

P



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

- PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL -

05-111057

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

LECHADO AMONIAL REDUCTIVO DE MATERIALES QUE CONTIENEN NIQUEL Y
COBALTO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD.

DOMICILIO

Level 14, Riverside Centre, 123 Eagle Street, Brisbane,
Queensland 4001 - AUSTRALIA

74. APODERADO

DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

22. BOGOTÁ, D. C.,

01 NOV. 2005

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
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 TECHNO-
LOGY PTY LTD**
 Dirección: **Level 14, Riverside Centre, 123
Eagle Street, Brisbane, Queensland, 4001,
AUSTRALIA**
 Nacionalidad o Domicilio: **Brisbane,
Queensland, AUSTRALIA**
 Lugar de Constitución: **AUSTRALIA**

Teléfono _____ Fax _____
 E-mail _____

IDENTIFICACIÓN

C C ☐ NIT ☐C E ☐ Otro ☐

Cual _____

Número: _____

③

REPRESENTANTE
O APODERADO (74)

Nombre: **MARGARITA CASTELLANOS A.**
 Dirección: **CALLE 94A No 7A-09**
 Teléfono: **610 7420** Fax: **610 0706**
 E-mail: **mail@alvarocastellanos.com**

IDENTIFICACIÓN

C C ☒ NIT ☐C E ☐ Otro ☐

Cual _____

Número: **39 779 654** TPA **70 819**

④

INVENTOR (ES) (72)

Nombre: (VER ANEXO # 1)
 Dirección: (VER ANEXO # 1)
 Nacionalidad o Domicilio: (VER ANEXO # 1)

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No: PCT/AU2004/000475Fecha: 08/04/2004Publicación Internacional No: WO2004/090178Fecha: 21/10/2004

⑥

Título (54)

LECHADO AMONIAICAL REDUCTIVO DE MATERIALES QUE CONTIENEN NIQUEL Y
COBALTO

⑦

Clasificación Internacional (51) C22B 3/04, 3/14, 23/00

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐AU11/04/20032003901727

⑨

Comprobante de pago No

05-76 500

Fecha

Octubre 4 de 2005

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

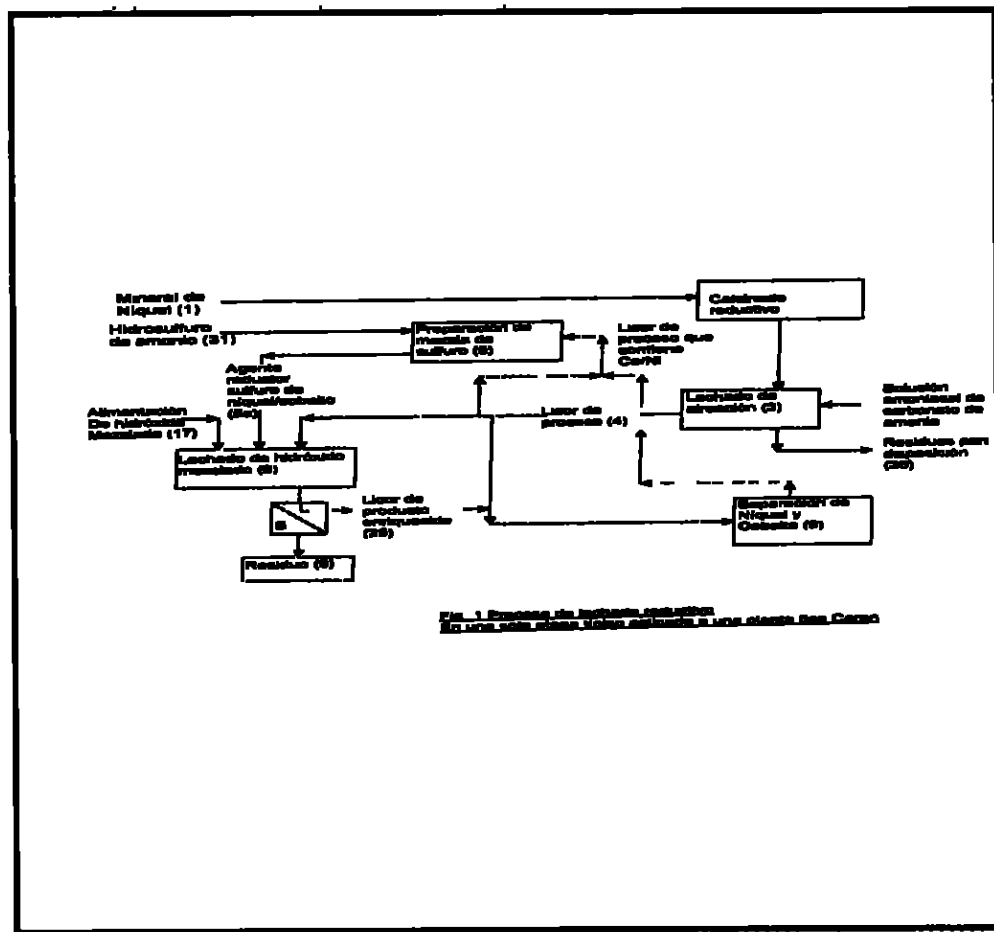
10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite 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, Tarjeta Temática y Extracto para la Publicación

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

01 NOV. 2005

NOMBRE MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
 FIRMA *Margarita Castellanos Abondano*
 C.C. No. 39779 854 Usaquén - TPA 70 819 C.S.J.

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Apartado 6348
Bogotá, D.C. - COLOMBIA

ANEXO # 1
INVENTOR(ES) (72)

	NOMBRE	DIRECCION	NACIONALIDAD O DOMICILIO
1	PETER ALLAN ANDERSON	41 Gladstone Street, Pimlico, Queensland 4812, AUSTRALIA	AUSTRALIANO
2	MARK FISHER	c/-Level 14, Riverside Centre, 123 Eagle Street, Brisbane, Queensland 4001, AUSTRALIA	AUSTRALIANO
3	JOHN ERNEST FITTOCK	22 Boronia Drive, Annandale, Queensland 4814, AUSTRALIA	AUSTRALIANO
4	VICTORIA MARGARET HULTGREN	9 Sandalan Court, Bushland Beach, Queensland 4818, AUSTRALIA	INGLESA
5	ERIN MAREE JONES	8/10 Lower River Tce, South Brisbane, Queensland 4101, AUSTRALIA	AUSTRALIANA
6	ROBERT BRUOE MESSENGER	15 Silkwood Street, Kirwan, Queensland 4817, AUSTRALIA	AUSTRALIANO
7	ADAM SEAN MORONEY	72 Roxburgh Street, Stockton, New South Wales 2295 - AUSTRALIA	AUSTRALIANO

60134
4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Indicacion : 05111057 unidivision
Fecha (VNU): 2005-11-01 14:26:18
Transito : 011 PCI-PATENT 578 FASE NACI 411 PRESENTE
Procedencia: 8888 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 76,500
FECHA : OCTUBRE 4 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	43460112	04/10/2005	3,082.000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	110 PTC SOLICITUD DE PATENTE DE INVEN	443.000.00
	TOTAL :	\$ 443.000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

**(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau**



(10) International Publication Number
WO 2004/090176 A1

(51) International Patent Classification: C22B 3/04,
3/14, 23/00

(21) International Application Number: PCT/AU2004/000475

(22) International Filing Date: 8 April 2004 (08.04.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2003901727 11 April 2003 (11.04.2003) AU

(71) Applicant (for all designated States except US): BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD (AU/AU);
Level 14, Riverside Centre, 123 Eagle Street, Brisbane,
Queensland 4001 (AU).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): ANDERSON, Peter, Allan [AU/AU]; 41 Gladstone Street, Plunko, Queensland 4812 (AU). FISHER, Mark [AU/AU]; c/- Level 14, Riverside Centre, 123 Eagle Street, Brisbane, Queensland 4001 (AU). FITTOCK, John, Ernest [AU/AU];

22 Buronia Drive, Annandale, Queensland 4814 (AU). IULIUGREN, Victoria, Margaret [GB/AU]; 9 Sandalyn Court, Bushland Beach, Queensland 4818 (AU). JONES, Erin, Marce [AU/AU]; 8/10 Lower River Tce, South Brisbane, Queensland 4101 (AU). KESSENGER, Robert, Bruce [AU/AU]; 15 Silkwood Street, Kirwan, Queensland 4817 (AU). MORONEY, Adam, Senn [AU/AU], 72 Roxburgh Street, Stockton, New South Wales 2295 (AU).

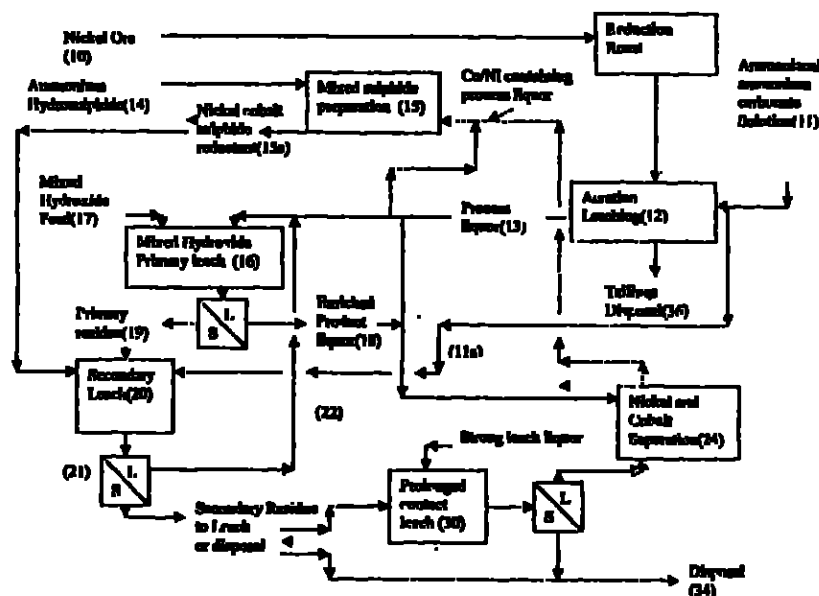
(74) Agent: PHILLIPS ORMONDE & FITZPATRICK; 367 Collins Street, Melbourne, Victoria 3000 (AU).

(81) **Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available):** AU, AG, AL, AM, AT, AU, A7, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KH, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PJ, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): AR, JP, BW, GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW.

(Continued on next page)

(54) Title: REDUCTIVE AMMONIACAL LEACHING OF NICKEL, AND COBALT BEARING MATERIALS



(57) Abstract: A process for the recovery of nickel and/or cobalt from an impure nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material including the steps of: a) providing a nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material; and b) contacting the nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material with a feed ammoniacal ammonium carbonate solution and a reductant in a leach step.

WO 2004/090176 A1



Bureau (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:

— with international search report

Reductive Ammoniacal leaching of Nickel and Cobalt bearing materials.

The invention provides an improved method of dissolution of nickel and cobalt materials in ammoniacal leaching systems by the addition of reducing agents. More specifically, it describes an enhanced method of leaching a nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt materials in ammonia-ammonium carbonate solutions with the addition of a cobalt sulphide, mixed cobalt/nickel sulphide or hydroxylamine as a reductant. Preferably, this process is applied to the recovery of nickel and cobalt from a mixed nickel/cobalt hydroxide material.

Background of the invention

Mixed impure nickel/cobalt carbonates, basic carbonates, basic sulphates or hydroxides are often produced as intermediate products, as a step in the extraction of nickel and cobalt from their ores. These intermediates are then leached, selectively where possible to minimise impurities, and the resulting solutions treated in a variety of separation processes to produce refined nickel and refined cobalt. Leaching in ammoniacal solutions is well known and is in use commercially.

A process of treating a mixed nickel/cobalt hydroxide precipitate produced from pressure acid leaching of laterite ore is described by Simmons et al. in Canadian Patent no. 618826, where the mixed hydroxide precipitate can be re-leached in ammonium hydroxide, ammonium carbonate or ammonium sulphate alone or in combination.

The process developed for the Cawse Nickel project in Western Australia, was described in a paper presented at Nickel/Cobalt 97, Canada. The paper describes the process to extract nickel and cobalt from laterite ore by pressure acid leaching and describes the redissolution of the nickel and cobalt hydroxides produced as an intermediate by subjecting them to an ammonia leach, which it describes as "proven technology".

The use of ammoniacal solutions for re-leaching the mixed nickel/cobalt hydroxide has the advantage that it is selective in preferentially extracting nickel

and cobalt, leaving behind impurities such as iron, manganese, and magnesium. However it has the disadvantage that it does not extract all the nickel and cobalt from the hydroxides, leaving behind a residue that is rich in the two metals.

5

This does not constitute a major problem on a plant site where the ore is processed completely through to the final nickel and cobalt refined products in one location, as the nickel and cobalt rich residue from the leach step can be recycled to the initial ore treatment step to recover most of the metal values. An example of this has been used in commercial operation in Australia, where the high nickel and cobalt content residue from an inefficient leach of a mixed nickel/cobalt hydroxide in an ammonia ammonium carbonate solution was recycled to the primary ore leach stage to achieve an acceptable metal recovery efficiency.

15

However, mixed impure nickel/cobalt hydroxides, carbonates, basic carbonates or basic sulphates may be shipped as concentrated intermediates for processing at another site, without facilities for recycling the residue. The mixed nickel and cobalt hydroxides also exhibit a tendency to "age" subsequent to initial precipitation during the storage and transport process by processes associated with oxidation or recrystallisation, increasing the difficulty of dissolution, and increasing the amount of nickel and cobalt remaining in the leach residue. The incomplete dissolution of nickel and cobalt in the ammoniacal solution in these situations then necessitates a further expensive treatment step, or results in a loss of valuable product.

25

The use of reductants to enhance metal recovery in ammoniacal leaching systems is reported in the literature and various schemes have been proposed to recover metal values (principally nickel, cobalt and copper) from manganese oxide ocean nodules.

30

Steemson in a paper presented at the Alta Nickel/Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum (1999) in Perth described the application of reductive leaching, using sulphur dioxide, for the recovery of nickel and

cobalt from a mixed hydroxide in an ammonia/ammonium sulphate medium, as part of the Ramu project. In this process again, any unleached residue could be recycled to the ore leach stage for nickel and cobalt recovery.

5 The prior art processes do not provide for a complete and economical recovery of nickel and cobalt from a nickel, cobalt, or mixed nickel/cobalt hydroxide, carbonate, basic carbonate or basic sulphate material.

10 Furthermore the inventors have identified two different ageing mechanisms operating when in particular, crude mixed nickel/cobalt hydroxides are stored for extended periods. The first ageing process is oxidative and primarily affects cobalt redissolution and is largely overcome by the use of a reductant in the ammoniacal leach liquor. The second "ageing" mechanism affects the nickel and appears to be associated with co-precipitation and / or
15, recrystallisation processes within the solid.

 An improvement on the prior art would therefore be to achieve a more complete dissolution and hence recovery of nickel and cobalt from a nickel, cobalt, or nickel/cobalt hydroxide, carbonate, basic carbonate, or basic sulphate
20 material during the leaching process in an ammoniacal ammonium carbonate solution, overcoming any ageing effects of the material, while minimising re-leaching of impurities, and minimising reagent costs. It is a desired feature of the present invention to provide a process that achieves improvements in the recovery of nickel and/or cobalt from nickel, cobalt, or mixed nickel/cobalt
25 hydroxide, carbonate, basic carbonate or basic sulphate material.

 The discussion of the background to the invention herein is included to explain the context of the invention. This is not to be taken as an admission that any of the material referred to was published, known or part of the common
30 general knowledge in Australia as at the priority date of any of the claims.

 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.

Detailed description of the invention.

5 The present invention resides in a method of leaching nickel and cobalt from a nickel, cobalt or a mixed nickel/cobalt material in an ammoniacal ammonium carbonate solution together with a reductant. The reductant is preferably selected from hydroxylamine, a mixed cobalt/nickel sulphide, or cobalt sulphide.

10 The nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material in the process will generally be an intermediate product produced in a nickel and cobalt recovery process. Whereas the process of the invention has been described with reference to the recovery of nickel and/or cobalt from a nickel, cobalt or a mixed nickel/cobalt material, the process is particularly applicable to the recovery of nickel and cobalt from a mixed nickel/cobalt hydroxide material, but may vary,
15 depending on the availability of the starting material.

In one embodiment, the present invention resides in a process for the recovery of nickel and/or cobalt from a mixed nickel/cobalt material including the steps of:

- 20 a) providing a mixed nickel, cobalt, or nickel/cobalt material; and
b) contacting the nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material with an ammoniacal ammonium carbonate solution and a reductant in a nickel and/or cobalt leach step.

25 The nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material is preferably selected from a nickel, cobalt or a mixed nickel/cobalt hydroxide, carbonate, basic carbonate or basic sulphate material. Most preferably, the mixed nickel/cobalt material is a mixed nickel/cobalt hydroxide material.

30 This preferred embodiment generally consists of contacting the hydroxide material with an ammoniacal ammonium carbonate solution and a reductant. The reaction mixture is preferably agitated and heated to a temperature of between 30 to 90°C and takes place at atmospheric pressure or

at elevated pressure. Preferably after an initial anaerobic period of at least 10 minutes, air or an oxygen containing gas is injected into the mixture.

5 The mixture is agitated for a residence time of between 30 minutes and twelve hours, preferably from about 1 hour to 6 hours. The air or oxygen containing gas may be injected after an anaerobic agitation period of from 10 minutes to 4 hours.

10 Following agitation, the residue (containing undissolved nickel, cobalt, magnesium and manganese hydroxides) is separated from the nickel/cobalt ammine solution (the product solution).

15 The feed ammoniacal ammonium carbonate solution preferably comprises from about 8 to 16% by wt ammonia and about 4 to 12% by wt carbon dioxide. This leach solution may also include low levels of dissolved nickel and cobalt, for example, 0.5 to 1.5 % by weight nickel and 0.02 to 0.2 % by weight cobalt. Preferably, the feed ammoniacal ammonium carbonate leach solution used is the process liquor of a nickel and cobalt solution produced by a Caron process plant, or modified Caron type process plant, where a reduced
20 nickel laterite ore is leached in an ammoniacal ammonium carbonate solution. If such an ammoniacal ammonium carbonate solution is used, the ammoniacal ammonium carbonate leach solution will contain some nickel and/or cobalt in solution.

25 The preferred reductant is a mixed cobalt/nickel sulphide. As an alternative embodiment of the invention, the mixed cobalt/nickel sulphide is produced as part of the reaction process. In this embodiment, a nickel/cobalt containing ammoniacal ammonium carbonate solution is treated with ammonium hydrosulphide or sodium hydrosulphide to produce a solid
30 precipitate of mixed cobalt/nickel sulphide. The nickel/cobalt containing ammoniacal ammonium carbonate solution may be the process liquor from a Caron type process (that is the process liquor from leaching a reduced laterite ore with an ammoniacal ammonium carbonate solution) or a portion of any

nickel/cobalt containing process liquor, for example, the overflow from a tailings wash thickener which will contain liquor and cobalt.

5 The precipitated mixed cobalt/nickel sulphide is then used as the reductant together with the feed ammoniacal ammonium carbonate leach solution to leach the nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material in accordance with the process of the present invention.

10 Alternatively, cobalt sulphide may be produced rather than a mixed cobalt/nickel sulphide, depending on the nickel and cobalt concentrations in the nickel/cobalt containing ammoniacal ammonium carbonate solution. The nickel and/or cobalt in the cobalt/nickel sulphide (or cobalt sulphide) may also be leached together with the nickel and cobalt present in the material during the leaching step.

15

The process may include further leach steps to improve the recovery of the nickel and cobalt, wherein at least one leach step is conducted with a combination of an ammoniacal ammonium carbonate solution and a reductant.

20 Accordingly, in a further embodiment, the present invention resides in a process for the recovery of nickel and/or cobalt from a nickel, cobalt or a mixed nickel/cobalt material including the steps of:

- a) providing a nickel, cobalt or a mixed nickel/cobalt material;
- b) contacting the nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material with a
25 feed ammoniacal ammonium carbonate solution in a primary leach step;
- c) separating the residue of the primary leach step from the product solution; and
- d) contacting the residue with fresh ammoniacal ammonium carbonate solution and a reductant in a secondary leach step.

30

The nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material is preferably selected from a nickel, cobalt or a mixed nickel/cobalt hydroxide, carbonate, basic carbonate or basic sulphate material. Most preferably, the mixed nickel/cobalt material is a mixed nickel/cobalt hydroxide material.

The residue of the primary leach step will contain some nickel and cobalt. In order to achieve an improvement in the nickel and/or cobalt recovery in this two stage leach process, the residue from the primary leach step is re-leached in a secondary leach step, this time with the addition of a reductant to the leach slurry. The residue of the secondary leach step is then separated from the secondary product solution. The dissolved nickel and cobalt may be recovered from the secondary product solution at this stage, or preferably the secondary product solution is returned and combined with the feed ammoniacal ammonium carbonate solution for the primary leach step. The enriched product solution following this secondary leach step is then sent for processing to separate and recover the nickel and cobalt. The residue may be returned to the ore roasting and leaching stage of the plant, or discarded.

Alternatively, in yet a further embodiment, the residue may be subjected to a post reductive third leach step whereby the residue from the secondary leach step is subjected to prolonged contact with a strong ammoniacal ammonium carbonate solution. Preferably the ammoniacal ammonium carbonate solution contains 8 to 16 wt% ammonia, 4 to 12 wt% carbon dioxide, 0 to 1.0 wt% nickel, and 0 to 0.1 wt% cobalt.

It has been found that better recovery of nickel and cobalt can be achieved by subjecting the residue of the secondary (or reductive) leach step to prolonged contact with a strong ammoniacal ammonium carbonate solution.

The preferred steps in the two (or alternatively three) stage leach process are as follows:

1. Contacting the nickel, cobalt, or mixed nickel/cobalt hydroxide, carbonate, basic carbonate, or basic sulphate material with a feed ammoniacal ammonium carbonate solution in a primary leach step. The feed ammoniacal ammonium carbonate solution may contain nickel and cobalt from previous leaching operations for example, the product liquor of a Caron process in the leaching of laterite ores. The feed ammoniacal ammonium carbonate solution preferably includes 8 to 16 wt% ammonia, 4 to 12 wt% carbon dioxide, 0.5 to

1.5 wt% nickel and 0.02 to 0.2 wt% cobalt. The mixture is then agitated preferably for a period of from 30 minutes to 12 hours and treated at a temperature of about 30° to 90°C at atmospheric pressure or elevated pressure. Air or an oxygen containing gas may be injected during this primary leach step;

5

2. Separating the residue (containing undissolved nickel, cobalt, magnesium and manganese oxides and/or hydroxides) from the nickel/cobalt ammine product solution;

10

3. Contacting the residue from the primary leach step with fresh ammoniacal ammonium carbonate solution and a reductant in a secondary or reductive leach step. The fresh ammoniacal ammonium carbonate solution may advantageously contain relatively low concentrations of dissolved nickel and cobalt, and a relatively high concentration of free ammonia. Ammoniacal ammonium carbonate leach solution that has not been used in the leaching of laterite ore may be used in this step, so there is generally less nickel and cobalt present in this fresh ammoniacal ammonium carbonate solution than in the primary leach step. It has been found that this is beneficial to more efficient leaching of nickel and cobalt. The fresh ammoniacal ammonium carbonate solution preferably contains 8 to 16% by weight ammonia and 4 to 12% by weight carbon dioxide with only trace amounts of nickel and cobalt.

15

20

25

4. The mixture is then agitated and if a sulphide reductant is being used, after an initial anaerobic period of at least 10 minutes and up to 4 hours, the mixture is then agitated with air or an oxygen containing gas injection. The total agitation period being for a similar length of time and under similar conditions as in the primary leach step; and

30

5. Separating the residue from the secondary leach from the resultant product solution and then returning the product solution to the primary leach stage by mixing the product solution with the feed ammoniacal ammonium carbonate leach solution. The residue from the secondary leach step is optionally subjected to prolonged contact with strong ammoniacal ammonium carbonate liquor to further enhance the recovery of nickel and

cobalt. The residue following this prolonged contact with the strong ammoniacal ammonium carbonate solution is separated and discarded while the enriched product solution is sent for further processing to separate the cobalt and the nickel.

5

It is possible, depending on the degree of "ageing" and composition of the nickel, cobalt or nickel/cobalt feed material, that the residue from the secondary leach stage will be small in mass and have little or no nickel and cobalt content and will not require a third leach stage. In this case the preferred
10 leach process would have two leach stages, the second stage in the presence of the reductant.

A preferred embodiment of the process of the invention regardless of the number of leach steps, is the use of a mixed cobalt/nickel sulphide or cobalt
15 sulphide as the reductant. Most preferably, a mixed cobalt/nickel sulphide is used as the reductant. A mixed cobalt/nickel sulphide has the advantage that it can be produced simply from nickel/cobalt containing ammoniacal ammonium carbonate solutions by the addition of ammonium hydrosulphide or sodium hydrosulphide. The composition of cobalt sulphide or a mixed cobalt/nickel
20 sulphide depends on the nickel and/or cobalt concentrations in the nickel/cobalt containing ammoniacal ammonium carbonate leach solutions and the temperature, method and addition ratio of the sulphiding agent.

The nickel/cobalt containing ammoniacal ammonium carbonate solution
25 may be a portion of the feed ammoniacal ammonium carbonate solution and may be the process liquor of a Caron type process. As an alternative, a portion of the selected nickel/cobalt containing process liquor, such as the product solution from the leaching process, or the overflow from a tailings wash thickener, may be used for the preparation of the mixed cobalt/nickel sulphide
30 reductant in this manner.

Mixed cobalt/nickel sulphide is also significantly cheaper than hydroxylamine to use as a reductant and minimises the introduction of additional chemicals to the leach process.

Typically, the process of the present invention is useful in the nickel and cobalt recovery process where it is necessary to recover nickel and cobalt from reduced laterite ore by leaching in ammoniacal ammonium carbonate solution, such as in the Caron process or a modified Caron process. It is contemplated that the process of the present invention may be integrated into such a process, where the metal values from a nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt intermediate products are to be recovered into the process.

The process of the present invention is also useful in the nickel and cobalt recovery process where it is necessary to recover nickel and cobalt from laterite ore using an acid leach process. It is contemplated that the process of the present invention may be integrated into such a process, where nickel and cobalt are recovered from the acid leach product liquor as a mixed nickel/cobalt hydroxide product and redissolved in ammoniacal ammonium carbonate solutions. In such a process, the improved recovery of metal values using the present invention will minimize the recycling of nickel and cobalt to the ore treatment section, reducing processing cost and improving operational efficiencies.

The process of the present invention, which preferably includes either a primary, secondary or tertiary stage reductive leach to dissolve a nickel, cobalt, or mixed nickel/cobalt hydroxide, carbonate, basic carbonate, or basic sulphate precipitate in ammoniacal ammonium carbonate solutions, using hydroxylamine or a mixed cobalt/nickel sulphide as the reductant, has several advantages over the conventional oxidative leach process for the recovery of nickel and cobalt.

A particular advantage is that the recovery into solution of nickel and cobalt is significantly higher using the reductive leach process. This is particularly important where the nickel and/or cobalt containing material is to be processed in a location remote from the original ore processing step, where the leach residue containing unrecovered nickel and cobalt therefore can not be reprocessed with the ore feed. It is also useful where the nickel and/or cobalt containing material is to be processed in situ, as the reductive leach minimises

the quantity of residue which may be recycled to ore processing, hence minimising process inefficiencies and costs.

5 A further advantage is that the mixed cobalt/nickel sulphide used as the reductant is particularly easy to produce in the process, and is amenable to reabsorption into the process, as it contains the two metals which are to be recovered. This is particularly useful where the process receiving the mixed hydroxide is the Caron ammoniacal ammonium carbonate process, where a mixed cobalt/nickel sulphide is easily produced, typically by the addition of
10 ammonium hydrosulphide or sodium hydrosulphide to any of the process streams containing nickel and cobalt.

A further advantage is that the dissolution process eliminates the impurities such as manganese, magnesium, and iron that may be present in the
15 nickel and/or cobalt containing intermediate, as they are eliminated from the enriched product liquor solution.

A further advantage, which is particularly useful in the Caron process, is that the production of the mixed cobalt/nickel sulphide reductant by treatment of
20 a process stream from the ammoniacal ammonium carbonate leach circuit with ammonium hydrosulphide, has the effect of depleting the cobalt content of the process stream, which improves the leaching of cobalt in the ore leach stage, and increases the overall cobalt recovery of the process.

25 A further advantage, which is particularly useful in the Caron process, is that the physical properties of the residue produced from a reductive leach are better than those of the residue produced from a non reductive leach, in that the reductive leach residue has improved settling and filtration characteristics, which allows more efficient and economic separation of the residue from the
30 leach product solution.

The invention will now be described with reference to the accompanying drawings and Examples. The drawings and Examples are illustrative of

preferred embodiments of the invention, and the scope of the invention is not to be considered limited thereto.

Detailed Description of the attached drawings

5 A nickel and cobalt recovery process integrating the process of the present invention is described by reference to Figure 1, which is a flowsheet of the single stage leach and Figure 2 which is a flowsheet describing the two and three stage leach. Both flowsheets describe the use of a mixed cobalt/nickel sulphide as a reductant in the leaching process.

10

 The process described in Figure 1 illustrates the application of the single stage reductive leach to the Caron process. Operations 1 to 4 indicate an abbreviated form of the Caron process. Laterite nickel ore (1) is reduced and then leached by an ammoniacal ammonium carbonate leach solution (2) in the
15 aeration leach plant to produce an ore tailings (3) and a process liquor (4). The ammoniacal ammonium carbonate solution may be the process liquor from a Caron type process and as such contains some nickel and cobalt. The process liquor (4) is the feed ammoniacal ammonium carbonate leach solution of the process of the present invention. The feed ammoniacal ammonium
20 carbonate leach solution contains typically 8 -16% ammonia, 4 - 12% carbon dioxide, 0.5-1.5% nickel and 0.02-0.2% cobalt.

 A portion of the ammoniacal ammonium carbonate leach solution containing some nickel and cobalt, is treated with ammonium hydrosulphide
25 (31) (or sodium hydrosulphide) to produce a solid precipitate of mixed cobalt/nickel sulphide (5). This is transferred as a mixed cobalt/nickel sulphide reductant slurry (5a) and added, together with mixed nickel/cobalt hydroxide feed (7), and the feed ammoniacal ammonium carbonate leach solution, (being the process liquor (4)). Optionally a nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt
30 carbonate, basic carbonate or basic sulphate material could be used instead of the mixed nickel cobalt hydroxide. The mixture is agitated, for a residence time of between thirty minutes and twelve hours at a temperature of about 30°C to 90°C at atmospheric or elevated pressure. Optionally, air or an oxygen containing gas is injected into the mixture after a period of at least 10 minutes

anaerobic agitation. Preferably, between about 30 minutes and 4 hours anaerobic agitation occurs.

5 The nickel and cobalt from both the mixed hydroxide and the added mixed sulphide reductant are leached into the product solution, together with some minor impurities in the form of manganese, magnesium and iron from the mixed hydroxide. The enriched product liquor (25) is separated from the residue (8) and added to the remaining process liquor which proceeds for further processing (9) to separate the nickel and cobalt and extract them separately
10 from solution.

The enriched product liquor may have a nickel content of between 1 gram per litre and 30 gram per litre, depending on the nature of the downstream processing required.

15

The leach residue (8) is rejected or recycled to the ore treatment section where it is possible to do so.

20 The process described in Figure 2 illustrates the application of the two or three stage reductive leach to the Caron process. In this process the major part of the nickel and cobalt present in the mixed nickel/cobalt hydroxide (or alternatively, nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt carbonate, basic carbonate or basic sulphate material) is dissolved in a primary leach stage, leaving a smaller quantity of material for the secondary leach stage, which then requires a smaller
25 quantity of the mixed sulphide reductant while still allowing a higher ratio of reductant to the residue metals to be dissolved. The fresh ammoniacal ammonium carbonate solution used in the second stage leach also contains relatively low concentrations of nickel and cobalt, further improving the dissolution process for the metals.

30

Laterite nickel ore (10) is reduced and then leached by an ammoniacal ammonium carbonate solution (11) in the aeration leach plant to produce an ore tailings for disposal (36) and a process liquor solution (13). The ammoniacal ammonium carbonate solution (11) may be the product liquor from a Caron type

process and as such contains some nickel and cobalt. The process liquor (13) is the feed ammoniacal ammonium carbonate solution of the process of the present invention. The feed ammoniacal ammonium carbonate solution contains typically 8-16% ammonia, 4-12% carbon dioxide, 0-1.5 % Nickel and
5 0-0.2 % cobalt, preferably 0-1.0% nickel and 0.01% cobalt.

The mixed nickel/cobalt hydroxide feed (17), is added to a mixture of the process liquor (13) and the secondary leach product liquor (22) (when available) and agitated together in the primary leach stage(16) for a residence time of
10 between thirty minutes and twelve hours to obtain maximum dissolution of the nickel and cobalt values. Air or an oxygen containing gas may be injected during the primary leach stage.

The residue from the primary leach stage (19) is separated from the
15 enriched product liquor (18) and passes to the secondary leach stage (20).

A portion of the process liquor solution (13), being a nickel/cobalt containing ammonia ammonium carbonate solution, is treated with ammonium hydrosulphide (or sodium hydrosulphide) (14) to produce a solid precipitate of
20 mixed cobalt/nickel sulphide (15). Alternatively, the nickel/cobalt containing ammonia ammonium carbonate solution may be a portion of any selected cobalt/nickel containing process liquor such as the nickel/cobalt product liquor for separation (24), or overflow from a tailings wash thickener. This is transferred as a mixed nickel/cobalt sulphide reductant (15a) to the secondary
25 leach stage where it is mixed with the primary leach residue (19) and fresh ammoniacal ammonium carbonate solution (11a). This fresh ammoniacal ammonium carbonate leach solution contains only trace values of nickel and cobalt, as it generally has not been used in the Caron type ore leaching step, which assists, together with the presence of the reductant, to obtain maximum
30 dissolution of both nickel and cobalt. The secondary leaching stage comprises an initial anaerobic phase, of at least 10 minutes, and optionally followed by aeration of the mixture with air or an oxygen containing gas, with a total residence time of thirty minutes to twelve hours. The remaining nickel and cobalt values are efficiently extracted in the secondary leach into the secondary

leach product solution (22), which is separated from the secondary leach residue (21) and returned to the primary leach.

5 The enriched product liquor (18) from the primary leach and the enriched product solution (22) from the secondary leach, are added to the remaining product liquor (13) which proceeds for further processing (24) to separate the nickel and cobalt and extract them separately from solution.

10 The enriched product liquor may have a nickel content of between 1 gram per litre and 30 gram per litre, depending on the nature of the downstream processing required.

15 The secondary leach residue is either returned to the roasting and leaching stage of the plant, rejected or forwarded to the third leach stage as required. In the third leach stage, the residue is subjected to prolonged contact with a strong ammoniacal ammonium carbonate leach solution (30) to recover further nickel and cobalt in a product liquor. The resultant solution is separated and proceeds for further processing (24) to recover the nickel and cobalt. The residue will generally be sent for disposal (34).

20

Examples

The following examples demonstrate the effectiveness of the invention.

Example 1

25

Tests have been conducted with hydroxylamine sulphate which is commonly used as a reductant, to illustrate the concept of reductive leaching in ammoniacal solutions.

30

Table 1 shows the dissolution from a commercially produced mixed nickel/cobalt hydroxide, in an ammoniacal ammonium carbonate solution, with and without hydroxylamine sulphate addition.

Table 1. Effect of Hydroxylamine Addition on Hydroxide Leaching

	Feed Hydroxide	Mixed Leach Residue	Hydroxylamine Leach Residue	Control Residue with no reductant
Solids Composition				
% Ni	37.2		2.2	10.3
% Co	3.8		0.46	2.9
% Mn	6.8		35.5	35.5
Ni dissolution (%)			99	96
Co dissolution (%)			98	90

Lixivant composition : 93 g/L NH_3 , 68 g/L CO_2

Leach temperature : 30°C

5 Leach time : 45 minutes

Solids : equivalent to 10 g dry hydroxide (4 g (Ni + Co) /500 mL lixivant

Hydroxylamine dosage : 4.50g of $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ /test

Table 2 shows the dissolution from a mixed nickel cobalt hydroxide leach residue, after two prior stages of leaching in ammoniacal ammonium carbonate liquors.

5 **Table 2. Effect of Hydroxylamine addition on Release of Hydroxide Leach Residue**

	Feed	After two initial leaches	After reductive releach	After control releach with no reductant
Lixiviant		Caron product liquor, followed by ore leach solution	Caron Ore leach solution	Caron Ore leach solution
Leach Time (min)			180	180
Leach Temp (°C)			90	90
Solids Composition				
% Ni	45.4	7.32	3.74	5.38
% Co	1.62	0.97	0.54	0.77
% Mn	3.14	12.9	13.0	13.7
% Mg	3.00	13.9	13.9	14.1
Incremental Dissolution				
Ni (%)		95.6	50.9	35.4
Co (%)		82.4	46.0	27.8
Mn (%)		6.7	0.3	0.1
Cumulative Dissolution				
Ni (%)		95.6	97.8	97.2
Co (%)		82.4	90.5	87.3
Mn (%)		6.7	7.0	6.8

Lixiviant composition : 155 g/L NH_3 , 105 g/L CO_2

Leach time : 180 minutes

10 Solids : 10% w/w (122 g residue (dry basis)/test

Hydroxylamine dosage : 56.2g of $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ /test

Table 1 demonstrates that the addition of hydroxylamine improved the nickel and cobalt dissolution from the mixed hydroxide. Table 2 demonstrates the applicability of the reductant addition to re-leaching of mixed hydroxide leach residues. This offers an alternative to reprocessing of leach residues via the normal ore processing route.

Results from leaching testwork without reductant on the commercial sample indicated that the dissolution of cobalt from the mixed hydroxide declined with age of the hydroxide, in agreement with leachability tests on other hydroxides (known as the ageing effect). Addition of reductant (hydroxylamine sulphate) to the leach test overcame the ageing effect.

Example 2

In the following example, a mixed cobalt nickel sulphide was produced by treating a typical 'Caron' process product liquor with ammonium hydrosulphide for the leaching of either mixed nickel/cobalt hydroxide in a single stage leach, or the residue from a previous ammoniacal ammonium carbonate leach of mixed hydroxide precipitate (MHP) in the two stage leach.

Three cases have been tested:

- 1) a single stage leach in product liquor with sulphide as a reductant,
- 2) primary leach in Product Liquor (without sulphide as a reductant, and no aeration), followed by a secondary leach of the first stage residue with the mixed sulphide as a reductant, or
- 3) a tertiary leach/prolonged contact in strong ammoniacal ammonium carbonate solution.

In either the single stage leach with sulphide (case 1), or the two stage leach with sulphide (case 2), the sulphide leach consisted of a 30 minute anaerobic leach, followed by an aerobic leach (the latter achieved by oxygen sparging at 0.25 v/v oxygen at atmospheric pressure for 120 minutes, or pressurising with oxygen to 500 kPag for 30 minutes in a laboratory autoclave).

The initial mixed hydroxide was from the commercial supply, and 6 – 8 months old at the time of testing.

Results are shown in Tables 3 and 4.

5 **Table 3. Single Stage Leaching of Mixed hydroxide Precipitate(MHP) with Mixed Sulphide reductant**

Pressure		Oxygen (atmospheric)		500 kPag Oxygen	
Test		No reductant	Reductant	No reductant	Reductant
Mixed sulphide (%w/w) (see note a. below)		0	0.12	0	0.12
Mixed hydroxide (%w/w)		2.9	2.9	2.6	2.8
Lixiviant-Caron product liquor/ore leach solution					
Anaerobic Leach (min)		30	30	30	30
Aerobic Leach (min)		120	120	30	30
Leach Temperature (°C)		65	65	80	80
Solids	Initial MHP	Primary Residue	Primary Residue	Primary Residue	Primary Residue
Ni (%)	38.8	8.19	2.49	8.23	2.12
Co (%)	4.10	3.07	1.10	2.73	1.52
Mn (%)	6.91	32.30	32.08	30.27	32.5
Total Dissolution (from MHP and sulphide reductant)					
Ni (%)		95.1	98.6	95.8	98.8
Co (%)		82.9	95.4	87.1	92.6
Dissolution from MHP					
Ni (%)		95.1	98.5	95.8	98.8
Co (%)		82.9	94.1	87.1	90.6

a. Reductant solids composition 17% Ni, 29% Co, 29% S.

Table 4. Second Stage Reductive Leaching of Primary Leach Residue with Mixed Sulphide

Pressure		O ₂ (atmospheric)		500 kPag O ₂	
Test		Control-no reductant	Reductant	Control-no reductant	Reductant
Mixed sulphide (%w/w)		0	0.44	0	0.44
Mixed Hydroxide (%w/w)		2.1	2.0	2.1	2.0
Leachant	Caron Product liquor	Ore leach solution	Ore leach solution	Ore leach solution	Ore leach solution
Anaerobic Leach (min)		30	30	30	30
Aerobic Leach (min)		120	120	30	30
Leach Temperature (°C)		65	65	80	80
Solids	Initial MHP Primary Residue	Secondary Residue	Secondary Residue	Secondary Residue	Secondary Residue
Ni (%)	8.56	7.37	1.92	6.48	1.44
Co (%)	2.70	2.17	1.02	2.29	0.62
Mn (%)	30.34	29.70	31.77	30.82	31.35
Total Dissolution (from mixed hydroxide 1 st stage residue and reductant)					
Ni (%)	95.5	-5.7	80.0	16.3	86.9
Co (%)	86.7	-9.6	85.8	6.3	92.4
Dissolution from Mixed Hydroxide First stage Residue					
Ni (%)		-5.7	72.0	16.3	81.5
Co (%)		-9.6	54.6	6.3	75.7
Cumulative Dissolution from original Mixed hydroxide feed					
Ni (%)		95.5	98.7	98.2	99.2
Co (%)		86.7	94.0	87.5	96.8

5 Original Mixed Hydroxide composition was as shown in Table 3.

The results in Tables 3 and 4 indicate that the dissolution from either mixed hydroxide or primary leach residue was improved by the addition of sulphide. Moreover, it was demonstrated that the high total recoveries from the hydroxide (98 – 99% for Ni and 94% or better for Co) could be obtained by the use of a reductant.

The result in Table 5 shows the effect of the tertiary leach having strong ammoniacal ammonium carbonate liquor to treat the residue from the two stage reductive leach.

Table 5
Cumulative
% Recovery

Solids	Ni	Co
Secondary residue	97.8	95.2
Tertiary residue	99.0	97.6

Example 3

In a further example, the residue from the primary ammoniacal ammonium carbonate pilot plant leach of a mixed nickel cobalt hydroxide intermediate was subjected to a secondary reduction leach test, using cobalt nickel sulphide reductants produced from Caron process ammoniacal ammonium carbonate nickel/cobalt solutions by different techniques.

The secondary leach tests were carried out at 55°C, and consisted of a 30 minutes anaerobic leach following reductant addition, followed by aerobic sparging for 240 minutes.

The mixed hydroxide intermediate analysed Ni 35%, Co 3.67%, and Mn 6.47%. The primary leach residue used in the tests analysed Ni 9.59%, Co 2.49%, and Mn 24.6%.

The results of these tests demonstrate that mixed cobalt nickel sulphide reductants of similar effectiveness, and with a range of cobalt/ nickel ratios can

be produced using ammoniacal ammonium carbonate nickel and cobalt solutions from different points in the Caron process to suit the process economics. These results are indicated in Table 6.

5 **Table 6**

Reductant type	Reductant Analysis				Extraction from Mixed Hydroxide Precipitate	
	Ni %	Co %	S %	Co/Ni	Ni %	Co%
No reductant					92.3	83.3
CoNi Sulphide 1.	12.8	33	31	2.58	98.2	97.7
CoNi Sulphide 2.	7.6	31.5	42	4.14	96	91.8
CoNi Sulphide 3.	7.32	28.5	28.8	3.89	95.2	89.8

Example 4

10 In a further example, a mixed hydroxide precipitate was leached in a continuous pilot plant in a three stage leach, using a cobalt nickel reductant produced from a Caron process solution. The results, indicated in table 7, demonstrate that the reductive leach process is successful in continuous operation

15

Table 7.

Leach Stage	% Extraction from Mixed Hydroxide Precipitate	
	Ni (average)	Co(average)
Primary Leach	93.4	88.4
Secondary Leach	99.4	93.7
Tertiary leach	99.7	94.7

20

Notes to table 7

1. Sulphide reductant analysed Ni 11.3%, Co 24.3%, S 26.6%, Co/Ni 2.15. It was produced at 43°C, at 2.25 mol sulphide per mol Cobalt in feed solution.
2. Average CoNiS reductant dose was 5.6 mol sulphide / mol Cobalt in Primary leach underflow
3. Average feed MHP composition was 46.1% Ni, 1.78% Co, 2.85% Mn, 1.80% Mg, 4.13% S

10

The above description is intended to be illustrative of the preferred embodiments of the present invention. It should be understood by those skilled in the art that many variations or alterations may be made without departing from the spirit of the invention, and such variations or alterations are to be considered a part of the invention described herein.

15

CLAIMS:

1. A process for the recovery of nickel and/or cobalt from an impure nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material including the steps of:
 - 5 a) providing a nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material; and
 - b) contacting the nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material with a feed ammoniacal ammonium carbonate solution and a reductant in a leach step.
- 10 2. A process according to claim 1, wherein the nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material is either a nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt hydroxide, carbonate, basic carbonate or basic sulphate material.
- 15 3. A process according to claim 1 or 2, wherein the nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material is a mixed nickel/cobalt hydroxide material.
- 20 4. A process according to any one of claims 1 to 3, wherein the feed ammoniacal ammonium carbonate solution is a process liquor from a Caron type process.
- 25 5. A process according to any one of the preceding claims, wherein the reductant is selected from hydroxylamine, a mixed cobalt/nickel sulphide or cobalt sulphide.
- 30 6. A process according to claim 5, wherein the reductant is a mixed cobalt/nickel sulphide.
7. A process according to claim 6, wherein the mixed cobalt/nickel sulphide is produced by contacting a cobalt/nickel containing ammoniacal ammonium carbonate solution with ammonium hydrosulphide or sodium hydrosulphide, to precipitate a mixed cobalt/nickel sulphide.
8. A process according to claim 7, wherein the cobalt/nickel containing ammoniacal ammonium carbonate solution is a portion of the

process liquor of a Caron type process used as the feed ammoniacal ammonium carbonate solution, or a portion of any selected cobalt/nickel containing process liquor.

5 9. A process according to claim 6 wherein the mixed cobalt/nickel sulphide is used as the reductant in the leach step.

10 10. A process according to any one of the preceding claims wherein the feed ammoniacal ammonium carbonate solution and the cobalt/nickel containing ammoniacal ammonium carbonate solution contain 8 to 16% by wt ammonia, 4 to 12% by wt carbon dioxide, 0.5 to 1.5% by wt nickel and 0.02 to 0.2% by wt cobalt.

15 11. A process according to any one of the preceding claims wherein the mixture of the nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material, the feed ammoniacal ammonium carbonate solution and reductant is agitated.

20 12. A process according to claim 11 wherein the mixture is agitated for a period of from 30 minutes to 12 hours at a temperature of from 30 to 90°C at atmospheric or elevated pressure.

25 13. A process according to claim 12 wherein air or oxygen containing gas is injected into the mixture after a period of at least 10 minutes anaerobic agitation.

14. A process for the recovery of nickel and/or cobalt from a nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material including the steps of:

- 30 a) providing a nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material;
- b) contacting the nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material with a feed ammoniacal ammonium carbonate solution in a primary leach step to produce a product solution containing the majority of the nickel and cobalt and a residue;
- c) separating the residue from the product solution; and

d) contacting the residue with fresh ammoniacal ammonium carbonate solution and a reductant in a secondary leach step to produce a secondary product solution containing the dissolved nickel and cobalt and a secondary leach residue.

5

15. A process according to claim 14, wherein the nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt material is either a nickel, cobalt or mixed nickel/cobalt hydroxide, carbonate, basic carbonate or basic sulphate material.

10

16. A process according to claim 14 and 15, wherein the material is a mixed nickel/cobalt hydroxide material.

15

17. A process according to claim 14 wherein the feed ammoniacal ammonium carbonate solution is a process liquor from a Caron type process.

18. A process according to claim 14 wherein the secondary product solution is returned and combined with the feed ammoniacal ammonium carbonate solution for the primary leach step.

20

19. A process according to claim 14 including the further step wherein the secondary leach residue is subjected to a third leach step by subjecting the secondary leach residue to prolonged contact with a strong ammoniacal ammonium carbonate solution.

25

20. A process according to claim 19, the strong ammoniacal ammonium carbonate solution contains 8 to 16 wt% ammonia, 4 to 12 wt% carbon dioxide, 0 to 1.0 wt% nickel, and 0 to 0.1 wt% cobalt.

30

21. A process according to any one of claims 14 to 20 wherein the reductant is selected from hydroxylamine, a mixed cobalt/nickel sulphide or cobalt sulphide.

22. A process according to claim 21 wherein the reductant is a mixed cobalt/nickel sulphide.

23. A process according to claim 21 wherein the mixed cobalt/nickel sulphide is produced by contacting a cobalt/nickel containing ammoniacal ammonium carbonate solution with ammonium hydrosulphide or sodium hydrosulphide to precipitate a mixed cobalt/nickel sulphide.

24. A process according to claim 23, wherein the cobalt/nickel containing ammoniacal ammonium carbonate solution is a portion of the process liquor of a Caron type process used as the feed ammoniacal ammonium carbonate solution, or a portion of any selected cobalt/nickel containing process liquor.

25. A process according to any one of claims 14 to 24 wherein the feed ammoniacal ammonium carbonate solution and the cobalt/nickel containing ammoniacal ammonium carbonate solution contains 8 to 16% by wt ammonia, 4 to 12% by wt carbon dioxide, 0.5 to 1.5% by wt nickel and 0.02 to 0.2% by wt cobalt.

26. A process according to claim 14 wherein the fresh ammoniacal ammonium carbonate leach solution for the secondary leach step contains from 8 to 16% by wt ammonia and 4 to 12% by wt carbon dioxide with only trace amounts of nickel and cobalt.

27. A process according to claim 14 wherein the mixture of the fresh ammoniacal ammonium carbonate leach solution, the residue of the primary leach step and the reductant is agitated.

28. A process according to claim 27 wherein the mixture is agitated for a period of from 30 minutes to 12 hours at a temperature of from 30 to 90°C at atmospheric or elevated pressure.

29. A process according to claim 28 wherein air or oxygen containing gas is injected into the mixture after a period of at least 10 minutes anaerobic agitation.

30. A process according to claim 22, wherein the mixed cobalt/nickel sulphide is used as the reductant in the secondary leach step.

5 31. A process according to claim 1, substantially as herein before described with reference to any one of the Examples and Figure 1.

32. A process according to claim 12, substantially as herein before described with reference to any one of the Examples and Figure 2.

10

**LECHADO AMONIACAL REDUCTIVO DE MATERIALES QUE CONTIENEN
NÍQUEL Y COBALTO**

La invención suministra un método mejorado de disolución de materiales
5 de níquel y cobalto en sistemas de lechado amoniacal mediante la adición de
agentes reductores. Más específicamente, se describe un método mejorado de
lechado de materiales de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto en soluciones
de amoníaco-carbonato de amonio con la adición de sulfuro de cobalto, sulfuro
de níquel/cobalto mezclado o hidroxilamina como reductor. Preferiblemente,
10 este proceso se aplica en la recuperación de níquel y cobalto de material
hidróxido de níquel/cobalto mezclado.

Antecedentes de la invención

Los carbonatos de la mezcla impura níquel/cobalto, carbonatos básicos,
15 sulfatos básicos o hidróxidos se obtienen con frecuencia como productos
intermediarios, como etapa en la extracción de níquel y cobalto de sus
minerales. A tales productos intermediarios también se les realiza el lechado
selectivamente si es posible para minimizar las impurezas y las soluciones
resultantes son tratadas con una variedad de procesos de separación para
20 producir níquel y cobalto refinados. El lechado en soluciones amoniacaes es
bien conocido y en la actualidad se emplea comercialmente.

Simmons y otros, describen un proceso de tratamiento de precipitados
de hidróxidos níquel/cobalto, productos del lechado ácido a presión de
25 minerales de laterita en la patente canadiense No. 618826, donde el

precipitado de los hidróxidos mezclados puede ser re-lechado en hidróxido de amonio, carbonato de amonio o sulfato de amonio solos o en combinación.

El proceso desarrollado por el proyecto Cawse Nickel en Australia Occidental se describió en un artículo presentado en Nickel/Cobalt 97, Canadá. Tal artículo describe el proceso de extracción de níquel y cobalto de los minerales de laterita mediante el lechado ácido a presión y describe la redisolución de los hidróxidos de níquel y cobalto producidos como intermediarios sometiéndolos a un lechado con amoníaco, que es descrito como "tecnología probada".

El uso de soluciones amoniacaes para re-lechado de los hidróxidos níquel/cobalto mezclados tiene la ventaja que es selectivo de manera preferencial en la extracción de níquel y cobalto, eliminando impurezas como hierro, manganeso y magnesio. Sin embargo, tiene la desventaja que no extrae todo el níquel ni el cobalto de los hidróxidos, dejando un residuo rico en los dos metales.

Lo anterior no constituye un problema mayor en una planta donde el mineral se procesa completamente hasta los productos finales refinados de níquel y cobalto en una locación, ya que el residuo rico en níquel y cobalto proveniente de la etapa de re-lechado puede reciclarse a la etapa inicial de tratamiento del mineral para recuperar la mayoría de los metales de valor. Un ejemplo de lo anterior puede verse en una operación comercial en Australia, donde un residuo con alto contenido de níquel y cobalto producto de una lechada ineficiente de una mezcla de hidróxido níquel/cobalto en una solución

de amoníaco-carbonato de amonio, se recicló hasta la etapa primaria de lechado del mineral alcanzándose una eficiencia de recuperación aceptable de metal.

5 Sin embargo los hidróxidos, carbonatos, carbonatos básicos o sulfatos básicos impuros de la mezcla níquel/cobalto pueden llevarse a intermediarios concentrados para procesar en otro sitio, sin instalaciones para reciclar el residuo. La mezcla de hidróxido níquel/cobalto exhibe igualmente una
10 tendencia a "envejecer" posteriormente a su precipitación inicial durante los procesos de almacenamiento y transporte debido a procesos asociados con oxidación o recristalización, que incrementan la dificultad de disolución e incrementando la cantidad de níquel y cobalto remanente en el residuo de la lechada. La disolución incompleta de níquel y cobalto en la disolución amoniacal en estas situaciones requiere entonces de una etapa de tratamiento
15 costosa, o resultaría en pérdida de producto valioso.

El uso de reductores para incrementar la recuperación de metal en sistemas de lechado amoniacal se reporta en la literatura y se han propuesto varios esquemas para recuperar metales de valor (principalmente níquel,
20 cobalto y cobre) de nódulos oceánicos de óxido de manganeso.

Steemson en un artículo en el Alta Nickel/Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum (1999) en Perth, describió la aplicación del lechado reductivo, mediante el uso de dióxido de azufre, para la recuperación de
25 cobalto de un hidróxido mezclado en medio de amoníaco/sulfato de amonio, como parte del proyecto Ramu. Nuevamente, en este proceso cualquier

residuo que no haya sido lechado puede ser reciclado en la etapa de lechado del mineral para la recuperación de níquel y cobalto.

Los procesos de la técnica anterior no suministran una recuperación
5 completa y económica del níquel y el cobalto de materiales hidróxido, carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto.

Adicionalmente, los inventores han identificado dos mecanismos
10 diferentes de envejecimiento que operan cuando particularmente, los hidróxidos de mezcla cruda níquel/cobalto son almacenados por largos períodos. El primer proceso de envejecimiento es el oxidativo en primer lugar afecta la redisolución del cobalto y es superado en gran medida por el uso de un reductor en el licor de lechado amoniacal. El segundo mecanismo de
15 "envejecimiento" afecta al níquel y parece estar asociado con la co-precipitación y/o procesos de recristalización dentro del sólido.

Un mejoramiento sobre la técnica anterior debe alcanzar una disolución más completa y por tanto la recuperación de níquel y cobalto de materiales de
20 hidróxido, carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel, cobalto o níquel/cobalto durante el proceso de lechado en una solución amoniaco-carbonato de amonio, que supere cualquier efecto de envejecimiento en el material, mientras que se minimiza el re-lechado de impurezas y los costos de reactivos. Esta es una característica deseada de la presente invención,
25 proporcionar un proceso que logre mejoramientos en la recuperación de níquel

y/o cobalto de materiales de hidróxido, carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto.

La discusión sobre los antecedentes de la invención se incluye aquí para explicar el contexto de la invención. No debe tomarse como un reconocimiento que cualquiera de los materiales a los que se hace referencia fue publicado, conocido o parte del conocimiento común general en Australia a la fecha de prioridad de cualquiera de las reivindicaciones.

A través de la descripción y reivindicaciones de la especificación, la palabra "comprende" y las variaciones de la palabra tales como "que comprende" y "comprende", no pretende excluir otros aditivos, componentes, órdenes o etapas.

Descripción detallada de la invención.

La presente invención consiste en un método de lechado de níquel y cobalto a partir de materiales con níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto en una solución amoniacal de carbonato de amonio junto con un agente reductor. Dicho agente reductor se selecciona preferiblemente de hidroxilamina, una mezcla de sulfuros de cobalto/níquel o sulfuro de cobalto.

El material de níquel, cobalto o de mezcla níquel/cobalto en el proceso, será generalmente un producto intermediario, producido en un proceso de recuperación de níquel y cobalto. Ya que el proceso de la invención se ha descrito con respecto a la recuperación de níquel y/o cobalto de materiales de níquel, cobalto o de mezcla níquel/cobalto, el proceso es particularmente

aplicable a la recuperación de níquel y cobalto de un material mezclado de hidróxidos de níquel/cobalto, pero puede variar dependiendo de la disponibilidad del material de partida.

5 En una modalidad, la presente invención consiste en un proceso para la recuperación de níquel y/o cobalto de una material de mezcla níquel/cobalto que incluye las etapas de:

- a) suministro de material de mezcla níquel, cobalto o níquel/cobalto; y
- 10 b) contacto del material de níquel, cobalto o la mezcla níquel/cobalto con una solución amoniacal de carbonato de amonio y un agente reductor en una etapa de lechado de níquel y/o cobalto.

El material de níquel cobalto o mezcla níquel/cobalto, se selecciona
15 preferiblemente de materiales de hidróxido, carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel cobalto o mezcla níquel/cobalto. Con mayor preferencia, el material de mezcla níquel/cobalto es un material de hidróxidos mezclados de níquel/cobalto.

20 Esta modalidad preferida generalmente consiste en el contacto del material hidróxido con una solución amoniacal de carbonato de amonio y un agente reductor. La mezcla de reducción preferiblemente se agita y calienta hasta una temperatura entre 30 y 90°C y se lleva a cabo a presión atmosférica o a presión elevada. Preferiblemente después de un periodo anaeróbico inicial
25 de al menos 10 minutos, se inyecta aire o un gas que contiene oxígeno, dentro de la mezcla.

La mezcla se agita por un tiempo de residencia de entre 30 minutos y doce horas, preferiblemente entre 1 y 6 horas. El aire o gas que contiene oxígeno puede ser inyectado después de un período de agitación anaeróbica o entre 10 minutos y 4 horas.

5

Enseguida de la agitación, el residuo (que contiene hidróxidos no disueltos de níquel, cobalto, magnesio y manganeso) se separa de la solución amina de níquel/cobalto (solución del producto).

10

La solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio comprende de preferencia desde aproximadamente el 8% al 16% en peso de amoníaco y aproximadamente 4 al 12% en peso de dióxido de carbono. Esta solución de lechado también puede incluir bajos niveles de níquel y cobalto disueltos, por ejemplo del 0.5 al 1.5% en peso de níquel y entre el 0.02 y el 15 0.2% en peso de cobalto. Preferiblemente, la solución de lechado de alimentación amoniacal de carbonato de amonio usada es el líquido de proceso de una solución de níquel y cobalto producida por una planta de proceso Caron, o planta de proceso tipo Caron modificada, donde un mineral de laterita de níquel reducido es filtrada en una solución amoniacal de carbonato de 20 amonio. Si tal solución amoniacal de carbonato de amonio es empleada, la solución de lechado amoniacal de carbonato de amonio contendrá algo de níquel y/o cobalto en solución.

El agente reductor preferido es una mezcla de sulfuros cobalto/níquel.

25

Como una modalidad alternativa de la invención, la mezcla de sulfuros cobalto/níquel se produce como parte del proceso de reacción. En esta

modalidad, un níquel/cobalto que contiene solución amoniacal de carbonato de amonio se trata con hidrosulfuro de amonio o hidrosulfuro de sodio para producir un precipitado sólido de mezcla de sulfuros cobalto/níquel. El níquel/cobalto que contiene solución amoniacal de carbonato de amonio puede ser el líquido del proceso de un proceso tipo Caron (esto es, el líquido de proceso del lechado de un mineral reducido de laterita con una solución amoniacal de carbonato de amonio) o una porción de cualquier licor de proceso que contenga níquel/cobalto, por ejemplo, el reboso de los residuos en un espesador de lavado que contiene licor y cobalto.

10

El precipitado de la mezcla de sulfuro cobalto/níquel se usa posteriormente como el agente reductor junto con una solución de lechado de alimentación amoniacal de carbonato de amonio para filtrar el material de níquel, cobalto o la mezcla níquel/cobalto de acuerdo con el proceso de la presente invención.

15

Alternativamente, el sulfuro de cobalto puede producirse mejor que una mezcla de sulfuro níquel/cobalto, dependiendo de las concentraciones de níquel y cobalto presentes en la solución amoniacal de carbonato de amonio que contiene níquel/cobalto. El níquel y/o cobalto en el sulfuro cobalto/níquel (o sulfuro de cobalto) puede también ser lechado junto con el níquel y cobalto presente en el material durante la etapa de lechado.

20

El proceso puede incluir etapas de lechado adicionales para mejorar la recuperación de níquel y cobalto, donde al menos una de las etapas de

25

lechado se lleva a cabo por combinación de una solución amoniacal de carbonato de amonio y un agente reductor.

En consecuencia, en una modalidad adicional, la presente invención
5 consiste en un proceso para la recuperación de níquel y/o cobalto de un material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto que incluye las etapas de:

- a) suministro de material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto;
- b) Contacto del material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto con una solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio en una
10 primera etapa de lechado;
- c) Separación del residuo de la primera etapa de lechado de la solución de producto; y
- d) Contacto del residuo con solución fresca amoniacal de carbonato de amonio y un agente reductor en una segunda etapa de lechado.

15

El material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto se selecciona preferiblemente de materiales de hidróxido, carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto. Preferiblemente, el
● material mezclado níquel/cobalto es un material de hidróxidos de níquel/cobalto
20 mezclados.

20

El residuo de la primera etapa de lechado contiene algo de níquel y cobalto. Con el fin de lograr un mejoramiento en la recuperación de níquel y/o cobalto en este proceso de lechado en dos etapas, el residuo de la primera
25 etapa es re-lechado en una etapa segunda de lechado, esta vez con la adición de un agente reductor al lodo de lechado. El residuo de la segunda etapa de

lechado posteriormente se separa de la solución de producto secundario. El níquel y cobalto disueltos pueden ser recuperados de la solución de producto secundario en esta etapa, o preferiblemente la solución de producto secundario es devuelta y combinada con la solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio para la primera etapa de lechado. La solución de producto enriquecido que sigue a esta etapa de lechado secundario se envía luego a proceso para separar y recuperar el níquel y el cobalto. El residuo puede retornarse al calcinado de mineral y etapa de lechado de la planta, o descartado.

10

Alternativamente, en una modalidad adicional, el residuo puede someterse a una tercera etapa de lechado post reductiva de tal modo que el residuo de la etapa secundaria de lechado es sometido a contacto prolongado con una solución fuerte de amoniacal de carbonato de amonio. Preferiblemente la solución amoniacal de carbonato de amonio contiene 8 a 16% en peso de amoníaco, 4 a 12% en peso de dióxido de carbono, 0 a 1.0% en peso de níquel y 0 a 0.1% en peso de cobalto.

15

Se ha encontrado que puede lograrse una mejor recuperación de níquel y cobalto sometiendo el residuo de la etapa secundaria (o reductiva) de lechado a contacto prolongado con una solución fuerte amoniacal de carbonato de amonio. La etapa preferida en las dos (o alternativamente tres) etapas de proceso de lechado son como sigue:

20

1. contacto de material de hidróxido, carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto con una solución de

25

alimentación amoniacal de carbonato de amonio en una primera etapa de lechado. La solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio puede contener níquel y cobalto de operaciones previas de lechado, por ejemplo el producto líquido de un proceso Caron en el lechado de mineral de laterita. La solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio incluye preferiblemente 8 a 16% en peso de amoníaco, 4 a 12% en peso de dióxido de carbono, 0.5 a 1.5% en peso de níquel y 0.02 a 0.2% en peso de cobalto. La mezcla es luego agitada preferiblemente por un período de 30 minutos a 12 horas y tratada a una temperatura de cerca de 30 a 90°C a presión atmosférica o presión elevada. Puede inyectarse aire o un gas que contenga oxígeno durante esta etapa primaria de lechado;

2. separación del residuo (que contiene óxidos y/o hidróxidos de níquel, cobalto, magnesio y manganeso insolubles) de la solución de producto amina de níquel/cobalto;

3. contacto del residuo de la primera etapa de lechado con solución fresca amoniacal de carbonato de amonio y un reductor en una etapa secundaria o reductiva de lechado. La solución fresca amoniacal de carbonato de amonio puede contener de manera ventajosa relativamente bajas concentraciones de níquel y cobalto disueltos, y una concentración relativamente alta de amoníaco libre. La solución de lechado amoniacal de carbonato de amonio que no ha sido usada en el lechado de mineral de laterita puede ser usada en esta etapa, por lo tanto hay generalmente menos níquel y cobalto presente en esta

solución fresca amoniacal de carbonato de amonio que en la primera etapa de lechado. Se ha encontrado que esto beneficia un lechado más eficiente de níquel y cobalto. La solución fresca amoniacal de carbonato de amonio preferiblemente contiene 8 a 16% en peso de amoniaco y 4 a 12% en peso de dióxido de carbono con sólo cantidades traza de níquel y cobalto.

4. la mezcla es posteriormente agitada y si se usa un reductor tipo sulfuro, después de un período anaeróbico inicial de al menos 10 minutos a 4 horas, luego la mezcla es agitada con una inyección de aire o de gas que contenga oxígeno. El período total de agitación debe ser de un lapso de tiempo similar y bajo condiciones análogas a las de la primera etapa de lechado; y
5. separación del residuo del segundo lechado de la solución de producto resultante y luego retorno de la solución de producto a la primera etapa de lechado mediante el mezclado de la solución de producto con la solución de lechado de alimentación amoniacal de carbonato de amonio. Este residuo de la etapa secundaria de lechado se somete opcionalmente a contacto prolongado con licor fuerte amoniacal de carbonato de amonio para posteriormente incrementar la recuperación de níquel y cobalto. El residuo que sigue a este contacto prolongado con la solución fuerte amoniacal de carbonato de amonio se separa y descarta mientras que la solución de producto enriquecido se envía a un proceso posterior para separar el cobalto y el níquel.

Es posible, dependiendo del grado de "envejecimiento" y composición del material de alimentación de níquel, cobalto o níquel/cobalto, que el residuo de la etapa secundaria de lechado sea pequeño en masa y tenga poco o nada de contenido de níquel y cobalto y no requiera una tercera etapa de lechado.

- 5 En este caso el proceso preferido de lechado debería tener dos etapas de lechado, la segunda en presencia del agente reductor.

Una modalidad preferida en el proceso de invención sin importar el número de etapas de lechado, es el uso de mezcla de sulfuro cobalto/níquel o
10 sulfuro de cobalto como agente reductor. Con mayor preferencia, una mezcla de sulfuro cobalto/níquel se emplea como agente reductor. La mezcla de sulfuro cobalto/níquel tiene la ventaja que puede producirse simplemente de las soluciones amoniacaes de carbonato de amonio que contienen níquel/cobalto mediante la adición de hidrosulfuro de amonio o hidrosulfuro de sodio. La
15 composición del sulfuro de cobalto o de la mezcla de sulfuro cobalto/níquel depende de las concentraciones de níquel y/o cobalto en la solución de lechado amoniacal de carbonato de amonio y de la temperatura, del método y de la proporción de adición de agente sulfurante.

20 La solución amoniacal de carbonato de amonio que contiene níquel/cobalto puede ser una porción de la solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio y puede ser el licor de proceso en un proceso tipo Caron. Como una alternativa, una porción del licor de proceso seleccionado que contiene níquel/cobalto, tal como la solución producto del proceso de
25 lechado, o el reboso de los residuos de lavado del espesador, pueden ser

empleados para la preparación del reductor de mezcla de sulfuro cobalto/níquel de esta manera.

La mezcla de sulfuro cobalto/níquel es también significativamente más
5 barata que la hidroxilamina para usarse como reductor y minimiza la introducción de productos químicos adicionales en el proceso de lechado.

Típicamente, el proceso de la presente invención, es útil en el proceso de recuperación de níquel y cobalto cuando se hace necesario recuperar el níquel y el cobalto del mineral de laterita reducido por lechado en una solución
10 amoniacal de carbonato de amonio, tal como en el proceso Caron o el proceso modificado Caron. Se contempla que el proceso de la presente invención puede integrarse a tal proceso, donde los metales valiosos de los productos intermediarios de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto son recuperados en el proceso.

15

El proceso de la presente invención también es útil en el proceso de recuperación de níquel y cobalto cuando es necesario recuperar níquel y cobalto de mineral de laterita mediante el uso de un proceso ácido de lechado. Se contempla que el proceso de la presente invención puede integrarse a tal
20 proceso, donde el níquel y el cobalto se recuperan de un licor de producto del lechado ácido como producto hidróxido de la mezcla níquel/cobalto y redissuelto en soluciones amoniacaes de carbonato de amonio. En tal proceso, la recuperación mejorada de metales valiosos mediante el uso de la presente invención minimizará el reciclaje de níquel y cobalto de la sección de
25 tratamiento del mineral, reduciendo costos de proceso y mejorando las eficiencias operacionales.

El proceso de la presente invención, que preferiblemente incluye tanto las etapas de lechado reductivo primario, como secundario y terciario para disolver precipitados de hidróxido, carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto en soluciones amoniacaes de carbonato de amonio, mediante el uso de hidroxilamina o mezcla de sulfuro níquel/cobalto como agente reductor, tiene ciertas ventajas sobre los procesos de lechado oxidativo convencionales para la recuperación de níquel y cobalto.

Una ventaja particular es que la recuperación en la solución de níquel y cobalto es significativamente mayor usando el proceso de lechado reductivo. Esto es particularmente importante cuando el material que contiene níquel y/o cobalto va a ser procesado en una instalación remota de la etapa original de proceso del mineral y cuando el residuo de lechado que contiene níquel y cobalto sin recuperar no puede por lo tanto ser reprocesado con la alimentación de mineral. También es útil cuando el material que contiene níquel/cobalto va a ser procesado *in situ* ya que el lechado reductivo minimiza la cantidad de residuo que puede ser reciclado al proceso de mineral, y por tanto minimizando las ineficiencias y costos del proceso.

Una ventaja adicional es que la mezcla de sulfuro cobalto/níquel usada como agente reductor es particularmente fácil de producir en el proceso, y es susceptible de reabsorción en el proceso, ya que contiene los dos metales que van a ser recuperados. Esto es particularmente útil donde el proceso que recibe el hidróxido mezclado es el proceso Caron amoniacal de carbonato de amonio, donde la mezcla de sulfuro cobalto/níquel es producida fácilmente,

típicamente mediante la adición de hidrosulfuro de amonio o hidrosulfuro de sodio a cualquiera de los flujos de procesos que contienen níquel y cobalto.

Una ventaja adicional es que el proceso de disolución elimina las impurezas tales como manganeso, magnesio, y hierro que pueden estar presentes en el intermediario que contiene níquel y/o cobalto, ya que son eliminadas de la solución licor de producto enriquecido.

Una ventaja adicional que es particularmente útil en el proceso Caron, es que la producción de agente reductor de mezcla de sulfuro cobalto/níquel por tratamiento de un flujo de proceso del circuito de lechado amoniacal de carbonato de amonio con hidrosulfuro de amonio, tiene el efecto de agotar el contenido de cobalto del flujo de proceso, lo cual mejora el lechado de cobalto en la etapa de lechado del mineral, e incrementa la recuperación total de cobalto en el proceso.

Una ventaja adicional, que es particularmente útil en el proceso Caron, es que las propiedades físicas del residuo producido del lechado reductivo son mejores que aquellas del residuo producido de un lechado no reductivo, en el hecho de que el residuo de lechado reductivo ha mejorado las características de sedimentación y filtración, lo cual permite una separación más eficiente y económica del residuo proveniente de la solución de producto de lechado.

La invención a continuación será descrita con respecto a los dibujos adjuntos y ejemplos. Los dibujos y ejemplos son ilustrativos de las

modalidades preferidas de la invención y el alcance de la invención no debe considerarse limitado a los mismos.

Descripción detallada de los dibujos adjuntos.

5 Se describe un proceso de recuperación de níquel y cobalto que integra los procesos de la presente invención en la figura 1, la cual consta de un diagrama de flujo de la etapa sencilla de lechado y en la figura 2 la cual es un diagrama de flujo que describe las etapas dos y tres de lechado. Los dos diagramas describen el uso de mezcla de sulfuro níquel/cobalto como agente
10 reductor en el proceso de lechado.

 El proceso descrito en la figura 1 ilustra la aplicación de la etapa sencilla de lechado reductivo según el proceso Caron. Las operaciones 1 a 4 indican una forma abreviada del proceso Caron. El mineral de níquel laterita (1) se
15 reduce y luego es lechado en una solución amoniacal de carbonato de amonio (2) en la planta de aireación de lechado para producir residuos de mineral (36) y el licor de proceso (4). La solución amoniacal de carbonato de amonio puede ser el licor de proceso de un proceso tipo Caron y como tal contiene algo de níquel y cobalto. El licor de proceso (4) es la solución de lechado de
20 alimentación amoniacal de carbonato de amonio del proceso de la presente invención. La solución de lechado de alimentación amoniacal de carbonato de amonio típicamente contiene 8-16% de amoníaco, 4-12% de dióxido de carbono, 0.5-1.5% de níquel y 0.02-0.2% de cobalto.

25 Se trata una porción de la solución de lechado amoniacal de carbonato de amonio que contiene algo de níquel y cobalto con hidrosulfuro de amonio

(31) (o hidrosulfuro de sodio) para producir un precipitado sólido de mezcla de sulfuro níquel/cobalto (5). Este es transferido como lodo reductor de mezcla de sulfuro níquel/cobalto (5a) y adicionado, junto con la alimentación de mezcla de hidróxido níquel/cobalto (7) y la solución de lechado de alimentación amoniacal de carbonato de amonio (siendo este el licor de proceso (4)). Opcionalmente, puede usarse un material de carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto en vez de la mezcla de hidróxido níquel/cobalto. La mezcla se agita, por un tiempo de residencia de entre treinta minutos y doce horas a una temperatura de cerca de 30°C a 90°C a presión atmosférica o elevada. Opcionalmente, se inyecta aire o un gas que contenga oxígeno a la mezcla después de un período de al menos 10 minutos de agitación anaeróbica. Preferiblemente entre 30 y 4 horas después que la agitación aeróbica ocurra.

El níquel y el cobalto tanto del hidróxido mezclado como del agente reductor de sulfuro mezclado son lechados dentro de la solución de producto, junto con algunas impurezas menores en forma de manganeso, magnesio y hierro del hidróxido mezclado. El licor de producto enriquecido (25) se separa del residuo (8) y adicionado al licor de proceso remanente el cual pasa a un proceso posterior (9) para separar el níquel y el cobalto y extraerlos por separado de la solución.

El licor de producto enriquecido puede tener un contenido de níquel de entre 1 gramo por litro y 30 gramos por litro, dependiendo de la naturaleza del proceso aguas abajo requerido.

El residuo de lechado (8) es rechazado o reciclado a la sección de tratamiento del mineral cuando sea posible hacerlo.

El proceso descrito en la figura 2 ilustra la aplicación de las etapas reductivas de lechado según el proceso Caron. En este proceso la mayor parte del níquel y cobalto presente en el hidróxido de mezcla níquel/cobalto (o alternativamente, materiales de carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel, cobalto o la mezcla níquel/cobalto) se disuelve en una primera etapa de lechado, dejando una cantidad más pequeña de material para la etapa secundaria de lechado, la cual requiere luego una cantidad menor de reductor de sulfuro mezclado mientras que permite aún una mayor proporción de reductor en los metales residuales que se van a disolver. La solución fresca amoniacal de carbonato de amonio usada en la segunda etapa de lechado también contiene concentraciones relativamente bajas de níquel y cobalto, y por tanto mejora el proceso de disolución de los metales.

El mineral de níquel laterita (10) se reduce y es luego lechado por medio de una solución amoniacal de carbonato de amonio (11) en la planta de lechado y aireación para producir residuos de mineral para desechar (36) y una solución licor de proceso (13). La solución amoniacal de carbonato de amonio (11) puede ser el licor de producto del proceso tipo Caron y como tal contiene algo de níquel y cobalto. El licor de proceso (13) es la solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio del proceso de la presente invención. La solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio típicamente contiene 8-16% de amoníaco, 4-12% de dióxido de carbono, 0-1.5% de níquel y 0-0.2% de cobalto, preferiblemente 0-1.0% de níquel y 0.001% de cobalto.

La alimentación de mezcla de hidróxido níquel/cobalto (17), se adiciona a la mezcla del licor de proceso (13) y el licor de producto del lechado secundario (22) (cuando esté disponible) y se agitan juntos en la etapa primaria de lechado (16) por un tiempo de residencia de entre treinta minutos y doce horas, para obtener máxima disolución de níquel y cobalto de valor. Puede inyectarse aire o un gas que contenga oxígeno durante la etapa primaria de lechado.

El residuo de la primera etapa de lechado (19) se separa del licor de producto enriquecido (18) y pasa a la etapa secundaria de lechado (20).

Una porción de la solución licor de proceso (13), la cual consta de una solución amoniacal de carbonato de amonio que contiene níquel/cobalto, se trata con hidrosulfuro de amonio (o hidrosulfuro de sodio) (14) para producir un precipitado sólido de mezcla de sulfuro cobalto/níquel. Alternativamente, la solución amoniacal de carbonato de amonio que contiene níquel/cobalto, puede ser una porción de cualquier licor de proceso seleccionado que contenga cobalto/níquel tal como el licor de producto níquel/cobalto para separación (24), o de reboso de residuos de espesador de lavado. Este se transfiere como reductor de mezcla de sulfuro níquel/cobalto (15a) a la etapa secundaria de lechado donde se mezcla con los residuos de la primera etapa de lechado (19) y solución fresca amoniacal de carbonato de amonio (11a). Dicha solución fresca de lechado amoniacal de carbonato de amonio contiene sólo trazas de valor de níquel y cobalto, y generalmente no ha sido usada en la etapa de lechado de mineral tipo Caron, que está presente, junto con el agente reductor, para obtener máxima disolución tanto de níquel como del cobalto. La etapa

secundaria de lechado comprende una fase anaeróbica inicial de, al menos 10 minutos, y seguida opcionalmente por aireación de la mezcla con aire o un gas que contenga oxígeno, con un tiempo total de residencia de treinta minutos a doce horas. Las cantidades valiosas de níquel y cobalto remanentes se extraen
5 eficientemente en la etapa secundaria de lechado dentro de la solución de producto de lechado secundario (22) la cual se separa del residuo de lechado secundario (21) y se retorna al lecho primario.

El licor de producto enriquecido (18) del lecho primario y la solución de
10 producto enriquecido (22) del lecho secundario, se adicionan al licor de producto remanente (13) que continúa hacia procesos posteriores (24) para separar el níquel y el cobalto y extraerlos por separado de la solución.

El licor de producto enriquecido puede tener un contenido de níquel de
15 entre 1 gramo por litro y 30 gramos por litro, dependiendo de la naturaleza del proceso aguas abajo requerido.

El residuo de lechado secundario es retornado luego al calcinado y etapa de lechado de la planta, rechazado o llevado a la tercera etapa de
20 lechado como se requiera. En la tercera etapa de lechado, el residuo se somete a contacto prolongado con una solución fuerte de lechado amoniacal de carbonato de amonio para recuperar aún más níquel y cobalto en el licor de producto. La solución resultante se separa y se lleva a un proceso posterior (24) para recuperar el níquel y el cobalto. El residuo generalmente se envía
25 para desecho (34).

Ejemplos:

Los siguientes ejemplos demuestran la efectividad de la invención.

Ejemplo 1:

5 Las pruebas se han llevado a cabo con sulfato de hidroxilamina, que es usado normalmente como agente reductor, para ilustrar el concepto de lechado reductivo en soluciones amoniacales.

10 La tabla 1 muestra la disolución de un hidróxido de níquel/cobalto mezclado producido comercialmente, en una solución amoniacal de carbonato de amonio, con y sin adición de sulfato de hidroxilamina.

Tabla 1. Efectos de la adición de hidroxilamina sobre lechado de hidróxido

	Hidróxido mezclado de alimentación	Residuo de lechado de hidroxilamina	Residuo de lecho de control sin agente reductor
Composición de sólidos			
%Ni	37.2	2.2	10.3
%Co	3.8	0.46	2.9
%Mn	6.8	35.5	35.5
Disolución de Ni (%)		99	96
Disolución de Co (%)		98	90

15

Composición del lixiviado: 93 g/L NH₃, 68 g/L CO₂

Temperatura del lechado: 30°C

Tiempo en lechado: 45 minutos

Sólidos: equivalente a 10 g de hidróxido seco (4 g (Ni + Co)/500 mL lixiviado)

20 Dosis de hidroxilamina: 4.50 g de (NH₂OH)₂.H₂SO₄/prueba.

La tabla 2 muestra la disolución de un residuo de lechado de hidróxido de níquel/cobalto mezclados, después de dos etapas previas de lechado en licores amoniacales de carbonato de amonio.

5 **Tabla 2. Efecto de la adición de hidroxilamina en Re-lechado de residuo de lechado de hidróxido.**

	Alimentación	Después de dos lechados iniciales	Después de re-lechado reductivo	Después de re-lechado de control sin reductor
Lixiviado		Licor de producto Caron, seguido por solución de lechado mineral	Solución de lechado de mineral Caron	Solución de lechado de mineral Caron
Tiempo lechado (min)			180	180
Temp. Lechado (°C)			90	90
Composición de sólidos				
%Ni	45.4	7.32	3.74	5.38
%Co	1.62	0.97	0.54	0.77
%Mn	3.14	12.9	13.0	13.7
%Mg	3.00	13.9	13.9	14.1
Disolución en incremento				
Ni (%)		95.6	50.9	35.4
Co (%)		82.4	46.0	27.8
Mn (%)		6.7	0.3	0.1
Disolución acumulativa				
Ni (%)		95.6	97.8	97.2
Co (%)		82.4	90.5	87.3
Mn (%)		6.7	7.0	6.8

Composición del lixiviado: 155 g/L NH₃, 105 g/L CO₂

10 Tiempo en lechado: 180 minutos

Sólidos: 10% p/p (122 g de residuo (base seca)/prueba

Dosis de hidroxilamina: 56.2 g de (NH₂OH)₂.H₂SO₄/prueba

La tabla 1 demuestra que la adición de hidroxilamina mejoró la disolución de níquel y cobalto del hidróxido mezclado. La tabla dos demuestra la aplicabilidad de la adición de agente reductor al re-lechado de residuos del hidróxido mezclado. Esto ofrece una alternativa para reprocesar residuos de lechado por medio de la ruta normal de proceso de mineral.

Los resultados de las pruebas sobre el lechado sin agente reductor en la muestra comercial indicaron que la disolución de cobalto de hidróxido mezclado disminuye con la edad del hidróxido, de acuerdo con las pruebas de lechabilidad en otros hidróxidos (conocido como el efecto de la edad). La adición de agente reductor (sulfato de hidroxilamina) al lechado de prueba superó el efecto de la edad.

Ejemplo 2:

En el siguiente ejemplo, se produjo una mezcla de sulfuro cobalto níquel por tratamiento de un licor de producto de proceso típico "Caron" con hidrosulfuro de amonio, ya sea para el lechado de mezcla de hidróxido níquel/cobalto en una sola etapa de lechado, o para el residuo de lechado previo amoniacal de carbonato de amonio de precipitado de hidróxido mezclado (MHP) en el lechado en dos etapas.

Se han hecho pruebas en tres casos:

- 1) una etapa sencilla de lechado en licor de producto con sulfuro como agente reductor.

- 2) Lechado primario en licor de producto (sin sulfuro como agente reductor, y sin aireación), seguido por una etapa secundaria de lechado del residuo de la primera etapa con sulfuro mezclado como agente reductor o,
- 5 3) Un lechado terciario de contacto prolongado en solución fuerte amoniacal de carbonato de amonio.

Ya sea en el lechado de etapa sencilla con sulfuro (caso 1), o en el lechado en dos etapas con sulfuro (caso 2), el lecho de sulfuro consistió en un lechado anaeróbico de 30 minutos, seguido por un lechado aeróbico (el último llevado a cabo con purga de oxígeno a 0.25 vv a presión atmosférica por 120 minutos, o con presión con oxígeno a 500 kPag por 30 minutos en una autoclave de laboratorio).

- 15 El hidróxido mezclado inicial fue de origen comercial, y con una edad de 6-8 meses para el tiempo de la prueba.

Los resultados se muestran en las tablas 3 y 4

Tabla 3. Lechado de etapa simple de precipitad de hidróxido mezclado (MHP) con agente reductor de sulfuro mezclado.

Presión		Oxígeno (atmosférico)		Oxígeno 500 kPag	
Prueba		Sin reductor	Con reductor	Sin reductor	Con reductor
Sulfuro mezclado (%p/p) (ver nota al final)		0	0.12	0	0.12
Hidróxido mezclado (%p/p)		2.9	2.9	2.6	2.8
Producto Caron-lxivado sln. Lechado licor/mineral					
Lechado anaeróbico (min)		30	30	30	30
Lechado aeróbico (min)		120	120	30	30
Temperatura del lechado (°C)		65	65	80	80
Sólidos	MHP inicial	Residuo primario	Residuo primario	Residuo primario	Residuo primario
Ni (%)	38.8	8.19	2.49	8.23	2.12
Co (%)	4.10	3.07	1.10	2.73	1.52
Mn (%)	6.91	32.30	32.08	30.27	32.5
Disolución total (de MHP y agente reductor sulfuro)					
Ni (%)		95.1	98.6	95.8	98.8
Co (%)		82.9	95.4	87.1	92.6
Disolución a partir de MHP					
Ni (%)		95.1	98.5	95.8	98.8
Co (%)		82.9	94.1	87.1	90.6

- 5 a. Composición del agente reductor sólido: 17% Ni, 29% Co, 29% S.

Tabla 4. Segunda etapa, lechado reductivo de residuo de lechado primario con sulfuro mezclado.

Presión		O ₂ (atmosférico)		500 kPag O ₂	
Prueba		Control-sin reductor	Con reductor	Control-sin reductor	Con reductor
Sulfuro mezclado (% p/p)		0	0.44	0	0.44
Hidróxido mezclado (% p/p)		2.1	2.0	2.1	2.0
Lixiviado	Licor de producto Caron	Solución lechado de mineral	Solución lechado de mineral	Solución lechado de mineral	Solución lechado de mineral
Lechado anaeróbico (min)		30	30	30	30
Lechado aeróbico (min)		120	120	30	30
Temperatura de lechado (°C)		65	65	80	80
Sólidos	Residuo primario de MHP inicial	Residuo secundario	Residuo secundario	Residuo secundario	Residuo secundario
Ni (%)	8.56	7.37	1.92	6.48	1.44
Co (%)	2.70	2.17	1.02	2.29	0.62
Mn (%)	30.34	29.70	31.77	30.82	31.35
Disolución total (a partir de hidróxido mezclado, residuo y reductor 1era. etapa)					
Ni (%)	95.5	-5.7	80.0	16.3	86.9
Co (%)	86.7	-9.6	85.8	6.3	92.4
Disolución a partir de hidróxido mezclado, residuo de la primera etapa					
Ni (%)		-5.7	72.0	16.3	81.5
Co (%)		-9.6	54.6	6.3	75.7
Disolución acumulativa a partir de la alimentación original de hidróxido mezclado					
Ni (%)		95.5	98.7	96.2	99.2
Co (%)		86.7	94.0	87.5	96.8

- 5 La composición original el hidróxido mezclado es tal como se mostró en la tabla 3.

Los resultados en las tablas 3 y 4 indican que la disolución ya sea de hidróxido mezclado o de residuo de lechado primario, fue mejorada mediante la adición de sulfuro. Aún más, se demostró que las recuperaciones totales altas a partir del hidróxido (98-99% para Ni y 94% o más para Co) se pudieron obtener gracias al empleo de agente reductor.

El resultado en la tabla 5 muestra el efecto del lechado terciario que contiene licor fuerte amoniacal de carbonato de amonio para tratar el residuo del lechado reductivo en dos etapas.

10

Tabla 5. **% Recuperación acumulativo**

Sólidos	Ni	Co
Residuo secundario	97.8	95.2
Residuo terciario	99.0	97.6

15 **Ejemplo 3:**

En un ejemplo adicional, el residuo de lechado primario de planta piloto amoniacal de carbonato de amonio de un intermediario de mezcla de hidróxido níquel/cobalto se sometió a una prueba de lechado de reducción secundaria, mediante el uso de reductores de sulfuro de cobalto níquel producidos a partir de soluciones níquel/cobalto amoniacaes de carbonato de amonio de proceso Caron por técnicas diferentes.

20

Las pruebas de lecho secundario se llevaron a cabo a 55°C, y consistían en un lechado anaeróbico de 30 minutos seguido de una adición de agente reductor, y seguido por purga aeróbica por 240 minutos.

5 Del intermediario de hidróxido mezclado se analizó un 35% de Ni, un 3.67% de Co y un 6.47% de Mn. Del residuo de lecho primario usado en la prueba se analizó un 9.59% de Ni, un 2.49% de Co y un 24.6% de Mn.

10 Los resultados de estas pruebas demuestran que los agentes reductores de mezcla de sulfuro níquel/cobalto de efectividad similar, y con un rango de proporciones de cobalto/níquel, pueden producirse mediante el uso de soluciones de níquel cobalto, amoniacaes de carbonato de amonio de diferentes puntos en el proceso Caron para ajustarse a la economía del proceso. Estos resultados se muestran en la tabla 6.

15

Tabla 6.

Tipo de agente reductor	Análisis de agente reductor				Extracción de precipitado de hidróxido mezclado	
	Ni %	Co%	S%	Co/Ni	Ni %	Co %
Sin reductor					92.3	83.3
CoNi sulfuro 1	12.8	33	31	2.58	98.2	97.7
CoNi sulfuro 2	7.6	31.5	42	4.14	96	91.8
CoNi sulfuro 3	7.32	28.5	28.8	3.89	95.2	89.8

Ejemplo 4.

En un ejemplo adicional, se sometió a lechado un precipitado de hidróxido mezclado en una planta piloto continua y en un lechado de tres etapas, usando un reductor de cobalto níquel producido a partir de una solución en el proceso Caron. Los resultados, indicados en la tabla 7, demuestran que el proceso de lechado reductivo es exitoso en operaciones continuas.

Tabla 7.

Etapa de lechado	% de extracción a partir de precipitado de hidróxido mezclado	
	Ni (promedio)	Co (promedio)
Lechado primario	93.4	88.4
Lechado secundario	99.4	93.7
Lechado terciario	99.7	94.7

Notas a la tabla 7

1. Para los reductores sulfuro se analizó Ni 11.3%, Co 24.3%, S 26.6%, Co/Ni 2.15. este se produjo a 43°C, y con 2.25 moles de sulfuro por mol de cobalto en la solución de alimentación.
2. La dosis de reductor CoNiS promedio fue de 5.6 mol de sulfuro/mol de cobalto en flujo de lechado primario.
3. la composición promedio de MHP de alimentación fue de 46.1% de Ni, 1.78% de Co, 2.85% de Mn, 1.80% Mg, y 4.13% de S.

La anterior descripción pretende ilustrar las modalidades preferidas de la presente invención. Debe entenderse por aquellos versados en la materia, que

pueden hacerse muchas variaciones o alteraciones sin alejarse de la esencia de la invención, y tales variaciones o alteraciones deben considerarse parte de la invención aquí descrita.

REVINDICACIONES

1. Un proceso para la recuperación de níquel y/o cobalto a partir de un
5 material impuro de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto que incluye
las etapas de:
 - a) suministro de material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto;
y
 - b) contacto del material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto
10 con una solución de alimentación amoniacal de carbonato de
amonio y un agente reductor en una etapa de lechado.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material de
níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto es material de hidróxido,
15 carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel, cobalto o mezcla
níquel/cobalto.
3. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, donde el material
de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto es un material de mezcla de
20 hidróxido níquel/cobalto.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
donde la solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio es
un licor de proceso proveniente de un proceso tipo Caron.

5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente reductor es seleccionado de hidroxilamina, una mezcla de sulfuro níquel/cobalto o sulfuro de cobalto.
- 5 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, donde el agente reductor es una mezcla de sulfuro cobalto/níquel.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la mezcla de sulfuro níquel/cobalto es producida por contacto de una solución amoniacal de carbonato de amonio que contiene cobalto/níquel con
10 hidrosulfuro de amonio o hidrosulfuro de sodio, para precipitar una mezcla de sulfuro cobalto/níquel.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la solución amoniacal de carbonato de amonio que contiene cobalto/níquel es una
15 porción del licor de proceso de un proceso tipo Caron empleado como la solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio, o una porción de cualquier licor de proceso seleccionado que contenga cobalto/níquel.
- 20 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la mezcla de sulfuro níquel/cobalto es empleada como agente reductor en la etapa de lechado.
- 25 10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución de alimentación amoniacal de carbonato

de amonio y la solución amoniaca de carbonato de amonio que contiene cobalto/níquel contienen 8 a 16% en peso de amoníaco, 4 a 12% en peso de dióxido de carbono, 0.5 a 1.5% en peso de níquel y 0.02 a 0.2% en peso de cobalto.

5

11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se agita la mezcla de material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto, la solución de alimentación amoniaca de carbonato de amonio y el agente reductor.

10

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la mezcla se agita por un periodo de 30 minutos a 12 horas a una temperatura de 30 a 90°C a presión atmosférica o elevada.

15

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde se inyecta aire o un gas que contiene oxígeno a la mezcla después de un periodo de al menos 10 minutos de agitación anaeróbica.

20

14. Un proceso para la recuperación de níquel y/o cobalto de un material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto que incluye las etapas de:

25

- a) suministro de material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto;
- b) Contacto del material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto con una solución de alimentación amoniaca de carbonato de amonio en una primera etapa de lechado para producir una solución que contiene la mayoría de níquel y cobalto y un residuo;
- c) Separación del residuo de la solución de producto: y

5 d) Contacto del residuo con una solución fresca amoniacal de carbonato de amonio y un agente reductor en una etapa secundaria de lechado para producir una solución de producto secundario que contiene níquel y cobalto disueltos y un residuo de lechado secundario.

10 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto es un material de hidróxido, carbonato, carbonato básico o sulfato básico de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto.

16. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 14 y 15, en donde el material es un material de mezcla de hidróxido níquel/cobalto.

15 17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio es un licor de proceso a partir de un proceso tipo Caron.

20 18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la solución de producto secundario se retorna y combina con la solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio para la etapa primaria de lechado.

25 19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, que incluye el paso adicional en donde el residuo de lechado secundario es sometido a una tercera etapa de lechado mediante el sometimiento del residuo de

lechado secundario a contacto prolongado con una solución fuerte amoniacal de carbonato de amonio.

5 20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en el que la solución fuerte amoniacal de carbonato de amonio contiene 8 a 16% en peso de amoníaco, 4 a 12% en peso de dióxido de carbono, 0 a 1.0% en peso de níquel y 0 a 0.1% en peso de cobalto.

10 21. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, en donde el agente reductor es seleccionado de hidroxilamina, una mezcla de sulfuro cobalto/níquel o sulfuro de cobalto.

22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21, en donde el agente reductor es una mezcla de sulfuro cobalto/níquel.

15 23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21, en donde la mezcla de sulfuro cobalto/níquel es producida por contacto de una solución amoniacal de carbonato de amonio que contiene cobalto/níquel con hidrosulfuro de amonio o hidrosulfuro de sodio para precipitar una mezcla de sulfuro níquel/cobalto.

20

24. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 23, en donde la solución amoniacal de carbonato de amonio que contiene cobalto/níquel es una porción del licor de proceso de un proceso tipo Caron y se emplea como solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio, o una
25 porción de cualquier licor de proceso seleccionado que contenga cobalto/níquel.

25. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 24, en donde la solución de alimentación amoniacal de carbonato de amonio y la solución amoniacal de carbonato de amonio que contiene cobalto/níquel contiene 8 a 16% en peso de amoníaco, 4 a 12% en peso de dióxido de carbono, 0.5 a 1.5% en peso de níquel y 0.02 a 0.2% en peso de cobalto.

26. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la solución fresca amoniacal de carbonato de amonio de lechado para la etapa secundaria de lechado contiene entre un 8 y 16% en peso de amoníaco y un 4 a 12% en peso de dióxido de carbono con únicamente cantidades traza de níquel y cobalto.

27. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde se agita la mezcla de solución fresca de lechado amoniacal de carbonato de amonio, el residuo de la etapa primaria de lechado y el agente reductor.

28. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 27, en donde la mezcla se agita por un período de 30 minutos a 12 horas a una temperatura de entre 30 a 90°C a presión atmosférica o elevada.

29. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 28, en donde se inyecta aire o un gas que contenga oxígeno a la mezcla después de un período de al menos 10 minutos de agitación anaeróbica.

30. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 22, en donde la mezcla de sulfuro de cobalto/níquel es empleada como agente reductor en la etapa secundaria de lechado.

5 31. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, sustancialmente como se describe anteriormente aquí con referencia a cualquiera de los ejemplos y la figura 1.

10 32. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, sustancialmente como se describe anteriormente aquí con referencia a cualquiera de los ejemplos y la figura 2.

RESUMEN

Un proceso para la recuperación de níquel y/o cobalto de un material impuro de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto, que incluye las etapas de:

5

a) suministro de material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto;

y

b) contacto del material de níquel, cobalto o mezcla níquel/cobalto

con una solución de alimentación amoniacal de carbonato de

10

amonio y un agente reductor en una etapa de lechado.

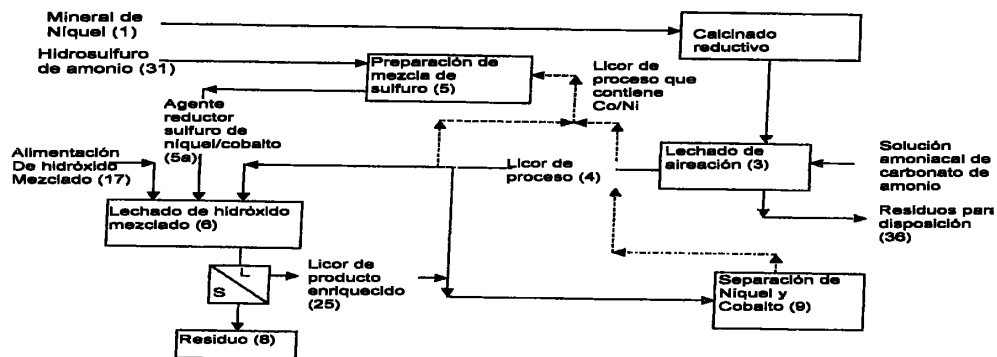


Fig. 1 Proceso de lechado reductivo
En una sola etapa típico aplicado a una planta tipo Caron

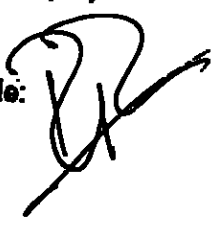
Extracto publicacion
Folio 95

Radicacion : 001105/ 00000000 Folios: 70
Fecha (VNB): 2005-11-01 14:26:10
Tramite : 001 PCT-PATENT 370 FASE NPL 411 PRESENTA
Dependencia: 0000 DIVISION DE MARCAS Y DISEÑOS

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ☒	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ☒	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable:



Fecha:

77 80

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCI

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CASTELLANOS ABONDANO MARGARITA

REFERENCIA	Radicación No.	5 111057
	Solicitud internacional	AU2004/000475
	Fecha inicio fase nacional	11/11/2005
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	11504

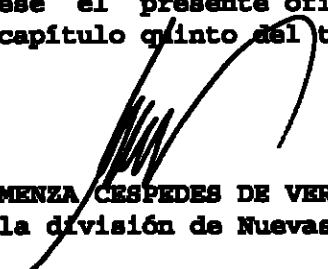
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se 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. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

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.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 12 Dic. 2005
adpall