



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-7252

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO " MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE NIQUEL Y
COBALTO PROVENIENTE DE MINERALES DE CATERITA
MEDIANTE LA REACCIÓN CON LIXIVIADO DE AGUA ÁCIDA
CONCENTRADA"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C22B 23/00, 3/06

71. SOLICITANTE SKYE RESOURCES INC

DOMICILIO CANADA

74. APODERADO ALVARO CORREA ORDÓÑEZ
T.P. 20281

22. BOGOTÁ, D. C., 25-ENERO-2007.

PETITORIO

000021

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 07-00/252- -00000-0000
Fec: 2007-07-25 15:52:22 Dep. 2000 NUCLEACIONES
Tm. 11 PATENTE
Exp: 3/0 FASE NACIONAL
Act 411 PRESENTACION Form: 03

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE :

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

②

SOLICITANTE

(71)

Nombre: SKYE RESOURCES INC.

Dirección: 700 West Pender Street, Suite 1203, Vancouver, British Columbia
V6C 1G8, Canada

Nacionalidad o Domicilio: Canada

Lugar de Constitución:

Teléfono:

Fax:

E-Mail

IDENTIFICACION

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

Dirección: Avenida 82 No.10-82 Piso 8

Teléfono: 834 1500

Fax: 378 2211

E-Mail: ofica.bogota@bakernet.com

IDENTIFICACION

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

79.143.368 de
Usaquén

TP 20.281

④

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: NEUDORF, David

Dirección: 1388 Greenagle Drive, Oakville, Ontario L8M 2N3, Canada

Nacionalidad o Domicilio: Canadiense

⑤ PCT (85)

Solicitud Internacional No. PCT/CA2005/001003

Fecha 27-JUN-2005

Publicación Internacional No. WO/2006/000068

Fecha 05-ENE-2006

⑥ Título (54)

MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO PROVENIENTE DE MINERALES DE LATERITA MEDIANTE LA REACCIÓN CON LIXIVIADO DE AGUA ÁCIDA CONCENTRADA

⑦

Clasificación Internacional (51)

C22B 23/00, 3/06, 3/44

⑧

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

28/06/2004

(31) Número de Solicitud

60/583,243

⑨

Comprobante de pago No. 07-2484

Fecha ENE-12-2007

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

10

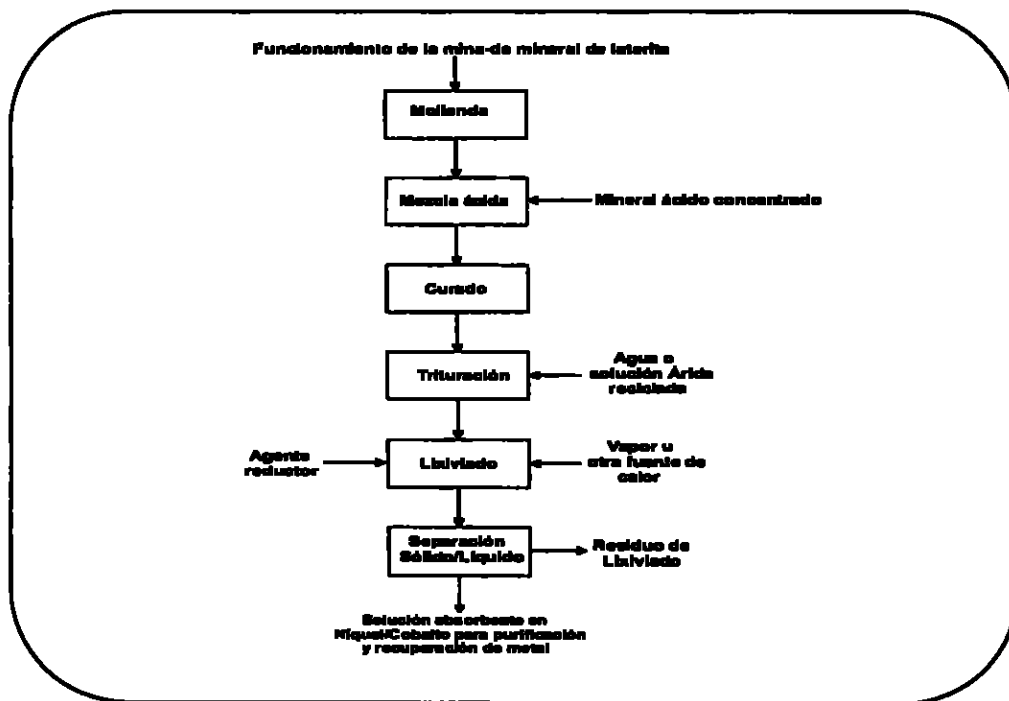
ANEXOS

00002

- ☒ 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
- ☐ 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 12 x 12
- ☐ 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: Extractos y Reporte de búsqueda.

11

FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

FIRMA:

C.C. 79.143.388 de Usaquén

T.P. 20.281

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

001

00003 3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 2,484
FECHA : ENERO 12 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Hed: 07-00/252-00000-0000
Fec: 2007-01-25 10:15:02 USD: 2000 NUEVE MIL QUINIENTOS
100.11 PATENTE DE
-EVD: 3/00 FASE NACIONAL
-AC: 411 PRESENTACION Fec: 07-01-25

***** CONSIGNACION *****

SITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ORLANDO LINARES	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	64321256	11/01/2007	71,059,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1
		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
5 January 2006 (05.01.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/000098 A1

(51) International Patent Classification⁷: C22B 23/00, 3/06, 3/44

(21) International Application Number:
PCT/CA2005/001003

(22) International Filing Date: 27 June 2005 (27.06.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/583,243 28 June 2004 (28.06.2004) US

(71) Applicant (for all designated States except US): SKYE RESOURCES INC. [CA/CA]; 700 West Pender Street, Suite 1203, Vancouver, British Columbia V6C 1G8 (CA).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): NEUDORF, David [CA/CA]; 1386 Greenagle Drive, Oakville, Ontario L6M 2N3 (CA).

(74) Agent: BERESKIN & PARR; 40 King Street West, 40th Floor, Toronto, Ontario M5H 3Y2 (CA).

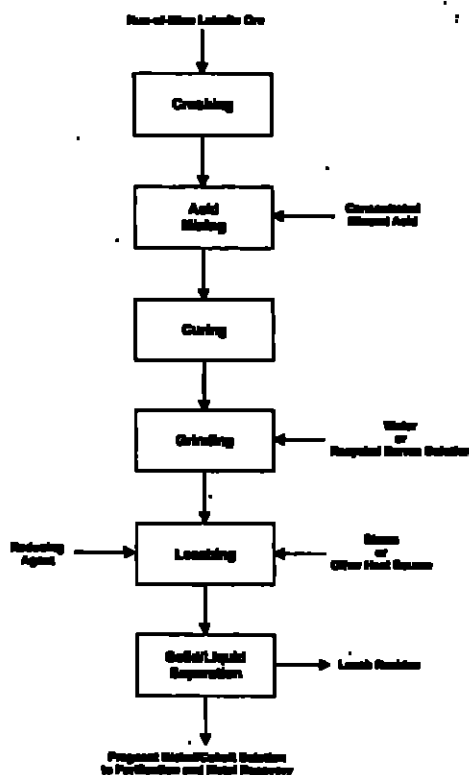
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: METHOD FOR NICKEL AND COBALT RECOVERY FROM LATERITE ORES BY REACTION WITH CONCENTRATED ACID WATER LEACHING



(57) Abstract: A process for leaching laterite ores containing limonite and saprolite in a two stage process. The first stage consisting of mixing and reacting the ore with concentrated mineral acid, and the second stage consisting of preparing a slurry of the acid/ore mixture in water and leaching the mixture to dissolve nickel and cobalt. Iron is efficiently separated from nickel and cobalt in the solid leach residue primarily as an oxide or hydroxide of ferric iron other than jarosite.

WO 2006/000098 A1



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.

**Title: METHOD FOR NICKEL AND COBALT RECOVERY FROM LATERITE
ORES BY REACTION WITH CONCENTRATED
ACID AND WATER LEACHING**

CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATION

[0001] This application claims the benefit of U.S. provisional patent application No. 60/583243 filed June 28, 2004, the disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.

5 FIELD OF THE INVENTION

[0002] The present invention relates to the hydrometallurgical processing of nickeliferous laterite ore, and in particular to a method for acid leaching both the limonite fraction and the saprolite fraction of such ores in a single process.

10 BACKGROUND OF THE INVENTION

[0003] Laterite ores are formed by the in-situ weathering of nickel-bearing ultramafic rocks near or at the surface of the earth in tropical environments by the action of naturally acidic meteoric waters over geologic time. They consist of a variety of clay, oxide and silicate minerals, some enriched in nickel and/or cobalt, and this distinguishes them from the other major class of nickel ores, the sulfide ores. The latter consist typically of sulfide minerals of iron, nickel and cobalt, often with copper and minor precious metals, and are associated with mafic-ultramafic magmatic intrusions in the earth's crust.

20 [0004] The weathering process typically creates a layered deposit, with the products of complete or most extensive weathering occurring near the surface and these grading into the products of lesser degrees of weathering as depth is increased and finally terminating in unweathered rock at some greater depth. The highly weathered layer usually contains most of its
25 contained nickel microscopically distributed within very finely divided goethite particles. Goethite is an oxyhydroxide of ferric iron with the chemical formula FeOOH . This layer is usually given the name limonite, and typically contains a high proportion of iron.

[0005] Cobalt is usually associated with the limonite layer and is usually predominantly associated with oxidized manganese minerals (Mn(III) and/or Mn(IV) containing oxides and hydroxides), often called asbolane or manganese wad.

5 [0006] The lesser weathered layers typically contain increasing proportions of their contained nickel in various magnesium silicate minerals, such as, for example, serpentine. Serpentine is a silicate mineral of magnesium which has the chemical formula $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. It is believed that nickel substitutes for some of the magnesium in serpentine. Magnesium
10 may also be substituted by other divalent metals, for example, ferrous iron (Fe^{2+}). There may be many other silicate minerals that also host nickel in the incompletely weathered zones. The partially weathered, high-magnesium bearing zone is often given the name saprolite, or garnierite. ("Garnierite" is also used to describe a particular apple-green colored magnesium-nickel
15 silicate mineral of variable composition.)

[0007] In some deposits there is another zone typically located between the limonite and saprolite that consists predominantly of nontronite clays; these are silicates of magnesium, iron and aluminum that may also be nickeliferous. In most deposits located in the (current) tropics, the nontronite
20 zone is largely absent.

[0008] It should be noted also that none of the weathering zones are homogeneous in mineralogical or chemical composition, nor is the boundary between the zones parallel to the earth's surface. However, there is usually a fairly sharp transition from ore of high iron and relatively low magnesium
25 contents to ore of a relatively high magnesium content and lower, although variable, iron content, which occurs over vertical distances of 1 to 3 m within a laterite deposit.

[0009] For illustration purposes only, typical chemical compositions of limonite and saprolite are as follows:

Limonite: 1.0-1.8 % Ni, 0.05-0.3 % Co, 35-50 % Fe, 0.2-3.5 % Mg

Saprolite: 1.2-3.5 % Ni, 0.02-0.07 % Co, 7-20 % Fe, 10-20 % Mg

[0010] Each zone also contains typically significant concentrations of
5 aluminum, manganese and chromium, as well as trace concentrations of
other heavy metals such as copper and zinc in a variety of other minerals.

[0011] A challenging aspect of nickel recovery from laterite ores is that
the nickel values typically can not be concentrated substantially by physical
means, that is, so-called ore dressing techniques, prior to chemical
10 processing to separate the metal values. This renders the processing of
laterites expensive, and means to lower the costs of processing laterites have
been sought for many decades.

[0012] Also, because of the distinct mineralogical and chemical
composition of limonite and saprolite ores, these ores usually are not
15 amenable to processing by the same process technique.

[0013] One known acid leaching process for nickel laterites is the so-
called High Pressure Acid Leaching (HPAL) process (see, for example pages
437-453 in "The Winning of Nickel Its Geology, Mining and Extractive
Metallurgy," by Joseph R. Boldt, Longmans Canada Ltd. 1967). This process
20 was first employed at Moa Bay in Cuba in the late 1950s and additional plants
were constructed in Western Australia in the late 1990s.

[0014] The process utilizes sulfuric acid leaching at high temperature,
typically 250 °C, and high pressure; the associated steam pressure at 250 °C
is approx. 570 psi. At this temperature, the nickeliferous minerals in the ore
25 are nearly completely solubilized. The dissolved iron is rapidly precipitated as
hematite (Fe_2O_3) at the high temperature employed because this compound is
largely insoluble even in slightly acidic solutions at this temperature. The
nickel remains in solution and after cooling, the leach residue containing iron
is separated from the nickel-bearing solution by thickening in a series of wash
30 thickeners, a so-called counter-current decantation (CCD) circuit. Thus, the

primary objective of the leaching process, which is separation of nickel from iron, is achieved.

- [0015] A major disadvantage of the HPAL process is that it requires sophisticated high-temperature autoclaves and associated equipment which are expensive, both to install and to maintain. In addition, the HPAL process also consumes more sulfuric acid than is required to stoichiometrically dissolve the non-ferrous metals content of the ore because at high temperature most of the sulfate ions provided by sulfuric acid are tied up as bisulfate ions (HSO_4^-). In other words, sulfuric acid (H_2SO_4) only dissociates to release a single proton (H^+) at high temperature. On cooling and neutralization of the leach liquor the bisulfate ions decompose to sulfate (SO_4^{2-}) and another proton. The latter proton (acid) is therefore not utilized fully for leaching and results in excess sulfuric acid which must be neutralized, for example with limestone.
- 15 [0016] Another disadvantage of the HPAL process is that it is limited to treating largely limonite-type feeds because the presence of saprolite will cause a large, and often uneconomic, increase in sulfuric acid consumption due to the leaching of magnesium from saprolite. This is exacerbated by the bisulfate "shift" problem at high temperature, which is described above.
- 20 [0017] U.S. Pat. No. 4,097,575 describes an improvement to the HPAL process which constitutes roasting saprolite ore below about 820 °C in order to render the ore more reactive with sulfuric acid and then using the roaster calcine to neutralize excess acid in the discharge of an autoclave wherein pressure leaching of limonite ore occurs. Nickel contained in the saprolite ore is largely dissolved during this neutralization. The reported advantages of this process are that it better utilizes the sulfuric acid added during pressure leaching of limonite, it reduces the consumption of limestone or other costly neutralizing agents to treat the autoclave discharge liquor, and it achieves the capability of treating both the limonite and saprolite fractions of a typical nickel laterite orebody. Disadvantages of the process are that it still requires the use of expensive autoclaves for leaching limonite, and it requires a roasting
- 25
- 30

process for saprolite ore, which is expensive both in capital and operating cost terms.

[0018] U.S. Pat. No. 6,379,636 B2 describes a further improvement to the process described in U.S. Pat. No. 4,097,575 wherein the saprolite
5 roasting step is eliminated and the saprolite in "raw" form is used to neutralize the excess acid in the autoclave discharge solution. In addition, more acid could be added to the discharge to increase the amount of saprolite that could be leached. However, this process still requires the use of expensive autoclaves.

10 [0019] Several processes have also been described that utilize acid leaching at atmospheric pressure only, eliminating the disadvantages of pressure leaching described above. U.S. Patent No. 3,793,432 describes an atmospheric leaching process for laterite ore, in which the ore is reacted with sulfuric acid at or below the boiling point and the precipitation of dissolved iron
15 is achieved by the addition of an iron precipitating agent such as ammonium, sodium, potassium or lithium ions. Although not stated explicitly, all of the examples cited in the specification employed limonite ore samples, as evidenced by the high iron content and low magnesium content of the feed ore. While this process overcomes the disadvantages of pressure leaching, it
20 has other disadvantages. First, the precipitation of iron would be as a jarosite compound, which is a thermodynamically unstable compound of iron that decomposes over time to release sulfuric acid, thus causing environmental problems. (Although jarosite is not stated explicitly it would be apparent to one skilled in the art that jarosite will precipitate at the conditions outlined in the
25 examples.) Jarosite contains two moles of sulfate for every three moles of iron and thus this compound represents substantial excess consumption of sulfuric acid to provide the necessary sulfate ions.

[0020] Second, the nickel extractions from the ore were apparently relatively low. While extractions were not stated explicitly, based on the nickel
30 content of the residue and the fact that the residue weight must be more than the weight of the original ore because jarosite contains a lower percentage of

iron than the original ore and virtually all of the iron remained in the residue, nickel extractions were usually in the 80-85 % range. Third, there is a requirement for very long leach times, of the order of 4-5 days. Fourth, there is a need to add relatively expensive iron precipitating agents such as potassium carbonate, sodium carbonate or the like.

[0021] U.S. Patent Nos. 6,261,527 B1 and 6,680,035 B2 describe another atmospheric leaching process in which limonite ore is first "totally" leached with strong sulfuric acid, i.e. both nickel and iron are substantially dissolved from goethite, and then saprolite ore is leached in the resulting limonite leach slurry while simultaneously precipitating iron as jarosite by the addition of a jarosite precipitating agent. This process also has the disadvantages of producing jarosite, requiring separate mining and preparation of the limonite and saprolite fractions of the ore, and being limited to a narrow range of saprolite to limonite ratios. The latter disadvantage is due to the fact that the quantity of saprolite that can be leached effectively is determined by the quantity of ferric iron in the limonite leach solution.

[0022] WO 03/093517 A1 describes an improvement to this process, which constitutes eliminating the addition of a jarosite-forming ion such as sodium, potassium and ammonium, and causing the iron to precipitate as a compound other than jarosite, such as goethite. The process overcomes the disadvantages of jarosite, but sulfuric acid consumption was 0.59 to 0.87 tonnes per tonne of ore in the examples cited, and was over 0.72 tonnes per tonne of ore in nine of the eleven examples cited.

[0023] The processes described in U.S. Patent Nos. 6,261,527 B1 and 6,680,035 B2 and WO 03/093517 A1 are based on the fact that goethite is more refractory to acid leaching than typical saprolite minerals, such as serpentine. This has been demonstrated by other researchers (see, for example: John H. Canterford, "Leaching of Some Australian Nickeliferous Laterites with Sulfuric Acid at Atmospheric Pressure," Proc. Australasian Inst. Min. Metall., 265 (1976), 19-26; N.M. Rice and L.W. Strong, "The Leaching of Lateritic Nickel Ores in Hydrochloric Acid," Canadian Metallurgical Quarterly,

13(3)(1974), 485-493; and Figure 5 of U.S. Patent No. 5,571,308). Thus, only saprolite can be used effectively in the second stage of leaching where iron precipitation occurs simultaneously. This is because the acidity of the solution must be relatively low to enable the precipitation of jarosite and even lower to enable the precipitation of goethite or other hydrolysis products of ferric iron. The goethite contained in limonite would leach very slowly under these conditions. Limonite (principally goethite) is thus leached in an initial stage with a relatively high acid concentration and both iron and nickel are brought into solution.

10 [0024] U.S. Pat. No. 3,244,513 describes a process in which laterite ore, largely of limonitic type (defined as >25 % iron), is mixed with concentrated sulfuric acid in the presence of limited water, then the mixture is roasted at temperatures from approx. 500 to 725 °C in order to cause preferential sulfation of the nickel, cobalt, magnesium and manganese values over iron. Subsequent water leaching results in high extraction of nickel and cobalt and low extraction of iron to solution. The advantages of this process are that it does not require expensive autoclaves to effect leaching. The primary disadvantage is that it requires an expensive roasting step.

20 [0025] U.S. Pat. No. 4,125,588 describes a similar process as that described in U.S. Pat. No. 3,244,513, except that the roasting step is omitted and the mixing of ore with concentrated acid is done in a carefully controlled fashion wherein ore is first mixed with concentrated sulfuric acid in the absence of significant water and then water is added in controlled amounts to initiate sulfation of the ore, and then finally the mixture is leached with further amounts of water. The advantage of this process is that it eliminates the roasting step required in U.S. Pat. No. 3,244,513. However, the process also has significant disadvantages.

30 [0026] One disadvantage is that the ore used should contain no more than 1 % moisture, which means that in most cases the ore must be dried, as in-situ moisture contents of laterite ores are usually 20 % or more. A second disadvantage is that the process does not provide selective dissolution of

nickel over iron, as illustrated in all of the examples cited in the patent (>90 % iron extraction). The separation of nickel from iron in solution usually results in additional nickel losses.

[0027] In addition, this process is only applicable to ores containing
5 "large amounts of magnesia and silica," i.e. the saprolitic or garnieritic ores. While the precise ore composition is not cited in all of the examples, it is evident from the data given that the ore contained from 3 to 4 times as much magnesium as iron, clearly indicating that limonitic ores (iron/magnesium ratios of from approx. 10 to 90 by weight) were not considered. Moreover,
10 acid consumption is very high in this process, from about 0.9 to 1.1 tonnes of sulfuric acid per tonne of ore.

[0028] U.S. Patent No. 3,093,559 describes another process for treatment of lateritic ores with relatively concentrated sulfuric acid (from about 25 to 50 % sulfuric acid). In this process sufficient acid is added to cause
15 sulfation of most or all of the metal values including iron. Iron is then separated from nickel by evaporating the leach solution to dryness and roasting the resulting salts at 975 to 1050 °F in order to convert the iron to hematite. Subsequent re-leaching of the calcine brings nickel into solution, leaving iron in the residue. As with various processes described above, the
20 requirement for a high temperature roasting step is a significant disadvantage in this process.

[0029] U.S. Patent No. 2,899,300 describes a process in which moist laterite ore is treated with concentrated sulfuric acid and the mixture is then dried by baking at a temperature between 100 °C and 150 °C, preferably 125
25 °C, before water leaching to dissolve the metal values in the ore. The baking step is a significant disadvantage because it requires substantial heat energy to evaporate the contained water in the ore/acid mixture. Furthermore, as illustrated by the example given in the specification, nickel dissolution is relatively low, while iron dissolution is relatively high, ~77 % and 53 %, respectively. Nickel extraction can reportedly be increased by adding
30 additional sulfuric acid to the first stage residue and carrying out a second

sulfation and water leaching step, but this adds complexity to the process and will not improve the iron/nickel separation achieved in the process.

[0030] U.S. Patent No. RE37,251 describes a process for the pressure leaching of non-cuprous ores and concentrates, including nickel laterite ores, using an acidic solution of bisulfate and sulfate ions along with halogen ions, e.g. chloride ions, and oxygen. According to the specification, the temperature and pressure required are 225 °C and 450 psig O₂. Given that the steam pressure at 225 °C is approximately 370 psi, the total pressure would be in the range of 820 psig. These conditions are fairly similar to the high pressure acid leach conditions and would therefore require the use of expensive high pressure autoclave systems, as described above.

[0031] The object of the present invention is to obviate or mitigate the disadvantages of these known processes. It is a further object to provide a process to acid leach a mixture of limonite and saprolite ores, such as would be produced by bulk mining of a typical laterite orebody without any subsequent separation of ore types, under atmospheric or low pressure conditions, while achieving high extractions of nickel and cobalt and very low ultimate extraction of iron.

20 **BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION**

[0032] The present invention provides a process for the efficient leaching of nickel and cobalt from limonite and saprolite ore, such as could be produced by bulk mining of a typical nickel laterite deposit, in a two stage process, the first stage consisting of mixing and reacting the ore with concentrated mineral acid, and the second stage consisting of preparing a slurry of the acid/ore mixture in water and leaching the mixture to dissolve nickel and cobalt. Iron is efficiently separated from nickel and cobalt in the solid leach residue primarily as an oxide or hydroxide of ferric iron other than jarosite.

[0033] The process may also include curing of the mixed ore and acid prior to water leaching, and the ore is first crushed before it is mixed and reacted with the acid. Preferably, the saprolite is crushed separately and then blended with the limonite. More preferably, the acid is mixed first with the limonite, and the saprolite is added subsequently.

[0034] The water leaching is advantageously carried out at a modestly elevated temperature. For atmospheric leaching, the temperature is preferably within the range 85 – 105 °C. Alternatively, faster leach times may be obtained by leaching in an autoclave with a temperature up to about 150°C.

10 The corresponding pressure is in the range of up to about 70 psia and is approximately equal to the saturated steam pressure at the leaching temperature.

[0035] The acid used is preferably selected from sulfuric, hydrochloric, or nitric acid, and is more preferably sulfuric acid. A mixture of any of these acids may also be used.

[0036] Advantageously, a reductant, such as sulfur dioxide, hydrogen sulfide, soluble bisulfite and sulfite compounds, or soluble ferrous iron compounds, is added during the water leaching to enhance dissolution of cobalt.

20 [0037] The process of the present invention avoids the high cost of high-pressure autoclaves and reduces the production of jarosite compounds. In some embodiments, it also avoids the need to separately mine and separately treat limonite and saprolite ore types, and it may allow processing of ore over a wide range of saprolite to limonite ratios.

25 [0038] It has been found that the present invention can achieve at least about 80 % nickel extraction and as much as 95 % or more cobalt extraction, with less than about 15 % iron extraction.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0039] FIG. 1 is a flow sheet showing in simplified form one embodiment of the process of the present invention.

5 [0040] FIG. 2 shows another embodiment of the process of the present invention in which some of the leach residue is recycled in order to provide seed for iron precipitation.

[0041] FIG. 3 shows a third embodiment of the process of the present invention in which all of the required acid is first mixed with the limonite ore
10 and then the saprolite ore is mixed with the resulting limonite/acid mixture.

[0042] FIG. 4 shows a fourth embodiment of the process of the present invention in which all of the required acid is first mixed with the limonite ore, and then crushed saprolite ore and water are added to the resulting limonite/acid mixture, after which the resulting mixture is ground and then
15 subjected to atmospheric leaching.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0043] The present invention provides an improved process for the extraction of nickel and cobalt from nickeliferous laterite ore, while rejecting
20 most of the iron contained in the ore in a solid leach residue. The process does not require the prior separation of the limonite ore from the saprolite ore and can treat a mixture of the two ore types. However, where it is convenient to mine limonite and saprolite ore separately, high nickel extraction can be achieved by first reacting acid directly with the limonite ore and then adding
25 the saprolite ore.

[0044] Referring to FIG. 1, run-of-mine laterite ore, consisting of a mixture of limonite and saprolite, is first crushed to approximately 5 to 10 mm top size. The crushed ore is then mixed with a concentrated mineral acid, chosen from the group sulfuric, hydrochloric and nitric, or a mixture of these,
30 In a suitable device such as a pug mill. It is not necessary to dry the ore,

which typically contains substantial free moisture in the run-of-mine condition, prior to the addition of the concentrated acid.

[0045] The quantity of acid added is at least that required to stoichiometrically dissolve the soluble non-ferrous metals in the ore (but not the iron), i.e. most of the nickel, cobalt, magnesium, aluminum, copper, zinc, and a small portion of the chromium, in the ore during the subsequent leaching stage. A small excess of acid is added to provide some free acidity in the subsequent leaching stage, so as to leach a small proportion of the iron, and to ensure maximum extraction of nickel and cobalt. Acid addition is limited to ensure that final iron extraction from the ore slurry is minimized. In some cases, some of the magnesium and aluminum may be insoluble and this should be taken into account to determine the precise acid addition.

[0046] Water addition during the acid mixing process is minimized to the extent possible to provide the highest concentration of acid for reaction with the ore minerals. Water addition is only necessary if the ore/acid mixture stiffens so much that it can not be blended completely or easily handled otherwise. The addition of concentrated acid to moist ore results in the generation of substantial heat, raising the temperature of the mixture as high as, and even above, the boiling point of water and causing significant water evaporation. Additional water can be added during the blending process, if desired, to control the consistency of the acid/ore mixture to that of a fluid paste. If no water is added, depending on the moisture content of the ore and the net amount of heat generated, it may also be possible to form a dry, powdery reaction product. (Intermediate between the conditions of a fluid paste and a dry, powdery material, a stiff, toffee-like mixture may be formed, which may be more difficult to handle.)

[0047] Ideally, the mixture will have either a fluid-paste consistency or a dry, powdery consistency to permit easy handling. The resulting acid/ore blend, or "pug", may be allowed to "cure" at ambient temperature for a sufficient time as to allow substantial reaction between the mineral acid and the mineral constituents of the ore. This can be done by stockpiling the pug on

a prepared impermeable pad and allowing the pug to stay on the pad for as much as several days before reclaiming the material and subjecting it to the next phase of the process.

[0048] To facilitate stockpiling and reclaiming, it may be desirable to
5 form small, discrete portions of the pug by, for example, extruding or pelletizing the material before stockpiling. However, it has been found that satisfactory results may be achieved with minimum or no curing time. In this case, the acid/ore mixture may be directly blended with water. Subsequent grinding may not be necessary if the ore was ground prior to adding acid.
10 Longer curing may give slightly better nickel extraction and lower iron extraction in the subsequent water leaching step.

[0049] After curing, the pug is ground to a particle size sufficient for leaching in agitated tanks. Conveniently, the water required to form a leach slurry can be added prior to grinding so that this step can be carried out in the
15 wet mode. The pug should be ground to a particle size sufficient to enable off-bottom solids suspension of most of the particles in the slurry without requiring excessive agitation power input. It is desirable to make the slurry as dense as possible consistent with good mixing during leaching in order to minimize water requirements and produce the most concentrated nickel and cobalt-bearing pregnant leach solution.
20

[0050] The resulting leach slurry is heated, as required, in a batch leach reactor or series of leach reactors if the process is to be carried out continuously. The temperature of the leach slurry is preferably maintained at or near the normal boiling point of the leach liquor, typically 95-100°C. Live
25 steam injection, or other means of adding thermal energy, can be used for this purpose. Some of the heat required is provided by the heat of solution of excess acid and metal salts formed during the acid blending step. In addition, further amounts of heat may be recovered during the pugging process itself by cooling the pugging reactor with the water to be used in leaching, thus
30 preheating the water, or by recovering steam generated during the acid ore reaction.

19

- 14 -

n n n 1 9

[0051] The leach mixture is allowed to react until most of the nickel and cobalt in the ore have dissolved and most of the iron is present in the solid leach residue. The agitated leach retention time is of the order of 12 to 48 hours. Satisfactory results are typically obtained in about 15 hours or less. In some cases, it may be desirable to add a reducing agent in controlled amounts to the leach slurry in order to enhance the leaching of cobalt associated with oxidized manganese minerals, e.g. asbolane, in the ore. For example, controlled additions of sulfur dioxide can be added to improve cobalt (and manganese leaching), as will be apparent to those skilled in the art.

10 Other reductants capable of reducing trivalent and tetravalent manganese oxides to the divalent state may also be used.

[0052] The leaching process can be accelerated significantly by employing a temperature above the boiling point. For example, by heating the leach slurry to about 150 °C in an autoclave, the leach time can be reduced to about 1 hour duration. Further increases in temperature may be beneficial but it is an aim of this invention to eliminate the complexity associated with high pressure leaching. It should be noted that the pressure required to leach the pug plus water slurry at 150 °C is only about 70 psia (the steam pressure at 150 °C). At this pressure, the slurry can be pumped to the autoclave with

15 conventional centrifugal pumps and the pressure letdown system can be a very simple single stage valve or choke. Suitable autoclave equipment to be used in the present invention is vastly different from that required for high pressure leaching at temperatures of around 250 °C and pressures of around 450-500 psia, as will be apparent to those skilled in the art.

25 [0053] The use of a temperature above the boiling point may also provide a higher nickel/iron ratio in solution, which is advantageous with respect to downstream processing of the leach solution. This is because in most cases virtually all iron must be removed from solution before effecting nickel and cobalt recovery. Usually, the residual iron in solution is removed by

30 adding a base, for example calcium carbonate, to the leach slurry and precipitating iron oxyhydroxide compounds. Some nickel may co-precipitate

with the iron resulting in losses of the pay metal and in addition the neutralizing agent represents an additional operating cost of the process. A further advantage of the use of higher temperature is an improvement in the solid/liquid separation properties of the final leach slurry, with higher settling rates being achieved with a higher leaching temperature.

[0054] In some instances, it may be advantageous to employ both an atmospheric pressure leaching stage and a subsequent moderate pressure leaching stage, in series. Sulfur dioxide, or another reductant, for the leaching of oxidized manganese minerals and contained cobalt and nickel values is most conveniently added during the atmospheric leaching stage. A subsequent pressure leaching stage can still be used to achieve the advantages noted in the preceding paragraph.

[0055] Nickel extractions of at least 80 % and as high as 90-95 %, with corresponding iron extractions as low as 5-10 %, are obtained with the current invention. In addition, the leach residue typically contains no more than about 1-2 % of sulfur, indicating that the iron compounds in the residue are primarily not of the jarosite type.

[0056] This leaching process of the present invention, in the case where sulfuric acid is used as the lixiviant, differs from the prior art, for example U.S. Pat. No. 3,244,513, in that the latter employs a roasting step after acid blending in order to convert any iron sulfate formed during acid blending to iron oxide. Sulfur trioxide (SO_3) gas is released during this conversion and this reacts with non-ferrous metal oxides, e.g. NiO and MgO, to form non-ferrous sulfate salts. Thus, the non-ferrous metals are preferentially sulfated in the process of the prior art.

[0057] However, it has surprisingly now been found that the roasting step, which is likely to be capital cost intensive and require substantial, expensive fuel energy for achieving the desired roasting temperatures, e.g. 500-700 °C, is not necessary to achieve selective sulfation of the non-ferrous metals, thus resulting in a pregnant leach solution after water leaching of the ore/acid blend, which contains most of the soluble non-ferrous metals,

21

... 00001

particularly nickel and cobalt, and relatively little of the iron. All that is required is to provide sufficient time and temperature during water leaching to effect the desired reactions. Elimination of the roasting step thus represents a major advantage over the prior art.

- 5 [0058] After water leaching, the leach slurry is subjected to solid/liquid separation by filtration or thickening to produce a pregnant leach solution containing most of the nickel and cobalt contained in the ore and a solid residue containing most of the iron in the ore. Advantageously, thickening is carried out in a series of thickeners with counter-current flow of a wash water stream and the leach slurry in order to wash most of the entrained metal values out of the leach residue, a method called counter-current decantation (CCD). The metal values report preponderantly to the thickener overflow of the first thickener, which is the pregnant leach solution.

- 15 [0059] The pregnant leach solution proceeds to nickel and cobalt recovery by methods known to those skilled in the art, such as solvent extraction, ion exchange, sulfide precipitation using sulfiding agents, e.g. hydrogen sulfide, or hydroxide precipitation, using for example magnesia as the precipitating agent.

- 20 [0060] The nickel and cobalt can also be recovered from the leach slurry without prior solid/liquid separation, using the resin-in-pulp process. In this process, an ion exchange resin which extracts nickel and possibly cobalt is added directly to the leach slurry. After the extraction is complete, the resin is separated from the nickel-depleted leach slurry by screening. After washing the resin to remove solids, the nickel can be eluted from the resin with a fresh acid solution.

- 25 [0061] Prior to or during nickel and cobalt recovery by one of the aforementioned methods, the leach solution may be neutralized with a base, such as calcium carbonate, magnesium oxide, sodium carbonate or the like, to neutralize free acidity remaining from the leach process and precipitate small amounts of ferric iron, aluminum, and chromium, while minimizing co-

precipitation of nickel and cobalt. This process may be carried out in a single or multiple steps separated by intermediate solid/liquid separations.

[0062] In one embodiment of the invention, the first stage of neutralization may be carried out prior to separating the leach residue from the leach solution. The combined leach and neutralization residue may then be separated from the partially neutralized leach solution by filtration or thickening, as described above. A second stage of neutralization may then still be desirable, depending on the method selected for nickel and cobalt recovery from the pregnant leach solution. After this second stage of neutralization, the resulting neutralization residue may be separated from the neutralized leach solution by filtration or thickening. This second-stage neutralization residue is ideally returned to the first stage neutralization to re-dissolve any co-precipitated nickel and cobalt.

[0063] It has surprisingly been found that it is not necessary to separate the limonite from the saprolite in the laterite ore in order to treat them separately and distinctly in the leach process. Further, the process is not limited to any particular saprolite/limonite ratio, as long as at least a certain minimum saprolite/limonite ratio is met. The quantity of acid added to the ore may be adjusted for a range of saprolite/limonite ratios based on the ferrous metals content of the saprolite/limonite ore mixture.

[0064] It has surprisingly also been found that it is not necessary to add any iron precipitating agents to the leach slurry, as in U.S. Patent No. 3,793,432. Addition of iron precipitating agents such as sodium, potassium and ammonium ions is a disadvantage in that they promote the formation of iron-bearing jarosite compounds, which are thermodynamically unstable, slowly decomposing over time and releasing sulfuric acid, which can cause the re-dissolution of metal impurities present in the leach residue and leading potentially to contamination of the environment. In addition, extra sulfuric acid is required during leaching to satisfy the requirement for sulfate ions in the formation of jarosite.

[0065] In the process of the present invention, where sulfuric acid, for example, is added to the ore, nickel, cobalt and iron, as well as other non-ferrous metals in the ore, are unselectively sulfated, that is, converted to sulfate salts, during the acid/ore blending step. The sulfates dissolve easily in water during the subsequent leach step. However, nickel and cobalt extraction are incomplete initially because the quantity of acid added initially is not sufficient to convert all of the metals, including iron, to the sulfate salts. Thus, considerable iron goes into solution along with nickel, cobalt, magnesium, aluminum, chromium, copper and zinc. However, by continuing the leach process after the initial sulfate salt dissolution phase, the iron content of the solution decreases and further nickel and cobalt are extracted from the solid phase. The exact iron leaching and re-precipitation reactions are unknown, but the sulfur content of the final residue is low, usually less than 2 %, indicating that jarosite does not form to a significant extent.

[0066] In one preferred embodiment of the invention, an iron-bearing "seed" material is added to the leach slurry at the start of the water leach, in order to accelerate the precipitation of dissolved ferric iron and the extraction of remaining nickel and cobalt from the solid phases. The surfaces of the seed particles provide low-activation energy sites for hydrolysis and precipitation of iron, for example as ferric hydroxide, goethite, or hematite. This seed material is ideally a portion of the final leach residue itself, which contains precipitated iron compounds. One method of carrying out the process with seed recycle is shown in FIG. 2.

[0067] In a further embodiment of the invention, the limonite portion of the ore is first blended with the concentrated acid, the amount of acid being calculated in the same manner as discussed previously, following which the saprolite portion of the ore is added to the limonite/acid mixture. The saprolite ore may be added to the limonite/acid mixture either as crushed saprolite or as ground saprolite. In the former case the ore/acid mixture is ground prior to water leaching. The grinding may be carried out without the addition of water. Advantageously, water is added to the ore/acid mixture and wet grinding is

employed prior to atmospheric water leaching. In the latter case, the saprolite ore can be ground in the dry condition and added to the acid/limonite mixture along with water, or ground wet and added to the limonite/acid mixture as a slurry or filtercake. The resulting blended ore and acid is then water leached as described previously. This method provides the maximum opportunity to sulfate the goethite component of the laterite ore. A flowsheet for carrying out this embodiment of the invention is shown in FIG. 3.

[0068] The following examples illustrate the method of the present invention. The ore used in these examples came from a Central American laterite deposit. The limonite and saprolite fractions of the ore used in Examples 1-3 had the compositions given in Table 1. The saprolite ore was crushed to approximately -8.4 mm before use in the tests.

Table 1

	%Ni	%Fe	%Mg	%Moisture
Limonite Ore	1.41	47.7	0.67	34.5
Saprolite Ore	3.17	8.7	17.8	21.3

15

EXAMPLE 1

[0069] Approximately 1 kg of saprolite ore was wet ground in a ball mill to approx. 100 % passing 100 mesh. The ground slurry was filtered to produce ground saprolite at 41 % moisture content. 425.2 g of the moist ground saprolite was blended with 381.7 g of moist limonite ore to produce 500 g of leach feed material with a limonite/saprolite ratio of 1:1 on a dry basis.

25 [0070] The ore mixture was placed in a 4.5 liter narrow-necked glass bottle. The bottle was rolled at an angle inclined slightly to the horizontal at approximately 47 to 48 rpm on a bottle rolling device. 312.5 g of 98 % sulfuric acid was added to the ore mixture in the bottle over a period of about 30 minutes. The ore and acid were blended for approximately 30 min after all of the acid had been added. At the completion of blending the ore and acid had

30

formed a semi-fluid mass and the temperature had risen to between about 70 and 100 °C.

[0071] The bottle was removed from the rolling device and the blend of acid and ore was allowed to cure at ambient temperature for approx. 72
5 hours. 622 mL of water were then added to the cured mass and the mixture was stirred until a uniform leach slurry was formed. The leach slurry was transferred to a 2-liter cylindrical reaction kettle equipped with a mechanical stirrer, 4 plastic baffles, and a tight-fitting lid equipped with a water condenser open to the atmosphere. The reaction kettle was heated by an external,
10 electrical heating mantle.

[0072] The leach slurry was heated to and held at a temperature of approximately 96 - 99 °C for a period of 48 hours while stirring vigorously. After 5 hours of leaching, 129 g of finely ground, technical grade hematite was added to the reactor to act as a "seed" for the precipitation of iron. Samples of
15 the leach liquor were taken periodically for chemical analysis. At the end of the 48-hour leaching period, the entire slurry was filtered. The filtercake was repulped twice in fresh water to wash out the entrained metal values. The cake was then dried and weighed. The dry solids, filtrate and the combined wash water were assayed separately.

20 [0073] The results of this test are given in Tables 2 and 3 below.

TABLE 2

Time (h)	[Ni] g/L	[Fe] g/L	[Mg] g/L	[H ₂ SO ₄] g/L
1	8.8	70	27	<0.5
2	8.0	49	27	<0.5
5	9.5	24	35	<0.5
24	8.7	14	35	8
32	8.3	12	32	9
48	8.8	10	28	16

TABLE 3

	Ni (% or g/L)	Fe (% or g/L)	Mg (% or g/L)	S (%)
Final Solution	9.3	12.8	39	—
Final Residue	0.34	42.9	0.52	0.98
Calculated Extractions *	85.2	11.7	94.9	—

* Ni, Fe and Mg extractions based on final residue and solution weights, volumes and assays.

- 5 [0074] The results show that a high extraction of nickel was achieved while extracting very little of the iron present in the ore. In addition, the sulfur content of the residue was quite low and the Fe/S ratio was approximately 44:1. Less than 5 % of the sulfate contained in the sulfuric acid departed to the residue. If all of the iron in the ore had formed jarosite, the Fe/S ratio in the final residue would have been approximately 4.3. In addition, X-Ray diffraction analysis of the residue indicated the presence of only hematite, goethite and a spinel phase originally present in the ore.

- 10 [0075] The kinetic data indicate that slightly more than 24 - 32 hours of leaching was required to approach the terminal iron concentration in the solution. The residual iron could be removed from solution by neutralization with a base, for example, limestone, without significant losses of nickel to the solid phase.

EXAMPLE 2

- 20 [0076] A sample of 381.7 g of limonite ore was blended with 317.7 g of crushed saprolite ore and 95 g of water in a 2-liter flat-bottomed glass beaker. The water was added to simulate the expected moisture content of run-of-mine ore, recognizing that the samples had dried somewhat compared to their in-situ condition. 312.5 g of 98 % sulfuric acid was added to the beaker over approximately 30 minutes. The acid was blended with the ore using a stirrer rotating at about 60 rpm. The acid addition was sufficient to give an acid to ore ratio of about 600 kg H₂SO₄ per tonne of ore (dry basis).

[0077] The ore and acid formed a semi-fluid mass which was poured into a shallow pan for curing at ambient temperature for approximately 72 hours. Some of the mixture was not recovered during this operation. It was estimated that about 13 % of the mixture was not recovered, based on weight recovery.

[0078] After this period of curing, the acid/ore mixture, which had hardened considerably, was broken into pieces and transferred to a small grinding mill. 300 g of water were added to the mill and the mixture was ground with stone media for approximately 1 hour to reduce the maximum particle size to about 100 mesh. Additional water was added to the mill to wash the slurry to a 2-litre leach reactor. 1,858 g of leach slurry was prepared in this way. The reactor was heated to a temperature of 95 to 105 °C, while stirring, and leaching was allowed to continue for 44 hours. After 5 hours of leaching, 129 g of finely ground, technical grade hematite were added to the reactor to act as a "seed" for the precipitation of Iron. Samples of the leach liquor were taken periodically for chemical analysis. At the end of the 48-hour leaching period, the entire slurry was filtered. The filtercake was repulped twice in fresh water to wash out the entrained metal values. The cake was then dried and weighed. The dry solids, filtrate and the combined wash water were assayed separately.

[0079] The results of this test are given in Tables 4 and 5 below.

TABLE 4

Time (h)	[Ni] g/L	[Fe] g/L	[H ₂ SO ₄] g/L
1	4.6	25.6	<0.5
2	5.36	29.7	<0.5
5	6.15	15.5	5
24	4.73	4.74	12
44	5.49	7.55	16

TABLE 5

	Ni (% or g/L)	Fe (% or g/L)	Mg (% or g/L)	S (%)
Final Solution	5.51	8.7	22.0	—
Final Residue	0.41	42.8	0.47	0.83
Calculated Extractions *	81.1	11.3	94.7	—

* Ni, Fe and Mg extractions based on final residue and solution weights, volumes and assays.

5 [0080] This test simulated one of the preferred embodiments of the current invention, in that saprolite ore was not ground before blending with limonite and adding acid. Instead, the acid/ore mixture was ground after curing.

[0081] The results of this test were similar to those of Example 1,
10 although nickel extraction was slightly lower.

EXAMPLE 3

[0082] This test was carried out in a fashion similar to that of Example
15 2, with the following exceptions. The amounts of limonite ore, crushed saprolite ore, water, acid, and hematite seed used during the acid blending and subsequent leaching process were 336.9 g, 280.3 g, 84 g, 275.8 g, and 113 g, respectively. The proportions of ore, water and acid were the same as in Example 2.

20 [0083] After blending the ore with acid, the mixture was transferred to a shallow pan and allowed to cure for only one hour before transfer to a grinding mill for wet grinding and subsequent water leaching. After one hour of curing the mixture was still fluid and could be poured into the mill. 1,776 g of leach slurry were prepared and leached exactly as in Example 2. Recovery of the
25 acid/ore mixture was approximately 98 %.

[0084] The results of this test are given in Tables 6 and 7 below.

TABLE 6

Time (h)	[Ni] g/L	[Fe] g/L	[H ₂ SO ₄] g/L
1	5.53	22.7	<0.5
2	6.37	24.2	<0.5
5	7.59	16.7	4
24	7.4	9.14	13
44	7.12	10.8	16

TABLE 7

	Ni (% or g/L)	Fe (% or g/L)	Mg (% or g/L)	S (%)
Final Solution	6.97	10.2	34.0	—
Final Residue	0.37	43.0	0.45	0.81
Calculated Extractions	84.2	10.8	95.2	—

- 5 * Ni, Fe and Mg extractions based on final residue and solution weights, volumes and assays.

[0085] The results of this test, which are similar to the previous examples, demonstrate that it is not necessary to cure the ore/acid mixture for
10 a long period of time prior to leaching.

EXAMPLE 4

[0086] The ore used in this test had the compositions given in Table 8.

TABLE 8

	%Ni	%Co	%Fe	%Mg	%Si	%Moisture
Limonite Ore	1.31	0.2	47.2	0.63	2.67	41.9
Saprolite Ore	3.13	0.01	6.0	20.0	18.8	14.4

15

[0087] 409.6 g (wet basis) of the limonite ore was placed in a small
porcelain ball mill charged with 0.6 – 1.9 cm porcelain balls. Prior to adding
the ore, the mill and grinding media were preheated to approx. 100 °C. This
was done to simulate the thermal conditions that would be present if the
20 process were carried out on a continuous basis. The mill was fitted with a
plastic lid with a hole in its centre through which sulfuric acid could be added.

The mill was rotated on the same rollers used in Example 1. 338.5 g of 98 % sulfuric acid were added to the mill over a period of approximately 1.5 minutes and the limonite ore and acid were allowed to react for a period of 15 minutes. The temperature inside the mill was monitored with a hand-held laser thermometer during the reaction period. The temperature measured varied from 97 to 121 °C, with the highest temperature recorded about 1 minute after the acid addition was completed. At the completion of the reaction period, the mill was removed from the rollers, the lid was removed and 306.1 g (wet basis) of crushed saprolite ore was added to the limonite/acid mixture along with 510 g of a 30 g/L Mg (as MgSO₄) aqueous solution. MgSO₄ solution was used to simulate the effect of using the barren solution remaining after purification and nickel/cobalt recovery as make-up water in the process. A tight-fitting porcelain lid was used to close the mill and the total ore/acid mixture was ground for approximately 60 minutes, until most of the solid particles present were less than 100 mesh in size.

[0088] Based on the weights and moisture contents of the ore samples, the overall saprolite/limonite ratio was 1.1 on a dry basis and the overall acid/ore ratio was 0.65 (based on dry ore and 100 % H₂SO₄).

[0089] The contents of the mill were then discharged into a reaction kettle identical to that used in Example 1. A coarse screen was used to capture the grinding media and 764 g of the 30 g/L Mg solution was used to rinse the ball mill and the grinding media. The rinse solution was added to the reaction kettle.

[0090] The reaction kettle was heated to 95-100 °C while stirring. Leaching was carried out for 24 hours. During the first 5 hours of leaching, sulfur dioxide gas was bubbled into the leach slurry to control the oxidation reduction potential of the slurry at between 540 and 600 mV (versus a saturated Ag/AgCl reference electrode). Samples of slurry were taken throughout the leaching period, filtered, the solids washed, and the solution and solids assayed.

[0091] At the completion of the leaching period, 20 % limestone slurry was added to the leach slurry over approximately 2 hours to neutralize the leach slurry to a pH of 3.0 at 95 °C. The neutralized leach slurry was sampled, then the entire slurry was filtered.

5 [0092] The results of the leaching period are given in Table 9.

TABLE 9

Time (h)	[Ni] g/L	[Co] g/L	[Fe] g/L	[H ₂ SO ₄] g/L
1	4.92	0.229	60.8	<0.5
2	5.33	0.248	50.0	<0.5
4	6.22	0.290	33.9	<0.5
5	6.52	0.303	26.5	<0.5
24	7.36	0.34	14.4	5.0

[0093] The solids at the completion of the leaching period assayed 0.21 % Ni, 0.006 % Co, 31.3 % Fe, 0.65 % Mg, 14.9 % Si and 1.39 % S. The Ni and Co extractions, calculated using a "silicon tie" (assuming zero silicon leaching, calculating leach residue weight using silicon assays of ore and residue, and using ore and residue weights and assays to calculate extractions), were approximately 93.1 % and 95.5 %, respectively. The iron extraction was roughly 9 %.

15 [0094] After neutralization to pH 3, the solution assayed 6.23 g/L Ni, 0.29 g/L Co, and 3.24 g/L Fe. The solids assayed 0.22 % Ni, 0.009 % Co, 26.5 % Fe and 11.7 % Si. Approximately 74 % of the iron in the leach solution was precipitated during neutralization; thus net iron extraction after neutralization was only about 2 %. Approximately 2 % of the nickel and 4 % of the cobalt were co-precipitated with iron during neutralization.

[0095] This example illustrates several key features of one of the preferred embodiments of the invention: high nickel extraction can be achieved by first reacting sulfuric acid directly with the limonite ore and then adding the saprolite ore; the addition of a reductant to the leach slurry, in this case sulfur dioxide gas, enhances cobalt extraction; there is no need to cure the acid/ore reaction mixture to achieve high extractions; the reaction between

sulfuric acid and ore is extremely rapid and extremely exothermic, such that very high temperatures can be achieved during the acid/ore reaction, thereby enhancing the reaction kinetics and permitting the equipment required to carry out the sulfation step to be very compact in size; and partial neutralization of the leach slurry following leaching can be used to eliminate most of the small proportion of iron which leaches with minimal nickel and cobalt losses.

[0096] It will of course be appreciated by those skilled in the art that many variations of the process would be possible within the broad scope of the present invention. Those skilled in the art will appreciate that the invention upon which the description is based may be utilized in other embodiments that carry out the purposes and fulfill the objects of the present invention.

[0097] The process of the current invention is widely applicable to nickel laterite ore bodies containing both limonite and saprolite, which includes the majority of such ore bodies. The saprolite/limonite ratio in the process may vary widely as long as a certain minimum saprolite/limonite ratio is used in the process. When using sulfuric acid, for example, the minimum ratio is determined approximately by calculating the amount of non-ferrous components of the saprolite ore which can be sulfated by the sulfuric acid that would be generated by hydrolyzing and precipitating the "sulfatable" iron content of the limonite and saprolite ore as an oxide or hydroxide of ferric iron. The ratio may be any value equal to or greater than this minimum, providing that the acid addition is calculated as described previously, that is, sufficient acid to react with the sulfatable, non-ferrous components of the limonite and saprolite ore, plus a slight excess to account for a small amount of soluble iron and to drive the reactions to completion.

[0098] The above disclosure is intended to be illustrative while the scope of the invention is defined by the following claims.

Claims:

1. A process for leaching laterite ores containing limonite and saprolite, comprising the following steps:
 - 5 (a) mixing the limonite and saprolite with sufficient concentrated mineral acid to form salts with soluble non-ferrous components of the ore;
 - (b) water leaching the mixture of step (a) at a temperature and for a time sufficient to cause hydrolysis of dissolved ferric iron whereby an iron
10 containing precipitate is formed, while substantially dissolving at least one of either nickel or cobalt into the leach solution; and
 - (c) recovering at least one of either nickel or cobalt compounds from the leach solution.
- 15 2. A process as recited in claim 1, in which step (a) is carried out by first mixing the acid with the limonite, and subsequently adding the saprolite.
3. A process as recited in claims 1 or 2, in which at least a portion of the
20 ore is crushed to promote intimate mixing of the acid with the ore.
4. A process as recited in claim 2, in which the saprolite is crushed separately and then added to the mixture of limonite and acid.
- 25 5. A process as recited in claim 1, in which combined limonite and saprolite is crushed and ground prior to mixing with the acid.
6. A process as recited in claims 1, 2, 4 or 5, in which the water leaching of step (b) is carried out in an autoclave at a temperature up to approximately
30 150 °C.

7. A process as recited in claim 6, in which the water leaching of step (b) is carried out at a temperature range of approximately 95-105 °C.
8. A process as recited in claims 1, 2, 4 or 5, in which the water leaching of step (b) is carried out at a temperature range of approximately 95-105 °C and at a pressure range of approximately 15 – 70 psia.
9. A process as recited in claims 4 or 5, in which the water leaching of step (b) is conducted in two stages, the first stage being carried out at atmospheric pressure and at a temperature up to the boiling point of the leach solution, and the second stage being carried out in an autoclave at a temperature up to approximately 150 °C.
10. A process as recited in claims 4 or 5, in which the acid is selected from the group of sulfuric, hydrochloric, and nitric acid, or mixtures thereof.
11. A process as recited in claim 8, in which the acid is sulfuric acid and the salts formed in step (a) include sulfates.
12. A process as recited in claims 1, 2, 4 or 5, in which the recovering of at least one of either nickel or cobalt compounds from the leach solution in step (c) includes adding an ion exchange resin to the leach solution without prior solid/liquid separation.
13. A process as recited in claims 1, 2, 4 or 5, in which the leach solution is first separated from the precipitate prior to the recovering of at least one of either nickel or cobalt compounds from the leach solution in step (c).
14. A process as recited in claims 1, 2, 4 or 5, in which a reductant is added during the water leaching of step (b) to enhance the dissolution of cobalt from the ore.

15. A process as recited in claim 14, in which the reductant is selected from the group of sulfur dioxide, hydrogen sulfide, soluble bisulfite and sulfite compounds, or soluble ferrous iron compounds.
- 5 16. A process as recited in claim 1 or 2, further comprising the step of curing the mixture of step (a) prior to the water leaching of step (b).

1/4

0002/0

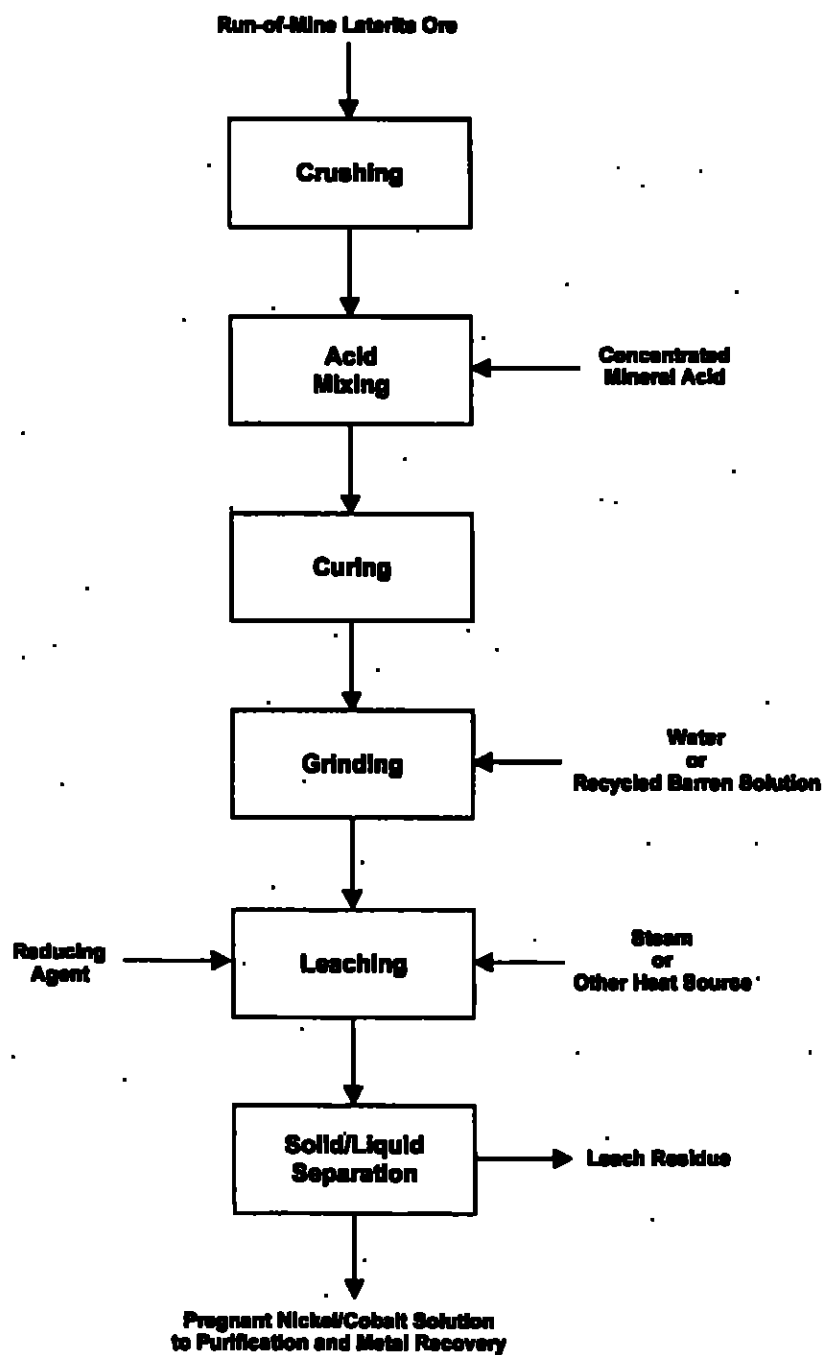


Fig. 1

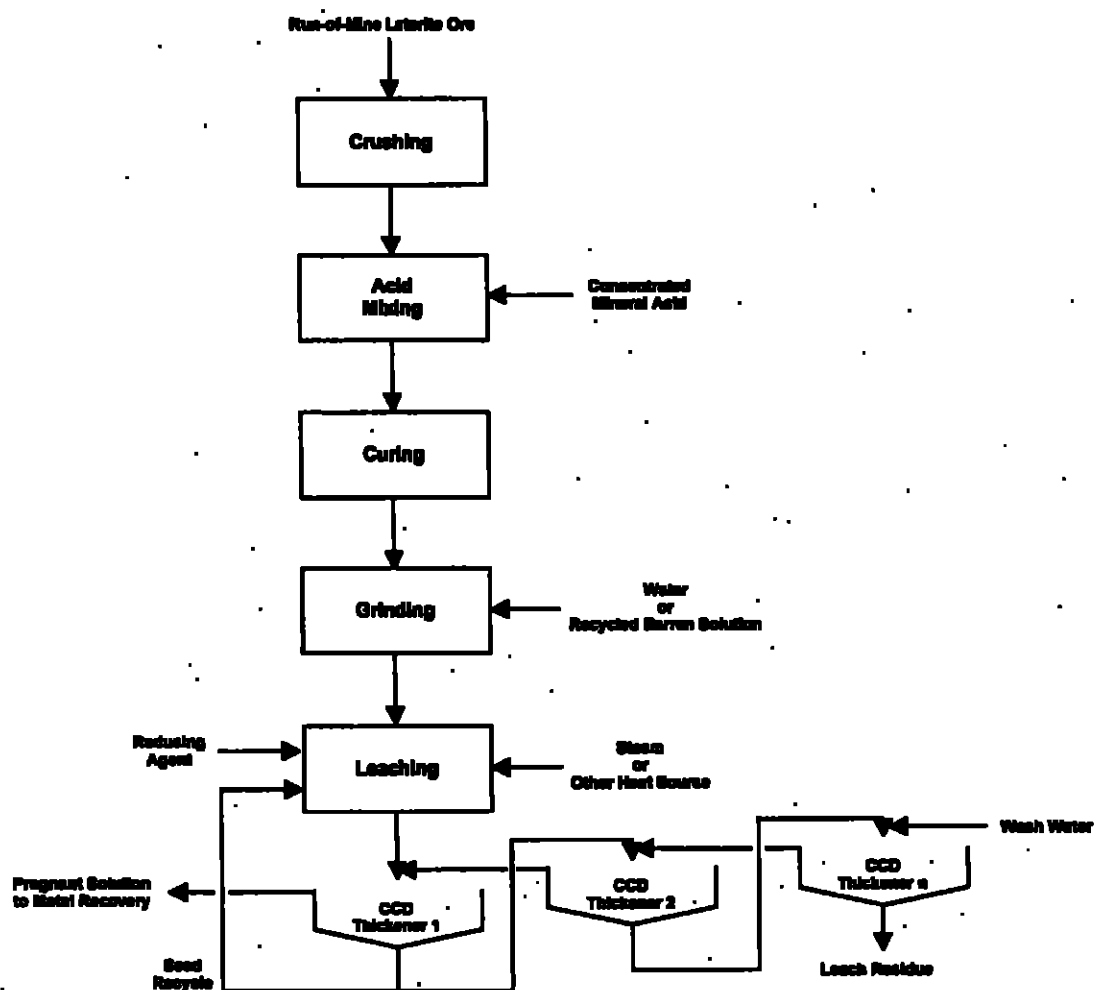


Fig. 2

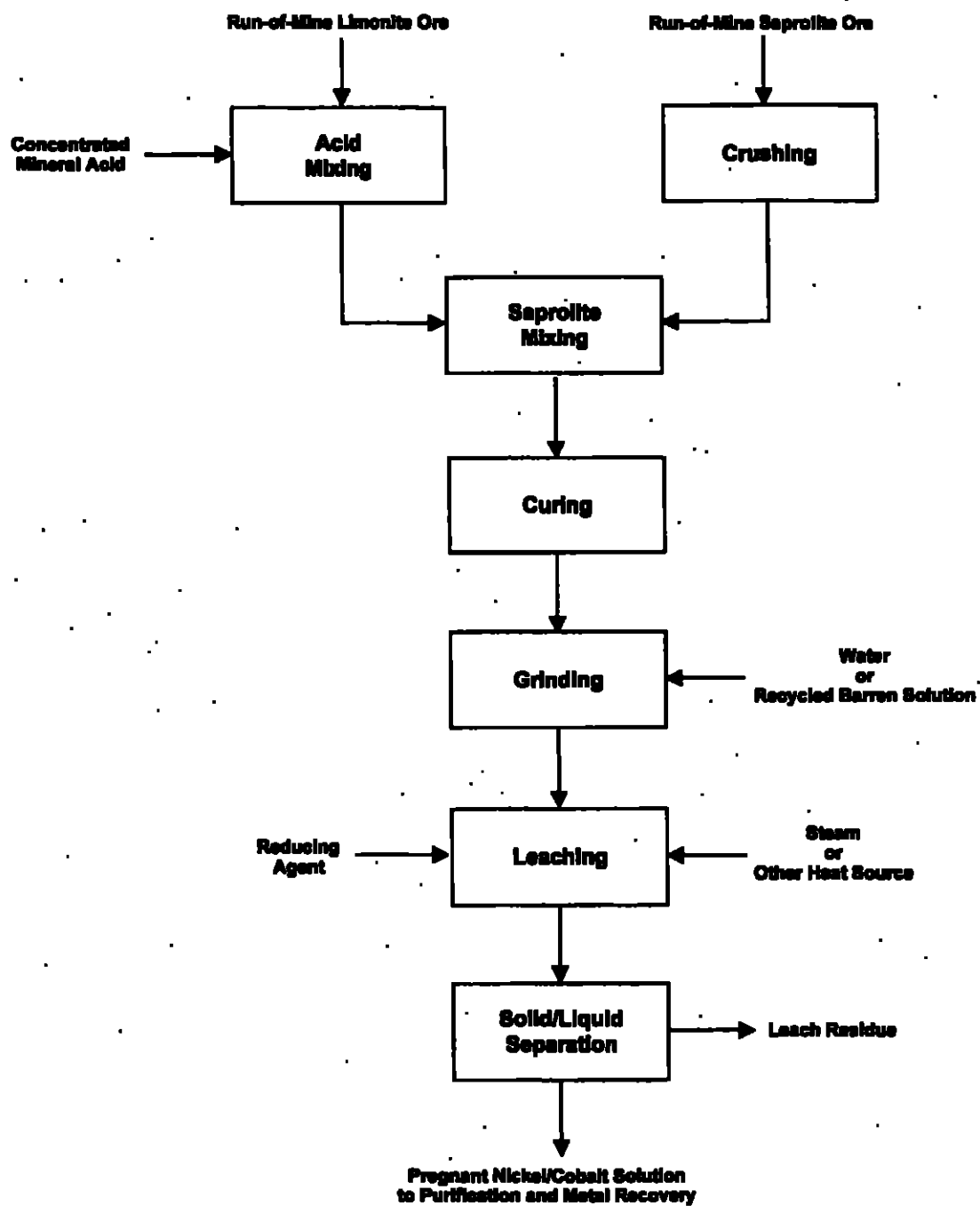


Fig. 3

4/4

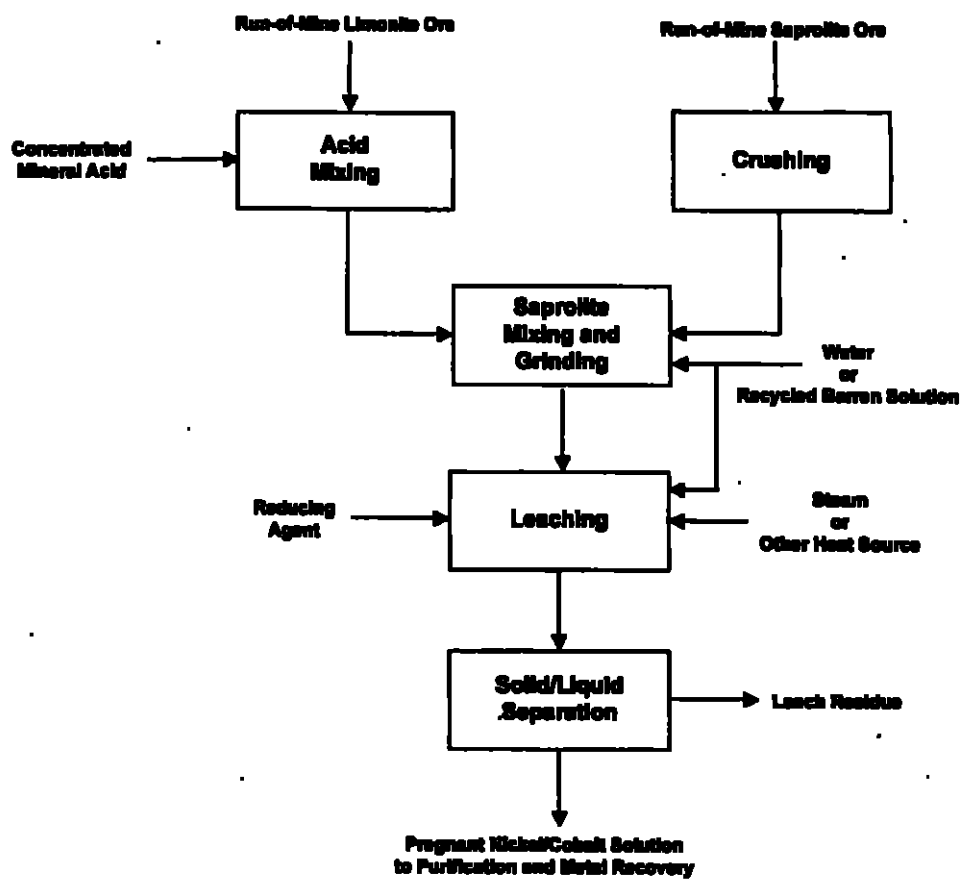


Fig. 4

Título: MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO

**PROVENIENTE DE MINERALES DE LATERITA MEDIANTE LA REACCIÓN CON
LIXIVIADO DE AGUA ÁCIDA CONCENTRADA**

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

[0001] Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de patente U.S. No. 60/583243 presentada en Julio 28, 2004, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

CAMPO DE LA INVENCION

[0002] La presente invención se relaciona con el procesamiento hidrometalúrgico de mineral de laterita níquelífero y en particular con un método para lixiviación ácida tanto de la fracción de limonita como de la fracción de saprolita de tales minerales en un proceso simple.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0003] Los minerales de laterita se forman mediante la exposición a la intemperie in-situ de rocas ultramáficas que llevan níquel cerca o en la superficie de la tierra en ambientes tropicales mediante la acción de aguas meteóricas naturalmente ácidas durante tiempo geológico. Ellos consisten de una variedad de arcilla, óxido y minerales de silicato, algunos enriquecidos en níquel y/o cobalto, y éste los distingue de la otra clase principal de minerales de níquel, los minerales de sulfuro. El último consiste típicamente de minerales de sulfuro de hierro,

níquel y cobalto, a menudo con cobre y menores metales preciosos, y están asociados con intrusiones magmáticas máfica-ultramáfica en la corteza de la tierra.

[0004] El proceso de exposición a la intemperie típicamente crea un depósito en capas, con los productos de la exposición a la intemperie completa o más extensiva cerca de la superficie y estas graduando en los productos de menores grados de sometimiento a la intemperie en la medida en que la profundidad se incrementa y finalmente terminando en una roca no sometida a los efectos de la intemperie a alguna profundidad mayor. La capa sometida altamente a la intemperie usualmente contiene la mayoría de su níquel contenido microscópicamente distribuido dentro de particular de goetita finamente divididas. La goetita es un oxihidróxido de hierro férrico con la fórmula química FeOOH . Esta capa le es usualmente dado el nombre de limonita, y típicamente contiene un alta proporción de hierro.

[0005] El cobalto está usualmente asociado con la capa de limonita y está usualmente predominantemente asociado con minerales de manganeso oxidados (Mn(III) y/o Mn(IV) conteniendo óxidos e hidróxidos), a menudo denominada asbolana o taco de manganeso.

[0006] Las capas menos sometidas a la intemperie, contienen típicamente proporciones crecientes de su níquel contenido en varios minerales de magnesio silicato, tales como, por ejemplo, serpentina. La serpentina es un mineral de silicato de magnesio el cual tiene la fórmula química $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se cree que el

níquel sustituye en algo el magnesio en la serpentina. El magnesio también se puede sustituir mediante otros metales bivalentes, por ejemplo, hierro ferroso (Fe^{2+}). Ellos pueden ser muchos otros minerales de silicato que también poseen níquel en zonas incompletamente sometidas a la intemperie. La zona sometida parcialmente a la intemperie con alto contenido de magnesio le es a menudo dado el nombre de saprolita, o garnierita. ("Garnierita" también se utiliza para describir un mineral de silicato de magnesio-níquel de color manzana-verde de composición variable).

[0007] En algunos depósitos existe otra zona típicamente localizada entre la limonita y la saprolita que contiene predominantemente arcillas de nontronita; estas son silicatos de magnesio, hierros y aluminio que pueden ser níquelíferas. En la mayoría de los depósitos localizados en los trópicos (normalmente), la zona de nontronita está mayormente ausente.

[0008] Se debe notar que ninguna de las zonas sometidas a la intemperie son homogéneas en composición mineralógica o química, ni es el límite entre las zonas paralelas a la superficie de la tierra. Sin embargo, existe usualmente una transición claramente definida de mineral con alto contenido de hierro y relativamente bajo magnesio a minerales de un contenido relativamente alto de magnesio y más bajo, aunque variable, contenido de hierro, que ocurre sobre distancias verticales de 1 a 3 m en un depósito de laterita.

[0009] Solamente con propósitos de ilustración, las composiciones químicas típicas de limonita y saprolita son como siguen:

Limonita: 1.0-1.8 % Ni, 0.05-0.3 % Co, 35-50 % Fe, 0.2-3.5 % Mg

Saprolita: 1.2-3.5 % Ni, 0.02-0.07 % Co, 7-20 % Fe, 10-20 % Mg

[0010] Cada zona también contiene típicamente concentraciones significativas de aluminio, manganeso y cromo, así como también concentraciones en trazas de otros metales pesados tales como cobre y zinc en una variedad de otros minerales.

[0011] Un aspecto desafiante de la recuperación del níquel de los minerales de laterita es que los valores de níquel típicamente pueden no ser concentrados sustancialmente por medios físicos, esto es, las así llamadas técnicas de revestimiento de mineral antes del procesamiento químico para separar los valores de metal. Esto hace el procedimiento de lateritas costoso y los medios para disminuir los costos del procesamiento de lateritas se han buscado durante muchas décadas.

[0012] También, en razón de la composición mineralógica y química distinta de los minerales de limonita y saprolita, estos minerales usualmente no están sujetos a procesamiento mediante el mismo proceso técnico.

[0013] Un proceso de lixidación ácida conocida para las lateritas de níquel es el así llamado proceso de lixidación ácida de alta presión (HPAL) (ver, por ejemplo paginas 437-453 en "The Winning of Nickel Its Geology, Mining and Extractive Metallurgy," de Joseph R. Boldt, Longmans Canada Ltd. 1967). Este proceso se

empleó primero en Moa Bay en Cuba al final de los 50 y se construyeron plantas adicionales en Australia Occidental a finales de los 90.

[0014] El proceso utiliza lixiviación con ácido sulfúrico a alta temperatura, típicamente 250° C y alta presión; la presión de vapor asociada a 250° C es aproximadamente 570 psi. A esta temperatura, los minerales níquelíferos en el mineral están casi completamente solubilizados. Los hierros disueltos se precipitan rápidamente como hematina (Fe_2O_3) a temperatura alta empleada en razón a que este compuesto es grandemente insoluble aún en soluciones ligeramente ácidas a esta temperatura. El níquel permanece en solución y después de enfriamiento, el residuo lixiviado que contiene hierro se separa de la solución que lleva el níquel mediante expresado en una serie de expresantes de lavado, un así llamado circuito de decantación contra corriente (CCD). Así, se logra el objetivo primario de la lixiviación, que es la separación del níquel del hierro.

[0015] Una desventaja principal del proceso HPAL es que éste requiere autoclaves de alta temperatura sofisticados y equipo asociado el cual es costoso, tanto como para instalar como para mantener. Además, el proceso HPAL también consume más ácido sulfúrico del que se requiere para disolver estequiométricamente el contenido de metales no ferrosos del mineral en razón a que a alta temperatura, la mayoría de los iones sulfato suministrados por el ácido sulfúrico son atados como iones bisulfato, (HSO_4^-). En otras palabras, el ácido sulfúrico (H_2SO_4) sólo se disocia para liberar un protón simple (H^+) a alta temperatura. Al

enfriamiento y neutralización del licor de lixiviado los iones bisulfato se descomponen a sulfato (SO_4^{2-}) y otro protón. El ultimo protón (ácido) es por lo tanto no utilizado completamente para lixiviación y da como resultado exceso de ácido sulfúrico que debe ser neutralizado, por ejemplo con caliza.

[0016] Otra desventaja del proceso HPAL es que este está limitado a tratar alimentaciones grandes tipo limonita en razón a que la presencia de saprolita originará un incremento grande, y a menudo no económico en el consumo de ácido sulfúrico debido a la lixiviación de magnesio proveniente de saprolita. Este se exacerba por el problema de "cambio" de bisulfato a alta temperatura, que se describió anteriormente.

[0017] La patente U.S. No. 4,097,575 describe una mejora al proceso HPAL que constituye la calcinación de mineral de saprolita por debajo de aproximadamente 820°C con el fin de hacer el mineral más reactivo con ácido sulfúrico y entonces utilizar la calcinación mayormente calcinada para neutralizar el exceso ácido en la descarga de una autoclave en donde la lixiviación de presión de mineral de limonita ocurre. El níquel contenido en el mineral de saprolita es mayormente disuelto durante esta neutralización. Las ventajas reportadas de este proceso son que este utiliza mejor el ácido sulfúrico agregado durante la lixiviación de presión de limonita, reduce el consumo de caliza u otros agentes neutralizantes costosos para tratar el licor de descarga de autoclave, y este logra la capacidad de tratar tanto las fracciones de limonita como de saprolita de un cuerpo mineral de laterita de níquel típico. Las desventajas del

proceso son que este aún requiere del uso de autoclaves costosos para lixiviar la limonita, y requiere un proceso de calcinación para el mineral de saprolita, que es costoso tanto en capital como en términos de costos de operación.

[0018] La patente U.S. No. 6,379,636 B2 describe una mejora adicional al proceso descrito en la patente U.S. No. 4,097,575 en donde la etapa de calcinación de saprolita y la saprolita en forma de "materia prima" se utiliza para neutralizar el exceso ácido en la solución de descarga de autoclave. Además, más ácido se puede agregar a la descarga para incrementar la cantidad de saprolita que se puede lixiviar. Sin embargo, este proceso requiere aún el uso de autoclaves costosas.

[0019] Varios procesos también se han descrito los cuales utilizan lixiviado ácido a presión atmosférica solamente, eliminando las desventajas de la lixiviación a presión descrita anteriormente. La patente U.S. No. 3,793,432 describe un proceso de lixiviación atmosférica para mineral de laterita en el cual el mineral se hace reaccionar con ácido sulfúrico en o por debajo del punto de ebullición y la precipitación del hierro disuelto se logra mediante la adición de un agente de precipitación de hierro tal como amonio, sodio, potasio o iones de litio. Aunque no se ha establecido explícitamente, todos los ejemplos citados en la especificación emplearon muestras de mineral de limonita como se evidencia por el alto contenido de hierro y el bajo contenido de magnesio del mineral de alimentación. Aunque este proceso soluciona las desventajas de la lixiviación a presión, este tiene otras desventajas. Primero, la precipitación del hierro sería

como un compuesto de jarosita, el cual es un compuesto de hierro ^{nnn/5} termodinámicamente inestable que se descompone durante el tiempo para liberar ácido sulfúrico, causando así problemas ambientales. (Aunque la jarosita no está establecida explícitamente sería evidente para un experto en la técnica que la jarosita se precipitará en las condiciones subrayadas en los ejemplos.) La jarosita contiene dos moles de sulfato por cada tres moles de hierro y así este compuesto representa consumo en exceso sustancial de ácido sulfúrico para suministrar los iones de sulfato necesarios.

[0020] Segundo, las extracciones de níquel provenientes del mineral fueron aparentemente relativamente bajas. Aunque las extracciones no se establecieron explícitamente, con base en el contenido de níquel del residuo y el hecho de que el peso del residuo deba ser más que el peso del mineral original en razón a que la jarosita contiene un porcentaje inferior del hierro que el mineral original y virtualmente todo el hierro permaneció en el residuo, las extracciones de níquel estuvieron usualmente en el rango de 60-65%. Tercero, existe un requisito para tiempos de lixiviación muy largos, del orden de 4-5 días. Cuarto, existe necesidad de agregar agentes precipitantes de hierro relativamente costosos tales como carbonato de potasio, carbonato de sodio o similares.

[0021] Las patentes U.S. No. 6,261,527 B1 y 6,680,035 B2 describen otro proceso de lixiviación atmosférico en el cual el mineral de limonita es primero "totalmente" lixiviado con ácido sulfúrico fuerte, es decir, tanto el níquel como el hierro son

sustancialmente disueltos de goetita, y luego el mineral de saprolita es lixiviado en la suspensión de lixiviado de limonita resultante aunque simultáneamente precipitando hierro como jarosita mediante la adición de agente precipitante de jarosita. Este proceso tiene las desventajas de producir jarosita, que requieren separar la minería y la preparación de la limonita y las tracciones de saprolita del mineral, y están limitadas a un rango estrecho de proporciones de saprolita a limonita. La última desventaja es debido al hecho de que la cantidad de saprolita que se puede lixiviar efectivamente se determina mediante la cantidad de hierro férrico en la solución de lixiviado de limonita.

[0022] La WO 03/093517 A1 describe una mejora a este proceso, que constituye eliminar la adición de unión formador de jarosita tal como sodio, potasio y amonio, y haciendo que el hierro se precipite como un compuesto diferente del jarosita, tal como la goetita. El proceso soluciona las desventajas de la jarositas, pero el consumo de ácido sulfúrico fue de 0.50 a 0.87 toneladas por tonelada de mineral en los ejemplos citados, y fue de más de 0.72 por tonelada de mineral en nueve de los once ejemplos citados.

[0023] Los procesos descritos en la patente U.S. No. 6,261,527 B1 y 6,680,035 B2 y WO 03/093517 A1 están basados en el hecho de que la goetita es mas refractaria a la lixiviación de ácido que los minerales de saprolita típicos, tal como la serpentina. Se ha demostrado por otros investigadores (ver, por ejemplo: John H. Canteford, "Leaching of Some Australian Nickeliferous Laterites with Sulfuric Acid at Atmospheric Pressure", Proc. Australian

Inst. Min. Metall., 265 (1978), 19-26; N.M. Rice and L.W. Strong, "The Leaching of Lateritic Nickel Ores in Hydrochloric Acid," Canadian Metallurgical Quarterly 13(3) (1974), 485-493; y la Figura 5 de la patente U.S. No. 5,571,308). Así, solamente la saprolita se puede utilizar efectivamente en la segunda etapa de lixiviación donde ocurre la precipitación de hierro simultáneamente. Esto es en razón a que la acidez de la solución debe ser relativamente baja para posibilitar la precipitación de jarosita y aún inferior para posibilitar la precipitación de goetita u otros productos de hidrólisis de hierro férrico. La goetita contenida en la limonita se lixiviaría muy lentamente bajo estas condiciones. La limonita (principalmente goetita) es así lixiviada en una etapa inicial con una concentración ácida relativamente alta y tanto como el hierro como el níquel son llevados a solución.

[0024] La patente U.S. No. 3,244,513 describe un proceso en el cual el mineral de laterita, mayormente el tipo limonita (definida como >25 % de hierro), se mezcla con ácido sulfúrico concentrado en la presencia de agua limitada, luego la mezcla es calcinada a temperaturas de aproximadamente 500 a 725° C con el fin de originar la sulfatación preferencial de valores de níquel, cobalto, magnesio y manganeso sobre el hierro. La subsecuente lixiviación de agua da como resultado una alta extracción de níquel y cobalto y una baja extracción de hierro a la solución. Las ventajas de este proceso son que este no requiere autoclaves costos para efectuar el lixiviado. La desventaja primaria es que este requiere una etapa de calcinación costosa.

[0025] La patente U.S. No. 4,125,588 describe un proceso similar a aquel descrito en la patente U.S. No. 3,244,513, excepto que la etapa de calcinación se omite y la mezcla de mineral con ácido concentrado se hace en una forma cuidadosamente controlada en donde el mineral es primero mezclado con ácido sulfúrico concentrado en ausencia de agua significativa y luego se agrega agua en cantidades controladas para iniciar la sulfatación del mineral, y luego finalmente la mezcla es lixiviada con cantidades adicionales de agua. La ventaja de este proceso es que este elimina la etapa de calcinación requerida en la patente U.S. No. 3,244,513. Sin embargo, el proceso también tiene desventajas significativas.

[0026] Una desventaja es que el mineral utilizado debe contener no más de 1 % de humedad, lo que significa que en la mayoría de los casos el mineral debe ser secado, en razón a que los contenidos de humedad in-situ de los minerales de laterita son usualmente del 20% o más. Una segunda desventaja es que el proceso no suministra la disolución selectiva del níquel sobre el hierro, como se ilustra en todos los ejemplos citados en la patente (>90 % extracción de hierro). La separación del níquel del hierro en solución usualmente da como resultado pérdidas de níquel adicionales.

[0027] Además, este proceso es sólo aplicable a minerales que contienen "grandes cantidades de magnesio y sílice", es decir, los minerales saprolíticos y garnieríticos. Aunque la composición de mineral precisa no se cita en todos los ejemplos, es evidente de los datos dados que el mineral contenido de 3 a 4 veces tanto

magnesio como hierro, indicando claramente que los minerales de limonita (proporciones de hierro/magnesio desde aproximadamente 10 a 90 por ciento en peso) no fueron considerados. Más aun, el consumo ácido es muy alto en este proceso, desde aproximadamente 0.9 a 1.1 toneladas de ácido sulfúrico por tonelada de mineral.

[0028] La patente U.S. No. 3,093,559 describe otro proceso para el tratamiento de minerales lateríticos con ácido sulfúrico relativamente concentrado (desde aproximadamente 25 a 50 % de ácido sulfúrico). En este proceso el ácido sulfúrico se agrega para originar la sulfatación de la mayoría o todos los valores de metal que incluyen hierro. El hierro es luego separado del níquel al evaporar la solución lixiviada hasta sequedad y la calcinación de las sales resultantes a 795 a 1050 °F con el fin de convertir el hierro a hematita. La relixiviación subsecuente de los calcinados lleva el níquel en solución, lixivando el hierro en el residuo. Como con varios procesos descritos anteriormente, el requisito para una etapa de calcinación a alta temperatura es una desventaja significativa en este proceso.

[0029] La patente U.S. No. 2,899,3000 describe un proceso en el cual el mineral de laterita húmedo es tratado con ácido sulfúrico concentrado y la mezcla es luego secada al hornearlo a una temperatura de entre 100° C y 150° C, preferiblemente 125°, antes de la lixiviación del agua para disolver los valores de metal en el mineral. La etapa de horneado es una desventaja significativa porque esta requiere de energía calórica para evaporar el contenido de agua en la mezcla de mineral/ácido. Adicionalmente, como se ilustra por el ejemplo dado en la especificación, la

disolución de níquel es relativamente baja, aunque la disolución de hierro es relativamente alta ~77% y 53%, respectivamente. La extracción de níquel se puede incrementar como se ha reportado al agregar ácido sulfúrico adicional al residuo de la primer etapa y llevar a cabo una segunda sulfatación de una etapa de lixiviación de agua, pero esto le agrega complejidad al proceso y no mejorará la separación de hierro/níquel lograda en el proceso.

[0030] La patente U.S. No. RE37,251 describe un proceso para la lixiviación a presión de minerales y concentrados no cuprosos, que incluyen minerales de laterita de níquel utilizando una solución ácida de iones bisulfato y sulfato junto con iones halógeno, por ejemplo iones cloruro y oxígeno. De acuerdo con la especificación, la temperatura y presión requerida es de 225° C y 450 psi de O₂. Dado que la presión de vapor a 225° C es de aproximadamente 370 psi, la presión total estaría en rango de 820 psig. Estas condiciones son aproximadamente similares a las condiciones de lixiviación ácida a alta presión y requerirían por lo tanto el uso de sistemas de autoclave de alta presión costos.

[0031] El objeto de la presente invención es obviar o mitigar las desventajas de estos procesos conocidos. Es un objeto adicional suministrar un proceso para lixiviar en ácido una mezcla de minerales de limonita y saprolita, tales como se producirían mediante minería en masa de un cuerpo de mineral de laterita típico sin ninguna separación subsecuente de tipos de mineral bajo condiciones de presión atmosférica o baja, aunque logrando altas extracciones de níquel y cobalto y muy baja extracción de hierro.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

[0032] La presente invención suministra un proceso para la lixiviación eficiente de níquel y cobalto proveniente de minerales de limonita y saprolita, tal como se podían producir mediante minería en masa de un depósito de laterita de níquel típico, en un proceso de dos etapas, la primer etapa consiste de mezclar y hacer reaccionar el mineral con ácido mineral concentrado, y la segunda etapa consiste de preparar una suspensión de mezcla de ácido/mineral en agua y lixiviar la mezcla para resolver el níquel y cobalto. El hierro es eficientemente separado de níquel y cobalto en el residuo de lixiviado sólido principalmente como un óxido o hidróxido de hierro férrico diferente de la jarosita.

[0033] El proceso también puede incluir el curado del mineral mezclado y acidificar antes del lixiviado de agua, y el mineral es primero molido antes de que se mezcle y reaccione con el ácido. Preferiblemente, la saprolita es molida separadamente y luego mezclada con la limonita. Más preferiblemente, el ácido se mezcla primero con la limonita, y la saprolita se agrega subsecuentemente.

[0034] El lixiviado de agua es ventajosamente llevado a cabo a una temperatura modestamente elevada. Para la lixiviación atmosférica, la temperatura está preferiblemente en el rango de 95 - 105° C. Alternativamente, tiempos de lixiviado más rápido se pueden obtener al lixiviar en un autoclave con una temperatura

hasta de aproximadamente 150° C. La presión correspondiente ⁰⁰⁰⁵⁴ está en el rango de hasta aproximadamente 70 psia y es aproximadamente igual a la presión de vapor saturada de la temperatura de lixiviación.

[0035] El ácido utilizado es preferiblemente seleccionado de ácido sulfúrico, clorhídrico, o nítrico, y es más preferiblemente ácido sulfúrico. Una mezcla de cualquiera de estos ácidos también se puede utilizar.

[0036] Ventajosamente, un reductor, tal como dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, bisulfuro soluble y compuestos de sulfito o compuestos de hierro ferroso solubles se agregan durante el lixiviado de agua para mejorar la disolución de cobalto.

[0037] El proceso de la presente invención evita los altos costos de las autoclaves a alta presión y reduce la producción de compuestos de jarosita. En algunas modalidades, este también evita la necesidad de extraer separadamente y tratar separadamente los tipos de mineral limonita y saprolita, y puede permitir procesar el mineral en un rango más amplio de proporción de saprolita y limonita.

[0038] Se ha encontrado que la presente invención puede lograr al menos aproximadamente 80% de la extracción de níquel y tanto como el 95 % o más de la extracción de cobalto con menos de aproximadamente el 15% de extracción de hierro.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0039] La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra en forma simplificada una modalidad del proceso de la presente invención.

[0040] La Figura 2 muestra otra modalidad del proceso de la presente invención en la cual algo del residuo lixiviado se recicla con el fin de suministrar semilla para la precipitación del hierro.

[0041] La Figura 3 muestra una tercera modalidad del proceso de la presente invención en la cual todo el ácido requerido es mezclado primero con el mineral de limonita y luego el mineral de saprolita es mezclado con la mezcla de limonita/ácido resultante.

[0042] La Figura 4 muestra una cuarta modalidad del proceso de la presente invención en la cual todo el ácido requerido se mezcla primero con el mineral de limonita, y luego el mineral de saprolita triturado y el agua se agregan a la mezcla de limonita/ácido resultante, después de lo cual la mezcla resultante es molida y luego sometida a lixiviación atmosférica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0043] La presente invención suministra un proceso mejorado para la extracción de níquel y cobalto de un mineral de laterita níquelífero mientras que se rechaza la mayoría del hierro contenido en el mineral en un residuo lixiviado sólido. El proceso no requiere la separación previa del mineral de limonita

del mineral de saprolita y puede tratar una mezcla de los dos tipos de minerales. Sin embargo, donde es conveniente explotar el mineral de limonita y saprolita separadamente, la extracción alta de níquel se puede lograr al hacer reaccionar primero el ácido directamente con el mineral de limonita y luego agregar el mineral de limonita y luego agregar el mineral de saprolita.

[0044] En relación a la Figura 1, el funcionamiento de la mina de mineral de laterita, consiste de una mezcla de limonita y saprolita, es primero molida a aproximadamente un tamaño máximo de 5 a 10 mm. El mineral molido es luego mezclado con un ácido mineral concentrado, escogido del grupo sulfúrico, clorhídrico y nítrico, o una mezcla de estos, en un dispositivo adecuado, tal como un molino de arcilla. No es necesario secar el mineral, el cual típicamente contiene sustancialmente humedad libre en la condición de función de la mina, antes de la adición del ácido concentrado.

[0045] La cantidad de ácido agregada es al menos aquella requerida para disolver estequiométricamente los metales solubles no ferrosos en el mineral (pero no el hierro), es decir la mayor parte del níquel, cobalto, magnesio, aluminio, cobre, zinc, y una pequeña porción del cromo en el mineral durante la etapa de lixiviación subsecuente. Se agrega un pequeño exceso de ácido para suministrar alguna acidez libre en la etapa de lixiviación subsecuente con el fin de lixiviar una pequeña porción del hierro, y asegurar la extracción máxima del níquel y el cobalto. La adición de ácido se limita a asegurar que la extracción final del hierro proveniente de la suspensión de mineral se minimiza.

En algunos casos, algo del magnesio y aluminio pueden ser insolubles y esto se debe tomar en cuenta para determinar la adición precisa de ácido.

[0046] La adición de agua durante el proceso de mezclado de ácido se minimiza al máximo para suministrar la concentración más alta de ácido para la reacción con los minerales de la mena. La adición de agua es sólo necesaria si la mezcla de mineral/ácido se enriquece tanto que esta no se pueda mezclar completamente o manejar fácilmente de otra manera. La adición de ácido concentrado al mineral húmedo da como resultado la generación de calor sustancial elevando la temperatura de la mezcla tanto como, y aún por encima, del punto de ebullición del agua y originando así la evaporación significativa del agua. Se puede agregar agua adicional durante el proceso de mezclado, si se desea, para controlar la consistencia de la mezcla de ácido/mineral a aquella de una pasta de fluido. Si no se agrega agua, dependiendo del contenido de humedad del mineral y de la cantidad neta de calor generado, puede ser posible formar un producto de reacción en polvo seco. (El intermedio entre las condiciones de una pasta fluida y un material en polvo seco, una mezcla rígida similar a melcocha se puede formar, la cual puede ser más difícil de manejar).

[0047] Idealmente, la mezcla tendrá una consistencia de pasta fluida a una consistencia de polvo seco para permitir el fácil manejo. La mezcla de ácido/mineral resultante o "arcilla" se puede permitir para "curar" a temperatura ambiente durante tiempo suficiente con el fin de permitir la reacción sustancial entre el

. 00008

ácido mineral y los constituyentes minerales de la mena. Esto se puede hacer al almacenar la arcilla sobre una almohadilla impermeable preparada y permitirle a la arcilla permanecer sobre la almohadilla durante varios días antes reclamar el material y someterlo a la siguiente fase del proceso.

[0048] Para facilitar el apilado y el reclamado, puede ser deseable formar porciones pequeñas, y secretas de la arcilla al, por ejemplo, extruido peletizar el material antes del almacenamiento. Sin embargo, se ha encontrado que se pueden lograr resultados satisfactorios con un tiempo mínimo o sin tiempo de curado. En este caso, la mezcla de ácido/mineral puede ser directamente mezclada con agua. La trituración subsecuente puede ser no necesaria si el mineral fue triturado antes de agregar el ácido. Un curado más largo puede originar una extracción de níquel ligeramente mejor y bajar la extracción de hierro en la etapa de lixiviado de agua subsecuente.

[0049] Después del curado, la arcilla es molida a un tamaño de partícula suficiente para lixiviar en tanques agitados, de manera conveniente, el agua requerida para formar una suspensión de lixiviado se puede agregar antes de la molienda de tal forma que esta etapa se puede llevar a cabo en modo húmedo. La arcilla se puede moler a un tamaño de partícula suficiente para posibilitar la suspensión de sólidos separados del fondo de la mayoría de las partículas en la suspensión sin requerir el ingreso de energía para agitación excesiva. Es deseable hacer la suspensión tan densa como sea posible consistente con el buen mezclado durante el lixiviado con el fin de minimizar los requisitos de agua y

producir la solución de lixiviado con abundante níquel y cobalto concentrado.

[0050] La suspensión de lixiviado resultante se calienta, según se requiera, en un reactor de lixiviado de tanda o series de reactores de lixiviados y el proceso se va a llevar a cabo continuamente. La temperatura de la suspensión de lixiviado se mantiene preferiblemente en o cerca del punto de ebullición normal del licor de lixiviado, típicamente 95-100° C. La inyección de vapor vivo, u otros medios para agregar energía térmica se pueden utilizar para este propósito. Algo de este calor requerido se suministra mediante el calor de solución del exceso de ácido y las sales de metal formadas durante la etapa de mezcla de ácido. Además, cantidades adicionales de calor se pueden recuperar durante el proceso de amasado mismo al enfriar el reactor de amasado con el agua para ser utilizada en el lixiviado, recalentando así el agua, o a recuperar el vapor generado durante la reacción del mineral ácido.

[0051] La mezcla de lixiviado se le permite reaccionar hasta que la mayoría del níquel y del cobalto en el mineral se han disuelto y la mayoría del hierro está presente en el residuo lixiviado sólido. El tiempo de retención de lixiviado agitado es del orden de 12 a 48 horas. Se obtienen resultados satisfactorios típicamente en aproximadamente 15 horas o menos. En algunos casos, puede ser deseable agregar un agente reductor en cantidades controladas a la suspensión de lixiviado con el fin de mejorar la lixiviación del cobalto asociada con minerales de manganeso oxidados, por ejemplo, asbolano, en el mineral. Por

ejemplo, las adiciones controladas de dióxido de azufre se pueden agregar para mejorar el cobalto (y la lixiviación de manganeso) como será evidente para aquellos expertos en la técnica. Otros reductores capaces de reducir los óxidos de manganeso trivalentes y tetravalentes al estado divalente también se pueden utilizar.

[0052] El proceso de lixiviado se puede acelerar significativamente al emplear una temperatura por encima del punto de ebullición. Por ejemplo, al calentar la suspensión de lixiviado a aproximadamente 150° C en un autoclave, el tiempo de lixiviación se puede reducir a aproximadamente 1 hora de duración. Los incrementos adicionales de temperatura pueden ser benéficos pero es el objetivo de esta invención eliminar la complejidad asociada con la lixiviación a alta presión. Se debe notar que la presión requerida para lixiviar la arcilla más la suspensión en agua a 150° C es sólo de aproximadamente 70 psia (la presión de vapor a 150° C). A esta presión, la suspensión se puede bombear al autoclave con bombas centrífugas convencionales y el sistema de expansión puede ser una válvula o choque de etapa muy simple. El equipo de autoclave adecuado para ser utilizado en la presente invención es completamente diferente de aquel requerido para lixiviación a alta presión a temperaturas alrededor de 250° C y presiones de alrededor de 450-500 psi, como será evidente para aquellos expertos en la técnica.

[0053] El uso de una temperatura por encima del punto de ebullición también puede suministrar una proporción de níquel/hierro superior en la solución, que es ventajosa con respecto al procesamiento corriente debajo de la solución de

lixiviado. Esto es en razón a que en la mayoría de los casos todo el hierro se debe remover de la solución antes de efectuar la recuperación del níquel y cobalto. Usualmente, el hierro residual en la solución se remueve al agregar una base, por ejemplo carbonato de calcio a la suspensión de lixiviado y precipitar los compuestos de oxihidróxido de hierro. Algo de níquel puede coprecipitarse con el hierro lo que resulta en pérdidas del metal pagado y además el agente neutralizante representa un costo operativo adicional del proceso. Una ventaja adicional del uso de una temperatura superior es una mejora en las propiedades de separación sólido/líquido de la suspensión de lixiviado final con proporciones de decantación superiores que son logradas con una temperatura de lixiviado más alta.

[0054] En algunos casos, puede ser ventajoso emplear tanto la etapa de lixiviación a presión atmosférica como una etapa de lixiviación a presión moderada subsecuente, en serie. El dióxido de azufre u otro reductor, para el lixiviado de los minerales de manganeso oxidados y los valores de cobalto y níquel contenidos es más convenientemente agregado durante la etapa de lixiviado atmosférico. Una etapa de lixiviado a presión subsecuente puede ser aún utilizada para lograr las ventajas anotadas en el párrafo precedente.

[0055] Las extracciones de níquel de al menos 80% y tanto como el 90-95%, con extracciones de hierro correspondientes tan bajas como 5-10% se obtienen con la presente invención. Además, el residuo de lixiviado contiene típicamente no más de

aproximadamente 1-2% de azufre, indicando que los compuestos de hierro en el residuo son principalmente no del tipo jarosita.

[0056] El proceso de lixiviado de la presente invención, en el caso donde se utiliza ácido sulfúrico como el lixivante, difiere de la técnica anterior, por ejemplo la patente U.S. No. 3,244,513, en que la última emplea una etapa de calcinado después del mezclado de ácido con el fin de convertir cualquier sulfato de hierro formado durante la mezcla de ácido a óxido de hierro. El gas de trióxido de azufre (SO_3) se libera durante esa conversión y este reacciona con los óxidos de metal no ferroso, por ejemplo NiO y MgO para formar sales de sulfato no ferrosos. Así, los metales no ferrosos son preferiblemente sulfatados en el proceso de la técnica anterior.

[0057] Sin embargo, ha sido encontrado de manera sorprendente que la etapa de calcinado, es probablemente el costo intensivo de capital y requiere energía de combustible costosa sustancial para lograr las temperaturas de calcinado deseadas, por ejemplo 500-700° C, no es necesario lograr la sulfatación selectiva de los metales no ferrosos, resultando así en una solución de lixiviado abundante después de lixiviar el agua de la mezcla de mineral/ácido, que contiene la mayoría de los metales no ferrosos solubles, particularmente níquel y cobalto, y relativamente poco de hierro. Todo lo que se requiere es suministrar tiempo y temperatura suficiente durante el lixiviado de agua para efectuar las reacciones deseadas. La eliminación de la etapa de calcinado representa así una ventaja superior sobre la técnica anterior.

[0058] Después del lixiviado de agua, la suspensión de lixiviado se somete a separación de sólido/líquido mediante filtración o espesamiento para producir una solución de lixiviado abundante que contiene la mayor parte del níquel y cobalto contenido en el mineral y un residuo sólido que contiene la mayor parte del hierro en el mineral. Ventajosamente, el espesamiento es llevado a cabo en una serie de espesantes con un flujo de contracorriente de una corriente de agua de lavado y la suspensión de lixiviado con el fin de lavar la mayor parte de los valores de metal contenidos por fuera del residuo de lixiviado, un método denominado decantación de contracorriente (CCD). Los valores de metal reportan preponderantemente al sobreflujo de espesante del primer espesante, que es la solución de lixiviado abundante.

[0059] La solución de lixiviado abundante procede a la recuperación de níquel y cobalto mediante los métodos conocidos por aquellos expertos en la técnica, tales como la extracción de solvente, el intercambio de iones y la precipitación de sulfuro que utiliza agentes sulfurantes, por ejemplo sulfuro de hidrógeno, o precipitación de hidróxido, utilizando por ejemplo magnesia como el agente precipitante.

[0060] El níquel y el cobalto también se pueden recuperar de la suspensión de lixiviado sin separación de sólido/líquido anterior, utilizando un proceso de resina en pulpa. En este proceso, como una resina de intercambio de ion que extrae el níquel y posiblemente el cobalto se agrega directamente a la suspensión de lixiviado. Después de que la extracción se completa, la resina se separa de la suspensión de lixiviado vaciada de níquel mediante tamizado. Después de lavar la resina

para remover los sólidos, el níquel se puede eluir de la resina con una solución ácida fresca.

[0061] Antes de o durante la recuperación del níquel y el cobalto por uno de los métodos anteriormente mencionados, la solución de lixiviados se puede neutralizar con una base, tal como carbonato de calcio, óxido de magnesio, carbonato de sodio o similar, para neutralizar la acidez libre restante del proceso de lixiviado y precipitar pequeñas cantidades de hierro férrico, aluminio, y cromo, aunque minimizando la co-precipitación de níquel y cobalto. Este proceso se puede llevar a cabo en unas etapas simples o múltiples separadas mediante separaciones sólido/líquido intermedias.

[0062] En una modalidad de la invención. La primer etapa de neutralización se puede llevar a cabo antes de separar el residuo de lixiviado de la solución de lixiviado. El residuo de lixiviado y neutralización combinado se pueden entonces separar de la solución de lixiviado parcialmente neutralizada mediante filtración o espesamiento, como se describió anteriormente. Una segunda etapa de neutralización puede ser entonces aún deseable, dependiendo del método seleccionado para la recuperación de níquel y cobalto de una solución de lixiviado abundante. Después de esta segunda etapa de neutralización, el residuo de neutralización resultante se puede separar de la solución de lixiviado neutralizada mediante filtración o espesamiento. Este residuo de neutralización de la segunda etapa es idealmente retornado a la primera etapa de neutralización para redissolver cualquier níquel y cobalto co-precipitado.

[0063] Se ha encontrado sorprendentemente que no es necesario separar la limonita de la saprolita en el mineral de laterita con el fin de tratarlas separada y distintamente en el proceso de lixiviado. Adicionalmente, el proceso no está limitado a cualquier proporción de saprolita-limonita particular, en tanto al menos se cumpla una proporción de saprolita/limonita mínima. La cantidad de ácido agregado al mineral se puede ajustar en un rango de proporciones de saprolita/limonita basado en el contenido de metales no ferrosos de la mezcla de mineral de saprolita/limonita.

[0064] Se ha encontrado también sorprendentemente que no es necesario agregar ningún agente precipitante de hierro a la suspensión de lixiviado, como en la Patente U.S. No. 3,793,432. Además los agentes de precipitación de hierro tales como los iones de sodio, potasio, y amonio son una desventaja porque ellos promueven la formación de los compuestos de jarosita que llevan hierro, los cuales son termodinámicamente inestables, descomponiéndose lentamente durante el tiempo y liberando ácido sulfúrico, el cual puede originar la redisolución de las impurezas de metal presente en el residuo de lixiviado y conduciendo potencialmente a la contaminación del ambiente. Además, se requiere ácido sulfúrico extra durante la lixiviación para satisfacer el requisito de los iones sulfatos en la formación de jarosita.

[0065] En el proceso de la presente invención donde el ácido sulfúrico, por ejemplo, se agrega al mineral, níquel, cobalto y

hierro, así como también a otros metales no ferrosos en el mineral, son selectivamente sulfatados, esto es, convertidos a sales de sulfato, durante la etapa de mezcla de ácido/mena de gas mineral. Los sulfatos se disuelven fácilmente en agua durante la etapa subsecuente del lixiviado. Sin embargo, la extracción de níquel y cobalto es incompleta inicialmente en razón a que la cantidad de ácido agregada inicialmente no es suficiente para convertir todos los metales, incluyendo y hierro a las sales de sulfato. Así, hierro considerable va a la solución junto con el níquel, cobalto, magnesio, aluminio, cromo, cobre, y zinc. Sin embargo, al continuar el proceso de lixiviado después de la fase de disolución de sal de sulfato inicial, el contenido de hierro de la solución disminuye y adicionalmente el níquel y el cobalto son extraídos de la fase sólida. Las reacciones de lixiviación y re-precipitación exactas de hierro son desconocidas, pero el contenido de sulfato del residuo final es bajo, usualmente de menos del 2%, indicando que la jarosita no se forma en una proporción significativa.

[0066] En una modalidad preferida de la invención, el material de "semilla" que lleva hierro se agrega a la suspensión de lixiviado al inicio del lixiviado con agua, con el fin de acelerar la precipitación del ión férrico disuelto y la extracción del níquel y cobalto restante de las fases sólidas. Las superficies de la partícula de semilla suministran sitios de energía de baja activación para la hidrólisis y precipitación del hierro, por ejemplo como hidróxido férrico, goetita, o hematita. Este material de semilla es idealmente una porción de residuo del lixiviado final mismo, que contiene compuestos de hierro

precipitados. Un método para llevar a cabo el proceso con el ciclo de semilla se muestra en la Figura 2.

[0067] En una modalidad adicional de la invención, la porción de limonita del mineral es mezclada primero con el ácido concentrado, la cantidad de ácido que es calculada de la misma manera como se discutió previamente, luego de lo cual la porción de saprolita del mineral se agrega a la mezcla de limonita/ácido. El mineral de saprolita se puede agregar a la mezcla de limonita/ácido bien sea como saprolita triturada o como saprolita molida. En el caso anterior la mezcla de mineral/ácido es molida antes de la lixiviación con agua. La molienda se puede llevar a cabo sin la adición de agua. Ventajosamente, se agrega agua a la mezcla de minerales/ácido y la molienda en húmedo se emplea antes del lixiviado atmosférico con agua. En el último caso, el mineral de saprolita se puede moler en al condición seca y agregar a la mezcla del ácido/limonita junto con agua, o moler en húmedo y agregar a la mezcla de limonita/ácido como una suspensión o torta de filtro. El mineral y el ácido mezclados resultantes son luego lixiviados con agua como se describió previamente. Este método suministra la oportunidad máxima de sulfatar el componente de goetita del mineral de laterita. El diagrama de flujo para llevar esta modalidad de la invención se muestra en la Figura 3.

[0068] Los siguientes ejemplos ilustran el método de la presente invención. El mineral utilizado en estos ejemplos viene de un depósito de laterita de América Central. Las fracciones de limonita y saprolita del mineral utilizado en los Ejemplos 1-3 tuvieron las composiciones dadas en la Tabla 1. El mineral de

saprolita se trituró a aproximadamente 6.4 mm antes de usarse en los ensayos.

Tabla 1

	% Ni	%Fe	%Mg	%Mezclas
Mineral de Limonita	1.41	47.7	0.67	34.5
Mineral de Saprolita	3.17	8.7	17.8	21.3

EJEMPLO 1

[0069] Aproximadamente 1 kg de mineral de saprolita se molió en húmedo en un molino de arcilla hasta que aproximadamente el 100% pasó la maya 100. La suspensión de molido se filtró para producir saprolita molida con 41% de humedad. 425.2 g de saprolita molida húmeda se mezclaron con 381.7 g de mineral de limonita húmeda para producir 500 g de material realimentación lixiviado con una proporción de limonita/saprolita de 1:1.

[0070] La mezcla de mineral se ubicó en una botella de vidrio con un cuello estrecho de 4.5 litros. La botella fue girada en un ángulo ligeramente inclinado con la horizontal a aproximadamente 47 a 48 rpm sobre un dispositivo de rodado de botella. 312.5 g de ácido sulfúrico de 96% se agregaron a la mezcla de mineral en la botella durante un periodo de aproximadamente 30 minutos. El mineral y el ácido se mezclaron durante aproximadamente 30 min después de que se había agregado todo el ácido. Al completar la mezcla del mineral y el ácido se había formado una masa semifluida y la temperatura se había elevado a entre aproximadamente 70 y 100° C.

[0071] La botella se removió del dispositivo de rodado y la mezcla de ácido y mineral se le permitió curarse a temperatura ambiente durante aproximadamente 72 horas. 622 mL de agua se agregaron entonces a la masa curada y la mezcla se agitó hasta que se formó una suspensión de lixiviado uniforme. La suspensión de lixiviado se transfirió a una hervidor de reacción cilíndrica de 2 litros equipada con un agitador mecánico, 4 desviadores plásticos, y un equipo de tapa de ajuste hermético con un condensador de agua abierto a la atmósfera. El hervidor de reacción se calentó mediante un manto de calentamiento eléctrico externo.

[0072] La suspensión de lixiviado se calentó y se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 96-99° C durante un periodo de 48 horas aunque actuando vigorosamente. Después de 5 horas de lixiviado, 129 g de hematina grado técnico finamente molida se agregó al reactor para actuar como una "semilla" para la clasificación de hierro. Las muestras de licor de lixiviado se tomaron periódicamente para el análisis químico. Al final del periodo el lixiviado de 48 horas, se filtró la suspensión completa. La torta de filtro se repulpeó dos veces en agua fresca para lavar los valores de metal contenidos. La torta fue entonces secada y pesada. Los sólidos secos, filtrados y el agua de lavado combinada se ensayó separadamente.

[0073] Los resultados de este ensayo son dados en las Tablas 2 y 3 de adelante.

Tabla 2

Tiempo (h)	[Ni]g/L	[Fe]g/L	[Mg]g/L	[H ₂ SO ₄]g/L
1	8.8	70	27	<0.5
2	8.0	49	27	<0.5
5	9.5	24	35	<0.5
24	8.7	14	35	8
32	8.3	12	32	9
48	8.8	10	28	16

Tabla 3

	Ni (%) g/l)	Fe (%) g/L)	Mg (%) g/L)	S (%)
Solución Final	9.3	12.8	39	-
Residuo Final	0.34	42.9	0.52	0.98
Extracciones Calculadas	85.2	11.7	94.9	-

* Las extracciones de Ni, Fe y Mg están basadas en el residuo final y los pesos, volúmenes y ensayos de la solución.

[0074] Los resultados muestran que se logró una lata extracción de níquel aunque extrayendo muy poco de hierro presente en el mineral. Además, el contenido de azufre del residuo fue muy bajo y la proporción de Fe/s fue aproximadamente 44:1. Menos del 5% del contenido del sulfato en el ácido sulfúrico se deportaron al residuo. Si todo el hierro del mineral había formado jarosita, la proporción de Fe/S en el residuo final habría sido de aproximadamente 4.3. Además, el análisis de difracción de rayos X del residuo indicó la presencia de solamente hematita, goetita y una fase de espinel originalmente presente en el mineral.

[0075] Los datos genéticos indican que se requirieron ligeramente más de 24-32 horas de lixiviado para aproximarse a la concentración de hierro terminal en la solución. El hierro residual se puede remover de la solución mediante neutralización

con una base, por ejemplo, cáliz, sin pérdidas significativas de níquel en la fase sólida.

EJEMPLO 2

[0076] Una muestra de 381.7 g de mineral de limonita se mezclaron con 317.7 g de mineral de saprolita triturado y 95 g de agua en un beaker de vidrio de fondo plano de 2 litros. El agua se agregó para simular el contenido de humedad esperado en mineral de operación de la mina, reconociendo que las muestras se habían secado un poco comparadas con su condición in-situ. 312.5 g de ácido sulfúrico del 96% se agregaron al beaker durante aproximadamente 20 minutos. El ácido se mezcló con el mineral utilizando un agitador que rota a aproximadamente 60 rpm. La adición de ácido fue suficiente para dar una proporción de ácido a mineral de aproximadamente 600 kg de H_2SO_4 por tonelada de mineral (base seca).

[0077] El mineral y el ácido formaron una masa semifluida que fue vertida en un recipiente pando para curar a temperatura ambiente durante aproximadamente 72 horas. Algo de la mezcla no se recuperó durante esta operación. Se estimó que aproximadamente 13% de la mezcla no se recuperó, con base en la recuperación en peso.

[0078] Después de este periodo de cura, la mezcla de ácido/mineral, que se había endurecido considerablemente, fue rota en piezas y transferida a un molino pequeño. 300 g de agua se agregaron al molino y la mezcla se molió con un medio de

piedra durante aproximadamente 1 hora para reducir el tamaño de partícula máximo a aproximadamente maya 100. Se agregó agua adicional al molino para lavar la suspensión a un reactor de lixiviado de 2 litros. 1,858 g de suspensión de lixiviado se prepararon de ésta manera. El reactor se calentó a una temperatura de 95 a 105° C, aunque agitando, y se permitió que continuara el lixiviado durante 44 horas. Después de 5 horas de lixiviado, 129 g de hematita grado térmico finamente molida se agregaron al reactor para actuar como una "semilla" para la precipitación de hierro. Las muestras de licor de lixiviado se tomaron periódicamente para análisis químico. Al final del periodo el lixiviado de 48 horas, se filtró la suspensión completa. La torta de filtró se repulpeó 2 veces en agua fresca para lavar los valores de metal contenido. La torta se secó luego y se pesó. Los sólidos secos, el filtrado y el agua de lavado combinada se ensayaron separadamente.

[0079] Los resultados de este ensayo se dan en las Tablas 4 y 5 de adelante.

Tabla 4

Tiempo (h)	[Ni]g/L	[Fe]g/L	[H ₂ SO ₄]g/L
1	4.6	25.6	<0.5
2	5.36	29.7	<0.5
5	6.15	15.5	5
24	4.73	4.74	12
44	5.49	7.55	16

Tabla 5

	Ni (% o g/l)	Fe (% o g/L)	Mg (% o g/L)	S (%)

Solución Final	5.51	8.7	22.0	-
Residuo Final	0.41	42.8	0.47	0.83
Extracciones Calculadas*	81.1	11.3	94.7	-

* Las extracciones de Ni, Fe y Mg están basadas en el residuo final y los pesos, volúmenes y ensayos de la solución.

[0080] Este ensayo simuló una de las modalidades preferidas de la presente invención, en que el mineral de saprolita no fue molido antes de mezclarse con limonita y agregar ácido. En su lugar, la mezcla de ácido/mineral se molió después de curado.

[0081] Los resultados de este ensayo fueron similares a aquellos del Ejemplo 1, aunque la extracción de níquel fue ligeramente inferior.

EJEMPLO 3

[0082] Este ensayo se lleva a cabo en forma similar a aquella del Ejemplo 2, con las siguientes excepciones. Las cantidades de mineral de limonita, mineral de saprolita triturado, agua, ácido, y semilla de hematita utilizada durante la mezcla ácida y el subsecuente proceso de lixiviado fueron de 336.9 g, 280.3 g, 84 g, 275.8 g, y 113 g, respectivamente. Las proporciones de mineral, agua y ácido fueron iguales que en el Ejemplo 2.

[0083] Después de mezclar el mineral con ácido, la mezcla se transfirió a un recipiente pando y se le permitió curarse durante solamente una hora antes de transferir a un molino para molido en húmedo y el subsecuente lixiviado de agua. Después de 1 hora de

curado la mezcla estaba aún fluida y podía ser vertida al molino, 1,776 g de suspensión de lixiviado se prepararon y se lixiviaron exactamente como en el Ejemplo 2. La recuperación de la mezcla de ácido/mineral fue de aproximadamente 96%.

[0084] Los resultados de este ensayo son dados en las Tablas 6 y 7 de adelante.

Tabla 6

Tiempo (h)	[Ni]g/L	[Fe]g/L	[H ₂ SO ₄]g/L
1	5.53	22.7	<0.5
2	6.37	24.2	<0.5
5	7.59	16.7	4
24	7.4	9.14	13
44	7.12	10.8	16

Tabla 7

	Ni (% o g/l)	Fe (% o g/L)	Mg (% o g/L)	S (%)
Solución Final	6.97	10.2	34.0	-
Residuo Final	0.37	43.0	0.45	0.81
Extracciones Calculadas*	84.2	10.8	95.2	-

* Las extracciones de Ni, Fe y Mg están basadas en el residuo final y los pesos, volúmenes y ensayos de la solución.

[0085] Los resultados de este ensayo, que son similares a los ejemplos previos, demuestran que no es necesario curar es la mezcla de minerales/ácido durante un periodo de tiempo largo antes de lixiviación.

00075 25

EJEMPLO 4

[0086] El mineral utilizado en este ensayo tenia las composiciones dada sen la Tabla 8.

TABLA 8

	% Ni	%Co	%Fe	%Mg	%Si	%Mezclas
Mineral de Limonita	1.31	0.2	47.2	0.63	2.67	41.9
Mineral de Saprolita	3.13	0.01	6.0	20.0	18.8	14.4

[0087] 409.6 g (base húmeda) de mineral de limonita se colocaron en un molino pequeño de bola de porcelana cargado con bolas de porcelana de 0.6-1.9 cm. Antes de agregar el mineral, el medio demolido y triturado se precalentó a aproximadamente 100° C. Este hizo estimular las condiciones térmicas que estarían presentes si el proceso se llevará a cabo sobre una base continua. El molino se ajustó con una tapa plástica con un hueco en su centro a través del cual se agregó ácido sulfúrico. El molino se rotó sobre los mismos rodillos utilizados en el Ejemplo 1. 338.5 G de ácido sulfúrico al 96% se agregaron al molino durante un periodo de aproximadamente 1.5 minutos y el mineral de limonita y el ácido se les permitió reaccionar durante un periodo de 15 minutos. La temperatura dentro del molino se monitoreo con un termómetro láser de mano durante el periodo de reacción. La temperatura medida varió desde 97 a 121° C, con la temperatura más alta registrada aproximadamente un minuto después de que se completó la adición de ácido. Al contemplar el periodo de reacción, el molino se removió de los rodillos, la tapa se removió y 306.1 g (base húmeda) de mineral de saprolita triturada se agregaron a la mezcla de limonita/ácido junto con 510 g de una

solución acuosa de 30 g/L (como MgSO_4). La solución de MgSO_4 se utilizó para estimular el efecto de usar la solución seca restante después de la purificación y la recuperación de níquel/cobalto como agua de relleno en el proceso. Se utilizó una tapa de porcelana de ajuste hermético para cerrar el molino y la mezcla de mineral/ácido total se molió durante aproximadamente 60 minutos, hasta que la mayor parte de partículas sólidas presentes fueron de un tamaño menos de maya 100.

[0088] Con base en los pesos y los contenidos de humedad de las muestras de mineral, la proporción de saprolita/limonita total fue de 1.1 sobre una base seca y la proporción de ácido/mineral total fue de 0.65 (con base en el mineral seco y 100% de H_2SO_4).

[0089] Los contenidos del molino fueron descargados a un hervidor de reacción idéntico a aquel utilizado en el Ejemplo 1. Se utilizó un tamiz grueso para capturar el medio molido y se utilizaron 764 g de la solución de 30 g/L de Mg para enjuagar el molino de bola y el medio de molienda. La solución de enjuague se agregó al hervidor de reacción.

[0090] El hervidor de reacción se calentó a 95-100° C aunque agitando. El lixiviado se llevó a cabo durante 24 horas. Durante las primeras 5 horas de lixiviado, se burbujeó gas de dióxido de azufre en la suspensión del lixiviado para controlar el potencial de reducción de oxidación de la suspensión de entre 540 y 600 mV (versus un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado). Las muestras de la suspensión se tomaron a través del periodo de

lixiviación, se filtraron, y los sólidos se lavaron, y la solución y los sólidos se ensayó.

[0091] Al completar el periodo de lixiviado, 20% de suspensión de caliza se agregó a la suspensión de lixiviado durante aproximadamente 2 horas para neutralizar la suspensión de lixiviado un pH de 3.0 95° C. La suspensión de lixiviado neutralizado se muestreo, y luego se filtró la suspensión completa.

[0092] Los resultados del periodo del lixiviado son dados en la Tabla 9.

TABLA 9

Tabla 6

Tiempo (h)	[Ni]g/L	[Co]g/L	[Fe]g/L	[H ₂ SO ₄]g/L
1	4.92	0.229	60.8	<0.5
2	5.33	0.248	50.0	<0.5
4	6.22	0.290	33.9	<0.5
5	6.52	0.303	26.5	<0.5
24	7.36	0.34	14.4	5.0

[0093] Los sólidos al completar el periodo de lixiviado ensayaron 0.21% Ni, 0.006 % Co, 31.3 % Fe, 0.65 % Mg, 14.9 % Si y 1.39 % S. Las extracciones de Ni y Co, calculadas utilizando un "amarre de silicio" (asumiendo un lixiviado de silicio cero, calculando el peso del residuo del lixiviado utilizando los ensayos de silicio de mineral y el residuo, y utilizando los pesos de mineral y residuo y los ensayos para calcular las extracciones), fueron de aproximadamente 93.1 %, 95.5 %, respectivamente. La extracción de hierro fue aproximadamente 9 %.

[0094] Después de la neutralización a pH 3, la solución ensayó 6.23 g/L de Ni, 0.29 g/L de Co, y 3.24 g/L de Fe. Los sólidos ensayaron 0.22 % de Ni, 0.009 % de Co, 26.5 % de Fe y 11.7 % de Si. Aproximadamente 74% del hierro de la solución de lixiviado se precipitó durante la neutralización; Así la extracción neta del hierro después de la neutralización fue solamente aproximadamente 2%. Aproximadamente el 2% de níquel y e 4% de cobalto se co-precipitaron con el hierro durante la neutralización.

[0095] Este ejemplo ilustra varias características claves de una de las modalidades preferidas de la invención: la extracción alta de níquel se puede lograr al hacer reaccionar primero ácido sulfúrico directamente con el mineral de limonita y luego agregar el mineral de saprolita; la adición de un reductor a la suspensión de lixiviado, en este caso gas de dióxido de azufre, mejora la extracción de cobalto; no se necesita curar la mezcla de reacción de ácido/mineral para lograr extracciones altas; la reacción entre el ácido sulfúrico y el mineral es extremadamente rápida y extremadamente exotérmica, de tal forma que se pueden lograr temperaturas muy altas durante la reacción de ácido/mineral, mejorando de esta manera las cinéticas de reacción y permitiendo que el equipo requerido lleve a cabo la etapa de sulfatación aún tamaño muy compacto; y la neutralización parcial de la suspensión de lixiviado luego de que el lixiviado se puede utilizar para eliminar la mayor parte de la proporción pequeña de hierro que se lixivía con pérdidas de níquel y cobalto mínimas.

[0096] Se apreciará por su puesto para aquellos expertos en la técnica que muchas variaciones del proceso serían posibles dentro

de un amplio alcance de la presente invención. Aquellos expertos en la técnica apreciarán que la invención sobre la cual está basada la descripción se puede utilizar en otras modalidades que lleven a cabo los propósitos y cumplan los objetivos de la presente invención.

[0097] El proceso de la presente invención es ampliamente aplicable a cuerpos de mineral de laterita de níquel que contiene tanto limonita como saprolita, que incluye la mayor parte de tales cuerpos minerales. La proporción de saprolita/limonita en el proceso puede variar ampliamente en tanto que una cierta proporción de saprolita/limonita mínima se utilice en el proceso. Cuando se utiliza ácido sulfúrico, por ejemplo, se determina la proporción mínima aproximadamente al calcular la cantidad de componentes no ferrosos del mineral de saprolita que se puede sulfatar mediante ácido sulfúrico que se generaría al hidrolizar y precipitar el contenido de ión "sulfatable" del mineral de limonita y saprolita como un óxido o hidróxido de hierro férrico. La proporción puede ser cualquier valor igual o mayor que este mínimo siempre y cuando la adición de ácido se calcule como se describió previamente, esto es, ácido suficiente para reaccionar con los componentes sulfatables, no ferrosos del mineral de limonita y saprolita, más un exceso ligero para contar una cantidad pequeña de hierro soluble y manejar las reacciones hasta completarse.

[0098] La descripción anterior pretende ser ilustrativa mientras que el alcance de la invención se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para lixiviar minerales de laterita que contienen limonita y saprolita, que comprenden las siguientes etapas:
 - (a) mezclar la limonita y saprolita con suficiente ácido mineral concentrado para formar sales con componentes no ferrosos solubles del mineral;
 - (b) lixiviar con agua la mezcla de la etapa (a) a una temperatura y durante un tiempo suficiente para originar la hidrólisis de hierro férrico disuelto por medio del cual se forma un precipitado que contiene hierro, aunque disolviendo sustancialmente al menos uno del níquel o cobalto en la solución de lixiviación;
 - (c) recuperar al menos uno de los compuestos de níquel y cobalto de la solución de lixiviación.
2. Un proceso como se citó en la reivindicación 1, en la cual la etapa (a) se lleva a cabo al mezclar primero el ácido con la limonita, y subsecuentemente agregar la saprolita.
3. Un proceso como se citó en las reivindicaciones 1 o 2, en el cual al menos una porción del mineral es molido para promover la mezcla íntima del ácido con el mineral.

- nnnn
4. Un proceso como se citó en la reivindicación 2, en la cual la saprolita se trituroó separadamente y luego se agregó a la mezcla de limonita y ácido.
 5. Un proceso como se citó en la reivindicación 1, en la cual la limonita y la saprolita combinadas se trituran y muelen antes de mezclarse con el ácido.
 6. Un proceso como se citó en las reivindicaciones 1, 2, 4 o 5, en el cual el lixiviado con agua de la etapa (b) se lleva a cabo en un autoclave a una temperatura hacia aproximadamente 150° C.
 7. Un proceso como se citó en la reivindicación 6, en el cual el lixiviado de agua de la etapa (b) se lleva a cabo en un rango de temperatura de aproximadamente 95-105° C.
 8. Un proceso como se citó en las reivindicaciones 1, 2, 4 o 5, en el cual el lixiviado de agua de la etapa (b) se lleva a cabo en un rango de temperatura de aproximadamente 95-105° C y a un rango de presión de aproximadamente 15-70 psia.
 9. Un proceso como se citó en las reivindicaciones 4 o 5, en el cual el lixiviado con agua de la etapa (b) se conduce en dos etapas, la primera etapa es llevada a cabo a presión atmosférica y a una temperatura hasta de el punto de ebullición de la solución de lixiviado, y la segunda etapa se lleva a cabo en un autoclave a una temperatura de hasta de aproximadamente 150° C.

10. Un proceso como se citó en las reivindicaciones 4 o 5, en el cual el ácido se selecciona del grupo de ácido sulfúrico, clorhídrico, y nítrico o mezclas de éstos.
11. Un proceso como se citó en la reivindicación 8, en el cual el ácido es ácido sulfúrico y las sales formadas en la etapa (a) incluyen sulfatos.
12. Un proceso como se citó en las reivindicaciones 1, 2, 4 o 5, en el cual la recuperación de al menos uno de los compuestos de níquel o cobalto proveniente de la solución de lixiviación en la etapa (c) incluye agregar una resina intercambiadora de ión a la solución de lixiviado sin separación de sólido/líquido previa.
13. Un proceso como se citó en las reivindicaciones 1, 2, 4 o 5, en el cual la solución de lixiviado es primero separada del precipitado antes de recuperar al menos uno de los compuestos de níquel o cobalto de la solución de lixiviado en la etapa (a).
14. Un proceso como se citó en las reivindicaciones 1, 2, 4 o 5, en el cual se agrega un reductor durante el lixiviado de agua en la etapa (b) para mejorar la disolución del cobalto proveniente del mineral.
15. Un proceso como se citó en la reivindicación 14, en el cual el reductor se selecciona de grupo de dióxido de azufre,

00003
sulfuro de hidrógeno, y sulfito soluble y compuestos de
sulfito, o compuestos de hierro ferroso soluble.

16. Un proceso como se citó en la reivindicación 1 o 2, que comprende además la etapa de curar la mezcla de la etapa (a) antes de el lixiviado de agua de la etapa (b).

84

Título: MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO
PROVENIENTE DE MINERALES DE LATERITA MEDIANTE LA REACCIÓN CON
LIXIVIADO DE AGUA ÁCIDA CONCENTRADA

Resumen: Un proceso para lixiviar minerales de laterita que contienen limonita y saprolita en un proceso de dos etapas. La primera etapa consiste de mezclar y hacer reaccionar el mineral con mineral ácido concentrado, y la segunda etapa consiste en preparar una suspensión de la mezcla de ácido/mineral en agua y lixiviar la mezcla para disolver el níquel y cobalto. El hierro se separa eficientemente del níquel y cobalto en el residuo lixiviado sólido primariamente como un óxido o un hidróxido de hierro férrico diferente de jarosita.

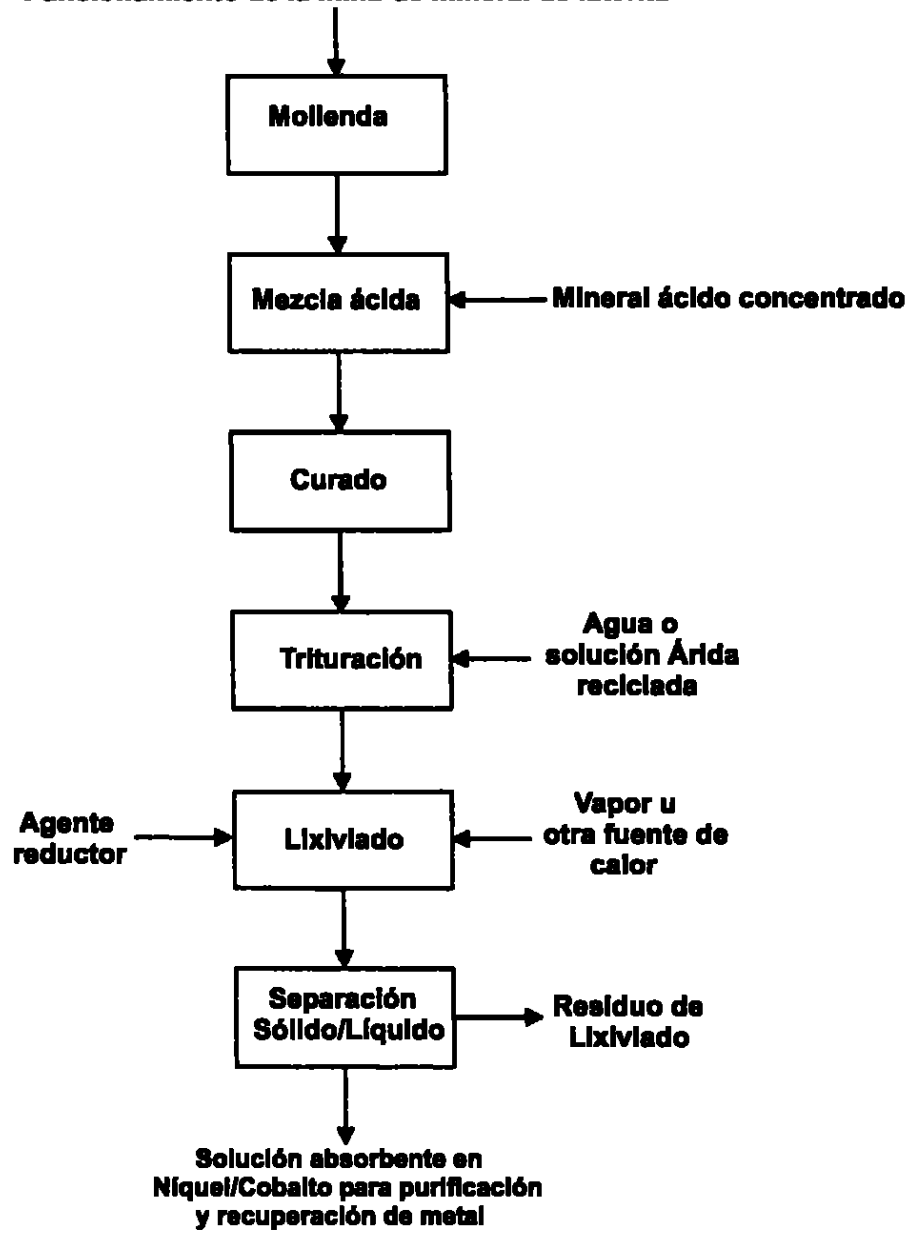
000005

WO 2006/000098

PCT/CA2005/001003

1/4

Funcionamiento de la mina-de mineral de laterita



00006

Funcionamiento de la mina de mineral de laterita

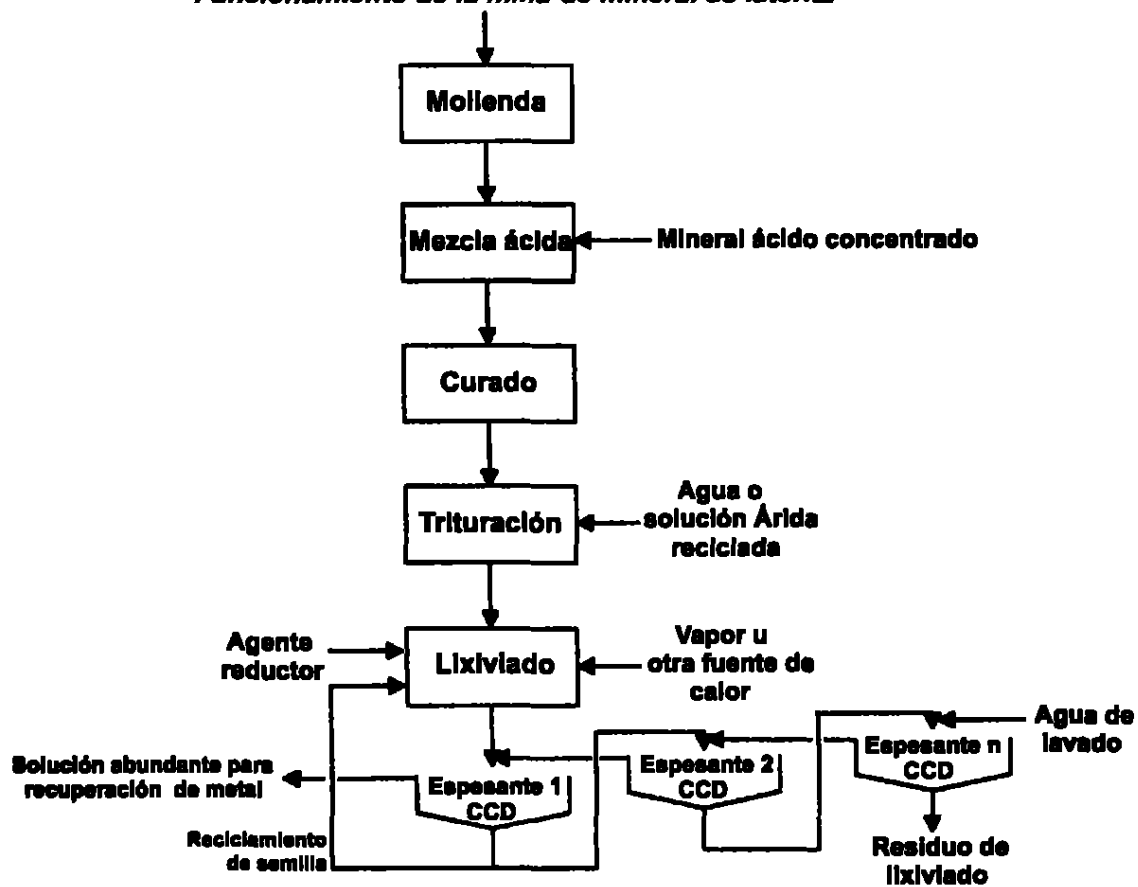


Fig. 2

nnn? 37

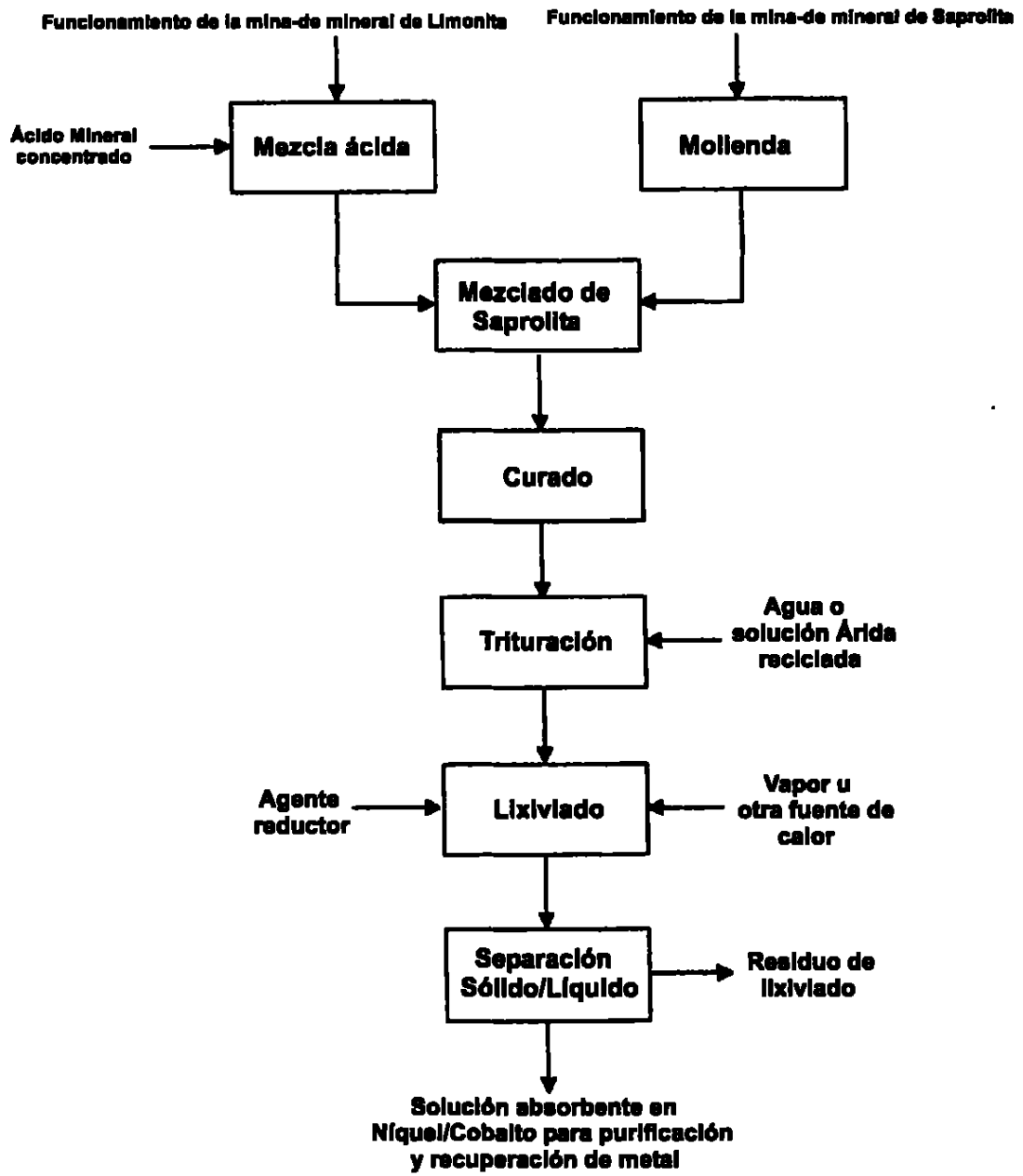


Fig. 3

00008

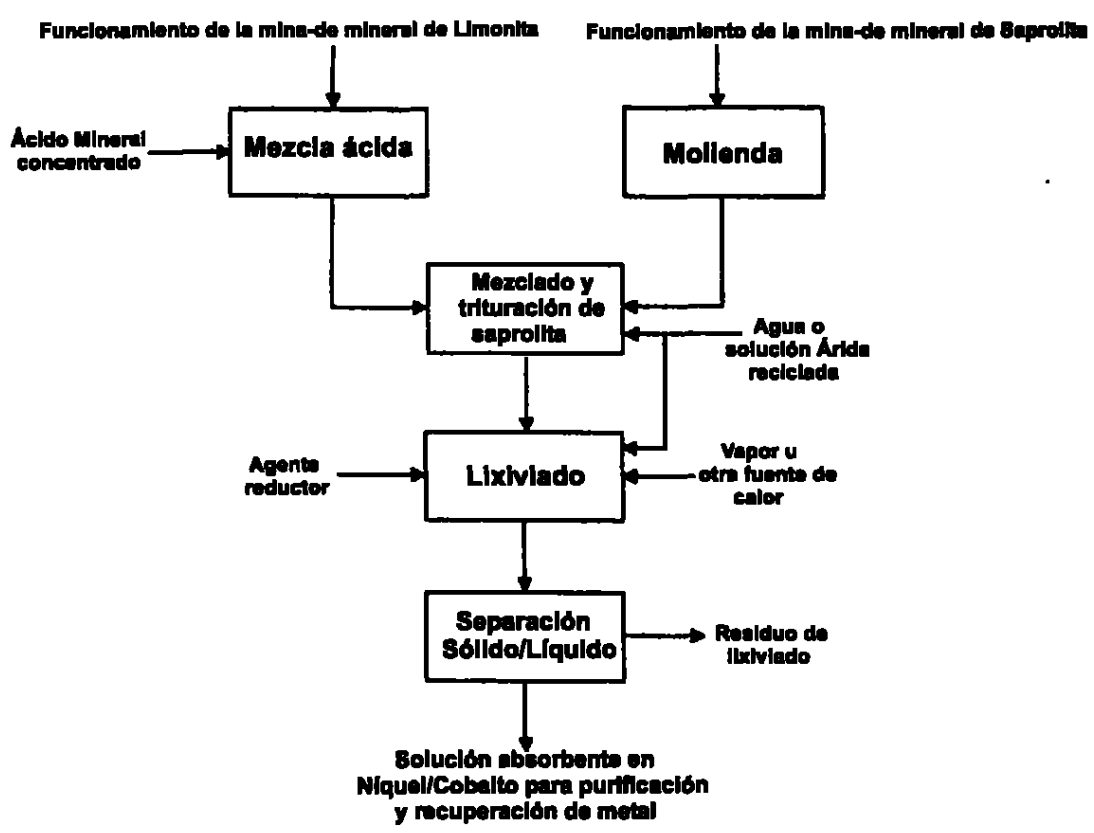


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA2005/001003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7): C22B 23/00, C22B 3/06, C22B 3/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
CPC, IPC 7, UEPIC

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used)
Delphion, EMMIC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CA 446,289 (RENZONI, LOUIS S.) 16 October 1942 (16/10/1942) * whole document *	1, 14, 15
A	US 2,899,300 (BAILEY, RICHARD P.) 11 August 1959 (11/08/1959) * Col. 1, 146-62 *	1, 10, 11
A	US 4,125,588 (HANSEN et al.) 14 November 1978 (14/11/1978)	1, 3, 10, 11, 16
A	WO 03/093517 A1 (HOUYUAN et al.) 13 November 2003 (13/11/2003) * p. 6, 14-15; p. 7, 131-33; example 6; claims *	1, 2, 7, 8, 10, 11, 14, 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☒ See patent family annex.
* Special categories of cited documents:	* Documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but aimed to substantiate the principles or theory underlying the invention
* "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* Documents of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
* "B" earlier application or patent but published on or after the international filing date	* Documents of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art
* "L" document which may trigger dispute on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)	* "A" document member of the same patent family
* "U" documents relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
* "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 September 2005 (20/09/2005)	Date of mailing of the international search report 21 October 2005 (21-10-2005)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Ottawa, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001(819)953-2476	Authorized officer Jay Fothergill (819) 997-4842

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CA2005/001003

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
CA 448288	18-10-1942	none	
US2899300	11-08-1968	none	
US4125388	14-11-1978	none	
WO03093617	13-11-2003	AUP6201902D D0 AU2003209829 A1 BR0309982 A CA2484134 A1 CN1850038 A EP1489781 A1 JP 200523996T	08-08-2002 17-11-2003 01-03-2006 13-11-2003 03-08-2006 28-01-2006 11-08-2006

91

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT		000/91
(21) N° de solicitud: 07 00 7252 22) Fecha de solicitud: 29/01/2007 (30) Prioridad (31) No. 60/563,243 (32) Fecha 28/06/2004 (33) País US		(51) Int Cl: C22B 23/00, 3/06, 3/44 (71) Solicitante(s) SKYE RESOURCES INC. (72) Inventor(es) NEUDORF, David (74) Apoderado: ALVARO CORREA ORDOÑEZ		
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 28/01/07 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 27/06/2005 No. de solicitud PCT/CA2005/001003		(87) Publicación internacional Fecha: 05/01/2006 N° publicación: WO/2006/000098		
(54) Título: MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO PROVENIENTE DE MINERALES DE LATERITA MEDIANTE LA REACCIÓN CON LIXIVIADO DE AGUA ÁCIDA CONCENTRADA				

Reivindicación(es):

1. Un proceso para lixiviar minerales de laterita que contienen limonita y saprolita, que comprenden las siguientes etapas:
 - (a) mezclar la limonita y saprolita con suficiente ácido mineral concentrado para formar sales con componentes no ferrosos solubles del mineral;
 - (b) lixiviar con agua la mezcla de la etapa (a) a una temperatura y durante un tiempo suficiente para originar la hidrólisis de hierro férrico disuelto por medio del cual se forma un precipitado que contiene hierro, aunque disolviendo sustancialmente al menos uno del níquel o cobalto en la solución de lixiviación;
 - (c) recuperar al menos uno de los compuestos de níquel y cobalto de la solución de lixiviación.

Reiro. folios 92 y 93 Fideleu

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

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 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 y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se 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 trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable 

Fecha _____

Carrera 13, No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

94

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CORREA ORDOÑEZ ALVARO

REFERENCIA	Radicación No.	7 7252
	Solicitud internacional	PCT/CA2005/001003
	Fecha inicio fase nacional	28/01/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	2366

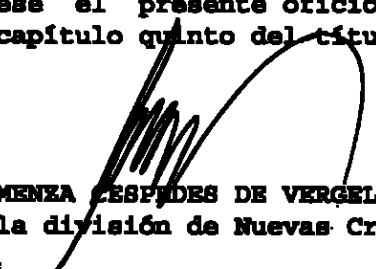
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se 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 Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENA ESPINOSA DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 16-FEB. 2007 lerazo