

PCT

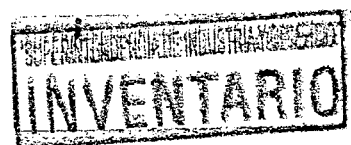
I.O



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

OK

10-161487



PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-161487-00000-0000

Fecha: 2010-12-23 13:33:17 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR-
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION- Folios: 68

54. TITULO: UN PROCESO PARA LA LIXIVIACION EN PILA DE
MINERALES DE OXIDOS NIQUELIFEROS

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C22B 3/10, D22B 3/08, C22B
3/06, C22B 23/00

71. SOLICITANTE: BHP BILLITON SSM DEVELOPMENT PTY LTD.

DOMICILIO: Level 33, Central Park, 152-158 St Georges
Terrace, Perth, Western Australia 6000,
AUSTRALIA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C., 23 DIC. 2010

02-02-2011

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-161487- -00000-0000

Fecha: 2010-12-23 13:33:17 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 68

cación

FORMULARIO UNICO DE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I



Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: BHP BILLITON SSM
DEVELOPMENT PTY LTD.
Dirección: Level 33, Central Park
152-158 St Georges Terrace
Perth, Western Australia 6000
AUSTRALIANacionalidad o Domicilio:
Perth, Western Australia
AUSTRALIA

Lugar de Constitución: AUSTRALIA

Teléfono: Fax:
E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 756 07 70 Fax: 755 01 58

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número 39'779.654 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

HOUYUAN LIU
682 Pnasy Place
Henderson, Nevada 89052
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/AU2009/000855

Fecha 02/07/2009

Publicación Internacional No. WO 2010/000029 A1

Fecha 07/01/2010

⑥

Título (54)

UN PROCESO PARA LA LIXIVIACION EN PILA DE MINERALES DE OXIDOS
NIQUELIFEROS

⑦

Clasificación Internacional (51) C22B 3/10, C22B 3/08, C22B 3/06, C22B 23/00

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐

AU

02/07/2008

2008903400

⑨

Comprobante de pago No. 10-109,452 y 10-109,458

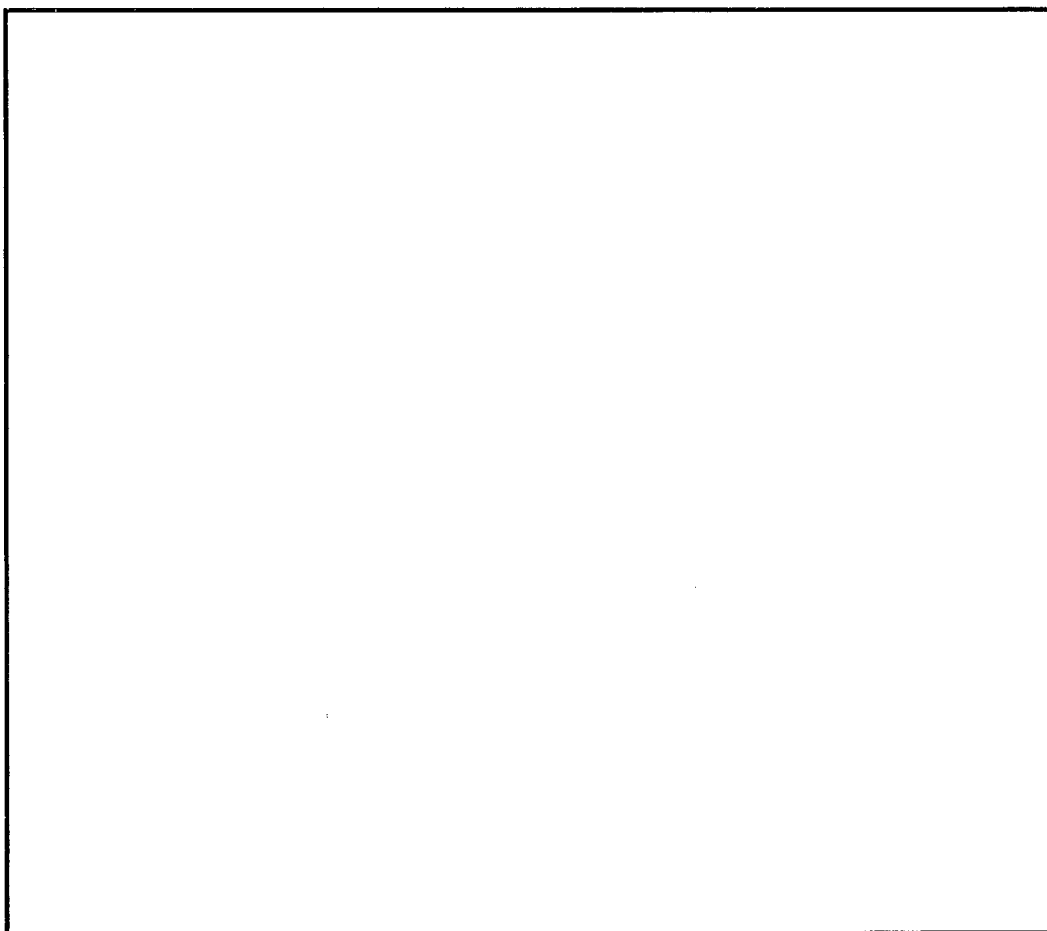
Fecha Diciembre 22, 2010

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10 Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Tarjeta Propietario, Extracto para la publicación

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. 39.779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

23 DIC. 2010

000003

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-161487-00000-0000

Fecha: 2010-12-23 13:33:17 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 68

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 900174089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 109,458

FECHA : DICIEMBRE 22 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	4780090	22/12/2010	17,471,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	286,000.00
99		OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	285,000.00
TOTAL :			\$ 286,000.00

SON: DOSCIENTOS OCHENTA Y SEIS MIL PESOS

RESPONSABLE:

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
 COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
 SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

000004

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-161487-00000-0000

Fecha: 2010-12-23 13:33:17 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 68

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 109,452
FECHA : DICIEMBRE 22 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANDS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	4790090	22/12/2010	17,471,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN
			TOTAL : \$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLOMBIA

PODER

El (los)

BHP Billiton SSM Development Pty Ltd

Domiciliados en Level 33, Central Park

152-158 St Georges terrace
Perth, Western Australia, 6000Nombran por el presente a XIMENA CASTELLANOS A. y/o
MARGARITA CASTELLANOS A. abogadas con oficinas en la
Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad Industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso -administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:

- Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fabrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos;
- Para la obtención de registros sanitarios;
- Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso - administrativos que promovamos o se nos promuevan.

Pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados, sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 23 de Julio de 2008

en Perth, Australia

BHP Billiton SSM Development Pty Ltd
por Chris Campbell.

(El notario debe suscribir el documento en la pagina siguiente)

(Se requiere legalización consular o mediante apostilla)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned

BHP Billiton SSM Development Pty Ltd

Of

Level 33, Central Park
152-158 St Georges Terrace,
Perth, Western Australia, 6000
Australia

hereby grant(s) Power of Attorney to XIMENA CASTELLANOS A. and /or MARGARITA CASTELLANOS A. attorneys residing at Calle 94A No. 7A-09, Bogotá- Colombia, to and to obtain the protection of my (our) Industrial Property, for which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

- Obtainment of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensgins; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights;
- For the obtainment of Sanitary registrations;
- Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us;

In all the above matters they may substitute this power of attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of court.

Given and signed this 23rd

July, 2008

by

Executed for and on behalf of BHP Billiton SSM Development Pty Ltd

Name:

Chris Campbell

(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization or apostille is required)

CASTELLANOS & Co.

INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A - 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 610 7420 / FAX (57 1) 610 0706
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
info@castellanosyco.comComo Notario Verificador del Circuito de
Bogotá, hego constatar que esta copia
coincide con original que se ha
presentado para su autenticación
Bogotá, D.C. Colombia
22 DIC. 2010WILLIAM E. JIMÉNEZ LEAÑO
NOTARIO 26 ENCARGADO

Colombia: FF42413/08

COLOMBIA

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 23 de Julio del año 2008
compareció (eron) personalmente

CH CAMPBELL

a quienes conozco como la(s) personas que firma(n) en
representación de la Sociedad (Compañía) denominada

BHP Billiton SSM Development Pty Ltd

Certifico :

a) Que

BHP Billiton SSM Development Pty Ltd

es una sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de
acuerdo con las leyes de

Queensland

b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es

Victoria.

c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente poder
están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada
Sociedad /Compañía.

d) Que el Sr. CH CAMPBELL

esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior esta
probado por medio de los siguientes documentos, que certifico he
visto*

(Ciudad) PERTH

(Estado) WESTERN AUSTRALIA

Hoy 23 del Julio de 2008

(Notario Público)

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATION (Corporation)

On this 23rd day of July of 2008
personally appeared

CM CAMPBELL

whom I know to be the person(s) who signed this document as
representative(s) of the Corporation /Company named

BHP Billiton SSM Development Pty Ltd

I certify:

a) That

As ABOVE

is a corporation (Company legally constituted and in existence in
accordance with the laws of

QUEENSLAND

b) That the domicile of said Corporation/Company is

VICTORIA

c) That the purpose or purposes for which the present Power of
Attorney is granted are comprised within the object set forth in the
charter of the mentioned Corporation/Company.

d) That Mr. CM CAMPBELL

is (are) authorized to grant the present Power of Attorney. The
aforementioned was duly proven through the following documents
and I duly certify having seen them*:

(City) PERTH

(State) WESTERN AUSTRALIA

this day 23rd of July of the year 2008

(Notary Public)

*Documents must be identified with date and origin.



LLANOS

PROPERTY LAW FIRM

94 A No. 7 A - 09 / P.O. BOX 6349
(57 1) 610 7420 / FAX (57 1) 610 0706
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
info@castellanosyco.com

Nicholas Philip O'Hanlon Creed
Public Notary, Perth Western Australia
A legal practitioner who has held a practising certificate for at
least 2 years and who holds a current practising certificate.



Notario Vaindado del Circuito de
del pago comitar que sea copia
concedido con original que se ha
presentado para su autenticación
Bogotá, D.C. Colombia
22 DIC. 2010
WILLIAM E. JIMÉNEZ LEANO
NOTARIO 28 ENCARGADO

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: Australia

This public document

2. has been signed by N. O'HANLON CREED3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC4. bears the seal/stamp of NICHOLAS PHILIPO'HANLON CREED NOTARY PUBLIC

Certified

5. at MELBOURNE 6. 30-07-20087. by RANU VATANA8. No. M 00023920

9. Seal/Stamp: 10. Signature



Como Notario Verificador del Círculo de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha
presentado para autenticación
Bogotá, D.C. Colombia

22 DEC. 2010
14

WILLIAM E. JIMÉNEZ LEAÑO
NOTARIO EN ENCARGADO

TRADUCCION OFICIAL No. 158-08, DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS, SELLADO CON EL SELLO DEL SUSCRITO TRADUCTOR OFICIAL, HOY AGOSTO 6 DEL 2008, EN LA CIUDAD DE BOGOTÁ D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA.

PODER Y CERTIFICACIÓN NOTARIAL ESCRITOS EN ESPAÑOL.

FECHA: JULIO 23, 2008

FIRMA Y SELLO DE: NICHOLAS PHILIP O'HANLON CREED

NOTARIO PUBLICO- PERTH WESTERN, AUSTRALIA

PRACTICANTE LEGAL QUE TIENE CERTIFICADO DE EJERCICIO POR 2 AÑOS COMO MÍNIMO Y QUIEN TIENE UN CERTIFICADO ACTUAL DE EJERCICIO.

EN LA PARTE POSTERIOR DEL DOCUMENTO SE ENCUENTRA LO SIGUIENTE:

APOSTILLE

(CONVENCION DE LA HAYE DU 5 OCTOBRE 1961)

1.- PAIS: AUSTRALIA

ESTE DOCUMENTO PUBLICO

2.- HA SIDO FIRMADO POR: N.P. O'HANLON CREED

3.-ACTUANDO EN CAPACIDAD DE: NOTARIO PUBLICO

4.- LLEVA EL SELLO/ESTAMPILLA DE NICHOLAS PHILIP O'HANLON CREED- NOTARIO PUBLICO

CERTIFICADO

5.- EN: MELBOURNE 6. EN 30-07-2008

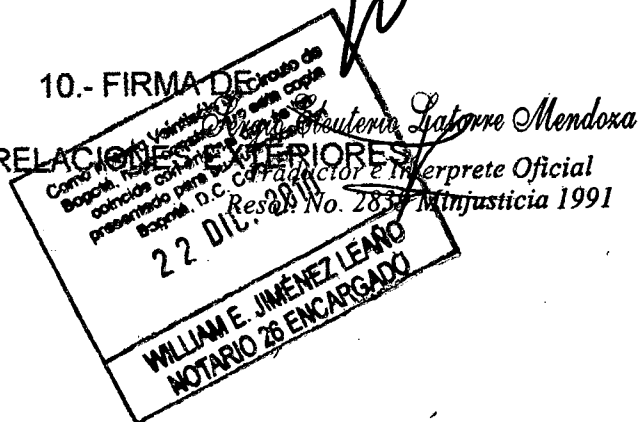
7.- POR RANU VATANA

8.- No. M000 23920

9.- FIRMA:

10.- FIRMA DE

DEPARTAMENTO DE RELACIONES EXTERIORES



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 January 2010 (07.01.2010)(10) International Publication Number
WO 2010/000029 A1

(51) International Patent Classification:

C22B 3/10 (2006.01) C22B 3/06 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01) C22B 23/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/AU2009/000855

(22) International Filing Date:

2 July 2009 (02.07.2009)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

2008903400 2 July 2008 (02.07.2008) AU

(71) Applicant (for all designated States except US): **BHP BILLITON SSM DEVELOPMENT PTY LTD**
[AU/AU]; Level 33, Central Park, 152-158 St Georges Terrace, Perth, Western Australia 6000 (AU).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): **LIU, Houyuan**
[US/US]; 682 Pansy Place, Henderson, Nevada 89052 (US).

(74) Agent: **PHILLIPS ORMONDE FITZPATRICK**; Level 21, 22 & 23, 367 Collins Street, Melbourne, Victoria 3000 (AU).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: A PROCESS FOR HEAP LEACHING OF NICKELIFEROUS OXIDIC ORES

(57) Abstract: A process for the recovery of nickel and cobalt from a nickeliferous oxidic ore by heap leaching and/or atmospheric agitation leaching, the process including the steps of: mixing a sulfur containing reductant selected from reductants that do not include copper into a nickeliferous oxidic ore; leaching the reductant/ore mixture with an acidic leach reagent to produce a pregnant leach solution including nickel, cobalt, iron substantially in a ferrous form and other acid soluble impurities; and recovering the nickel and cobalt from the pregnant leach solution.

A PROCESS FOR HEAP LEACHING OF NICKELIFEROUS OXIDIC ORES

5 Field of the Invention

The present invention generally relates to a new hydrometallurgical method of leaching nickeliferous oxidic type ores, to recover nickel and cobalt values. In particular, in one embodiment the present invention provides a
10 method of extraction of nickel and cobalt from nickel and cobalt containing laterite ores by heap leaching and/or atmospheric agitation leaching of the ore with an acidic leach liquor addition together with the addition of a solid sulfur containing reductant such as pyrite.

15 Background of the Invention

The following discussion of the background to the invention is intended to facilitate an understanding of the invention. However, it should be appreciated that the discussion is not an acknowledgement or admission that
20 any of the material referred to was published, known or part of the common general knowledge as at the priority date of the application.

Nickel and cobalt containing nickeliferous oxidic ore deposits, typically laterite ores, generally contain oxidic type ores, limonites, and silicate type
25 ores, saprolites, in the same deposits. The state of the iron content in such laterite ore is normally ferric, namely Fe^{+3} . The higher nickel content saprolites tend to be commercially treated by a pyrometallurgical process involving roasting and electrical smelting techniques to produce ferro nickel. The power requirements, specific silicon/magnesium/aluminium ratio for slag making a
30 high iron to nickel ore ratio for the lower nickel content limonite and limonite/saprolite blends make this processing route too expensive and insufficient, and these ores are normally commercially treated by a

combination of pyrometallurgical and hydrometallurgical processes, such as the Caron reduction roast -ammonium carbonate leach process.

In addition to conventional High Pressure Acidic Leach (HAPL) process
5 to treat limonitic ore, other acid leaching techniques have been developed to exploit nickeliferous oxidic ore over the past decade. For example, Enhanced Pressure Acid Leach (EPAL) described in U.S. patent 6,379,636 in the name of BHP Minerals International Inc; and atmospheric agitation leaching described in U.S. patent 6,261,527 also in the name of BHP Minerals
10 International Inc and Australian application 2003209829 in the name of QNI Technology Pty Ltd. In these processes the ferric ions in lateritic ore are dissolved by acid and then precipitated as hematite, jarosite, goethite, ferrihydrite and hydroxide under designed conditions. Each of these processes can be used to explore and treat the whole lateritic ore body, i.e.
15 both the limonite and the saprolite ore fractions.

In pressure acid leaching, the sulfuric acid leach reagent can be generated *in situ* within the ore through the addition of a sulfur containing compound under oxidation conditions. In U.S patent 3,809,549 in the name of
20 Opratko et al and Canadian Patent CA947089 in the name of The International Nickel Company of Canada Limited, pyrite is added to a nickel laterite feed prior to being fed into a pressure vessel. In the pressure vessel, the pyrite is oxidised with oxygen to ferric sulfate which hydrolyses to ferric hydroxide/ferric oxide and the leach reagent, sulfuric acid. The overall chemical reaction is
25 exothermic, and therefore can be used to generate and maintain the temperature in the process vessel of between 200°C to 300°C.

In atmospheric agitation leaching, a limonitic ore slurry is fed into an agitation vessel which is at atmospheric pressure. An acid leaching solution is
30 introduced into the agitation vessel and the ore slurry is agitated in the vessel to promote mixing of the acid with the ore. The leached limonitic slurry is then mixed with a saprolite slurry in subsequent agitation vessels to leach the saprolite slurry and enable iron precipitation. The saprolite slurry is leached

with the residual free acid in leached limonitic slurry and the acid released with iron precipitation. After solid/liquid separation, for example countercurrent decantation (CCD), the effluent liquor, termed the pregnant leach solution (PLS) is passed to downstream unit operation where the metal values are recovered.

Heap leaching is yet another recovery process that has been developed to recover the nickel and cobalt content from a nickeliferous oxidic type ores. Examples of this process are described in for example U.S. patents 5,571,308 and 6,312,500, both in the name of BHP Minerals International Inc. Heap leaching involves piling raw ore directly from ore deposits into heaps that vary in height. An acid leaching solution is introduced on to the top of the heap to percolate down through the heap. The PLS is drained from the base of the heap and passes to a processing plant where the metal values are recovered.

Due to the high Fe/Ni concentration ratio in lateritic type ores, the PLS produced from an atmospheric leach process and a heap leach of a lateritic ore contains a significant amount of iron predominantly in the ferric form. The presence of ferric iron is undesirable in the Ni/Co recovery circuit and in most cases is removed by purification or precipitation, generally as goethite, hematite, jarosite, ferrihydrite or a hydroxide before recovery of the nickel and/or cobalt. Precipitation is brought about by raising the pH of the liquor by adding a suitable neutralizer. Purification can be achieved using Ion Exchange (IX) processes such as is disclosed in US Patent 6350420 B1 (BHP Minerals International Inc.), International patent publication WO 00/053820 (BHP Minerals International Inc.) and WO2006/029443 (BHP Billiton SSM Technology Ltd.). In ion exchange processes nickel and cobalt is extracted from the PLS, leaving the major impurities in the raffinate.

The PLS treated using these processes is based on the assumption that the iron from the laterite ore is present in the ferric form (Fe^{+3}), allowing the iron content of the PLS to be precipitated as hematite, goethite, jarosite,

ferrihydrite or hydroxide. Downstream nickel and cobalt recovery also focuses on Ni/Co separation from a Fe^{+3} containing PLS.

5 The present invention aims to provide an alternate atmospheric agitation leach and/or heap leach process in which a different pregnant leach solution composition is obtained where the iron content is predominantly in the ferrous state.

Summary of the Invention

10

It has been surprisingly found that a PLS including the iron content substantially in the ferrous form (Fe^{+2}) provides advantageous processing for the recovery and separation of nickel and cobalt from iron and the other impurities in the PLS.

15

Accordingly, the present invention provides a process for the recovery of nickel and cobalt from a nickeliferous oxidic ore by heap leaching and/or atmospheric agitation leaching, the process including the steps of:

20 mixing a sulfur containing reductant selected from reductants that do not include copper into a nickeliferous oxidic ore;

leaching the reductant/ore mixture with an acidic leach reagent to produce a pregnant leach solution including nickel, cobalt, iron substantially in a ferrous form and other acid soluble impurities; and

25 recovering the nickel and cobalt from the pregnant leach solution.

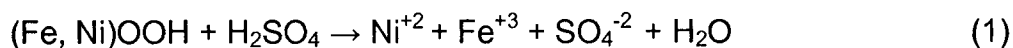
The present invention therefore uses the addition of a sulfur containing reductant, such as pyrite, to a nickeliferous oxidic ore in a heap leaching and/or atmospheric agitation leach to convert the iron content of the ore and/or pregnant leach solution formed during the leaching step from the ferric form to
30 the ferrous form.

In both heap leaching and atmospheric agitation leaching (also known as atmospheric leaching), an acidic leach reagent is used to leach the nickel,

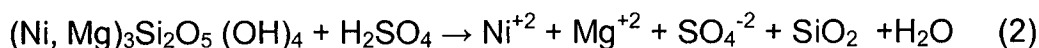
cobalt and iron content into a pregnant leach solution which is recovered from the process. When an acidic leach reagent such as sulphuric acid is used, the general leaching reactions for the limonite and saprolite fractions of the nickeliferous oxidic ore are as follows:

5

Acid leach of limonite in which goethite is the major Ni-containing mineral:

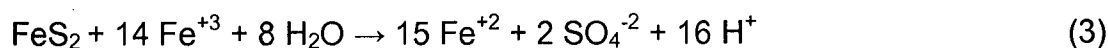


10 Acid leach of saprolite in which serpentine is the major Ni-containing mineral:



15 While not wishing to be limited to any one theory, it is thought the addition of a sulfur containing reductant can instigate an additional reaction where the ferric iron content is converted to the ferrous iron form. In the case of the sulfur containing reductant being pyrite, at least one of the following reactions (3) and (4) occurs in addition to reactions (1) and/or (2):

20 Oxidation of pyrite to produce acid and convert Fe^{+3} to Fe^{+2} :



Pyrite conversion of Fe^{+3} to Fe^{+2} without acid production:

25



30 Reaction 3 is an exothermic reaction. Accordingly, both heat and acid are released during pyrite oxidation which can benefit the leaching process (either heap or atmospheric agitation leaching) through the generation of higher leaching temperatures from the generated reaction heat and lower acid consumption due to the *in situ* production of acid from the reaction. The conversion from ferric form to ferrous form (Fe^{+2}) following this reaction can

therefore reduce the consumption of an acidic leach reagent that is added to a heap leach and/or atmospheric agitation leach process. The weight stoichiometric ratio between pyrite and ferric ions is 0.15:1.

- 5 In reaction 4, the sulfur in pyrite is oxidized to elementary sulfur by ferric ions. The equation 4 is also an exothermic reaction. However, no acid is released in this reaction. The weight stoichiometric ratio between pyrite and ferric ions is 1.07:1. Accordingly, the above reaction (4) has kinetics that strongly favours the formation of ferrous iron and sulfur and is exothermic
10 resulting in the heap being internally heated by this reaction.

- The processes of the present invention is applicable for leaching any type of nickeliferous oxidic ore including nickel and cobalt bearing laterite and sulfide ores. In one embodiment, the process of the present invention is used
15 to process nickeliferous oxidic ore that is substantially laterite.

- The processes of the present invention forms part of an overall process for the recovery of nickel and cobalt in which an amount of a sulfur containing reductant is added to the nickeliferous oxidic ore to substantially convert the
20 ferric iron (Fe^{+3}) content of the ore and/or of a leach solution produced through the addition of a leach reagent to the ore to ferrous iron (Fe^{+2}). Any suitable sulfur containing reductant can be used, depending on the specification of downstream recovery. Copper containing reductants such as copper sulphide are specifically excluded because the dissolved copper ions are detrimental to
25 some downstream processes. For example, in ion exchange, some resins are predominantly loaded by copper ions because copper ions have the highest affinity in these resins as compared to Ni and Co. In a preferred embodiment, the sulfur containing reductant is pyrite.

- 30 It is known that PLS from conventional heap leaching and/or atmospheric agitation leach with lateritic ore processes have a ferric iron (Fe^{+3}) content of about 20 -120 g/L. It is preferable for the amount of the sulfur containing reductant mixed into the nickeliferous oxidic ore is at least sufficient

to convert all of the ferric iron content of the nickeliferous oxidic ore and/or pregnant leach solution to the ferrous form of iron. When the sulfur containing reductant is pyrite, the pyrite is added to the nickeliferous oxidic ore in a ratio of the pyrite to the ferric ion (to be leached from the ore) of between 0.1:1 and 2:1 and more preferably between 0.15:1 (in accordance with the weight stoichiometric ratio in Eq. 3) and 1.07:1 (in accordance with the weight stoichiometric ratio in Eq. 4).

The substantial conversion of the Fe^{+3} content to Fe^{+2} provides a PLS containing Fe^{+2} that allows for a different or modified downstream Ni/Co recovery strategy to be used. The acid released with this conversion can leach more laterite to decrease the overall acid consumption. In this respect, the nickel and cobalt may be recovered from this type of PLS by conventional methods such as precipitation as mixed sulfide, mixed hydroxide or carbonate treatment, by solvent extraction, by ion exchange processes, or other known metallurgical processing routes to extract and separate the nickel and cobalt from Fe^{+2} containing media. However, the presence of Fe^{+2} in the PLS enables these processes to be optimised to exploit the differences between Fe^{+3} containing PLS and Fe^{+2} containing PLS.

20

For example, when using ion exchange (IX) techniques including an ion exchange resin such as Dowex M4195 with the function group of bis-picolylamine, the selectivity of this resin to load nickel should increase because the affinity of the resin for Ni and Co is much greater than Fe^{+2} . This difference in affinity is much greater than the equivalent Ni/Co - Fe^{+3} system in which resins tend to retain both Ni and a portion of the Fe^{+3} content of the PLS. The conversion of ferric iron content in the PLS to the ferrous form of iron therefore increases the effective capacity of resin and enables the resin to more selectively separate nickel from the iron in PLS, thereby reducing the size of an IX device and the downstream equipment. Advantageously, other ion exchange resins with the function group of iminodiacetic acid, such as Amberlite IRC 748, Bayer TP 207 and Purolite SR 930, which have the highest affinity to ferric ion Fe^{+3} , could also be used to recover nickel and cobalt

30

without the pre-neutralization of Fe^{+3} due to their higher Ni^{+2} affinity than Fe^{+2} . The ion exchange devices used are either fixed bed columns or fluidization bed equipment for example Resin In Pulp technology (RIP).

5 The pH of the PLS can effect the selective absorption of nickel ions from the PLS when in contact with a particular ion exchange resin. For Dow M4195, it is preferable for the PLS to have a pH of from about 1.0 to 2.5. With Amberite IRC 748, Bayer TP 207 and Purolite SR 930 it is preferable for the PLS to have a pH of from about 2.0 to 4.5. Within these pH ranges the
10 respective ion exchange resin selectively absorbs nickel in preference to cobalt and ferrous ion and any acid soluble impurities such as manganese, chromium, magnesium and aluminium that may be present.

 The cobalt may also be recovered by separate ion exchange processing
15 wherein the raffinate, which by now is substantially free of nickel and ferric iron ions, is contacted with an ion exchange resin.

 Similarly, modified or new solvent extraction (SX) systems (as compared to traditional SX systems) can be used and/or developed to extract
20 Ni^{+2} and Co^{+2} from a Fe^{+2} containing PLS.

 The conversion from ferric to ferrous form of iron in the present invention also decreases the nickel and cobalt loss caused by co-precipitation with ferric ions in conventional nickel recovery using SX or IX processes in
25 those embodiments that include a pre-neutralization step to precipitate ferric ions.

 In heap leaching and atmospheric agitation leaching, the reductant/ore mixture is leached with an acidic leach reagent which contacts the ore to
30 produce a product liquor solution containing at least nickel, cobalt, iron and acid soluble impurities. In some embodiments, at least part of the acid leach reagent is provided through the addition of a sulfuric or a hydrochloric acid

solution to the ore heap in the leaching step. Preferably, the acid solution is sulfuric acid.

5 In some embodiments, the sulfur containing reductant can also supplement, or in some cases substantially replace the addition of an acidic leach reagent solution for the leaching step. In this respect, the sulfur containing reductant can decrease the overall acid consumption of a heap leach and/or an atmospheric agitation leach process in the leaching process. In these embodiments, at least part of the acid leach reagent is generated *in*
10 *situ* from the sulfur containing reductant content of the ore heap in the leaching step. In this respect, some of the sulfur containing reductant content can be oxidised to sulfuric acid. When using pyrite, this *in situ* acid leach reagent generation process can follow reaction (3). The overall reaction is exothermic, thereby resulting in the heap also being internally heated by this reaction.

15

In those embodiments of the invention in which the leaching process is an atmospheric agitation leaching process, it is preferred the process includes the step of:

feeding the ore/reductant mixture into at least one agitation vessel prior
20 to the leaching step.

In an atmospheric agitation leaching process, it is preferred that the process further includes the step of separating the limonite and saprolite ore fraction of the nickeliferous oxidic type ores. It should be appreciated that the
25 term limonite refers to the high iron (at least 25 wt. % Fe) and low magnesium (0.5 to 6 wt. % Mg) fraction contained within nickeliferous laterite ores. Similarly, the term saprolite denotes the low iron (5-20 wt % Fe) and high magnesium (at least 8 wt. % Mg) fraction contained within nickeliferous laterite ores. It is to be understood however that these composition ranges are in no
30 way limiting, and represent ranges which are advantageous for an atmospheric agitation leaching process in accordance with the present invention. In some embodiments, the ores may be separated, preferably classified by pulping

and/or screening. Alternatively, each ore fraction could be mined selectively as to end up with two distinctive limonite and saprolite ore compositions.

In those embodiments in which the limonite and saprolite ore fraction
5 have been separated, it is preferable the process of the present invention includes the following steps:

mixing a sulfur containing reductant into the limonite ore fraction of the nickeliferous oxidic ore;

leaching the limonite ore/reductant mixture with an acidic leach reagent
10 to produce an intermediate product slurry;

adding the intermediate product slurry to the saprolite ore fraction to leach the saprolite ore fraction thereby producing a pregnant leach solution including nickel, cobalt, iron substantially in a ferrous form and other acid soluble impurities; and

15 recovering the nickel and cobalt from the pregnant leach solution.

In some embodiments, the process further includes the step of:

mixing a sulfur containing reductant into the saprolite ore fraction of the nickeliferous oxidic ore prior to adding the intermediate product slurry to this
20 ore fraction.

The leaching steps of each ore fraction are preferably conducted in an agitation vessel to promote mixing and contact between the leach reagent/intermediate product slurry and the relevant ore fraction. In each
25 case, the leached ferric iron content of the limonite ore fraction and saprolite ore fraction respectively is substantially converted to ferrous ions through reaction with the sulfur containing reductant.

In some embodiments, the process further includes the step of:

30 pulping at least one of the limonite or saprolite ore fraction with at least one of water, seawater or a hypersaline solution.

In those embodiments of the invention in which the leaching process is a heap leaching process, it is preferred the process includes the step of forming the ore/pyrite mixture into at least one heap prior to the leaching step. In this respect, the product PLS is produced by establishing at least one ore
5 heap and then establishing (through the addition of an acid leach solution and/or generating *in situ*) an acidic leach reagent that can percolate through the heap to produce a product liquor stream containing at least nickel, cobalt, iron and other acid soluble impurities.

10 In some embodiments, the heap leach process is established in a counter current system wherein at least two ore heaps are formed and arranged as a primary and secondary heap. In these embodiments, the process including the steps of:

leaching the secondary heap using the acidic leach reagent to produce
15 an intermediate product liquor; and

adding the intermediate product liquor to the primary heap to leach the primary heap in a counter current process, and producing a nickel and cobalt rich pregnant leach solution. The PLS generally has a low acidity which benefits the lower neutralizer consumption in downstream.

20

In these embodiments, it is preferred for the secondary heap to be discarded once it is depleted of nickel, and for the primary heap to become a new secondary heap, and a new ore heap to be formed to become a new primary heap.

25

The nickeliferous oxidic ore is preferably pre-treated or preconditioned to a state which is suitable for the heap leaching process. In some embodiments, at least a portion of the ore material of the mixing step is crushed and agglomerated using water, aqueous sulfuric acid or binding
30 materials prior to forming the ore heap. The crushing and agglomeration processes are undertaken to improve permeability of the ore heap. Preferably, the ore is crushed to a size of less than 25 mm.

The PLS from either the heap leaching or atmospheric agitation leaching embodiments of the invention can be further treated prior to Co/Ni extraction processes to condition the PLS to a state suitable for the extraction processes. In some embodiments, the process of the present invention further includes the step of neutralizing the pregnant leach solution through the addition of a neutralizing agent selected from limestone, lime, calcrete or a combination thereof to the PLS to precipitate impurities including at least one of iron, aluminium, magnesium or manganese. The step of neutralizing the pregnant leach solution is preferably conducted prior to the PLS being directed to a metals recovery circuit.

Detailed Description

The present invention relates to an improved hydrometallurgical method for the extraction of nickel from nickeliferous oxidic ore. In general terms, the method utilises the addition of a sulfur containing reductant such as pyrite to a nickeliferous oxidic ore so that the leached ferric content of the ore can be converted to ferrous ions form during leaching. The presence of ferrous ions as opposed to ferric ions in the PLS provides advantages in subsequent nickel and cobalt metal recovery processes.

In a first embodiment of the process of the present invention, the leaching step is conducted using a heap leaching process. In this heap leach process, a laterite ore material feed is passed to a crushing step in which the laterite ore is crushed to a size less than 25mm. The ore then proceeds as crushed ore through an agglomeration circuit in which agglomeration is achieved with aqueous sulfuric acid or any acidic liquor produced from a downstream process such as an ion exchange or solvent extraction raffinate. Agglomeration is undertaken to improve the permeability of a heap which is subsequently formed using the agglomerated ore. The total acid addition during agglomeration is within the range of about 0 to 150 kg of acid per tonne.

Pyrite is mixed with laterite ore during agglomeration in a ratio of pyrite to laterite ore calculated on that basis of the amount of ferric ions to be converted to ferrous ions in PLS. The preferred ratio of pyrite to the converted ferric ions in PLS is between 0.15 to 1 to 1.07:1. Mixing of the pyrite and laterite ore could be achieved in a rotary mixer, a screw mixer or similar process mixing equipment.

The agglomerated ore/pyrite mixture is subsequently deposited in a heap or heaps. This mixture can be arranged into a single heap but is more preferably arranged in at least two heaps, a primary and a secondary heap, to be operated as a counter current heap leach system. The counter current heap leach process has the advantage of lower acid consumption and has a cleaner product solution than a single heap system.

The leaching process of the ore is initiated by percolating a sulfuric acid and water leaching agent through the secondary heap. The leaching agent is irrigated through the heap at a rate within the range of 1 and 60 L/m²/hr. This produces an intermediate PLS which exits the bottom of the secondary heap. The leaching agent has an equivalent acid concentration within the range of about 10 and 150 g/L. In some cases, the pyrite content of the heap can be used to supplement the sulfuric acid leaching agent. In this respect, at least some of the pyrite content is oxidised to sulfuric acid and iron oxide/iron hydroxide within the heap. The overall reaction is exothermic, thereby being internally heating the heap.

25

The pyrite is primarily added to the nickeliferous oxidic ore to convert the ferric iron (Fe⁺³) content of the ore and/or the PLS produced in the leaching process to ferrous iron (Fe⁺²) in accordance with reaction (3) and/or (4). Heat is also generated through reaction (3) and/or (4) occurring between the pyrite and the ferric iron content of the ore and/or PLS that is generated within the ore heap during the leaching process. The reaction (3) and/or (4) is exothermic thereby providing another internal heating source for the respective ore heap.

30

The intermediate PLS is then added to the primary heap leach in a counter current process. This produces a nickel and cobalt rich product PLS with low acidity, which also contains iron and a number of other impurities.

5 Again, in some cases the pyrite content of the primary heap can also supplement the leaching effect of the intermediate PLS. When the secondary heap is depleted of nickel, the contents of this heap are discarded. The primary heap is then used as a new secondary heap, and a new ore heap including the agglomerated ore and pyrite mixture is formed for use as a new

10 primary heap.

The product PLS produced from the primary heap includes nickel, cobalt, iron substantially in a ferrous form and other acid soluble impurities. The presence of iron substantially in a ferrous form (as opposed to ferric form

15 as is produced by other heap leaching processes) provides advantageous and/or alternative downstream processing for the recovery and separation of nickel and cobalt from iron and the other impurities in the PLS as compared to traditional downstream treatment methods.

20 In a second embodiment of the process of the present invention, the leaching step is conducted using an atmospheric agitation leaching process. In this atmospheric agitation leaching process, limonite and saprolite ore fractions of a nickeliferous oxidic ore are first separated or classified. In some embodiments, the limonite and saprolite ore fractions may be classified by

25 pulping and screening. In other embodiments, the limonite and saprolite ore fractions may be mined selectively as to end up with two distinctive ore compositions.

The limonite ore fraction generally has a high iron content (>25wt%)

30 substantially in ferric form. Accordingly, pyrite is mixed with limonite ore in a calculated ratio of between 0.15:1 to 1.07:1 of pyrite to the to-be-leached ferric ions from limonite ore. This ratio is preferably calculated on that basis of the amount of ferric ions to be converted to ferrous ions in the PLS. Mixing of the

pyrite and limonite ore could be achieved in a rotary mixer, a screw mixer or similar process mixing equipment. The limonite/pyrite mixture is thereafter pulped with water, seawater, or hypersaline liquor to a solids concentration of about 25% and then added to an agitated vessel. Sulfuric acid is added to the mixture in the vessel at a temperature below the boiling point of the pulp at atmospheric pressure while maintaining the redox potential below 1000 mV versus standard hydrogen electrode ("SHE"). The pulp is agitated (for example by stirring) in the vessel for a period of time at the specified temperature to substantially effect the dissolution of nickel, cobalt and iron from the ore. This leaching process produces an intermediate product slurry which is rich with nickel and cobalt, contains an iron content substantially in a ferrous form, other acid soluble impurities and a residual content of acid.

The pyrite is primarily added to the limonite ore to convert the ferric iron (Fe^{+3}) content of the ore and/or the intermediate product slurry produced in the leaching process to ferrous iron (Fe^{+2}) in accordance with reaction (3) and/or (4). Again, heat is also generated through reaction (3) and/or (4) occurring between the pyrite and the ferric iron content. The reaction (3) and/or (4) is exothermic thereby providing another internal heating source for the leach mixture.

The intermediate product slurry can be then added to the saprolite ore fraction to leach the saprolite ore fraction. In this respect, the saprolite ore fraction is pulped with water, seawater, or hypersaline liquor to a solids concentration of about 25% and then added to an agitated vessel. The intermediate product slurry is also added to the agitated vessel. The mixture of intermediate product slurry and saprolite ore pulp is then agitated (for example by stirring) in the vessel for a period of time at the temperature between 80° C to boiling point at atmospheric pressure to significantly effect the dissolution of nickel, cobalt and iron from the ore. A product slurry is extracted from the vessel after the product slurry is passed through a solid/liquid separation step to produce a product PLS rich with nickel and cobalt and containing an iron content substantially in a ferrous form and other acid soluble impurities.

While the saprolite ore fraction has a low iron content, it may still be desirable in some embodiments to mix the saprolite ore fraction with pyrite prior to or during the pulping step to ensure that any ferric iron content of the saprolite ore fraction is converted to the ferrous form. Similarly, additional leach acid may be added where necessary for effective leaching of the Ni/Co content of the saprolite ore.

The product PLS produced from this atmospheric agitation leaching process includes nickel, cobalt, iron substantially in a ferrous form and other acid soluble impurities. Again, the presence of iron substantially in a ferrous form (as opposed to ferric form as is produced by other atmospheric agitation leaching processes) provides advantageous and/or alternative downstream processing for the removal of iron and the other impurities in the PLS as compared to traditional downstream treatment methods.

Following the leaching steps of the above described heap leaching process or the above described atmospheric agitation leaching process, the nickel and cobalt may be recovered from the product PLS by conventional methods such as precipitation as a mixed sulfide, mixed hydroxide or carbonate treatment, by solvent extraction, by ion exchange processes, or other known metallurgical processing routes to extract and separate the nickel and cobalt.

In some embodiments, the product PLS from the heap leaching process and/or the atmospheric leach process can also be passed through a neutralization stage in which the product PLS is neutralized through the addition of a neutralizing agent such as limestone, or lime to precipitate impurities including at least one of iron, aluminium, magnesium or manganese prior to the product PLS being directed to a metals recovery circuit.

In one embodiment, the product PLS is treated by an ion exchange step, where the majority of the nickel is retained on the resin bed and the

major portion of the cobalt, ferrous iron content, and other impurities remain in the raffinate solution and pass through the ion exchange. The resin is preferably is a resin with a bis-picolylamine functional group such as Dowex M4195. Other suitable resins include Amberlite 748, Purolite SR 930 and
5 Bayer TP207 due to their higher Ni^{+2} affinity compared to Fe^{+2} . For Dowex M4195, at pH 2 the absorption constants indicating selectivity of the resin are in the order is $\text{Ni}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Co}^{+} > \text{Fe}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Al}^{+3}$. Therefore, a Dowex M4195 resin can recover nickel at a pH of from about 1.0 to 2.5 while the cobalt, ferrous iron and acid soluble impurity contents remain in the
10 raffinate. The retained nickel is eluted from the resin using sulfuric acid solution to produce an eluate containing nickel. Some of this eluate and some water may be recycled and added to the sulfuric acid as part of the eluting process.

As can be appreciated, other heap leaching and atmospheric agitation
15 leaching processes retain the ferric iron content in the PLS. Accordingly, a portion of the ferric iron (Fe^{+3}) content is retained in the resin with the nickel content during ion exchange steps on this type of PLS. The presence of Fe^{+3} necessitates the removal of the ferric iron content from the eluted solution at some point downstream in these other processes. The conversion of ferric
20 iron in the PLS to ferrous iron in the process of the present invention enables the resin of an ion exchange process to more selectively separate nickel from the PLS with higher effective capacity, thereby reducing the size of the downstream equipment.

25 The ion exchange eluate containing the nickel can be neutralized, preferably with magnesium oxide, soda ash or acoustical soda, to precipitate a nickel hydroxide product which is subjected to solid/liquid separation, filtered and dried. Optionally, the nickel hydroxide product may then be reduced, and fed to an electric arc furnace for smelting and cast to produce a cast nickel
30 product or be an intermediate product for production of nickel cathode.

In order to dispose of the ferrous iron content of the raffinate from the nickel ion exchange step, the iron content may be partially neutralized, such as by using calcium oxide, to precipitate the majority of the iron for disposal.

5 The cobalt can be recovered from the partially neutralized raffinate, which is now mostly depleted of nickel, using a cobalt ion exchange step. In this step, the cobalt is extracted onto the resin leaving a cobalt depleted raffinate which contains ferrous ions and other impurities. The cobalt ion exchange resin may again be a resin with a bis-picolylamine functional group,
10 such as Dowex M4195. The cobalt content can be recovered from the eluate either as a mixed cobalt/nickel hydroxide precipitate (MHP) by neutralization with, for example magnesium oxide, or as a mixed cobalt/nickel sulfide precipitate (MSP) by sulfidation with, for example a sodium sulfide solution or sodium bi-sulfide solution or hydrogen sulphide gas.

15

An advantage of the process described is that the heat release inside the ore/pyrite mixture from the pyrite conversion reactions accelerates the leaching kinetics during leaching as compared to other heap leaching processes and atmospheric agitation leaching processes.

20

A further advantage of the process described is that, as a consequence of the conversion of the ferric ion to ferrous ion, alternate downstream Ni/Co recovery processes as compared to other heap leaching processes and atmospheric agitation leaching processes are now possible after using the
25 above described.

30

A further advantage of the process described is that the acid released as a consequence of the conversion of the ferric ion to ferrous ion helps to decrease overall acid consumption.

Yet a further advantage of the process described is that, the resulting product PLS provides improved nickel effective capacity and selectivity compared to Fe^{+2} when using ion exchange processes.

The process of the present invention has a further advantage over other heap leaching processes and atmospheric agitation leaching processes, in that when using a neutralizer, for example lime or limestone, the process of the present invention has a reduced consumption of neutralizer. In some
5 embodiments, it has been found that when using Fe^{+2} containing PLS the consumption of neutralizer is two thirds that of a Fe^{+3} containing PLS.

Those skilled in the art will appreciate that the invention described
10 herein is susceptible to variations and modifications other than those specifically described. It is understood that the invention includes all such variations and modifications which fall within the spirit and scope of the present invention.

15 Throughout the description and claims of the specification the word "comprise" and variations of the word, such as "comprising" and "comprises", is not intended to exclude other additives, components, integers or steps.

20

25

30

Claims:

1. A process for the recovery of nickel and cobalt from a nickeliferous
5 oxidic ore by heap leaching and/or atmospheric agitation leaching, the process
including the steps of:
 mixing a sulfur containing reductant selected from reductants that do not
include copper into a nickeliferous oxidic ore;
 leaching the reductant/ore mixture with an acidic leach reagent to
10 produce a pregnant leach solution including nickel, cobalt, iron substantially in
a ferrous form and other acid soluble impurities; and
 recovering the nickel and cobalt from the pregnant leach solution.
2. A process according to claim 1, in which the sulfur containing reductant
15 is pyrite.
3. A process according to any preceding claim, wherein the amount of the
sulfur containing reductant mixed into the nickeliferous oxidic ore is at least
sufficient to convert all of the leached ferric ions from nickeliferous oxidic ore
20 and/or pregnant leach solution to the ferrous ions.
4. A process according to claim 3 when appended to claim 2, wherein
pyrite is added to the nickeliferous oxidic ore in a ratio of pyrite to ferric ions to
be leached from the ore of between 0.1:1 and 2:1.
25
5. A process according to any preceding claim, wherein the nickel and the
cobalt is recovered from the pregnant leach solution by precipitation as a
sulfide, hydroxide or carbonate; by solvent extraction; or by an ion exchange
process.
30
6. A process according to claim 5, wherein the ion exchange process uses
ion exchange resin selected from at least one of Dowex M4195, Amberite IRC
748, Bayer TP207 or Purolite SR 930..

7. A process according to claim 5 or 6, wherein the pregnant leach solution containing the nickel, cobalt, ferrous ions and other acid soluble impurities has a pH of from about 1.0 to 2.5 for selective absorption of nickel ions when in
5 contact with Dow M4195 ion exchange resin, or has a pH of from 2.0 to 4.5 for selective absorption of nickel ions when in contact with Amberite IRC 748, Bayer TP 207 or Purolite SR 930.
8. A process according to any preceding claim, wherein the nickeliferous
10 oxidic ore is substantially laterite.
9. A process according to any preceding claim, wherein the leaching process is an atmospheric agitation leaching process in which the ore/reductant mixture is fed into at least one agitation vessel prior to the
15 leaching step.
10. A process according to claim 9, further including the step of:
separating the limonite and saprolite ore fraction of the nickeliferous oxidic type ores.
20
11. A process according to claim 10, further including the steps of:
mixing a sulfur containing reductant into the limonite ore fraction of the nickeliferous oxidic ore;
leaching the limonite ore/reductant mixture with an acidic leach reagent
25 to produce an intermediate product slurry;
adding the intermediate product slurry to the saprolite ore slurry to leach the saprolite ore fraction thereby producing a product pregnant leach solution including nickel, cobalt, iron substantially in a ferrous form and other acid soluble impurities; and
30 recovering the nickel and cobalt from the pregnant leach solution.

12. A process according to claim 11, further including the step of:
mixing a sulfur containing reductant into the saprolite ore fraction of the nickeliferous oxidic ore prior to adding the intermediate product slurry to this ore fraction.
- 5
13. A process according to any one of claims 10 to 12, further including the step of:
pulping at least one of the limonite or saprolite ore fraction with at least one of water, seawater or a hypersaline solution.
- 10
14. A process according to any one of claims 1 to 8, wherein the leaching process is a heap leaching process in which the ore/reductant mixture is formed into at least one heap prior to the leaching step.
- 15
15. A process according to claim 14, wherein at least two ore heaps are formed and arranged as a primary and secondary heap, the process including the steps of:
leaching the secondary heap using the acidic leach reagent to produce an intermediate product liquor; and
- 20
- adding the intermediate product liquor to the primary heap to leach the primary heap in a counter current process, and producing a nickel and cobalt rich pregnant leach solution.
- 25
16. A process according to claim 15, wherein when the secondary heap is depleted of nickel, it is discarded and the primary heap becomes the secondary heap, and a new ore heap is formed and becomes the primary heap.
- 30
17. A process according to any one of claims 14 to 16, wherein at least a portion of the ore material is crushed and agglomerated using water, aqueous sulfuric acid or other binding materials prior to forming the ore heap to improve permeability of the ore heap.

18. A process according to any preceding claim, wherein in the leaching step at least part of the acid leach reagent is provided through the addition of sulfuric or hydrochloric acid solution to the ore heap.

5 19. A process according to any preceding claim, wherein in the leaching step at least part of the acid leach reagent is generated *in situ* from the sulfur containing reductant content mixed with the ore.

10 20. A process according to any preceding claim, further including the step of neutralizing the pregnant leach solution through the addition of a neutralizing agent selected from limestone, lime, calcrete, magnesia or a combination thereof to the pregnant leach solution to precipitate impurities including at least one of iron, aluminium, magnesium or manganese.

15 21. A process for the recovery of nickel and cobalt from a nickeliferous oxidic ore according to any one of claims 1 to 20 substantially as herein described.

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2009/000855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER												
Int. Cl.												
C22B 3/10 (2006.01) C22B 3/08 (2006.01) C22B 23/00 (2006.01) C22B 3/06 (2006.01)												
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED												
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched												
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Epodoc and WPI: IPC ⁸ : C22B 3/10, 3/08, 3/06, 23/00, 23/02 and (nickel or cobalt or laterit+) and (pyrite+ or sulph+ or sulf+)												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	WO 2005/005671 A1 (BHP Billiton SSM Technology Pty Ltd) 20 January 2005 Whole Document	1, 5, 8 – 16, 18										
Y	Whole Document	1 to 20										
X	AU 2005100146 A4 (Oretek Limited) 24 March 2005 Whole Document	1, 2, 5, 8 – 20										
Y	Whole Document	1 to 20										
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C ☒ See patent family annex												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 23 July 2009		Date of mailing of the international search report 31 JUL 2009										
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustalia.gov.au Facsimile No. +61 2 6283 7999		Authorized officer David Bell AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No : +61 2 6283 2309										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2009/000855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/119559 A1 (BHP Billiton Technology Pty Ltd) 16 November 2006 Whole Document	1, 13 – 18
Y	Whole Document	1 to 20
Y	GB 855218 A (Sherritt Gordon Mines Limited) 30 November 1960 Page 1 lines 81 to 88, Example 2	2 to 4
X	EP 1790739 A1 (Companhia Vale Do Rio Doce) 30 May 2007 Claims, page 7 line 45 to page 9, line 19	1, 5 – 12, 14 – 20
Y		1 to 20
X	WO 20001/075184 A2 (BHP Minerals International Inc) 11 October 2001 Claims, Page 9 line 11 to page 16 line 15	1, 5, 13 – 16
Y		1 to 20
X	WO 2004/031422 A1 (European Nickel PLC) 15 April 2004 Claims, Page 5 line 20 to page 7 line 11	1, 5, 13 – 16
Y		1 to 20
X	WO 2006/000020 A1 (European Nickel PLC) 5 January 2006 Claims, page 3 line 18 to page 5 line 2	1, 5, 13 – 16
Y		1 to 20
X	WO 2008/022395 A1 (Murrin Murrin Operations Pty Ltd) 28 February 2008 Claims, page 8 line 19 to page 12 line 8	1, 5, 13 – 16, 20
Y		1 to 20
X	AU 2006100869 B4 (BHP Minerals International Inc) 2 November 2006 Claims, Example 5, page 21 line 16 to page 22 line 18	1, 5, 13 – 16
Y		1 to 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2009/000855

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **21**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claim 21 does not comply with Rule 6.2(a) because it relies on a reference to the description and/or drawings

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/AU2009/000855

000036

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report			Patent Family Member				
WO	2005005671	AU	2004256147	BR	PI0412696	CA	2532144
		CN	1823172	EC	SP066353	EP	1644541
		KR	20060052817	US	2007034056	ZA	200600652
AU	2005100146	NONE					
WO	2006119559	AU	2006246298	CA	2608117	CN	101175863
		EA	200702491	EP	1880029	KR	20080015448
		US	2008138263				
GB	855218	NONE					
EP	1790739	AU	2006236085	BR	PI0605643	CA	2568670
		CN	101191151	JP	2007162134	KR	20070055976
		RU	2006141861	US	2007209481	ZA	200609994
WO	00075184	NONE					
WO	2004031422	AU	2003271879	EP	1558773		
WO	2006000020	AU	2005256141	EP	1769092	RU	2007102212
WO	2008022395	AU	2007100902	AU	2007288123	CA	2659449
		EP	2054534				
AU	2006100869	AU	55204/01	AU	2008100922	BR	0109795
		CA	2404003	EP	1272680	US	6312500
		WO	0175184	ZA	200207784		
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.							
END OF ANNEX							

UN PROCESO PARA LA LIXIVIACIÓN EN PILA DE MINERALES DE ÓXIDOS NIQUELÍFEROS

Campo de la invención

5

La presente invención se relaciona de manera general con un nuevo método hidrometalúrgico de lixiviación de minerales tipo óxidos niquelíferos, para recuperar valores de níquel y cobalto. En particular, en una implementación de la presente invención se proporciona un método de extracción de níquel y cobalto, a partir de minerales laterita que contienen níquel y cobalto, por lixiviación en pila y/o lixiviación atmosférica con agitación del mineral, con la adición de un licor ácido de lixiviación junto con la adición de un reductor sólido que contiene azufre tal como pirita.

15 Antecedentes de la invención

La siguiente discusión de los antecedentes de la invención tiene el propósito de facilitar la comprensión de la invención. Sin embargo, se debe tener en cuenta que esta discusión no es un reconocimiento o admisión de que cualquiera de los materiales, a los que se hace referencia, estaban publicados, eran conocidos o formaban parte del conocimiento común general en la fecha de prioridad de la solicitud.

Los depósitos minerales de óxidos niquelíferos que contienen níquel y cobalto, típicamente minerales laterita, generalmente contienen minerales tipo óxido, limonitas y minerales tipo silicato, saprolitas, en los mismos depósitos. El estado del contenido de hierro en tales minerales laterita es normalmente férrico,

denominado Fe^{+3} . Las saprolitas con más alto contenido de níquel tienden a ser tratadas comercialmente por procesos pirometalúrgicos que involucran técnicas de tostación y fundición eléctrica para producir ferroníquel. Los requerimientos energéticos, la relación específica silicio/magnesio/aluminio para hacer una
5 escoria con una relación alta en hierro a mineral de níquel para la limonita con contenido más bajo de níquel y las mezclas limonita/saprolita, hacen que esta ruta de procesamiento sea demasiado costosa e insuficiente, y estos minerales normalmente se tratan comercialmente mediante una combinación de los procesos pirometalúrgico e hidrometalúrgico tal como el proceso Caron de
10 lixiviación con carbonato de amonio y reducción por tostación.

Además del proceso de lixiviación ácida a presión alta (HAPL) para tratar los minerales limoníticos, en la década pasada se desarrollaron otras técnicas de lixiviación para explotar los minerales de óxidos níquelíferos. Por ejemplo,
15 lixiviación ácida con presión mejorada (EPAL) descrita en la Patente U.S. 6, 379, 638 a nombre de BHP Minerals International Inc.; y lixiviación atmosférica con agitación, descrita en la Patente U.S. 6, 261, 527 también a nombre de Minerals International Inc. y la Solicitud Australiana 2003209829 a nombre de QNI Technology Pty Ltd. En estos procesos el ion férrico en el mineral laterítico se
20 disuelve con ácido y luego se precipita como hematita, jarosita, goethita, ferrihidrita e hidróxido bajo condiciones determinadas. Cada uno de estos procesos se puede usar para explorar y tratar la totalidad del cuerpo del mineral laterítico, i.e., tanto la fracción del mineral limonita como la de saprolita.

25 En la lixiviación ácida a presión, el reactivo de lixiviación, ácido sulfúrico, se puede generar *in situ* en el mineral mediante la adición de un compuesto que contenga azufre bajo condiciones de oxidación. En la Patente U.S. 3, 809, 549 a

nombre de Opratko et al y en la Patente Canadiense CA947089 a nombre de The International Nickel Company of Canada Limited, se agrega pirita a la alimentación de laterita de níquel, antes que se alimente en un recipiente a presión. En el recipiente a presión, la pirita se oxida con oxígeno hasta sulfato férrico el cual se hidroliza a hidróxido férrico/óxido férrico y al reactivo de lixiviación ácido sulfúrico. La reacción química total es exotérmica y por lo tanto se puede usar para generar y mantener la temperatura en el recipiente de proceso entre 200 °C y 300 °C.

En la lixiviación atmosférica con agitación, se alimenta un lodo del mineral limonítico en un recipiente con agitación el cual esta a presión atmosférica. La solución ácida de lixiviación se introduce en el recipiente con agitación y el lodo del mineral se agita en el recipiente para promover la mezcla del ácido con el mineral. El lodo limonítico lixiviado luego se mezcla con un lodo de saprolita en los siguientes recipientes de agitación para lixiviar el lodo de saprolita y permitir la precipitación de hierro. El lodo de saprolita se lixivia con el ácido libre residual en el lodo limonítico lixiviado y el ácido liberado con la precipitación del hierro. Después de la separación sólido/líquido, por ejemplo por decantación en contracorriente (CCD), el licor efluente, denominado la solución madre de lixiviación (PLS) se pasa a una unidad de operación corriente abajo en donde se recuperan los valores de metal.

La lixiviación en pila es otro proceso de recuperación que se ha desarrollado para recuperar el contenido de níquel y cobalto a partir de minerales tipo óxido níquelífero. Ejemplos de estos procesos se describen por ejemplo en las Patentes U.S. 5, 571, 308 y 6, 312, 500 ambas a nombre de BHP Minerals International Inc. La lixiviación en pila involucra apilar el mineral en bruto directamente de los depósitos de mineral en pilas que varían en altura. La solución

ácida de lixiviación se introduce por la parte superior de la pila para que percole hacia abajo a través de la pila. La PLS se drena desde la base de la pila y se pasa a la planta de procesamiento en donde se recuperan los valores de metal.

5 Debido a la alta relación de concentración Fe/Ni en los minerales tipo laterítico, la PLS producida a partir del proceso de lixiviación atmosférica y de lixiviación en pila de un mineral laterítico contiene una cantidad significativa de hierro predominantemente en la forma férrica. La presencia de hierro férrico es indeseable en el circuito de recuperación Ni/Co y en la mayoría de los casos se
10 retira por purificación o precipitación, generalmente como goethita, hematita, jarosita, ferrihidrita o un hidróxido antes de la recuperación del níquel y/o cobalto. La precipitación se hace elevando el pH del licor con un neutralizante adecuado. La purificación se puede lograr utilizando un proceso de intercambio iónico (IX) tal como se divulga en la Patente U.S. 6350420 B1 (BHP Minerals International Inc),
15 la Publicación de Patente Internacional WO 00/053820 (BHP Minerals International Inc.) y WO2006/029443 (BHP Billiton SSM Technology Ltd.). En los procesos de intercambio iónico el níquel y el cobalto se extraen de la PLS, dejando las impurezas principales en el refinado.

20 La PLS se trata utilizando estos procesos sobre la base del supuesto que el hierro del mineral laterita está presente en la forma férrica (Fe^{+3}), lo que permite que el contenido de hierro de la PLS se precipite como hematita, goethita, jarosita, ferrihidrita o hidróxido. Corriente abajo la recuperación de níquel y cobalto también se centra en la separación del Ni/Co de la PLS que contiene Fe^{+3} .

25

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un proceso alternativo de lixiviación atmosférica con agitación y/o en pila en el que se obtiene una

composición diferente de la solución madre de lixiviación, en donde el contenido de hierro esta predominantemente en el estado ferroso.

Resumen de la invención

5

Se ha encontrado sorprendentemente que una PLS que incluye el contenido de hierro sustancialmente en la forma ferrosa (Fe^{+2}) proporciona ventajas en el procesamiento para la recuperación y separación del níquel y el cobalto del hierro y las otras impurezas de la PLS.

10

En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso para la recuperación de níquel y cobalto a partir de un mineral de óxido niquelífero por lixiviación en pila y/o lixiviación atmosférica con agitación, el proceso incluye las etapas de:

15

Mezclar un reductor que contienen azufre seleccionado de los reductores que no incluyen cobre, con un mineral de óxido niquelífero;

Lixiviar la mezcla reductor/mineral con un reactivo de ácido de lixiviación para producir una solución madre de lixiviación que incluye níquel, cobalto, hierro sustancialmente en la forma ferrosa y otras impurezas solubles en ácido; y

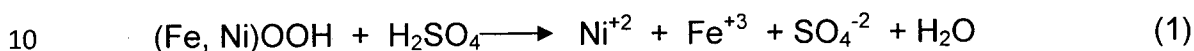
20

Recuperar el níquel y el cobalto a partir de la solución madre de lixiviación.

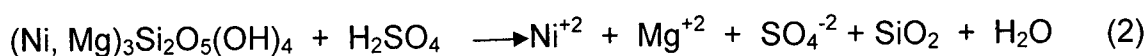
Por lo tanto la presente invención usa la adición de un reductor que contiene azufre, tal como pirita, a un mineral de óxido niquelífero en una lixiviación en pila y/o lixiviación atmosférica con agitación, para convertir el contenido de hierro del mineral y/o de la solución madre de lixiviación, producida durante la etapa de lixiviación, de la forma férrica a la forma ferrosa.

Tanto en la lixiviación en pila como en la lixiviación atmosférica con agitación (también conocida como lixiviación atmosférica) se usa un reactivo ácido de lixiviación para lixiviar el contenido de níquel, cobalto y hierro en una solución madre de lixiviación que se recupera del proceso. Cuando se utiliza un reactivo ácido de lixiviación tal como el ácido sulfúrico, las reacciones generales de lixiviación para las fracciones de limonita y saprolita de los minerales de óxido níquelífero son las siguientes:

Lixiviación ácida de la limonita en la que la goethita es el principal mineral que contiene Ni



Lixiviación ácida de la saprolita en la que la serpentina es el principal mineral que contiene Ni

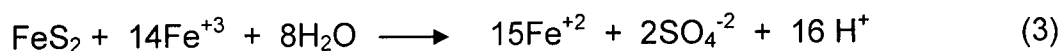


15

Sin el ánimo de estar limitados por ninguna teoría, se piensa que la adición de un reductor que contenga azufre puede instigar una reacción adicional en donde el contenido del ion férrico se convierte a la forma de ferrosa del hierro. En el caso que el reductor que contiene azufre sea pirita, por lo menos ocurre una de las reacciones (3) y (4) en adición a las reacciones (1) y/o (2):

20

Oxidación de la pirita para producir ácido y convertir Fe^{+3} a Fe^{+2}



Conversión por pirita del Fe^{+3} a Fe^{+2} sin producción de ácido

25



La reacción 3 es una reacción exotérmica. Por lo tanto, durante la oxidación de la pirita se libera tanto calor como ácido con lo que se puede beneficiar el proceso de lixiviación (bien sea en pila o lixiviación atmosférica con agitación) por la generación de temperaturas más altas de lixiviación por del calor generado en la reacción y consumo de ácido más bajo debido a la producción *in situ* de ácido a partir de la reacción. La conversión de la forma férrica a la forma ferrosa (Fe^{+2}) después de esta reacción, por lo tanto, puede reducir el consumo de un reactivo ácido de lixiviación que se agrega al proceso de lixiviación en pila y/o de lixiviación atmosférica con agitación. La relación estequiométrica en peso entre la pirita y el ion férrico es 0.15:1.

En la reacción 4, el azufre en la pirita se oxida a azufre elemental por el ion férrico. La reacción 4 también es una reacción exotérmica. Sin embargo, no se libera ácido en esta reacción. La relación estequiométrica en peso entre la pirita y el ion férrico es 1.07:1. En consecuencia, la reacción (4) anterior tiene una cinética que favorece fuertemente la formación de hierro ferroso y azufre y es exotérmica, lo que produce que la pila se caliente internamente por esta reacción.

Los procesos de la presente invención son aplicables para lixiviar cualquier tipo de mineral de óxido níquelífero, incluyendo laterita que tiene níquel y cobalto y minerales sulfuro. En una implementación, el proceso de la presente invención se usa para procesar mineral de óxido níquelífero que es sustancialmente laterita.

Los procesos de la presente invención forman parte de un proceso general para la recuperación de níquel y cobalto en el que se agrega una cantidad de un reductor que contiene azufre al mineral de óxido níquelífero para convertir sustancialmente el contenido de ion férrico (Fe^{+3}) del mineral y/o de la solución de

lixiviación, producida por la adición del reactivo de lixiviación al mineral, en hierro ferroso Fe^{+2} . Se puede usar cualquier reductor adecuado que contenga azufre, dependiendo de la especificación de la recuperación corriente abajo. Los reductores que contienen cobre tal como sulfuro de cobre se excluyen específicamente porque la disolución de los iones cobre es perjudicial corriente abajo en algunos procesos. Por ejemplo, en el intercambio iónico, lagunas resinas se cargan predominantemente de iones cobre puesto que los iones cobre tienen la más alta afinidad con esas resinas comparada con el Ni y el Co. En una implementación preferida, el reductor que contiene azufre es pirita.

10

Se sabe que la PLS de los procesos convencionales de lixiviación en pila y/o lixiviación atmosférica con agitación, en procesos de mineral laterítico tienen un contenido de ion férrico (Fe^{+3}) de cerca de 20-120 g/L. Es preferible que la cantidad del reductor que contiene azufre mezclado con el mineral de óxido níquelífero sea por lo menos suficiente para convertir todo el contenido de ion férrico del mineral de óxido níquelífero y/o de la solución madre de lixiviación a la forma ferrosa del hierro. Cuando el reductor que contienen azufre es pirita, la pirita se agrega al mineral de óxido níquelífero en una relación de la pirita al ion férrico (a ser lixiviado desde el mineral) entre 0.1:1 y 2:1 y más preferiblemente entre 0.15:1 (de acuerdo con la relación estequiométrica en peso de la Ec. 3) y 1.07:1 (de acuerdo con la relación estequiométrica en peso de la Ec. 4)

20

La conversión sustancial del contenido del ion férrico Fe^{+3} al ion ferroso Fe^{+2} proporciona una PLS que contiene Fe^{+2} que permite el uso de una estrategia diferente o modificada de recuperación Ni/Co corriente abajo. El ácido liberado con esta conversión puede lixiviar más laterita y disminuir el consumo total de ácido. Al respecto, el níquel y el cobalto se pueden recuperar a partir de este tipo de PLS

25

por los métodos convencionales tales como precipitación como sulfuros mezclados, hidróxidos mezclados o tratamiento con carbonato, por extracción con solventes, por procesos de intercambio iónico, o cualquier otra ruta de procesamiento metalúrgico conocida para extraer y separar el níquel y el cobalto del medio que contiene Fe^{+2} . Sin embargo, la presencia de Fe^{+2} en la PLS permite que estos procesos sean optimizados para explotar las diferencias entre la PLS que contiene Fe^{+3} y la PLS que contiene Fe^{+2} .

Por ejemplo, cuando se usan técnicas de intercambio iónico (IX) que incluyen una resina de intercambio iónico tal como Dowex M4195 con el grupo funcional bis-picolilamina, la selectividad de esta resina para la carga de níquel debería aumentar porque la afinidad de la resina por el Ni y el Co es mucho mayor que por el Fe^{+2} . Esta diferencia en afinidad es mucho mayor que la del sistema equivalente Ni/Co- Fe^{+3} en el que la resina tiende a retener el Ni y una porción del contenido de Fe^{+3} de la PLS. Por lo tanto la conversión del contenido del hierro férrico en la PLS a la forma ferrosa del hierro, aumenta la capacidad efectiva de la resina y permite que la resina separe más selectivamente el níquel del hierro en la PLS, con lo que se reduce el tamaño del dispositivo IX y del equipo corriente abajo. También se podrían usar ventajosamente otras resinas de intercambio iónico con el grupo funcional ácido imino-diacético, tal como Amberita IRC 748, Bayer TP 207 y Purolite SR 930, las cuales tienen la afinidad más alta por el ion férrico Fe^{+3} , para recuperar níquel y cobalto sin la pre-neutralización de Fe^{+3} debido a su mayor afinidad por el Ni^{+2} que por el Fe^{+2} . Los dispositivos de intercambio iónico utilizados son ya sea columnas de lecho fijo o equipos de lecho de fluidización por ejemplo Resina en Tecnología de pulpa (RIP).

El pH de la PLS puede determinar la absorción selectiva de los iones níquel de la PLS cuando esta se pone en contacto con una resina de intercambio iónico particular. La Dow M4195 se prefiere cuando la PLS tiene un pH de cerca de 1.0 a cerca de 2.5. La Amberlita IRC 748, la Bayer TP 207 y la Purolite SR 930 se
5 prefieren cuando la PLS tiene un pH de cerca de 2.0 a cerca de 4.5. En estos rangos de pH la resina de intercambio iónico absorbe selectivamente en preferencia níquel a cobalto o ion ferrosos y cualquier impureza soluble en ácido tal como manganeso, cromo, magnesio y aluminio que pueda estar presente.

10 El cobalto también se puede recuperar por procesamiento de separación con resina de intercambio iónico en donde el refinado, que por ahora esta sustancialmente libre de de níquel e iones de hierro férrico, se pone en contacto con una resina de intercambio iónico.

15 Similarmente, se pueden usar y/o desarrollar los sistemas de extracción con solventes (SX) modificados o nuevos (comparados con los sistemas SX tradicionales) para extraer Ni^{+2} y Co^{+2} a partir de una PLS que contiene Fe^{+2} .

20 La conversión de la forma férrica a ferrosa del hierro, en la presente invención, también disminuye la pérdida de níquel y cobalto causada por la co-precipitación con iones férrico en la recuperación convencional de níquel usando procesos SX o IX en aquellas implementaciones que incluyen una etapa de pre-neutralización para precipitar iones férrico.

25 En la lixiviación en pila y la lixiviación atmosférica con agitación, la mezcla reductor/mineral se lixivia con un reactivo ácido de lixiviación el cual se pone en contacto con el mineral para producir una solución de licor producto que contiene

por lo menos níquel, cobalto, hierro e impurezas solubles en ácido. En algunas implementaciones, por lo menos parte del reactivo ácido de lixiviación se proporciona mediante la adición de una solución de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico a la pila del mineral en la etapa de lixiviación. Preferiblemente, la
5 solución ácida es ácido sulfúrico.

En algunas implementaciones, el reductor que contiene azufre, también puede complementar o en algunos casos reemplazar sustancialmente la adición de una solución del reactivo ácido de lixiviación para la etapa de lixiviación. A este
10 respecto, el reductor que contiene azufre puede disminuir el consumo total de ácido en un proceso de lixiviación en pila y/o lixiviación atmosférica con agitación. En estas implementaciones, por lo menos parte del reactivo ácido de lixiviación se genera *in situ* a partir del contenido del reductor que contiene azufre de la pila del mineral en la etapa de lixiviación. Sobre este particular, algo del contenido del
15 reductor que contiene azufre se pueden oxidar hasta ácido sulfúrico. Cuando se utiliza pirita, este proceso de generación del reactivo ácido de lixiviación *in situ* puede seguir la reacción (3). La reacción total es exotérmica, lo cual también hace que la pila se caliente internamente por esta reacción.

20 En aquellas implementaciones de la invención en las que el proceso de lixiviación es un proceso de lixiviación atmosférica con agitación, se prefiere que el proceso incluya la etapa de:

Alimentar la mezcla de mineral/reductor en por lo menos un recipiente de agitación antes de la etapa de lixiviación.

25

En el proceso de lixiviación atmosférica con agitación se prefiere que el proceso además incluya la etapa de separación de la fracción del mineral limonita

y saprolita de los minerales tipo óxido níquelífero. Se debe apreciar que el término limonita se refiere a la fracción alta en hierro (por lo menos 25% en peso de Fe) y la fracción baja en magnesio (0.5 a 6% en peso de Mg) contenida en los minerales níquelíferos laterita. Similarmente el término saprolita señala la fracción

5 baja en hierro (5-20% en peso) y alta en magnesio (por lo menos 8% en peso de Mg) fracción contenida en los minerales níquelíferos laterita. Sin embargo se debe entender que estos rangos de composición no son limitantes de ninguna manera y representan rangos que son ventajosos para un proceso de lixiviación atmosférica con agitación de acuerdo con la presente invención. En algunas implementaciones

10 los minerales se pueden separar, preferiblemente se clasifican formando pastas y/o por tamizado. Alternativamente cada fracción del mineral se puede trabajar en el proceso de minería de forma selectiva para obtener dos composiciones minerales diferentes la limonita y la saprolita.

15 En aquellas implementaciones en que se ha separado la fracción del mineral limonita y la fracción saprolita, se prefiere el proceso de la presente invención que incluye las siguientes etapas:

Mezclar el reductor que contiene azufre con la fracción mineral limonita del

20 mineral de óxido níquelífero;

Lixiviar la mezcla mineral limonita/reductor con un reactivo ácido de lixiviación para obtener un lodo como producto intermediario;

Agregar el lodo producto intermediario a la fracción mineral saprolita para lixiviar la fracción mineral saprolita, con lo cual se produce una solución madre de

25 lixiviación que incluye níquel, cobalto, hierro sustancialmente en la forma ferrosa y otras impurezas solubles en ácido; y

Recuperar el níquel y cobalto a partir de la solución madre de lixiviación.

En algunas implementaciones, el proceso además incluye la etapa de: mezclar un reductor que contiene azufre con la fracción mineral saprolita del mineral de óxido de níquelífero, antes de agregar el lodo producto intermediario a esa fracción mineral.

5

Las etapas de lixiviación de cada fracción mineral se hacen preferiblemente en un recipiente con agitación para promover la mezcla y el contacto entre el reactivo de lixiviación/lodo producto intermediario y la fracción mineral relevante. En cada caso, el contenido de ion férrico lixiviado de la fracción mineral limonita y de la fracción mineral saprolita respectivamente se convierte sustancialmente a iones ferrosos durante la reacción con el reductor que contiene azufre.

10

En algunas implementaciones, el proceso incluye además la etapa de:

Volver pasta por lo menos una de las fracciones del mineral limonita o saprolita con por lo menos uno de: agua, agua de mar o solución hiper-salina.

15

En aquellas implementaciones de la invención en las que el proceso de lixiviación es un proceso de lixiviación en pila, se prefiere el proceso que incluye la etapa de formar la mezcla mineral/pirita en por lo menos una pila antes de la etapa de lixiviación. A este respecto, la PLS producto se obtiene estableciendo por lo menos una pila de mineral y luego estableciendo (mediante la adición de una solución de ácida de lixiviación y/o generando *in situ*) un reactivo ácido de lixiviación que puede percolar a través de la pila, para producir una corriente de licor producto que contiene al menos níquel, cobalto, hierro y otras impurezas solubles en ácido.

20

25

En algunas implementaciones, el proceso de lixiviación en pila se establece en sistema contracorriente, en donde por lo menos se forman 2 pilas de mineral y se disponen como una pila primaria y una secundaria. En estas implementaciones, el proceso incluye las etapas de:

- 5 Lixiviar la pila secundaria utilizando el reactivo ácido de lixiviación para producir un licor producto intermediario; y

Agregar el licor producto intermediario a la pila primaria para lixiviar la pila primaria en un proceso en contracorriente, y producir una solución madre de lixiviación rica en níquel y cobalto. La PLS generalmente tiene una acidez baja lo
10 cual beneficia el más bajo consumo de neutralizante, corriente abajo.

En estas implementaciones, se prefiere que la pila secundaria se descargue una vez se agote el níquel, y la pila primaria llegue a ser una nueva pila secundaria, y se forme una nueva pila del mineral para que sea una nueva pila
15 primaria.

El mineral de óxido níquelífero preferiblemente se pre-trata o se pre-acondiciona hasta un estado que sea adecuado para el proceso de lixiviación en pila. En algunas implementaciones, por lo menos una porción del material mineral
20 de la etapa de mezclado, se tritura y aglomera utilizando agua, ácido sulfúrico acuoso o materiales ligantes antes de formar la pila del mineral. Los procesos de trituración y aglomeración se realizan para mejorar la permeabilidad de la pila de mineral. Preferiblemente, el mineral se tritura hasta un tamaño de partícula de menos de 25 mm.

25

La PLS bien sea de las implantaciones de lixiviación en pila o lixiviación atmosférica con agitación de la invención, además se pueden tratar antes del

proceso de extracción de Co/Ni para acondicionar la PLS aun estado adecuado para los procesos de extracción. En algunas implementaciones, el proceso de la presente invención además incluye la etapa de neutralización de la solución madre de lixiviación mediante la adición de un agente neutralizante seleccionado de

5 piedra caliza, cal, calcreta o una combinación de estas a la PLS para precipitar las impurezas que incluyen por lo menos una de: hierro, aluminio, magnesio o manganeso. La etapa de neutralización de la solución madre de lixiviación se hace preferiblemente antes que la PLS sea dirigida al circuito de recuperación de metales.

10

Descripción Detallada

La presente invención se relaciona con un método hidrometalúrgico mejorado para la extracción de níquel a partir de mineral de oxido níquelífero. En

15 términos generales el método utiliza la adición de un reductor que contiene azufre tal como pirita a un mineral de oxido níquelífero de tal manera que el contenido férrico lixiviado del mineral se puede convertir a la forma de iones ferroso durante la lixiviación. La presencia de iones ferroso contraria a la de los iones férricos en la PLS proporciona ventajas en los procesos siguientes de recuperación de los

20 metales níquel y cobalto.

En una primera implementación del proceso de la presente invención, la etapa de lixiviación se hace utilizando un proceso de lixiviación en pila. En este proceso de lixiviación en pila, se pasa una alimentación del material del mineral

25 laterita a una etapa de trituración en la que el mineral se tritura hasta un tamaño de partícula menor de 25 mm. El mineral triturado obtenido luego pasa a un circuito de aglomeración en el que se alcanza la aglomeración con ácido sulfúrico

acuoso o cualquier otro licor ácido producido en un proceso corriente abajo tal como un refinado de intercambio iónico o de extracción con solventes. La aglomeración se realiza para mejorar la permeabilidad de una pila que se forma subsiguientemente con el material aglomerado. La adición total de ácido durante
5 la aglomeración esta en el rango de cerca de 0 a 150 kg de ácido por tonelada.

La pirita se mezcla con el mineral laterita durante la aglomeración en una relación de pirita a mineral laterita calculada con base en la cantidad de iones férrico a ser convertida en ion ferroso en la PLS. La relación preferida de pirita
10 para la conversión de iones férrico en la PLS está entre 0.15:1 a 1.07:1. La mezcla de la pirita y el mineral laterita se puede hacer en un mezclador rotatorio, un mezclador de tornillo o un equipo similar para proceso de mezclado.

La mezcla aglomerada del mineral/pirita posteriormente se deposita en una
15 pila o pilas. La mezcla se puede disponer en una única pila pero se prefiere la disposición en por lo menos dos pilas, una pila primaria y una secundaria para ser operadas como un sistema de lixiviación en pila en contracorriente. El proceso de lixiviación en pila en contracorriente tiene la ventaja de menor consumo de ácido y genera una solución producto más limpia que la del sistema de pila única.

20

El proceso de lixiviación del mineral se inicia mediante la percolación de una agente de lixiviación como ácido sulfúrico y agua a través de la pila secundaria. El agente de lixiviación se irriga a través de la pila a una tasa en el rango de 1 y 60 L/m² /hr. Esto produce una PLS intermediaria que sale por el
25 fondo de la pila secundaria. El agente de lixiviación tiene una concentración ácida equivalente en el rango de 10 y 150 g/L. En algunos casos, el contenido de pirita de la pila se puede usar para complementar el agente de lixiviación ácido sulfúrico.

A este respecto, por lo menos algo del contenido de pirita se oxida hasta ácido sulfúrico y óxido de hierro/hidróxido de hierro en la pila. La reacción total es exotérmica, con lo que la pila se calienta internamente.

5 La pirita se agrega principalmente al mineral de óxido níquelífero para convertir el contenido ion férrico (Fe^{+3}) del mineral y/o de la PLS producida en el proceso de lixiviación a hierro ferroso (Fe^{+2}) de acuerdo con la reacción (3) y/o (4). También se genera calor a través de las reacciones (3) y/o (4) que ocurren entre la pirita y el contenido del hierro férrico del mineral y/o la PLS que se genera entre la

10 pila del mineral durante el proceso de lixiviación. La reacción (3) y/o (4) es exotérmica por lo tanto proporciona otra fuente interna de calentamiento para la respectiva pila del mineral.

La PLS intermediaria luego se agrega a la pila primaria en un proceso en

15 contracorriente. Esto produce una PLS producto rica en níquel y cobalto, con baja acidez, que también contiene hierro y otras impurezas. De nuevo, en algunos casos el contenido de pirita de la pila primaria también puede complementar el efecto de lixiviación de la PLS intermediaria. Cuando la pila secundaria se agota de níquel el contenido de esta pila se desecha. La pila primaria luego se usa

20 como una nueva pila secundaria, y se hace una nueva pila de mineral que incluye la mezcla de mineral aglomerado y pirita para usar como una nueva pila primaria.

La PLS producto obtenida a partir de la pila primaria incluye níquel, cobalto, hierro sustancialmente en una forma ferrosa y otras impurezas solubles en ácido. La presencia de hierro en una forma sustancialmente ferrosa, (opuesta a la forma

25 férrica que se produce por otros procesos de lixiviación en pila) proporciona ventajas y/o alternativas en el procesamiento corriente abajo para la recuperación

y separación de níquel y cobalto del hierro y otras impurezas en la PLS al compararla con los métodos tradicionales de tratamiento corriente abajo.

En una segunda implementación del proceso de la presente invención, la
5 etapa de lixiviación se hace utilizando un proceso de lixiviación atmosférica con agitación. En este proceso de lixiviación atmosférica con agitación, las fracciones del mineral limonita y saprolita de un mineral de óxido níquelífero primero se separan o clasifican. En algunas implementaciones las fracciones del mineral limonita y saprolita se pueden clasificar formando pastas y tamizando. En otras
10 implementaciones las fracciones del mineral limonita y saprolita se pueden trabajar selectivamente en la mina para producir dos composiciones minerales diferentes.

La fracción mineral limonita generalmente tiene un contenido de hierro (>25% en peso) sustancialmente en la forma férrica. En consecuencia, la pirita se
15 mezcla con el mineral limonita en una relación calculada de entre 0.15:1 a 1.07:1 de pirita a los iones férrico a ser lixiviados del mineral limonita. Esta relación se calcula preferiblemente con base en la cantidad de iones férrico a ser convertidos a iones ferroso en la PLS. La mezcla de la pirita y el mineral limonita se puede hacer en un mezclador rotatorio, un mezclador de tornillo o un equipo similar para
20 proceso de mezcla. La mezcla limonita/pirita posteriormente se convierte en una pasta con agua, agua de mar o licor hiper-salino hasta una concentración de sólidos de cerca de 25% y luego se agrega al recipiente de agitación. El ácido sulfúrico se agrega a la mezcla en el recipiente a una temperatura por debajo del punto de ebullición de la pasta a presión atmosférica a la vez que se mantiene el
25 potencial redox por debajo de 1000mV vs., un electrodo estándar de hidrógeno ("SHE"). La pasta se agita (por ejemplo por turbulencia) en el recipiente por un periodo de tiempo a la temperatura especificada hasta efectuar sustancialmente la

disolución del níquel, el cobalto y el hierro del mineral. Este proceso de lixiviación genera un lodo producto intermediario que es rico en níquel y cobalto, tiene un contenido de hierro sustancialmente en la forma ferrosa, otras impurezas solubles en ácido y un contenido residual de ácido.

5

La pirita se agrega al mineral limonita principalmente para convertir el contenido de ion férrico (Fe^{+3}) del mineral y/o del lodo producto intermediario obtenido en el proceso de lixiviación, a ion ferroso (Fe^{+2}), de acuerdo con la reacción (3) y/o (4). De nuevo, también se genera calor por la reacción (3) y/o (4) que ocurre entre la pirita y el contenido de hierro férrico. La reacción (3) y/o (4) es exotérmica por lo cual proporciona otra fuente interna de calentamiento para la mezcla de lixiviación.

El lodo producto intermediario se puede agregar a la fracción mineral saprolita para lixiviar la fracción mineral saprolita. A este respecto, la fracción de mineral saprolita se convierte en una pasta con agua, agua de mar o licor hipersalino hasta una concentración de sólidos de cerca de 25% y luego se agrega al recipiente de agitación. El lodo producto intermediario también se agrega al recipiente de agitación. La mezcla del lodo producto intermediario y la pasta de mineral saprolita luego se agitan (por ejemplo por turbulencia) en el recipiente por un periodo de tiempo a una temperatura entre 80°C hasta el punto de ebullición a presión atmosférica, para efectuar significativamente la disolución de níquel, el cobalto y el hierro a partir del mineral. El lodo producto se extrae del recipiente, después el lodo producto se pasa a través de una etapa de separación solido/liquido para producir una PLS producto rica en níquel y cobalto y que tiene un contenido de hierro sustancialmente en la forma ferrosa y otras impurezas solubles en ácido.

Puesto que la fracción mineral saprolita tiene un bajo contenido de hierro, puede aún ser deseable en algunas implementaciones mezclar la fracción del mineral saprolita con pirita antes o durante la etapa de formación de la pasta para asegurar que cualquier contenido de hierro férrico de la fracción mineral saprolita se convierta a la forma ferrosa. Similarmente, cuando sea necesario se puede agregar más ácido para lixiviar efectivamente el contenido de Ni/Co del mineral saprolita.

La PLS producto obtenida a partir de este proceso de lixiviación atmosférica con agitación incluye níquel, cobalto, hierro sustancialmente en la forma ferrosa y otras impurezas solubles en ácido. De nuevo, la presencia de hierro sustancialmente en la forma ferrosa (opuesta a la forma férrica, que se produce en los otros procesos de lixiviación atmosférica con agitación) proporciona ventajas y/o alternativas en el procesamiento corriente abajo para remover el hierro y las otras impurezas de la PLS al comparar con los métodos de tratamiento tradicionales corriente abajo.

Después de las etapas de lixiviación del proceso de lixiviación en pila descrito anteriormente o del proceso de lixiviación atmosférica con agitación también descrito anteriormente, el níquel y el cobalto se pueden recuperar de la PLS producto por los métodos convencionales tales como: precipitación como una mezcla de sulfuros, mezcla de hidróxidos o por tratamiento con carbonato, por extracción con solventes, por procesos de intercambio iónico o por otras rutas conocidas de procesamiento metalúrgico para extraer y separar el níquel y el cobalto.

En algunas implementaciones, la PLS producto del proceso de lixiviación en pila y/o del proceso de lixiviación atmosférica también se puede pasar a través de una etapa de neutralización en la que la PLS producto se neutraliza mediante la adición de un agente neutralizante tal como piedra caliza o cal, para precipitar impurezas que incluyen por lo menos una de: hierro, aluminio, magnesio o manganeso antes que la PLS producto se dirija al circuito de recuperación de metales.

En una implementación, la PLS producto se trata mediante una etapa de intercambio iónico en donde se retiene la mayoría del níquel sobre el lecho de resina y la mayor parte del cobalto, del contenido de hierro ferroso y las otras impurezas se mantienen en la solución refinada y pasan a través del intercambio iónico. La resina preferiblemente es una resina con el grupo funcional bis-picolilamina tal como Dowex M4195. Otras resinas adecuadas incluyen Amberlite 748, Purolite SR930 y Bayer TP207, debido a su mayor afinidad por el Ni^{+2} que por el Fe^{+2} . Para la Dowex M4195, a pH 2 las constantes de absorción indican que la selectividad de la resina esta en el orden siguiente: $\text{Ni}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Co}^{+} > \text{Fe}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Al}^{+3}$. Por lo tanto, una resina Dowex M4195 puede recuperar níquel a un pH de cerca de 1.0 a 2.5, mientras que el cobalto, el ion ferroso y el contenido de impurezas solubles en ácido se mantienen en el refinado. El níquel retenido se eluye de la resina utilizando una solución de ácido sulfúrico para producir un eluido que contiene níquel. Algo de este eluido y algo de agua se pueden reciclar y agregar al ácido sulfúrico como parte del proceso de elución.

Como se puede apreciar, otros procesos de lixiviación en pila y procesos de lixiviación atmosférica con agitación retienen el contenido de hierro férrico en la PLS. En consecuencia, una parte del contenido de ion férrico (Fe^{+3}) se retiene en

la resina con el contenido de níquel durante las etapas de intercambio iónico en este tipo de PLS. La presencia del hierro Fe^{+3} requiere la remoción del contenido de ion férrico de la solución eluida en algunos puntos corriente abajo en otros procesos. La conversión de ion férrico en la PLS a ion ferroso en el proceso de la
5 presente invención permite que la resina de un proceso de intercambio iónico separe más selectivamente el níquel de la PLS con una mayor capacidad efectiva, con lo cual se reduce el tamaño del equipo corriente abajo.

El eluido del intercambio iónico que contiene el níquel, se puede neutralizar, preferiblemente con óxido de magnesio, soda ash, o soda cáustica para obtener
10 un producto de hidróxido de níquel precipitado que se somete a separación sólido/líquido, se filtra y se seca. Opcionalmente el producto hidróxido de níquel también se puede reducir y alimentar a un horno de arco eléctrico para fundición y moldeo, para obtener un producto de fundición de níquel o un producto que sea intermediario en la producción del cátodo de níquel.

15

Con el propósito de disponer el contenido de ion ferroso del refinado de la etapa de intercambio iónico de níquel, el contenido de hierro se puede neutralizar parcialmente, por ejemplo usando óxido de calcio, para precipitar la mayoría del hierro para su disposición.

20

El cobalto se puede recuperar del refinado neutralizado parcialmente, que ahora está totalmente desprovisto de níquel, utilizando una etapa de intercambio iónico de cobalto. En esta etapa el cobalto se extrae sobre la resina dejando un refinado agotado en cobalto que contiene ion ferroso y otras impurezas. La resina
25 de intercambio de ion cobalto de nuevo puede ser una resina con un grupo funcional bis-picolilamina, tal como Dowex M4195. El contenido de cobalto se puede recuperar del eluido bien sea como un precipitado mezclado de hidróxido

cobalto/níquel (MHP) por neutralización con, por ejemplo óxido de magnesio, o como un precipitado de sulfuros mezclados de cobalto/níquel (MSP) por sulfuración con, por ejemplo una solución de sulfuro de sodio o una solución de bisulfuro de sodio o gas sulfuro de hidrógeno.

5

Una ventaja del proceso descrito es que la liberación de calor dentro de la mezcla mineral/pirita de las reacciones de conversión de la pirita, aceleran la cinética de lixiviación durante la lixiviación al compararla con la de otros procesos de lixiviación en pila o la de procesos de lixiviación atmosférica con agitación.

10

Otra ventaja del proceso descrito, es que ahora como consecuencia de la conversión del ion férrico a ion ferroso se es posible alternar los procesos de recuperación de Ni/Co corriente abajo al compararlo con otros procesos de lixiviación en pila y procesos de lixiviación atmosférica con agitación, utilizando lo

15 descrito anteriormente.

Otra ventaja adicional del proceso descrito es que el ácido liberado como consecuencia de la conversión del ion férrico a ion ferroso ayuda a disminuir el consumo total de ácido.

20

Aún otra ventaja del proceso descrito es que la PLS producto resultante proporciona una capacidad y selectividad efectiva mejorada de níquel comparada con Fe^{+2} cuando se usan los procesos de intercambio iónico.

25

El proceso de la presente invención tiene una ventaja adicional sobre los otros procesos de lixiviación en pila y los procesos de lixiviación atmosférica con agitación, puesto que cuando se usa un neutralizante, como por ejemplo cal o

piedra caliza, el proceso de la presente invención tiene un consumo reducido de neutralizante. En algunas implementaciones, se ha encontrado que cuando se utiliza PLS que contiene Fe^{+2} el consumo de neutralizante es de dos tercios del consumo con la PLS que contiene Fe^{+3} .

5

Aquellos versados en el arte apreciarán que la invención descrita en este documento es susceptible de variaciones y modificaciones diferentes de aquellas descritas específicamente. Se entiende que la invención incluye tales variaciones y modificaciones que caen dentro del espíritu y alcance de la presente invención.

10

A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones de la especificación la palabra "comprenden" y las variaciones de la palabra, tales como "que comprende" y "comprende" no tienen la intención de excluir otros aditivos, componentes, enteros o etapas.

15

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la recuperación de níquel y cobalto a partir de un mineral de óxido níquelífero por lixiviación en pila y/o lixiviación atmosférica con agitación,
5 el proceso incluye las etapas de:

Mezclar un reductor que contienen azufre seleccionado de los reductores que no incluyen cobre, con un mineral de óxido níquelífero;

- Lixiviar la mezcla reductor/mineral con un reactivo ácido de lixiviación para producir una solución madre de lixiviación que incluye níquel, cobalto, hierro
10 sustancialmente en la forma ferrosa y otras impurezas solubles en ácido; y

Recuperar el níquel y el cobalto a partir de la solución madre de lixiviación.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el reductor que contiene azufre es pirita.
15

3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad del reductor que contiene azufre que se mezcla con el mineral de óxido níquelífero es por lo menos suficiente para convertir todo el ion férrico lixiviado a partir del mineral de óxido níquelífero y/o de la solución madre de
20 lixiviación a ion ferroso.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, que adjunta a la reivindicación 2, en donde la pirita se agrega al mineral de óxido níquelífero en una relación de pirita a iones férrico a ser lixiviados del mineral ente 0.1:1 y 2:1.
25

5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el níquel y cobalto se recuperan de la solución madre de lixiviación por precipitación como un sulfuro, hidróxido, o carbonato; por extracción con solvente; o por un proceso de intercambio iónico.

5

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el proceso de intercambio iónico usa una resina de intercambio iónico seleccionada de por lo menos una de: Dowex M4195, Amberita IRC 748, Bayer TP 207 o Purolite SR 930.

10

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en donde la solución madre de lixiviación que contiene el níquel, el cobalto, el ion ferroso y otras impurezas solubles en ácido tiene un pH de cerca de 1.0 a cerca de 2.5 para la absorción selectiva de los iones níquel cuando está en contacto con la resina de
15 intercambio iónico Dow M4195, o tiene un pH de cerca de 2 a 4.5 para la absorción selectiva de iones níquel cuando está en contacto con Amberita IRC 748, Bayer TP 207 o Purolite SR 930.

8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
20 en donde el mineral de óxido níquelífero es sustancialmente laterita.

9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el proceso de lixiviación es un proceso de lixiviación atmosférica con agitación en el que la mezcla mineral/reductor se alimenta en por lo menos un
25 recipiente de agitación antes de la etapa de lixiviación.

10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, que además incluye la etapa de:

Separar la fracción de mineral limonita y saprolita de los minerales tipo óxido níquelífero.

5

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, que además incluye las etapas de:

Mezclar un reductor que contienen azufre con la fracción mineral limonita del mineral de óxido níquelífero;

10 Lixiviar la mezcla mineral limonita/reductor con un reactivo ácido de lixiviación para producir un lodo producto intermediario;

Agregar el lodo producto intermediario al lodo del mineral de saprolita para lixiviar la fracción de mineral saprolita con lo que se genera una solución madre de lixiviación producto que incluye níquel, cobalto, hierro sustancialmente en la forma
15 ferrosa y otras impurezas solubles en ácido; y

Recuperar el níquel y el cobalto a partir de la solución madre de lixiviación.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, que además incluye la etapa de:

20 Mezclar un reductor que contiene azufre con la fracción de mineral saprolita del mineral de óxido níquelífero antes de agregar el lodo producto intermediario a esta fracción del mineral.

13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que
25 además incluye la etapa de:

Hacer una pasta con por lo menos una de las fracciones limonita o saprolita con por lo menos una de agua, agua de mar o soluciones híper-salinas.

14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el proceso de lixiviación es un proceso de lixiviación en pila en el que la mezcla mineral/reductor, se hace en por lo menos una pila antes de la etapa de lixiviación.

5

15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde se hacen por lo menos dos pilas del mineral y se disponen como una pila primaria y una secundaria, el proceso incluye las etapas de:

Lixiviar la pila secundaria utilizando un reactivo ácido de lixiviación para
10 obtener un licor producto intermediario; y

Agregar el licor producto intermediario a la pila primaria para lixiviar la pila primaria en un proceso en contracorriente, y producir una solución madre de lixiviación rica en níquel y cobalto.

15 16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde la pila secundaria agotada de níquel, se descarta y la pila primaria se convierte en pila secundaria, y se forma una nueva pila de mineral que llega a ser la pila primaria.

17. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en
20 donde por lo menos una parte del material mineral se tritura y se aglomera utilizando agua, ácido sulfúrico acuoso u otros materiales ligantes antes de formar la pila del mineral para mejorar la permeabilidad de la pila del mineral.

18. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
25 en donde en la etapa de lixiviación por lo menos parte del reactivo ácido de lixiviación se proporciona mediante la adición de una solución de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico a la pila del mineral.

19. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en la etapa de lixiviación por lo menos parte del reactivo ácido de lixiviación se genera *in situ* a partir del contenido del reductor que contiene azufre mezclado con el mineral.

5

20. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además incluye la etapa de neutralizar la solución madre de lixiviación mediante la adición de un agente neutralizante seleccionado de: piedra caliza, cal calcreta, magnesia, o una combinación de estas, a la solución madre de lixiviación

10 para precipitar impurezas que incluyen por lo menos una de: hierro, aluminio, magnesio o manganeso.

21. Un proceso para la recuperación de níquel o cobalto a partir de un mineral de óxido níquelífero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20,

15 sustancialmente como se describe en este documento.

RESUMEN

Un proceso para la recuperación de níquel y cobalto a partir de un mineral
5 de óxido níquelífero por lixiviación en pila y/o lixiviación atmosférica con agitación,
el proceso incluye las etapas de: mezclar un reductor que contienen azufre
seleccionado de los reductores que no incluyen cobre, con un mineral de óxido
níquelífero; lixiviar la mezcla reductor/mineral con un reactivo de lixiviación ácida
para producir una solución madre de lixiviación que incluye níquel, cobalto, hierro
10 sustancialmente en la forma ferrosa y otras impurezas solubles en ácido; y
recuperar el níquel y el cobalto a partir de la solución madre de lixiviación.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante(s) **BHP BILLITON SSM DEVELOPMENT PTY LTD**

(72) Inventor(es) **HOUYUAN LIU**

(74) Apoderado: **DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**

(30) Prioridad

(31) No. Prioridad

32)

Fecha

(33) País

2008903400

02/07/2008

AU

(85) Fecha inicio fase nacional:

(87) Publicación internacional

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha: **07/01/2010**

Fecha de presentación de la solicitud: **02/07/2009**

N° publicación: **WO 2010/000029 A1**

No. de solicitud **PCT/AU2009/000855**

(54) Título: **UN PROCESO PARA LA LIXIVIACION EN PILA DE MINERALES DE OXIDOS NIQUELIFEROS**

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) N° Prioridad 32) Fecha (33) Pais 2008903400 02/07/2008 AU		(51) Int. Cl.: (71) Solicitante(s) BHP BILLITON SSM DEVELOPMENT PTY LTD. (72) Inventor(es) HOUYUAN LIU (74) Apoderado: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 02/07/2009 N° de solicitud PCT/AU2009/000855		(87) Publicación internacional Fecha: 07/01/2010 N° publicación: WO 2010/000029 A1	
(54) Titulo: UN PROCESO PARA LA LIXIVIACION EN PILA DE MINERALES DE OXIDOS NIQUELIFEROS			

Reivindicación(es):

- Un proceso para la recuperación de níquel y cobalto a partir de un mineral de óxido níquelífero por lixiviación en pila y/o lixiviación atmosférica con agitación, el proceso incluye las etapas de:
Mezclar un reductor que contienen azufre seleccionado de los reductores que no incluyen cobre, con un mineral de óxido níquelífero;
Lixiviar la mezcla reductor/mineral con un reactivo ácido de lixiviación para producir una solución madre de lixiviación que incluye níquel, cobalto, hierro sustancialmente en la forma ferrosa y otras impurezas solubles en ácido; y
Recuperar el níquel y el cobalto a partir de la solución madre de lixiviación.
- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el reductor que contiene azufre es pirita.
- Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad del reductor que contiene azufre que se mezcla con el mineral de óxido níquelífero es por lo menos suficiente para convertir todo el ion férrico lixiviado a partir del mineral de óxido níquelífero y/o de la solución madre de lixiviación a ion ferroso.
- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, que adjunta a la reivindicación 2, en donde la pirita se agrega al mineral de óxido níquelífero en una relación de pirita a iones férrico a ser lixiviados del mineral ente 0.1:1 y 2:1.
- Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el níquel y cobalto se recuperan de la solución madre de lixiviación por precipitación como un sulfuro, hidróxido, o carbonato; por extracción con solvente; o por un proceso de intercambio iónico.
- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el proceso de intercambio iónico usa una resina de intercambio iónico seleccionada de por lo menos una de: Dowex M4195, Amberita IRC 748, Bayer TP 207 o Purolite SR 930.
- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en donde la solución madre de lixiviación que contiene el níquel, el cobalto, el ion ferroso y otras impurezas solubles en ácido tiene un pH de cerca de 1.0 a cerca de 2.5 para la absorción selectiva de los iones níquel cuando está en contacto con la resina de intercambio iónico Dow M4195, o tiene un pH de cerca de 2 a 4.5 para la absorción selectiva de iones níquel cuando está en contacto con Amberita IRC 748, Bayer TP 207 o Purolite SR 930.

- Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el mineral de óxido níquelífero es sustancialmente laterita.
- Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el proceso de lixiviación es un proceso de lixiviación atmosférica con agitación en el que la mezcla mineral/reductor se alimenta en por lo menos un recipiente de agitación antes de la etapa de lixiviación.
- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, que además incluye la etapa de:
Separar la fracción de mineral limonita y saprolita de los minerales tipo óxido níquelífero.
- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, que además incluye las etapas de:
Mezclar un reductor que contienen azufre con la fracción mineral limonita del mineral de óxido níquelífero;
Lixiviar la mezcla mineral limonita/reductor con un reactivo ácido de lixiviación para producir un lodo producto intermediario;
Agregar el lodo producto intermediario al lodo del mineral de saprolita para lixiviar la fracción de mineral saprolita con lo que se genera una solución madre de lixiviación producto que incluye níquel, cobalto, hierro sustancialmente en la forma ferrosa y otras impurezas solubles en ácido; y
Recuperar el níquel y el cobalto a partir de la solución madre de lixiviación.
- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, que además incluye la etapa de:
Mezclar un reductor que contiene azufre con la fracción de mineral saprolita del mineral de óxido níquelífero antes de agregar el lodo producto intermediario a esta fracción del mineral.
- Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que además incluye la etapa de:
Hacer una pasta con por lo menos una de las fracciones limonita o saprolita con por lo menos una de agua, agua de mar o soluciones hiper-salinas.
- Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el proceso de lixiviación es un proceso de lixiviación en pila en el que la mezcla mineral/reductor, se hace en por lo menos una pila antes de la etapa de lixiviación....



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
ADI
No. 10-161487- -00000-0000
Fecha: 2010-12-23 13:33:17 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 68

PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD ☐ Art. 33 Decisión 486/00

- ☐ Indicación que se solicita una patente
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Descripción de la invención
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art. 33 Decisión 486/00
Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
 - ☒ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita diseño industrial
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
Apoderado(a) y/o Representante de
BHP BILLITON SSM DEVELOPMENT PTY LTD

REFERENCIA	Radicación No.	10 161487
	Solicitud internacional	PCT/AU2009/000855
	Fecha inicio fase nacional	02/02/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	003904

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha
adpa11

04 MAR. 2011