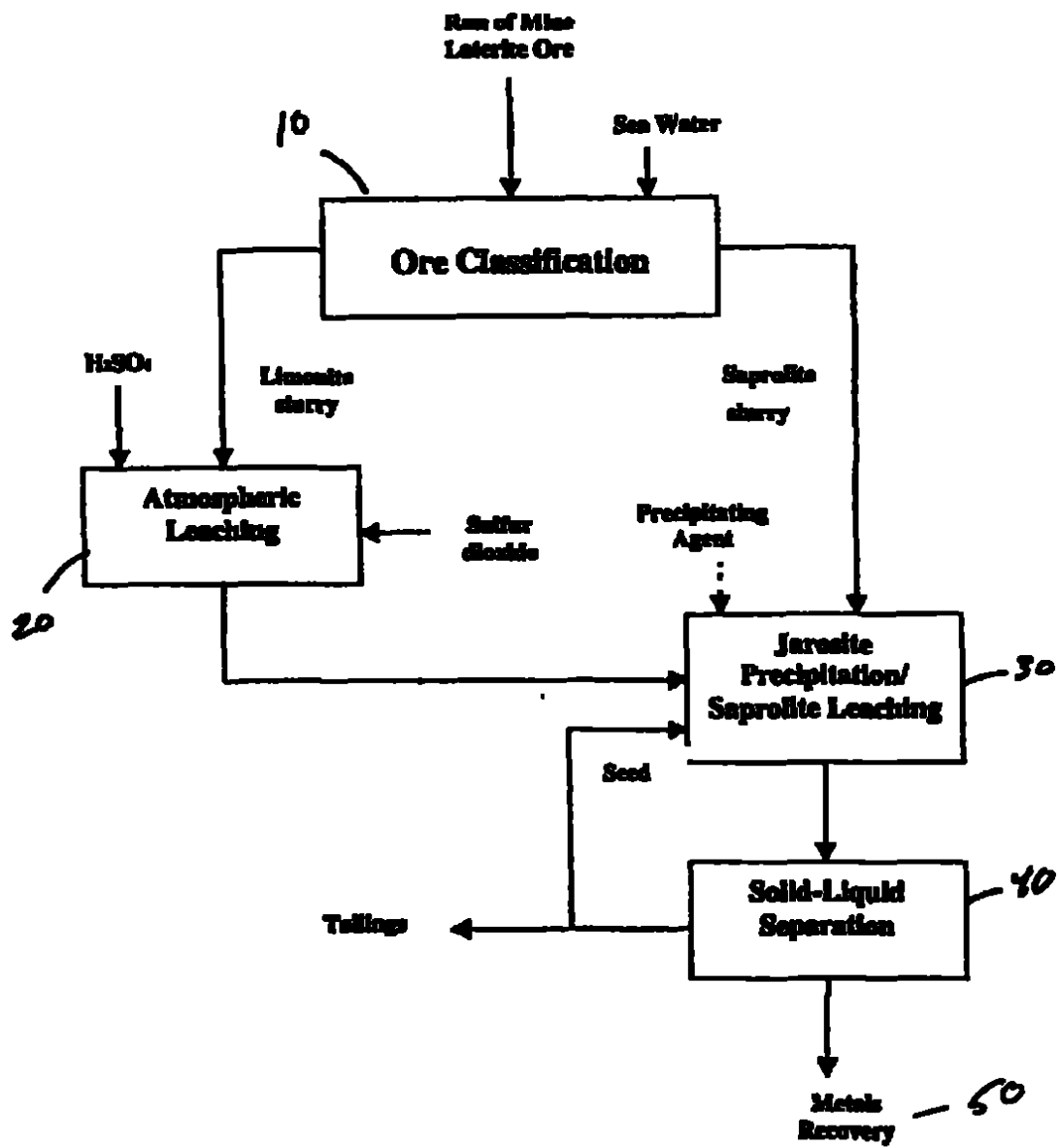
FIGURE 1



0043256-110305

90 23

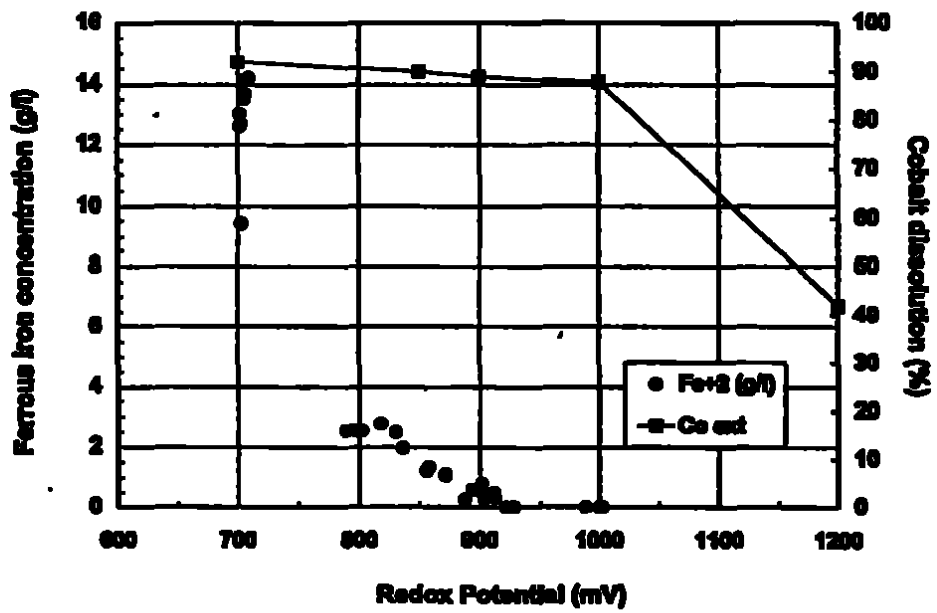
FIGURE 2



00132535-110375

91 91
h

FIGURE 3



0042536-110305

92 96
h

**TRADUCCIÓN DEL INGLÉS AL CASTELLANO de la Solicitud de
Patente de los Estados Unidos No. 09/432,536 relacionada con:**

**PROCESO DE LIXIVIACIÓN ATMOSFÉRICA PARA LA
RECUPERACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO DE MENAS DE
LIMONITA Y SAPROLITA**

**ANEXOS. La Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No.09/
432,36 arriba mencionada, Declaración y Poder, Solicitud de Patente,
Certificación del Comisionado de Patentes y Marcas de los Estados
Unidos de América.**

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

**DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE
AMÉRICA**

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

Noviembre 03, 1999

**ESTE PARA CERTIFICAR QUE ANEXO AL PRESENTE SE
ENCUENTRA UNA FIEL COPIA TOMADA DE LOS REGISTROS
DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS
UNIDOS DE AQUELLOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE
PATENTE IDENTIFICADA ABAJO LA CUAL CUMPLE LOS
REQUISITOS PARA CONCEDERLE UNA FECHA DE
PRESENTACIÓN BAJO LA NORMA 35USC 111.**

**NUMERO DE SOLICITUD: 09/432,536
FECHA DE PRESENTACION: Noviembre 03, 1999**

**Por autorización del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS**

**N. Williams (Firmado)
N. WILLIAMS
Funcionario de Certificaciones**

SELLO ADHERIDO

**PROCESO DE LIXIVIACIÓN ATMOSFÉRICA PARA LA
RECUPERACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO DE MENAS DE
LIMONITA Y SAPROLITA**

93 97
2 7
h

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un proceso hidrometalúrgico para recuperar níquel y cobalto de menas de laterita niquelífera y, en particular, con la lixiviación atmosférica de menas de limonita y saprolita con un ácido mineral para disolver el níquel y el cobalto, en la que el hierro se desecha como jarosita.

Las reservas conocidas de níquel y cobalto en menas de óxido niquelíferas, por ejemplo, las denominadas lateritas que comprenden mena de limonita y saprolita, son mucho más grandes que las correspondientes reservas en menas de sulfuro. Sin embargo, una importante desventaja cuando se procesan menas de laterita es la incapacidad de beneficiar estas menas mediante técnicas convencionales.

Un número de nuevos procesos hidrometalúrgicos se está desarrollando para la extracción de níquel y cobalto a partir de menas de laterita niquelífera. Muchos de estos procesos requieren la disolución de los metales valiosos con ácido sulfúrico a alta temperatura (245°-270°C) y presión (525-785 psig), seguida por separación sólido-líquido y neutralización del ácido libre residual presente a temperatura ambiente. Éste es el "Moa Bay Process" (Proceso de la Bahía de Moa) básico, descrito por J.R. Boldt y P.E. Queneau en "The Winning of Nickel" (La Obtención de Níquel), Methuen, Londres, 1967. En este proceso, la mena niquelífera se convierte primero en una pasta aguada con un contenido de sólidos de alrededor del 40% antes de la lixiviación a alta temperatura y presión. Durante la lixiviación a presión la mayoría de los metales se disuelven y el hierro y el aluminio se desechan mediante hidrólisis en hematita y alunita, respectivamente. Luego de la lixiviación, la pasta aguada se enfría y se lava mediante decantación a contracorriente y los sólidos se dirigen al tratamiento de desechos de mineral valioso. El ácido sobrante se neutraliza y el hierro y aluminio residuales se precipitan en forma de hidróxidos con la adición de lodo de coral. Posteriormente se recuperan níquel y cobalto mediante precipitación de sulfuro.

Se han ideado algunas variaciones del método de lixiviado con ácido a alta presión (HPAL) con el objeto de mejorar el proceso y los aspectos económicos. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos 4,044,096 proporciona pautas para optimizar la lixiviación con ácido a alta presión de menas lateríticas niquelíferas mediante una combinación de pasos operacionales para mejorar la economía y la eficiencia de la lixiviación. Los pasos incluyen escalpar mena de laterita para retirar la fracción gruesa (alto magnesio) y, de ese modo, reducir el consumo de ácido.

94 98
✓ S

El proceso HPAL es sumamente manejable para menas de alto hierro que contienen 40% en peso de hierro o más. Las menas lateríticas con un contenido de hierro inferior al 40% en peso contienen por lo general una mayor cantidad de magnesio que consume ácido y, por lo tanto, no son económicamente apropiadas para lixiviación directa a alta presión. La Patente de los Estados Unidos 3,804,613 enseña un método de lixiviación con ácido a alta presión de mena de saprolita con cocientes ácido/mena relativamente bajos, mediante el acondicionamiento previo de la saprolita con licor de lixiviado del paso de lixiviación a alta presión. No se menciona la lixiviación concurrente de limonita.

La Patente US 3,991,159 enseña el empleo de mena de saprolita para neutralizar el ácido resultante de la lixiviación con ácido a alta presión de mena de limonita. La lixiviación de la fracción de saprolita se lleva a cabo a alta temperatura (150°-250°C) y presión para un desecho efectivo de hierro y aluminio, pero con extracción de níquel relativamente baja de la mena de saprolita. En otro proceso, la Patente de los Estados Unidos 4,097,575 enseña una mena de saprolita que se tuesta a 500°-750°C bajo condiciones de oxidación para aumentar su capacidad de neutralización antes de la neutralización de los licores HPAL. Este proceso se ve afectado por el alto costo de capital necesario para las plantas de torrefacción.

Aunque los métodos HPAL del arte previo obtienen una elevada extracción de níquel y cobalto, requieren el empleo de equipo costoso y complejos materiales de construcción para resistir el uso de ácido concentrado a las altas temperaturas (200°-300°C) que se necesitan. Más aún, parte del hierro y aluminio desechados se encuentran en la forma de hidróxidos, que son difíciles de tratar. Se han propuesto algunas alternativas al proceso HPAL para recuperar níquel y cobalto a partir de mena de laterita.

Por ejemplo, la Patente US 4,062,924 describe un método para lixiviar menas de limonita en medios ácidos con temperaturas hasta 110°C y en la presencia de gas de sulfuro de hidrógeno para precipitar níquel y cobalto disueltos. No obstante, la mayor parte del hierro disuelto se reduce también al estado de oxidación divalente, consumiendo cantidades muy grandes del gas reductor adicional al alto consumo de ácido. La Patente US 4,065,542 enseña un método similar. En este proceso, el hierro ferroso producido por el método ya descrito se emplea para lixiviar metales valiosos a partir de nódulos de mar manganíferos. La Patente US 4,511,540 ilustra una forma de recuperar níquel y cobalto de menas con una matriz manganífera mediante lixiviación con ácido sulfúrico en la presencia de gas de bióxido de sulfuro a temperaturas por

95-99
X

debajo del punto de ebullición de la solución líquida. Ninguno de estos procesos incluye el tratamiento de menas saprolíticas.

En el proceso de la Patente US 3,793,432, se remueve mena de limonita con ácido sulfúrico con un pH por debajo de 1.5, añadiendo simultáneamente agentes alcalinos de precipitación de hierro. El proceso se lleva a cabo a presiones atmosféricas, pero requiere tiempos de lixiviación superiores a 40 horas y, usualmente, desde 60 a 100 horas para una eficiente extracción del níquel y precipitación del hierro. En este proceso no se hace ningún uso de la saprolita. La Patente US 4,410,498 enseña un método para lixiviar mena de saprolita con ácido sulfúrico a presión atmosférica, añadiendo al mismo tiempo un agente reductor para mantener el potencial redox (reducción/oxidación) entre 400 y 600 mV. En otro proceso, descrito en la Patente de los Estados Unidos 5,571,308, se remueven níquel y cobalto de mena de saprolita mediante el contacto con un ácido mineral a temperatura ambiente o en el rango de temperatura de 60°-80°C. El modo de lixiviación puede realizarse por lixiviación de pila, cuba o agitación.

Actualmente hemos encontrado un método eficiente y económico para lixiviar menas de limonita y saprolita en un proceso único a presión atmosférica, para obtener una disolución de alto porcentaje de níquel y cobalto y desechar hierro del licor de lixiviado como compuesto de jarosita al mismo tiempo. El método evita los altos costos de capital asociados con autoclaves complejos.

RESUMEN DE LA INVENCION

Consecuentemente es un objetivo de la presente invención proveer un método metalúrgico para disolver significativamente níquel y cobalto de menas de limonita y saprolita a temperaturas por debajo del punto de ebullición a presión atmosférica. Es otro objetivo de esta invención proporcionar un método para desechar hierro como jarosita de los licores cargados de laterita. Este y otros objetivos se pondrán de manifiesto de manera más clara en la siguiente revelación y dibujos adjuntos.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático de flujo para la lixiviación atmosférica de mena de limonita con un ácido mineral y un agente reductor. Posteriormente el hierro se desecha de la solución de lixiviado como jarosita insoluble, mediante la adición de iones de metal alcalino o iones de amonio y la mena de saprolita se remueve con ácido producido por la formación de jarosita.

46 100
5 J

La Figura 2 es una variación del diagrama de flujo de Figura 1 en donde se emplea agua de mar para reducir a pasta aguada menas de limonita y saprolita antes de la lixiviación atmosférica con ácido sulfúrico. La disolución del cobalto durante la lixiviación de la limonita se intensifica con adiciones de gas de bióxido de azufre. El sodio presente en el agua de mar se convierte en la fuente principal de agente de precipitación de hierro.

La Figura 3 ilustra el efecto del potencial de oxidación sobre la disolución del cobalto y la reducción del hierro desde el estado de oxidación trivalente al de oxidación divalente durante la lixiviación atmosférica de la limonita.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención provee un proceso único para efectuar la disolución de níquel y cobalto de lateritas niquelíferas, a saber, menas de limonita y saprolita. El término limonita hace referencia a la fracción de alto hierro (por lo menos 25% en peso Fe) y bajo magnesio con (0.5 a 6% en peso Mg) contenida en menas de laterita niquelífera. Análogamente, el término saprolita denota la fracción de bajo hierro (5-20% en peso Fe) y alto magnesio (por lo menos 8% en peso Mg) contenida en menas de laterita niquelífera. Debe enfatizarse que estos rangos de composición no son en ninguna forma limitantes, sino que representan rangos empleados más ventajosamente en este proceso.

Haciendo ahora referencia a la Figura 1, primero se separan o clasifican 10 las menas de limonita y saprolita. Por ejemplo, las menas pueden clasificarse mediante reducción a pasta aguada y cribado, extraerse selectivamente para finalizar con dos composiciones distintas de mena (limonita y saprolita) como ya se describió. La mena de limonita se reduce primero a pasta aguada con agua a una concentración de sólidos entre alrededor de 5 y alrededor de 35% en peso y, más ventajosamente, a un contenido de sólidos de cerca de 25% en peso y luego se pone en contacto con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 20 a una temperatura por debajo del punto de ebullición de la pasta aguada a presión atmosférica, mientras se mantiene el potencial redox (reducción/oxidación) por debajo de 1000 mV versus un electrodo de hidrógeno patrón ("SHE") y, más ventajosamente, por encima de 900 mV mediante la adición de un agente reductor para aumentar la disolución del cobalto.

La pasta aguada se agita (por ejemplo, revolviendo) durante un período de tiempo a la temperatura especificada para efectuar significativamente la disolución del níquel, el cobalto y el hierro de la

97 107
5 7

mena. Al final del primer período de lixiviación, se introduce un agente de precipitación en la pasta aguada 30 para precipitar todo el hierro. El agente de precipitación se selecciona del grupo conformado por iones de metal alcalino (Na o K), iones de amonio y mezclas de los mismos. El hierro se precipita como jarosita. La cantidad de agente de precipitación es, como mínimo, la cantidad estequiométrica necesaria para precipitar todo el hierro. Opcionalmente, puede reciclarse una porción de la jarosita precipitada agregándola con el agente de precipitación del hierro para actuar como semilla.

La pasta aguada se mantiene a una temperatura por encima de 90°C y, preferencialmente, en el punto de ebullición para promover la precipitación del hierro en forma de jarosita, mediante lo cual el ácido resultante se neutraliza con adiciones de mena de saprolita para mantener la concentración de ácido libre en el rango entre 5 y 15 gpl y disolver el magnesio y el níquel de la mena de saprolita. La reacción de precipitación de la jarosita puede describirse como sigue:

$$1.5 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.5 \text{M}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$$

en donde M es Na, Li, K ó NH₄. La pasta aguada puede tratarse entonces de acuerdo con métodos convencionales 50 para recuperar el níquel y el cobalto de la solución agotada de hierro.

La Figura 2 muestra otra modalidad de la presente invención. En esta modalidad, la limonita se reduce a pasta aguada en agua de mar en la fase de separación de la mena o luego de la extracción selectiva 10 con una densidad de sólidos de 20% en peso. El lodo de limonita se lixivia 20 a presión atmosférica con una cantidad de ácido sulfúrico para disolver la mayor parte de todo el hierro, níquel, cobalto y magnesio presentes en la mena. Gas de bióxido de azufre como agente reductor se inyecta en la pasta aguada durante el curso de la lixiviación de la limonita para mantener el potencial de redox (reducción/oxidación) por debajo de 1000 mV y, más ventajosamente, por encima de 900 mV para intensificar la disolución del cobalto minimizando simultáneamente la reducción de hierro férrico en hierro ferroso. El contenido de sodio en el agua de mar se convierte en la principal fuente de agente de precipitación del hierro, requiriéndose únicamente una pequeña cantidad de agente adicional de precipitación en la precipitación simultánea posterior de la fase 30 de lixiviación de la jarosita y la saprolita. La precipitación de la jarosita se promueve manteniendo la temperatura en el punto de ebullición, o cerca de él, de la pasta aguada y reciclando los cristales de jarosita producidos previamente en el mismo modo para actuar como una superficie de semilla. La pasta aguada puede tratarse entonces de acuerdo con métodos convencionales 50 para recuperar el níquel y el cobalto.

98 102

Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan, la presente invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso. En todos los experimentos se empleó el mismo aparato, el cual constaba de un reactor de vidrio equipado con deflectores, motor agitador con regulador de velocidad e impulsor marino, camisa calefactora y termostato, termómetro y condensador. Se recogieron muestras con una jeringa de 10 cc según necesidades y el líquido se tituló luego de filtrarlo para determinar la concentración de ácido libre. Las muestras sólidas se devolvieron por lo general al reactor. En la mayoría de los casos, se dispensó gas de bióxido de azufre de un cilindro vía una válvula solenoide y una frita de vidrio dentro del reactor. El potencial redox (reducción/oxidación) en la solución se midió con una sonda de platino versus un electrodo de referencia Ag/AgCl, pero todos los valores reportados son versus el electrodo de hidrógeno patrón.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la lixiviación atmosférica de la mena de limonita con ácido sulfúrico a presión atmosférica. Una mezcla de mena de limonita, que tiene la composición indicada en la Tabla 1, se redujo a pasta acuosa con 15% en peso de sólidos en agua deionizada y se lixivió con ácido sulfúrico entre 90° y 95°C, mientras se agitaba a 800 rpm. Al comienzo de la lixiviación, se registró el potencial redox (reducción/oxidación) de la solución y se empleó gas de bióxido de azufre para controlar el potencial en el valor especificado.

Tabla 1 – Composición Química de la Muestra de Mena de Limonita (% en Peso).

Ni	Fe	Mg	Co	Al	Cr	Si	Mn	Zn
1.85	35.23	4.1	0.096	3.40	1.52	6.67	0.73	0.05

Tabla 2 – Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Mena de Limonita.

ID Ensayo	Tiempo de Lixiviación (horas)	Eh (mV)	Peso (g) Mena Inicia l	Pérdida en Peso (%)	Composición del Residuo (%)					Disolución (%)	
					Ni	Fe	Mg	Co	Mn	Ni	Co
1	3	1100 *	100	66.2	0.94	18.4 0	3.40	0.17 6	1.26	83	37
2	3	900	292	68.5	0.43	13.5	4.48	0.02	0.04	92	93

* No se empleó bióxido de azufre.

Estos resultados muestran que la mena de limonita se lixivia efectivamente con ácido sulfúrico cerca del punto de ebullición de la solución a presión atmosférica. La diferencia en la disolución final de níquel entre el ensayo 1 y el ensayo 2 obedece a la cantidad más pequeña de ácido añadido en el ensayo 1 (1.05 g ácido/g mena) relativa al ensayo 2 (1.15 g ácido/g mena). Estos datos también ilustran el efecto del bióxido de azufre para mantener el potencial redox (reducción/oxidación) por debajo de 1000 mV en la disolución de cobalto. En el ensayo 1, el potencial redox (reducción/oxidación) fue el medido en la solución sin adición de gas de bióxido de azufre y la disolución final de cobalto fue del orden del 37%. En el ensayo 2, el potencial redox (reducción/oxidación) se controló en alrededor de 900 mV con adiciones de bióxido de azufre, que resultaron en una disolución de cobalto mejor que el 90%. Números de disolución de manganeso muy similares pueden calcularse a partir de los datos en este ejemplo de acuerdo con la noción de que el cobalto se asocia principalmente con minerales (asbolita) de manganeso (IV). La reducción de Mn(IV) a Mn(II) es necesaria para disolver la asbolita en forma eficiente.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la lixiviación de mena de limonita seguida por precipitación simultánea de jarosita y lixiviación de saprolita, todas bajo condiciones de presión atmosférica. Mena de limonita (286 g) se mezcló primero con agua de mar sintética que contenía 24.5 gpl NaCl y 4.7 gpl MgCl_2 para formar una pasta aguada con 20% en peso de sólidos. La pasta aguada se lixivió posteriormente con ácido sulfúrico (cociente ácido/mena de 1.2) durante 3 horas a 95°C, agitando al mismo tiempo a 800 rpm. No se agregó gas de bióxido de azufre en este ensayo y el potencial redox (reducción/oxidación) medido fue del alrededor de 1200 mV. Al final de la lixiviación de la limonita, cuando la concentración de ácido sulfúrico libre era del orden de 10 gpl, se añadieron a la pasta aguada 40 g de sólidos que contenían jarosita (empleada como semilla) y 37 g de sulfato de sodio anhidro (agente de precipitación de sodio de relleno). Los sólidos que contenían jarosita se obtuvieron previamente en un ensayo similar y los conformaban cristales de natro-jarosita, así como residuos de lixiviado de limonita y saprolita. La concentración de ácido sulfúrico libre en solución se controló entre 5 y 15 gpl con adiciones manuales de mena de saprolita seca. La composición química media de la mena de limonita, mena de saprolita y semilla de jarosita empleada en este ensayo se indican en la Tabla 3. Las adiciones de saprolita continuaron hasta que la concentración de ácido libre en solución se situó en alrededor de 5 gpl para un total de 235 g.

100 104
✓

Tabla 3 – Composición Química de la Limonita, Saprolita y el Residuo con Contenido de Jarosita que se empleó como Semilla (% en Peso).

Muestra	Ni	Fe	Mg	Co	Al	Cr	Si	Mn	Zn
Limonita	1.85	35.70	4.00	0.091	3.32	1.53	6.55	0.748	0.053
Saprolita	2.01	8.29	16.3 0	0.025	1.03	0.48 3	20.5	0.181	0.01
Semilla	0.47	23.5	2.25	0.044	1.47	1.08	10.7	0.322	0.02

Tabla 4 – Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Limonita Seguida por Precipitación Simultánea de Jarosita y Lixiviación de Saprolita.

Composición del Residuo Final (% en Peso)					Solución Cargada (g/l)			
Peso (g)	Ni	Fe	Mg	Co		Ni	Fe	Na
600	0.33	19.6	2.5	0.025				
	Disolución Total del Metal (% en Peso)				Después del Lixiviado de Limonita	4.2	82.3	19.7
	Ni	Fe	Mg	Co	Al Final del ensayo	6.7	0.25	7.3
	80	0.2	70	55				

Los resultados de este ensayo, dados en la Tabla 4, muestran que alrededor de 82 gpl de hierro estaban presentes en la solución al final de la lixiviación de la limonita, confirmando que la mena de limonita se lixivió eficientemente. Las concentraciones de hierro y de sodio decrecieron a alrededor de 0.25 y 7.3 gpl, respectivamente, al final del ensayo debido a la precipitación de natro-jarosita. El ácido liberado por la hidrólisis de hierro se empleó para disolver magnesio y níquel de mena de saprolita. En consecuencia, la disolución total de níquel y cobalto de las dos menas de limonita y saprolita al final del ensayo fue de 80 y 55%, respectivamente. La cantidad de sodio utilizada en el ensayo para precipitación de la jarosita correspondió a aproximadamente una razón molar de 0.6 ó levemente menos que dos veces la cantidad estequiométrica de sodio necesaria para una completa precipitación del hierro. Difracción de rayos X realizada sobre el residuo final confirmó la presencia de natro-jarosita. El tiempo total para la formación de jarosita es este ensayo fue del orden de 15 horas.

Ejemplo 3

101
10
103

Mena de limonita (284 g) se mezcló primero con agua de mar sintética que contenía 24.5 gpl NaCl y 4.7 gpl MgCl₂ para formar una pasta aguada con 20% en peso de sólidos. La pasta aguada se lixivió posteriormente con ácido sulfúrico (cociente ácido/mena de 1.2) durante 3 horas a 95°C, agitando al mismo tiempo a 800 rpm. El potencial redox (reducción/oxidación) en la solución se controló entre 900 y 830 mV con adiciones de gas de bióxido de azufre. Al final de la lixiviación de la limonita, cuando la concentración de ácido sulfúrico libre era del orden de 10 gpl, se añadieron a la pasta aguada 40 g de sólidos que contenían jarosita (empleados como semilla) y 5 g de cloruro de sodio (agente de precipitación de sodio de relleno). Los sólidos que contenían jarosita se obtuvieron previamente en un ensayo similar y los conformaban cristales de natro-jarosita, así como residuos de lixiviado de limonita y saprolita. La concentración de ácido sulfúrico libre en solución se controló entre 5 y 15 gpl con adiciones manuales de mena de saprolita seca. La composición química media de la mena de limonita, mena de saprolita y semilla de jarosita empleada en este ensayo se indican en la Tabla 3. Las adiciones de saprolita continuaron hasta que la concentración de ácido libre en solución se situó en alrededor de 5 gpl para un total de 236 g.

Tabla 5 – Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Limonita Seguida por Precipitación Simultánea de Jarosita y Lixiviación de Saprolita.

Composición del Residuo Final (% en Peso)					Solución Cargada (g/l)				
Peso (g)	Ni	Fe	Mg	Co		Ni	Fe	Fe ⁺²	Na
545	0.32	20.7	2.7	0.005					
	Disolución Total del Metal (% en Peso)				Después del Lixiviado de Limonita	4.1	82.3	-	11.4
	Ni	Fe	Mg	Co	Al Final del ensayo	6.5	3.8	3.3	0.06
	83	1.7	71	90					

Estos resultados (ver Tabla 5) muestran que el hierro producido durante la lixiviación atmosférica de la mena de limonita se hidrolizó en la segunda parte del ensayo, mediante lo cual el ácido producido de la hidrólisis se utilizó para disolver níquel y magnesio de mena de saprolita. La disolución total de níquel y cobalto de las dos menas de limonita y saprolita fue del orden de 83 y 90%, respectivamente, con la elevada disolución de cobalto en este ensayo debida a la adición de gas de bióxido de azufre durante la lixiviación de la limonita. Las concentraciones de hierro y sodio disminuyeron a alrededor de 3.8 y 0.06

gpl, respectivamente, al final del ensayo debido a la precipitación de natro-jarosita. El hierro obtenido luego de la lixiviación atmosférica de la mena de limonita se precipitó en este ensayo con aproximadamente la cantidad estequiométrica del sodio necesaria para completar la precipitación del hierro. La única fuente de sodio en el ensayo fue sal de cloruro de sodio y el tiempo total para la precipitación de la jarosita fue de 18 horas. Si bien una concentración relativamente alta de hierro permaneció en la solución al final del ensayo, la mayor parte de este hierro existía en el estado divalente, que no puede precipitarse como jarosita.

Ejemplo 4

Mena de limonita (281 g) se mezcló primero con agua deionizada para formar una pasta aguada con 20% en peso de sólidos. La pasta aguada se lixivió posteriormente con ácido sulfúrico (cociente ácido/mena de 1.2) durante 3 horas a 95°C, agitando al mismo tiempo a 800 rpm. El potencial redox (reducción/oxidación) en la solución se controló a 900 mV con adiciones de gas de bióxido de azufre. Al final de la lixiviación de la limonita, cuando la concentración de ácido sulfúrico libre era del orden de 10 gpl, se añadieron a la pasta aguada 40 g de sólidos que contenían jarosita (empleada como semilla) y 44 g de agente de precipitación de sulfato de sodio. Los sólidos que contenían jarosita se obtuvieron previamente en un ensayo similar y los conformaban cristales de natro-jarosita, así como residuos de lixiviación de limonita y saprolita. La concentración de ácido sulfúrico libre en solución se controló entre 5 y 15 gpl con adiciones manuales de mena de saprolita seca. La composición química media de la mena de limonita, mena de saprolita y semilla de jarosita empleada en este ensayo se indica en la Tabla 3. Las adiciones de saprolita continuaron hasta que la concentración de ácido libre en solución se situó en alrededor de 5 gpl para un total de 236 g.

Tabla 6 – Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Limonita Seguida por Precipitación Simultánea de Jarosita y Lixiviación de Saprolita.

Composición del Residuo Final (% en Peso)					Solución Cargada (g/l)				
Peso (g)	Ni	Fe	Mg	Co		Ni	Fe	Fe ⁺²	Na
601	0.29	20.2	2.4	0.007					
	Disolución Total del Metal (% en Peso)				Después del Lixiviado de Limonita	4.0	79	-	12.1

1/2 7/6

	Ni	Fe	Mg	Co	Al Final del ensayo	6.5	1.43	1.22	3.2
	82	1.2	70	89					

Los resultados de este ensayo muestran que el proceso es igualmente efectivo en agua deionizada fresca y que la precipitación de la jarosita puede llevarse a cabo con sulfato de sodio como la única fuente de sodio. Las concentraciones de hierro y sodio disminuyeron a alrededor de 1.43 y 3.2 gpl, respectivamente, al final del ensayo debido a la precipitación de la natro-jarosita. El hierro obtenido después de la lixiviación atmosférica de la mena de limonita se precipitó en este ensayo con sólo un poco más que la cantidad estequiométrica de sodio necesaria para una completa precipitación del hierro. El tiempo total para la precipitación de jarosita fue de 17 horas. La disolución final de níquel y cobalto a partir de la mena de limonita y saprolita fue de 82 y 89% respectivamente. La razón de la elevada disolución de cobalto fue la adición de gas de bióxido de sulfuro durante la lixiviación de la limonita. La mayor parte del hierro remanente en la solución al final del ensayo se dio en el estado de oxidación divalente.

Ejemplo 5

Lotes de mena de limonita (280 g) se lixiviaron con suficiente ácido sulfúrico a 90°C y 800 rpm para disolver todo el hierro, magnesio y níquel contenido en la mena. La composición de la mena de alimentación se indica en la Tabla 1. La pasta aguada se lixivió durante 3 horas y el potencial redox (reducción/oxidación) en la solución se monitoreó y ajustó a diferentes valores con adición de gas de bióxido de azufre. Al final del tiempo de lixiviación, los residuos sólidos se analizaron químicamente para determinar su respectiva composición.

La extracción porcentual de cobalto, como se calculó de la composición química de los residuos de sólidos, se graficó como una función del potencial redox (reducción/oxidación) medio en los ensayos. La magnitud de la disolución del cobalto de la mena de limonita se incrementó marcadamente cuando el potencial redox (reducción/oxidación) disminuyó por debajo de 1000 mV, como se muestra en Figura 3. La extracción porcentual de cobalto (Co ext) no aumentó significativamente más por debajo de 1000 mV. Se tomaron muestras líquidas durante los experimentos cuando ocurrieron variaciones en el potencial redox (reducción/oxidación) y la concentración de hierro ferroso en estas muestras se indica también como una función del potencial en Figura 3. Como puede observarse por el gráfico, el hierro disuelto en la solución empezó a reducirse por el gas de bióxido de azufre por debajo de alrededor de 900 mV. Por consiguiente, se prefiere

104 +01
R

13

mantener el potencial redox (reducción/oxidación) durante la lixiviación de la limonita entre alrededor de 900 y alrededor de 1000 mV para maximizar la disolución del cobalto, sin reducir el hierro al estado de oxidación divalente, lo cual consume gas de bióxido de azufre en forma innecesaria y evita la precipitación del hierro como jarosita en el paso posterior.

Aunque se han descrito las que actualmente se cree que son modalidades preferidas de la invención, aquellas personas con habilidades en el arte se darán cuenta de que se pueden hacer cambios y modificaciones a las mismas sin apartarse del espíritu de la invención. Es la intención reivindicar todos aquellos cambios y modificaciones que se encuentran dentro de la verdadera órbita de la invención.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un proceso hidrometalúrgico para extraer níquel y cobalto de una mena de laterita que incluye por lo menos una mena de limonita y saprolita, proceso que comprende

a. producir una pasta aguada de mena de limonita que contiene menos de alrededor de 6% en peso de Mg con densidades de sólidos entre 5 y 35% en peso;

b. lixiviar la pasta aguada a una temperatura por debajo del punto de ebullición y a presión atmosférica mezclando con ácido sulfúrico para formar una solución de lixiviado, en donde el hierro y el níquel se disuelven en solución y se consume sustancialmente todo el ácido sulfúrico,

c. agregar un agente de precipitación de hierro seleccionado del grupo conformado por iones de sodio, potasio, amonio, y sus mezclas;

d. mantener la temperatura entre alrededor de 85°C y el punto de ebullición de la pasta aguada y mantener la concentración de ácido libre entre alrededor de 5 y alrededor de 15 gpl, en donde la concentración final de hierro en solución es menor que 3 gpl, de manera que el hierro se precipite en forma de compuesto de jarosita; y

e. agregar mena de saprolita en la forma de una pasta aguada para formar una solución cargada, en donde el magnesio y el níquel se disuelven de la mena de saprolita.

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde la densidad de sólidos de la pasta aguada de mena de limonita es de alrededor del 25% en peso de sólidos.

3. El proceso de la reivindicación 1 en donde el pH final de la solución de lixiviado está entre alrededor del 1.0 y alrededor del 1.8.
4. El proceso de la reivindicación 1 en donde la concentración final del hierro en solución es menor que 0.5 gpl.
5. El proceso de la reivindicación 1 en donde las menas de limonita y saprolita se convierten en pasta aguada en agua de mar.
6. El proceso de la reivindicación 5 en donde el agua de mar es la fuente principal de agentes de precipitación de hierro.
7. El proceso de la reivindicación 1 en donde el potencial redox (reducción/oxidación) en la solución durante el paso de lixiviado de la limonita se mantiene por debajo de 1000 mV versus un electrodo de hidrógeno patrón (SHE).
8. El proceso de la reivindicación 7 en donde el potencial redox (reducción/oxidación) se controla agregando un agente reductor en donde se intensifica la disolución del cobalto.
9. El proceso de la reivindicación 5 en donde el potencial redox (reducción/oxidación) en solución durante el lixiviado de limonita se mantiene por debajo de 1000 mV versus un electrodo de hidrógeno patrón (SHE).
10. El proceso de la reivindicación 9 en donde el potencial redox (reducción/oxidación) se controla agregando un agente reductor en donde se intensifica la disolución del cobalto.
11. El proceso de la reivindicación 8 en donde se emplea gas de bióxido de azufre como el agente reductor.
12. El proceso de la reivindicación 10 en donde se emplea gas de bióxido de azufre como el agente reductor.
13. El proceso de la reivindicación 1 en donde el potencial redox (reducción/oxidación) en la solución se mantiene entre alrededor de 1000 y alrededor de 900 mV versus SHE, en donde se evita sustancialmente la reducción de óxido férrico.
14. El proceso de la reivindicación 1 en donde una porción de los compuestos de jarosita se remueve y agregan posteriormente al agente añadido de precipitación del hierro para servir como una superficie de siembra para intensificar la precipitación del hierro con jarosita.

106 He
25
J
A

15. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además someter el lodo de lixiviado a separación sólido-líquido.

16. El proceso de la reivindicación 15 en donde la separación sólido-líquido se lleva a cabo por un proceso seleccionado del grupo conformado por decantación de contracorriente, filtración o una combinación de las mismas.

17. El proceso de la reivindicación 16 que comprende separar níquel y cobalto de la solución cargada.

18. El proceso de la reivindicación 17 en donde la separación se realiza mediante un proceso seleccionado del grupo conformado por precipitación de sulfuro con gas de sulfuro de hidrógeno, extracción con solventes, intercambio de iones, o una combinación de los mismos.

19. El proceso de la reivindicación 18 en donde el intercambio de iones comprende un proceso de separación resina-en-pasta aguada.

EXTRACTO

Se provee un proceso para lixiviar menas de laterita níquelífera por medio de métodos hidrometalúrgicos a temperaturas por debajo del punto de ebullición de la pasta aguada y a presión atmosférica, de las cuales se obtienen elevadas extracciones totales de níquel y cobalto. La fracción de alto hierro de la laterita, denominada limonita, se pone primero en contacto con un ácido mineral concentrado para disolver parcial o completamente el hierro y el níquel en la solución. Durante este proceso, se utiliza un agente reductor para mantener el potencial redox (reducción/oxidación) en la solución por debajo de 1000 mV para intensificar la disolución del cobalto y, más ventajosamente, entre 1000 y 900 mV para evitar la reducción de hierro férrico. Un mezclado adicional del lodo de lixiviado en la presencia de sodio, potasio o amoni permitirá la formación de jarosita de hierro a temperatura ambiente. El ácido resultante de la hidrólisis del hierro se neutraliza con la fracción de bajo hierro de la mena de laterita (saproilita) disolviendo níquel en la solución. El lodo resultante puede tratarse entonces para recuperar níquel y cobalto de la solución.

**ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DEL DOCUMENTO ANEXO
TERMINADO ESTE 18 FEBRERO, 2001.**

167

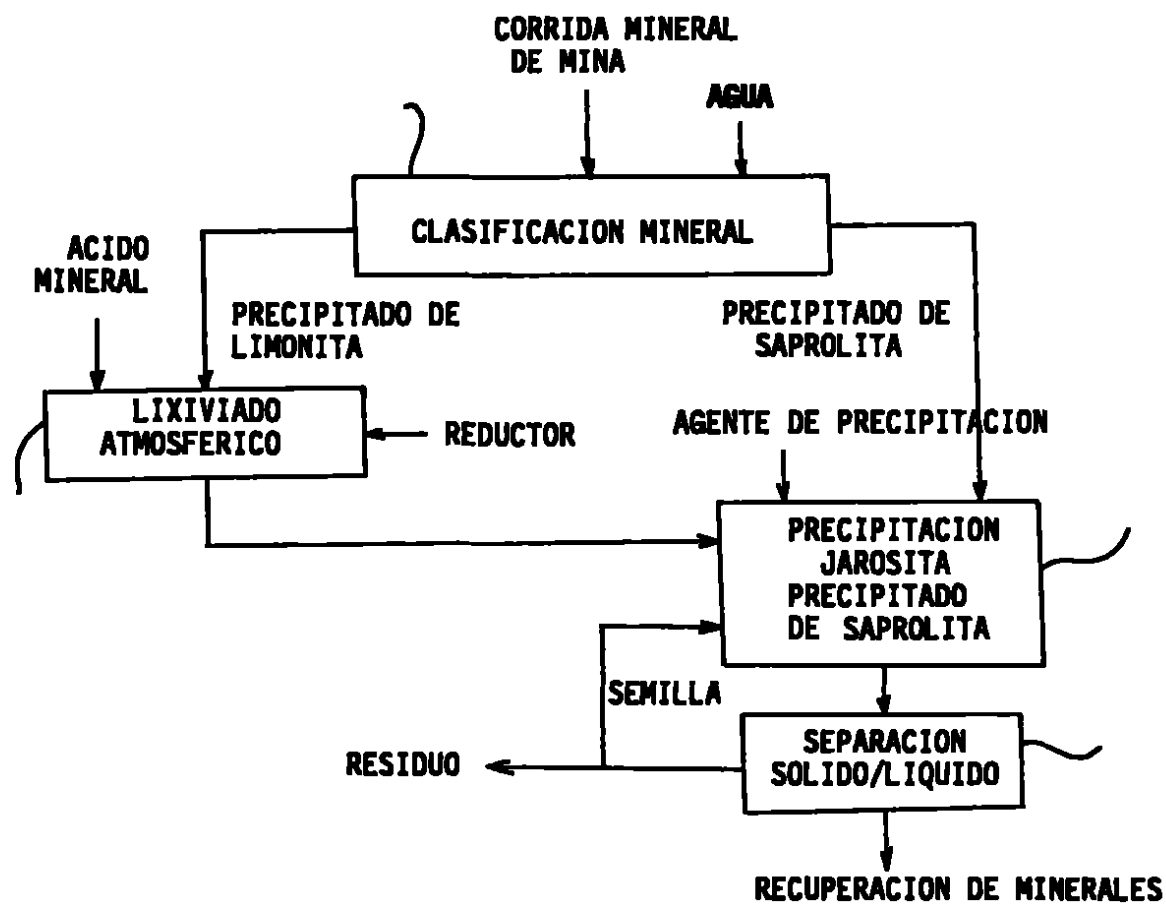


FIGURA 1

105 /
X

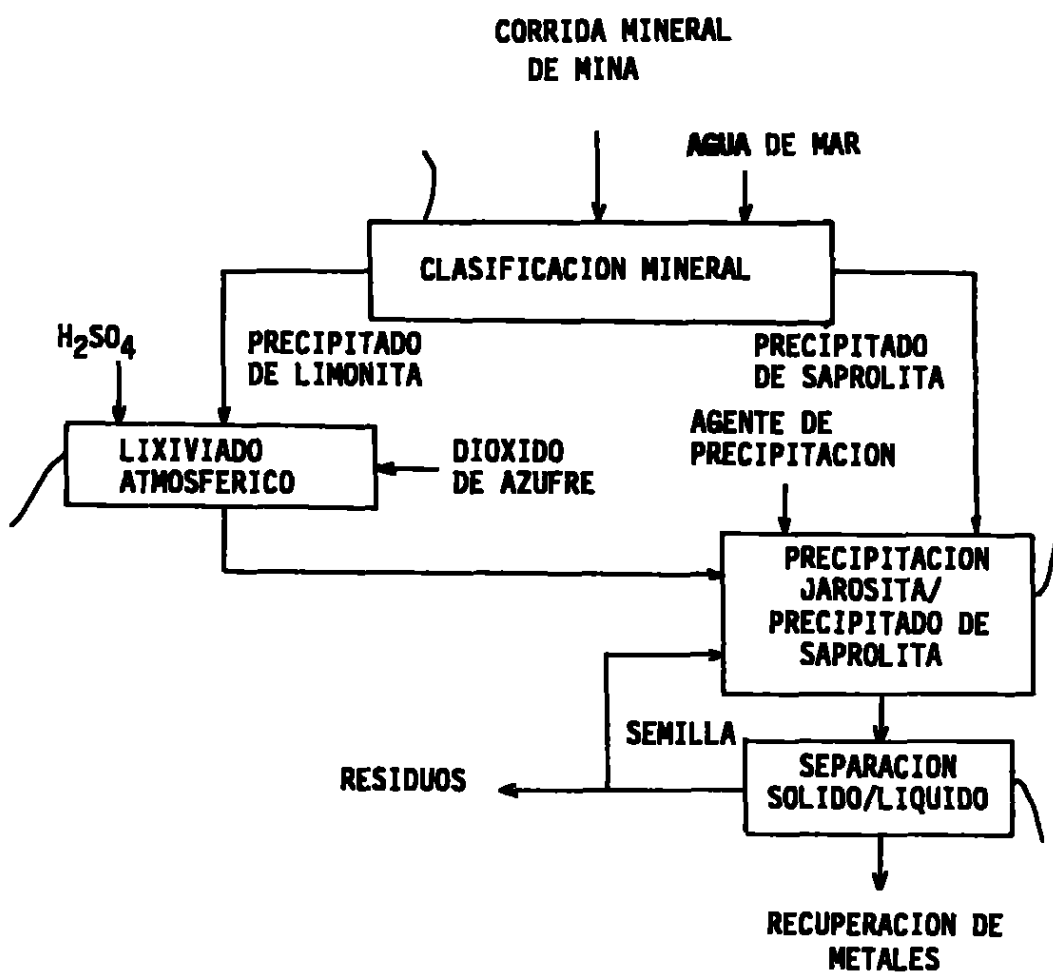
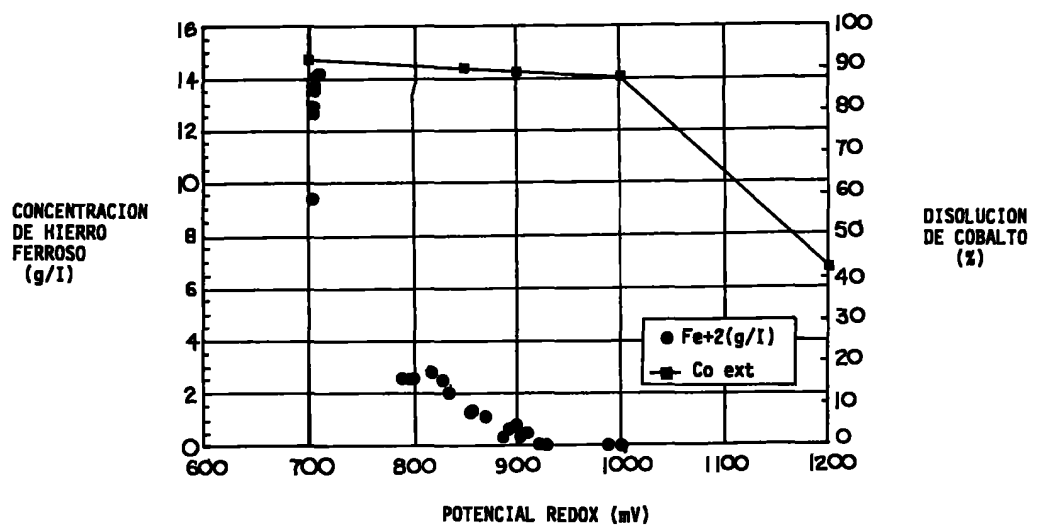


FIGURA 2

FIGURA 3



71



110

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 114Radicación no DD-83210Concepto Técnico no 657Clasificación Internacional de Patentes C 22 B 23/00

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

- ☒ SI ☐ NO ☐ Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
- ☒ SI ☐ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
- ☒ SI ☐ NO ☐ Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
- ☒ SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☐ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
- ☒ SI ☐ NO ☐ Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
- ☐ SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
- ☐ SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☐ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i).
- ☒ SI ☒ NO ☒ La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-j).
- ☐ SI ☒ NO ☒ La prioridad coincide con la materia reivindicada.
- ☐ SI ☐ NO ☐ **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

- NO SE ACEPTA PRIORIDAD
- SE ACEPTA NUEVOS CAPÍTULOS DESCRIPTIVO Y REIVINDICATORIO DE LOS FOLIOS 47 AL 62 Y DEL 63 AL 65 RESPECTIVAMENTE

EXAMINADOR TÉCNICO

202042Bogotá D. C., 4 ABR 02

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10

Conmutador: 382 0840

Fax: 382 2695

E-mail: info@sic.gov.cowww.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia

Folio 146

2020
Bogotá DC

Doctor
RAMIRO CASTRO DUQUE
Apoderado

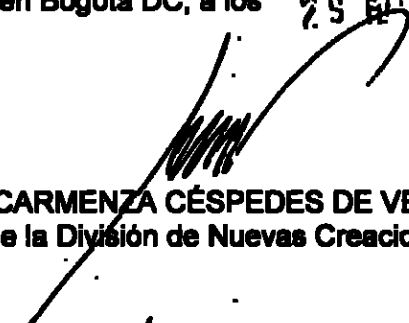
REFERENCIA:	Radicación No.	00-83210
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	1134
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

No obstante lo anterior, no se tendrá en cuenta la prioridad reivindicada No. 09/432,536 del 3 de noviembre de 1999, ya que no presentó la documentación dentro del plazo aclarado en el folio 32.

Cumplase

Dado en Bogotá DC, a los 29 de Mayo de 2002


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, 4 de mayo de 2003 El extracto de esta solicitud fue publicado en el **Folleto 519** de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha **29-08-2002** El término hábil establecido por la ley expiró el **26-10-02** y Si ☒ **NO** se presentaron oposiciones por parte de terceros.

E-mail: Info@sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RADICACIÓN EXPEDIENTE No. 00-83210

EL EXTRACTO DE LA PRESENTE SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION FUE PUBLICADO EN LA GACETA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL No 519, DE FECHA 29 DE AGOSTO DE 2002, EL TERMINO HABIL SEÑALADO POR LA LEY EXPIRA EL 26 DE NOVIEMBRE DE 2002.

NOTA: Dentro del plazo de los seis (6) meses siguientes a partir de la fecha de publicación en la gaceta de Propiedad Industrial, deberá solicitar y cancelar el examen de patentabilidad so pena de que la solicitud caiga en abandono, de acuerdo con lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486/2000.

SE PRESENTARON OPOSICIONES POR PARTE DE TERCEROS.

SI _____

NO X