

Abogados

Cra. 7 16-58
Bogotá - Colombia S.A.

E-Mail:bricas@brgardycastro.com.co

AS: 83.467

E. S. D.

- 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. 01-6,627.

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.

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 01 - 6,627
FECHA : FEBRERO 6 DE 2001

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	2691914	06/02/2001	16,227,000.

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
12		MARCAS Y LENAS COMERCIALES	73,440.00
		TOTAL :	\$ 73,4 .00

SON: SETENTA Y TRES MIL CUATROCIENTOS CUARENTA PESOS

RESPONSABLE : Ben

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@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

DENTRO FOLIO 49 Y 50
DE TRAJETO TENISTICA Y
EXTRACTO

amf(1)

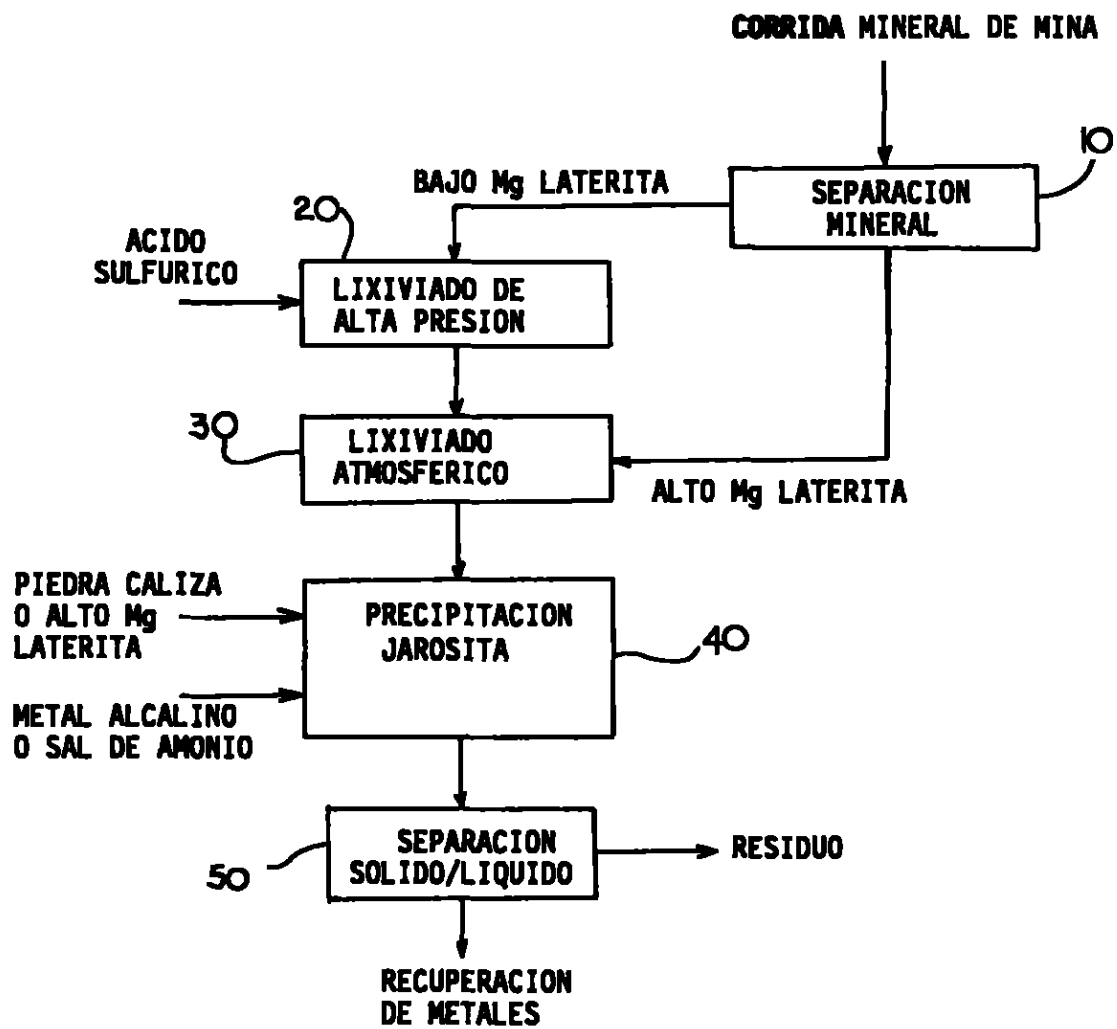


FIGURA 1

32
X
161

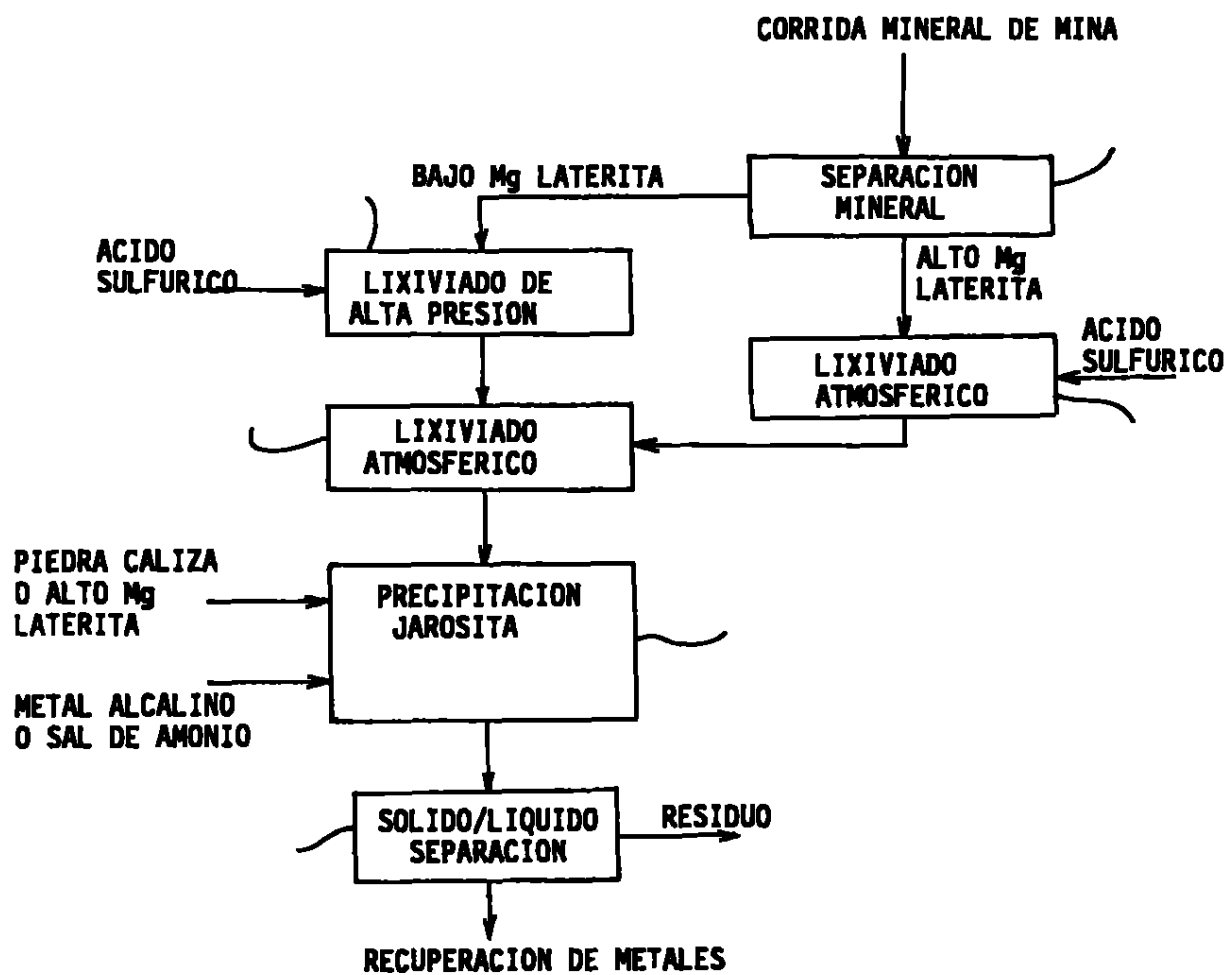
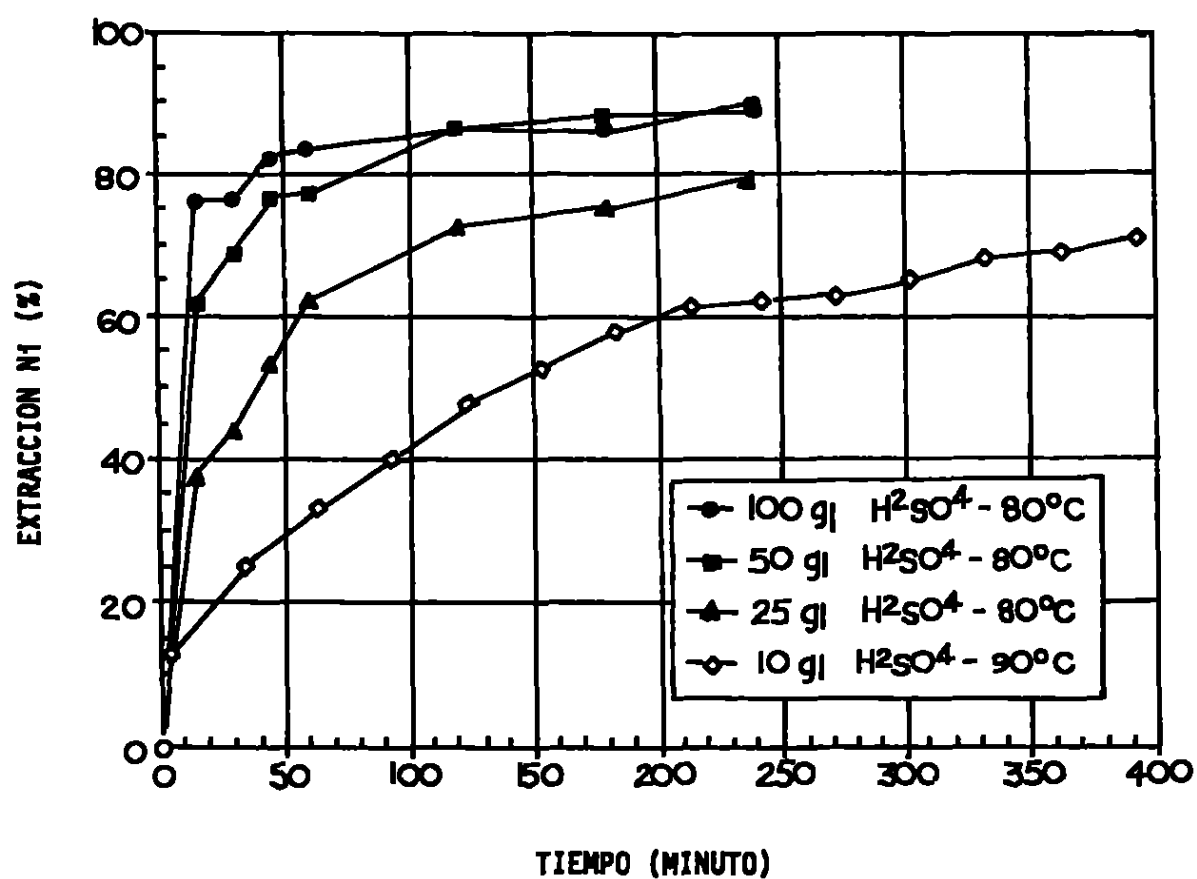


FIGURA 2

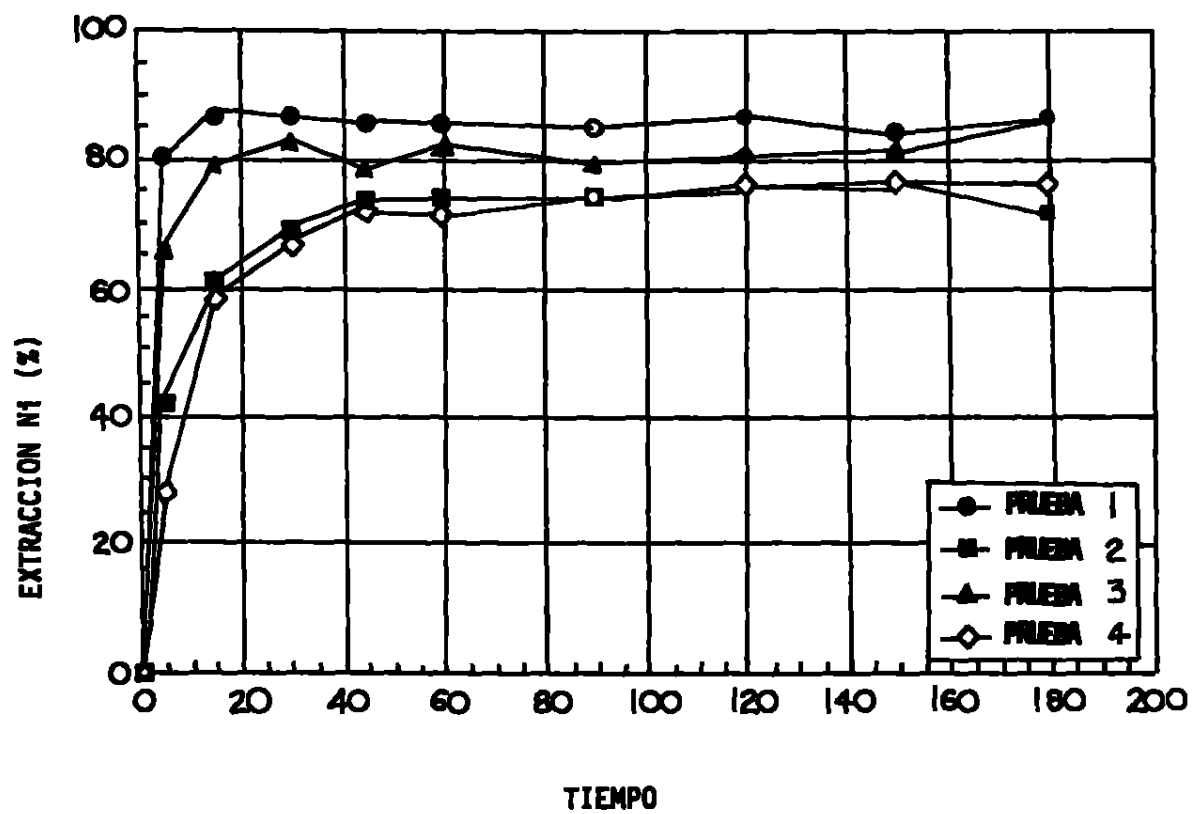
50
X
100

FIGURA 3



170

FIGURA 4



56
X
52

MÉTODO PARA LIXIVIAR MENAS DE LATERITA NIQUELÍFERA

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con el procesamiento hidrometalúrgico de menas niquelíferas y, en particular, con un método mejorado para lixiviar contenidos valiosos de níquel de la fracción de alto magnesio o saprolita de dichas menas en combinación con lixiviación de alta presión y temperatura de la fracción de limonita de la mena.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La lixiviación de alta presión y temperatura de la porción de limonita de menas de laterita niquelífera con ácido sulfúrico es bien conocida, habiéndose practicado comercialmente en la Bahía de Moa en Cuba desde 1959 (Boldt y Queneau, "The Winning of Nickel" [La Obtención de Níquel], Longmans Canada Ltd., Toronto, páginas 437-449). La cantidad de ácido sulfúrico requerida para lixiviar la principal porción (aprox. $\geq 90\%$) del níquel y el cobalto contenidos y porciones variables de varios elementos de impureza en la mena, por ejemplo, magnesio, manganeso, hierro, aluminio, cromo, supera la requerida para formar los compuestos correspondientes de sulfato de metal soluble en agua. Esto se debe a que el ácido sulfúrico sólo se disocia en el protón único (H^+) y el ión de bisulfato (HSO_4^-) a la elevada temperatura utilizada en este paso de lixiviación, típicamente $\geq 200^\circ C$. Al enfriar el lodo de lixiviación el ión de bisulfato se disocia en ión de sulfato (SO_4^{2-}), liberando un protón adicional. De este modo, el lodo enfriado de lixiviado contiene inevitablemente un exceso de ácido sulfúrico además de los metales valiosos disueltos y elementos de impureza. Este exceso de ácido tiene que neutralizarse antes de la recuperación de los contenidos valiosos de níquel y cobalto disueltos, como sería evidente a

cualquier persona con habilidades en el arte. El costo del exceso de ácido sulfúrico que tiene que agregarse al paso de lixiviación y el costo de los agentes neutralizantes requeridos para neutralizar el exceso de ácido sulfúrico en el licor de lixiviado final son desventajas significativas de este proceso.

Más aún, la recuperación eficiente de níquel y cobalto, en forma sustancialmente pura, del licor de lixiviado a alta presión requiere a menudo la remoción previa de impurezas tales como hierro férrico, aluminio y cromo, que se disuelven en una medida mayor o menor durante la lixiviación a presión. Estas impurezas pueden interferir en los procesos de recuperación corriente abajo del níquel y el cobalto si no se retiran de la solución. La remoción puede efectuarse elevando el pH del licor de lixiviado para realizar la hidrólisis y precipitación de estas impurezas como hidróxido o compuestos de hidrosulfato. Desafortunadamente, cuando se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas por debajo del punto de ebullición de la solución, esta hidrólisis produce a menudo precipitados voluminosos que son difíciles de separar del licor cargado mediante técnicas convencionales de sedimentación y filtración. Una desventaja más es la co-precipitación y pérdida posterior de cantidades significativas de los contenidos valiosos de níquel y cobalto durante este paso de hidrólisis.

Para abordar las desventajas y problemas, ya mencionados, del proceso de lixiviación a alta presión se ha desarrollado una variedad de métodos.

Taylor y colegas (Patente de los Estados Unidos 3,720,749) enseñan la precipitación y remoción de hierro y aluminio mediante la adición de un agente neutralizador soluble, por ejemplo, magnesia, al licor de lixiviado a una temperatura por encima de 130°C, precipitando así el hierro y el aluminio en una forma fácil de separar.

52
21
54

Una mejora del proceso de neutralización se patentó por Lowenhaupt y colegas (Patente de los Estados Unidos 4,458,794). Esta patente enseña la recuperación de níquel y cobalto de mena de laterita utilizando un lixiviado de baja presión de mena de alto magnesio, luego de la lixiviación a alta presión de mena de bajo magnesio, para precipitar hierro y aluminio. Se realiza una separación por tamaño de la alimentación de mena de laterita para producir fracciones de mena de bajo y alto magnesio para el proceso. La fracción más fina, de bajo magnesio, se lixivia a alta temperatura y presión y, luego de separar el licor de lixiviado a presión del residuo de lixiviado, poniendo en contacto el licor con la fracción más gruesa, de alto magnesio, de la mena a una presión mayor que la atmosférica y a alta temperatura, de manera que el hierro y el aluminio se precipiten en formas cristalinas, por ejemplo, hematita, alunita. Esto contribuye a la posterior sedimentación y filtración del hierro y el aluminio precipitados, disolviendo al mismo tiempo unidades adicionales de níquel de la fracción de alto magnesio de la mena. La temperatura preferida para el paso de neutralización oscila entre 140° y 200°C y requiere el empleo de autoclaves para mantener la temperatura y presión elevadas. La patente describe también un método en donde la mena de alto magnesio se pone en contacto a presión atmosférica y temperaturas menores que el punto de ebullición, con la solución de lixiviado del paso de lixiviado a presión antes del paso de lixiviado a baja presión. La extracción de níquel es muy baja en el paso de lixiviado atmosférico (únicamente 33-44%) y se requiere todavía el lixiviado a baja presión para lograr una extracción adecuada de níquel y para precipitar hierro y aluminio en una forma fácil de sedimentar y filtrar.

Se han patentado otros métodos para emplear la fracción de alto magnesio de la mena para neutralizar el licor de lixiviado a alta presión. La Patente de los Estados Unidos 3,991,159 enseña el uso de mena de

alto magnesio para neutralizar el ácido resultante del lixiviado de ácido a alta presión de una mena de bajo magnesio. Esto se logra coordinando la lixiviación de la fracción de bajo magnesio con la lixiviación de la fracción de alto magnesio a alta temperatura y presión. En este método, la lixiviación de la fracción de alto magnesio se lleva a cabo a alta temperatura ($150^{\circ} \geq 250^{\circ}\text{C}$) y presión para un desecho efectivo del hierro y el aluminio, pero con extracción de níquel relativamente baja de la mena de alto magnesio. Por otra parte, este proceso tiene la desventaja de requerir temperatura y presión relativamente altas para el paso de neutralización.

En la Patente de los Estados Unidos 3,804,613 se revela un método para efectuar una lixiviación con ácido a alta presión de mena de alto magnesio con cocientes ácido/mena relativamente bajos. Esto se logra preacondicionando la mena de alto magnesio con licor de lixiviado del paso de lixiviado a alta presión antes de un lixiviado a alta presión de la mena acondicionada de alto magnesio. La mena de alto magnesio tiene que someterse aún a un paso de lixiviación a alta presión a continuación del paso de acondicionamiento a presión atmosférica.

La Patente de los Estados Unidos 4,097,575 enseña el empleo de mena de alto magnesio que ha sido tostada previamente para neutralizar el ácido presente en un lodo de lixiviado resultante del lixiviado con ácido a alta presión de una mena de bajo magnesio. La mena de alto magnesio se trata térmicamente a $500^{\circ} \geq 750^{\circ}\text{C}$ bajo condiciones de oxidación, antes del paso de neutralización, para aumentar la capacidad neutralizadora de la mena. El pH del licor final se toma por encima de 2, pero el residuo de neutralización que contiene mena no lixiviada de alto magnesio se recicla al autoclave para obtener una mayor recuperación de níquel. Adicionalmente, el hierro y el aluminio desechados se presentan en la forma de hidróxidos, los cuales son difíciles de manejar. Este proceso tiene en contra el alto costo de capital necesario para la planta de

60
X
56

torrefacción y las desventajas asociadas con la inyección de lodo de lixiviado atmosférico de mena de alto magnesio en el autoclave de alta presión.

La Patente de los Estados Unidos 4,410,498 enseña un método para lixiviar mena de laterita de alto magnesio con ácido sulfúrico a un pH controlado de 1.5 a 3.0, agregando al mismo tiempo un agente reductor para mantener el potencial redox (reducción/oxidación) entre 200 y 400 mV (versus electrodo de referencia de calomel saturado). La adición de un agente reductor aumenta la reactividad de la serpentina en la mena y tiene como resultado una extracción máxima de níquel consistente con una extracción mínima de hierro y magnesio y consumo mínimo de ácido. El proceso tiene las desventajas del costo extra del agente reductor, la necesidad de control del potencial electroquímico y la necesidad de equipo para controlar la atmósfera de lixiviación y prevenir las descargas externas en el caso de reductores gaseosos tóxicos como dióxido de azufre.

Los métodos indicados se orientan a utilizar las fracciones de alto y bajo magnesio de la mena de laterita niquelífera con el fin de beneficiar completamente el cuerpo de la mena, maximizar la extracción de níquel y cobalto y minimizar el contenido de hierro y/o aluminio del licor final de lixiviado. Todos estos métodos requieren el empleo de uno de los siguientes para lixiviar de manera efectiva la mena de alto magnesio: a) temperatura y presión elevadas; b) tratamiento previo mediante calcinación o torrefacción, o; c) adición de un agente reductor con pH controlado.

Constituye un objetivo de la actual invención combinar la lixiviación de la fracción de alto magnesio de la mena con la lixiviación a alta presión de la porción de bajo magnesio de la mena, sin el empleo de temperatura y presión elevadas, tratamiento previo de calcinación o adición de agentes reductores, y lograr todavía recuperaciones altas de

61
X
57

níquel y cobalto, tiempo de lixiviación relativamente corto, extracción de bajo hierro con respecto a la solución y excelentes propiedades de separación sólido/líquido.

En la mayoría de las prácticas, el ajuste del pH del lodo de lixiviado acarrea la precipitación de hidróxidos de metal, incluyendo los hidróxidos de hierro férrico, cromo y aluminio, que se separan de la solución de lixiviado en la separación posterior líquido/sólido. Durante este proceso, el níquel y el cobalto se co-precipitan con los hidróxidos de metal y reducen la recuperación de metales. Otra consideración importante es la eficiencia del proceso de separación líquido/sólido. En general, los hidróxidos producidos a presión atmosférica son coloidales y difíciles de filtrar o sedimentar, requiriendo de este modo equipo muy grande para una separación efectiva. Por otro lado, el metal alcalino o la jarosita de amonio es cristalina, lo cual hace más fácil filtrar y sedimentar. En la presencia de un ión de metal alcalino o amonio y en un cierto rango de pH, el hierro férrico formará jarosita, un compuesto de sulfato básico de la fórmula $M[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ en donde M es sodio, litio, potasio o amonio.

Es además un objetivo de esta invención proporcionar una solución que sea muy baja en hierro mediante la formación de jarosita a presión atmosférica en la presencia de iones metal alcalino o amonio. La pérdida de níquel y cobalto mediante la precipitación de hidróxidos de metal se minimiza, lo cual resulta en una recuperación máxima de metales, a la vez que se forma un compuesto de hierro más fácil de sedimentar.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un proceso para la eficiente lixiviación de las dos fracciones de alto y bajo magnesio de mena de laterita de níquel. La fracción de bajo magnesio de la mena se lixivía a alta temperatura y presión, al igual que en otros procesos descritos

62
X
50

previamente. No se requieren reductores especiales, pasos de tratamiento previo o pasos de alta presión para lixiviar la fracción de alto magnesio de la mena, lo que representa una simplificación sustancial sobre el arte previo. La actual invención contempla además la remoción de hierro mediante la formación de jarosita de metal alcalino, por ejemplo, jarosita de sodio, para producir una solución de bajo hierro apta para la recuperación de níquel y cobalto.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG. 1 es un diagrama de flujo de una incorporación del proceso de la presente invención.

FIG. 2 muestra otra incorporación del proceso de la presente invención.

FIG. 3 es un gráfico que muestra la tasa de extracción de níquel de mena con contenido de alto magnesio, o saprolita, como una función de la concentración de ácido sulfúrico.

FIG. 4 es un gráfico que muestra la tasa de extracción de níquel como una función del tiempo durante la lixiviación atmosférica de mena de saprolita con ácido sulfúrico a 90°C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención provee un método novedoso para combinar la lixiviación de la fracción de alto magnesio de la mena de laterita niquelífera con la lixiviación a alta presión de la fracción de bajo magnesio de la mena, maximizando al mismo tiempo la extracción de níquel y cobalto.

Con referencia a la Figura 1, mena de laterita se separa en dos fracciones 10. Esta separación puede basarse en minería selectiva o en clasificación de tamaño mediante cribado, por ejemplo. Una fracción es más fina que la otra y tiene un contenido menor de magnesio. Esta

laterita de bajo magnesio, o así denominada laterita, se mezcla con agua para producir una pasta acuosa. Esta pasta acuosa se lixivia con ácido sulfúrico a elevada temperatura (como mínimo, alrededor de 200°C) y presión. Durante este proceso de lixiviación 20, la mayoría de los metales en la mena se solubilizan completa o parcialmente.

Concluida la reacción de lixiviación, típicamente en un lapso de 30 a 45 minutos, el lodo de lixiviado a presión se descarga a presión atmosférica y se enfría a una temperatura igual o cercana al punto normal de ebullición de la solución de lixiviado. Durante este paso se "desprende instantáneamente" vapor. El lodo de lixiviado, o licor de lixiviado, luego de la separación sólido/líquido para remover el residuo de lixiviación a presión, se pone ahora en contacto 30, a presión atmosférica, con la otra fracción de laterita. La laterita de alto magnesio o saprolita se emplea para neutralizar el ácido libre en el licor de lixiviado a una temperatura de 80° a 98°C, preferiblemente por encima de 90°C. Esta temperatura es convenientemente la temperatura del lodo de lixiviado de la mena de bajo magnesio luego de la evaporación instantánea a presión atmosférica. La concentración de ácido sulfúrico libre en la solución de lixiviado a presión es típicamente de 20 a 100 g/L H_2SO_4 . La cantidad de mena de alto magnesio o saprolita añadida se calcula basándose en las propiedades del consumo pre-determinado de ácido de la saprolita y la cantidad de ácido libre en la solución de lixiviado a presión. No es necesario controlar el pH del lodo de lixiviado, al contrario de la enseñanza de la Patente de los Estados Unidos 4,410,498. De hecho, el pH relativamente bajo, típicamente < 1.0, o alta acidez de la solución de lixiviado a presión es ventajosa en que la tasa de lixiviación de la saprolita es mayor a un pH menor. Sorprendentemente, es también innecesario añadir un agente reductor para controlar el potencial de oxidación/reducción (véase Figura 3 en la Patente de los Estados Unidos 4,410,498) del lodo con el fin de efectuar

una lixiviación rápida de la saprolita a la más alta concentración de ácido prevaleciente en el lodo de lixiviado a presión o solución.

En este proceso es posible una elevada extracción de níquel de la mena de alto magnesio sin necesidad de tratamiento previo de la mena o el empleo de cualquier otro reactivo para aumentar la reactividad de la mena.

Con referencia a Figura 2, en otra incorporación de esta invención, la fracción de alto magnesio de la mena de laterita se lixivia primero 60 con ácido sulfúrico extra. La cantidad de ácido a añadirse se calcula de las propiedades de consumo pre-determinado de ácido de la mena de saprolita, la cantidad de ácido libre en la solución de lixiviado a presión y el cociente de procesamiento deseado de limonita a saprolita. En este proceso se solubilizarán níquel y otros metales. Esta incorporación de la invención permite variar el cociente de limonita a saprolita, manteniendo a la vez altas extracciones totales de níquel y cobalto y una extracción mínima de hierro. La adición del ácido sulfúrico extra directamente al lodo caliente de lixiviación a presión antes de agregar la saprolita acarrea la redisolución de los compuestos de hierro que se precipitaron durante el paso de lixiviación a presión. La redisolución del hierro se evita ampliamente mezclando el ácido extra con toda o una porción de la mena de saprolita antes de mezclar con el lodo de lixiviado a presión.

La acidez terminal del lodo después de la neutralización con saprolita es ventajosamente 5-10 g/L de ácido sulfúrico libre. Si el cociente de ácido libre a saprolita en toda la alimentación al paso de neutralización de la saprolita es demasiado bajo, se disminuirá la extracción de lixiviado. De otro lado, si el cociente de ácido libre a saprolita es demasiado alto, habrá ácido sobrante en el lodo de neutralización final que requiere neutralización antes de la precipitación del hierro.

63
20
61

En otra incorporación del proceso, el paso de neutralización de la saprolita se lleva a cabo en forma continua en una serie de tanques agitados. El número y tamaño de los tanques se selecciona para maximizar la tasa de lixiviación y minimizar el tiempo total de retención requerido para obtener de la saprolita la extracción deseada de níquel. Con el fin de realizar el proceso de lixiviación a la máxima acidez media posible se emplean tanques múltiples. Esto aumenta la velocidad de reacción porque la tasa de lixiviación aumenta a medida que sube la concentración de ácido sulfúrico.

Durante cualquier paso previo a la formación de jarosita 40, puede añadirse al proceso un agente de precipitación seleccionado del grupo conformado por iones de metal alcalino, iones de amonio o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el agente de precipitación es una fuente de iones de sodio. Un método es reciclar la solución de sulfato de sodio del proceso de recuperación corriente abajo. Éste es el producto de filtración en la formación de un precipitado de carbonato metálico. La formación de jarosita de hierro se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas de alrededor de 90°C a 100°C bajo presión atmosférica durante dos horas, como mínimo, y a un pH de 1.6 a 2.0 (preferiblemente a 1.8). El ácido que se produce de la hidrólisis del hierro puede neutralizarse con cualquier agente neutralizador para mantener el pH deseado. Ejemplos de agente neutralizador incluyen, pero sin limitarse a ellas, cal viva, caliza o magnesita. Alternativamente, para neutralizar el ácido que se produce por la formación de jarosita se puede agregar mas laterita de magnesio alto. La precipitación de jarosita ocurre a valores pH mucho más bajos que la precipitación del hidróxido de hierro y virtualmente elimina el problema de coprecipitación del níquel y cobalto y su pérdida posterior.

Luego de la formación de la jarosita, el lodo de lixiviado pasa al proceso de separación líquido/sólido 50. Éste es preferiblemente un

68
62

circuito de decantación a contracorriente, que produce un residuo de sólidos virtualmente carente de níquel y cobalto, y y licor de lixiviado claro para pasar a la recuperación de los metales.

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.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la lixiviación atmosférica de mena de saprolita con soluciones de ácido sulfúrico con concentración constante de ácido y a temperaturas entre 80° y 90°C. Mena de saprolita se redujo a una pasta acuosa con 15% de sólidos en agua deionizada y se agitó en una olla bien sellada con ácido sulfúrico a 80° ó 90°C. La concentración de ácido sulfúrico se mantuvo constante durante los ensayos. Se tomaron muestras del líquido en diferentes momentos durante el ensayo para análisis. Al final de los ensayos se filtraron los sólidos, se lavaron, secaron y dividieron para análisis químico. La Tabla 1 muestra los resultados finales de la lixiviación para cada ensayo.

Tabla 1

Resultados de Ensayos de Lixiviado Atmosférico de Saprolita Realizados con Concentración Constante de Ácido Sulfúrico

Conc. del Ácido	Temp. (°C)	ID de la Muestra	Peso (g)	Composición			Extracción (%)			Consumo de Ácido	
				Ni	Fe	Mg	Ni	Fe	Mg	kg/10 ³ kg mena	kg/kg Ni
100	80	Mena	50	1.92	8.01	14.10	94	84.2	79.7	599	32.26
		Residuo	30.2	0.192	2.1	4.75					
50	80	Mena	50	1.87	7.14	13.59	89.7	66.2	77.7	-	-
		Residuo	31.1	0.309	3.89	4.87					
25	80	Mena	50	1.87	7.35	13.91	77.6	38.7	66.4	529.6	34.89
		Residuo	34.6	0.606	6.51	6.77					
100	90	Mena	233.5	1.91	7.31	16.07	70.1	31.6	71.8	625.0	45.50
		Residuo	192.6	0.693	6.06	5.49					

Estos resultados muestran que la mena de saprolita se lixivia efectivamente con ácido sulfúrico a temperaturas cercanas al punto de ebullición a presión atmosférica sin la necesidad de ningún tratamiento previo de la mena o reactivos adicionales durante la lixiviación. Los datos muestran también que con concentraciones menores de ácido la cinética de la disolución de hierro se queda atrás de la disolución de níquel y magnesio, lo que tiene como resultado una alta extracción de níquel y una baja extracción de hierro. Éste es un criterio importante, puesto que el hierro plantea un problema en la recuperación corriente abajo de níquel por medios conocidos por aquellas personas con habilidades en el arte. De este modo puede idearse un proceso, en el cual [se obtiene] una disolución de alto níquel y bajo hierro de mena de saprolita, lixivando la mena con concentraciones de ácido por debajo de alrededor de 50 g/l. La extracción de níquel como una función del tiempo se ilustra en Figura 3, la cual muestra que la tasa de extracción de níquel es una marcada función de la concentración de ácido sulfúrico.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la lixiviación atmosférica de mena de saprolita con una cantidad fija de solución de ácido sulfúrico a 90°C. Mena de saprolita se redujo a una pasta acuosa con 15% de sólidos en agua deionizada y se agitó en una olla bien sellada con ácido sulfúrico a 90°C durante 3 horas. La concentración inicial de ácido sulfúrico varió de 106 a 114 g/L en los 4 ensayos descritos. Se tomaron muestras del líquido en diferentes momentos durante el ensayo para análisis. Al final de los ensayos se filtraron los sólidos, se lavaron, secaron y dividieron para análisis químico. La Tabla 2 muestra los resultados finales de la lixiviación para cada ensayo y Figura 4 ilustra la cinética de la disolución de níquel a partir de la mena de saprolita.

68
3
64

Tabla 2
Resultados del Ensayo de Lixiviado Atmosférico de Saprolita con Ácido Sulfúrico a 90°C

Ensayo No.	[H ₂ SO ₄] inicial (g/L)	ID de la Muestra	Peso (g)	Composición			Extracción (%)			Consumo de Ácido	
				Ni	Fe	Mg	Ni	Fe	Mg	kg/ 10 ³ kg mena	kg/kg Ni
1	106	Mena	107.8	1.91	7.45	15.90	86.6	28.7	86.6	559	33.6
		Residuo	71.8	0.38	7.98	3.19					
2	106	Mena	165.9	1.11	9.10	14.60	76.2	36.4	65.6	512	60.5
		Residuo	103.5	0.42	9.28	8.07					
3	114	Mena	167	2.04	8.54	15.30	84.1	46.3	76.3	565	32.9
		Residuo	104.7	0.51	7.27	5.73					
4	101	Mena	164	1.28	11.40	16.10	73.7	33.3	69.6	507	53.8
		Residuo	112.4	0.50	11.20	7.21					

La variación de la extracción final de níquel entre los varios ensayos se debe principalmente a la diferente cantidad de ácido empleado en cada ensayo y a la variación de la composición de las muestras. En la Tabla 3 se muestran las concentraciones de metal y ácido libre en solución como una función del tiempo. De los ensayos de solución en el transcurso del tiempo se calcularon extracciones aproximadas de metal. Estos datos indican que la mayor parte del níquel se disuelve en los primeros 15 minutos de la lixiviación cuando la concentración de ácido es más alta. Transcurrido este tiempo, la saprolita continúa reaccionando a velocidades mucho más lentas hasta que se consume la mayor parte del ácido. Puesto que la mena de saprolita se lixivió con concentraciones de ácido por debajo de 50 g/l durante la mayor parte del período de ensayo, la disolución final de hierro fue relativamente baja.

Tabla 3

69
X
265

**Composición de la Solución como una Función del Tiempo durante la
Lixiviación Atmosférica de Mena de Sapolita a 90°C (Ensayo 3)**

Tiempo (minuto)	Concentración de la Solución (g/L)				Extracción (%)		
	Ni	Fe	Mg	H₂SO₄	Ni	Fe	Mg
0	0	0	0	114	0	0	0
5	2.37	4.4	11.4	34.4	65.9	29.4	42.2
15	2.82	5.4	14.9	21.6	79.3	36.5	55.7
30	2.91	5.6	16.1	16.7	82.6	38.1	61.0
45	2.72	5.4	15.5	13.7	78.6	37.4	59.5
60	2.80	5.6	16.4	12.3	81.7	39.1	63.6
90	2.67	5.2	15.5	9.3	79.1	36.9	61.1
120	2.69	5.1	15.9	7.8	80.5	36.9	63.2
150	2.68	5.4	16.6	6.9	81.3	38.7	66.4
180	2.85	5.5	17.4	6.9	86.9	40.3	70.3

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la lixiviación atmosférica de mena de sapolita con el lodo de lixiviado del producto proveniente de la lixiviación a presión de mena de bajo magnesio, o limonita. La mena de limonita se lixivió primero en un autoclave de titanio durante 30 minutos con un cociente de ácido a mena de 0.38, 270°C y 40% en peso de sólidos. Luego de la lixiviación y el descenso de la presión, se adicionó mena de sapolita como un lodo con 50% en peso para neutralizar el ácido libre remanente en la descarga del autoclave que resulta del desfase bisulfato-sulfato a bajas temperaturas. El cociente de sapolita a limonita, cuando se lixivia sapolita de esta manera, fue de alrededor de 0.17 (ensayos 1 y 2). En algunos casos, se añadió ácido sulfúrico concentrado al lodo de lixiviado con el fin de disolver más mena de sapolita y aumentar el cociente de sapolita a limonita (ensayos 3-5). La lixiviación de sapolita se llevó a cabo en un tanque agitado a 90°C durante 3 horas. Los resultados de cada ensayo se muestran en la Tabla 4.

70
N
66

Tabla 4

Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Sapolita con Descarga de Autoclave a 90°C. Se agregó Ácido Sulfúrico Extra a los Ensayos 3-5.

Ensayo No.	ID de la Muestra	Peso (g)	Composición (%)			Extracción (%)		
			Ni	Fe	Mg	de	Ni	Mg
1	Mena de Limonita	738	1.95	37.5	3.55			
	Residuo HPAL	650	0.13	43.7	0.9	Limonita	94.2	76.5
	Mena de Sapolita	110	1.91	7.6	15.6	Sapolita	70.8	66.0
	Residuo Final	722	0.20	40.1	1.7	Total	91.2	72.3
2	Mena de Limonita	721	1.89	36.4	3.35			
	Residuo HPAL	634	0.09	44.1	0.9	Limonita	95.8	77.5
	Mena de Sapolita	120	1.91	7.6	15.6	Sapolita	66.1	64.4
	Residuo Final	724	0.19	40.1	1.7	Total	91.5	71.8
3	Mena de Limonita	802	1.97	37.9	3.44			
	Residuo HPAL	705	0.11	41.0	1.0	Limonita	95.3	75.6
	Mena de Sapolita	335	1.91	7.6	15.6	Sapolita	80.4	66.0
	Residuo Final	897	0.22	33.8	2.7	Total	91.0	69.3
4	Mena de Limonita	658	1.88	36.5	3.46			
	Residuo HPAL	579	0.13	41.7	0.9	Limonita	93.7	76.0
	Mena de Sapolita	245	1.91	7.6	15.6	Sapolita	76.1	67.2
	Residuo Final	741	0.26	34.6	2.4	Total	88.9	70.5
5	Mena de Limonita	790	2	36.9	3.66			
	Residuo HPAL	695	0.14	41.60	0.96	Limonita	94.0	76.8
	Mena de Sapolita	315	1.91	8.25	15.00	Sapolita	74.9	73.2
	Residuo Final	927	0.27	32.90	2.09	Total	88.7	74.6

Estos resultados demuestran que la mena de sapolita puede emplearse para neutralizar el ácido libre en la descarga del autoclave de lixiviado con ácido a alta presión de mena de limonita, obteniendo a la vez altas extracciones de níquel de esta fracción de mena de alto magnesio. Los resultados muestran también que es posible variar el cociente de la sapolita a la limonita añadiendo ácido sulfúrico extra a la descarga del autoclave.

Handwritten signature and number 67.

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra un método de control del hierro mediante precipitación de la jarosita luego de la lixiviación de mena de limonita a alta presión y temperatura y neutralización del ácido remanente con mena de saprolita a 90°C. Primero se lixivió mena de limonita en un autoclave de titanio durante 30 minutos y un cociente de ácido a mena de 0.38, 270°C y 40% en peso de sólidos. Luego de la lixiviación y el descenso de la presión, se agregó mena de saprolita como un lodo de 50% en peso para neutralizar el ácido libre remanente en el lodo de descarga del autoclave (ACD) a presión atmosférica y 90°C. También se añadió ácido sulfúrico concentrado a la ACD para estar en capacidad de lixiviar más mena de saprolita y aumentar el cociente de saprolita a limonita a 0.4. Se agregó sulfato de sodio al lodo de saprolita antes de la adición a la ACD para proveer una fuente de iones alcalinos para formación de jarosita. El paso final, luego de la lixiviación de la saprolita, consistió en precipitar el hierro en solución como natro-jarosita. Esto se consiguió manteniendo la concentración de ácido libre en alrededor de 5 g/l H₂SO₄ (pH ≈ 1.5) y la temperatura a alrededor de 95°C durante 3 horas más. La concentración de ácido libre se mantuvo al nivel mencionado mediante adiciones periódicas de lodo de CaCO₃ después de 200 minutos de lixiviación. Los resultados de este ensayo se muestran en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5
Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Saprolita con Descarga de Autoclave a 90°C Seguida por Precipitación de Jarosita.

Ensayo No.	ID de la Muestra	Peso (g)	Composición (%)			Extracción (%)		
			Ni	Fe	Mg	de	Ni	Mg
6	Mena de Limonita	355	1.92	35.7	4.9			
	Residuo HPAL	312	0.13	40.7	1.4	Limonita	94.1	73.9
	Mena de Saprolita	140	1.91	7.3	16.1	Saprolita	75.3	69.7
	Residuo Final	448	0.24	32.6	2.5	Total	88.8	71.5

27
68

Tabla 6

Cinética de la Lixiviación Atmosférica de Sapolita con Descarga del Autoclave a 90°C Seguida por Precipitación de Jarosita.

Tiempo (minuto)	Concentración de la Solución (g/L)					Extracción (%)	
	H ₂ SO ₄	Ni	Fe	Mg	Na	Ni	Mg
0	76	0	0	0	4.2	0	0
20	46.6	7.42	3.66	15.9	4.15	33.5	24.6
60	15.7	7.96	4.82	21.4	3.87	63.5	56.9
120	10.3	7.75	4.52	22.1	3.97	57.9	62.0
180	10.1	7.48	3.70	22.1	4.03	49.6	63.5
230	3.0	7.78	1.00	22.8	3.93	68.0	69.1
280	5.2	7.81	0.92	23.4	3.81	73.5	73.8
330	4.4	7.83	0.56	22.6	3.78	76.5	70.8

Estos resultados muestran, una vez más, que la sapolita se empleó efectivamente para neutralizar el ácido en la descarga del autoclave y para lixiviar una elevada proporción del níquel contenido en la mena de sapolita. Al final del paso de lixiviado atmosférico, el hierro en solución disminuyó desde un máximo de alrededor de 5 g/l por la formación de jarosita hasta que la concentración del hierro en solución alcanzó alrededor de 0.5 g/l. El ensayo de bajo níquel del residuo final luego de la precipitación de la jarosita se obtuvo a pesar de la precipitación de aproximadamente 5 g/L de hierro como jarosita.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra el procesamiento continuo de mena de limonita bajo condiciones de lixiviado con ácido a alta presión (HPAL) seguido por el procesamiento de mena de sapolita bajo condiciones de lixiviado atmosférico (AL).

Un lodo de mena de limonita con 38.5% en peso de sólidos se lixivió a alta presión y temperatura (270°C y 5650 kPa) con un cociente de ácido a mena de 0.4×10^3 kg de ácido/ 10^3 kg de mena en un autoclave

continuo. La limonita se procesó a una tasa de 0.8×10^3 kg secas/día que arrojaba un tiempo de retención en el autoclave de 30 minutos. La descarga del autoclave estaba conformada por residuo HPAL y solución de lixiviado con contenido de metales y ácido sulfúrico libre (92 g/L). La composición de la mena alimentada al autoclave y el residuo de descarga, así como las extracciones calculadas de metal, se indican en la Tabla 7.

Tabla 7
Resultados de la Lixiviación con Ácido a Alta Presión (HPAL).

	Al (%)	Co(%)	Cr (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ni(%)
Alimentación de Limonita	2.82	0.125	1.47	34.4	3.72	0.71	1.63
Residuo HPAL	2.62	0.000	1.54	39.5	0.93	0.17	0.075
Extracción	20.0%	100.0%	9.5%	1.1%	78.4%	79.7%	96.0%

El lodo de descarga del autoclave se mezcló con mena de saprolita (con 46% en peso de sólidos) en la proporción de 0.3×10^3 kg de saprolita/ 10^3 kg de limonita. Se añadió sodio como sulfato de sodio al agua empleada para preparar el lodo de mena de saprolita. Se agregó ácido sulfúrico a la mezcla en la proporción de 0.46×10^3 kg de ácido concentrado/ 10^3 kg de saprolita. El ácido concentrado combinado con el ácido residual del HPAL arrojó un cociente de ácido a saprolita de 0.96×10^3 kg de ácido/ 10^3 kg de saprolita. El cociente total de ácido concentrado a mena fue de 0.41×10^3 kg de ácido/ 10^3 kg de mena (limonita más saprolita).

El circuito de lixiviado atmosférico (AL) estaba conformado por 3 tanques en serie con un tiempo total de retención de 4.2 horas (1.4 horas/tanque). Este circuito estuvo seguido por un circuito de precipitación de jarosita (JP) conformado por 2 tanques en serie con un tiempo total de retención de 5.9 horas (primer tanque 1.4 horas, segundo tanque 4.5 horas). Se agregó lodo de cal viva a los tanques de

27/20

precipitación de jarosita para controlar el pH del lodo. Las condiciones medias de estos tanques durante el tiempo del ensayo de aproximadamente 70 horas se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8
Condiciones del Lixiviado Atmosférico y la Precipitación de Hierro.

Tanque	pH	Ácido Libre (g/L)	Temperatura (°C)
AL1		37.7	97
AL2		33.5	92
AL3		27.1	94
JP1	1.5	10.5	94
JP2	1.9	5.9	92

Las composiciones de los residuos resultantes de las operaciones consecutivas y las extracciones calculadas de metal de saprolita en lixiviación atmosférica y las extracciones totales de HPAL seguidas por lixiviación atmosférica se dan en la Tabla 9.

Tabla 9
Composiciones de Mena y Residuo de Lixiviado y Extracciones de Metal para Cada Fase

	Al (%)	Co (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ni (%)
Mena de Limonita	2.82	0.125	1.47	34.4	3.72	0.71	1.63
Mena de Saprolita	1.58	0.085	0.85	11.4	14.83	0.48	1.31
Residuo HPAL	2.62	0.000	1.54	39.5	0.93	0.17	0.075
Residuo AL	2.45	0.027	1.38	32.9	2.00	0.23	0.13
Residuo JP	2.04	0.007	1.19	29.2	1.53	0.18	0.092
Extracción de Saprolita	17.6%	82.6%	13.9%	- 5.4%	73.3%	38.8%	85.6%
Extracción de Limonita y Saprolita	20.0%	97.5%	10.3%	0.6%	75.6%	72.8%	94.1%

Handwritten marks: a checkmark and the letters 'D', 'H' with a squiggle.

Las soluciones resultantes de las fases de lixiviación y precipitación muestran el aumento en contenido de níquel y cobalto, así como la disminución en acidez libre. El contenido Fe se incrementó inicialmente durante la fase de lixiviación atmosférica, pero posteriormente decreció durante la precipitación de jarosita, como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10
Composiciones de Solución después de Cada Fase

	Al (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Ácido Libre (g/L)
Solución HPAL	2741	695	491	2463	16847	3791	9826	92
Solución AL	3728	825	768	13715	33066	4472	12084	27
Solución JP	2819	820	587	1417	35663	4500	12591	5.9

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra el procesamiento continuo de mena de limonita bajo condiciones de lixiviado con ácido a alta presión (HPAL) seguido por el procesamiento de mena de saprolita bajo condiciones de lixiviado (AL) atmosférico.

Un lodo de mena de limonita con 35% en peso de sólidos se lixivió a alta presión y temperatura (270°C y 5 650 kPa) con un cociente de ácido a mena de 0.34×10^3 kg de ácido/ 10^3 kg de limonita en un autoclave continuo. La limonita se procesó a una tasa de 0.8×10^3 kg secas/día, lo cual arrojó un tiempo de retención en el autoclave de 30 minutos. La descarga del autoclave estuvo conformada por residuo HPAL y solución de lixiviado que contenía metales y ácido libre (102 g/L). Las composiciones de la mena alimentada al autoclave y el residuo de descarga, así como las extracciones calculadas de metal, se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

Resultados de la Lixiviación con Ácido a Alta Presión (HPAL)

	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ni (%)
Alimentación de Limonita	0.11	40.33	2.79	1.66
Residuo HPAL	0.004	43.8	0.82	0.091
Extracción	96.1%	1.2%	70.5%	94.8%

El lodo de descarga del autoclave se mezcló con mena de saprolita (con 51% en peso de sólidos) en la proporción de 0.38×10^3 kg de saprolita/ 10^3 kg de limonita. Se agregó sodio como sulfato de sodio al agua empleada para preparar el lodo de mena de saprolita. Se añadió ácido sulfúrico a la mezcla en la proporción de 0.23×10^3 kg de ácido concentrado/ 10^3 kg de saprolita. El ácido concentrado combinado con el ácido residual del HPAL arrojó un cociente de ácido a saprolita de 0.59×10^3 kg de ácido/ 10^3 kg de saprolita. El cociente total de ácido concentrado fue de 0.31×10^3 kg de ácido/ 10^3 kg de mena (limonita más saprolita).

El circuito de lixiviado atmosférico (AL) estuvo conformado por 4 tanques. Se añadió la mitad de la saprolita al primer tanque (retención 1 hora) junto con el ácido sulfúrico concentrado, mientras que la otra mitad se agregó al segundo tanque (retención 1.4 horas) junto con el lodo de descarga del autoclave. El primer tanque rebosó en el segundo tanque, el cual rebosó luego en 2 tanques en serie (cada uno con una retención de 1.4 horas). Este circuito fue seguido por un circuito de precipitación de jarosita (JP) conformado por 2 tanques en serie con un tiempo total de retención de 5.9 horas (primer tanque 1.4 horas, segundo tanque 4.5 horas). Se agregó lodo de cal viva a los tanques de precipitación de jarosita para controlar el pH del lodo. Las condiciones medias de estos

74
2
3

tanque durante el tiempo del ensayo de aproximadamente 82 horas se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12
Condiciones del Lixiviado Atmosférico y la Precipitación de Hierro

Tanque	pH	Ácido Libre (g/L)	Temperatura (°C)
AL1		54.4	71
AL2		21.5	92
AL3		20.3	91
AL4		14.7	91
JP1	1.7	7.6	94
JP2	2.1	6.5	93

Las composiciones de los residuos que resultan de las operaciones consecutivas y las extracciones calculadas de metal de saprolita en lixiviación atmosférica y las extracciones totales de HPAL seguidas por la lixiviación atmosférica se dan en la Tabla 13.

Tabla 13
Composiciones de Mena y Residuo de Lixiviado y Extracciones de Metal para Cada Fase

	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ni (%)
Alimentación de Limonita	0.11	40.33	2.79	1.66
Mena de Saprolita	0.088	11.4	14.2	1.30
Residuo HPAL	0.004	43.8	0.82	0.091
Residuo AL	0.016	36.7	1.83	0.147
Residuo JP	0.018	33.0	1.83	0.132
Extracción de Saprolita	42.9%	14.7%	62.7%	76.5%
Extracción de Limonita y Saprolita	83.6%	0.6%	69.9%	91.8%

Las soluciones resultantes de las fases de lixiviación y precipitación muestran el aumento en contenido de metales, así como el

decrecimiento en acidez libre. El contenido Fe se incrementó inicialmente durante la fase de lixiviación atmosférica, pero disminuyó con posterioridad durante la precipitación de jarosita, como se indica en la Tabla 14.

Tabla 14
Composiciones de Solución después de Cada Fase

	Al (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Acido Libre (g/L)
Solución HPAL	4391	764	719	3820	17220	4264	12030	102
Solución AL	3261	698	640	6618	32628	3982	11228	14.7
Solución JP	3343	757	547	1568	35399	4279	12185	6.5

Aunque se han descrito las que actualmente se cree que son las incorporaciones preferidas de la invención, aquellas personas con habilidades en el arte se darán cuenta de que pueden hacerse cambios y modificaciones 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.

24
3
25**LO QUE SE REIVINDICA:**

1. Un proceso hidrometalúrgico de lixiviación con ácido sulfúrico para la extracción de níquel y cobalto de mena de óxido de laterita niquelífera, que comprende:

a. proporcionar una pasta acuosa de mena de óxido niquelífera con un contenido de bajo magnesio;

b. lixiviar la pasta acuosa a una temperatura elevada (mínimo 200°C) y presión con una adición de ácido sulfúrico suficiente al menos estequiométricamente para efectuar la lixiviación del níquel y cobalto contenidos y suministrar de ese modo una solución cargada de sulfato de níquel, sulfato de cobalto y un residuo de lixiviado; y

c. lixiviar atmosféricamente a presión mena de óxido niquelífera con contenido de alto magnesio con la solución cargada del paso (b), añadiendo cantidades controladas de mena en bruto, no tratada, de alto magnesio a la solución cargada a temperaturas de desde 80°C hasta el punto de ebullición normal de la solución y disponiendo agitación y tiempo suficientes para efectuar la extracción de níquel y cobalto de la mena de alto magnesio y formar un lodo de lixiviado final.

2. El proceso de reivindicación 1 en donde la solución cargada y el residuo de lixiviado del paso (b) no se separan antes de la lixiviación atmosférica a presión de la mena de óxido niquelífera que contiene alto magnesio.

3. El proceso de reivindicación 1 que comprende además lixiviar una porción de la mena de laterita de alto magnesio a presión atmosférica con ácido sulfúrico antes de añadirla a la solución cargada del paso (b).

80
4
76

4. El proceso de reivindicación 1 que comprende además neutralizar la solución cargada del paso (b) con una porción de la mena de laterita de alto magnesio.
5. El proceso de reivindicación 3 que comprende además neutralizar la solución cargada del paso (b) con una porción de la mena de laterita de alto magnesio.
6. El proceso de reivindicación 1 que comprende además neutralizar el lodo de lixiviado final agregando un agente neutralizador seleccionado del grupo conformado por óxidos alcalinos y alcalinotérreos, hidróxidos, carbonatos y mezclas de los mismos.
7. El proceso de reivindicación 5 que comprende además neutralizar el lodo de lixiviado añadiendo un agente neutralizador seleccionado del grupo conformado por óxidos alcalinos y alcalinotérreos, hidróxidos, carbonatos y mezclas de los mismos.
8. El proceso de reivindicación 1 que comprende además neutralizar el lodo de lixiviado final agregando mena de laterita de alto magnesio.
9. El proceso de reivindicación 5 que comprende además neutralizar el lodo de lixiviado agregando mena de laterita de alto magnesio.
10. El proceso de reivindicación 6 que comprende además proveer una cantidad suficiente de un agente de precipitación seleccionado del grupo conformado por iones de metal alcalino, iones de amonio y mezclas de los mismos, para precipitar hierro férrico como jarosita.
11. El proceso de reivindicación 7 que comprende además proveer una cantidad suficiente de un agente de precipitación seleccionado del grupo

conformado por iones de metal alcalino, iones de amonio y mezclas de los mismos, para precipitar hierro férrico como jarosita.

12. El proceso de reivindicación 8 que comprende además proveer una cantidad suficiente de un agente de precipitación seleccionado del grupo conformado por iones de metal alcalino, iones de amonio y mezclas de los mismos, para precipitar hierro férrico como jarosita.

13. El proceso de reivindicación 9 que comprende además proveer una cantidad suficiente de un agente de precipitación seleccionado del grupo conformado por iones de metal alcalino, iones de amonio y mezclas de los mismos, para precipitar hierro férrico como jarosita.

14. El proceso de reivindicación 1 que comprende también someter el lodo de lixiviado a un paso de separación sólido/líquido para producir un licor de lixiviado cargado final apto para recuperación de níquel y cobalto y un residuo de lixiviado final.

15. El proceso de reivindicación 6 que comprende además someter el lodo de lixiviado a un paso de separación sólido/líquido para producir un licor de lixiviado cargado final apto para recuperación de níquel y cobalto y un residuo de lixiviado final.

16. El proceso de reivindicación 7 que comprende además someter el lodo de lixiviado a un paso de separación sólido/líquido para producir un licor de lixiviado cargado final apto para recuperación de níquel y cobalto y un residuo de lixiviado final.

17. El proceso de reivindicación 8 que comprende además someter el lodo de lixiviado a un paso de separación sólido/líquido para producir un

licor de lixiviado cargado final apto para recuperación de níquel y cobalto y un residuo de lixiviado final.

18. El proceso de reivindicación 9 que comprende además someter el lodo de lixiviado a un paso de separación sólido/líquido para producir un licor de lixiviado cargado final apto para recuperación de níquel y cobalto y un residuo de lixiviado final.

19. El proceso de reivindicación 1 que comprende además moler la mena niquelífera que contiene alto magnesio antes de agregarla a la solución cargada del paso de lixiviación a presión.

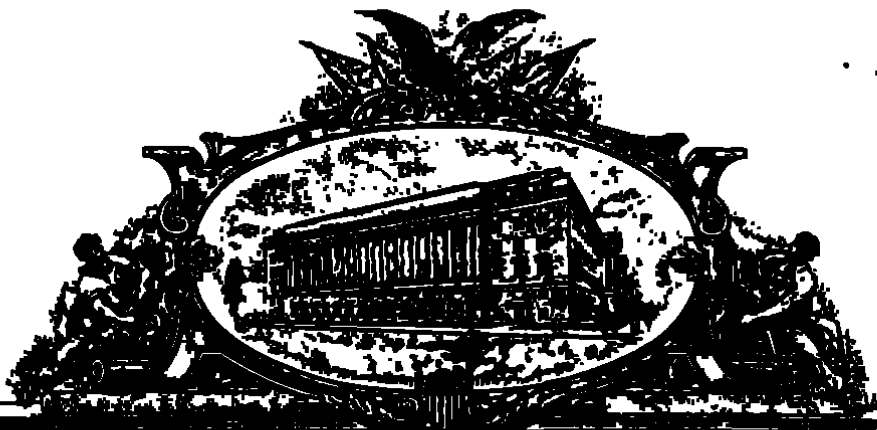
83
M
79

EXTRACTO DE LA REVELACIÓN

Se provee un proceso para la lixiviación de las dos fracciones de "limonita" (Fe aprox. $\geq 25\%$ y Mg aprox. $\geq 6\%$) y "saprolita" (Fe aprox. $\geq 20\%$ y Mg aprox. $\geq 10\%$) de mena típica de laterita con contenido de níquel y cobalto. La fracción de bajo magnesio de la mena de laterita se lixivia con ácido sulfúrico a alta presión y temperatura para solubilizar los metales valiosos, a la vez que se precipita la mayor parte del hierro solubilizado como hematita u otros compuestos de hierro y una porción del aluminio disuelto como alunita u otros compuestos de aluminio. Luego de reducir la presión del lodo de lixiviado a aproximadamente la presión atmosférica, el lodo de lixiviado cargado o solución se pone en contacto con la fracción de alto magnesio de la mena para solubilizar la mayor parte del níquel contenido en la fracción de la mena de alto magnesio, disolviendo al mismo tiempo sólo una pequeña porción del contenido de hierro de la fracción de mena de alto magnesio. La posterior neutralización del lodo de lixiviado en la presencia de un ión de metal alcalino o amonio permitirá la precipitación de jarosita con contenido de hierro a temperatura ambiente. Este proceso para incorporar la lixiviación de saprolita en el proceso de lixiviación a alta presión para menas de limonita no requiere temperatura o presión altas, ni un tratamiento especial de la fracción de mena de saprolita, ni la adición de reactivos especiales, por ejemplo, reactivos de reducción.

83467 85
80

PA 324842



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 03, 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: 09/433,110

FILING DATE: November 03, 1999



By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

L. Edelen

L. EDELEN
Certifying Officer

"Express Mail" mailing label number EH427803009US
Date of Deposit November 3, 1999

A 31
Case No. 23-1925
JC675 U.S. PTO
09/433210
11/03/99

PATENT APPLICATION TRANSMITTAL LETTER

Assistant Commissioner for Patents:

Transmitted herewith for filing is the patent application of: J. Carlos Arroyo, James D. Gillespie, David A. Naudorf and Erik M.

Working for: METHOD FOR LEACHING NICKELIFEROUS LATENT ORES

Enclosed are:

- ☒ 4 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	19	
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
	\$ 380
x\$0=	\$
x\$38=	\$
+ \$130=	\$
Total	\$

Other Than Small Entity	
Rate	Fee
	\$ 760
x\$18=	\$
x\$78=	\$
+ \$280=	\$
Total	\$760

- ☐ 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 § 1.18 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

82 87
83

"Express Mail" mailing label number EH427893883US
Date of Deposit November 3, 1999.

Our Case No. 9378/16

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

INVENTORS:

J. Carlos Arroyo, James D. Gillaspie,
David A. Neudorf, Erik M. Weenink

TITLE:

**METHOD FOR LEACHING
NICKELIFEROUS LATERITE ORES**

ATTORNEY:

G. PETER NICHOLS
BRINKS HOFER GILSON & LIONE
P.O. BOX 10395
CHICAGO, ILLINOIS 60610
(312) 321-4200

09433110-110399

METHOD FOR LEACHING NICKELIFEROUS LATERITE ORES

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to the hydrometallurgical processing of nickeliferous ores and, in particular, to an improved method for leaching nickel values from the high-magnesium or saprolite fraction of such ores in combination with high pressure and temperature leaching of the limonite fraction of the ore.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The high pressure and temperature leaching of the limonite portion of nickeliferous laterite ores with sulfuric acid is well known, having been practiced commercially at Moa Bay in Cuba since 1959 (Boldt and Queneau, "The Winning of Nickel," Longmans Canada Ltd., Toronto, pp. 437-449). The quantity of sulfuric acid required to leach the major portion (approx. $\geq 90\%$) of the contained nickel and cobalt and variable portions of several impurity elements in the ore, e.g. magnesium, manganese, iron, aluminum, chromium, is in excess of that required to form the corresponding water-soluble metal sulfate compounds. This is because sulfuric acid only dissociates to the single proton (H^+) and the bisulfate (HSO_4^-) ion at the high temperature used in this leaching step, typically $\geq 200^\circ C$. The bisulfate ion dissociates on cooling of the leach slurry to sulfate (SO_4^{2-}) ion, releasing an additional proton. Thus, the cooled leach slurry inevitably contains excess sulfuric acid in addition to the dissolved metal values and impurity elements. This excess acid must be neutralized before recovery of the dissolved nickel and cobalt values, as would be apparent to anyone skilled in the art. The cost of the excess sulfuric acid that must be added to the leaching step and the cost of neutralizing agents required to neutralize excess sulfuric acid in the final leach liquor are significant disadvantages of this process.

Furthermore, the efficient recovery of nickel and cobalt in substantially pure form from the high pressure leach liquor often requires the prior removal of impurities such as ferric iron, aluminum, and chromium, which dissolve to a greater or lesser extent during pressure leaching. These impurities may interfere in downstream nickel and cobalt recovery processes if not removed from the solution. The removal can be effected by raising the pH

00433110-110399

of the leach liquor to effect the hydrolysis and precipitation of these impurities as hydroxide or hydroxysulfate compounds. Unfortunately, when carried out at atmospheric pressure and temperatures below the solution boiling point, this hydrolysis often produces voluminous precipitates that are difficult to separate from the pregnant liquor by conventional settling and filtration techniques. A further disadvantage is the co-precipitation and subsequent loss of significant quantities of the nickel and cobalt values during this hydrolysis step.

A variety of methods have been developed to deal with the above-mentioned disadvantages and problems of the high pressure leaching process.

Taylor et al. (U.S. Patent 3,720,749) teach the precipitation and removal of iron and aluminum by the addition of a soluble neutralizing agent, e.g. magnesia, to the leach liquor at a temperature in excess of 130°C thereby precipitating the iron and aluminum in an easy to separate form.

An improvement of the neutralization process was patented by Lowenhaupt et al. (U.S. Patent No. 4,548,794). This patent teaches the recovery of nickel and cobalt from laterite ore by using a low-pressure leach of high magnesium ore, after high pressure leaching of low magnesium ore, to precipitate aluminum and iron. A size separation of the laterite ore feed is made to produce low and high magnesium ore fractions for the process. The finer, low magnesium fraction is leached at high temperature and pressure and, after separating the pressure leach liquor from the leach residue, contacting the liquor with the coarser, high magnesium fraction of the ore at greater than atmospheric pressure and high temperature such that iron and aluminum precipitate in crystalline forms, e.g. hematite, alunita. This aids the subsequent settling and filtration of the precipitated iron and aluminum, while also dissolving additional nickel units from the high magnesium fraction of the ore. The preferred temperature for the neutralization step ranges from 140° to 200°C and requires the use of autoclaves to maintain the elevated temperature and pressure. The patent also describes a method where high magnesium ore is contacted at atmospheric pressure and temperatures less than the boiling point, with the leach solution from the pressure leach step, before the low-pressure leach step. Nickel extraction is very low in the atmospheric leach step (only 33-44 %) and the low-pressure leach is still required to achieve adequate nickel extraction and to precipitate iron and aluminum in an easy to settle and filter form.

09433110-110399

Other methods for using the high magnesium fraction of the ore to neutralize the high-pressure leach liquor have been patented. U.S. Patent 3,991,159 teaches the use of high magnesium ore to neutralize acid resulting from the high-pressure acid leach of a low magnesium ore. This is accomplished by coordinating the leaching of the low magnesium fraction with the leaching of the high magnesium fraction at high temperature and pressure. In this method, leaching of the high magnesium 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 high magnesium ore. Again, this process has the disadvantage of requiring relatively high temperature and pressure for the neutralization step.

In U.S. Patent 3,804,613, a method to conduct high-pressure acid leaching of high magnesium ore at relatively low acid/ore ratios is disclosed. This is accomplished by preconditioning the high magnesium ore with leach liquor from the high-pressure leach step, before a high-pressure leach of the conditioned high magnesium ore. The high magnesium ore must still be submitted to a high pressure leaching step following the atmospheric pressure conditioning step.

U.S. Patent 4,097,575 teaches the use of high magnesium ore that has been previously roasted to neutralize acid present in a leach slurry resulting from the high-pressure acid leach of a low magnesium ore. The high magnesium ore is thermally treated at 500°-750 °C under oxidizing conditions prior to the neutralization step to increase the neutralization capacity of the ore. The pH of the final liquor is taken above 2, but the neutralization residue containing unleached high magnesium ore is recycled to the autoclave to obtain higher nickel recovery. Furthermore, rejected iron and aluminum are in the form of hydroxides, which are difficult to deal with. This process suffers from the high capital cost needed for roasting facilities and disadvantages associated with injection of high magnesium ore atmospheric leach slurry into the high pressure autoclave.

U.S. Patent 4,410,498 teaches a method to leach high magnesium laterite ore with sulfuric acid at a controlled pH of 1.5 to 3.0 while adding a reducing agent to maintain the redox potential between 200 and 400 mV (vs. saturated calomel reference electrode). The addition of a reducing agent increases the reactivity of the serpentine in the ore and results in maximum extraction of nickel consistent with minimum extraction of iron and magnesia and

00433110-110399

85
1
5
90

minimum acid consumption. The process has the disadvantages of the additional cost of the reducing agent, the need for electrochemical potential control, and the need for equipment to control the leaching atmosphere and prevent external discharges in the case of toxic, gaseous reductants such as sulfur dioxide.

The above methods are aimed at utilizing both the high and low magnesium fractions of the nickeliferous laterite ore in order to fully utilize the ore body, maximize the nickel and cobalt extraction and minimize the iron and/or aluminum content of the final leach liquor. All of these methods require the use of one of the following to leach the high magnesium ore effectively: a) elevated temperature and pressure; b) pretreatment by calcination or roasting, or; c) addition of a reducing agent with controlled pH.

It is an object of the current invention to combine the leaching of the high magnesium fraction of the ore with the high pressure leaching of the low magnesium portion of the ore, without the use of elevated temperature and pressure, calcination pretreatment, or addition of reducing agents, and still achieve high nickel and cobalt recoveries, relatively short leaching time, low iron extraction to solution and good solid/liquid separation properties.

In most practices, pH adjustment of the leach slurry causes the precipitation of metal hydroxides, including the hydroxides of ferric iron, chromium and aluminum, which are separated from the leach solution in the subsequent liquid/solid separation. During this process, nickel and cobalt co-precipitate with the metal hydroxides and reduce the metals recovery. Another important consideration is the efficiency of the liquid/solid separation process. In general, hydroxides produced at atmospheric pressure are colloidal and difficult to filter or settle, thus requiring very large equipment for effective separation. On the other hand, alkali metal or ammonium jarosite is crystalline, which makes it easier to filter and settle. In the presence of an alkali metal or ammonium ion and in a certain range of pH, ferric iron will form jarosite, a basic sulfate compound of the formula $M[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ where M is sodium, lithium, potassium or ammonium.

It is a further object of this invention to provide a solution that is very low in iron by the formation of jarosite at atmospheric pressure in the presence of alkali metal or ammonium ions. The loss of nickel and cobalt by precipitation as metal hydroxides is

09433110-110399

86 94
X

minimized, resulting in maximum metals recovery, while an easier to settle iron compound is formed.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a process for the efficient leaching of both the low magnesium and high magnesium fractions of nickel laterite ore. The low magnesium fraction of the ore is leached at high temperature and pressure, as in other processes previously described. No special reductants, pretreatment steps or high pressure steps are required to leach the high magnesium fraction of the ore, representing substantial simplification over the prior art. The current invention also provides for the removal of iron by the formation of alkali metal jarosite, e.g. sodium jarosite, to produce a low iron solution suitable for nickel and cobalt recovery.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a flow sheet of one embodiment of the process of the present invention.

FIG. 2 shows another embodiment of the process of the present invention.

FIG. 3 is a graph showing the rate of nickel extraction from high magnesium containing ore, or saprolite, as a function of sulfuric acid concentration.

FIG. 4 is a graph showing the rate of nickel extraction as a function of time during atmospheric leaching of saprolite ore with sulfuric acid at 90°C.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention provides a novel method for combining the leaching of the high magnesium fraction of nickeliferous laterite ore with the high pressure leaching of the low magnesium fraction of the ore, while maximizing the extraction of nickel and cobalt.

Referring to Figure 1, laterite ore is separated into two fractions 10. This separation can be based on selective mining or on size classification by, for example, screening. One fraction is finer than the other and has a lower magnesium content. This low magnesium laterite, or so-called limonite, is mixed with water to provide an aqueous pulp. This pulp is leached with sulfuric acid at elevated temperature (at least about 200 °C) and pressure.

09433110.110399

87 92

During this leaching process 20, most metals in the ore are completely or partially solubilized.

Upon completion of the leaching reaction, typically within 30 to 45 minutes, the pressure leach slurry is discharged to atmospheric pressure and cooled to a temperature at or near the normal boiling point of the leach solution. Steam is "flashed" off during this step. The leach slurry, or leach liquor after solid/liquid separation to remove the pressure leaching residue, is now contacted 30 at atmospheric pressure with the other laterite fraction. The high magnesium laterite or saprolite is used to neutralize the free acid in the leach liquor at a temperature of 80° to 98°C, preferably above 90°C. This temperature is conveniently the temperature of the low magnesium ore leach slurry after flashing to atmospheric pressure. The free sulfuric acid concentration in the pressure leach solution is typically 20 to 100 g/L H_2SO_4 . The quantity of high magnesium ore or saprolite added is calculated based on the pre-determined acid consumption properties of the saprolite and the quantity of free acid in the pressure leach solution. It is not necessary to control the pH of the leach slurry, unlike the teaching of U.S. Patent 4,410,498. In fact, the relatively low pH, typically <1.0, or high acidity of the pressure leach solution is advantageous in that the rate of saprolite leaching is higher at lower pH. Surprisingly, it is also unnecessary to add a reducing agent to control the oxidation/reduction potential (see Figure 3 in U.S. Patent 4,410,498) of the slurry in order to effect rapid leaching of the saprolite at the higher acid concentration prevailing in the pressure leach slurry or solution.

A high nickel extraction from the high magnesium ore is possible in this process, without the need of ore pretreatment or the use of any other reagents to increase the reactivity of the ore.

Referring to Figure 2, in another embodiment of this invention, the high magnesium fraction of the laterite ore is first leached 60 with additional sulfuric acid. The quantity of acid to be added is calculated from the pre-determined acid consumption properties of the saprolite ore, the quantity of free acid in the pressure leach solution and the desired limonite to saprolite processing ratio. In this process, nickel and other metals will be solubilized. This embodiment of the invention allows the ratio of limonite to saprolite ore to be varied while maintaining high overall nickel and cobalt extractions and minimal iron extraction.

99
89

Addition of the additional sulfuric acid directly to the hot, pressure leach slurry prior to the addition of saprolite causes redissolution of iron compounds that were precipitated during the pressure leaching step. The iron redissolution is largely avoided by mixing the additional acid with all or a portion of the saprolite ore prior to mixing with the pressure leach slurry.

The terminal acidity of the slurry after neutralization with saprolite is advantageously 5-10 g/L free sulfuric acid. If the free acid to saprolite ratio in the overall feed to the saprolite neutralization step is too low, the leach extraction will be lowered. On the other hand, if the free acid to saprolite ratio is too high, there will be excess acid in the final neutralization slurry that requires neutralization prior to iron precipitation.

In another embodiment of the process, the saprolite neutralization step is carried out continuously in a series of agitated tanks. The number and size of the tanks is chosen to maximize the rate of leaching and minimize the overall retention time required to achieve the desired nickel extraction from the saprolite. Multiple tanks are used in order to carry out the leaching process at the highest average acidity possible. This increases the rate of reaction because the leaching rate increases as the sulfuric acid concentration increases.

During any step prior to the jarosite formation 40, a precipitating agent selected from the group consisting of alkali metal ions, ammonium ions or mixtures thereof can be added to the process. Preferably, the precipitating agent is a source of sodium ions. One method is to recycle sodium sulfate solution from the downstream recovery process. This is the filtration product in the formation of a metal carbonate precipitate. The formation of iron jarosite is advantageously carried out at temperatures of about 90°C to 100°C under atmospheric pressure for at least two hours and at a pH of 1.6 to 2.0 (preferably at 1.8). The acid that is produced from the iron hydrolysis can be neutralized with any neutralizing agent to maintain the desired pH. Examples of the neutralizing agent include but are not limited to limestone, lime or magnesia. Alternatively, more high magnesium laterite can be added to neutralize the acid that is produced by the formation of jarosite. Jarosite precipitation occurs at much lower pH values than iron hydroxide precipitation and virtually eliminates the problem of co-precipitation of nickel and cobalt and their subsequent loss.

After the formation of jarosite, the leach slurry proceeds to the liquid/solid separation process 50. This is preferably a counter current decantation circuit, which produces a solids

09433110-110399

residue virtually void of nickel and cobalt, and a clear leach liquor to proceed to the metals recovery.

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

Example 1

This example illustrates the atmospheric leaching of saprolite ore with sulfuric acid solutions at constant acid concentration and at temperatures between 80° and 90°C. Saprolite ore was pulped at 15 % solids in deionized water and agitated in a well-sealed kettle with sulfuric acid at either 80° or 90°C. The concentration of sulfuric acid was kept constant during the tests. Samples of liquid were taken at different times during the test for analysis. The solids at the end of the tests were filtered, washed, dried and split for chemical analysis. Table 1 shows the final leaching results for each test.

Table 1
Results of saprolite atmospheric leach tests
conducted at constant sulfuric acid concentration

Acid conc. (g/L)	Temp. (°C)	Sample ID	Wt (g)	Composition			Extraction (%)			Acid consumption	
				Ni	Fe	Mg	Ni	Fe	Mg	Kg/tonne ore	Kg/Kg Ni
100	80	Ore	50	1.92	8.01	14.10	94	84.2	79.7	599	32.26
		Residue	30.2	0.192	2.1	4.75					
50	80	Ore	50	1.87	7.14	13.59	89.7	66.2	77.7	—	—
		Residue	31.1	0.309	3.89	4.87					
25	80	Ore	50	1.87	7.35	13.91	77.6	38.7	66.4	529.6	34.89
		Residue	34.6	0.606	6.51	6.77					
10	90	Ore	233.5	1.91	7.31	16.07	70.1	31.6	71.8	625.0	45.50
		Residue	192.6	0.693	6.06	5.49					

These results show that saprolite ore is effectively leached with sulfuric acid at temperatures close to the boiling point at atmospheric pressure without the need of any ore pre-treatment or additional reagents during leaching. The data also show that at lower acid concentrations the kinetics of iron dissolution lag behind those of nickel and magnesium dissolution resulting in a high nickel extraction and low iron extraction. This is an important criterion since iron poses a problem in the downstream recovery of nickel by means known

00433110-11233

96 95
2

to those skilled in the art. A process in which high nickel and low iron dissolution from saprolite ore can thus be devised by leaching the ore with acid concentrations below about 50 g/l. The nickel extraction as a function of time is illustrated in Figure 3, which shows that the rate of nickel extraction is a strong function of the sulfuric acid concentration.

Example 2

This example illustrates the atmospheric leaching of saprolite ore with a fixed amount of sulfuric acid solution at 90°C. Saprolite ore was pulped at 15 % solids in deionized water and agitated in a well-sealed kettle with sulfuric acid at 90°C for 3 hours. The initial sulfuric acid concentration varied from 106 to 114 g/L in the 4 tests described. Samples of liquid were taken at different times during the test for analysis. The solids at the end of the tests were filtered, washed, dried and split for chemical analysis. Table 2 shows the final leaching results for each test and Figure 4 shows the kinetics of nickel dissolution from saprolite ore.

Table 2
Results of saprolite atmospheric leach with sulfuric acid at 90°C

Test No.	Initial [H ₂ SO ₄] (g/L)	Sample ID	Wt (g)	Composition			Extraction (%)			Acid consumption	
				Ni	Fe	Mg	Ni	Fe	Mg	Kg/ton	Kg/Kg Ni
1	106	Ore	107.8	1.91	7.45	15.90	86.7	28.7	86.6	559	33.6
		Residue	71.8	0.38	7.98	3.19					
2	106	Ore	165.9	1.11	9.10	14.60	76.2	36.4	65.6	512	60.5
		Residue	103.5	0.42	9.28	8.07					
3	114	Ore	167	2.04	8.54	15.30	84.1	46.3	76.3	565	32.9
		Residue	104.7	0.51	7.27	5.73					
4	101	Ore	164	1.28	11.40	16.10	73.7	33.3	69.6	507	53.8
		Residue	112.4	0.50	11.20	7.21					

The variation of final nickel extraction between the various tests is due mostly to the different amount of acid used in each test and to the variation of composition of the samples. Metal and free acid concentrations in solution as a function of time are shown in Table 3. Approximate metal extractions were calculated from the solution assays over time. These data show that most of the nickel dissolves within the first 15 minutes of leaching when the acid concentration is higher. After this time, saprolite continues to react at much slower rates

09433110.110399

91-96
H

until most of the acid is consumed. Since saprolite ore was leached at acid concentrations under 50 g/l for most of the test period, the final iron dissolution was relatively low.

Table 3
Solution composition as a function of time during the
atmospheric leaching of saprolite ore at 90°C (Test 3)

Time (min)	Solution concentration (g/L)				Extraction (%)		
	Ni	Fe	Mg	H ₂ SO ₄	Ni	Fe	Mg
0	0	0	0	114	0	0	0
5	2.37	4.4	11.4	34.4	65.9	29.4	42.2
15	2.82	5.4	14.9	21.6	79.3	36.5	55.7
30	2.91	5.6	16.1	16.7	82.6	38.1	61.0
45	2.72	5.4	15.5	13.7	78.6	37.4	59.5
60	2.80	5.6	16.4	12.3	81.7	39.1	63.6
90	2.67	5.2	15.5	9.3	79.1	36.9	61.1
120	2.69	5.1	15.9	7.8	80.5	36.9	63.2
150	2.68	5.4	16.6	6.9	81.3	38.7	66.4
180	2.85	5.5	17.4	6.9	86.9	40.3	70.3

Example 3

This example illustrates the atmospheric leaching of saprolite ore with the product leach slurry from pressure leaching of low magnesium, or limonite, ore. Limonite ore was first leached in a titanium autoclave for 30 minutes at an acid to ore ratio of 0.38, 270°C and 40 wt % solids. After leaching and pressure letdown, saprolite ore was added as a 50 wt % slurry to neutralize the remaining free acid in the autoclave discharge that results from the bisulfate-sulfate shift at low temperatures. The saprolite to limonite ratio, when leaching saprolite in this manner, was about 0.17 (tests 1 and 2). In some cases, concentrated sulfuric acid was added to the leach slurry in order to leach more saprolite ore and increase the saprolite to limonite ratio (tests 3-5). Saprolite leaching was carried out in an agitated tank at 90°C for 3 hours. The results from each test are shown in Table 4.

09433110-110399

92 2 5

Table 4
Results of saprolite atmospheric leaching with autoclave
discharge at 90°C. Additional sulfuric acid was added to tests 3-5.

Test No.	Sample ID	Wt (g)	Composition (%)			Extraction (%)		
			Ni	Fe	Mg	from	Ni	Mg
1	Limonite ore	738	1.95	37.5	3.55			
	HPAL residue	650	0.13	43.7	0.9	Limonite	94.2	76.5
	Saprolite ore	110	1.91	7.6	15.6	Saprolite	70.8	66.0
	Final residue	722	0.20	40.1	1.7	Overall	91.2	72.3
2	Limonite ore	721	1.89	36.4	3.35			
	HPAL residue	634	0.09	44.1	0.9	Limonite	95.8	77.5
	Saprolite ore	120	1.91	7.6	15.6	Saprolite	66.1	64.4
	Final residue	724	0.19	40.1	1.7	Overall	91.5	71.8
3	Limonite ore	802	1.97	37.9	3.44			
	HPAL residue	705	0.11	41.0	1.0	Limonite	95.3	75.6
	Saprolite ore	335	1.91	7.6	15.6	Saprolite	80.4	66.0
	Final residue	897	0.22	33.8	2.7	Overall	91.0	69.3
4	Limonite ore	658	1.88	36.5	3.46			
	HPAL residue	579	0.13	41.7	0.9	Limonite	93.7	76.0
	Saprolite ore	245	1.91	7.6	15.6	Saprolite	76.1	67.2
	Final residue	741	0.26	34.6	2.4	Overall	88.9	70.5
5	Limonite ore	790	2	36.9	3.66			
	HPAL residue	695	0.14	41.60	0.96	Limonite	94.0	76.8
	Saprolite ore	315	1.91	8.25	15.00	Saprolite	74.9	73.2
	Final residue	927	0.27	32.90	2.09	Overall	88.7	74.6

These results demonstrate that saprolite ore can be used to neutralize the free acid in the autoclave discharge from a high-pressure acid leach of limonite ore, while obtaining high nickel extractions from this high magnesium ore fraction. The results also show that it is possible to vary the saprolite to limonite ratio by adding extra sulfuric acid to the autoclave discharge.

Example 4

This example shows a method of iron control by precipitation of jarosite after leaching of limonite ore at high pressure and temperature and neutralization of the remaining acid with saprolite ore at 90°C. Limonite ore was first leached in a titanium autoclave for 30 minutes at an acid to ore ratio of 0.38, 270°C and 40 wt % solids. After leaching and pressure letdown, saprolite ore was added as a 50 wt % slurry to neutralize the remaining

09433110-110399

93 88
 17
 5

free acid in the autoclave discharge slurry (ACD) at atmospheric pressure and 90°C. Concentrated sulfuric acid was also added to the ACD to be able to leach more saprolite ore and increase the saprolite to limonite ratio to 0.4. Sodium sulfate was added to the saprolite slurry before addition to the ACD to provide a source of alkali ions for jarosite formation. The final step, after saprolite leaching, consisted of precipitating the iron in solution as natro-jarosite. This was achieved by maintaining the free acid concentration at around 5 g/l H₂SO₄ (pH~1.5) and the temperature at about 95°C for an additional 3 hours. The free acid concentration was kept at the mentioned level by periodic additions of CaCO₃ slurry after 200 minutes of leaching. Results from this test are shown in Tables 5 and 6.

Table 5
Results of saprolite atmospheric leaching with autoclave discharge at 90°C followed by jarosite precipitation.

Test ID	Sample ID	Wt (g)	Composition (%)			Extraction (%)		
			Ni	Fe	Mg	from	Ni	Mg
6	Limonite ore	355	1.92	35.7	4.9			
	HPAL residue	312	0.13	40.7	1.4	Limonite	94.1	73.9
	Saprolite ore	140	1.91	7.3	16.1	Saprolite	75.3	69.7
	Final residue	448	0.24	32.6	2.5	Overall	88.8	71.5

Table 6
Kinetics of saprolite atmospheric leaching with autoclave discharge at 90°C followed by jarosite precipitation.

Time (min)	Solution concentration (g/L)					Extraction (%)	
	H ₂ SO ₄	Ni	Fe	Mg	Na	Ni	Mg
0	76	0	0	0	4.2	0	0
20	46.6	7.42	3.66	15.9	4.15	33.5	24.6
60	15.7	7.96	4.82	21.4	3.87	63.5	56.9
120	10.3	7.75	4.52	22.1	3.97	57.9	62.0
180	10.1	7.48	3.70	22.1	4.03	49.6	63.5
230	3.0	7.78	1.00	22.8	3.93	68.0	69.1
280	5.2	7.81	0.92	23.4	3.81	73.5	73.8
330	4.4	7.83	0.56	22.6	3.78	76.5	70.8

These results, once again, show that saprolite was effectively used to neutralize the acid in the autoclave discharge and to leach a high proportion of the nickel contained within the saprolite ore. At the end of the atmospheric leach step, iron in solution decreased from a maximum of about 5 g/l by the formation of jarosite until the iron concentration in solution

00433110-110399

94 99

reached about 0.5 g/L. The low nickel assay of the final residue after jarosite precipitation was achieved despite the precipitation of approx. 5 g/L iron as jarosite.

Example 5

This example illustrates the continuous processing of limonite ore under high-pressure acid leach (HPAL) conditions followed by the processing of saprolite ore under atmospheric leach (AL) conditions.

A limonite ore slurry at 38.5 wt. % solids was leached at high pressure and temperature (270°C and 820 psi) at an acid to ore ratio of 0.4 tonnes acid/tonne ore in a continuous autoclave. Limonite was processed at a rate of 0.8 dry tonnes/day yielding an autoclave retention time of 30 minutes. The discharge from the autoclave consisted of HPAL residue and leach solution containing metals and free sulfuric acid (92 g/L). The compositions of the ore fed to the autoclave and the discharge residue, as well as the calculated metal extractions, are shown in Table 7.

Table 7
High pressure acid leaching (HPAL) results.

	Al (%)	Co (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ni (%)
Limonite feed	2.82	0.125	1.47	34.4	3.72	0.71	1.63
HPAL residue	2.62	0.000	1.54	39.5	0.93	0.17	0.075
Extraction	20.0%	100.0%	9.5%	1.1%	78.4%	79.7%	96.0%

The autoclave discharge slurry was mixed with saprolite ore (at 46 wt. % solids) in the proportion of 0.3 tonnes saprolite/tonne limonite. Sodium was added as sodium sulfate to the water used to prepare the saprolite ore slurry. Sulfuric acid was added to the mixture in the proportion of 0.46 tonnes concentrated acid/tonne saprolite. The concentrated acid combined with the residual acid from the HPAL yielded an acid to saprolite ratio of 0.96 tonnes acid/tonne saprolite. The overall concentrated acid to ore ratio was 0.41 tonnes acid/tonne ore (limonite plus saprolite).

The atmospheric leach circuit (AL) consisted of 3 tanks in series with an overall retention time of 4.2 hours (1.4 hours/tank). This circuit was followed by a jarosite precipitation circuit (JP) consisting of 2 tanks in series with an overall retention time of 5.9 hours (first tank 1.4 hours, second tank 4.5 hours). Limestone slurry was added to the

09433110.110399

100
1/95

jarosite precipitation tanks to control the slurry pH. Average conditions of these tanks over the test duration of approximately 70 hours are presented in Table 8:

Table 8
Atmospheric Leach and Iron Precipitation Conditions

Tank	pH	Free Acid (g/L)	Temperature (°C)
AL1		37.7	97
AL2		33.5	92
AL3		27.1	94
JP1	1.5	10.5	94
JP2	1.9	5.9	92

The compositions of the residues resulting from the consecutive operations and the calculated metal extractions from saprolite in atmospheric leaching and the overall extractions from HPAL followed by atmospheric leaching are given in Table 9.

Table 9
Ore and Leach Residue Compositions
and Metal Extractions for Each Stage

	Al (%)	Co (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ni (%)
Limonite ore	2.82	0.125	1.47	34.4	3.72	0.71	1.63
Saprolite ore	1.58	0.085	0.85	11.4	14.83	0.48	1.31
HPAL residue	2.62	0.000	1.54	39.5	0.93	0.17	0.075
AL residue	2.45	0.027	1.38	32.9	2.00	0.23	0.13
JP residue	2.04	0.007	1.19	29.2	1.53	0.18	0.092
Extraction from saprolite	17.6%	82.6%	13.9%	-5.4%	73.3%	38.8%	85.6%
Extraction from limonite and saprolite	20.0%	97.5%	10.3%	0.6%	75.6%	72.8%	94.1%

The solutions resulting from the leaching and precipitation stages show the increase in nickel and cobalt content as well as the decrease in free acidity. The Fe content initially increased during the atmospheric leaching stage, but subsequently decreased during jarosite precipitation, as shown in Table 10.

09433110-110399

101
14
96

Table 10 – Solution Compositions after Each Stage

	Al (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Free Acid (g/L)
HPAL solution	2741	695	491	2463	16847	3791	9826	92
AL solution	3728	825	768	13715	33066	4472	12084	27
JP solution	2819	820	587	1417	35663	4500	12591	5.9

Example 6

This example illustrates the continuous processing of limonite ore under high pressure acid leach (HPAL) conditions followed by the processing of saprolite ore under atmospheric leach (AL) conditions.

A limonite ore slurry at 35 wt. % solids was leached at high pressure and temperature (270°C and 820 psi) at an acid to ore ratio of 0.34 tonnes acid/tonne limonite in a continuous autoclave. Limonite was processed at a rate of 0.8 dry tonnes/day yielding an autoclave retention time of 30 minutes. The discharge from the autoclave consisted of HPAL residue and leach solution containing metals and free acid (102 g/L). The compositions of the ore fed to the autoclave and the discharge residue, as well as the calculated metal extractions, are shown in Table 11.

Table 11
High pressure acid leaching (HPAL) results

	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ni (%)
Limonite feed	0.11	40.33	2.79	1.66
HPAL residue	0.004	43.8	0.82	0.091
Extraction	96.1%	1.2%	70.5%	94.8%

The autoclave discharge slurry was mixed with saprolite ore (at 51 wt. % solids) in the proportion of 0.38 tonnes saprolite/tonne limonite. Sodium was added as sodium sulfate to the water used to prepare the saprolite ore slurry. Sulfuric acid was added to the mixture in the proportion of 0.23 tonnes concentrated acid/tonne saprolite. The concentrated acid combined with the residual acid from the HPAL yielded an acid to saprolite ratio of 0.59

00433110-110399

102
97

tonnes acid/tonne saprolite. The overall concentrated acid to ore ratio was 0.31 tonnes acid/tonne ore (limonite plus saprolite).

The atmospheric leach circuit (AL) consisted of 4 tanks. Half the saprolite was added to the first tank (1 hour retention) along with the concentrated sulfuric acid, while the other half was added to the second tank (1.4 hour retention) along with the autoclave discharge slurry. The first tank overflowed into the second tank, which then overflowed into 2 tanks in series (1.4 hour retention each). This circuit was followed by a jarosite precipitation circuit (JP) consisting of 2 tanks in series with an overall retention time of 5.9 hours (first tank 1.4 hours, second tank 4.5 hours). Limestone slurry was added to the jarosite precipitation tanks to control the slurry pH. Average conditions of these tanks over the test duration of approximately 82 hours are presented in Table 12:

Table 12
Atmospheric Leach and Iron Precipitation Conditions

Tank	pH	Free Acid (g/L)	Temperature (°C)
AL1		54.4	71
AL2		21.5	92
AL3		20.3	91
AL4		14.7	91
JP1	1.7	7.6	94
JP2	2.1	6.5	93

The compositions of the residues resulting from the consecutive operations and the calculated metal extractions from saprolite in atmospheric leaching and the overall extractions from HPAL followed by atmospheric leaching are given in Table 13.

662011-0110399

108
1798

Table 13
Ore and Leach Residue Compositions
and Metal Extractions for Each Stage

	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ni (%)
Limonite feed	0.11	40.33	2.79	1.66
Saprolite ore	0.088	11.4	14.2	1.30
HPAL residue	0.004	43.8	0.82	0.091
AL residue	0.016	36.7	1.83	0.147
JP residue	0.018	33.0	1.83	0.132
Extraction from saprolite	42.9%	-4.7%	62.7%	76.5%
Extraction from limonite and saprolite	83.6%	0.6%	69.9%	91.8%

The solutions resulting from the leaching and precipitation stages show the increase in metals content as well as the decrease in free acidity. The Fe content initially increased during the atmospheric leaching stage, but subsequently decreased during jarosite precipitation, as shown in Table 14.

Table 14
Solution Compositions after Each Stage

	Al (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Free Acid (g/L)
HPAL solution	4391	764	719	3820	17220	4264	12030	102
AL solution	3261	698	640	6618	32628	3982	11228	14.7
JP solution	3343	757	547	1568	35399	4279	12185	6.5

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.

66E011-011E1160

99 104
6/5

100
105
106**WHAT IS CLAIMED:**

1. A hydrometallurgical sulfuric acid leaching process for the extraction of nickel and cobalt from nickeliferous laterite oxide ore that comprises:
 - a. providing an aqueous pulp of nickeliferous oxide ore at a low magnesium content;
 - b. leaching the aqueous pulp at an elevated temperature (at least 200 °C) and pressure with an addition of sulfuric acid at least sufficient stoichiometrically to effect the leaching of contained nickel and cobalt and thereby provide a pregnant solution of nickel sulfate, cobalt sulfate and a leach residue; and
 - c. atmospheric pressure leaching of high magnesium containing nickeliferous oxide ore with the pregnant solution from step (b) by adding controlled quantities of raw, untreated high magnesium ore to the pregnant solution at temperatures of from 80°C up to the normal boiling point of the solution and providing sufficient agitation and time to effect the extraction of nickel and cobalt from the high magnesium ore and form a final leach slurry.
2. The process of claim 1 wherein the pregnant solution and leach residue of step (b) are not separated before atmospheric pressure leaching of the high magnesium containing nickeliferous oxide ore.
3. The process of claim 1 further comprising leaching a portion of the high magnesium laterite ore at atmospheric pressure with sulfuric acid before adding it to the pregnant solution from step (b).
4. The process of claim 1 further comprising neutralizing the pregnant solution from step (b) with a portion of the high magnesium laterite ore.
5. The process of claim 3 further comprising neutralizing the pregnant solution from step (b) with a portion of the high magnesium laterite ore.

09433110.110399

101
106

6. The process of claim 1 further comprising neutralizing the final leach slurry by the adding a neutralization agent selected from the group consisting of alkali and alkaline earth oxides, hydroxides, carbonates, or mixtures thereof.
7. The process of claim 5 further comprising neutralizing the leach slurry by adding a neutralization agent selected from the group consisting of alkali and alkaline earth oxides, hydroxides, carbonates, or mixtures thereof.
8. The process of claim 1 further comprising neutralizing the final leach slurry by adding high magnesium laterite ore.
9. The process of claim 5 further comprising neutralizing the leach slurry by adding high magnesium laterite ore.
10. The process of claim 6 further comprising providing a sufficient amount of a precipitating agent selected from the group consisting of alkali metal ions, ammonium ions, and mixtures thereof, to precipitate ferric iron as jarosite.
11. The process of claim 7 further comprising providing a sufficient amount of a precipitating agent selected from the group consisting of alkali metal ions, ammonium ions, and mixtures thereof, to precipitate ferric iron as jarosite.
12. The process of claim 8 further comprising providing a sufficient amount of a precipitating agent selected from the group consisting of alkali metal ions, ammonium ions, and mixtures thereof, to precipitate ferric iron as jarosite.
13. The process of claim 9 further comprising providing a sufficient amount of a precipitating agent selected from the group consisting of alkali metal ions, ammonium ions, and mixtures thereof, to precipitate ferric iron as jarosite.
14. The process of claim 1 further comprising subjecting the leach slurry to a solid/liquid separation step to produce a final pregnant leach liquor suitable for recovery of nickel and cobalt and a final leach residue.

09433110-110399

15. The process of claim 6 further comprising subjecting the leach slurry to a solid/liquid separation step to produce a final pregnant leach liquor suitable for recovery of nickel and cobalt and a final leach residue.

16. The process of claim 7 further comprising subjecting the leach slurry to a solid/liquid separation step to produce a final pregnant leach liquor suitable for recovery of nickel and cobalt and a final leach residue.

17. The process of claim 8 further comprising subjecting the leach slurry to a solid/liquid separation step to produce a final pregnant leach liquor suitable for recovery of nickel and cobalt and a final leach residue.

18. The process of claim 9 further comprising subjecting the leach slurry to a solid/liquid separation step to produce a final pregnant leach liquor suitable for recovery of nickel and cobalt and a final leach residue.

19. The process of claim 1 further comprising grinding the high magnesium containing nickeliferous ore before adding it to the pregnant solution from the pressure leaching step.

09433110-110399

102
104
106

103
108
M

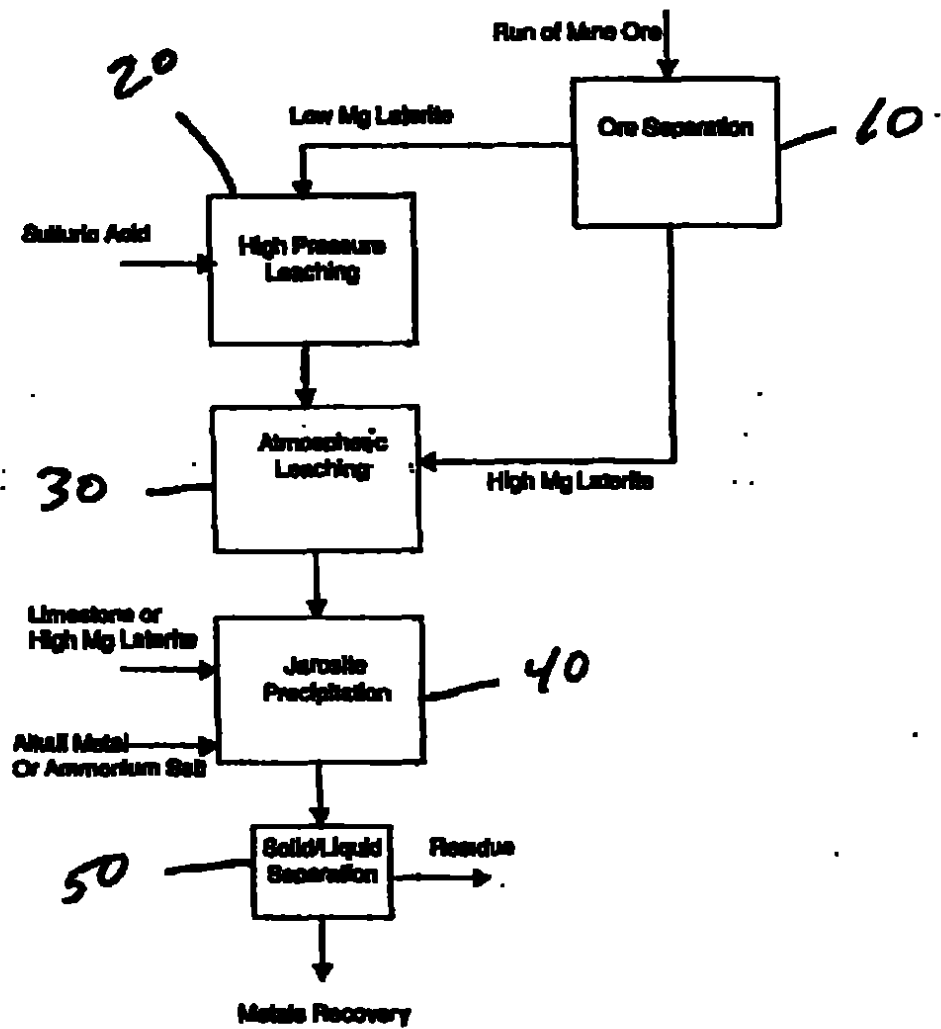
ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A process is provided for the leaching of both the "limonite" (Fe approx. ≥ 25 % and Mg approx. ≤ 6 %) and "saprolite" (Fe approx. ≤ 20 % and Mg approx. ≥ 10 %) fractions of typical nickel and cobalt bearing laterite ore. The low magnesium fraction of the laterite ore is leached with sulfuric acid at high pressure and temperature to solubilize the metal values while precipitating most of the solubilized iron as hematite or other iron compounds and a portion of the dissolved aluminum as alunite or other aluminum compounds. After reducing the pressure of the leach slurry to approximately atmospheric pressure, the pregnant leach slurry or solution is contacted with the high magnesium fraction of the ore to solubilize most of the nickel contained in the high-magnesium ore fraction while dissolving only a small portion of the iron content of the high magnesium ore fraction. Further neutralization of the leach slurry in the presence of an alkali metal or ammonium ion will allow the precipitation of iron-bearing jarosite at ambient pressure. This process for incorporating the leaching of saprolite in the high pressure leaching process for limonite ores requires neither high temperature and pressure, nor special treatment of the saprolite ore fraction, nor the addition of special reagents, e.g. reducing reagents.

09433110.110399

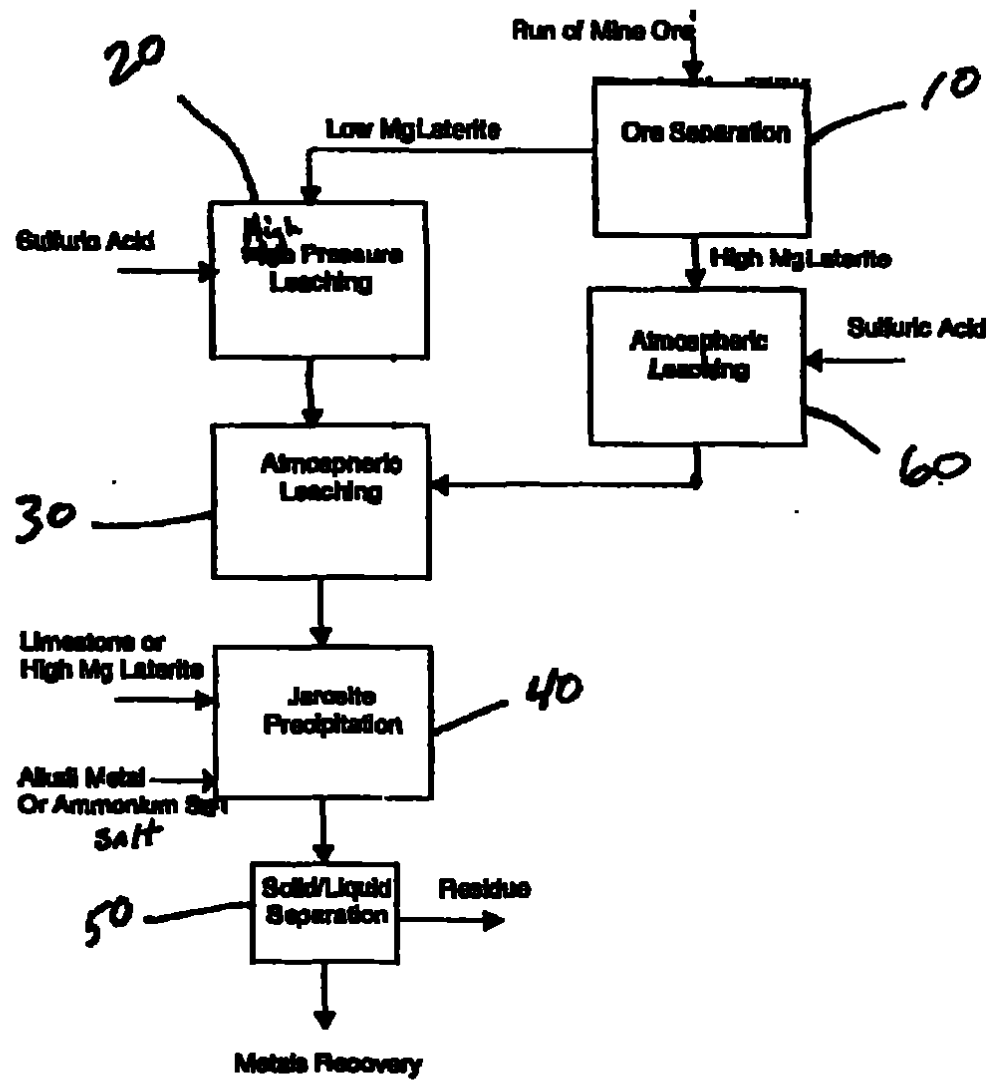
104 109
6

FIGURE 1



6 EOFF-0113E460

FIGURE 2

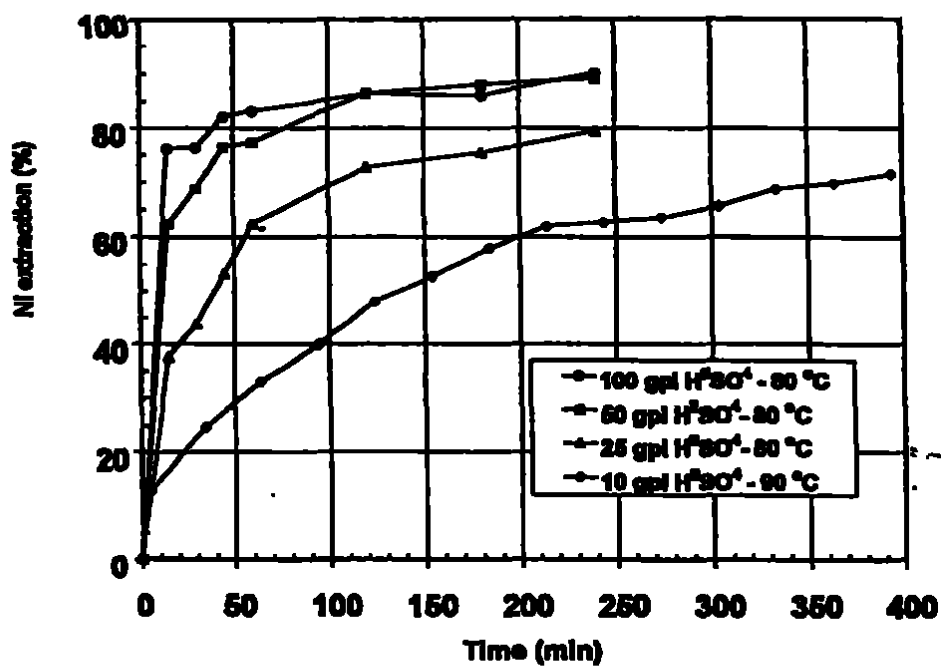


09433110.110399

66E01T-0TTEEH60

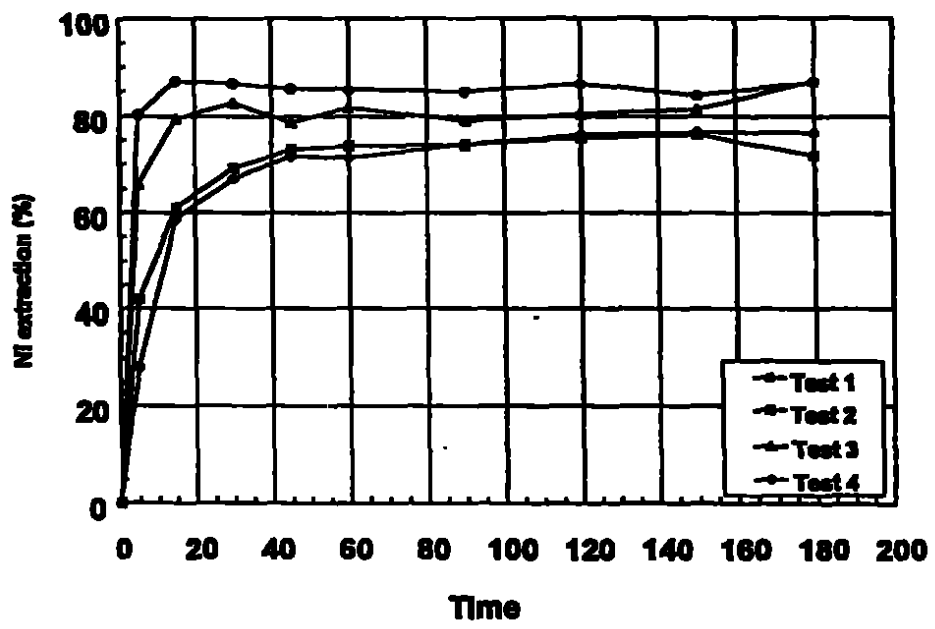
106

FIGURE 3



11/2
N
107

FIGURE 4



09433110.110399

14
X
108

**TRADUCCIÓN DEL INGLÉS AL CASTELLANO de la Solicitud de
Patente de los Estados Unidos No. 09/433,110 relacionada con:**

MÉTODO PARA LIXIVIAR MENAS DE LATERITA NIQUELÍFERA

**ANEXOS. La Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No.09/
433,110 arriba mencionada, Declaración y Poder, Solicitud de Patente,
Certificación del Comisionado de Patentes y Marcas de los Estados
Unidos de América. 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, 2000

**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: 09/433,110
FECHA DE PRESENTACION: Noviembre 03, 1999**

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

**L. Edelen (Firmado)
L. EDELEN
Funcionario de Certificaciones**

SELLO ADHERIDO

MÉTODO PARA LIXIVIAR MENAS DE LATERITA NIQUELÍFERA

CAMPO DE LA INVENCION

118
109

La presente invención se relaciona con el procesamiento hidrometalúrgico de menas niquelíferas y, en particular, con un método mejorado para lixiviar contenidos valiosos de níquel de la fracción de alto magnesio o saprolita de dichas menas en combinación con lixiviación de alta presión y temperatura de la fracción de limonita de la mena.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La lixiviación de alta presión y temperatura de la porción de limonita de menas de laterita niquelífera con ácido sulfúrico es bien conocida, habiéndose practicado comercialmente en la Bahía de Moa en Cuba desde 1959 (Boldt y Queneau, "The Winning of Nickel" [La Obtención de Níquel], Longmans Canada Ltd., Toronto, páginas 437-449). La cantidad de ácido sulfúrico requerida para lixiviar la principal porción (aprox. $\square$ 90%) del níquel y el cobalto contenidos y porciones variables de varios elementos de impureza en la mena, por ejemplo, magnesio, manganeso, hierro, aluminio, cromo, supera la requerida para formar los compuestos correspondientes de sulfato de metal soluble en agua. Esto se debe a que el ácido sulfúrico sólo se disocia en el protón único (H^+) y el ión de bisulfato (HSO_4^-) a la elevada temperatura utilizada en este paso de lixiviación, típicamente $\geq 200^\circ C$. Al enfriar el lodo de lixiviación el ión de bisulfato se disocia en ión de sulfato (SO_4^{2-}), liberando un protón adicional. De este modo, el lodo enfriado de lixiviado contiene inevitablemente un exceso de ácido sulfúrico además de los metales valiosos disueltos y elementos de impureza. Este exceso de ácido tiene que neutralizarse antes de la recuperación de los contenidos valiosos de níquel y cobalto disueltos, como sería evidente a cualquier persona con habilidades en el arte. El costo del exceso de ácido sulfúrico que tiene que agregarse al paso de lixiviación y el costo de los agentes neutralizantes requeridos para neutralizar el exceso de ácido sulfúrico en el licor de lixiviado final son desventajas significativas de este proceso.

Además, la recuperación eficiente de níquel y cobalto, en forma sustancialmente pura, del licor de lixiviado a alta presión requiere a menudo la remoción previa de impurezas tales como hierro férrico, aluminio y cromo, que se disuelven en una medida mayor o menor durante la lixiviación a presión. Estas impurezas pueden interferir en los procesos de recuperación corriente abajo del níquel y el cobalto si no se retiran de la solución. La remoción puede efectuarse elevando el pH del licor de lixiviado para realizar la hidrólisis y precipitación de estas impurezas como hidróxido o compuestos de hidrosulfato. Desafortunadamente, cuando se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas por debajo del punto de ebullición de la solución, esta

#6
110

hidrólisis produce a menudo precipitados voluminosos que son difíciles de separar del licor cargado mediante técnicas convencionales de sedimentación y filtración. Una desventaja más es la co-precipitación y pérdida posterior de cantidades significativas de los contenidos valiosos de níquel y cobalto durante este paso de hidrólisis.

Para abordar las desventajas y problemas, ya mencionados, del proceso de lixiviación a alta presión se ha desarrollado una variedad de métodos.

Taylor y colegas (Patente US 3,720,749) enseñan la precipitación y remoción de hierro y aluminio mediante la adición de un agente neutralizador soluble, por ejemplo, magnesia, al licor de lixiviado a una temperatura por encima de 130°C, precipitando así el hierro y el aluminio en una forma fácil de separar.

Una mejora del proceso de neutralización se patentó por Lowenhaupt y colegas (Patente US 4,458,794). Esta patente enseña la recuperación de níquel y cobalto de mena de laterita utilizando un lixiviado de baja presión de mena de alto magnesio, luego de la lixiviación a alta presión de mena de bajo magnesio, para precipitar hierro y aluminio. Se realiza una separación por tamaño de la alimentación de mena de laterita para producir fracciones de mena de bajo y alto magnesio para el proceso. La fracción más fina, de bajo magnesio, se lixivia a alta temperatura y presión y, luego de separar el licor de lixiviado a presión del residuo de lixiviado, poniendo en contacto el licor con la fracción más gruesa, de alto magnesio, de la mena a una presión mayor que la atmosférica y a alta temperatura, de manera que el hierro y el aluminio se precipiten en formas cristalinas, por ejemplo, hematita, alunita. Esto contribuye a la posterior sedimentación y filtración del hierro y el aluminio precipitados, disolviendo al mismo tiempo unidades adicionales de níquel de la fracción de alto magnesio de la mena. La temperatura preferida para el paso de neutralización oscila entre 140° y 200°C y requiere el empleo de autoclaves para mantener la temperatura y presión elevadas. La patente describe también un método en donde la mena de alto magnesio se pone en contacto a presión atmosférica y temperaturas menores que el punto de ebullición, con la solución de lixiviado del paso de lixiviado a presión antes del paso de lixiviado a baja presión. La extracción de níquel es muy baja en el paso de lixiviado atmosférico (únicamente 33-44%) y se requiere todavía el lixiviado a baja presión para lograr una extracción adecuada de níquel y para precipitar hierro y aluminio en una forma fácil de sedimentar y filtrar.

117
2
111

Se han patentado otros métodos para emplear la fracción de alto magnesio de la mena para neutralizar el licor de lixiviado a alta presión. La Patente de los Estados Unidos 3,991,159 enseña el uso de mena de alto magnesio para neutralizar el ácido resultante del lixiviado de ácido a alta presión de una mena de bajo magnesio. Esto se logra coordinando la lixiviación de la fracción de bajo magnesio con la lixiviación de la fracción de alto magnesio a alta temperatura y presión. En este método, la lixiviación de la fracción de alto magnesio se lleva a cabo a alta temperatura ($150^{\circ} \geq 250^{\circ}\text{C}$) y presión para un desecho efectivo del hierro y el aluminio, pero con extracción de níquel relativamente baja de la mena de alto magnesio. Por otra parte, este proceso tiene la desventaja de requerir temperatura y presión relativamente altas para el paso de neutralización.

En la Patente US 3,804,613 se revela un método para efectuar una lixiviación con ácido a alta presión de mena de alto magnesio con cocientes ácido/mena relativamente bajos. Esto se logra acondicionando previamente la mena de alto magnesio con licor de lixiviado del paso de lixiviado a alta presión antes de un lixiviado a alta presión de la mena acondicionada de alto magnesio. La mena de alto magnesio tiene que someterse aún a un paso de lixiviación a alta presión a continuación del paso de acondicionamiento a presión atmosférica.

La Patente US 4,097,575 enseña el empleo de mena de alto magnesio que ha sido tostada previamente para neutralizar el ácido presente en un lodo de lixiviado resultante del lixiviado con ácido a alta presión de una mena de bajo magnesio. La mena de alto magnesio se trata térmicamente a $500^{\circ} \geq 750^{\circ}\text{C}$ bajo condiciones de oxidación, antes del paso de neutralización, para aumentar la capacidad neutralizadora de la mena. El pH del licor final se toma por encima de 2, pero el residuo de neutralización que contiene mena no lixiviada de alto magnesio se recicla al autoclave para obtener una mayor recuperación de níquel. Adicionalmente, el hierro y el aluminio desechados se presentan en la forma de hidróxidos, los cuales son difíciles de manejar. Este proceso tiene en contra el alto costo de capital necesario para la planta de torrefacción y las desventajas asociadas con la inyección de lodo de lixiviado atmosférico de mena de alto magnesio en el autoclave de alta presión.

La Patente US 4,410,498 enseña un método para lixiviar mena de laterita de alto magnesio con ácido sulfúrico a un pH controlado de 1.5 a 3.0, agregando al mismo tiempo un agente reductor para mantener el potencial redox (reducción/oxidación) entre 200 y 400 mV (versus electrodo de referencia de calomel saturado). La adición de un agente reductor aumenta la reactividad de la serpentina en la mena y tiene como

resultado una extracción máxima de níquel consistente con una extracción mínima de hierro y magnesio y consumo mínimo de ácido. El proceso tiene las desventajas del costo extra del agente reductor, la necesidad de control del potencial electroquímico y la necesidad de equipo para controlar la atmósfera de lixiviación y prevenir las descargas externas en el caso de reductores gaseosos tóxicos como bióxido de azufre.

Los métodos indicados se orientan a utilizar las fracciones de alto y bajo magnesio de la mena de laterita níquelífera con el fin de beneficiar completamente el cuerpo de la mena, maximizar la extracción de níquel y cobalto y minimizar el contenido de hierro y/o aluminio del licor final de lixiviado. Todos estos métodos requieren el empleo de uno de los siguientes para lixiviar de manera efectiva la mena de alto magnesio: a) temperatura y presión elevadas; b) tratamiento previo mediante calcinación o torrefacción, o; c) adición de un agente reductor con pH controlado.

Constituye un objetivo de la actual invención combinar la lixiviación de la fracción de alto magnesio de la mena con la lixiviación a alta presión de la porción de bajo magnesio de la mena, sin el empleo de temperatura y presión elevadas, tratamiento previo de calcinación o adición de agentes reductores, y lograr todavía recuperaciones altas de níquel y cobalto, tiempo de lixiviación relativamente corto, extracción de bajo hierro con respecto a la solución y excelentes propiedades de separación sólido/líquido.

En la mayoría de las prácticas, el ajuste del pH del lodo de lixiviado acarrea la precipitación de hidróxidos de metal, incluyendo los hidróxidos de hierro férrico, cromo y aluminio, que se separan de la solución de lixiviado en la separación posterior líquido/sólido. Durante este proceso, el níquel y el cobalto se co-precipitan con los hidróxidos de metal y reducen la recuperación de metales. Otra consideración importante es la eficiencia del proceso de separación líquido/sólido. En general, los hidróxidos producidos a presión atmosférica son coloidales y difíciles de filtrar o sedimentar, requiriendo de este modo equipo muy grande para una separación efectiva. Por otro lado, el metal alcalino o la jarosita de amonio es cristalina, lo cual hace más fácil filtrar y sedimentar. En la presencia de un ión de metal alcalino o amonio y en un cierto rango de pH, el hierro férrico formará jarosita, un compuesto de sulfato básico de la fórmula $M[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ en donde M es sodio, litio, potasio o amonio.

Es además un objetivo de esta invención proporcionar una solución que sea muy baja en hierro mediante la formación de jarosita a presión

atmosférica en la presencia de iones metal alcalino o amonio. La pérdida de níquel y cobalto mediante la precipitación de hidróxidos de metal se minimiza, lo cual resulta en una recuperación máxima de metales, a la vez que se forma un compuesto de hierro más fácil de sedimentar.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un proceso para la eficiente lixiviación de las dos fracciones de alto y bajo magnesio de mena de laterita de níquel. La fracción de bajo magnesio de la mena se lixivia a alta temperatura y presión, al igual que en otros procesos descritos previamente. No se requieren reductores especiales, pasos de tratamiento previo o pasos de alta presión para lixiviar la fracción de alto magnesio de la mena, lo que representa una simplificación sustancial sobre el arte previo. La actual invención contempla además la remoción de hierro mediante la formación de jarosita de metal alcalino, por ejemplo, jarosita de sodio, para producir una solución de bajo hierro apta para la recuperación de níquel y cobalto.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un diagrama de flujo de una modalidad del proceso de la presente invención.

La Figura 2 muestra otra modalidad del proceso de la presente invención.

La Figura 3 es un gráfico que muestra la tasa de extracción de níquel de mena con contenido de alto magnesio, o saprolita, como una función de la concentración de ácido sulfúrico.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la tasa de extracción de níquel como una función del tiempo durante la lixiviación atmosférica de mena de saprolita con ácido sulfúrico a 90°C.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención provee un método novedoso para combinar la lixiviación de la fracción de alto magnesio de la mena de laterita níquelífera con la lixiviación a alta presión de la fracción de bajo magnesio de la mena, maximizando al mismo tiempo la extracción de níquel y cobalto.

Con referencia a la Figura 1, mena de laterita se separa en dos fracciones 10. Esta separación puede basarse en minería selectiva o en

clasificación de tamaño mediante cribado, por ejemplo. Una fracción es más fina que la otra y tiene un contenido menor de magnesio. Esta laterita de bajo magnesio, o así denominada laterita, se mezcla con agua para producir una pasta acuosa. Esta pasta acuosa se lixivia con ácido sulfúrico a elevada temperatura (como mínimo, alrededor de 200°C) y presión. Durante este proceso de lixiviación 20, la mayoría de los metales en la mena se solubilizan completa o parcialmente.

Concluida la reacción de lixiviación, típicamente en un lapso de 30 a 45 minutos, el lodo de lixiviado a presión se descarga a presión atmosférica y se enfría a una temperatura igual o cercana al punto normal de ebullición de la solución de lixiviado. Durante este paso se "desprende instantáneamente" vapor. El lodo de lixiviado, o licor de lixiviado, luego de la separación sólido/líquido para remover el residuo de lixiviación a presión, se pone ahora en contacto 30, a presión atmosférica, con la otra fracción de laterita. La laterita de alto magnesio o saprolita se emplea para neutralizar el ácido libre en el licor de lixiviado a una temperatura de 80° a 98°C, preferiblemente por encima de 90°C. Esta temperatura es convenientemente la temperatura del lodo de lixiviado de la mena de bajo magnesio luego de la evaporación instantánea a presión atmosférica. La concentración de ácido sulfúrico libre en la solución de lixiviado a presión es típicamente de 20 a 100 g/L H_2SO_4 . La cantidad de mena de alto magnesio o saprolita añadida se calcula basándose en las propiedades del consumo pre-determinado de ácido de la saprolita y la cantidad de ácido libre en la solución de lixiviado a presión. No es necesario controlar el pH del lodo de lixiviado, al contrario de la enseñanza de la Patente de los Estados Unidos 4,410,498. De hecho, el pH relativamente bajo, típicamente < 1.0 , o alta acidez de la solución de lixiviado a presión es ventajosa en que la tasa de lixiviación de la saprolita es mayor a un pH menor. Sorprendentemente, es también innecesario añadir un agente reductor para controlar el potencial de oxidación/reducción (véase Figura 3 en la Patente de los Estados Unidos 4,410,498) del lodo con el fin de efectuar una lixiviación rápida de la saprolita a la más alta concentración de ácido prevaleciente en el lodo de lixiviado a presión o solución.

En este proceso es posible una elevada extracción de níquel de la mena de alto magnesio sin necesidad de tratamiento previo de la mena o el empleo de cualquier otro reactivo para aumentar la reactividad de la mena.

Con referencia a Figura 2, en otra modalidad de esta invención, la fracción de alto magnesio de la mena de laterita se lixivia primero 60 con ácido sulfúrico extra. La cantidad de ácido a añadirse se calcula de las propiedades de consumo pre-determinado de ácido de la mena de saprolita, la cantidad de ácido libre en la solución de lixiviado a presión y el cociente de procesamiento deseado de limonita a saprolita. En este

72
115

proceso se solubilizarán níquel y otros metales. Esta modalidad de la invención permite variar el cociente de limonita a saprolita, manteniendo a la vez altas extracciones totales de níquel y cobalto y una extracción mínima de hierro. La adición del ácido sulfúrico extra directamente al lodo caliente de lixiviación a presión antes de agregar la saprolita acarrea la redisolución de los compuestos de hierro que se precipitaron durante el paso de lixiviación a presión. La redisolución del hierro se evita ampliamente mezclando el ácido extra con toda o una porción de la mena de saprolita antes de mezclar con el lodo de lixiviado a presión.

La acidez terminal del lodo después de la neutralización con saprolita es ventajosamente 5-10 g/L de ácido sulfúrico libre. Si el cociente de ácido libre a saprolita en toda la alimentación al paso de neutralización de la saprolita es demasiado bajo, se disminuirá la extracción de lixiviado. De otro lado, si el cociente de ácido libre a saprolita es demasiado alto, habrá ácido sobrante en el lodo de neutralización final que requiere neutralización antes de la precipitación del hierro.

En otra modalidad del proceso, el paso de neutralización de la saprolita se lleva a cabo en forma continua en una serie de tanques agitados. El número y tamaño de los tanques se selecciona para maximizar la tasa de lixiviación y minimizar el tiempo total de retención requerido para obtener de la saprolita la extracción deseada de níquel. Con el fin de realizar el proceso de lixiviación a la máxima acidez media posible se emplean tanques múltiples. Esto aumenta la velocidad de reacción porque la tasa de lixiviación aumenta a medida que sube la concentración de ácido sulfúrico.

Durante cualquier paso previo a la formación de jarosita 40, puede añadirse al proceso un agente de precipitación seleccionado del grupo conformado por iones de metal alcalino, iones de amonio o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el agente de precipitación es una fuente de iones de sodio. Un método es reciclar la solución de sulfato de sodio del proceso de recuperación corriente abajo. Éste es el producto de filtración en la formación de un precipitado de carbonato metálico. La formación de jarosita de hierro se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas de alrededor de 90°C a 100°C bajo presión atmosférica durante dos horas, como mínimo, y a un pH de 1.6 a 2.0 (preferiblemente a 1.8). El ácido que se produce de la hidrólisis del hierro puede neutralizarse con cualquier agente neutralizador para mantener el pH deseado. Ejemplos de agente neutralizador incluyen, pero sin limitarse a ellas, cal viva, caliza o magnesita. Alternativamente, para neutralizar el ácido que se produce por la formación de jarosita se puede agregar mas laterita de magnesio alto. La precipitación de jarosita ocurre a valores pH mucho

9
1/16

más bajos que la precipitación del hidróxido de hierro y virtualmente elimina el problema de coprecipitación del níquel y cobalto y su pérdida posterior.

Luego de la formación de la jarosita, el lodo de lixiviado pasa al proceso de separación líquido/sólido 50. Éste es preferiblemente un circuito de decantación a contracorriente, que produce un residuo de sólidos virtualmente carente de níquel y cobalto, y y licor de lixiviado claro para pasar a la recuperación de los metales.

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.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la lixiviación atmosférica de mena de saprolita con soluciones de ácido sulfúrico con concentración constante de ácido y a temperaturas entre 80° y 90°C. Mena de saprolita se redujo a una pasta acuosa con 15% de sólidos en agua deionizada y se agitó en una olla bien sellada con ácido sulfúrico a 80° ó 90°C. La concentración de ácido sulfúrico se mantuvo constante durante los ensayos. Se tomaron muestras del líquido en diferentes momentos durante el ensayo para análisis. Al final de los ensayos se filtraron los sólidos, se lavaron, secaron y dividieron para análisis químico. La Tabla 1 muestra los resultados finales de la lixiviación para cada ensayo.

Tabla 1
Resultados de Ensayos de Lixiviado Atmosférico de Sapolita Realizados con Concentración Constante de Ácido Sulfúrico

Conc. del Ácido	Temp. (°C)	ID de la Muestra	Peso (g)	Composición			Extracción (%)			Consumo de Ácido	
				Ni	Fe	Mg	Ni	Fe	Mg	kg/ton. mena	kg/kg Ni
100	80	Mena	50	1.92	8.01	14.10	94	84.2	79.7	599	32.26
		Residuo	30.2	0.192	2.1	4.75					
50	80	Mena	50	1.87	7.14	13.59	89.7	66.2	77.7	-	-
		Residuo	31.1	0.309	3.89	4.87					
25	80	Mena	50	1.87	7.35	13.91	77.6	38.7	66.4	529.6	34.89
		Residuo	34.6	0.606	6.51	6.77					
100	90	Mena	233.5	1.91	7.31	16.07	70.1	31.6	71.8	625.0	45.50
		Residuo	192.6	0.693	6.06	5.49					

Estos resultados muestran que la mena de saprolita se lixivía efectivamente con ácido sulfúrico a temperaturas cercanas al punto de ebullición a presión atmosférica sin la necesidad de ningún tratamiento previo de la mena o reactivos adicionales durante la lixiviación. Los datos muestran también que con concentraciones menores de ácido la cinética de la disolución de hierro se queda atrás de la disolución de

117
123
7

níquel y magnesio, lo que tiene como resultado una alta extracción de níquel y una baja extracción de hierro. Éste es un criterio importante, puesto que el hierro plantea un problema en la recuperación corriente abajo de níquel por medios conocidos por aquellas personas con habilidades en el arte. De este modo puede idearse un proceso, en el cual [se obtiene] una disolución de alto níquel y bajo hierro de mena de saprolita, lixiviando la mena con concentraciones de ácido por debajo de alrededor de 50 g/l. La extracción de níquel como una función del tiempo se ilustra en Figura 3, la cual muestra que la tasa de extracción de níquel es una marcada función de la concentración de ácido sulfúrico.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la lixiviación atmosférica de mena de saprolita con una cantidad fija de solución de ácido sulfúrico a 90°C. Mena de saprolita se redujo a una pasta acuosa con 15% de sólidos en agua deionizada y se agitó en una olla bien sellada con ácido sulfúrico a 90°C durante 3 horas. La concentración inicial de ácido sulfúrico varió de 106 a 114 g/L en los 4 ensayos descritos. Se tomaron muestras del líquido en diferentes momentos durante el ensayo para análisis. Al final de los ensayos se filtraron los sólidos, se lavaron, secaron y dividieron para análisis químico. La Tabla 2 muestra los resultados finales de la lixiviación para cada ensayo y Figura 4 ilustra la cinética de la disolución de níquel a partir de la mena de saprolita.

Tabla 2
Resultados del Ensayo de Lixiviado Atmosférico de Saprolita con Ácido Sulfúrico a 90°C

Ensayo No.	[H ₂ SO ₄] inicial (g/L)	ID de la Muestra	Peso (g)	Composición			Extracción (%)			Consumo de Ácido	
				Ni	Fe	Mg	Ni	Fe	Mg	kg/ton. mena	kg/kg Ni
1	106	Mena	107.8	1.91	7.45	15.90	86.6	28.7	86.6	559	33.6
		Residuo	71.8	0.38	7.98	3.19					
2	106	Mena	165.9	1.11	9.10	14.60	76.2	36.4	65.6	512	60.5
		Residuo	103.5	0.42	9.28	8.07					
3	114	Mena	167	2.04	8.54	15.30	84.1	46.3	76.3	565	32.9
		Residuo	104.7	0.51	7.27	5.73					
4	101	Mena	164	1.28	11.40	16.10	73.7	33.3	69.6	507	53.8
		Residuo	112.4	0.50	11.20	7.21					

La variación de la extracción final de níquel entre los varios ensayos se debe principalmente a la diferente cantidad de ácido empleado en cada ensayo y a la variación de la composición de las muestras. En la Tabla 3 se muestran las concentraciones de metal y ácido libre en solución como una función del tiempo. De los ensayos de solución en el transcurso del tiempo se calcularon extracciones aproximadas de metal. Estos datos indican que la mayor parte del níquel se disuelve en los

11 113 24

primeros 15 minutos de la lixiviación cuando la concentración de ácido es más alta. Transcurrido este tiempo, la saprolita continúa reaccionando a velocidades mucho más lentas hasta que se consume la mayor parte del ácido. Puesto que la mena de saprolita se lixivió con concentraciones de ácido por debajo de 50 g/l durante la mayor parte del período de ensayo, la disolución final de hierro fue relativamente baja.

Tabla 3
Composición de la Solución como una Función del Tiempo durante la Lixiviación Atmosférica de Mena de Saprolita a 90°C (Ensayo 3)

Tiempo (min)	Concentración de la Solución (g/L)				Extracción (%)		
	Ni	Fe	Mg	H ₂ SO ₄	Ni	Fe	Mg
0	0	0	0	114	0	0	0
5	2.37	4.4	11.4	34.4	65.9	29.4	42.2
15	2.82	5.4	14.9	21.6	79.3	36.5	55.7
30	2.91	5.6	16.1	16.7	82.6	38.1	61.0
45	2.72	5.4	15.5	13.7	78.6	37.4	59.5
60	2.80	5.6	16.4	12.3	81.7	39.1	63.6
90	2.67	5.2	15.5	9.3	79.1	36.9	61.1
120	2.69	5.1	15.9	7.8	80.5	36.9	63.2
150	2.68	5.4	16.6	6.9	81.3	38.7	66.4
180	2.85	5.5	17.4	6.9	86.9	40.3	70.3

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la lixiviación atmosférica de mena de saprolita con el lodo de lixiviado del producto proveniente de la lixiviación a presión de mena de bajo magnesio, o limonita. La mena de limonita se lixivió primero en un autoclave de titanio durante 30 minutos con un cociente de ácido a mena de 0.38, 270°C y 40% en peso de sólidos. Luego de la lixiviación y el descenso de la presión, se adicionó mena de saprolita como un lodo con 50% en peso para neutralizar el ácido libre remanente en la descarga del autoclave que resulta del desfase bisulfato-sulfato a bajas temperaturas. El cociente de saprolita a limonita, cuando se lixivia saprolita de esta manera, fue de alrededor de 0.17 (ensayos 1 y 2). En algunos casos, se añadió ácido sulfúrico concentrado al lodo de lixiviado con el fin de disolver más mena de saprolita y aumentar el cociente de saprolita a limonita (ensayos 3-5). La lixiviación de saprolita se llevó a cabo en un tanque agitado a 90°C durante 3 horas. Los resultados de cada ensayo se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4
Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Saprolita con Descarga de Autoclave a 90°C. Se agregó Ácido Sulfúrico Extra a los Ensayos 3-5.

Ensayo No.	ID de la Muestra	Peso (g)	Composición (%)			Extracción (%)		
			Ni	Fe	Mg	de	Ni	Mg
	Mena de Limonita	738	1.95	37.5	3.55			

	Residuo HPAL	650	0.13	43.7	0.9	Limonita	94.2	76.5
	Mena de Saprolita	110	1.91	7.6	15.6	Saprolita	70.8	66.0
	Residuo Final	722	0.20	40.1	1.7	Total	91.2	72.3
	Mena de Limonita	721	1.89	36.4	3.35			
2	Residuo HPAL	634	0.09	44.1	0.9	Limonita	95.8	77.5
	Mena de Saprolita	120	1.91	7.6	15.6	Saprolita	66.1	64.4
	Residuo Final	724	0.19	40.1	1.7	Total	91.5	71.8
	Mena de Limonita	802	1.97	37.9	3.44			
3	Residuo HPAL	705	0.11	41.0	1.0	Limonita	95.3	75.6
	Mena de Saprolita	335	1.91	7.6	15.6	Saprolita	80.4	66.0
	Residuo Final	897	0.22	33.8	2.7	Total	91.0	69.3
	Mena de Limonita	658	1.88	36.5	3.46			
4	Residuo HPAL	579	0.13	41.7	0.9	Limonita	93.7	76.0
	Mena de Saprolita	245	1.91	7.6	15.6	Saprolita	76.1	67.2
	Residuo Final	741	0.26	34.6	2.4	Total	88.9	70.5
	Mena de Limonita	790	2	36.9	3.66			
5	Residuo HPAL	695	0.14	41.60	0.96	Limonita	94.0	76.8
	Mena de Saprolita	315	1.91	8.25	15.00	Saprolita	74.9	73.2
	Residuo Final	927	0.27	32.90	2.09	Total	88.7	74.6
	Mena de Limonita							

Estos resultados demuestran que la mena de saprolita puede emplearse para neutralizar el ácido libre en la descarga del autoclave de lixiviado con ácido a alta presión de mena de limonita, obteniendo a la vez altas extracciones de níquel de esta fracción de mena de alto magnesio. Los resultados muestran también que es posible variar el cociente de la saprolita a la limonita añadiendo ácido sulfúrico extra a la descarga del autoclave.

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra un método de control del hierro mediante precipitación de la jarosita luego de la lixiviación de mena de limonita a alta presión y temperatura y neutralización del ácido remanente con mena de saprolita a 90°C. Primero se lixivió mena de limonita en un autoclave de titanio durante 30 minutos y un cociente de ácido a mena de 0.38, 270°C y 40% en peso de sólidos. Luego de la lixiviación y el descenso de la presión, se agregó mena de saprolita como un lodo de 50% en peso para neutralizar el ácido libre remanente en el lodo de descarga del autoclave (ACD) a presión atmosférica y 90°C. También se añadió ácido sulfúrico concentrado a la ACD para estar en capacidad de lixiviar más mena de saprolita y aumentar el cociente de saprolita a limonita a 0.4. Se agregó sulfato de sodio al lodo de saprolita antes de la adición a la ACD para proveer una fuente de iones alcalinos para formación de jarosita. El paso final, luego de la lixiviación de la saprolita, consistió en precipitar el hierro en solución como natro-jarosita. Esto se consiguió manteniendo la concentración de ácido libre en alrededor de 5 g/l H_2SO_4 (pH 1.5) y la temperatura a alrededor de 95°C durante 3 horas más. La concentración de ácido libre se mantuvo al nivel mencionado mediante adiciones periódicas de lodo de $CaCO_3$ después de 200 minutos de lixiviación. Los resultados de este ensayo se muestran en las Tablas 5 y 6.

120
126
13

Tabla 5
Resultados de la Lixiviación Atmosférica de Sapolita con Descarga de Autoclave a 90°C Seguida por Precipitación de Jarosita.

Ensayo No.	ID de la Muestra	Peso (g)	Composición (%)			Extracción (%)		
			Ni	Fe	Mg	de	Ni	Mg
6	Mena de Limonita	355	1.92	35.7	4.9			
	Residuo HPAL	312	0.13	40.7	1.4	Limonita	94.1	73.9
	Mena de Sapolita	140	1.91	7.3	16.1	Sapolita	75.3	69.7
	Residuo Final	448	0.24	32.6	2.5	Total	88.8	71.5

Tabla 6
Cinética de la Lixiviación Atmosférica de Sapolita con Descarga del Autoclave a 90°C Seguida por Precipitación de Jarosita.

Tiempo (min)	Concentración de la Solución (g/L)					Extracción (%)	
	H ₂ SO ₄	Ni	Fe	Mg	Na	Ni	Mg
0	76	0	0	0	4.2	0	0
20	46.6	7.42	3.66	15.9	4.15	33.5	24.6
60	15.7	7.96	4.82	21.4	3.87	63.5	56.9
120	10.3	7.75	4.52	22.1	3.97	57.9	62.0
180	10.1	7.48	3.70	22.1	4.03	49.6	63.5
230	3.0	7.78	1.00	22.8	3.93	68.0	69.1
280	5.2	7.81	0.92	23.4	3.81	73.5	73.8
330	4.4	7.83	0.56	22.6	3.78	76.5	70.8

Estos resultados muestran, una vez más, que la sapolita se empleó efectivamente para neutralizar el ácido en la descarga del autoclave y para lixiviar una elevada proporción del níquel contenido en la mena de sapolita. Al final del paso de lixiviado atmosférico, el hierro en solución disminuyó desde un máximo de alrededor de 5 g/l por la formación de jarosita hasta que la concentración del hierro en solución alcanzó alrededor de 0.5 g/l. El ensayo de bajo níquel del residuo final luego de la precipitación de la jarosita se obtuvo a pesar de la precipitación de aproximadamente 5 g/L de hierro como jarosita.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra el procesamiento continuo de mena de limonita bajo condiciones de lixiviado con ácido a alta presión (HPAL) seguido por el procesamiento de mena de sapolita bajo condiciones de lixiviado atmosférico (AL).

Un lodo de mena de limonita con 38.5% en peso de sólidos se lixivió a alta presión y temperatura (270°C y 820 psi) con un cociente de ácido a mena de 0.4 toneladas métricas de ácido/tonelada métrica de mena en un autoclave continuo. La limonita se procesó a una tasa de 0.8 toneladas métricas secas/día que arrojaba un tiempo de retención en el

124
127
128

autoclave de 30 minutos. La descarga del autoclave estaba conformada por residuo HPAL y solución de lixiviado con contenido de metales y ácido sulfúrico libre (92 g/L). La composición de la mena alimentada al autoclave y el residuo de descarga, así como las extracciones calculadas de metal, se indican en la Tabla 7.

Tabla 7
Resultados de la Lixiviación con Ácido a Alta Presión (HPAL).

	Al (%)	Co(%)	Cr (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ni(%)
Alimentación de Limonita	2.82	0.125	1.47	34.4	3.72	0.71	1.63
Residuo HPAL	2.62	0.000	1.54	39.5	0.93	0.17	0.075
Extracción	20.0%	100.0%	9.5%	1.1%	78.4%	79.7%	96.0%

El lodo de descarga del autoclave se mezcló con mena de saprolita (con 46% en peso de sólidos) en la proporción de 0.3 toneladas métricas de saprolita/tonelada métrica de limonita. Se añadió sodio como sulfato de sodio al agua empleada para preparar el lodo de mena de saprolita. Se agregó ácido sulfúrico a la mezcla en la proporción de 0.46 toneladas métricas de ácido concentrado/tonelada métrica de saprolita. El ácido concentrado combinado con el ácido residual del HPAL arrojó un cociente de ácido a saprolita de 0.96 toneladas métricas de ácido/tonelada métrica de saprolita. El cociente total de ácido concentrado a mena fue de 0.41 toneladas métricas de ácido/tonelada métrica de mena (limonita más saprolita).

El circuito de lixiviado atmosférico (AL) estaba conformado por 3 tanques en serie con un tiempo total de retención de 4.2 horas (1.4 horas/tanque). Este circuito se siguió por un circuito de precipitación de jarosita (JP) conformado por 2 tanques en serie con un tiempo total de retención de 5.9 horas (primer tanque 1.4 horas, segundo tanque 4.5 horas). Se agregó lodo de cal viva a los tanques de precipitación de jarosita para controlar el pH del lodo. Las condiciones medias de estos tanques durante el tiempo del ensayo de aproximadamente 70 horas se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8
Condiciones del Lixiviado Atmosférico y la Precipitación de Hierro.

Tanque	pH	Acido Libre (g/L)	Temperatura (°C)
AL1		37.7	97
AL2		33.5	92
AL3		27.1	94
JP1	1.5	10.5	94
JP2	1.9	5.9	92

15-27 128
122

Las composiciones de los residuos resultantes de las operaciones consecutivas y las extracciones calculadas de metal de saprolita en lixiviación atmosférica y las extracciones totales de HPAL seguidas por lixiviación atmosférica se dan en la Tabla 9.

Tabla 9
Composiciones de Mena y Residuo de Lixiviado y Extracciones de Metal para Cada Fase

	Al (%)	Co (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ni (%)
Mena de Limonita	2.82	0.125	1.47	34.4	3.72	0.71	1.63
Mena de Saprolita	1.58	0.085	0.85	11.4	14.83	0.48	1.31
Residuo HPAL	2.62	0.000	1.54	39.5	0.93	0.17	0.075
Residuo AL	2.45	0.027	1.38	32.9	2.00	0.23	0.13
Residuo JP	2.04	0.007	1.19	29.2	1.53	0.18	0.092
Extracción de Saprolita	17.6%	82.6%	13.9%	- 5.4%	73.3%	38.8%	85.6%
Extracción de Limonita y Saprolita	20.0%	97.5%	10.3%	0.6%	75.6%	72.8%	94.1%

Las soluciones resultantes de las fases de lixiviación y precipitación muestran el aumento en contenido de níquel y cobalto, así como la disminución en acidez libre. El contenido Fe se incrementó inicialmente durante la fase de lixiviación atmosférica, pero posteriormente decreció durante la precipitación de jarosita, como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10
Composiciones de Solución después de Cada Fase

	Al (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Acido Libre (g/L)
Solución HPAL	2741	695	491	2463	16847	3791	9826	92
Solución AL	3728	825	768	13715	33066	4472	12084	27
Solución JP	2819	820	587	1417	35663	4500	12591	5.9

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra el procesamiento continuo de mena de limonita bajo condiciones de lixiviado con ácido a alta presión (HPAL) seguido por el procesamiento de mena de saprolita bajo condiciones de lixiviado (AL) atmosférico.

Un lodo de mena de limonita con 35% en peso de sólidos se lixivió a alta presión y temperatura (270°C y 820 psi) con un cociente de ácido a mena de 0.34 toneladas métricas de ácido/tonelada métrica de limonita en un autoclave continuo. La limonita se procesó a una tasa de 0.8 toneladas métricas secas/día, lo cual arrojó un tiempo de retención en el autoclave de 30 minutos. La descarga del autoclave estuvo conformada por residuo HPAL y solución de lixiviado que contenía metales y ácido libre (102

g/L). Las composiciones de la mena alimentada al autoclave y el residuo de descarga, así como las extracciones calculadas de metal, se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11
Resultados de la Lixiviación con Ácido a Alta Presión (HPAL)

	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ni (%)
Alimentación de Limonita	0.11	40.33	2.79	1.66
Residuo HPAL	0.004	43.8	0.82	0.091
Extracción	96.1%	1.2%	70.5%	94.8%

El lodo de descarga del autoclave se mezcló con mena de saprolita (con 51% en peso de sólidos) en la proporción de 0.38 toneladas métricas de saprolita/tonelada métrica de limonita. Se agregó sodio como sulfato de sodio al agua empleada para preparar el lodo de mena de saprolita. Se añadió ácido sulfúrico a la mezcla en la proporción de 0.23 toneladas métricas de ácido concentrado/tonelada métrica de saprolita. El ácido concentrado combinado con el ácido residual del HPAL arrojó un cociente de ácido a saprolita de 0.59 toneladas métricas de ácido/tonelada métrica de saprolita. El cociente total de ácido concentrado fue de 0.31 toneladas métricas de ácido/tonelada métrica de mena (limonita más saprolita).

El circuito de lixiviado atmosférico (AL) estuvo conformado por 4 tanques. Se añadió la mitad de la saprolita al primer tanque (retención 1 hora) junto con el ácido sulfúrico concentrado, mientras que la otra mitad se agregó al segundo tanque (retención 1.4 horas) junto con el lodo de descarga del autoclave. El primer tanque rebosó en el segundo tanque, el cual rebosó luego en 2 tanques en serie (cada uno con una retención de 1.4 horas). Este circuito fue seguido por un circuito de precipitación de jarosita (JP) conformado por 2 tanques en serie con un tiempo total de retención de 5.9 horas (primer tanque 1.4 horas, segundo tanque 4.5 horas). Se agregó lodo de cal viva a los tanques de precipitación de jarosita para controlar el pH del lodo. Las condiciones medias de estos tanque durante el tiempo del ensayo de aproximadamente 82 horas se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12
Condiciones del Lixiviado Atmosférico y la Precipitación de Hierro

Tanque	pH	Acido Libre (g/L)	Temperatura (°C)
AL1		54.4	71
AL2		21.5	92
AL3		20.3	91
AL4		14.7	91
JP1	1.7	7.6	94

JP2	2.1	6.5	93
-----	-----	-----	----

Las composiciones de los residuos que resultan de las operaciones consecutivas y las extracciones calculadas de metal de saprolita en lixiviación atmosférica y las extracciones totales de HPAL seguidas por la lixiviación atmosférica se dan en la Tabla 13.

Tabla 13
Composiciones de Mena y Residuo de Lixiviado y Extracciones de Metal para Cada Fase

	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ni (%)
Alimentación de Limonita	0.11	40.33	2.79	1.66
Mena de Saprolita	0.088	11.4	14.2	1.30
Residuo HPAL	0.004	43.8	0.82	0.091
Residuo AL	0.016	36.7	1.83	0.147
Residuo JP	0.018	33.0	1.83	0.132
Extracción de Saprolita	42.9%	4.7%	62.7%	76.5%
Extracción de Limonita y Saprolita	83.6%	0.6%	69.9%	91.8%

Las soluciones resultantes de las fases de lixiviación y precipitación muestran el aumento en contenido de metales, así como el decrecimiento en acidez libre. El contenido Fe se incrementó inicialmente durante la fase de lixiviación atmosférica, pero disminuyó con posterioridad durante la precipitación de jarosita, como se indica en la Tabla 14.

Tabla 14
Composiciones de Solución después de Cada Fase

	Al (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Acido Libre (g/L)
Solución HPAL	4391	764	719	3820	17220	4264	12030	102
Solución AL	3261	698	640	6618	32628	3982	11228	14.7
Solución JP	3343	757	547	1568	35399	4279	12185	6.5

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

REIVINDICACIONES
LO QUE SE REIVINDICA:

1. Un proceso hidrometalúrgico de lixiviación con ácido sulfúrico para la extracción de níquel y cobalto de mena de óxido de laterita niquelífera, que comprende:

131
26
125

a. proporcionar una pasta acuosa de mena de óxido níquelífera con un contenido de bajo magnesio;

b. lixiviar la pasta acuosa a una temperatura elevada (mínimo 200°C) y presión con una adición de ácido sulfúrico suficiente al menos estequiométricamente para efectuar la lixiviación del níquel y cobalto contenidos y suministrar de ese modo una solución cargada de sulfato de níquel, sulfato de cobalto y un residuo de lixiviado; y

c. lixiviar atmosféricamente a presión mena de óxido níquelífera con contenido de alto magnesio con la solución cargada del paso (b), añadiendo cantidades controladas de mena en bruto, no tratada, de alto magnesio a la solución cargada a temperaturas de desde 80°C hasta el punto de ebullición normal de la solución y disponiendo agitación y tiempo suficientes para efectuar la extracción de níquel y cobalto de la mena de alto magnesio y formar un lodo de lixiviado final.

2. El proceso de reivindicación 1 en donde la solución cargada y el residuo de lixiviado del paso (b) no se separan antes de la lixiviación atmosférica a presión de la mena de óxido níquelífera que contiene alto magnesio.

3. El proceso de reivindicación 1 que comprende además lixiviar una porción de la mena de laterita de alto magnesio a presión atmosférica con ácido sulfúrico antes de añadirla a la solución cargada del paso (b).

4. El proceso de reivindicación 1 que comprende además neutralizar la solución cargada del paso (b) con una porción de la mena de laterita de alto magnesio.

5. El proceso de reivindicación 3 que comprende además neutralizar la solución cargada del paso (b) con una porción de la mena de laterita de alto magnesio.

6. El proceso de reivindicación 1 que comprende además neutralizar el lodo de lixiviado final agregando un agente neutralizador seleccionado del grupo conformado por óxidos alcalinos y sus alcalinotérreos, hidróxidos, carbonatos y mezclas.

7. El proceso de reivindicación 5 que comprende además neutralizar el lodo de lixiviado añadiendo un agente neutralizador seleccionado del grupo conformado por óxidos alcalinos y sus alcalinotérreos, hidróxidos, carbonatos y mezclas.

26

8. El proceso de reivindicación 1 que comprende además neutralizar el lodo de lixiviado final agregando mena de laterita de alto magnesio.

9. El proceso de reivindicación 5 que comprende además neutralizar el lodo de lixiviado agregando mena de laterita de alto magnesio.

10. El proceso de reivindicación 6 que comprende además proveer una cantidad suficiente de un agente de precipitación seleccionado del grupo conformado por iones de metal alcalino, iones de amonio y mezclas de los mismos, para precipitar hierro férrico como jarosita.

11. El proceso de reivindicación 7 que comprende además proveer una cantidad suficiente de un agente de precipitación seleccionado del grupo conformado por iones de metal alcalino, iones de amonio y mezclas de los mismos, para precipitar hierro férrico como jarosita.

12. El proceso de reivindicación 8 que comprende además proveer una cantidad suficiente de un agente de precipitación seleccionado del grupo conformado por iones de metal alcalino, iones de amonio y sus mezclas, para precipitar hierro férrico como jarosita.

13. El proceso de reivindicación 9 que comprende además proveer una cantidad suficiente de un agente de precipitación seleccionado del grupo conformado por iones de metal alcalino, iones de amonio y sus mezclas, para precipitar hierro férrico como jarosita.

14. El proceso de reivindicación 1 que comprende también someter el lodo de lixiviado a un paso de separación sólido/líquido para producir un licor de lixiviado cargado final apto para recuperación de níquel y cobalto y un residuo de lixiviado final.

15. El proceso de reivindicación 6 que comprende además someter el lodo de lixiviado a un paso de separación sólido/líquido para producir un licor de lixiviado cargado final apto para recuperación de níquel y cobalto y un residuo de lixiviado final.

16. El proceso de reivindicación 7 que comprende además someter el lodo de lixiviado a un paso de separación sólido/líquido para producir un licor de lixiviado cargado final apto para recuperación de níquel y cobalto y un residuo de lixiviado final.

17. El proceso de reivindicación 8 que comprende además someter el lodo de lixiviado a un paso de separación sólido/líquido para producir un licor de lixiviado cargado final apto para recuperación de níquel y cobalto y un residuo de lixiviado final.

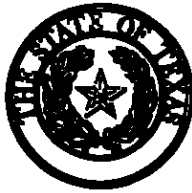
18. El proceso de reivindicación 9 que comprende además someter el lodo de lixiviado a un paso de separación sólido/líquido para producir un licor de lixiviado cargado final apto para recuperación de níquel y cobalto y un residuo de lixiviado final.

19. El proceso de reivindicación 1 que comprende además moler la mena níquelífera que contiene alto magnesio antes de agregarla a la solución cargada del paso de lixiviación a presión.

EXTRACTO DE LA REVELACIÓN

Se provee un proceso para la lixiviación de las dos fracciones de "limonita" (Fe aprox. $\geq 25\%$ y Mg aprox. $\geq 6\%$) y "saprolita" (Fe aprox. $\geq 20\%$ y Mg aprox. $\geq 10\%$) de mena típica de laterita con contenido de níquel y cobalto. La fracción de bajo magnesio de la mena de laterita se lixivia con ácido sulfúrico a alta presión y temperatura para solubilizar los metales valiosos, a la vez que se precipita la mayor parte del hierro solubilizado como hematita u otros compuestos de hierro y una porción del aluminio disuelto como alunita u otros compuestos de aluminio. Luego de reducir la presión del lodo de lixiviado a aproximadamente la presión atmosférica, el lodo de lixiviado cargado o solución se pone en contacto con la fracción de alto magnesio de la mena para solubilizar la mayor parte del níquel contenido en la fracción de la mena de alto magnesio, disolviendo al mismo tiempo sólo una pequeña porción del contenido de hierro de la fracción de mena de alto magnesio. La posterior neutralización del lodo de lixiviado en la presencia de un ión de metal alcalino o amonio permitirá la precipitación de jarosita con contenido de hierro a temperatura ambiente. Este proceso para incorporar la lixiviación de saprolita en el proceso de lixiviación a alta presión para menas de limonita no requiere temperatura o presión altas, ni un tratamiento especial de la fracción de mena de saprolita, ni la adición de reactivos especiales, por ejemplo, reactivos de reducción.

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DEL DOCUMENTO ANEXO
TERMINADA ESTE 18 DE FEBRERO, 2000.



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

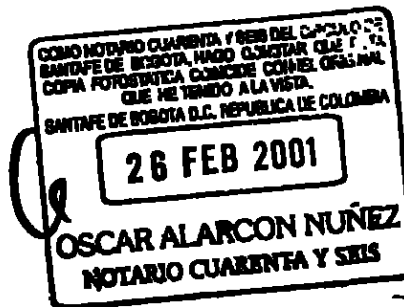
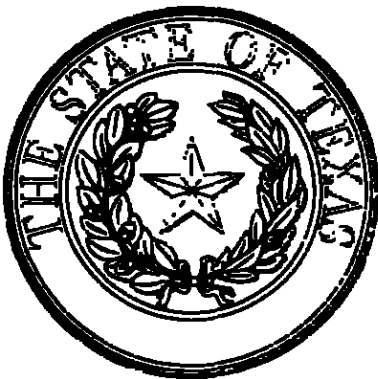
6. on February 23, 2001

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



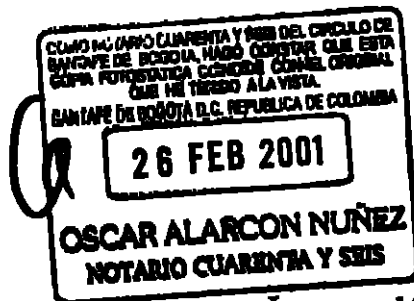
The State of Texas
Secretary of State

129

**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.**



January 18, 2001



Henry Cuellar

Henry Cuellar
Secretary of State

clk

Brigard & Castro

SANTA FE DE BOGOTÁ - COLOMBIA

PODER**POWER OF ATTORNEY**

Yo (nosotros)

I (We) RIP MINERALS INTERNATIONAL INC.

domiciliado(s) en

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

Nómbro(amos) a: **RAMIRO CASTRO DUQUE y/o HECTOR GOMEZ MEJIA**, de Santa Fe de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recibir 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 prórrogas, 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 llevar solicitudes, formular descripciones, emendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistirse 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. 18-58 Piso 9; mis (nuestros) abogados en Colombia, con facultades para recibir, en nombre mío (nuestro) o de la empresa, notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Hereby appoint **RAMIRO CASTRO DUQUE and/or HECTOR GOMEZ MEJIA**, of Santa Fe 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, nullities, 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 of 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) interests with all the other necessary legal powers.

This power includes the faculty to ratify or confirm, 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. 18-58, Piso 9; my (our) attorney(s) in fact, with powers to receive, in my (our) or the company's name, notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

Otergado y firmado en

Granted and signed in Houston, Texas, USA

hoy de de 19

18th Day of December, 2000

Firma

Nombre

26 FEB 2001
OSCAR ALARCON NUNEZ
NOTARIO CUARENTA Y SEIS

Signature

Print Name Earl K. MooreTitle CEO & President

SEAL:

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

Sociedad legalmente constituida para un período 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.

Estado de
con fecha

y que quien confiere el presente poder es su
representante.

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.

(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 purpose 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.

State of Texas

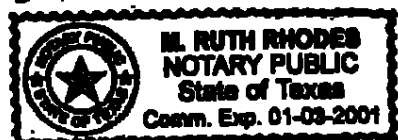
Under date of December 18, 2000

M. Ruth Rhodes

Notary

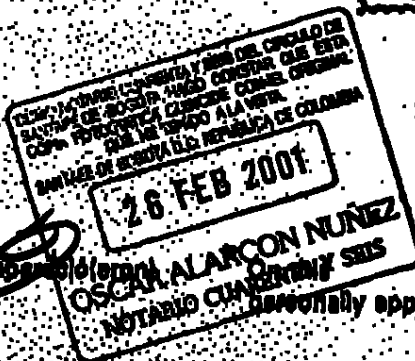
My commission expires on 01-03-2001

SEAL:



Notario Público (sello)

**CERTIFICADO NOTARIAL
PERSONA NATURAL**



**NOTARIAL CERTIFICATE
NATURAL PERSON**

Hoy
ante mí

de

de

compareció ante mí

day of

of

personally appeared before me

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

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

Notario Público (sello)

Notary Public (Seal)

LEGALIZACION ANTE CONSUL COLOMBIANO ES
REQUERIDA.

LEGALIZATION BEFORE COLOMBIAN CONSUL IS REQUIRED

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 137

Radicación no 00-83211

Concepto Técnico no 656

Clasificación Internacional de Patentes C 22B 3/08

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-a).
- 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)

- SE ACEPTA NUEVO CAPÍTULO REIVINDICATORIO DE FOLIOS 79 AL 82.
- SE ACEPTA NUEVO CAPÍTULO DESCRIPTIVO DE FOLIOS 56 AL 78
- NO SE TENDRÁ EN CUENTA LA PRIORIDAD

EXAMINADOR TÉCNICO

202092

Bogotá 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.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

Folio 138

2020
Bogotá DC

Doctor
RAMIRO CASTRO DUQUE
Apoderado

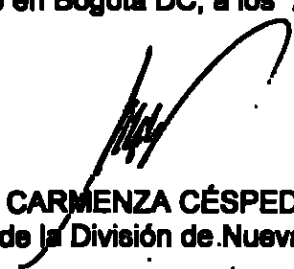
REFERENCIA:	Radicación No.	00-83211
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	1133
	Folios	001

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. 09/433,110 del 3 de noviembre de 1999 ya que no presentó la documentación dentro del plazo aclarado en el folio 40.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC, a los 25 [mes] 2002


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

Bogotá, DC, 4 de 20/03. El extracto de esta solicitud fue publicado en el **Boletín** No. 519 de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha 29-08-02. El término hábil señalado por la ley expiró el 26-10-2002 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. 00-83211

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