



No. 07-098811- -00000-0000

Fecha: 2007-09-24 14:43:45 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Evs: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 88

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

24/09/2007

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I☐ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: **BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD**Dirección: **Level 33, Central Park, 152-158 St Georges Terrace, Perth, Western Australia 6000, AUSTRALIA**Nacionalidad o Domicilio: **Western Australia AUSTRALIA**Lugar de Constitución: **AUSTRALIA**

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO (74)Nombre: **MARGARITA CASTELLANOS A.**Dirección: **Calle 94 A No. 7 A-09**Teléfono: **610 7420** Fax: **610 0706**E-mail: **info@castellanosyco.com**

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número **39'779.654** TPA **70.819**

④

INVENTOR (ES) (72)

Alexey DUARTE
168 Robinson Road #10-01
Capital Tower
Singapur 068912
Singapur
Colombiano

Houyuan LIU
Unit 4, 36A Mawson Street
Shortland, New South Wales 2307
Australia
Estadounidense

Ivan RATCHEV
9 Fraser Street,
Jesmond,
New South Wales 2299
AUSTRALIA
Australiano

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/AU2006/000225**Fecha **23/02/2006**Publicación Internacional No. **WO 2006/089358 A1**Fecha **31/08/2006**

⑥

Título (54)

PRODUCCION DE FERRONIQUEL

⑦

Clasificación Internacional (51)

G22B 1/02

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐**AU****24/02/2005****2005900852**

⑨

Comprobante de pago No. **07 - 73,804**Fecha **12/09/2007**

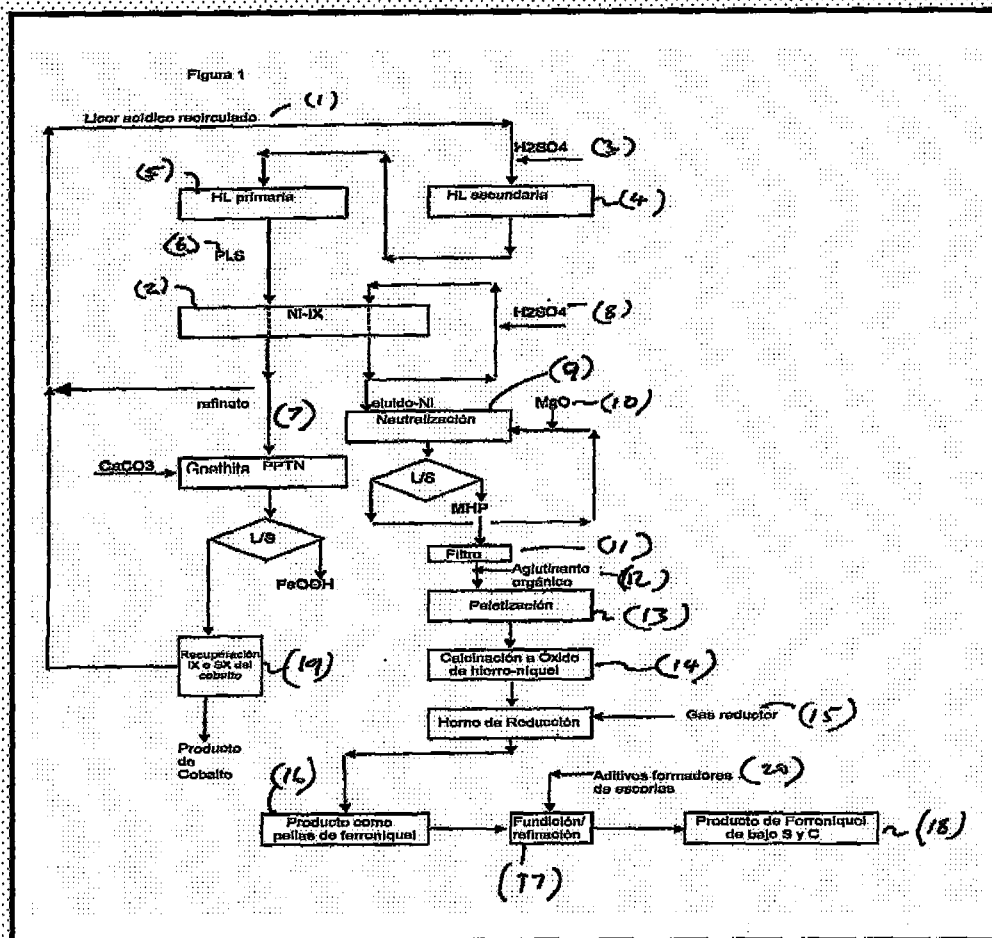
72

10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros Tarjeta Propietario, Extracto para la publicación, formatos PCT/IB/306

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA: *Margarita Castellanos*

C.C. No. 39.779.654 Usaquén - TPA 70.619 C.S.J.

P1524
3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 73,804
FECHA : SEPTIEMBRE 12 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-098811- -00000-0000

Fecha: 2007-09-24 14:43:45 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 88

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	51028205	12/09/2007	4,428,000.00

***** 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. _____

4
Y

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

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: **PODER** conferido por **BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD**

Yo, **XIMENA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, el poder que me confirió la sociedad **BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD**, con domicilio en **Level 33, Central Park, 152-158 St Georges Terrace, Perth, Western Australia 6000, AUSTRALIA**, debidamente legalizado por Apostilla, el **4 de Septiembre de 2007**, bajo el No. **M000 12335**, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente PCT Entrada en Fase Nacional en Colombia, para: **PRODUCCIÓN DE FERRONÍQUEL**.

De la Señora Jefe,

Acepto


Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. **39.773.330** de Usaquén
T.P.A. No. **58.236** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 - Bogotá
PBX: 610 74 20

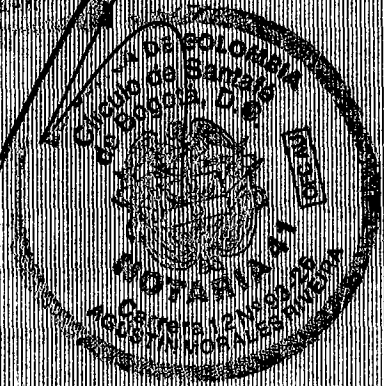

Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Usaquén
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 - Bogotá
PBX: 610 74 20

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/gcb/ P1524

ATENTIFICACION DE FIRMA
MEDIANTE COMPARACION PERSONAL
 (Art. 34 C.P.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)
 Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del circulo
 de esta ciudad comparecio personalmente:
Mimona Castellanos Abandon
 identificado con C.C. **34.9.3.330**
 expedida en **USC 9** y tarjeta profesio-
 nal de abogado(a) No. **38256** del Consejo
 Superior de la Judicatura, con documento di-
 gitado **S.I.C.**
 y declaró que la firma suya en este escrito es
 suya.

Firma del declarante: *Mimona Castellanos*

En Bogotá D.C. a **21 SET. 2007**
 AUTORIZO ESTA DILIGENCIA EL SURSUJ.



ATENTIFICACION DE FIRMA
MEDIANTE COMPARACION PERSONAL
 (Art. 34 C.P.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)
 Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del circulo
 de esta ciudad comparecio personalmente:
Margarita Castellanos
 identificado con C.C. **34.9.3.330**
 expedida en **USC 9** y tarjeta profesio-
 nal de abogado(a) No. **38256** del Consejo
 Superior de la Judicatura, con documento di-
 gitado **S.I.C.**
 y declaró que la firma suya en este escrito es
 suya.

Firma del declarante: *Margarita Castellanos*

En Bogotá D.C. a **21 SET. 2007**
 AUTORIZO ESTA DILIGENCIA EL SURSUJ.



S

COLOMBIA

PODER

El (los) BHP BILLITON SSM
TECHNOLOGY PTY LTD.

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

Nombran por el presente a XIMENA CASTELLANOS A. y/o
MARGARITA CASTELLANOS A. abogadas con oficinas en la
Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia para

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

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

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

Dado y firmado hoy 22 de Agosto de 2007

en Perth, Western Australia

por BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD
(firmado ilegible)

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

(Se requiere legalización consular o mediante apostilla)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY
PTY LTD

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

hereby grant(s) Power of Attorney to XIMENA
CASTELLANOS A. and for MARGARITA CASTELLANOS
a. attorneys residing at Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-
Colombia, to

and to obtain the protection of my (our Industrial Property, for
which purpose we authorize the said attorneys to represent us
before any authorities, or persons, specially those,
administrative, contentious and judicial, in all matters
concerning the following:

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

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

Given and signed this 22 Aug 2007

in Perth, Western Australia.

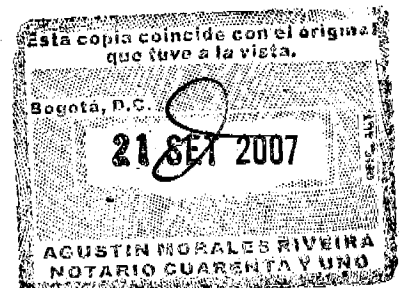
by S/K 22/8/07.

(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization or apostille is required)

CASTELLANOS & Co.
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

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



COLOMBIA

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 22^{da} 8 del año 2007;
compareció (eron) personalmente
Graha Kern

a quienes conozco como la(s) personas que firma(n) en
representación de la Sociedad (Compañía) denominada
BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD

Certifico:

a) Que
BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD

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

b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
AUSIRALIA

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

d) Que el Sr. GRAHA KERN
esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior
esta probado por medio de los siguientes documentos, que
certifico he visto*

(Ciudad) Perth

(Estado) Western Australia

Hoy del 22 de Agosto de 2007

(Notario Público)

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATION (Corporation)

On this 22nd day of Aug of 2007
personally appeared

Graha Kern

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

I certify:

a) That BHP Billiton SSM Technology
PTY LTD

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

b) That the domicile of said Corporation/Company is

Australia

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

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

(City) Perth

(State) W. Australia

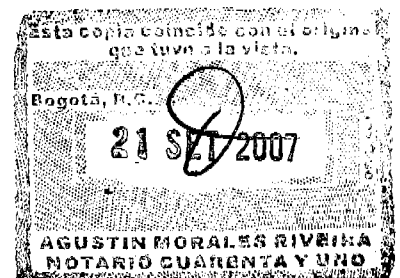
this 22nd day of Aug of the year 2007

(Notary Public)

*Documents must be identified with date and origin.

CASTELLANOS & Co.
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

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



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: Australia

This public document

2. has been signed by B. S. Dadd

3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC

4. bears the seal/stamp of KEVIN STEVENSON

DADD NOTARY PUBLIC

Certified

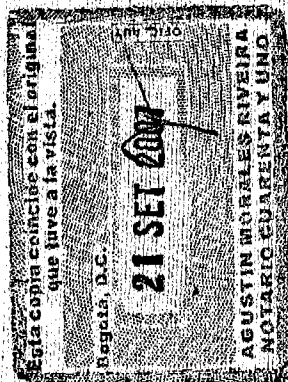
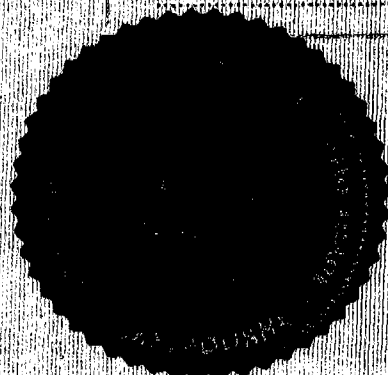
5. at MELBOURNE 6. 04/09/2007

7. by RAMELA WOODHAW

8. No. 11.000.12335

9. Seal/Stamp:

10. Signature:



-----TRADUCCION OFICIAL No. 07-0913-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el
sello de la Traductora e Intérprete Oficial, Res. 2755/68 y 01144/97 de
Minjusticia, al igual que la presente.-----

(Anexo a un documento de poder de BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY
PTY LTD)

(fdo) ilegible

(Sello): Bruce Stevenson Dodd

Notario Público

APOSTILLA

(Convención de La Haya de Octubre 5, 1961)

1. País: Australia

Este documento público

2. ha sido firmado por B. S. DODD

3. actuando en calidad de NOTARIO PUBLICO

4. lleva el sello de Bruce Stevenson Dodd - NOTARIO PUBLICO

Certificado

5. en Melbourne

6. el día 04/09/2007

7. por Pamela Waldlaw

8. No. M 000 12335

9. Sello:

10. Firma

(fdo) ilegible

(Sello del Ministerio de Relaciones Exteriores y

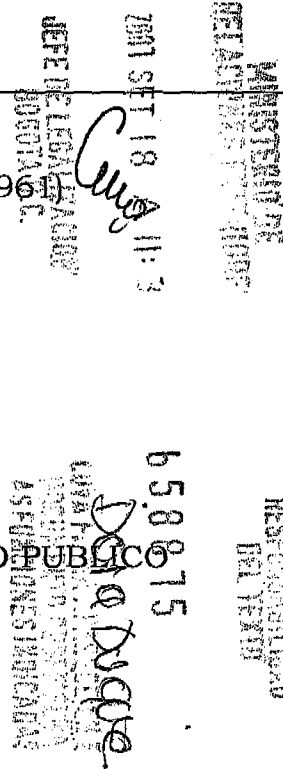
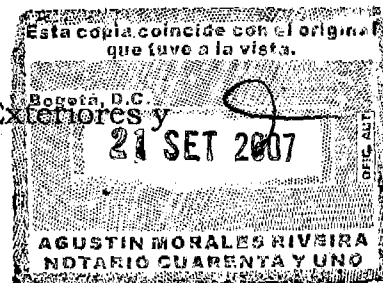
Comercio - Melbourne)

(Sello fijado con cintas)

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogotá, D. C., Septiembre 18, 2007

Dora Duque de Bernal
Traductora e Intérprete Oficial
Res 02755/68 y 01144/97 Minjusticia
Rep. de Colombia





PCT

RESEARCH DESIGN AND METHODS

Ivan [AU/AU]; 9 Fraser Street, Jesmond, New South
Wales 2299 (AU).

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

PCT/AU2006/000225

(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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, 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.

23 February 2006 (23.02.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

2005900852 24 February 2005 (24.02.2005) AU

(71) Applicant (for all designated States except US): BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD [AU/AU];
Level 14, Riverside Centre123 Eagle Street, Brisbane,
Queensland 4001 (AU).

(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, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors: and

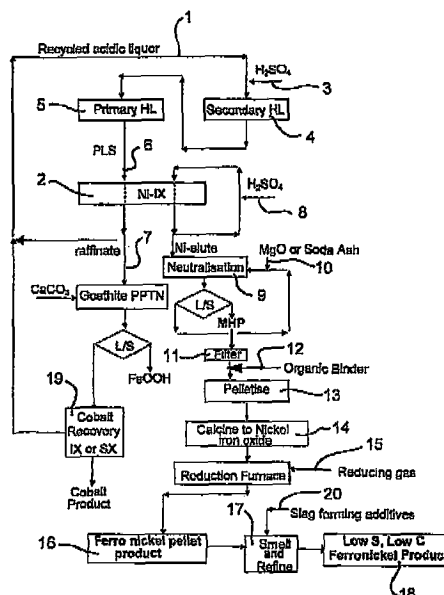
(75) **Inventors/Applicants (for US only):** DUARTE, Alexey [CO/AU]; BHP Billiton, Level 33 Central Park, 152-158 St. Georges Terrace, Perth, Western Australia 6000 (AU). LIU, Houyuan [US/AU]; Unit 4, 36a Mawson Street, Shortland, New South Wales 2307 (AU). RATCHEV,

Published:

— with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: PRODUCTION OF FERRONICKEL



(57) Abstract: A process for producing a ferronickel product from a mixed nickel iron hydroxide product, said process including the steps of : a) providing a mixed nickel iron hydroxide product; b) pelletising the mixed nickel iron hydroxide product to produce nickel iron hydroxide pellets; c) calcining the nickel iron hydroxide pellets to produce mixed nickel iron oxide pellets; and d) reducing the nickel iron oxide pellets with one or more reducing gases at high temperatures to produce ferronickel pellets.

Production of Ferronickel

Field of the Invention

In general, the present invention relates to a new method for producing ferronickel from mixed nickel iron hydroxide by a combination of pelletisation, calcination and reduction. In particular, the present invention provides a new method which involves pelletisation of nickel iron hydroxide, calcination of the pellets to produce porous pellets of nickel iron oxide, and reduction to produce a novel ferronickel product. The ferronickel product may be further smelted to make a high quality ferronickel product. The method is particularly suited to nickel iron hydroxide precipitate that can be produced from an acidic product liquor derived from nickel containing ore bodies by a process such as pressure acid leaching, atmospheric agitation leaching and/or heap leaching of a laterite ore or oxidative leaching of nickel sulfide ores, followed by ion exchange to recover nickel.

Background of the Invention

Laterite nickel and cobalt ore deposits generally contain oxidic type ores, limonites, and silicate type ores, saprolites, as two layers in the same deposits, separated by a transition zone. To minimise the equipment size for processing either the saprolites or the limonites by commercial processes, high grade limonite and saprolite are preferred. This leads to the lower grade ores and transition ores in some deposits being rejected as waste.

The higher nickel content saprolites tend to be treated by a pyrometallurgical process involving roasting and electrical smelting techniques to produce ferronickel. The power requirements and high iron to nickel ore ratio for the lower nickel content limonite, saprolite, and limonite/saprolite blends in the transition zone make this processing route too expensive for these ores.

The high nickel and cobalt content limonite is normally commercially treated hydrometallurgically by a high pressure acid leach process, or by a combination of pyrometallurgical and hydrometallurgical processes, such as the Caron reduction roast - ammonium carbonate leach process.

11

The above processes generally require "whole ore" processing as there is no effective method to beneficiate the ore. This has the disadvantage that the mineralogical fractions of the ore which may contain lower metal values effectively dilute the total treated ore quality and increase recovery costs.

The conventional treatment of saprolite to produce ferronickel, involves a drying step, followed by a reduction roast step to partially convert the nickel oxides to nickel, and smelting in an electrical furnace. This is a highly energy intensive process as the ratio of total ore to nickel is typically forty to one, and most of the power is expended in melting slag. It requires a high grade saprolite source to make it economic. It also has the disadvantage that financial value of any cobalt in the ore, which reports to the ferronickel, is not realised.

An improvement to this process would be to produce ferronickel directly from a nickel intermediate, eliminating the energy requirement to melt more than 95% of the ore.

It is a desired feature of the present invention to provide a simpler, less energy intensive, and lower capital investment process which overcomes or at least alleviates one or more of the difficulties associated with the prior art.

Nickel hydroxide is produced as an intermediate nickel compound commercially in the Cawse Plant in Australia. In the Cawse process, lateritic nickel ore is subjected to a high pressure sulfuric acid leach to extract the nickel and cobalt, along with other impurities. Waste ore and some impurities are separated from the leachate after partial neutralisation, and a mixed nickel cobalt hydroxide precipitated by further neutralisation with magnesium oxide.

Nickel hydroxide intermediate production by a similar process is also described in the prior art. For example, it may be produced as an intermediate from the leachate from high or atmospheric pressure acid laterite leaching or a combination of both, heap leaching of laterite or nickel sulfide ores or concentrates, or high pressure or atmospheric pressure leaching of sulfide ores

or concentrates. The literature also teaches that nickel hydroxide may be produced from acidic nickel sulfate solutions produced as eluates, strip solutions, or raffinates from solvent extraction or ion exchange treatment of the the prior mentioned process leachates or leach slurries.

5

International application PCT/AU2005/001360 in the name of BHP Billiton SSM Technology Pty Ltd discloses a process for the production of ferronickel or nickel matte by combined hydrometallurgical and pyrometallurgical processes. In the process disclosed in this specification, the nickel and iron are selectively
10 absorbed on to a resin in an ion exchange process, eluted from the resin with sulfuric acid and the eluate is neutralised to precipitate a mixed nickel iron hydroxide product. The mixed nickel iron hydroxide product is then reduced directly to produce a ferronickel or nickel matte product.

15 The above discussion of documents, articles and the like is included in the specification solely for the purpose of providing a context for the present invention. It is not suggested or represented that any or all of these matters formed part of the prior art base or were common general knowledge in the field relevant to the present invention before the priority date.

20

Summary of the Invention

In general, the present invention provides a process for producing a ferronickel product from a mixed nickel iron hydroxide product. The process is applicable to processing a wide range of nickel containing ores and is
25 particularly applicable to processing laterite ores which are considered unexploitable with conventional processes. In one embodiment, the invention is applicable to a process where the laterite ore is subjected to a heap leach followed by an ion exchange process, where the nickel is firstly leached with sulfuric acid and then recovered as a product liquor solution containing nickel,
30 cobalt and iron. In a preferred form of the invention, the mixed nickel iron hydroxide product is recovered from the eluate of an ion exchange process.

13
13

In a first embodiment according to the invention, there is provided a process including the steps of:

- a) providing a mixed nickel iron hydroxide product;
- 5 b) pelletising the mixed nickel iron hydroxide product to produce nickel iron hydroxide pellets;
- c) calcining the nickel iron hydroxide pellets to produce mixed nickel iron oxide pellets; and
- 10 d) reducing the nickel iron oxide pellets with one or more reducing gases at high temperatures to produce ferronickel pellets.

In general, the mixed nickel iron hydroxide product will be an intermediate product produced following the selective recovery of nickel and iron in an ion exchange process. In general, the process forms part of an overall process for
15 the recovery of nickel as ferronickel from a laterite ore. In a preferred embodiment the mixed nickel iron hydroxide is produced by the following general process. A pregnant leachate solution is produced by a heap leach process, preferably a counter current heap leach process of a laterite nickel containing ore using sulfuric acid. The pregnant leachate containing at least
20 nickel, cobalt and iron will then be treated by an ion exchange process, where the nickel and iron are extracted onto the resin, the cobalt remaining in the raffinate. The nickel and iron are then eluted from the resin with an acid, and precipitated as a mixed nickel iron hydroxide precipitate by treatment of the eluate with a neutralising agent such as magnesium oxide.

25

Accordingly, in a preferred embodiment of the invention, the process includes the further steps of:

- a) providing a product liquor containing at least nickel and iron;
- 30 b) subjecting the product liquor to an ion exchange process wherein an ion exchange resin selectively absorbs nickel and iron from the product liquor;
- c) eluting the nickel and iron from the resin with an acid solution to produce an eluate containing nickel and iron; and;

- d) precipitating the nickel and iron as a mixed nickel iron hydroxide by treatment of the eluate with a neutralising agent.

In one embodiment, the neutralisation of the free acid in the nickel and iron loaded eluate is carried out in two stages. Limestone is used in a first neutralisation step to increase the pH to around 2, precipitating gypsum as the neutralisation product together with some goethite, which can be readily filtered out. Magnesium oxide and/or soda ash can then be used to further neutralise the eluate to a pH of greater than 7.5 to precipitate the nickel and iron as a mixed nickel iron hydroxide product. Alternatively, the magnesium oxide and/or soda ash can be used in a single step to raise the pH of the eluate to greater than 7.5 to precipitate the mixed nickel iron hydroxide product.

Most preferably, the acid used to strip the nickel and iron from the resin is sulfuric acid, to produce a nickel and iron loaded eluate. However, in yet a further embodiment, hydrochloric acid could be used rather than sulfuric acid to strip the nickel and iron from the resin. This will have the potential advantage in that the eluate can be neutralised with lower levels of sulfur present than would occur if sulfuric acid was used, resulting in lower levels of sulfur in the resultant mixed nickel iron hydroxide product. Therefore, depending on the levels of sulfur present, calcination can occur at a lower temperature prior to the reduction step.

The mixed nickel iron hydroxide product recovered from the ion exchange eluate is suitable for processing to the ferronickel pellets in accordance with the process of the invention. The mixed nickel iron hydroxide product would generally be in the form of a wet cake and in order to pelletise the mixed nickel iron hydroxide product, it is preferred that the wet cake is dried and pelletised with an organic binding material and water. This makes the nickel iron hydroxide pellet harder and easier to handle. The nickel iron hydroxide pellets range in size between 5mm and 20mm in diameter before calcination.

Preferred organic binding materials include a cellulose solution, starch or other viscous organic hydrocarbon polymers which are destroyed when

temperatures exceed 500°C. Generally, the organic binding materials will be burnt off from the nickel iron oxide pellets during calcination.

In the preferred embodiment of the invention, the pelletised nickel iron
5 hydroxide product is first dried at a temperature of about 100°C-120°C and then calcined, preferably at temperatures of about 800°C-1300°C under oxidising conditions to convert the nickel iron hydroxide pellets to nickel iron oxide pellets substantially free of sulfur. This produces porous nickel iron oxide pellets having a large specific surface area.

10

Generally, the calcination step will occur in a kiln, travelling grate, shaft furnace, multi-hearth furnace or any other suitable reactor for calcining such products. The oxidising conditions are provided by the addition of air or other oxidising gases within the reactor or through the solid bed.

15

Generally, if sulfuric acid has been used to strip the resin, any sulfur present is removed during the calcining step, generally as sulfur dioxide or sulfur trioxide. If hydrochloric acid is used to strip the resin, some magnesium chloride may be present and the temperature conditions of the calcining step
20 may require modification during the calcining step to remove any chloride present.

The calcined porous nickel iron oxide pellets are then reduced with a reducing gas at temperatures of about 800°C-1100°C. The most preferred
25 reducing gas for reducing the calcined porous pellets of nickel iron oxide is hydrogen. However other reducing gases capable of producing a reducing atmosphere, such as carbon monoxide, methane or reformed natural gases and mixtures thereof, may also be used together, with or instead of hydrogen.

In a preferred embodiment of the invention, the process is applicable to
30 recovering a ferronickel product from the product liquor from high pressure acid leach, enhanced pressure acid leach, atmospheric acid leach (or any combination of these) or heap leaching of laterite ores. The process may be applicable to treating any nickel containing product liquor from an acidic leach

process, including the product liquor from the pressure oxidative leach of nickel containing sulfide ores or the combination of any laterite and nickel sulfide ore leach.

5 Accordingly, in a preferred embodiment the present invention provides a process for producing a ferronickel product from a product liquor containing nickel, cobalt and iron in a nickel recovery process, said process including the steps of:

- a) providing a product liquor containing at least nickel, cobalt and iron;
- 10 b) subjecting the product liquor solution to an ion exchange process wherein an ion exchange resin selectively absorbs nickel and iron from the solution;
- c) stripping the nickel and iron from the resin with an acid solution to produce a loaded eluate;
- 15 d) neutralising the loaded eluate to precipitate a mixed nickel iron hydroxide product;
- e) pelletising the mixed nickel iron hydroxide product to produce nickel iron hydroxide pellets;
- f) calcining the nickel iron hydroxide pellets to produce nickel iron oxide pellets;
- 20 g) reducing the nickel iron oxide pellets with one or more reducing gases at high temperatures to produce ferronickel pellets

The nickel and iron are separated from cobalt by the ion exchange
25 process, the resin preferably having a bis-picolylamine functional group, and that when operated at a pH of about 2, the resin is able to selectively retain nickel and iron and separate the nickel and iron from cobalt and remove other impurities. The nickel and iron will be loaded on to the resin, while most of the cobalt remains in the raffinate. The cobalt may be recovered from the raffinate
30 by conventional techniques such as solvent extraction, ion exchange, or precipitation as a sulfide, carbonate or hydroxide.

Any copper that may be present in the product liquor should be removed prior to the ion exchange process as some resins have a higher affinity to

copper than nickel and iron. The copper is readily removed from the product liquor by ion exchange, solvent extraction or other known techniques.

The ferronickel product produced by the process of the present invention will generally have a higher magnesium content than normally found in ferronickel products and lower levels of sulfur. The higher level of magnesium is a desirable feature if the ferronickel is to be used for stainless steel manufacture as the magnesium is required in slag production.

Accordingly, in yet a further embodiment, the present invention resides in a unique porous ferronickel pellet product. The unique physical characteristics of this product make it particularly suitable for direct addition to a stainless steel melt in that the product is of sufficient purity as the majority of the impurities have been removed following selective nickel/iron ion exchange processing and the product contains low levels of sulfur after calcining. Although the level of magnesium in the product is higher than normally found in ferronickel products, this is not a detriment as the magnesium is useful for slag production during stainless steel manufacture. Preferably, the porous ferronickel product will have a magnesium content of between 1% and 10% and a sulfur content of below 0.4% and a carbon content between 0.01% to 2.5%.

The ferronickel pellets produced from the process are suitable for addition to stainless steel furnaces or may be used for other applications. If a high purity ferronickel is required, the ferronickel pellets may be further refined or smelted and cast to ingots.

Accordingly, in yet a further embodiment, the porous ferronickel pellets can be further smelted and refined to produce a high purity ferronickel product. The smelting process includes the steps of:

- a) providing the porous ferronickel pellets produced in accordance with the process of the invention; and
- b) adding a flux to dissolve any inclusions; and
- c) smelting the product in a furnace at a temperature of at least 1500°C to produce a high purity ferronickel product.

18
13

Generally, the inclusions are likely to be magnesium oxide, alumina, silica, calcium oxide and/or chromium oxide. The flux should have a high solubility for each of these inclusions and a liquidus temperature of between 1400°C -
5 1450°C. A preferred flux has the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$.

Brief Description of the Drawings

Figure 1 illustrates a preferred flowsheet in accordance with the process of the invention.

10

Figure 2 illustrates the weight change during reduction of the nickel iron oxide pellets using hydrogen and carbon monoxide are the reductants.

Process Description

15 In a preferred embodiment, where the product liquor solution results from an acid heap leach process, laterite ore is crushed to a size, preferably less than 25mm size and agglomerated using water, sulfuric acid, or other binding materials, to improve heap permeability.

20 The agglomerated ore may be arranged into at least one heap but preferably at least two heaps, a primary and a secondary heap, to be operated as a counter current heap leach system. The counter current heap leach process has the advantage of lower acid consumption, and a cleaner product solution than the single heap system.

25

In a preferred method, which is illustrated in Figure 1, the leach solution is sourced from the nickel depleted recycled raffinate (1) from the nickel ion exchange step (2), supplemented with sulfuric acid (3), and added to the secondary heap (4) producing an intermediate product liquor solution, which is
30 then added to the primary heap leach (5) in a counter current process. This produces a nickel and cobalt rich product liquor solution (PLS) (6) with low acidity, which also contains iron and a number of other impurities. When the secondary heap is depleted of nickel, it is discarded, the primary heap becomes the secondary heap, and a new ore heap becomes the primary heap.

19
19

The product liquor solution is treated by an ion exchange (IX) process (2), where the majority of the nickel and some of the iron is retained on the resin bed, and the major portion of the iron, other impurities, and the cobalt remain in the raffinate solution and pass through. The resin for example, is Dowex M4195 with a functional group of bis-picolylamine. At pH2 the absorption constants indicating selectivity of the resin are in the order: $\text{Ni}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Co}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Al}^{+3}$. Therefore the resin can recover nickel at pH2 and remove other impurities with exception of iron.

10

As Dowex M4195 has a much higher affinity for copper than nickel and iron, if the process is being used to treat the product liquor from the oxidative leach of a sulfide ore, the copper is removed from the product liquor prior to treating the product liquor to the ion exchange step.

15

The raffinate (7), containing the cobalt can be further treated by known solvent extraction, ion exchange, or precipitation techniques (19) to extract the cobalt and recover it as cobalt sulfide or cobalt hydroxide.

The retained nickel and iron are eluted from the resin using sulfuric acid solution (8). Hydrochloric acid may be used as an alternative, but sulfuric acid is preferred. If hydrochloric acid is used, less sulfur will be present in the eluate and the calcining conditions may be modified to remove any chloride present. Previous work carried out on nickel processing has used IX systems to produce a pure nickel eluate, or an eluate containing the nickel and cobalt values. The use of the IX step in this process however, is used to produce a nickel and iron mixture in the eluate suitable for further processing to ferronickel or nickel matte. This reduces the amount of iron to be neutralised and rejected, reducing the size of the downstream equipment.

30

The IX eluate is neutralised (9), preferably with magnesium oxide and/or soda ash (10), to precipitate a mixed nickel iron hydroxide, which is filtered (11) to produce a wet cake.

It has been surprisingly found that by treatment of the wet nickel iron hydroxide product filter cake by the following process steps, a ferronickel pellet product of acceptable purity is produced that can be used directly in a stainless steel furnace as a source of nickel and iron.

5

The wet nickel iron hydroxide product is mixed with organic binding material (12) in aqueous solution, to make pellets in a pelletiser or extruder (13). The binding material may typically be 0.05% cellulose solution, but other types of suitable material may be used such as starch, or other viscous organic hydrocarbon carbon polymers which are destroyed at above 500°C. The pellet size ranges between 5mm and 20mm diameter. The analysis of the nickel iron hydroxide product at this point is indicated in Table 11 as the low sulfur nickel iron hydroxide product. It contains a substantial moisture content and between 1 and 4% sulfur at this point which should be reduced before smelting.

15

The pellets are dried at 110°C and fed into horizontal furnace, such as a rotary kiln, or vertical furnace such as a shaft furnace, or other suitable industrial equipment, for calcination (14) at between 1000°C and 1300°C under oxidising conditions. The moisture is driven off by 400°C, and the sulfur, which is removed as sulfur dioxide or sulfur trioxide, is almost completely removed after two hours at 1100°C. The metals in the product from the furnace are mainly in the form of trevorite, a complex nickel iron oxide NiFe_2O_4 , and the product is in the form of porous pellets.

25 In an alternative embodiment, if hydrochloric acid is used to strip the nickel and iron from the IX resin rather than sulfuric acid, the level of sulfur present in the nickel iron hydroxide pellets may be sufficiently low to obviate the need to calcine the pellets prior to the reduction step or at least reduce the temperature at which these pellets are calcined. Therefore the separate calcination step as
30 illustrated in Figure 1 may not be necessary in this embodiment.

The porous metal oxide pellets are then treated with a reducing gas (15) preferably between 800°C and 1100°C, more preferably about 1000°C, in a packed bed in a furnace, where they are reduced to ferronickel pellets (16). The

reducing gas is preferably hydrogen, but may be carbon monoxide or other mixtures of gases which produce a suitable reducing atmosphere. The typical analysis of the ferronickel pellets produced is indicated in Table 1 below:

5 **Table 1**

Component	Fe	Ni	S	C	MgO	Mg ₂ SiO ₄	CaO.MgO.SiO ₂
Percentage	54	41	0.01	0.13	4.1	0.6	0.3

The magnesium content of the product, which is a residual from the precipitation of the mixed hydroxide with magnesium oxide and may be difficult to wash from the filter cake, is higher than would normally be found in ferronickel. However, this is a desirable component for stainless steel manufacture as it is required in the slag production. The porous ferronickel pellets are suitable therefore, for direct addition to stainless steel furnaces and represent a novel ferronickel product.

15

If required, as a further embodiment, the porous ferronickel pellets can be further smelted and refined (17) to produce a high quality ferronickel product low in sulfur and carbon (18).

20

Since the main purpose of the smelting stage is to remove the non-metallic inclusions in the reduced ferronickel, a flux is added (20) to the melt which will have the capacity to dissolve the inclusions. The major inclusions are MgO and to a smaller extent alumina, silica, calcium oxide and chromium oxide.

25

As the ferronickel pellets contain virtually no sulfur, the preferred design criteria for the flux are a high solubility for MgO, and/or any of the other inclusions that may be found, a liquidus temperature between 1400°C and 1450°C, limited solubility of the refractory material, non-toxic or hazardous and easily disposable, and low cost.

30

MgO dissolves in commonly used fluxes only to a limited extent due to its refractory nature, i.e. high melting point (2822°C) and thermodynamic stability. The targeted smelting temperature is between 1550°C and 1580°C.

- 5 Slags in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ have reasonable solubility of MgO, which may be as high as 20 wt.% at 1550°C. A typical flux used to smelt the ferronickel pellets is 41%CaO-41%Al₂O₃-18%CaF₂ but other fluxes which fulfil the same function may be used. Since the overall content of MgO in the reduced ferronickel is approximately 4.3%, the mass of flux required in the
- 10 treatment is approximately 25% of the mass of the reduced ferronickel.

After selection of the appropriate flux, the porous ferronickel pellets may be smelted together with the slag at a temperature of at least 1500°C preferably around 1600°C in a suitable industrial furnace, producing a high quality

15 ferronickel product.

The obtained ferronickel contains below 30 ppm sulfur, which is ten times lower than the maximum limit prescribed by ISO 6501 for ferronickel grades FeNi40 LC and FeNi40LCLP. The carbon content is below 100 ppm while the

20 maximum level according to the standard is 300 ppm.

The chemical composition of the ferronickel after smelting and refining is represented in Table 2 below.

25 **Table 2. Chemical composition of the ferronickel after smelting**

Element	Ni	Fe	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	P	Pb	Sb	Si	C	S	O
Units	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Content	44	55	110	110	0	2200	310	440	380	0	0	230	<100	<30	14

A further advantage of the process described is that, as a consequence of the high selectivity of the nickel ion exchange process step for nickel and iron, the impurity levels in the nickel iron hydroxide product, and consequently in the

30 ferronickel produced are significantly lower than those currently achieved by the

majority of commercial producers, and even those in the "super pure" ferronickel grade.

The new process has a further advantage over the current hydrometallurgical routes, in that it has fewer process steps to convert ore to a finished ferronickel product, and heap leaching is generally less capital intensive than other leach processes.

Also, part of the iron content of the original ore becomes an ingredient of the final ferronickel product, the capacity of the plant required for iron removal following leaching is smaller than the iron removal sections of current hydrometallurgical routes. The iron recovered, which is normally lost in hydrometallurgical processes, also adds value to the final ferronickel product.

Examples

Example 1: Single Column Leaching with Sulfuric Acid Only

To simulate heap leaching with sulfuric acid only, 65.6 kg saprolite ore with moisture content of 20.1% was agglomerated with 98% sulfuric acid to pelletise the material with particle size of 3.35 mm to 25.4 mm. The acid dose for agglomeration was 20 kg per tonne of dry ore. The column size was 15cm diameter x 262cm height. Sulfuric acid solution with acidity of 50 g/L was fed to column with the flux of 40 Litre/(hr.m²). The nickel extraction was 94% after 52 days. Table 3 summarizes the results.

Table 3: Column Leaching Results with Sulfuric Acid only

	Weight kg	Al %	Co %	Cr %	Fe %	Mg %	Mn %	Ni %
Feed ore	52.5	0.812	0.033	0.53	11.0	16.0	0.174	2.21
Residue	30.3	0.920	0.000	0.68	4.77	5.58	0.04	0.24
Extraction %		34.61	100	25.96	74.97	79.87	86.73	93.73

Example 2: Single column leaching fed with a limonite acid leachate

To simulate heap leaching with acidic, nickel and cobalt containing solution e.g. pressure acid leaching (PAL) or atmospheric acid leaching (AAL), 80.4 kg saprolite ore with moisture of 24.0% was agglomerated with 98% sulfuric acid to make the pellets with particle size of 3.35 mm to 25.4 mm. The acid dose for agglomeration was 25 kg per tonne of dry ore. The column size was 15cm diameter x 386cm height. The acidic leachate from a limonite pressure leach containing nickel, cobalt and iron in solution, was fed to the column with a flux of 10 Litre/(hr.m²). The composition of this feed solution is shown in Table 4. The nickel extraction was 76% at 197 days. Table 5 summarizes the results.

Table 4: Composition of limonite acid leachate

Acidity g/L	Al mg/L	Co mg/L	Cr(VI) mg/L	Fe mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L
30-40	4550	730	350	3450	4750	3990	8550

Table 5: Column Leaching Results with Acidic leachate

	Weight kg	Al %	Co %	Cr %	Fe %	Mg %	Mn %	Ni %
Feed ore	61.1	1.61	0.055	0.88	17.2	10.8	0.388	1.8
Residue	41.0	1.71	0.005	1.04	13.6	5.0	0.410	0.63
Extraction %		28.56	38.85	20.01	46.81	68.86	28.92	76.46

Examples 3: Counter-current leaching

In order to simulate the counter current leaching process, a group of counter-current column leaches were carried out with a constant acid consumption of 670 kg H₂SO₄/t ore. The group contains five columns named as A, B, C, D and E. Column A was firstly fed with acidic intermediate product liquor solution (IPLS) obtained from previous column leaching (simulating the secondary leach effluent liquor) to simulate primary leaching, then fed with blank sulfuric solution of 100 g/l H₂SO₄ to simulate secondary leaching, and

finally rinsed with pH 2 dilute H₂SO₄ solution. The Product liquor solution from the primary leaching was stored for nickel recovery with IX. The IPLS from the secondary leaching and rinsing was used as feed solution to column B as primary leaching and so-on. Only the results of column B, C, D and E are quoted because these columns had the same initial conditions. The operation time of each column was about 30 days.

26 kg saprolite ore with a moisture content of 23.1% was agglomerated with 98% sulfuric acid to make pellets with particle size of 3.35 mm to 25.4 mm. The acid dose for agglomeration was 25 kg per tonne of dry ore. The column size was 10cm diameter x 305cm height. The feed flux was 40 Litre/(hr.m²). The nickel extraction was over 80%. The composition of feed ore is shown in Table 6. The extraction of Ni, Fe and Mg were calculated with three different methods and are shown in Table 7. The composition of primary leaching PLS (Table 8) indicated that this PLS contained low acid levels and entrained solid and can be directly fed to IX step for nickel recovery.

Table 6 Composition (%) of the Ore Charged to Column

ID	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Si	Ti	Zn
670A	1.07	0	0.0 4	0.6 6	0	11. 9	16. 5	0.2 0	2.2 3	0.0 1	0	23. 7	0.0 0	0.0 4
670B	0.97	0	0.0 4	0.6 3	0	11. 6	15. 9	0.1 9	2.0 6	0.0 1	0	22. 8	0.0 0	0.0 3
670C	0.94	0	0.0 4	0.6 0	0	10. 9	14. 7	0.1 9	2.1 4	0.0 1	0	21. 0	0.0 3	0.0 3
670D	1.00	0	0.0 4	0.6 3	0	11. 7	16. 4	0.1 9	2.0 7	0.0 1	0	23. 2	0.0 0	0.0 3
670E	1.04	0	0.0 4	0.6 3	0	11. 5	15. 9	0.2 0	2.2 1	0.0 1	0	22. 5	0.0 0	0.0 3

Table 7: Results of Counter-current Column Leaching

(Acid Consumption: 670 kg/t ore)

I.D	Acid Consumption		Ni extraction %			Fe extraction %			Mg extraction %		
	kg/t ore	kg/kg Ni ⁽³⁾	L/H ⁽¹⁾	L/T ⁽²⁾	T/H ⁽³⁾	L/H ⁽¹⁾	L/T ⁽²⁾	T/H ⁽³⁾	L/H ⁽¹⁾	L/T ⁽²⁾	T/H ⁽³⁾
670B	645	39	87.9	82.1	80.8	45.5	48.1	50.9	69.1	60.5	54.9
670C	601	35	85.5	81.1	80.1	44.4	46.7	49.3	57.4	58.0	58.4
670D	608	36	88.6	82.8	81.6	44.4	45.2	46.2	62.9	60.6	59.1
670E	649	38	85.3	84.4	84.2	47.5	53.7	59.0	64.7	63.8	63.4
Ave.	626	37	86.8	82.6	81.7	45.5	48.4	48.4	63.5	60.7	58.9

(1): Calculated using PLS and ore analysis

5 (2): Calculated using PLS and tailings analysis

(3): Calculated using tailing and ore analysis

Table 8: Major Content of the Final PLS

Column ID	Vol. liter	pH	H ₂ SO ₄ g/L	Ni g/L	Mg g/L	Fe g/L	Solid Conc. mg/L
670B	143	2.3	0	2.04	11.47	7.10	5
670C	141	2.2	0	2.79	14.95	8.11	11
670D	141	2.0	1.5	2.80	15.10	7.60	18
670E	139	1.5	3.1	2.60	14.70	7.80	14

10

Example 4: Nickel recovery with IX

PLS obtained from counter-current column heap leaching of rocky saprolite was processed through a 250 mL resin column of Dowex M4195 resin at a flow rate of 25 mL/min. Nickel and some iron are loaded onto the resin, separating them from other impurities and the remaining iron which pass through in the raffinate. The nickel and iron-containing eluate was obtained with stripping the IX column with 150 g/L H₂SO₄. Table 9 illustrates the composition

15

of feed, raffinate and Ni-eluate. The ratio of nickel to iron achieved in the eluate is suitable to achieve a good feed material for ferronickel production.

Table 9: Composition of IX Feed, Raffinate and Eluate

Liquid Stream	Al mg/L	Co mg/L	Cr mg/L	Fe mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L
Feed	234	52	127	12137	16221	303	2887
Raffinate	229	27	113	5869	15415	289	61
Ni-eluate	0	30	7	9956	7	1	5609

5

Example 5: Nickel Recovery with Counter-Current IX

240 Litres of heap leaching PLS was neutralized with limestone to pH 2. After solid/liquid separation, the PLS was treated with IX columns filled with Dowex M4195 resin for nickel recovery and impurity separation with a counter-current style operation. The Bed Volume (BV) of resin was 20 Litre. Five BV (100 litres) of PLS with pH2 and two BV (40 litre) of rinse water were consecutively fed to the column to create an intermediate raffinate. The intermediate raffinate was neutralized with limestone to pH 2 and then fed to secondary column to create the final raffinate for cobalt recovery. Directly after feeding the neutralized intermediate raffinate, another five BV (100 litre) PLS was fed to the same IX column to create the intermediate raffinate and so on. The fully loaded IX column was then consecutively rinsed with 2 BV (40 litre) water, stripped with 1 BV 150 g/L H₂SO₄ and rinsed with 2 BV water. Approximately a half BV (10 litre) of eluate that contained high concentration nickel and low concentration acid was collected as product for making ferronickel. Approximately one BV (20 litre) eluate that contained low concentration nickel and high concentration acid was collected for making stripping solution for next IX cycle with acidification. Table 10 illustrates the average concentration of feed, intermediate raffinate, final raffinate and Nickel-eluate (product).

25

Table 10: Composition of Liquid Streams with Counter-current IX operation

Liquid Stream	H ₂ SO ₄ g/L	Al mg/L	Co mg/L	Cr mg/L	Fe mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L
Feed PLS, pH2	0	1600	120	210	13000	6200	680	2600
Intermediate raffinate	1.9	1100	110	160	11000	5100	460	250
Final raffinate	5.8	1100	47	150	4500	5700	440	5
Ni-eluate, product	12.7	0	140	12	23000	0	0	19000
Recycled Ni-elute	83.7	0	6	1	1400	0	0	3200

5 Example 6: Nickel Iron Hydroxide Precipitation (NIHP) Production

15 litres of Ni-elute (product) shown in Table 10 in Example 5 was neutralized with MgCO₃ and MgO slurry to precipitate a nickel iron hydroxide product. The neutralization involved two stages: iron precipitation as para-goethite at pH2 and 80° C with the MgCO₃ and nickel precipitation at pH 7.5 with the MgO. 848 grams nickel iron hydroxide product was produced with the composition shown in Table 11 with a Ni/Fe ratio of 0.75. Sulfur content (2.6%) was mostly balanced with Mg content (1.5%) as MgSO₄. This indicated there was MgSO₄ entrained in the moisture of the filter cake.

15 Table 11: Composition of Ni/Fe Hydroxide Precipitate

Stream	Wt g	Ca %	P %	Cr %	Si %	Fe %	Mg %	H ₂ O %	Ni %	S %	Zn %
Low-S Nickel Iron Hydroxide for Ferronickel production ⁽¹⁾	848	0.4	0.01	0.02	0.12	30.6	1.5	17.6	23.1	2.6	0.07

(1): Iron precipitated with MgCO₃ and nickel precipitated with MgO

Example 7: Calcination of Nickel Iron Hydroxide Pellets

In order to establish the degree of sulfur removal in the gas phase, samples of the nickel iron hydroxide product material produced in example 6 were heated to 500, 1100 and 1350°C, respectively and the products subjected to chemical analysis. The heating was carried out in air in order to prevent reduction of the iron and nickel as well as the sulfates contained in the sample, which might lead to formation of sulfides, particularly in the range above 1000°C.

Table 12. Chemical analysis of the As Received and Heated Nickel Iron Hydroxide Product

Element	As received	500°C	1100°C	1350°C
	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %
Fe	30.6	35.6	40.4	40.4
Ni	23.1	27.3	30.8	30.8
Mg	1.5	1.7	1.9	2.0
Ca	0.4	0.13	0.09	0.11
Si	0.12	0.13	0.16	0.16
P	0.01	0.02	0.02	0.02
S	2.6	2.7	0.01	0.01
H ₂ O	17.6	0	0	0

It was found that virtually all sulfur was removed by heating and keeping the sample at 1100°C for 2 hours. No benefits were obtained in heating to higher temperatures. This finding is significant in that in any subsequent treatment steps, sulfur content is not a significant factor, and thus reduces the demands on the slags required in a possible smelting stage.

Example 8: Small Scale Reduction of Calcined Nickel Iron Hydroxide Product

In order to establish the reduction rates associated with hydrogen and carbon monoxide reduction, small-scale experiments were conducted using 1.1 g sintered material produced via the steps described in example 7 above. The reduction of the pellets was carried out in a thermo-gravimetric apparatus (TGA).

The composition of gases used in the reduction were 50vol.% H₂-Ar or 50vol.% CO-Ar. The total flow of the gas was 4 L/min. The composition of the gas was selected arbitrarily, but certainly if hydrogen is to be used its concentration in a large scale process is likely to be higher, which will translate into reduction rates higher than the ones described below.

The selected temperature of reduction was 1000°C. During reduction of the nickel and iron oxides, oxygen is gradually removed to eventually form metallic nickel and iron. Hence, the loss in mass (of oxygen) is monitored by the TGA, and the degree of reduction can be calculated as a percentage of the original mass of sample.

The weight change during reduction by H₂ and CO is represented in Fig. 2.

Two experiments were carried out using hydrogen in order to test the reproducibility of reduction. The experiments showed that the reduction by hydrogen was approximately 2.5 times as fast as by carbon monoxide. The achieved weight loss was 25.05% after hydrogen reduction and 24.5% after CO reduction.

Example 9: Reduction of Calcined Nickel Iron Oxide Pellets

The mass of nickel iron oxide obtained after sintering the dried, pelletised and calcined material produced in example 8 was 480.4 grams. This was reduced using 60 vol% carbon monoxide, 40% nitrogen gas mixture with a gas flow rate of 15L/min, in a thermogravimetric apparatus at 960°C.

It took approximately 60 min to reduce the nickel and iron in the sample. The weight loss during reduction was 25.1%. Approximately 60% shrinkage was observed from the original size of nickel iron oxide pellets.

- 5 Virtually no decrepitation took place during reduction. The composition of the reduced pellets is shown in table 13.

Table 13. Composition of Wet NHP and the Pellets Obtained at Various Conditions

Element	As Wet NHP Filter cake	After Pelletisation and calcination at 1100°C	After reduction
	wt. %	wt. %	wt %
Fe	30.6	40.4	54
Ni	23.1	30.8	41
Mg	1.5	1.9	
Ca	0.4	0.09	
Si	0.12	0.16	
P	0.01	0.02	
S	2.6	0.01	0.01
H ₂ O	17.6	0	
C			0.13
MgO			4.1
Mg ₂ SiO ₄			0.6
CaO.MgO.SiO ₂			0.3

10

The magnesium content of the product, although higher than would normally be found in ferronickel, is a desirable ingredient for stainless steel manufacture as it is required in the slag production process.

15

This material can be viewed as a marketable product.

Example 10: Smelting and Refining of Ferronickel Pellets

In order to produce high quality ferronickel, the reduced pellets have to be subjected to smelting and refining. The main purpose of the smelting stage is to remove the non-metallic inclusions in the reduced ferronickel, and slag with the capacity to dissolve them has to be added. The major inclusions are MgO and to a smaller extent CaO and SiO₂.

MgO dissolves in commonly used slags only to a limited extent due to its refractory nature, i.e. high melting point (2822°C) and thermodynamic stability. The slag candidate had to have as high as possible solubility of MgO in order to minimise its mass. At the same time its liquidus temperature had to be in the range of 1400 to 1450°C because the targeted smelting temperature was between 1550 and 1580°C.

The flux used in this test was 41%CaO-41%Al₂O₃-18%CaF₂. The slag was pre-melted in a platinum crucible in air at 1600°C and quenched on a copper plate.

The reduced ferronickel produced in Example 9 was smelted in a high-temperature MoSi₂ resistance furnace. 194.4 grams of reduced ferronickel and 41.6 g of slag were introduced in an Al₂O₃ crucible and heated up to 1580°C in a stream of 5%H₂-N₂ gas. The molten system was maintained at that temperature for two hours and then cooled under reducing conditions.

The chemical composition of the ferronickel after smelting and refining is represented in Table 14.

Table 14. Chemical Composition of the Ferronickel after Smelting

Element	Ni	Fe	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	P	Pb	Sb	Si	C	S	O
Units	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Content	44	55	110	110	0	2200	310	440	380	0	0	230	<100	<30	14

The obtained ferronickel contained sulfur below 30 ppm, which is ten times lower than the maximum limit prescribed by ISO 6501 for ferronickel grades

34
34

5

CLAIMS:

- 10 1. A process for producing a ferronickel product from a mixed nickel iron hydroxide product, said process including the steps of:
- a) providing a mixed nickel iron hydroxide product;
 - b) pelletising the mixed nickel iron hydroxide product to produce nickel iron hydroxide pellets;
 - 15 c) calcining the nickel iron hydroxide pellets to produce mixed nickel iron oxide pellets; and
 - d) reducing the nickel iron oxide pellets with one or more reducing gases at high temperatures to produce ferronickel pellets.
- 20 2. A process according to claim 1 wherein the mixed nickel iron hydroxide product is an intermediate product produced following the selective recovery of nickel and iron in an ion exchange process.
- 25 3. A process according to claim 2 wherein the nickel and iron are recovered in an ion exchange process including the further steps of:
- a) providing a product liquor containing at least nickel and iron;
 - b) selectively extracting the nickel and iron from the product liquor on to an ion exchange resin in an ion exchange step;
 - c) eluting the nickel and iron from the resin with an acid to produce an eluate containing nickel and iron; and
 - 30 d) precipitating the nickel and iron as a mixed nickel iron hydroxide precipitate by treatment of the eluate with a neutralising agent.
- 35 4. A process according to claim 3 wherein the neutralising agent is magnesium oxide and/or soda ash.

- 38
35
5. A process according to claim 3 wherein;
- a) free acid in the eluate is first partially neutralised with a neutralising agent
 - b) separating the unused neutralisation products from the partially neutralised eluate; and
 - c) neutralising the eluate further to a pH of greater than 7.5 to precipitate the nickel and iron as a mixed nickel iron hydroxide product.
- 10 5. 6. A process according to claim 5 wherein the neutralising agent used to partially neutralise the free acid in the eluate is limestone.
- 15 7. A process according to claim 5 wherein the neutralising agent that is used to raise the pH of the eluate to greater than 7.5 is magnesium oxide and/or soda ash.
8. A process according to claim 3 wherein the acid used to strip the nickel and iron from the resin is sulfuric acid or hydrochloric acid.
- 20 9. A process according to claim 3 wherein sulfuric acid is used to strip the nickel and iron from the resin.
- 25 10. A process according to claim 3 wherein the mixed nickel iron hydroxide product is recovered from the ion exchange eluate in the form of a wet cake and is dried and pelletised with an organic binding material and water in a pelletiser or extruder.
- 30 11. A process according to claim 10 wherein the binding material is selected from a cellulose solution, starch or other suitable viscous organic hydrocarbon polymers which are destroyed when temperatures exceed 500°C.
12. A process according to claim 11 wherein the nickel iron hydroxide pellets range in size between 5mm and 20mm diameter.

36

13. A process according to claim 1 wherein the nickel iron hydroxide pellets are calcined under oxidising conditions at a temperature of about 800°C - 1300°C and are converted to mixed nickel iron oxide pellets substantially free of sulfur.
14. A process according to claim 13 wherein the nickel iron hydroxide pellets are calcined in a kiln, travelling grate, shaft furnace or multi-hearth furnace.
15. A process according to claim 13 wherein the oxidising conditions are provided by the addition of air or other oxidising gases within the reactor or through the solid bed.
16. A process according to claim 1 wherein the pelletised nickel iron hydroxide product is dried at a temperature of about 100°C - 120°C prior to calcination.
17. A process according to claim 1 wherein the nickel iron oxide pellets are reduced with a reducing gas at a temperature of about 800°C - 1100°C.
18. A process according to claim 17 wherein the reducing gas for reducing the calcined pellets of nickel iron oxide contains hydrogen, carbon monoxide, methane, reformed natural gas or mixtures thereof.
19. A process according to claim 3 wherein the ion exchange resin is a resin having a bis-picolyamine functional group and the ion exchange process is operated at a pH of about 2 in order selectively retain nickel and iron and remove other impurities.
20. A process according to claim 1 wherein the calcined nickel iron oxide pellet is a porous pellet.

21. A process for producing a ferronickel product from a product liquor containing nickel, cobalt and iron in a nickel recovery process, said process including the steps of:
- a) providing a product liquor containing at least nickel, cobalt and iron;
 - 5 b) subjecting the product liquor solution to an ion exchange process wherein an ion exchange resin selectively absorbs nickel and iron from the solution;
 - c) stripping the nickel and iron from the resin with an acid solution to produce a loaded eluate;
 - 10 d) neutralising the loaded eluate to precipitate a mixed nickel iron hydroxide product;
 - e) pelletising the mixed nickel iron hydroxide product to produce nickel iron hydroxide pellets;
 - f) calcining the nickel iron hydroxide pellets to produce mixed nickel iron oxide pellets; and
 - 15 g) reducing the nickel iron oxide pellets with one or more reducing gases at high temperatures to produce ferronickel pellets
22. A process according to claim 21 wherein the product liquor containing at least nickel, cobalt and iron is the product liquor from high pressure acid leach, enhanced pressure acid leach, atmospheric acid leach or heap leaching of laterite ores, or the product liquor from the oxidative leach of a nickel containing sulfide ore or combinations thereof.
- 20 23. A process according to claim 21 wherein the majority of any copper present is removed from the product liquor prior to the ion exchange process.
- 25 24. A process according to claim 21 wherein the nickel and iron are separated from cobalt by the ion exchange process, most of the cobalt remaining in the raffinate.
- 30

25. A process according to claim 21 wherein the cobalt is recovered from the raffinate by solvent extraction, ion exchange, precipitation as a sulfide, carbonate or hydroxide or other conventional techniques.
- 5 26. A process for producing a high purity ferronickel product including the steps of:
- a) providing a porous ferronickel pellet produced in accordance with claims 1 or 21;
 - b) adding a flux to dissolve any inclusions; and
 - 10 c) smelting the product in a furnace at a temperature of at least 1500 °C to produce a high purity ferronickel product.
27. A process according to claim 26 wherein the inclusions include magnesium oxide, alumina, silica, calcium oxide and chromium oxide.
- 15 28. A process according to claim 26 wherein the flux has a high solubility for magnesium oxide, alumina, silica, calcium oxide or chromium oxide and a liquidus temperature of between 1400 °C - 1450 °C.
- 20 29. A process according to claim 28 wherein the flux has the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$.
30. A porous ferronickel product produced by the process of claim 1 or 21, wherein the ferronickel pellet contains between 1%-10% magnesium.
- 25 31. A porous ferronickel product produced by the process of claim 1 or 21, having a sulfur content of below 0.4% and a carbon content between 0.01% to 2.5%.
- 30 32. A porous ferronickel product having a sulfur content below 0.4%, a carbon content between 0.01% and 2.5% and a magnesium content between 1% and 10%.

1/2

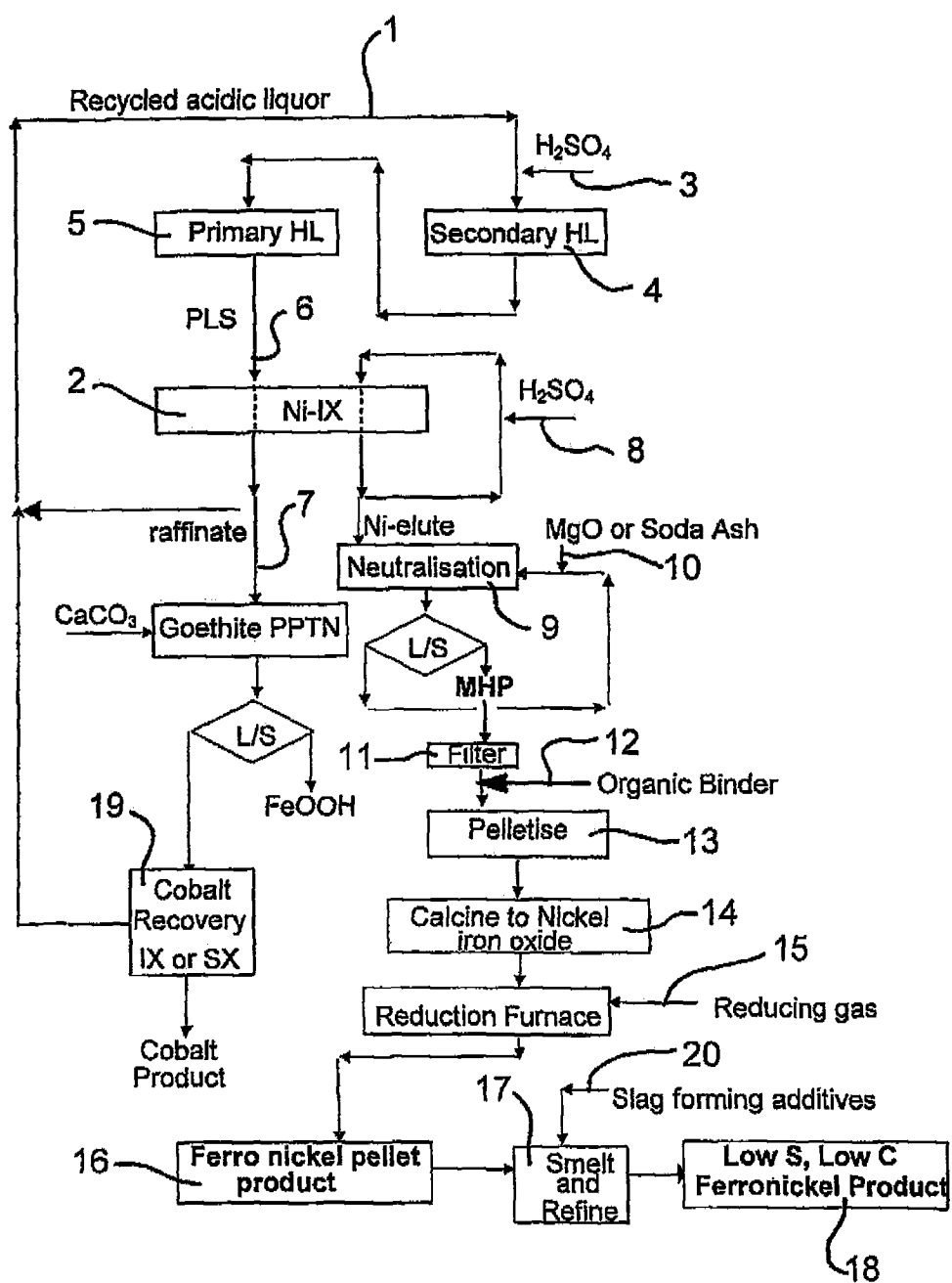
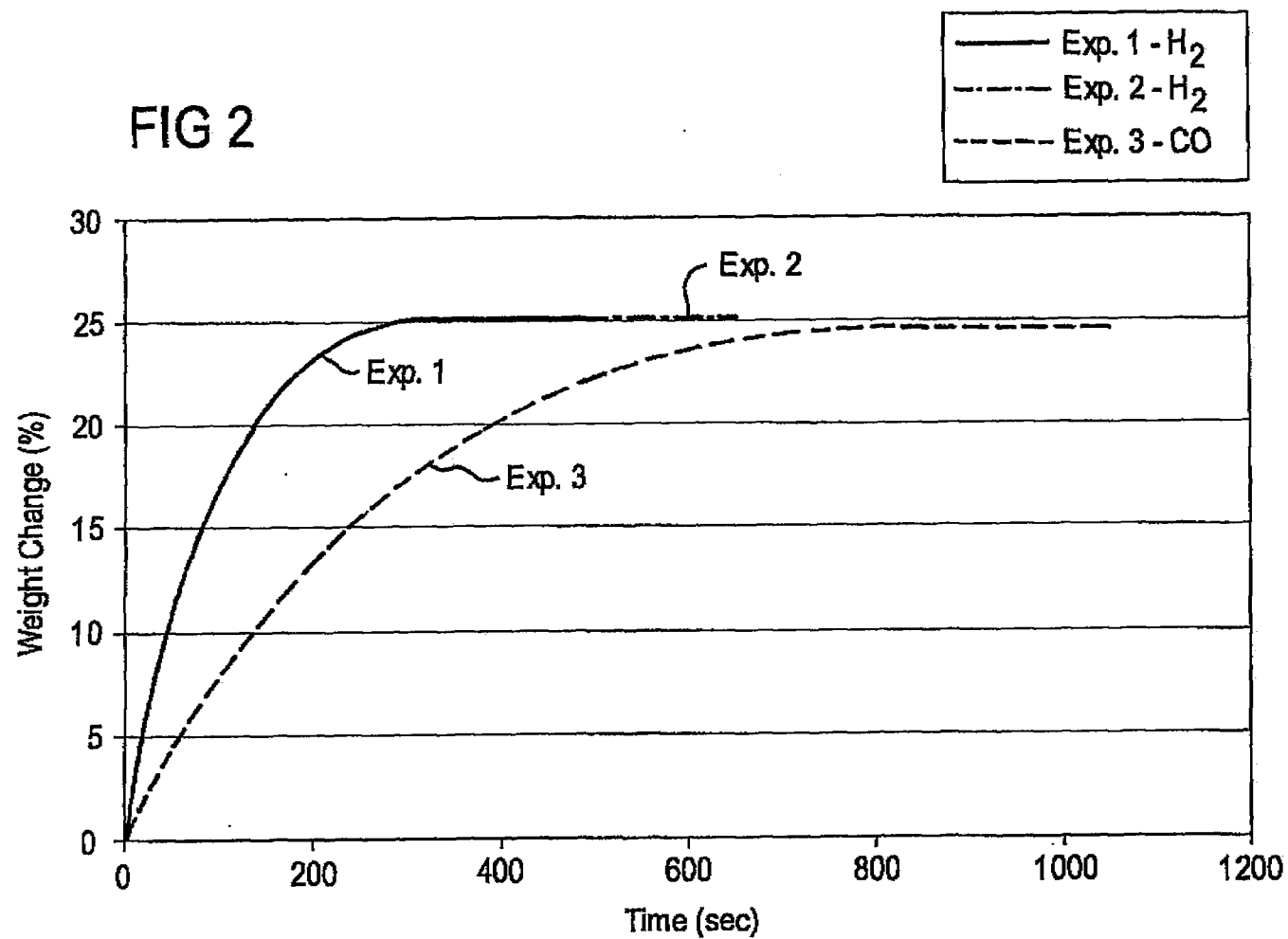


FIG 1

42
110

FIG 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU2006/000225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C22B 1/02 (2006.01) C22B 1/16 (2006.01) C22B 23/00 (2006.01)
C21B 15/00 (2006.01) C22B 5/12 (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent DWPI: IPC C22B 1/02, 1/16, 5/12, 23/00, C21B 15/00 and keywords NICKEL, NI, HYDROXIDE; IPC C22B, C22C and keywords IRON, NICKEL, POROUS, POROS, MAGNESIUM, MG, SULFUR, SULPHUR

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	US 4975116 A (BASEN et al) 4 December 1990 See whole document	
	US 4490174 A (CRAMA et al) 25 December 1984 See whole document	
	GB 1393834 A (PACIFIC METALS CO., LTD.) 14 May 1975 See whole document	
	AU 65078/90 A (AUSMELT PTY. LTD.) 2 May 1991 See whole document	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C

☒ See patent family annex

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
29 March 2006

Date of mailing of the international search report
6 APR 2006

Name and mailing address of the ISA/AU
AUSTRALIAN PATENT OFFICE
PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA
E-mail address: pct@ipaustalia.gov.au
Facsimile No. (02) 6285 3929

Authorized officer

MATTHEW FRANCIS
Telephone No : (02) 6283 2424

82
(12)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU2006/000225

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Patent Abstracts of Japan, JP 62-023944 A (NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD) 31 January 1987 Patent Abstracts of Japan, JP 05-125465 A (NISSHIN STEEL CO LTD) 21 May 1993	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2006/000225

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

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

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)

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

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

Claim 32, while an apparently novel product of the remaining claims 1-31, does not define any of the features of said claims 1-31. The product is not defined as being produced by the process of the invention and is likely capable of being produced by other known methods. Hence claim 32 is not considered to define the same invention as claims 1-31

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/AU2006/000225

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

Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Member			
US	4975116	AR	241805	AU	33224/89
		CN	1038671	GR	89100258
		US	5092564	ZM	2089
US	4490174	AU	22731/83	BR	8307013
		JP	59118824	NL	8204940
		YU	248583		
GB	1393834	AU	58807/73	CA	991859
		FR	2197995	JP	49043815
		US	3996045		
AU	6507890	AU	65078/90		
JP	62023944	FR	2585037		
JP	5125465	NIL			
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.					
END OF ANNEX					

PRODUCCIÓN DE FERRONÍQUEL

RESUMEN

Un proceso para la producción de un producto a base de ferroníquel a partir de un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel, proceso éste que incluye los siguientes pasos:

- a) disponer de un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel;
- b) peletizar el producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel a los efectos de producir pellas de hidróxido de hierro y níquel;
- c) calcinar las pellas de hidróxido de hierro y níquel a los fines de producir pellas mixtas a base de óxido de hierro y níquel; y
- d) reducir las pellas de óxido de hierro y níquel con uno o más gases reductores a temperaturas elevadas, con el objeto de producir pellas de ferroníquel.

46
46

PRODUCCIÓN DE FERRONÍQUEL

Campo de la Invención

En términos generales, la presente invención se relaciona con un nuevo método para la producción de ferroníquel a partir de una mezcla de hidróxido de hierro y níquel, mediante la utilización de una combinación de peletización, calcinación y reducción. La presente invención en particular proporciona un nuevo método que involucra la peletización de hidróxido de hierro y níquel, la calcinación de las pellas con el propósito de producir pellas porosas de óxido de hierro y níquel y su reducción a los efectos de producir un novedoso producto a base de ferroníquel. El producto a base de ferroníquel puede ser adicionalmente fundido a los fines de obtener un producto a base de ferroníquel de alta calidad. El método resulta particularmente adecuado en el caso del precipitado de hidróxido de hierro y níquel que puede ser producido a partir de un licor ácido del producto derivado de cuerpos minerales contentivos de níquel haciendo uso de un proceso tal como la lixiviación ácida a presión, la lixiviación por agitación atmosférica y/o la lixiviación en columnas de un mineral de laterita o la lixiviación oxidativa de minerales a base de sulfuro de níquel, proceso éste que viene seguido por intercambio iónico a los efectos de recuperar el níquel.

Antecedentes de la Invención

Los yacimientos minerales de laterita, níquel y cobalto generalmente contienen minerales del tipo oxídico, limonitas, minerales del tipo silicato y saprolitas, en la forma de dos capas en los mismos yacimientos, las cuales están separadas por una zona de transición. A los fines de minimizar el tamaño de los equipos para el procesamiento ya sea de las saprolitas o de las limonitas mediante la utilización de procesos comerciales, se prefiere utilizar limonita y saprolita de alto grado. Lo anterior tiene como resultado que los minerales de menor grado y los minerales de

transición presentes en algunos yacimientos sean rechazados y tratados como desechos.

Las saprolitas de mayor contenido de níquel tienden a ser tratadas haciendo uso de un proceso pirometalúrgico que involucra técnicas de calcinación y fundición eléctrica, con el objeto de producir ferroníquel. Los requerimientos energéticos y la elevada relación entre mineral de hierro y níquel de las mezclas de limonita, saprolita y limonita/saprolita de menor contenido de níquel que están presentes en la zona de transición hacen que esta vía de procesamiento sea demasiado costosa para estos minerales.

La limonita de alto contenido de níquel y cobalto es normalmente tratada a nivel comercial de forma hidrometalúrgica, mediante la utilización de un proceso de lixiviación ácida a alta presión o haciendo uso de una combinación de procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos tal como el proceso de calcinación por reducción de Caron – lixiviación con carbonato de amonio.

Los procesos que anteceden generalmente requieren del procesamiento de “la totalidad del mineral”, ya que no se dispone de ningún método efectivo que beneficie al mineral. Lo anterior implica la desventaja que las fracciones mineralógicas del mineral que pueden contener valores metálicos inferiores en efecto diluyen la calidad total del mineral tratado e incrementan los costos de recuperación.

El tratamiento convencional de la saprolita con el propósito de producir ferroníquel involucra un paso de deshidratación, seguido por un paso de calcinación por reducción a los efectos de convertir parcialmente los óxidos de níquel en níquel y su fundición en un horno eléctrico. Éste es un proceso sumamente intensivo en términos de la energía, ya que la proporción entre mineral total y níquel típicamente es de cuarenta a uno y la mayor parte de la energía se consume en la fundición de la escoria. El mismo requiere de una fuente de saprolita de alto grado que lo haga

48
163

económico. Este proceso igualmente involucra la desventaja que no se alcanza el valor financiero de todo cobalto presente en el mineral, lo que se reporta en términos del ferroníquel.

Una mejora a este proceso pudiese consistir en producir el ferroníquel directamente a partir de un compuesto intermedio del níquel, lo que eliminaría el requerimiento de energía asociado con la fundición de más de 95% del mineral.

Una característica que se desea tenga la presente invención consiste en proporcionar un proceso más sencillo, de menor consumo de energía, que requiera de menor inversión de capital y que supere o al menos mitigue una o más de las dificultades asociadas con el arte previo.

El hidróxido de níquel es producido a escala comercial en la forma de un compuesto intermedio del níquel en la Planta de Cawse ubicada en Australia. En el proceso Cawse, el mineral de níquel laterítico es sometido a una lixiviación con ácido sulfúrico a alta presión a los efectos de extraer el níquel y el cobalto, conjuntamente con otras impurezas. El mineral de desecho y parte de las impurezas son separados del producto de la lixiviación luego de llevar a cabo su neutralización parcial y un hidróxido mixto de níquel y cobalto es precipitado mediante su posterior neutralización con óxido de magnesio.

En el arte previo igualmente se describe la producción intermedia de hidróxido de níquel haciendo uso de un proceso similar. Por ejemplo, el mismo puede ser producido en la forma de un compuesto intermedio a partir del producto de la lixiviación ácida a presión atmosférica o a alta presión de la laterita o una combinación de ambas, de la lixiviación en columnas de los minerales o concentrados a base de sulfuro de laterita o níquel o de la lixiviación a alta presión o a presión atmosférica de los minerales o concentrados a base de sulfuro. La literatura igualmente especifica que el hidróxido de níquel puede ser producido a

partir de las soluciones acídicas de sulfato de níquel que son producidas como eluidos, de las soluciones de extracción o de los refinados producto de la extracción con solventes o del tratamiento por intercambio iónico de los productos de la lixiviación o de las suspensiones de lixiviación del proceso anteriormente mencionado.

La solicitud Internacional PCT/AU2005/001360, a nombre de BHP Billiton SSM Technology Pty Ltd, da a conocer un proceso para la producción de ferroníquel o de mata de níquel mediante la utilización de una combinación de procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos. En el proceso dado a conocer en esta especificación, el níquel y el hierro son selectivamente absorbidos sobre una resina en un proceso de intercambio iónico y sometidos a elusión de la resina con ácido sulfúrico y el producto de la elusión es neutralizado, a los fines de lograr la precipitación de un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel. El producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel es posteriormente reducido de forma directa, con el objeto de producir un producto a base de ferroníquel o de mata de níquel.

La discusión que antecede de documentos, artículos y similares es incluida en la especificación con el único fin de crearle un contexto a la presente invención. No se sugiere o implica que cualquiera o la totalidad de los mismos formen parte de la base del arte previo o que fuesen de conocimiento general habitual en el campo asociado con la presente invención antes de la fecha de prioridad.

Resumen de la Invención

En términos generales, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un producto a base de ferroníquel a partir de un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel. El proceso puede ser aplicado al procesamiento de una amplia variedad de minerales contentivos de níquel y puede ser particularmente

aplicado al procesamiento de los minerales de laterita que son considerados inexplotables con los procesos convencionales. En una representación, la invención puede ser aplicada a un proceso donde el mineral de laterita es sometido a una lixiviación en columnas, seguida por un proceso de intercambio iónico, donde el níquel es en primer lugar sometido a lixiviación con ácido sulfúrico y es posteriormente recuperado en la forma de una solución del licor del producto contentiva de níquel, cobalto y hierro. En una forma preferente de la invención, el producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel es recuperado del producto de la elusión de un proceso de intercambio iónico.

En una primera representación de acuerdo con la invención, se proporciona un proceso que incluye los siguientes pasos:

- a) disponer de un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel;
- b) peletizar el producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel a los efectos de producir pellas de hidróxido de hierro y níquel;
- c) calcinar las pellas de hidróxido de hierro y níquel a los fines de producir pellas mixtas a base de óxido de hierro y níquel; y
- d) reducir las pellas de óxido de hierro y níquel con uno o más gases reductores a temperaturas elevadas, con el objeto de producir pellas de ferroníquel.

En términos generales, el producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel será un producto intermedio que será producido de conformidad con la recuperación selectiva del níquel y del hierro según un proceso de intercambio iónico. En términos generales, el proceso forma parte de un proceso global para la recuperación del níquel en la forma de ferroníquel a partir de un mineral de laterita. En una representación preferente, el hidróxido mixto de hierro y níquel es producido mediante la utilización del siguiente proceso general. Se produce una solución enriquecida con el producto de la lixiviación mediante un proceso de lixiviación en

columnas, preferiblemente un proceso de lixiviación en columnas en contracorriente de un mineral contentivo de laterita y níquel, utilizando ácido sulfúrico. El producto enriquecido de la lixiviación contentivo de al menos níquel, cobalto y hierro será posteriormente tratado utilizando un proceso de intercambio iónico, donde el níquel y el hierro son extraídos sobre la resina y el cobalto permanece en el refinato. El níquel y el hierro son luego sometidos a elusión de la resina utilizando un ácido y precipitados en la forma de un precipitado mixto de hidróxido de hierro y níquel por medio del tratamiento del eluido con un agente neutralizante tal como óxido de magnesio.

En conformidad, en una representación preferente de la invención, el proceso incluye los siguientes pasos adicionales:

- a) disponer de un licor del producto contentivo de al menos níquel y hierro;
- b) someter el licor del producto a un proceso de intercambio iónico donde una resina de intercambio iónico selectivamente absorbe el níquel y el hierro del licor del producto;
- c) someter a elusión el níquel y el hierro de la resina con una solución ácida a los efectos de producir un eluido contentivo de níquel y de hierro; y
- d) precipitar el níquel y el hierro en la forma de un hidróxido mixto de hierro y níquel, mediante el tratamiento del eluido con un agente neutralizante.

En una representación, la neutralización del ácido libre presente en el eluido cargado con hierro y níquel es llevada a cabo en dos etapas. Se utiliza piedra caliza en un primer paso de neutralización con el fin de incrementar el pH hasta alcanzar un valor de aproximadamente 2 y precipita el yeso como el producto de la neutralización, conjuntamente con algo de goethita que puede ser fácilmente separado por filtración. Luego se puede utilizar óxido de magnesio y/o sosa calcinada a los fines de neutralizar aún más el eluido y alcanzar un pH superior a 7,5 con el objeto de

precipitar el níquel y el hierro en la forma de un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel. Se puede alternatively utilizar el óxido de magnesio y/o la sosa calcinada en un único paso a los efectos de elevar el pH del eluido hasta alcanzar un valor superior a 7,5 y de esta forma lograr la precipitación del producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel.

El ácido que es utilizado para extraer el níquel y el hierro de la resina idealmente es ácido sulfúrico, lo que permite producir un eluido cargado con níquel y hierro. Sin embargo, en inclusive otra representación, se puede utilizar ácido clorhídrico en lugar de ácido sulfúrico con el propósito de extraer el níquel y el hierro de la resina. Lo anterior tendrá la posible ventaja que el eluido puede ser neutralizado con niveles inferiores de azufre presentes en comparación con la utilización de ácido sulfúrico, lo que tiene como resultado niveles inferiores de azufre en el producto mixto resultante a base de hidróxido de hierro y níquel. En consecuencia, dependiendo de los niveles de azufre presentes, la calcinación puede tener lugar a una temperatura inferior, antes de llevar a cabo el paso de reducción.

El producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel que es recuperado del eluido del intercambio iónico puede ser sometido a procesamiento a los efectos de obtener las pellas de ferroníquel de acuerdo con el proceso de la invención. El producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel generalmente tendrá la forma de una torta húmeda y, a los fines de peletizar dicho producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel, se prefiere que la torta húmeda sea deshidratada y sometida a peletización con un material aglutinante orgánico y agua. Lo anterior tiene como resultado que la pella de hidróxido de hierro y níquel sea más resistente y fácil de manipular. El tamaño de las pellas de hidróxido de hierro y níquel oscila entre 5 mm y 20 mm de diámetro antes de llevar a cabo la calcinación.

Los materiales aglutinantes orgánicos que se prefiere utilizar incluyen una solución de celulosa, almidón u otros polímeros viscosos y orgánicos a base de hidrocarburos que son destruidos cuando las temperaturas superan 500°C. Los materiales aglutinantes orgánicos generalmente serán removidos por calcinación de las pellas de óxido de hierro y níquel durante la calcinación.

En la representación preferente de la invención, el producto peleteado a base de hidróxido de hierro y níquel es primero secado a una temperatura de entre aproximadamente 100°C-120°C y es posteriormente calcinado, preferiblemente a temperaturas de entre aproximadamente 800°C-1.300°C y bajo condiciones oxidantes, con el objeto de convertir las pellas de hidróxido de hierro y níquel en pellas de óxido de hierro y níquel sustancialmente exentas de azufre. Lo anterior tiene como resultado pellas porosas de óxido de hierro y níquel que tienen una amplia área superficial específica.

El paso de calcinación generalmente tendrá lugar en un horno, en una parrilla móvil, en un horno de cuba, en un horno de múltiples crisoles o en cualquier otro reactor que pueda ser utilizado para calcinar estos productos. Las condiciones oxidantes son generadas mediante la adición de aire o de otros gases oxidantes en el interior del reactor o a través del lecho sólido.

En términos generales, si se utilizó ácido sulfúrico para extraer la resina, cualquier azufre presente será removido durante el paso de calcinación, por lo general en la forma de dióxido de azufre o de trióxido de azufre. Si se utiliza ácido clorhídrico para extraer la resina, puede haber algo de cloruro de magnesio presente y las condiciones de temperatura del paso de calcinación pudiesen requerir de modificaciones durante el paso de calcinación para remover cualquier cloruro presente.

Las pellas porosas calcinadas de óxido de hierro y níquel son posteriormente reducidas con un gas reductor a temperaturas de entre aproximadamente 800°C-1.100°C. El gas reductor que se prefiere utilizar para llevar a cabo la reducción de las pellas porosas calcinadas de óxido de hierro y níquel es el hidrógeno. Sin embargo, se puede igualmente utilizar otros gases reductores que estén en la capacidad de producir una atmósfera reductora, por ejemplo, monóxido de carbono, metano o gases naturales reformados y mezclas de los anteriores, conjuntamente con el hidrógeno o en su lugar.

En una representación preferente de la invención, el proceso puede ser aplicado a la recuperación de un producto a base de ferroníquel del licor del producto de la lixiviación ácida a alta presión, la lixiviación ácida a presión mejorada, la lixiviación ácida atmosférica (o cualquier combinación de las anteriores) o la lixiviación en columnas de minerales de laterita. El proceso puede ser aplicado al tratamiento de cualquier licor del producto contentivo de níquel proveniente de un proceso de lixiviación acídica, lo que incluye el licor del producto de la lixiviación oxidativa a presión de los minerales de sulfuro contentivos de níquel o la combinación de cualquier lixiviación de minerales a base de sulfuro de níquel y laterita.

En conformidad, en una representación preferente, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un producto a base de ferroníquel a partir de un licor del producto contentivo de níquel, cobalto y hierro en un proceso para la recuperación del níquel, proceso éste que incluye los siguientes pasos:

- a) disponer de un licor del producto contentivo de al menos níquel, cobalto y hierro;
- b) someter la solución del licor del producto a un proceso de intercambio iónico donde una resina de intercambio iónico selectivamente absorbe el níquel y el hierro de la solución;

- c) extraer el níquel y el hierro de la resina con una solución ácida a los efectos de producir un eluido cargado;
- d) neutralizar el eluido cargado a los fines de precipitar un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel;
- e) peletizar el producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel con el objeto de producir pellas de hidróxido de hierro y níquel;
- f) calcinar las pellas de hidróxido de hierro y níquel con el propósito de producir pellas de óxido de hierro y níquel; y
- g) reducir las pellas de óxido de hierro y níquel con uno o más gases reductores a temperaturas elevadas, a los efectos de producir pellas de ferroníquel.

El níquel y el hierro son separados del cobalto durante el proceso de intercambio iónico, donde la resina preferiblemente incluye un grupo funcional bis-picolilamina y donde, de ser utilizada a un pH de aproximadamente 2, la resina está en la capacidad de selectivamente retener el níquel y el hierro y de separar el níquel y el hierro del cobalto y de remover otras impurezas. El níquel y el hierro serán cargados sobre la resina, mientras que la mayor parte del cobalto permanece en el refinato. El cobalto puede ser recuperado del refinato mediante la utilización de técnicas convencionales tales como la extracción de solventes, el intercambio iónico o la precipitación en la forma de un sulfuro, carbonato o hidróxido.

Cualquier contenido de cobre que pueda estar presente en el licor del producto debe ser removido antes de llevar a cabo el proceso de intercambio iónico, ya que algunas resinas poseen mayor afinidad hacia el cobre que hacia el níquel y el hierro. El cobre es fácilmente removido del licor del producto por intercambio iónico, extracción de solventes u otras técnicas conocidas.

El producto a base de ferroníquel que es producido haciendo uso del proceso de la presente invención generalmente tendrá un contenido de magnesio superior al

58
56

normalmente hallado en los productos a base de ferroníquel y niveles inferiores de azufre. Este nivel superior de magnesio constituye una característica deseable si el ferroníquel va a ser utilizado en la fabricación de acero inoxidable, ya que el magnesio es necesario en la producción de escorias.

En conformidad, en inclusive otra representación, la presente invención reside en un producto único en la forma de pellas porosas de ferroníquel. Las características físicas únicas de este producto lo hacen particularmente adecuado para ser agregado de forma directa a una fundición de acero inoxidable, pues el producto tiene una pureza suficiente ya que la mayoría de las impurezas han sido removidas luego del procesamiento por intercambio iónico selectivo del níquel/hierro y el producto contiene niveles bajos de azufre luego de llevar a cabo su calcinación. Aún cuando el nivel de magnesio presente en el producto es superior al normalmente hallado en los productos a base de ferroníquel, lo anterior no representa un detrimento ya que el magnesio es de utilidad en la producción de escorias durante la fabricación de acero inoxidable. El producto poroso a base de ferroníquel preferiblemente tendrá un contenido de magnesio de entre 1% y 10%, un contenido de azufre inferior a 0,4% y un contenido de carbono de entre 0,01% y 2,5%.

Las pellas de ferroníquel que son producidas haciendo uso del proceso pueden ser agregadas a los hornos de acero inoxidable o pueden ser utilizadas en otras aplicaciones. De requerirse un ferroníquel de alta pureza, las pellas de ferroníquel pueden ser adicionalmente refinadas o fundidas y moldeadas en la forma de lingotes. En conformidad, en inclusive otra representación, las pellas porosas de ferroníquel pueden ser adicionalmente fundidas y refinadas a los efectos de producir un producto a base de ferroníquel de alta pureza. El proceso de fundición incluye los siguientes pasos:

SA
SA

- a) disponer de las pellas porosas de ferroníquel que fueron producidas de acuerdo con el proceso de la invención; y
- b) agregar un flujo a los fines de disolver cualquier inclusión; y
- c) fundir el producto en un horno a una temperatura de al menos 1.500°C con el objeto de producir un producto a base de ferroníquel de alta pureza.

Es probable que las inclusiones estén generalmente representadas por óxido de magnesio, alúmina, sílice, óxido de calcio y/o óxido de cromo. El flujo debe contar con una elevada solubilidad en términos de cada una de estas inclusiones y una temperatura en fase líquida de entre 1.400°C – 1.450°C. Un flujo preferente incluye el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$.

Breve Descripción de las Figuras

La Figura 1 ilustra un diagrama de flujo preferente de acuerdo con el proceso de la invención.

La Figura 2 ilustra el cambio en el peso durante la reducción de las pellas de óxido de hierro-níquel mediante la utilización de hidrógeno y monóxido de carbono como agentes reductores.

Descripción del Proceso

En una representación preferente donde la solución del licor del producto es el resultado de un proceso de lixiviación ácida en columnas, el mineral de laterita es triturado hasta lograr un tamaño que preferiblemente es inferior a 25 mm y es aglomerado mediante la utilización de agua, ácido sulfúrico u otros materiales aglutinantes, a los efectos de mejorar la permeabilidad de las columnas.

El mineral aglomerado puede ser dispuesto en al menos una columna, preferiblemente en al menos dos columnas, una columna primaria y una secundaria, a los fines de ser trabajado en la forma de un sistema de lixiviación de columnas en contracorriente. El proceso de lixiviación de columnas en contracorriente tiene la

ventaja que consume menos ácido y que tiene como resultado una solución más limpia del producto en comparación con el sistema de una única columna.

En un método preferente, el cual se encuentra ilustrado en la Figura 1, la solución de lixiviación proviene del refinato reciclado carente de níquel (1) producto del paso de intercambio iónico del níquel (2), es suplementada con ácido sulfúrico (3) y es agregada a la columna secundaria (4) con el objeto de producir una solución del licor del producto intermedio, la cual es posteriormente agregada a la lixiviación de la columna primaria (5) en un proceso en contracorriente. Lo anterior tiene como resultado una solución del licor del producto (PLS) rica en níquel y cobalto (6) de baja acidez, la cual igualmente contiene hierro y diversas impurezas diferentes. Cuando se agota el níquel de la columna secundaria, la misma es descartada, la columna primaria pasa a ser la columna secundaria y una nueva columna de mineral pasa a convertirse en la columna primaria.

La solución del licor del producto es tratada haciendo uso de un proceso (2) de intercambio iónico (IX), donde la mayor parte del níquel y algo del hierro son retenidos sobre el lecho de resina y la mayor parte del hierro, otras impurezas y el cobalto permanecen en la solución del refinato y continúan su recorrido. La resina, por ejemplo, es Dowex M4195 con un grupo funcional bis-picolilamina. A un pH de 2, las constantes de absorción que indican la selectividad de la resina se ubican en el orden de: $\text{Ni}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Co}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Al}^{+3}$. En consecuencia, la resina puede recuperar el níquel a un pH de 2 y remover las demás impurezas, a excepción del hierro.

Dado que la resina Dowex M4195 posee una afinidad muy superior hacia el cobre que hacia el níquel y el hierro, si el proceso está siendo utilizado para tratar el licor del producto de la lixiviación oxidativa de un mineral a base de sulfuro, el cobre es

59
59

removido del licor del producto antes de llevar a cabo el tratamiento del mismo en el paso de intercambio iónico.

El refinato (7) contentivo del cobalto puede ser adicionalmente tratado mediante la utilización de técnicas conocidas de extracción de solventes, intercambio iónico o precipitación (19), con el propósito de extraer el cobalto y de recuperarlo en la forma de sulfuro de cobalto o de hidróxido de cobalto.

El níquel y el hierro retenidos son sometidos a elusión de la resina por medio de la utilización de una solución de ácido sulfúrico (8). Se puede utilizar ácido clorhídrico a título de alternativa; sin embargo, se prefiere utilizar ácido sulfúrico. De utilizarse ácido clorhídrico, el eluido contendrá menos azufre y las condiciones de calcinación podrán ser modificadas con el fin de remover cualquier cloruro presente. Un trabajo previo llevado a cabo sobre el procesamiento del níquel ha utilizado los sistemas IX a los efectos de producir un eluido de níquel puro o un eluido contentivo de los valores de níquel y cobalto. Sin embargo, la utilización del paso IX en este proceso tiene como fin producir una mezcla de níquel y hierro en el eluido que pueda ser utilizada en un procesamiento adicional dirigido a obtener ferroníquel o mata de níquel. Lo anterior disminuye la cantidad de hierro que va a ser neutralizada y rechazada, lo que a su vez disminuye el tamaño de los equipos ubicados aguas abajo.

El eluido IX es neutralizado (9), preferiblemente con óxido de magnesio y/o sosa calcinada (10), con el objeto de precipitar un hidróxido mixto de hierro y níquel, el cual es filtrado (11) con miras a producir una torta húmeda.

Se ha sorprendentemente determinado que el tratamiento de la torta de filtración húmeda del producto a base de hidróxido de hierro y níquel haciendo uso de los siguientes pasos del proceso, permite producir un producto peleteado a base de ferroníquel de una pureza aceptable que puede ser utilizado directamente en un horno de acero inoxidable como fuente de níquel y hierro.

El producto húmedo a base de hidróxido de hierro y níquel es mezclado con el material aglutinante orgánico (12) en solución acuosa, a los efectos de fabricar pellas en un equipo de peletización o en una extrusora (13). El material aglutinante puede típicamente ser una solución al 0,05% de celulosa; sin embargo, se pueden utilizar otros tipos de materiales adecuados tales como almidón u otros polímeros de carbono a base de hidrocarburos orgánicos viscosos que son destruidos a temperaturas superiores a 500°C. El tamaño de las pellas oscila entre 5 mm y 20 mm de diámetro. El análisis del producto a base de hidróxido de hierro y níquel en este momento se encuentra especificado en la Tabla 11 en la forma del producto a base de hidróxido de hierro y níquel de bajo contenido de azufre. En este momento, el mismo incluye un contenido sustancial de humedad y entre 1 y 4% de azufre, el cual debe ser reducido antes de llevar a cabo la fundición.

Las pellas son deshidratadas a una temperatura de 110°C e introducidas en un horno horizontal, por ejemplo, en un horno rotativo, en un horno vertical, por ejemplo, en un horno de cuba, o en otro equipo industrial adecuado, para ser calcinadas (14) a una temperatura de entre 1.000°C y 1.300°C bajo condiciones oxidantes. La humedad es eliminada a 400°C y el azufre, el cual es removido en la forma de dióxido de azufre o de trióxido de azufre, es casi totalmente removido luego de transcurridas dos horas a una temperatura de 1.100°C. Los metales presentes en el producto proveniente del horno principalmente tienen la forma de trevorita, un complejo óxido de hierro y níquel NiFe_2O_4 , y el producto tiene la forma de pellas porosas.

En una representación alternativa, de utilizarse ácido clorhídrico para extraer el níquel y el hierro de la resina IX en lugar de ácido sulfúrico, el nivel de azufre presente en las pellas de hidróxido de hierro y níquel puede ser lo suficientemente bajo como para obviar la necesidad de calcinar las pellas antes de llevar a cabo el paso de reducción o para al menos disminuir la temperatura a la cual se calcinan

61

estas pellas. En consecuencia, el paso independiente de calcinación ilustrado en la Figura 1 pudiese no ser necesario en esta representación.

Las pellas porosas a base de óxidos metálicos son posteriormente tratadas con un gas reductor (15) preferiblemente a una temperatura de entre 800°C y 1.100°C, idealmente de aproximadamente 1.000°C, en un lecho compacto ubicado en el interior de un horno, donde las mismas son reducidas a las pellas de ferroníquel (16). El gas reductor preferiblemente es hidrógeno; sin embargo, el mismo puede ser monóxido de carbono u otras mezclas de gases que generen una atmósfera reductora adecuada. La siguiente Tabla 1 ilustra el análisis típico de las pellas de ferroníquel resultantes:

Tabla 1

Componente	Fe	Ni	S	C	MgO	Mg ₂ SiO ₄	CaO.MgO.SiO ₂
Porcentaje	54	41	0,01	0,13	4,1	0,6	0,3

El contenido de magnesio del producto, el cual es un residuo de la precipitación del hidróxido mixto con óxido de magnesio y puede resultar difícil de lavar de la torta de filtración, es superior al que se hallaría normalmente en el ferroníquel. Sin embargo, el mismo es un componente conveniente en la fabricación de acero inoxidable ya que el mismo es necesario en la producción de escorias. En consecuencia, las pellas porosas de ferroníquel pueden ser agregadas de forma directa a los hornos de acero inoxidable y representan un novedoso producto a base de ferroníquel.

De ser necesario y a título de una representación adicional, las pellas porosas de ferroníquel pueden ser adicionalmente fundidas y refinadas (17) con el objeto de obtener un producto a base de ferroníquel de alta calidad y de bajo contenido de azufre y carbono (18).

Dado que el principal objetivo de la etapa de fundición consiste en remover las inclusiones no metálicas presentes en el ferroníquel reducido, se agrega un flujo (20)

a la colada que estará en la capacidad de disolver las inclusiones. Las principales inclusiones incluyen MgO y, en menor grado, alúmina, sílice, óxido de calcio y óxido de cromo.

Dado que las pellas de ferroníquel virtualmente carecen de azufre, los criterios de diseño ideales del flujo incluyen una elevada solubilidad del MgO y/o de cualquiera de las demás inclusiones que puedan encontrarse, una temperatura en estado líquido de entre 1.400°C y 1.450°C, una solubilidad limitada del material refractario, no tóxico o peligroso, fácilmente desechable y de bajo costo.

El MgO se disuelve en los flujos que son comúnmente utilizados únicamente en un grado limitado producto de su naturaleza refractaria, es decir, elevado punto de fusión (2.822°C) y estabilidad termodinámica. La temperatura de función objetivo se ubica entre 1.550°C y 1.580°C.

Las escorias presentes en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ tienen una solubilidad razonable del MgO, la cual puede ser tan alta como 20 % en peso a una temperatura de 1.550°C. Un flujo típico que es utilizado para fundir las pellas de ferroníquel incluye CaO al 41%- Al_2O_3 al 41%- CaF_2 al 18%; sin embargo, se pueden utilizar otros flujos que desempeñen la misma función. Dado que el contenido global de MgO del ferroníquel reducido es de aproximadamente 4,3%, la masa de flujo requerida en el tratamiento es de aproximadamente 25% de la masa del ferroníquel reducido.

Luego de llevar a cabo la selección del flujo apropiado, las pellas porosas de ferroníquel pueden ser fundidas conjuntamente con la escoria, a una temperatura de al menos 1.500°C, preferiblemente de aproximadamente 1.600°C, en un horno industrial adecuado, a los efectos de obtener un producto a base de ferroníquel de alta calidad.

El ferroníquel resultante contiene menos de 30 p.p.m. de azufre, lo que es diez veces inferior al límite máximo prescrito por la norma ISO 6501 para los grados de

63
63

ferroníquel FeNi40 LC y FeNi40LCLP. El contenido de carbono es inferior a 100 p.p.m., mientras que el nivel máximo de acuerdo con la norma es 300 p.p.m.

La siguiente Tabla 2 ilustra la composición química del ferroníquel luego de llevar a cabo su fundición y refinación.

Tabla 2. Composición química del ferroníquel luego de llevar a cabo su fundición

Elemento	Ni	Fe	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	P	Pb	Sb	Si	C	S	O
Unidades	%	%	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.
	en	en													
	peso	peso													
Contenido	44	55	110	110	0	2.200	310	440	380	0	0	230	<100	<30	14

Una ventaja adicional del proceso descrito consiste en que, como consecuencia de la elevada selectividad que tiene el paso del proceso de intercambio iónico del níquel hacia el níquel y el hierro, los niveles de impurezas presentes en el producto a base de hidróxido de hierro y níquel y, en consecuencia, en el ferroníquel que es producido, son significativamente inferiores a aquellos actualmente logrados por la mayoría de los productores comerciales, inclusive por aquellos en el grado de ferroníquel "súper puro".

Este novedoso proceso tiene una ventaja adicional en comparación con las actuales técnicas hidrometalúrgicas, ya que el mismo hace uso de un menor número de pasos para convertir el mineral en un producto terminado a base de ferroníquel y dado que la lixiviación en columnas generalmente requiere de menos capital que otros procesos de lixiviación.

Adicionalmente, parte del contenido de hierro del mineral original pasa a convertirse en un ingrediente del producto final a base de ferroníquel y la capacidad de la planta requerida para llevar a cabo la remoción del hierro luego de la lixiviación es inferior a la de las secciones para la remoción del hierro de las actuales técnicas

64
64

hidrometalúrgicas. El hierro que es recuperado, el cual es normalmente perdido en los procesos hidrometalúrgicos, igualmente agrega valor al producto final a base de ferroníquel.

Ejemplos

Ejemplo 1: Lixiviación en una Única Columna Utilizando Únicamente Ácido Sulfúrico

En la simulación de la lixiviación en columnas utilizando únicamente ácido sulfúrico, se aglomeraron 65,6 Kg. de mineral de saprolita con un contenido de humedad de 20,1% utilizando ácido sulfúrico al 98%, a los efectos de peletizar el material con un tamaño de las partículas de entre 3,35 mm y 25,4 mm. La dosis de ácido utilizada en la aglomeración era de 20 Kg. por tonelada de mineral seco. El tamaño de la columna era de 15 cm. de diámetro x 262 cm. de altura. La solución de ácido sulfúrico con una acidez de 50 gramos/Litro fue introducida en la columna con el flujo de 40 Litros/(hora.m²). La extracción de níquel fue de 94% luego de transcurridos 52 días. La Tabla 3 resume los resultados.

Tabla 3: Resultados de la Lixiviación en Columna Utilizando Únicamente Ácido Sulfúrico

	Peso en Kg.	% de Al	% de Co	% de Cr	% de Fe	% de Mg	% de Mn	% de Ni
Alimentación de mineral	52,5	0,812	0,033	0,53	11,0	16,0	0,174	2,21
Residuo	30,3	0,920	0,000	0,68	4,77	5,58	0,04	0,24
% de Extracción		34,61	100	25,96	74,97	79,87	86,73	93,73

Ejemplo 2: Lixiviación en una única columna alimentada con un producto de la lixiviación ácida de la limonita

En la simulación de la lixiviación en columnas utilizando una solución ácida

68
65

contentiva de níquel y cobalto, por ejemplo, de la lixiviación ácida a presión (PAL) o de la lixiviación ácida atmosférica (AAL), se aglomeraron 80,4 Kg. de mineral de saprolita con una humedad del 24,0% utilizando ácido sulfúrico al 98%, a los fines de obtener pellas con un tamaño de las partículas de entre 3,35 mm y 25,4 mm. La dosis de ácido utilizada en la aglomeración era de 25 Kg. por tonelada de mineral seco. El tamaño de la columna era de 15 cm. de diámetro x 386 cm. de altura. El producto de la lixiviación acídica de una lixiviación a presión de la limonita contentivo de níquel, cobalto y hierro en solución, fue introducido en la columna con un flujo de 10 Litros/(hora.m²). La composición de esta solución de alimentación se encuentra ilustrada en la Tabla 4. La extracción de níquel fue de 76% a los 197 días. La Tabla 5 resume los resultados.

Tabla 4: Composición del producto de la lixiviación ácida de la limonita

Acidez g/L	Al mg/L	Co mg/L	Cr(VI) mg/L	Fe mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L
30-40	4.550	730	350	3.450	4.750	3.990	8.550

Tabla 5: Resultados de la Lixiviación en Columna utilizando el Producto de la Lixiviación Acídica

	Peso Kg.	% de Al	% de Co	% de Cr	% de Fe	% de Mg	% de Mn	% de Ni
Alimentación de mineral	61,1	1,61	0,055	0,88	17,2	10,8	0,388	1,8
Residuo	41,0	1,71	0,005	1,04	13,6	5,0	0,410	0,63
% de Extracción		28,56	38,85	20,01	46,81	68,86	28,92	76,46

Ejemplo 3: Lixiviación en contracorriente

En la simulación del proceso de lixiviación en contracorriente, se llevó a cabo un grupo de lixivitaciones en columna en contracorriente con un consumo constante de

ácido de 670 Kg. de H_2SO_4 /t de mineral. El grupo incluyó cinco columnas denominadas A, B, C, D y E. La Columna A fue en primer lugar alimentada con la solución acídica del licor del producto intermedio (IPLS) obtenida de la lixiviación en columna previa (simulando el licor efluente de la lixiviación secundaria) con el objeto de estimular la lixiviación primaria, fue posteriormente alimentada con una solución sulfúrica testigo de 100 gramos/litro de H_2SO_4 con el propósito de estimular la lixiviación secundaria y fue finalmente lavada con una solución de H_2SO_4 diluido con un pH de 2. La solución del licor del producto de la lixiviación primaria fue almacenada con IX para llevar a cabo la recuperación del níquel. La IPLS de la lixiviación secundaria y del lavado fue utilizada como solución de alimentación en la columna B como lixiviación primaria y así sucesivamente. Únicamente se citan los resultados de las columnas B, C, D y E, ya que estas columnas tenían las mismas condiciones iniciales. El tiempo de operación de cada columna fue de aproximadamente 30 días.

Se aglomeraron 26 Kg. de mineral de saprolita con un contenido de humedad de 23,1% utilizando ácido sulfúrico al 98%, a los efectos de obtener pellas con un tamaño de las partículas de entre 3,35 mm y 25,4 mm. La dosis de ácido utilizada en la aglomeración fue de 25 Kg. por tonelada de mineral seco. El tamaño de la columna era de 10 cm. de diámetro x 305 cm. de altura. El flujo de alimentación era de 40 Litros/(hora.m²). La extracción de níquel fue superior al 80%. La composición de la alimentación de mineral se encuentra ilustrada en la Tabla 6. La extracción de Ni, Fe y Mg fue calculada utilizando tres métodos diferentes y se encuentra ilustrada en la Tabla 7. La composición de la PLS de la lixiviación primaria (Tabla 8) indicó que esta PLS contenía niveles bajos de ácido y sólidos arrastrados y que podía ser introducida directamente en el paso IX para la recuperación del níquel.

67
67

Tabla 6. Composición (%) del Mineral que fue Cargado en la Columna

ID	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Si	Ti	Zn
670A	1,07	0	0,04	0,66	0	11,9	16,5	0,20	2,23	0,01	0	23,7	0,00	0,04
670B	0,97	0	0,04	0,63	0	11,6	15,9	0,19	2,06	0,01	0	22,8	0,00	0,03
670C	0,94	0	0,04	0,60	0	10,9	14,7	0,19	2,14	0,01	0	21,0	0,03	0,03
670D	1,00	0	0,04	0,63	0	11,7	16,4	0,19	2,07	0,01	0	23,2	0,00	0,03
670E	1,04	0	0,04	0,63	0	11,5	15,9	0,20	2,21	0,01	0	22,5	0,00	0,03

Tabla 7: Resultados de la Lixiviación en Columna en Contracorriente

(Consumo de Ácido: 670 Kg./t de mineral)

I.D.	Consumo de Ácido		Extracción de % de Ni			% de Extracción de Fe			% de Extracción de Mg		
	Kg./t de mineral	Kg./Kg. de Ni ⁽³⁾	L/H ⁽¹⁾	L/T ⁽²⁾	T/H ⁽³⁾	L/H ⁽¹⁾	L/T ⁽²⁾	T/H ⁽³⁾	L/H ⁽¹⁾	L/T ⁽²⁾	T/H ⁽³⁾
670B	645	39	87,9	82,1	80,8	45,5	48,1	50,9	69,1	60,5	54,9
670C	601	35	85,5	81,1	80,1	44,4	46,7	49,3	57,4	58,0	58,4
670D	608	36	88,6	82,8	81,6	44,4	45,2	46,2	62,9	60,6	59,1
670E	649	38	85,3	84,4	84,2	47,5	53,7	59,0	64,7	63,8	63,4
Promedio	626	37	86,8	82,6	81,7	45,5	48,4	48,4	63,5	60,7	58,9

(1): Calculado mediante la utilización de PLS y del análisis del mineral

(2): Calculado mediante la utilización de PLS y del análisis de los desechos

(3): Calculado mediante la utilización del análisis mineral y de los desechos

68
68

Tabla 8: Contenido Principal de la PLS Final

ID de la Columna	Vol. litros	pH	H ₂ SO ₄ g/L	Ni g/L	Mg g/L	Fe g/L	Concentración de Sólidos mg/L
670B	143	2,3	0	2,04	11,47	7,10	5
670C	141	2,2	0	2,79	14,95	8,11	11
670D	141	2,0	1,5	2,80	15,10	7,60	18
670E	139	1,5	3,1	2,60	14,70	7,80	14

Ejemplo 4: Recuperación del níquel con IX

La PLS obtenida de la lixiviación en columnas en contracorriente de la saprolita rocosa fue procesada a través de una columna de resina de 250 mL de resina Dowex M4195 a una velocidad de flujo de 25 mL/minuto. Se cargó níquel y algo del hierro sobre la resina, separándolos de las demás impurezas y el resto del hierro fue pasado a través del rafinato. El eluido contentivo de níquel y hierro fue obtenido mediante la extracción de la columna IX con 150 gramos/Litro de H₂SO₄. La Tabla 9 ilustra la composición de la alimentación, del rafinato y del eluido-Ni. La proporción entre níquel y hierro lograda en el eluido es adecuada para lograr un adecuado material de alimentación para la producción de ferroníquel.

Tabla 9: Composición de la Alimentación, del Rafinato y del Eluido de IX

Corriente Líquida	Al mg/L	Co mg/L	Cr mg/L	Fe mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L
Alimentación	234	52	127	12.137	16.221	303	2.887
Rafinato	229	27	113	5.869	15.415	289	61
Eluido-Ni	0	30	7	9.956	7	1	5.609

Ejemplo 5: Recuperación del Níquel con IX en Contracorriente

Se neutralizaron 240 Litros de PLS de lixiviación en columnas con piedra caliza hasta

alcanzar un pH de 2. Luego de llevar a cabo la separación de sólido/líquido, la PLS fue tratada utilizando las columnas IX rellenas con resina Dowex M4195 resina para la recuperación del níquel y se separaron las impurezas con una operación del tipo contracorriente. El Volumen del Lecho (BV) de resina era de 20 Litros. Cinco BV (100 litros) de la PLS de pH 2 y dos BV (40 litros) de agua de lavado fueron consecutivamente introducidos en la columna a los fines de obtener un refinato intermedio. El refinato intermedio fue neutralizado con piedra caliza hasta alcanzar un pH de 2 y fue posteriormente introducido en la columna secundaria con el objeto de obtener el refinato final para la recuperación del cobalto. Inmediatamente después de introducir el refinato intermedio neutralizado, se introdujeron otros cinco BV (100 litros) de PLS en la misma columna IX con el propósito de obtener el refinato intermedio y así sucesivamente. La columna IX totalmente cargada fue luego lavada consecutivamente con 2 BV (40 litros) de agua, extraída con 1 BV de 150 gramos/Litro de H_2SO_4 y lavada con 2 BV de agua. Aproximadamente una mitad de BV (10 litros) del eluido que contenía níquel a alta concentración y ácido a baja concentración fue recolectado en la forma del producto para la preparación del ferroníquel. Aproximadamente un BV (20 litros) del eluido que contenía níquel a baja concentración y ácido a elevada concentración fue recolectado para preparar la solución de extracción que sería utilizada en el siguiente ciclo IX con acidificación. La Tabla 10 ilustra la concentración promedio de la alimentación, del refinato intermedio, del refinato final y del eluido-Níquel (producto).

Tabla 10: Composición de las Corrientes Líquidas con la Operación IX en Contracorriente

Corriente Líquida	H ₂ SO ₄	Al	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni
	g/L	mg/L	mg/L	mg/L	Mg/L	mg/L	mg/L	mg/L

70
70

Corriente Líquida	H ₂ SO ₄ g/L	Al mg/L	Co mg/L	Cr mg/L	Fe Mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Ni mg/L
Alimentación PLS, pH 2	0	1.600	120	210	13.000	6.200	680	2.600
Rafinado intermedio	1,9	1.100	110	160	11.000	5.100	460	250
Rafinado final	5,8	1.100	47	150	4.500	5.700	440	5
Eluido-Ni, producto	12,7	0	140	12	23.000	0	0	19.000
Eluido-Ni recirculado	83,7	0	6	1	1.400	0	0	3.200

Ejemplo 6: Producción del Hidróxido de Hierro y Níquel por Precipitación

(NIHP)

Se neutralizaron 15 litros del eluido-Ni (producto) ilustrado en la Tabla 10 del Ejemplo 5 con MgCO₃ y con una suspensión de MgO, a los fines de precipitar un producto a base de hidróxido de hierro y níquel. La neutralización involucró dos etapas: la precipitación del hierro en la forma de para-goethita a un pH de 2 y a 80° C con el MgCO₃ y la precipitación del níquel a un pH de 7,5 con el MgO. Se produjeron 848 gramos del producto a base de hidróxido de hierro y níquel utilizando la composición ilustrada en la Tabla 11 con una relación Ni/Fe de 0,75. El contenido de azufre (2,6%) fue básicamente equilibrado con el contenido de Mg (1,5%) en la forma de MgSO₄. Lo anterior era indicativo que existía MgSO₄ arrastrado en la humedad de la torta de filtración.

Tabla 11: Composición del Precipitado de Hidróxido de Ni/Fe

Corriente	Peso en gramos	% de Ca	% de P	% de Cr	% de Si	% de Fe	% de Mg	% de H ₂ O	% de Ni	% de S	% de Zn
Hidróxido de	848	0,4	0,01	0,02	0,12	30,6	1,5	17,6	23,1	2,6	0,07

71

Hierro-Níquel de Bajo S para la Producción de Ferroníquel ⁽¹⁾											
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(1): El hierro fue precipitado con $MgCO_3$ y el níquel fue precipitado con MgO

Ejemplo 7: Calcinación de las Pellas de Hidróxido de Hierro-Níquel

A los efectos de determinar el grado de remoción del azufre en la fase gaseosa, se calentaron muestras del material del producto a base de hidróxido de hierro y níquel que fue producido en el ejemplo 6 a una temperatura de 500, 1.100 y 1.350 °C, respectivamente y los productos fueron sometidos a análisis químico. El calentamiento fue llevado a cabo en aire en a los fines de impedir la reducción del hierro y del níquel, al igual que de los sulfatos contenidos en la muestra, lo que pudiese conllevar a la formación de sulfuros, en particular en el rango ubicado sobre 1.000°C.

72

Tabla 12. Análisis Químico del Producto a Base de Hidróxido de Hierro-Níquel Recibido y Calentado

Elemento	Recibido	500°C	1.100°C	1.350 °C
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Fe	30,6	35,6	40,4	40,4
Ni	23,1	27,3	30,8	30,8
Mg	1,5	1,7	1,9	2,0
Ca	0,4	0,13	0,09	0,11
Si	0,12	0,13	0,16	0,16
P	0,01	0,02	0,02	0,02
S	2,6	2,7	0,01	0,01
H ₂ O	17,6	0	0	0

Se determinó que virtualmente todo el azufre fue removido por calentamiento y manteniendo la muestra a una temperatura de 1.100°C durante un período de 2 horas. No se obtuvieron beneficios del calentamiento a temperaturas superiores. Este hallazgo es de importancia ya que, en cualquier paso subsiguiente de tratamiento, el contenido de azufre no constituye un factor significativo y, por ende, reduce los requerimientos que deben cumplir las escorias requeridas en una posible etapa de fundición.

Ejemplo 8: Reducción a Pequeña Escala del Producto Calcinado a Base de Hidróxido de Hierro-Níquel

A los fines de determinar las velocidades de reducción asociadas con la reducción del hidrógeno y del monóxido de carbono, se llevaron a cabo experimentos a pequeña escala mediante la utilización de 1,1 gramos del material sinterizado que fue producido a través de los pasos descritos en el ejemplo 7 que antecede. La reducción de las pellas fue llevada a cabo en un equipo termo-gravimétrico (TGA).

La composición de los gases que fueron utilizados en la reducción era de 50 % en volumen de H_2 -Ar o de 50 % en volumen de CO-Ar. El flujo total del gas era de 4 Litros/minuto. La composición del gas fue seleccionada arbitrariamente pero, naturalmente que si se debía utilizar hidrógeno, su concentración en un proceso a gran escala probablemente será superior, lo que se traducirá en velocidades de reducción superiores a aquellas descritas a continuación.

La temperatura de reducción que fue seleccionada fue de $1.000^{\circ}C$. Durante la reducción de los óxidos de níquel y hierro, el oxígeno fue gradualmente removido para eventualmente formar níquel y hierro metálicos. Por ende, la pérdida de masa (de oxígeno) fue monitoreada por el TGA y el grado de reducción puede ser calculado en la forma de un porcentaje de la masa original de la muestra.

El cambio en el peso durante la reducción con H_2 y CO se encuentra ilustrado en la Fig. 2.

Se llevaron a cabo dos experimentos mediante la utilización de hidrógeno, con el objeto de evaluar la reproducibilidad de la reducción. Los experimentos demostraron que la reducción con hidrógeno era aproximadamente 2,5 veces tan rápida como utilizando monóxido de carbono. La pérdida de peso lograda era de 25,05% luego de llevar a cabo la reducción con hidrógeno y de 24,5% luego de la reducción con CO.

Ejemplo 9: Reducción de las Pellas Calcinadas a Base de Óxido de Hierro-Níquel

La masa de óxido de hierro y níquel obtenida luego de sinterizar el material deshidratado, peleteado y calcinado que fue producido en el ejemplo 8 era de 480,4 gramos. La misma fue reducida mediante la utilización de 60 % en volumen de monóxido de carbono y de una mezcla al 40% de nitrógeno gaseoso con una velocidad de flujo del gas de 15 Litros/minuto, en un equipo termogravimétrico a una

temperatura de 960°C.

Tomó aproximadamente 60 minutos reducir el níquel y el hierro presentes en la muestra. La pérdida de peso durante la reducción fue de 25,1%. Se observó aproximadamente 60% de contracción con respecto al tamaño original de las pellas de óxido de hierro y níquel.

Virtualmente no tuvo lugar decrepitación alguna durante la reducción. La composición de las pellas reducidas se encuentra ilustrada en la tabla 13.

Tabla 13.

Elemento	En la forma de la Torta de Filtración NHP Húmeda	Luego de la Peletización y de la Calcinación a una Temperatura de 1.100°C	Luego de la Reducción
	% en peso	% en peso	% en peso
Fe	30,6	40,4	54
Ni	23,1	30,8	41
Mg	1,5	1,9	
Ca	0,4	0,09	
Si	0,12	0,16	
P	0,01	0,02	
S	2,6	0,01	0,01
H ₂ O	17,6	0	
C			0,13
MgO			4,1
Mg ₂ SiO ₄			0,6
CaO.MgO.SiO ₂			0,3

Aún cuando es superior al normalmente hallado en el ferroníquel, el contenido de magnesio del producto es un ingrediente conveniente en la fabricación de acero inoxidable, ya que el mismo es necesario en el proceso para la producción de escorias.

Este material puede ser visualizado como un producto que puede ser comercializado.

Ejemplo 10: Fundición y Refinación de las Pellas de Ferroníquel

Para poder producir ferroníquel de alta calidad, las pellas reducidas tienen que ser sometidas a fundición y refinación. El principal objetivo de la etapa de fundición consiste en remover las inclusiones no metálicas presentes en el ferroníquel reducido y se tiene que agregar una escoria que tenga la capacidad de disolverlas. Las principales inclusiones incluyen MgO y, en menor grado, CaO y SiO₂.

El MgO se disuelve en las escorias que son comúnmente utilizadas únicamente en un grado limitado debido a su naturaleza refractaria, es decir, elevado punto de fusión (2.822°C) y estabilidad termodinámica. La posible escoria tenía que tener la mayor solubilidad posible del MgO a los efectos de minimizar su masa. Simultáneamente, su temperatura en estado líquido tenía que ubicarse en el rango comprendido entre 1.400 y 1.450°C, ya que la temperatura de fundición objetivo estaba comprendida entre 1.550 y 1.580°C.

El flujo que fue utilizado en esta evaluación era CaO al 41%-Al₂O₃ al 41%-CaF₂ al 18%. La escoria fue previamente fundida en un crisol de platino en aire a una temperatura de 1.600°C y fue templada sobre una placa de cobre.

El ferroníquel reducido que fue producido en el Ejemplo 9 fue fundido en un horno de resistencia de MoSi₂ a alta temperatura. Se introdujeron 194,4 gramos del ferroníquel reducido y 41,6 gramos de escoria en un crisol de Al₂O₃ y los mismos fueron calentados a una temperatura de 1.580°C en una corriente de 5% H₂-N₂ gaseoso. El sistema fundido fue mantenido a esa temperatura durante un período de dos horas y

fue posteriormente enfriado bajo condiciones reductoras.

La Tabla 14 ilustra la composición química del ferroníquel luego de su fundición y refinación.

Tabla 14. Composición Química del Ferroníquel luego de su Fundición

Elemento	Ni	Fe	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	P	Pb	Sb	Si	C	S	O
Unidades	%	%	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.
	en	en													
	peso	peso													
Contenido	44	55	110	110	0	2.200	310	440	380	0	0	230	<100	<30	14

El ferroníquel resultante tenía un contenido de azufre inferior a 30 p.p.m., valor éste que es diez veces inferior al límite máximo prescrito por la norma ISO 6501 para los grados de ferroníquel FeNi40 LC y FeNi40LCLP. El contenido de carbono es inferior a 100 p.p.m., mientras que el nivel máximo de acuerdo con la norma es de 300 p.p.m.

La descripción que antecede tiene como fin ilustrar la representación preferente de la presente invención. Aquellos diestros en este arte entenderán que se pueden efectuar numerosas variaciones o alteraciones sin alejarse del espíritu de la invención.

REIVINDICACIONES:

1. Se reivindica un proceso para la producción de un producto a base de ferroníquel a partir de un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel, proceso éste que incluye los siguientes pasos:
 - a) disponer de un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel;
 - b) peletizar el producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel a los efectos de producir pellas de hidróxido de hierro y níquel;
 - c) calcinar las pellas de hidróxido de hierro y níquel a los fines de producir pellas mixtas a base de óxido de hierro y níquel; y
 - d) reducir las pellas de óxido de hierro y níquel con uno o más gases reductores a temperaturas elevadas, con el objeto de producir pellas de ferroníquel.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel es un producto intermedio que es producido de conformidad con la recuperación selectiva del níquel y del hierro en un proceso de intercambio iónico.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, donde el níquel y hierro son recuperados en un proceso de intercambio iónico que incluye los siguientes pasos adicionales:
 - a) disponer de un licor del producto contentivo de al menos níquel y hierro;
 - b) extraer selectivamente el níquel y el hierro del licor del producto sobre una resina de intercambio iónico en un paso de intercambio iónico;
 - c) someter a elusión el níquel y el hierro de la resina con un ácido, a los efectos de producir un eluido que contiene níquel y hierro; y

- d) precipitar el níquel y el hierro en la forma de un precipitado mixto de hidróxido de hierro y níquel, mediante el tratamiento del eluido con un agente neutralizante.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde el agente neutralizante es óxido de magnesio y/o sosa calcinada.
 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde;
 - a) el ácido libre presente en el eluido es primero parcialmente neutralizado utilizando un agente neutralizante;
 - b) se separan los productos de la neutralización que no son utilizados del eluido parcialmente neutralizado; y
 - c) adicionalmente se neutraliza el eluido hasta alcanzar un pH superior a 7,5 con el propósito de precipitar el níquel y el hierro en la forma de un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel.
 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, donde el agente neutralizante que es utilizado con el fin de neutralizar parcialmente el ácido libre presente en el eluido es piedra caliza.
 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, donde el agente neutralizante que es utilizado para elevar el pH del eluido a un valor superior a 7,5 es óxido de magnesio y/o sosa calcinada.
 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde el ácido que es utilizado para extraer el níquel y el hierro de la resina es ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.
 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde se utiliza ácido sulfúrico para extraer el níquel y el hierro de la resina.
 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde el producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel es recuperado del eluido del intercambio

iónico en la forma de una torta húmeda y es deshidratado y peleteado con un material aglutinante orgánico y agua en un equipo de peletización o en una extrusora.

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, donde el material aglutinante es seleccionado a partir de una solución de celulosa, almidón u otros polímeros viscosos y orgánicos a base de hidrocarburos adecuados que son destruidos cuando las temperaturas superan 500°C.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, donde el tamaño de las pellas de hidróxido de hierro y níquel oscila entre 5 mm y 20 mm de diámetro.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde las pellas de hidróxido de hierro y níquel son calcinadas bajo condiciones oxidantes y a una temperatura de entre aproximadamente 800°C – 1.300°C y son convertidas en pellas mixtas a base de óxido de hierro y níquel que están sustancialmente exentas de azufre.
14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, donde las pellas de hidróxido de hierro y níquel son calcinadas en un horno, en una parrilla móvil, en un horno de cuba o en un horno de múltiples crisoles.
15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, donde las condiciones oxidantes son generadas mediante la adición de aire o de otros gases oxidantes en el interior del reactor o a través del lecho sólido.
16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el producto peleteado a base de hidróxido de hierro y níquel es secado a una temperatura de entre aproximadamente 100°C - 120°C antes de llevar a cabo su calcinación.
17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde las pellas de óxido de hierro y níquel son reducidas con un gas reductor a una temperatura de entre aproximadamente 800°C – 1.100°C.

82
60

18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 17, donde el gas reductor que es utilizado en la reducción de las pellas calcinadas de óxido de hierro y níquel contiene hidrógeno, monóxido de carbono, metano, gas natural reformado o mezclas de los anteriores.
19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde la resina de intercambio iónico es una resina que incluye un grupo funcional bis-picolilamina y donde el proceso de intercambio iónico es llevado a cabo a un pH de aproximadamente 2 a los efectos de selectivamente retener el níquel y el hierro y de remover las demás impurezas.
20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la pella calcinada de óxido de hierro y níquel es una pella porosa.
21. Un proceso para la producción de un producto a base de ferroníquel a partir de un licor del producto contentivo de níquel, cobalto y hierro en un proceso para la recuperación del níquel, proceso éste que incluye los siguientes pasos:
 - a) disponer de un licor del producto contentivo de al menos níquel, cobalto y hierro;
 - b) someter la solución del licor del producto a un proceso de intercambio iónico donde una resina de intercambio iónico selectivamente absorbe el níquel y el hierro de la solución;
 - c) extraer el níquel y el hierro de la resina con una solución ácida a los fines de producir un eluido cargado;
 - d) neutralizar el eluido cargado con el objeto de precipitar un producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel;
 - e) peletizar el producto mixto a base de hidróxido de hierro y níquel con el propósito de producir pellas de hidróxido de hierro y níquel;

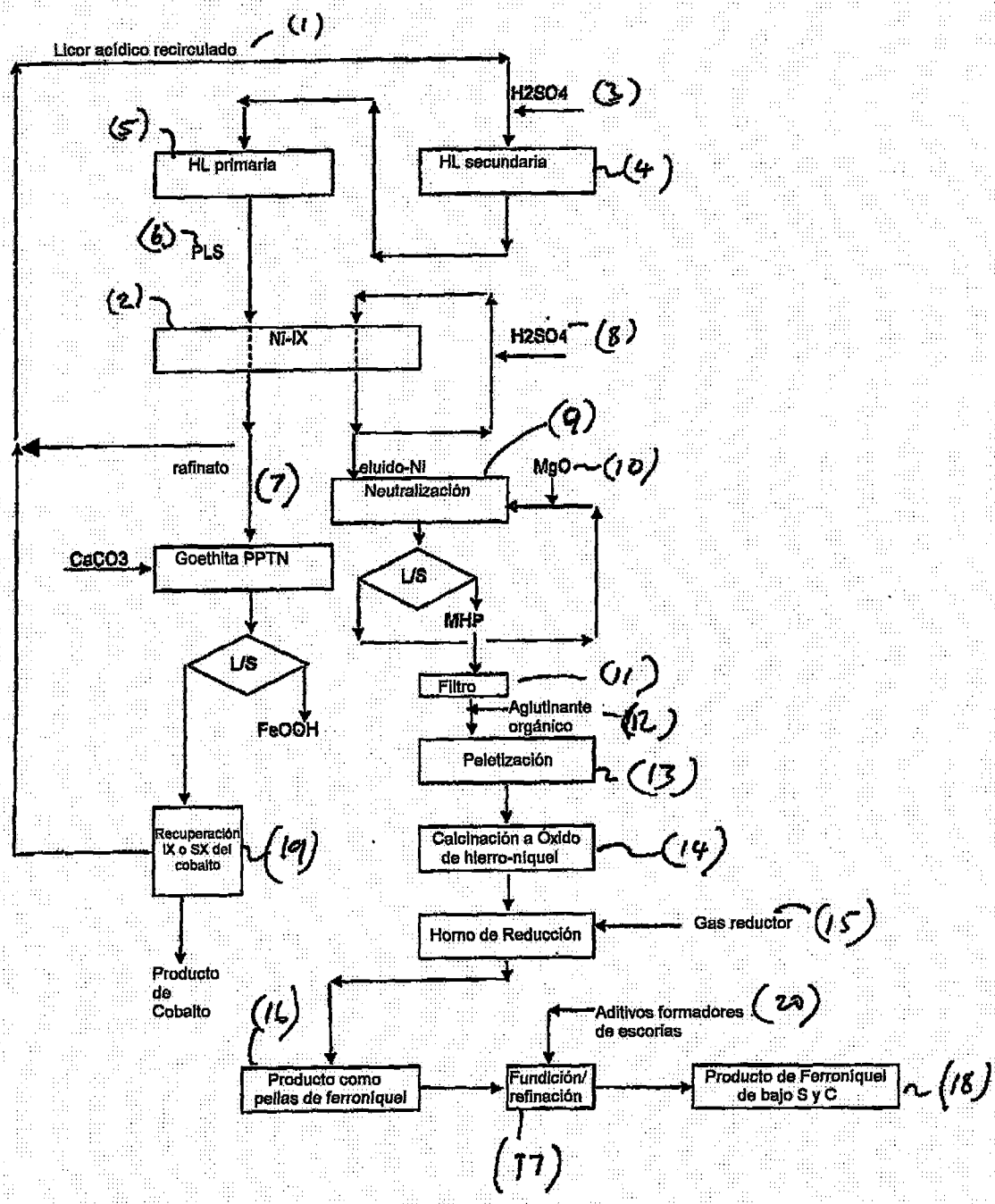
82
81

- f) calcinar las pellas de hidróxido de hierro y níquel a los efectos de producir pellas mixtas a base de óxido de hierro y níquel; y
 - g) reducir las pellas de óxido de hierro y níquel con uno o más gases reductores a temperaturas elevadas, a los fines de producir pellas de ferroníquel.
22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde el licor del producto contentivo de al menos níquel, cobalto y hierro es el licor del producto de la lixiviación ácida a alta presión, de la lixiviación ácida a presión mejorada, de la lixiviación ácida atmosférica o de la lixiviación en columnas de minerales de laterita, el licor del producto de la lixiviación oxidativa de un mineral a base de sulfuro contentivo de níquel o una combinación de los anteriores.
23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde la mayor parte del cobre que pudiese estar presente es removida del licor del producto antes de llevar a cabo el proceso de intercambio iónico.
24. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde el níquel y el hierro son separados del cobalto durante el proceso de intercambio iónico y donde la mayor parte del cobalto permanece en el refinato.
25. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde el cobalto es recuperado del refinato por extracción de solventes, intercambio iónico, precipitación en la forma de un sulfuro, carbonato o hidróxido o utilizando otras técnicas convencionales.
26. Un proceso para la producción de un producto a base de ferroníquel de alta pureza que incluye los siguientes pasos:
- a) disponer de una pella porosa de ferroníquel que es producida de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 21;
 - b) agregar un flujo con el fin de disolver cualquier inclusión; y

- c) fundir el producto en un horno a una temperatura de al menos 1.500°C a los efectos de producir un producto a base de ferroníquel de alta pureza.
27. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 26, donde las inclusiones incluyen óxido de magnesio, alúmina, sílice, óxido de calcio y óxido de cromo.
28. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 26, donde el flujo posee una elevada solubilidad para el óxido de magnesio, la alúmina, la sílice, el óxido de calcio o el óxido de cromo y una temperatura en estado líquido de entre $1.400^{\circ}\text{C} - 1.450^{\circ}\text{C}$.
29. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 28, donde el flujo posee el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$.
30. Un producto poroso a base de ferroníquel que es producido de conformidad con el proceso de la reivindicación 1 ó 21, donde la pella de ferroníquel contiene entre 1%-10% de magnesio.
31. Un producto poroso a base de ferroníquel que es producido de conformidad con el proceso de la reivindicación 1 ó 21, el cual tiene un contenido de azufre inferior a 0,4% y un contenido de carbono de entre 0,01% y 2,5%,
32. Un producto poroso a base de ferroníquel que tiene un contenido de azufre inferior a 0,4%, un contenido de carbono de entre 0,01% y 2,5% y un contenido de magnesio de entre 1% y 10%.

83
53

Figura 1



From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

PHILLIPS ORMONDE & FITZPATRICK
Levels 21 & 22
367 Collins Street
Melbourne, Victoria 3000
AUSTRALIE

Date of mailing (day/month/year) 09 August 2007 (09.08.2007)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 768647	
International application No. PCT/AU2006/000225	International filing date (day/month/year) 23 February 2006 (23.02.2006)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative		
Name and Address BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD Level 14 Riverside Centre 123 Eagle Street Brisbane, Queensland 4001 Australia	State of Nationality AU	State of Residence AU
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence		
Name and Address BHP BILLITON SSM TECHNOLOGY PTY LTD Level 33, Central Park 152-158 St Georges Terrace Perth Western 6000 Australia	State of Nationality AU	State of Residence AU
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned ☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned ☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Olaiz Alicia e-mail pt01.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 01
Facsimile No. +41 22 338 87 40 Form PCT/IB/306 (October 2005)	1/DCI/WP5L0

88
86

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT**NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE**(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

PHILLIPS ORMONDE & FITZPATRICK
Levels 21 & 22
367 Collins Street
Melbourne, Victoria 3000
AUSTRALIE

Date of mailing (day/month/year) 09 August 2007 (09.08.2007)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 766647	
International application No. PCT/AU2006/000225	International filing date (day/month/year) 23 February 2006 (23.02.2006)

1. The following indications appeared on record concerning:			
☒ the applicant	☒ the inventor	☐ the agent	☐ the common representative
Name and Address DUARTE, Alexey BHP Billiton Level 33 Central Park 152-158 St. Georges Terrace Perth, Western Australia 6000 Australia		State of Nationality CO	State of Residence AU
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:			
☐ the person	☐ the name	☒ the address	☐ the nationality ☐ the residence
Name and Address DUARTE, Alexey 168 Robinson Road #10-01 Capital Tower Singapore 068912 Singapore		State of Nationality CO	State of Residence AU
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:			
4. A copy of this notification has been sent to:			
☒ the receiving Office	☒ the designated Offices concerned		
☐ the International Searching Authority	☐ the elected Offices concerned		
☐ the International Preliminary Examining Authority	☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Olaiz Alicia e-mail pt01.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 01
Facsimile No. +41 22 338 87 40 Form PCT/IB/306 (October 2005)	1/DC127CC0



No. 07-098811- -00000-0000

Fecha: 2007-09-24 14:43:45 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 88**Industria y Comercio**
SUPERINTENDENCIADelegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones**REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION
DEL TRÁMITE**

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION (X) MODELO DE UTILIDAD ()	(X)	(/)
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente	(X)	(/)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	(X)	(/)
- Descripción de la invención	(X)	(/)
- Dibujos de ser estos pertinentes	(X)	(/)
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	(X)	(/)

COMPLETA (X) 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 ()

EZQUEMA DE TRAZADO ()

- 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 del Esquema de Trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma responsable:

Claudia M. Noya Cortes

Fecha:

90
88

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CASTELLANOS ABONDANO MARGARITA
Apoderado(a) y/o Representante de
BHP BILLINTON SSM TECHNOLOGY PTY LTDA

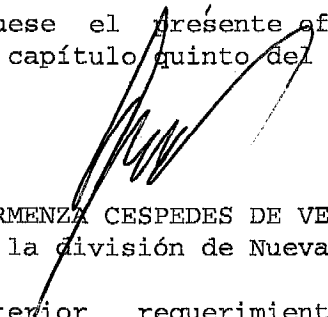
REFERENCIA	Radicación No.	7 98811
	Solicitud internacional	PCT/AU2006/000225
	Fecha inicio fase nacional	24/09/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	13134

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. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, deben legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil.

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 CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
jfernand