

CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-019261- -00007-0000

Fecha: 2013-09-13 14:38:16
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 523 RESPUESTA

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 22

Señor

Director de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: Expediente No. **12 19261**

Solicitud de patente PCT entrada en Fase Nacional, para:

"PROCESO DE RECUPERACIÓN DE METALES BÁSICOS A PARTIR DE MINERALES OXIDADOS"

Solicitante: **VALE S.A.**

RESPUESTA AL EXAMEN DE FONDO

Yo, **Margarita Castellanos Abondano**, identificada como aparece al pie de mi firma, atentamente me permito presentar respuesta al oficio **No. 10673** notificado por fijación en lista del 20 de junio de 2013, estando dentro del término de los sesenta días hábiles, en los siguientes términos:

De la solicitud de patente

Su Despacho concluye que el pliego reivindicatorio de la presente solicitud de patente no cumple con las disposiciones del artículo 30 de la Decisión 486. El Examinador señala lo siguiente:

- Se sugiere redactar la reivindicación 1 en dos partes, donde la primera parte (preámbulo) sitúe el objeto de la invención dentro del contexto técnico, lo que se conoce y no se reclama ningún privilegio, y la segunda parte (parte característica) donde se define claramente lo que se considera novedoso y se desea proteger; éstas dos partes separadas por expresiones tales como: *caracterizado por, que comprende* o similares. Además, se sugiere redactar las etapas del proceso mediante verbos en tercera persona del singular.

- Expresiones como: *“cloruro férrico o ferroso”, “o de”, “o entre”,* reivindicaciones 1 a 4 y 7, o *preferiblemente, preferentemente, por ejemplo, tal como, en especial,* precediendo una característica no son limitativas, porque hacen opcional a la característica y no limitan el alcance de la reivindicación. Se sugiere incluir las características opcionales o preferentes en una reivindicación dependiente.
- Términos tales como: *“aproximadamente”, “alrededor de”, “menos de”,* reivindicaciones 2, 7, 8 y 11, son imprecisos, por lo cual no permiten distinguir la invención del estado de la técnica. Se sugiere sustituirlos por términos precisos o rangos concretos.
- La reivindicación 5 no está sustentada en la descripción porque *el agente oxidante en una proporción de entre 0.0001 y 10 multiplicado por la masa de mineral a reaccionar* no se trata en la descripción. Se sugiere incorporarla a la descripción para dar soporte. Esta modificación no supone ampliación puesto que las reivindicaciones iniciales se presentaron con la descripción (Art. 26 D 486).
- Se sugiere retirar los términos: *“empleado”,* reivindicación 14 y *“un”,* reivindicación 15; además, adicionar el término: agente, antes del término: reductor, reivindicación 15; lo anterior para mejorar la inteligibilidad de dichas reivindicaciones.
- Se recuerda que una reivindicación no debe estar caracterizada en términos de usos, resultados a obtener, efectos o ventajas.

Con el fin de atender las observaciones formuladas a este respecto, y de acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486, se presenta un nuevo capítulo reivindicatorio conformado por 21 reivindicaciones como sustituto del anteriormente presentado. De tal manera que, las objeciones formuladas a este respecto se deben tener por superadas de la siguiente manera:

- Se ha redactado nuevamente el pliego reivindicatorio, de conformidad con las sugerencias del Señor Examinador con el fin de hacer claridad sobre la materia que se solicita proteger y el alcance de la misma.
- Se han introducido nuevas reivindicaciones atendiendo las sugerencias del señor examinador en el sentido de especificar en las reivindicaciones dependientes qué tipo de cloruro, férrico o ferroso, interviene en el proceso de recuperación de los metales.
- Se han eliminado todos los términos objetados por el examinador, a saber: *preferiblemente, preferentemente, por ejemplo, tal como, en especial, “aproximadamente”, “alrededor de”, “menos de”, “empleado”.*

- A fin de dar debido soporte al objeto de la reivindicación 5 originalmente presentadas, la cual corresponde a la nueva reivindicación 10, se adjunta un nuevo capítulo descriptivo que contiene el siguiente párrafo [0027]: “[0027] *De acuerdo con algunos aspectos de la presente invención, después de la reducción del tamaño del mineral, éste se mezcla o aglomera con cloruro férrico o ferroso suficiente para la hidrocloración total de los metales básicos explotables. El cloruro férrico o ferroso puede añadirse en una proporción de, por ejemplo, 0.05 y 1.5 multiplicado por la masa del mineral y opcionalmente entre 0.1 y 0.5 multiplicado por la masa del mineral. De forma opcional, se puede adicionar también agua o ácido mineral para mejorar la aglomeración. Si se utiliza cloruro ferroso, se puede añadir también un agente oxidante al mineral como, por ejemplo, aunque sin sentido limitativo, oxígeno, permanganato potásico, ozono o peróxido de hidrógeno. El agente oxidante puede agregarse dentro de un rango similar al de la proporción mencionada en el caso del cloruro ferroso en relación con la masa, en una proporción de entre 0.0001 y 10 multiplicado por la masa de mineral. Cabe señalar que el cloruro férrico o ferroso puede obtenerse mediante cualquier fuente disponible*

Así entonces, teniendo en cuenta las anteriores aclaraciones y las modificaciones efectuadas al capítulo reivindicatorio, consideramos que las objeciones por claridad que hizo su Despacho quedan superadas ya que el nuevo capítulo reivindicatorio se encuentra redactado en los términos sugeridos por su Despacho y el mismo es ahora claro, conciso y la materia reivindicada se encuentra debidamente soportada en la descripción.

Novedad y Nivel inventivo

Su Despacho concluye que el documento (D1) afecta la novedad y el nivel inventivo de las reivindicaciones 1, 2, 9, 12 y 14. Su Despacho enuncia:

- “Las características esenciales del proceso de la reivindicación 1 habían sido divulgadas previamente en el documento D1, por lo tanto, la materia reivindicada no es nueva.”
- “Por su parte, las reivindicaciones dependientes 2, 9, 12 y 14 no mencionan alguna característica que haga nueva la solicitud, por ende, tampoco cumplen con lo establecido en el mencionado artículo 16 de la Decisión 486, ya que el documento D1 las anticipa de la siguiente forma: Reiv. 2: El mineral de laterita de níquel se muele y se pasa a través de un tamiz de malla 50 (ejemplos 1 a 3); Reiv. 9: donde se adiciona agua y el agente de lixiviación de cloruro y se calienta. (ejemplos 1 a 3); Reiv. 12: la separación sólido-líquido, la concentración de líquido de lixiviación, la precipitación de

sulfuro, la separación sólido-líquido (resumen); y Reiv. 14: regeneración del ácido clorhídrico (Reiv. 4)."

En cuanto a las objeciones del examinador deseamos poner de presente lo siguiente:

De acuerdo con los artículos 16 y 18 de la Decisión 486:

"Artículo 16.- Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica. El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida"

"Artículo 18.- Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica".

De conformidad con los anteriores artículos, se exponen a continuación las razones por las cuales la presente invención de acuerdo a las reivindicaciones 1, 2, 9, 12 y 14 resulta novedosa y posee nivel inventivo frente a las enseñanzas del documento citado D1:

El material a ser sometido al proceso de la presente invención se pone en contacto con FeCl_2 y FeCl_3 antes del paso de lixiviación, a diferencia de D1;

En la presente invención no hay un paso de neutralización con MgO o Fe_2O_3 , y esta característica está presente en D1;

Los metales objetivo (segundo grupo de la presente invención) se disuelven selectivamente y los metales del primer grupo se precipitan. En D1 los metales objetivo se precipitan;

En D1 no se menciona cómo es la preparación del material y solamente se citan ejemplos en los que las partículas se pasan por el tamiz 50' (diámetro menor a 0.3 mm). En la presente invención, el tamaño de partícula debe ser de aproximadamente 0.5 mm o menos.

Además, el documento CN 101285127 propone realizar el paso de lixiviación en tanques agitados donde se adicionan el ácido clorhídrico (en forma líquida), una sal comprendida de un cloruro de metal y un mineral a un tanque que puede calentarse. Después del paso de lixiviación, la solución resultante que contiene cloruros de hierro, níquel y magnesio se transporta a una etapa de cristalización donde todo el cloruro de magnesio y parcialmente el cloruro férrico se retiran de la lejía madre lo cual sigue al proceso de recuperación y purificación del cloruro de níquel.

La presente solicitud propone combinar los pasos de reacción donde en el primer paso de reacción (reacción sólido/sólido) el mineral de níquel se mezcla con sales cloruro de hierro II o III y luego la mezcla de sólidos se calienta en un reactor desde 60 °C a 600 °C, por entre 100 °C y 300 °C con un tiempo de residencia desde 0.5 hasta 12 horas. Durante esta etapa el hierro se convierte en hematita y solamente los metales de base y el magnesio permanecen en forma de cloruros. El producto resultante de la reacción sólido/sólido se envía a un reactor donde la mezcla sólida se pone en contacto con agua y, controlando el pH, se da una disolución selectiva de cloruro de níquel y cobalto.

De esta manera, queda demostrado que la anterioridad D1 no desvirtúa la novedad ni el nivel inventivo del objeto de la presente invención, reivindicado en las nuevas reivindicaciones 1-21 al no enseñar todas y cada una de las características técnicas esenciales, es decir, cada uno de los elementos que componen el dispositivo reivindicado.

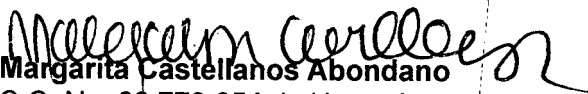
Además, la enseñanza del documento D1 no incita a la persona versada en la materia a poner en contacto el material sometido al proceso con los cloruros antes del paso de lixiviación, ni tampoco a eliminar el paso de neutralización con MgO o Fe₂O₃, como tampoco a disolver selectivamente los metales objetivo ni a seleccionar el tamaño de partícula de 0.5 mm ni a preparar el material de la forma como se hace en la presente invención.

Dado que la presente solicitud cumple con las disposiciones de los artículos 30, 16 y 18 de la Decisión 486, respetuosamente solicito a ese Despacho que se proceda con la concesión de la presente solicitud.

Anexos

- Nuevos capítulos: descriptivo y reivindicatorio (conformado por 21 reivindicaciones).

Señor Director,


Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. 39.779.654 de Usaquén
T.P.A. No. 70.819 de C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
Tel.: 7560770

Bogotá D.C.
MCA/
P2398

13 SET. 2013

MEMORIAL RESPUESTA EXAMEN DE FONDO

PROCESO DE RECUPERACIÓN DE METALES BÁSICOS A PARTIR DE MINERALES OXIDADOS

5 SOLICITUD CONEXA

10 **[0001]** Esta solicitud reivindica prioridad respecto de la solicitud de patente provisional de EE.UU. No. 61/225,264, titulada "Método de Extracción de Valor de Metales Básicos a partir del Óxido" presentada el 14 de julio de 2009, la cual se incorpora por referencia al presente documento en su integridad.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

15

[0002] La presente invención se relaciona con la recuperación de valores de metales básicos, como níquel, cobalto, cobre y metales similares, a partir de materiales oxidados.

2. Descripción de técnica afín

20

[0003] Existen diversos métodos a disposición de las personas entendidas en la técnica de la extracción de níquel y otros metales básicos de minerales oxidados, especialmente de lateritas. Estos métodos convencionales generalmente presentan una serie de desventajas que hacen difícil la tarea de obtener níquel de las lateritas.

25

[0004] La elección de una ruta hidrometalúrgica para las lateritas de níquel depende en gran medida de las características del mineral porque, por lo general, no se puede aplicar completamente ningún proceso convencional. Los parámetros como flexibilidad, alta recuperación y ahorro de energía, reactivos y agua no sólo son deseables, sino que son fundamentales para una planta hidrometalúrgica viable. Existen diversas opciones de lixiviación disponibles para las lateritas de níquel, como el proceso Caron (tostación/reducción/lixiviación amoniacal) o la lixiviación ácida a presión (LAP o LAAP – lixiviación ácida a alta presión) pero estas opciones de lixiviación generalmente están asociadas a elevados costos operativos y de capital. Hay otras opciones en desarrollo, que tratan de reducir estos costos, como la lixiviación ácida atmosférica en tanques agitados o lixiviación en pila (McDonald y Whittington, 2007; 30 Whittington, McDonald, Johnson y Muir, 2002).

35

[0005] Aun cuando existen opciones hidrometalúrgicas disponibles comercialmente para las lateritas de níquel y mucho desarrollo en el campo con buenos antecedentes técnicos, estas opciones siguen siendo costosas. Los altos costos económicos y de capital se relacionan con el número y la complejidad de las operaciones de las unidades que se necesitan en la actualidad para la extracción de níquel y frente a su complejidad. Los investigadores han estado esforzándose por encontrar soluciones a problemas como el alto consumo de ácido, la extracción de impurezas, la separación sólido/líquido, entre otros aspectos. La purificación hidrometalúrgica del níquel a menudo tiene que ver con altos volúmenes y baja concentración de metales valiosos, incrementado de esta manera considerablemente los costos operativos globales.

[0006] El alto consumo de ácido es uno de los componentes principales de los costos operativos de la lixiviación de lateritas. El níquel y los demás metales básicos usualmente están contenidos en minerales ferruginosos, como las limonitas, o en matrices de saprolitos, ambos ricos en magnesio. En consecuencia, para lixiviar eficazmente estos elementos, se necesita lixiviar el hierro y el magnesio, los cuales están disponibles en grandes cantidades, hecho que incrementa el consumo global de ácido. Éste es el problema principal de las operaciones convencionales de lixiviación atmosférica o en pila, como se puede observar en toda la literatura disponible, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO/2010/000029, WO/2009/146518, WO/2009/018619, EP1790739 y en muchas otras solicitudes. Se necesita ácido en exceso para conseguir extracciones elevadas de metales explotables. Los expertos en la materia saben que la lixiviación ácida a alta presión (LAP o LAAP) puede servir para los minerales altamente ferruginosos, ya que todo el hierro es hidrolizado, pero el magnesio sigue representando un problema.

[0007] El Documento WO 2010000029 (BHP Billiton SSM) presenta un proceso para recuperar níquel y cobalto de un mineral oxidico níquel ferroso mediante la lixiviación en pila y/o la lixiviación atmosférica por agitación, proceso que generalmente comprende la mezcla de un reductor que contiene azufre seleccionado de reductores que no incluyen cobre en un mineral oxidico níquel ferroso; lixiviación del reductor/mezcla del mineral con un reactivo de lixiviación acídica para producir una solución de lixiviación enriquecida que contenga níquel, cobalto, hierro sustancialmente en forma ferrosa y otras impurezas solubles en ácido; y recuperación del níquel y cobalto de la solución de lixiviación enriquecida.

[0008] WO 2009146518 – (VALE S.A.) describe un proceso de recuperación de níquel y cobalto y regeneración de las materias primas principales, proceso que incluye separación granulométrica, lixiviación, neutralización, producción de precipitado de hidróxido mezclado (PHM) en una sola etapa y cristalización a presión de sulfito magnésico. El proceso propone una forma de recuperar níquel y cobalto de minerales lateríticos a través de la lixiviación atmosférica y en pila con una adición gradual de mineral –por separación de tamaños – y H_2SO_4 ,

lo que disminuye las pérdidas de níquel, simplifica el circuito de neutralización y produce un PHM más purificado. La ruta del presente proceso se emplea para la extracción de níquel, inclusive níquel de minerales lateríticos con un alto contenido de magnesio.

5 **[0009]** WO 2009 018619 – (BHP Billiton SSM) describe un proceso de lixiviación atmosférica en la recuperación de níquel y cobalto a partir de minerales lateríticos, proceso que comprende lo siguiente: extraer fracciones de mineral limonítico y saprolítico de un mineral laterítico; poner en suspensión por separado las fracciones de mineral limonítico y saprolítico para producir un lodo de mineral limonítico y un lodo de mineral saprolítico; separar los
10 minerales de tipo limonítico del lodo de mineral saprolítico a fin de producir un lodo de alimentación saprolítica; moler o triturar en húmedo el lodo de alimentación saprolítica; lixiviar el lodo de mineral limonítico con ácido sulfúrico concentrado durante una etapa de lixiviación primaria; introducir el lodo de alimentación saprolítica en el proceso de lixiviación durante una etapa de lixiviación secundaria combinando el lodo de alimentación saprolítica con el lodo
15 limonítico lixiviado luego de la realización sustancial de la etapa de lixiviación primaria; y liberar el ácido sulfúrico para facilitar la lixiviación del lodo de alimentación saprolítica, lodo de alimentación saprolítica que estará sustancialmente libre de todo mineral de tipo limonítico antes de ser introducido en el proceso de lixiviación.

20 **[0010]** EP 1790739 (Companhia Vale do Rio Doce) presenta un proceso para extraer níquel, cobalto y otros metales de minerales lateríticos mediante lixiviación en pila, y del producto obtenido también, proceso que se caracteriza porque consiste de las etapas de trituración, aglomeración, apilamiento y lixiviación en pila, siendo esta última etapa un sistema de lixiviación en pila continuo y de contracorriente con dos o más etapas, conformadas por dos
25 fases, una de las cuales se compone del mineral, o soluto, y la otra se compone de la solución de lixiviación, o solvente, los cuales se suministran en extremos opuestos de la serie de etapas y fluyen en direcciones contrarias. Tras el cese de la lixiviación en la última etapa, se retira el soluto y se introduce una nueva etapa en la primera posición, formada por un nuevo mineral a ser lixiviado con la solución solvente, la cual se introduce desde la última etapa, percolándose o
30 fluyendo a través de todas las etapas previas hasta alcanzar la primera etapa, siendo separada si está cargada de metales objetivo.

[0011] Otro problema con la lixiviación ácida de minerales oxidados para recuperar metales básicos es la neutralización y separación sólido-líquido. Se necesita un agente
35 neutralizante, como, por ejemplo, aunque sin sentido limitativo, la cal, caliza o magnesia, para incrementar el pH de la solución e hidrolizar algunas impurezas de la solución. Esta operación forma hidróxidos, como los hidróxidos férricos, que hacen muy onerosa la separación sólido-líquido. La reología constituye un problema frecuente también. Para evitar este problema, se

requiere de una alta dilución de la solución y se necesita purificar volúmenes mayores de la solución más pobre.

[0012] El tratamiento de los efluentes podría constituir un problema también, ya que los niveles de magnesio pueden ser prohibitivos. Existen diversos métodos para retirar el magnesio de la solución, pero todos conllevan un alto costo. El residuo sólido tampoco es muy estable y necesita grandes relaveras.

[0013] Una solicitud de patente, WO/2009/026694, presentada por Berni et al, intenta abordar los asuntos antes tratados poniendo en contacto cloruro de hidrógeno (HCl) gaseoso con mineral oxidado. Esta solicitud de patente se basa en el hecho de que los cloruros de hierro, aluminio y magnesio pueden descomponerse selectivamente de metales explotables, recuperando luego HCl y produciendo una solución mucho más limpia para tratar, libre de hierro, magnesio, manganeso o aluminio. Esta técnica también produce un residuo sólido estable, en una cantidad más pequeña.

[0014] El mayor obstáculo del uso de HCl para la extracción de metales básicos normalmente se ha centrado en la necesidad de utilizar materiales altamente resistentes a la corrosión y controlar las emisiones de cloruro de hidrógeno gaseoso.

[0015] Gybson y Rice (1997) mostraron las ventajas del empleo del ácido clorhídrico para la extracción de lateritas de níquel. Existe literatura esencial que revisa el uso del ácido clorhídrico y una serie de nuevos procesos propuestos en los últimos años en base a química novedosa sólo lograda en licores de cloruro fuertes.

RESUMEN

[0016] Diversos aspectos de la presente invención proponen un proceso controlado que promueve la generación in situ de HCl, reduciendo los problemas de corrosión, con lo cual disminuyen los costos de capital. El cloruro férrico o ferroso se aglomera con el mineral y posteriormente se somete a hidrólisis selectiva del cloruro de hierro. La aglomeración y la hidrólisis dependen de la etapa de oxidación del hierro y generan HCl in situ que ataca los óxidos de los metales básicos, formando cloruros de metal. Estos cloruros posteriormente se solubilizan en agua, generando un efluente de lixiviación libre de hierro y aluminio. Este efluente puede someterse después a cualquier tecnología de purificación conocida y más simplificada porque ya no se necesita una etapa de remoción del hierro.

[0017] Algunos aspectos de esta invención reducen el impacto de la utilización de HCl directo para lixiviar minerales oxidados mediante hidrocloración indirecta utilizando cloruro férrico o ferroso. Como consecuencia de ello, el empleo de HCl se limita a la operación de una unidad más pequeña, reduciéndose los costos globales y el mantenimiento.

5

[0018] Se propone un método para recuperar valores de metales básicos a partir de minerales oxidados de acuerdo con diversos aspectos de la presente invención. Según dichos aspectos, el mineral incluye un primer metal elegido del grupo constituido de al menos uno de los metales hierro, magnesio y aluminio y un segundo metal elegido de entre níquel, cobalto y

10 cobre. El método puede incluir las siguientes etapas: reducir el tamaño de las partículas del mineral a fin de que éste sea adecuado para las operaciones posteriores; favorecer el contacto de los elementos metálicos; poner en contacto el mineral con al menos uno de cloruro férrico o ferroso, hidratado o anhidro, para producir una mezcla de mineral y cloruro de hierro (II o III) sometiendo la mezcla del mineral y el cloruro férrico o ferroso a suficiente energía para

15 descomponer los cloruros en ácido clorhídrico y un óxido de hierro, de preferencia hematites; poner en contacto el ácido clorhídrico fácilmente formado con los óxidos de los metales básicos del segundo grupo descrito anteriormente; formar sus respectivos cloruros; disolver selectivamente los cloruros de los metales básicos producidos y dejar los metales del primer grupo en forma de óxidos y en estado sólido. El método también puede incluir procedimientos

20 de recuperación del metal básico disuelto a partir de la solución acuosa.

BREVE DESCRIPCIÓN DE DIBUJOS

25

[0019] La Figura 1 ilustra un método de extracción de metales básicos de mineral laterítico, según diversos aspectos de la presente invención;

[0020] La Figura 2 es un gráfico que ilustra el comportamiento de la energía libre de Gibbs con temperatura de la hidrocloración indirecta utilizando cloruro férrico, según diversos aspectos de la presente invención; y

[0021] La Figura 3 es un gráfico que ilustra el comportamiento de la energía libre de Gibbs con temperatura de la hidrocloración indirecta utilizando cloruro ferroso, según diversos aspectos de esta invención.

35

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 **[0022]** Algunos aspectos de la presente invención se relacionan con un proceso de recuperación de valores de metales básicos a partir de materiales oxidados, específicamente metales hallados, por ejemplo, en minerales de laterita, como níquel, cobalto y cobre.

10 **[0023]** De acuerdo con algunos aspectos de esta invención, los materiales oxidados como, por ejemplo, minerales de laterita, se mezclan con cloruro férrico o ferroso para producir una solución libre de hierro, aluminio y magnesio que transporta cloruros de metales básicos como níquel, cobalto y cobre a través de hidroclicación indirecta, como lo describen las ecuaciones del (1) al (3) más adelante.

15 **[0024]** La Figura 1 presenta la ilustración de un método 100 para extraer metales básicos de mineral de laterita, según diversos aspectos de esta invención. Como se describe con más detalle en las siguientes líneas en relación con la Figura 1, inicialmente se puede triturar o granular el material oxidado para liberar el óxido de los metales básicos antes de mezclar con cloruro férrico o ferroso, como se indica en el paso S101. El material oxidado de partículas reducidas puede mezclarse con cloruro férrico o ferroso y aglomerarse con un ácido mineral, de ser necesario, como se indica en el paso S102. Según varios aspectos de la invención, la mezcla de mineral de partículas reducidas y cloruro férrico o ferroso entra en contacto con suficiente aire húmedo a alta temperatura para convertir los metales básicos en cloruros y hierro, y el aluminio y magnesio a sus respectivos óxidos, conforme se indica en el paso S103. En las Figuras 2 y 3 se ilustra el comportamiento de la energía libre de Gibbs para la hidroclicación empleando tanto cloruro férrico como cloruro ferroso. Para obtener una solución libre de hierro, aluminio y magnesio, se puede añadir agua al mineral convertido a un pH de entre aproximadamente 8 y 2. El pH puede controlarse utilizando un ácido mineral como, por ejemplo, ácido clorhídrico, a fin de evitar los óxidos recién formados de la lixiviación.

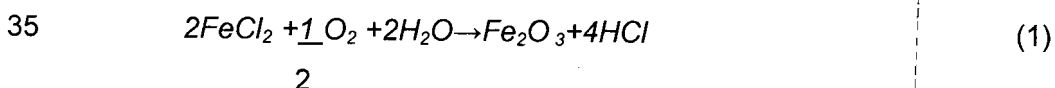
30 **[0025]** De acuerdo con algunos aspectos de la presente invención, después de la separación sólido-líquido como se ilustra en el paso S104, la solución queda consiguientemente libre de hierro, aluminio y magnesio. Los metales básicos solubilizados pueden luego ser purificados convirtiéndose en productos vendibles mediante varios métodos conocidos por los expertos en la materia. Después de un adecuado lavado de la solución residual, la porción sólida de la separación sólido-líquido puede someterse a una separación magnética de alta intensidad para separar la hematites de otros óxidos. Opcionalmente, se puede necesitar la neutralización. Luego se puede poner en contacto la hematites con el ácido

clorhídrico para producir cloruro férrico y agua. A fin de producir cloruro ferroso, se puede agregar al sistema un agente reductor como, por ejemplo, aunque sin sentido limitativo, el hierro.

[0026] De acuerdo con algunos aspectos de la presente invención, el mineral es extraído de la mina para destinarlo a la planta de beneficio tal como sale de la mina. Luego el producto salido de la mina puede ser preparado para llevarlo a la planta de extracción. Por este motivo, es preferible reducir el mineral a un tamaño adecuado a fin de facilitar la liberación de los óxidos de los metales básicos para una adecuada hidrocloración indirecta y eficiente solubilización. De conformidad con algunos aspectos de esta invención, el tamaño del mineral se puede mantener entre 2 mm y 0.050 mm y opcionalmente en menos de 0.5 mm. Estos tamaños pueden obtenerse mediante diferentes operaciones convencionales bastante conocidas y descritas en la literatura como, por ejemplo, aunque sin sentido limitativo, el chancado y la trituración. El mineral puede separarse en dos fracciones: una que es rica en níquel y que tiene aproximadamente los tamaños descritos anteriormente, y otra que es pobre en níquel. Se puede descartar la fracción de mineral pobre en níquel. Cabe señalar que las fracciones y los tamaños antes mencionados son ejemplares y que los expertos en la materia pueden proporcionar más o menos fracciones de diferentes tamaños.

[0027] De acuerdo con algunos aspectos de la presente invención, después de la reducción del tamaño del mineral, éste se mezcla o aglomera con cloruro férrico o ferroso suficiente para la hidrocloración total de los metales básicos explotables. El cloruro férrico o ferroso puede añadirse en una proporción de, por ejemplo, 0.05 y 1.5 multiplicado por la masa del mineral y opcionalmente entre 0.1 y 0.5 multiplicado por la masa del mineral. De forma opcional, se puede adicionar también agua o ácido mineral para mejorar la aglomeración. Si se utiliza cloruro ferroso, se puede añadir también un agente oxidante al mineral como, por ejemplo, aunque sin sentido limitativo, oxígeno, permanganato potásico, ozono o peróxido de hidrogeno. El agente oxidante puede agregarse dentro de un rango similar al de la proporción mencionada en el caso del cloruro ferroso en relación con la masa, en una proporción de entre 0.0001 y 10 multiplicado por la masa de mineral. Cabe señalar que el cloruro férrico o ferroso puede obtenerse mediante cualquier fuente disponible

[0028] De acuerdo con algunos aspectos de la presente invención, el agente oxidante reacciona con cloruro ferroso, formando hematites y HCl, como lo muestra la siguiente reacción.



[0029] De acuerdo con algunos aspectos de la presente invención, el rango de temperatura necesario para esta reacción puede oscilar entre 60° y 600°C, opcionalmente entre aproximadamente 100°C y alrededor de 300°C por motivos cinéticos. El tiempo de residencia puede variar entre 0.5 hora y 12 horas, de forma opcional entre 1 y 2 horas.

[0030] Cuando se utiliza cloruro férrico, puede resultar innecesario el empleo de un agente oxidante. El mineral adecuadamente aglomerado pasa a una etapa de hidrólisis, usualmente, aunque sin sentido limitativo, a un horno, donde el mineral es sometido a condiciones bajo las cuales el cloruro férrico y/o ferroso se descompone produciendo hematites estable u otro óxido de hierro hidratado, y HCl. Durante esta etapa, el mineral aglomerado es sometido después a temperaturas elevadas, entre 60°C y 600°C, durante un mínimo de aproximadamente 5 minutos y un máximo de alrededor de 24 horas. Puede ser necesario agregar suficiente agua, aunque podría ya haber bastante agua en el contenido de humedad del mineral.

[0031] A continuación se describe la reacción de descomposición del cloruro férrico:



[0032] El rango de temperatura necesario para este segundo mecanismo de reacción puede variar entre 60° y 600°C, y opcionalmente alrededor de 150°C y 350°C. Los requisitos de tiempo de residencia pueden ser los mismos que los requisitos de tiempo de residencia del cloruro ferroso.

[0033] Por lo tanto, resulta evidente de las reacciones expresadas en las ecuaciones (1) y (2) que se debe suministrar suficiente agua al sistema para garantizar una adecuada hidrólisis. De esta forma, se puede controlar la humedad libre de mineral manteniéndola en un rango de entre 1% y 20% (m/m), pudiendo agregarse también vapor de agua al sistema para dotarlo de suficiente agua.

[0034] El HCl generado descrito anteriormente en las ecuaciones (1) y (2), dentro del mineral aglomerado, se utiliza para formar cloruros de metales básicos de valor, como se muestra a continuación con respecto a un metal de transición genérica M que forma un óxido MO:



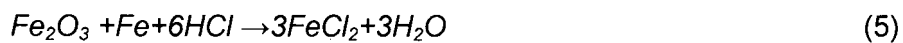
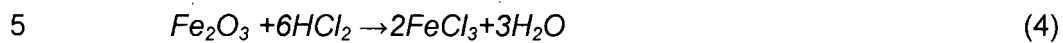
[0035] De acuerdo con diversos aspectos de esta invención, los cloruros recién formados son solubles en agua, pero el metal M como el hierro, aluminio y magnesio ya se encuentra en forma estable como óxido. Por lo tanto, la ecuación (3) daría un efluente libre de hierro, magnesio y aluminio, fácilmente purificado mediante diversos métodos disponibles en la literatura y conocidos por los expertos en la materia.

[0036] De acuerdo con diversos aspectos de la presente invención, después de la finalización de la hidroclicación antes descrita, el mineral podría acondicionarse en una pila y lixiviarse con agua acidificada, con un pH de por lo menos 7. Se puede utilizar cualquier mineral ácido como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico. De acuerdo con diversos aspectos de la invención, el contenido de ácido puede aumentar hasta 100g/L, pero el pH puede mantenerse entre aproximadamente 1 y 3. Se podría reciclar la solución de lixiviación, con reposición del ácido, para incrementar la concentración de metales explotables. Otra vía posible de solubilización de los metales explotables se da a través de tanques agitados, manteniendo el pH en los mismos rangos. Los tiempos de residencia pueden fijarse entre aproximadamente 5 minutos y alrededor de 24 horas, y opcionalmente entre 30 y 120 minutos. Asimismo, se puede calentar la solución para incrementar la cinética de solubilización, y el porcentaje de los sólidos puede mantenerse entre aproximadamente 5% y 50%, dependiendo de cuán concentrada necesita estar la solución. Opcionalmente, el porcentaje de sólidos puede estar en el rango de 15% y 35%. Cabe señalar que también se pueden emplear otras formas de solubilización conocidas por los expertos en la materia.

[0037] De acuerdo con diversos aspectos de la actual invención, después de la adecuada solubilización y separación sólido-líquido, se puede utilizar cualquier método de purificación posterior. Según varios aspectos, no se necesita una etapa de remoción del hierro ni una etapa de remoción del aluminio, ni el tratamiento de efluentes para la eliminación del magnesio o manganeso, porque estos elementos ya fueron estabilizados como óxidos en el horno.

[0038] De acuerdo con diversos aspectos de la presente invención, los relaves producidos de la separación sólido-líquido pueden entrar en contacto con un campo magnético de alta intensidad, después de haber sido primero lavados para eliminar la solución residual de los metales básicos. También se puede necesitar la neutralización, aunque podría resultar innecesaria. El campo magnético separa la hematites de otros óxidos. Cabe señalar que se pueden utilizar otros métodos de separación, conocidos por los expertos en la materia, en lugar de un separador magnético.

[0039] De acuerdo con varios aspectos de la actual invención, a fin de producir cloruro férrico o ferroso, se puede poner en contacto la hematites con ácido clorhídrico, produciendo el cloruro de hierro elegido, como se describe en las siguientes ecuaciones:



[0040] Cabe señalar que se puede utilizar cualquier agente reductor para formar cloruro ferroso como, por ejemplo, el metal hierro (Fe). Se puede producir también cloruro férrico mediante el contacto del hierro con el ácido clorhídrico en condiciones oxidantes. El ácido clorhídrico se puede producir por la reacción de una sal de cloruro, como el cloruro sódico o el cloruro potásico, con un ácido, como el ácido sulfúrico. Según diversos aspectos de la invención, se puede utilizar el cloruro potásico como una sal de cloruro. La reacción del cloruro potásico con ácido sulfúrico produce ácido clorhídrico seco (por ejemplo, libre de agua) y sulfato potásico, un subproducto útil.

[0041] Según diversos aspectos de la presente invención, una de las ventajas de esta tecnología es que HCl se utiliza de forma controlada, reduciendo la necesidad de equipos costosos. Se necesitan materiales de construcción más baratos y equipos más sencillos. La interacción gas-sólido no constituye una gran preocupación porque HCl se genera dentro del mineral aglomerado, difundiéndose por todo el material. De este modo, se puede emplear un horno sencillo como, por ejemplo, aunque sin sentido limitativo, un horno rotativo en la etapa de la hidrólisis, disminuyendo de este modo los costos de capital. Los equipos secundarios son también más simples porque no se produce ninguna solución con alto contenido de cloruro.

[0042] Diversos aspectos del proceso de la invención actual proporcionan la ventaja de extraer metales básicos con cloruros mientras reducen uno de sus inconvenientes que es la necesidad de ingeniería especial y materiales de construcción.

[0043] Además, las siguientes características pueden resumir también los beneficios de varios aspectos de la presente invención: i) mayor extracción de metal de valor como cobre, níquel y cobalto; ii) mejor explotación de depósitos; iii) menor consumo de ácido; iv) mejores propiedades de asentamiento de la pulpa; v) menor consumo de floculantes; vi) ninguna necesidad de separación de saprolitos/limonitas; vii) utilización controlada de HCl; viii) ingeniería simple; ix) operación simple; y x) menores costos de capital. Los siguientes ejemplos son ilustrativos del proceso experimental de acuerdo con diversos aspectos de la actual invención:

EJEMPLO 1

Se mezcla 100g de mineral tipo limonita con un mineral de laterita constituido por 1.03% de Ni, 35.06% de Fe, 12% de Si, 4.05% de Mg, 1.94% de Al, 0.64% de Mn y 0.065% de cobalto, y con 10g de cloruro férrico hexahidratado durante 180 minutos y a 400°C. En la siguiente Tabla 1 se presenta los resultados de la extracción.

Tabla 1 – Resultados de la extracción del Ejemplo 1

Extracción de elementos

Al	Co	Fe	Mg	Mn	Ni
0.10%	98.10%	0.50%	0.30%	0.40%	95%

EJEMPLO 2

Una carga de laterita es sometida a una hidroclicación indirecta de 90 minutos a 300°C con inyección de aire húmedo. La muestra contiene 2.01% de Ni, 0.073% de Co, 49.1% de Fe, 3.07% de Mg y 0.6% de SiO₂. Los resultados de la extracción se presentan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2 – Resultados de la extracción del Ejemplo 2

Extracción de elementos

Al	Co	Fe	Mg	Mn	Ni
0.08%	94.12%	1.50%	0.21%	0.29%	96.70%

[0044] Si bien este invento ha sido descrito conjuntamente con los aspectos ejemplares enunciados anteriormente, diversas alternativas, modificaciones, variaciones, mejoras y/o equivalentes sustanciales, independientemente de que sean conocidos o de que no se prevean o no puedan preverse actualmente, pueden resultar evidentes para quienes tienen por lo menos conocimientos normales en la materia. En consecuencia, los aspectos ejemplares de la

invención, expuestos anteriormente, buscan ser ilustrativos, no limitativos. Se pueden introducir diversos cambios sin apartarse del espíritu y el alcance de la invención. Por lo tanto, la finalidad es que la invención abarque todas las alternativas, modificaciones, variaciones, mejoras y/o equivalentes sustanciales que ya se conozcan o que lleguen a desarrollarse posteriormente.

REIVINDICACIONES:

1. Un proceso de recuperación de metales básicos a partir de un mineral oxidado que incluye un primer metal elegido del grupo conformado por hierro, magnesio y aluminio, y un segundo metal elegido del grupo conformado por níquel, cobalto y cobre, que comprende agregar un agente oxidante al mineral oxidado y las siguiente etapas:

(a) Contactar el mineral oxidado con un cloruro para formar cloruros;

(b) Calentar la mezcla del mineral oxidado y el cloruro para descomponer los cloruros en ácido clorhídrico y hematites;

(c) Contactar el ácido clorhídrico con óxidos de metales básicos del segundo metal para formar cloruros del segundo metal; y

(d) Disolver selectivamente los cloruros del segundo metal dejando los óxidos del primer metal en estado sólido.

2. El proceso según la reivindicación 1, donde, en la etapa (a) el cloruro es ferroso.

3. El proceso según la reivindicación 1, donde, en la etapa (a) el cloruro es férrico.

4. El proceso según las reivindicaciones 1, 2 o 3 donde, antes de contactar el mineral oxidado con el cloruro, se reduce el tamaño de las partículas del mineral de 2 mm para 0.050 mm.

5. El proceso según las reivindicaciones 1, 2 o 3 donde, antes de contactar el mineral oxidado con el cloruro, se reduce el tamaño de las partículas del mineral de 2 mm para menos de 0.050 mm..

6. El proceso según la reivindicación 1, donde el cloruro férrico es añadido en una proporción de entre 0.05 y 1.5 multiplicado por la masa de mineral oxidado.

7. El proceso según la reivindicación 1, donde el cloruro férrico es añadido en una proporción de entre 0.1 y 0.5 multiplicado por la masa de mineral oxidado.

8. El proceso según la reivindicación 1, donde el cloruro ferroso es agregado en una proporción de entre 0.05 y 1.5 multiplicado por la masa de mineral oxidado.

5 9. El proceso según la reivindicación 1, donde el cloruro ferroso es agregado en una proporción de entre 0.1 y 0.5 multiplicado por la masa de mineral oxidado.

10 10. El proceso según la reivindicación 1, donde el agente oxidante agregado al mineral oxidado es añadido en una proporción de entre 0.0001 y 10 multiplicado por la masa de mineral para reaccionar con el cloruro ferroso.

11. El proceso según la reivindicación 5, donde el agente oxidante es elegido del grupo conformado por oxígeno, permanganato potásico, ozono y peróxido de hidrógeno.

15 12. El proceso según la reivindicación 1, donde el calentamiento es realizado a una temperatura que va de 60°C a 600°C.

13. El proceso según la reivindicación 1, donde el calentamiento es realizado a una temperatura de alrededor de 100°C a 300°C.

20 14. El proceso según la reivindicación 1, donde el calentamiento es realizado durante un período de entre 0.5 horas a 12 horas.

25 15. El proceso según la reivindicación 1, que comprende además la adición de agua durante el calentamiento de la mezcla.

16. El proceso según la reivindicación 15, donde la adición del agua comprende además una inyección de aire húmedo.

30 17. El proceso según la reivindicación 1, donde el mineral oxidado es acondicionado en una pila y se lixivia con agua acidificada que contiene ácido clorhídrico hasta 100g/L con un pH de entre 1 y 3, y por lo menos uno de los cloruros del segundo metal antes o durante la disolución selectiva.

35 18. El proceso según la reivindicación 1, que consiste además de una etapa de separación sólido-líquido después de disolver selectivamente los cloruros del segundo metal.

19. El proceso según la reivindicación 18, donde los relavés de la etapa de separación sólido-líquido entran en contacto con un campo magnético de alta intensidad para separar la hematites.

5

20. El proceso según la reivindicación 1, que consiste además de:

i. Regenerar el cloruro férrico o ferroso mediante el contacto de hematites reciclada con ácido clorhídrico reutilizando el cloruro férrico o ferroso para el contacto con el mineral oxidado; y

ii. Añadir un agente reductor cuando se regenerar el cloruro ferroso.

10

21. El proceso según la reivindicación 20, donde el agente reductor consiste de hierro metálico.

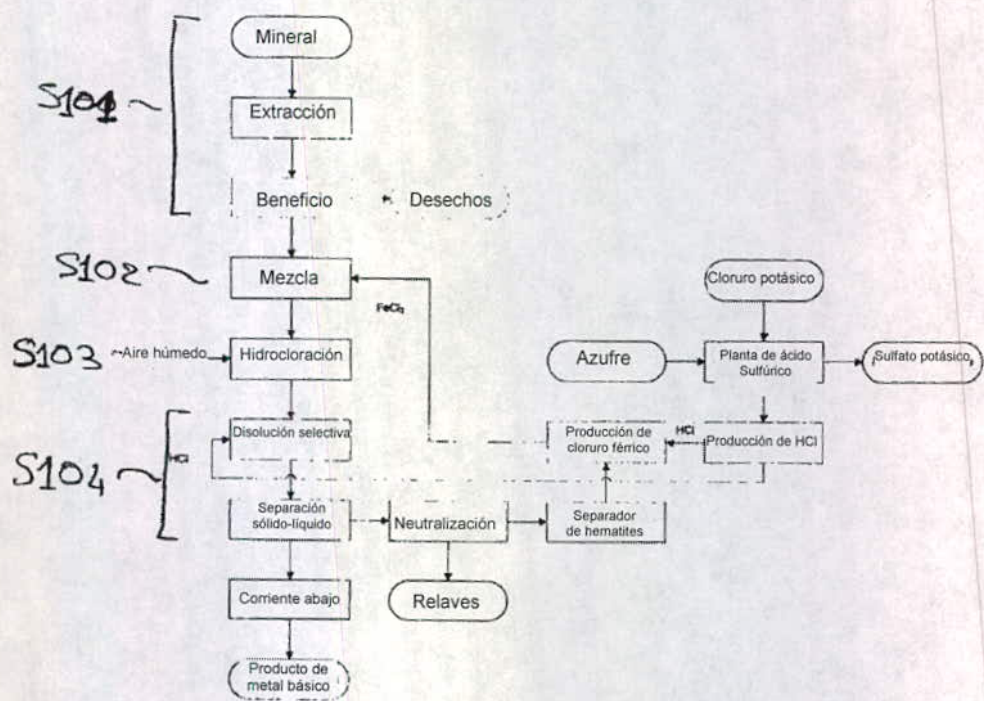
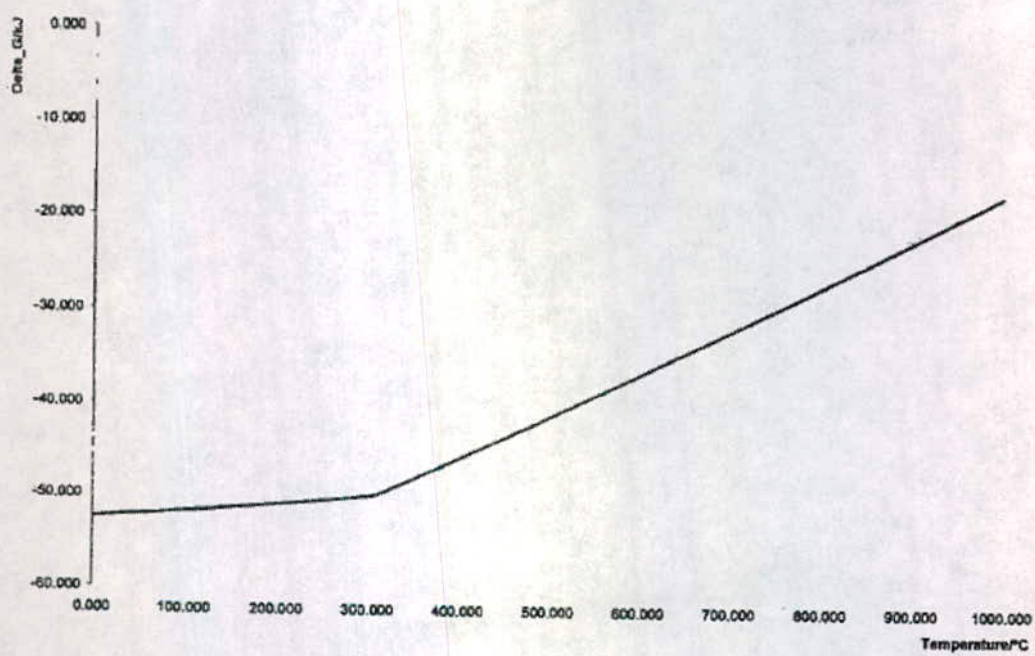


FIGURA 1



5

10

Figura 2

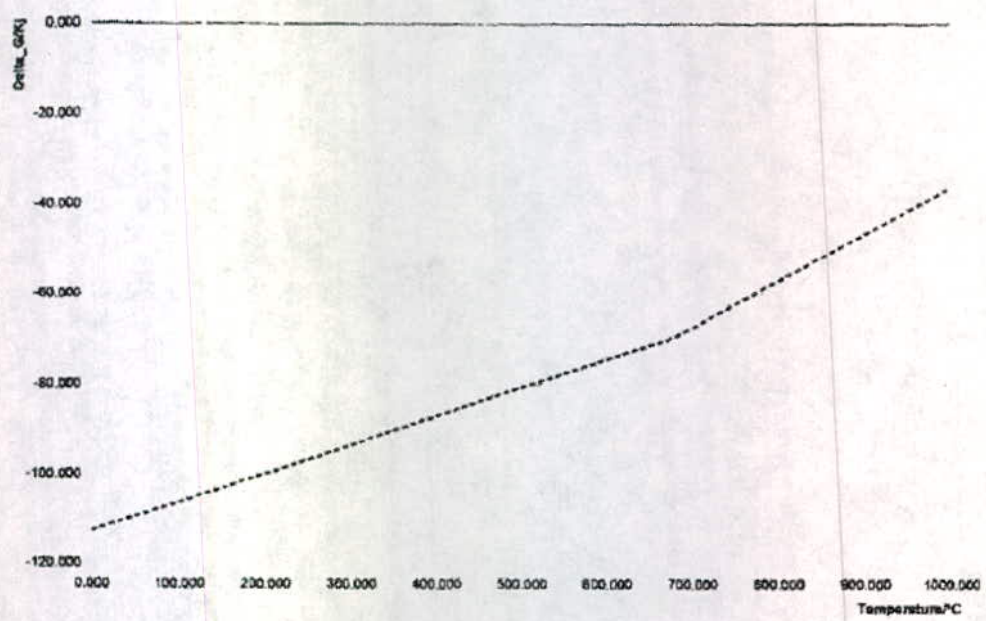


Figura 3

15

ES-la
330036A12