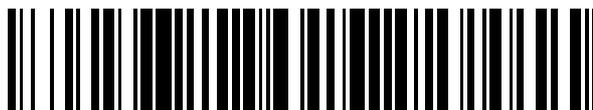


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 155**

51 Int. Cl.:

C22B 23/00 (2006.01)

C22B 26/00 (2006.01)

C22B 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06794099 .9**

96 Fecha de presentación: **03.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1931807**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2008**

54

Título: **Método para procesar materia prima portadora de níquel en lixiviación a base de cloruro**

30

Prioridad:

03.10.2005 AU 2005905436

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

05.12.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

05.12.2012

73

Titular/es:

**OUTOTEC OYJ (100.0%)
RIIHITONTUNTIE 7
02200 ESPOO, FI**

72

Inventor/es:

**HYVÄRINEN, OLLI;
KARONEN, JANNE;
HAAVANLAMMI, LIISA y
KREBS, DAMIEN**

74

Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 392 155 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para procesar materia prima portadora de níquel en lixiviación a base de cloruro.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La invención se refiere a un método para procesar materia prima que contiene níquel tal como concentrado de níquel sulfurado o mineral de níquel en lixiviación a base de cloruro para obtener un producto de níquel. La lixiviación de la materia prima de níquel se realiza en condiciones atmosféricas. Los reactivos, tales como cloro, hidrógeno e hidróxido sódico, necesarios para lixiviar níquel y para procesar los productos, se obtienen de electrolisis cloroalcalina que se integra como una etapa en el proceso.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 Los recursos mundiales de níquel se dividen en dos categorías principales, mineral sulfurado y mineral oxidado (mineral de laterita). La explotación convencional de mineral de sulfuro de níquel es esencialmente un proceso pirometalúrgico, en el que el mineral extraído se tritura finamente en primer lugar, y a continuación Los minerales de sulfuro de níquel se concentran mediante flotación por espuma para producir un concentrado de níquel. El concentrado se trata a continuación adicionalmente mediante fundición y reducción para producir una mata portadora de níquel, que también contiene cobre, cobalto y hierro. La mata se refina a continuación mediante procesos hidrometalúrgicos conocidos, que podrían incluir lixiviación oxidativa o lixiviación por presión, seguida por retirada de impurezas y reducción con hidrógeno o extracción electrolítica.

15 Un inconveniente del proceso de fundición es la generación de dióxido de azufre, que debe ser tratado en una planta de ácido para producir ácido sulfúrico, un producto que no siempre es fácil de desechar desde la ubicación de fundición. Las pérdidas de níquel y cobalto en escoria de fundición son significativas, y pueden existir problemas en el tratamiento de algunos de los elementos secundarios en los concentrados, tales como magnesio y arsénico.

20 A partir de mineralizaciones que son difíciles de concentrar, los procesos metalúrgicos también obtienen concentrados que son difíciles de procesar en cuanto a su calidad. El tratamiento pirometalúrgico del concentrado se vuelve notablemente más difícil, cuando el contenido de magnesio en el concentrado es alto y, respectivamente, el contenido de hierro es bajo. Ahora la proporción de hierro/magnesio del concentrado se vuelve baja, y esto crea dificultades, dado que si el contenido de MgO de la escoria creada en el proceso de fundición es, por ejemplo, superior al 11%, la viscosidad de la escoria aumenta tanto que altera la retirada de la escoria del horno. A medida que la viscosidad aumenta, da como resultado que también parte de las gotas de mata de níquel permanecen en la escoria. En zonas áridas, debe usarse agua salobre para concentración en húmedo, en cuyo caso el concentrado contiene haluros que son peligrosos en procesos pirometalúrgicos.

25 En la bibliografía se han descrito un gran número de rutas hidrometalúrgicas para procesar concentrados de sulfuro de níquel; generalmente éstas incluyen trituración o trituración fina del concentrado, con lo cual el sulfuro es tratado en lixiviación por presión oxidativa para procesar ácido sulfúrico para el proceso de lixiviación.

30 También se ha descrito el procesamiento biológico de sulfuros de níquel. En este caso, la lixiviación asistida por bacterias viene seguida por purificación en solución, separación de metales y extracción electrolítica de níquel. Los largos tiempos de estancia de este tipo de procesos dan como resultado reactores inmensamente grandes en la etapa de lixiviación, y debido a las notables necesidades de capital, el proceso no ha sido un éxito comercial.

35 El proceso Activox que se describe, por ejemplo, en la patente EP 1 303 641 comprende la trituración de concentrado de níquel en un material triturado muy fino, con lo cual éste se somete a lixiviación oxidativa a una alta presión para separar el níquel en la solución de sulfato, y posteriormente las impurezas se retiran mediante métodos conocidos, y el níquel metálico se recupera.

40 Un inconveniente de los procesos hidrometalúrgicos descritos anteriormente es que una gran parte del azufre contenido en el sulfuro se oxida a ácido sulfúrico, lo que da como resultado gastos elevados causados por los reactivos de neutralización, y la creación de grandes cantidades de desechos que deben ser retirados, tales como sulfato de amonio y yeso. Puede estimarse que los elevados gastos que resultan de estos dos factores cuando se combinan hacen a dichos procesos menos atractivos desde el punto de vista comercial.

45 La solicitud de patente WO 96/41029, "Chloride assisted hydrometallurgical extraction of nickel and cobalt from sulphide ores", describe lixiviación por presión oxidativa de minerales de sulfuro de níquel y cobalto en presencia de oxígeno y, del mismo modo, una lixiviación ácida que contiene iones de haluro, cobre y sulfato. La solución obtenida se somete a separación de sólidos y purificación en solución, precipitación del hidróxido mixto de níquel y cobalto, re-lixiviación del precipitado en una solución amoniacal, con lo cual los metales se separan mediante extracción del disolvente y se recuperan mediante extracción electrolítica. El proceso sufre limitaciones similares a los procesos hidrometalúrgicos a base de sulfato descritos anteriormente.

50 La Patente de Estados Unidos Nº 3.880.653 describe la recuperación de níquel metálico de una mata de níquel que contiene cobre y metales preciosos. La lixiviación de la mata de níquel se realiza como un proceso concurrente,

5 donde la mata de níquel se suspende en primer lugar en una solución de cloruro obtenida a partir de extracción electrolítica de níquel y que contiene cobre monovalente. La solución de cloruro es conducida a una etapa de lixiviación, donde también se introduce cloro creado en electrolisis. El cloro oxida el cobre monovalente, que a su vez disuelve el níquel y al mismo tiempo se reduce de vuelta a la forma monovalente y precipitaba como sulfuro de cobre. El azufre contenido en los sulfuros disueltos se precipita como azufre elemento. Los metales preciosos permanecen sin disolver en la lixiviación. Después de la primera etapa de lixiviación, todo el lote de suspensión es conducido a una segunda etapa, en la que el cobre divalente disuelto precipita por medio de la mata de níquel. La solución y el material sólido se separan, y la solución es conducida a extracción electrolítica de níquel.

10 La solicitud de patente JP 10-140257 describe la recuperación de níquel por medio de lixiviación con cloro y electrolisis a partir de materiales, tales como mata de níquel, que contienen níquel, cobalto, cobre y azufre. La mata de níquel se lixivia en lixiviación concurrente en una solución de cloruro que contiene cobre monovalente, y se suministra cloro a la solución para lixiviar el níquel y otros metales. Cuando se suministra cloro a las primeras etapas del proceso de lixiviación, el azufre contenido en la mata de níquel también se disuelve parcialmente y forma ácido sulfúrico en la solución. En la etapa final del proceso de lixiviación, ya no se suministra más cloro sino aire, lo que significa que en la etapa final, la lixiviación se realiza por medio del oxígeno contenido en el aire y ácido sulfúrico. La solución portadora de cloruro de níquel es conducida a electrolisis para recuperar el níquel metálico, y el cloro creado en la electrolisis se usa para lixiviar la materia prima. Además, la solución reciclada obtenida de electrolisis se usa para lixiviar la materia prima.

20 Entre los métodos descritos anteriormente, los dos últimos tratan con matas de níquel que se producen procesando en primer lugar el concentrado de níquel de forma pirometalúrgica. La gran cantidad de dióxido de azufre creada en el proceso, dióxido de azufre que generalmente es procesado adicionalmente a ácido sulfúrico, puede contemplarse como un inconveniente en el tratamiento pirometalúrgico. El uso y el marketing comercial del ácido sulfúrico son difíciles, particularmente cuando el emplazamiento de fundición está lejos del emplazamiento en la que debe usarse el ácido sulfúrico.

25 **OBJETO DE LA INVENCION**

30 El objeto de la presente invención es aliviar al menos algunas de las limitaciones de los procesos de la técnica anterior, y el método se basa en un proceso ventajoso a base de cloruro para tratar materias primas portadoras de níquel tales como concentrado o mineral o chatarra de sulfuro de níquel, particularmente concentrados y minerales pobres en níquel. Mediante el método de acuerdo con la invención, también las impurezas, tales como materias primas que contienen magnesio y haluros, pueden tratarse sin alterar la recuperación de níquel. Los reactivos necesarios cuando se procesa concentrado y mineral de níquel se forman en electrolisis cloroalcalina que se integra como parte del método. El reciclado de reactivos en el proceso hace al método particularmente ventajoso.

RESUMEN DE LA INVENCION

35 La invención se refiere a un método para producir un producto de níquel a partir de materias primas de sulfuro portadoras de níquel, tales como concentrado o mineral o chatarra de sulfuro de níquel. De acuerdo con el método, la materia prima se lixivia en condiciones atmosféricas a una solución acuosa de cloruro sódico y cloruro de cobre (II). Los reactivos, tales como cloro, hidrógeno e hidróxido sódico, necesarios para lixiviar níquel y para producir los productos, se obtienen de electrolisis cloroalcalina que se integra como una etapa en el proceso.

Ventajosamente, el método de producción de un producto de níquel contiene las siguientes etapas:

40 a) materia prima portadora de níquel se lixivia en dos o más etapas mediante una solución que contiene cloruro sódico y cloruro de cobre (II) como lixiviación a contracorriente en condiciones atmosféricas, de modo que la primera etapa de lixiviación cuando se observa en la dirección de avance del concentrado es no oxidativa, y las siguientes etapas son oxidativas con respecto a la formación de una solución de lixiviación cargada (PLS) de cloruro de níquel - cloruro sódico enriquecida en níquel y un residuo de lixiviación,

45 b) la solución de lixiviación cargada enriquecida en níquel se somete a una precipitación de hierro y sulfatos disueltos, y el precipitado se introduce en la etapa final del proceso de lixiviación,

c) el níquel se precipita a partir de la solución de lixiviación cargada, por medio de hidróxido sódico NaOH, como hidróxido de níquel Ni(OH)₂,

50 d) la solución de cloruro sódico, empobrecida en níquel, es conducida a precipitación de magnesio, donde el magnesio precipita de la solución, por medio de hidróxido sódico, como hidróxido de magnesio Mg(OH)₂,

e) otros residuos de impureza disueltos divalente se retiran de la solución de NaCl por medio de intercambio iónico,

f) la solución de NaCl se somete a concentración,

g) la solución de NaCl concentrada es conducida a electrolisis cloroalcalina, donde parte de la solución se procesa mediante electrolisis a cloro, hidrógeno e hidróxido sódico que se usan como reactivos en el método,

h) la solución de NaCl que se empobreció en la electrolisis se introduce en la etapa de lixiviación final del concentrado y/o el mineral.

5 Ventajosamente, la lixiviación del concentrado y/o mineral portador de sulfuro de níquel se realiza en dos etapas.

En la primera etapa de lixiviación, materia prima se lixivia en condiciones no oxidativas por medio de cloruro de cobre (II), de modo que parte de los sulfuros contenidos en el concentrado se disuelven, y el cobre precipita como sulfuro de cobre. En la etapa de lixiviación no oxidativa de materia prima, el pH está en el intervalo de 0,5 - 3,0.

10 En las etapas de lixiviación oxidativa de materia prima, la materia prima se lixivia ventajosamente por medio de cloruro de cobre (II) para disolver sulfuros, y en la primera etapa de lixiviación se hace que el sulfuro de cobre precipitado se disuelva en cloruro de cobre (II). En las etapas de lixiviación oxidativa, el pH se ajusta en el intervalo de 1,7 - 2,8, preferentemente en el intervalo de 2,0 - 2,5.

15 De acuerdo con una realización preferida del método, el reactivo oxidativo empleado en las etapas de lixiviación oxidativa de concentrado y/o mineral es gas portador de oxígeno, que es oxígeno, aire enriquecido en oxígeno o aire, y se introduce ácido clorhídrico en el proceso de lixiviación.

De acuerdo con otra realización preferida del método, el reactivo oxidativo empleado en las etapas de lixiviación oxidativa de concentrado y/o mineral es cloro formado en electrolisis cloroalcalina.

20 De acuerdo con una realización preferida del método, en una solución de lixiviación cargada enriquecida en níquel, se introduce un compuesto de calcio e hidróxido sódico para retirar los sulfatos y el hierro disueltos. El precipitado de hierro/yeso creado se conduce a la etapa de lixiviación final.

De acuerdo con una realización preferida del método, como producto final hay hidróxido de níquel precipitado que contiene el cobalto del concentrado. La precipitación de hidróxido de níquel se realiza por medio de hidróxido sódico obtenido de la electrolisis cloroalcalina. La precipitación de hidróxido de níquel se realiza al valor de pH de 6-7.

25 De acuerdo con otra realización preferida del método, una solución de lixiviación cargada enriquecida en níquel se somete a la retirada de cobalto, ventajosamente mediante extracción por disolvente, y el níquel se precipita de la solución de lixiviación cargada libre de cobalto, por medio de hidróxido sódico, como hidróxido de níquel, a partir del cual el níquel metálico se recupera mediante reducción. Ventajosamente, la reducción de níquel metálico se realiza como reducción con hidrógeno, en la que el hidrógeno requerido se forma preferentemente en electrolisis cloroalcalina.

30 De acuerdo con una realización preferida del método, la solución de NaCl empobrecida en níquel que se ha vuelto pobre en níquel se somete a filtración de pulido para retirar los sólidos antes de conducir a la solución a precipitación de Mg.

La precipitación de magnesio se realiza ventajosamente al valor de pH de 9-10.

35 El ácido clorhídrico que se usa como reactivo de lixiviación de la materia prima se prepara ventajosamente a partir del hidrógeno y el cloro creados en la electrolisis cloroalcalina.

Una materia prima portadora de níquel puede contener oro y/o otros metales preciosos (PGM). En ese caso, el oro se disuelve en la etapa de lixiviación final y se recupera de la solución de la etapa de lixiviación final; la solución libre de oro es conducida a la etapa de lixiviación anterior, cuando se observa en la dirección de avance del concentrado. Otros metales preciosos se recuperan del residuo de lixiviación.

40 De acuerdo con una realización preferida del método, parte de la solución empobrecida creada en la concentración de cloruro sódico es conducida a un proceso de lixiviación del concentrado.

LISTA DE LOS DIBUJOS

La figura 1 representa un dibujo esquemático de una realización del método de acuerdo con la invención, y

La figura 2 representa un dibujo esquemático de otra realización del método de acuerdo con la invención.

45 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención se refiere a un método para producir un producto de níquel a partir de materia prima portadora de sulfuro de níquel lixiviándola en una solución acuosa de cloruro sódico - cloruro de cobre (II) como lixiviación a contracorriente en varias etapas, en condiciones en las que la etapa de lixiviación final con respecto al flujo de sólidos es oxidativa, y la primera etapa es ventajosamente no oxidativa.

En este contexto, el concepto de materia prima portadora de sulfuro de níquel significa principalmente concentrado o mineral de sulfuro de níquel pero también puede ser de tipo chatarra o mata. En aras de la sencillez, el texto solamente menciona el concentrado. Generalmente la materia prima portadora de sulfuro de níquel siempre contiene cierta cantidad de cobre, hierro, cobalto y magnesio. Cada etapa de lixiviación típicamente está constituida por una serie de varios reactores, donde la suspensión de solución y sólidos es transferida como flujo superficial desde un reactor al siguiente. Los reactores están provistos de agitadores. Entre las etapas del proceso, se realiza espesamiento, de modo que la solución y los sólidos son transferidos a diferentes etapas en la lixiviación a contracorriente. La descripción de la invención describe un proceso de lixiviación de dos etapas, pero puede resultar necesario aplicar varias etapas. La noción de condiciones atmosféricas significa que las operaciones se realizan a una presión del entorno y a una temperatura, que está en el intervalo de 90°C - el punto de ebullición de la solución - es decir aproximadamente 110°C. El cloruro alcalino puede ser cloruro sódico o potásico, pero en aras de la sencillez, el texto menciona solamente cloruro sódico.

A continuación se describe un método de acuerdo con la invención, en referencia al diagrama de flujo mostrado en la figura 1. La lixiviación de materia prima portadora de sulfuro de níquel 1 se realiza como lixiviación a contracorriente 2 en dos o más etapas. En la disposición de acuerdo con el dibujo, las etapas de lixiviación se separan mediante una línea de puntos. El concentrado se introduce en la primera etapa de lixiviación, y las soluciones de cloruro y los reactivos oxidativos usados en el proceso de lixiviación se introducen en la segunda etapa. En la primera etapa de lixiviación, las condiciones se ajustan para ser tales que parte del níquel y el hierro contenidos en el concentrado se disuelven, debido a la influencia de cobre divalente, y el cobre monovalente creado en el proceso de lixiviación precipita como sulfuro de cobre. Ni oxígeno ni otro oxidante se introduce en la primera etapa de lixiviación para disolver cobre, pero las condiciones en la primera etapa de lixiviación son no oxidativas. La lixiviación tiene lugar en el intervalo de pH de 0,5 - 3,0, dependiendo del concentrado. La principal reacción que tiene lugar en esta etapa puede ilustrarse mediante la reacción de lixiviación de pentlandita:

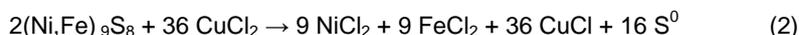


La reacción (1) puede describirse como una reacción de intercambio en la que cobre divalente se reduce a monovalente y, al mismo tiempo, disuelve el hierro y el níquel contenidos en el concentrado. Otros minerales de níquel y hierro, tales como violarita, millerita y pirrotita, también se disuelven de acuerdo con el mismo principio, y se precipitan respectivamente sulfuro de cobre y azufre elemento. El magnesio contenido en la materia prima de níquel se disuelve, formando de este modo cloruro de magnesio.

El cobre contenido en el concentrado no se disuelve en las condiciones de la primera etapa de lixiviación, sino solamente en la segunda etapa, o si hay varias etapas de lixiviación, solamente en la última etapa. Si el contenido de cobre de la materia prima no es suficiente para una lixiviación eficaz, se lleva más cobre al proceso de lixiviación de alguna manera adecuada, por ejemplo en forma de concentrado de cobre o sulfato de cobre. Ventajosamente, el contenido de cobre en la solución es del orden de 5-50 g/l. Ajustando las condiciones para que sean adecuadas de la manera descrita anteriormente, casi todo el cobre precipita en la primera etapa como sulfuro y es conducido, junto con el precipitado, a la siguiente etapa de lixiviación. Es una ventaja del método que no se necesita una etapa de precipitación diferente para separar el cobre de la solución enriquecida en níquel, sino que la precipitación se realiza junto con la lixiviación de níquel. Si la cantidad del cobre contenido en el concentrado es más de la que es necesaria en el proceso de lixiviación, parte del cobre puede retirarse de una manera adecuada para el propósito.

Después de la primera etapa de lixiviación, se realiza la separación de la solución y los sólidos, que generalmente se realiza mediante espesado (no en la figura). El flujo de fondo, es decir los sólidos, del espesante es conducido a la siguiente etapa de lixiviación, y el flujo de superficie del espesante, es decir la solución de lixiviación cargada (PLS) enriquecida en níquel es conducida a la purificación de la solución para formar el producto de níquel.

El precipitado de la primera etapa de lixiviación se trata en la siguiente etapa de lixiviación, donde la lixiviación del precipitado de concentrado se realiza en condiciones oxidativas. El reactivo oxidativo empleado es gas portador de oxígeno que se introduce en la etapa de lixiviación. El gas portador de oxígeno es oxígeno, aire o aire enriquecido en oxígeno. El aire es el reactivo oxidativo más barato, pero su alto contenido de nitrógeno da como resultado un aumento del contenido del reactor, y puede causar dificultades en la agitación de los reactores. Cuando la oxidación se realiza por medio del gas portador de oxígeno, también se introduce ácido clorhídrico en la etapa de lixiviación para ajustar las condiciones de lixiviación. Debido al reactivo oxidativo, el sulfuro de cobre contenido en el concentrado, así como el sulfuro de cobre creado en la primera etapa de lixiviación, se disuelven en cloruro de cobre (II) divalente, que a su vez da como resultado la disolución de otros sulfuros del concentrado, tales como sulfuros de níquel y de hierro. La lixiviación oxidativa se realiza en el intervalo de pH de 1,7 - 2,8, preferentemente en el intervalo de 2,0 - 2,5. El hierro que se disuelve como divalente en las condiciones de lixiviación se oxidó a trivalente y precipitó a partir de la solución. La lixiviación de níquel se ilustra de nuevo por medio de la reacción de lixiviación de pentlandita:



El cloruro cuproso creado en relación con la lixiviación de níquel en las condiciones de lixiviación se oxidaba de vuelta a divalente:



El ácido clorhídrico usado como reactivo en relación con la oxidación de cloruro cuproso está formado ventajosamente por cloro e hidrógeno creado en la electrolisis cloroalcalina 8.

En principio, la oxidación y la precipitación de hierro tienen lugar de la siguiente manera:



De acuerdo con la reacción (5), el hierro precipita como goethita, pero se ha descubierto que, cuando la temperatura es alta y el tiempo de estancia largo, la parte principal del hierro precipita como hematita (Fe_2O_3). Tal como puede verse en las reacciones (1) y (2), el azufre contenido en sulfuros precipita durante el proceso de lixiviación como azufre elemento.

Al final de la etapa de lixiviación final, se realiza la separación de la solución y los sólidos. La solución es conducida desde la segunda etapa a la lixiviación de la primera etapa. Si hay oro contenido en el concentrado, éste se disuelve en la solución obtenida de la segunda etapa, así como parte de los otros metales preciosos. Los metales preciosos disueltos se recuperan de la solución de la segunda etapa mediante métodos conocidos antes de introducir la solución en la lixiviación de la primera etapa. El residuo de lixiviación de la segunda etapa de lixiviación incluye principalmente precipitado de hierro y azufre elemento. En el caso en el que la materia prima contenga, aparte de oro, también otros metales preciosos tales como platino y paladio (PGM = Metal del Grupo del Platino) que son poco solubles en condiciones de lixiviación, se quedan parcialmente en el residuo de lixiviación. En el caso en que la cantidad de PGM en el precipitado sea notable, la recuperación de PGM se realiza a partir del residuo de lixiviación como una etapa de proceso diferente mediante cualquier método adecuado.

La solución de NiCl_2 -NaCl enriquecida en níquel, PLS, obtenida de la primera etapa de lixiviación, contiene una pequeña cantidad de hierro y sulfatos disueltos. La retirada de hierro y sulfatos se realiza como una etapa de purificación diferente 3. Los sulfatos precipitan ventajosamente por medio de un compuesto de calcio, tal como una caliza, u otro compuesto de calcio, de modo que cuando se calcula como azufre, su contenido que queda en la solución es como máximo de 2 g/l. Para oxidar hierro en forma trivalente, es ventajoso introducir lejía (NaOH) en la solución, en cuyo caso el hierro precipita de la solución. El precipitado se introduce de vuelta en la etapa final del proceso de lixiviación del concentrado, desde donde el precipitado de hierro y el yeso se retiran junto con el residuo de lixiviación.

En el caso en que el contenido de cobre del concentrado de níquel sea mayor de lo que es necesario en el proceso de lixiviación, la solución de NaCl enriquecida en níquel contiene cobre divalente. El cobre puede retirarse en una etapa diferente de recuperación de cobre, que es ventajosamente precipitación de sulfuro o extracción con disolvente (no en la figura).

La recuperación de níquel a partir de la solución enriquecida en níquel puede realizarse, aunque la solución contenga cierta cantidad de impurezas, tal como magnesio. De acuerdo con la figura 1, la solución es conducida a la etapa de precipitación de hidróxido de níquel 4, donde el reactivo de precipitación empleado es ventajosamente hidróxido sódico, es decir lejía obtenida de la electrolisis cloroalcalina 8. La precipitación de hidróxido de níquel se realiza en el intervalo de pH de 6-7.

Generalmente, los concentrados de níquel también contienen cierta cantidad de cobalto que coprecipita junto con el níquel. Sin embargo, el hidróxido de níquel portador de cobalto es un producto final comercial del proceso de níquel, y su purificación se realiza en una unidad de recuperación diferente.

La solución de cloruro sódico obtenida de la precipitación de hidróxido de níquel contiene una pequeña cantidad de impurezas. Las impurezas que se encuentran en forma sólida en la solución se retiran ventajosamente mediante filtración en un llamado proceso de filtración de pulido (no en la figura). Las impurezas solubles son metales, tales como magnesio, cal, níquel y zinc en sus formas divalentes. Éstas se retiran antes de conducir la solución a electrolisis cloroalcalina.

Entre las impurezas solubles, la cantidad de magnesio es generalmente la más grande, y el dimensionamiento de la purificación de la solución final, tal como intercambio iónico de acuerdo con la cantidad de Mg, se vuelve bastante cara. Un método ventajoso de acuerdo con la invención es retirar el magnesio de la solución en la etapa de precipitación de Mg 5 usando hidróxido sódico NaOH, formado en la electrolisis cloroalcalina 8, como reactivo de precipitación. El pH de la solución se eleva al intervalo de 9-10, en cuyo caso el Mg precipita como hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El precipitado de hidróxido se somete a espesado, y el flujo de fondo del espesante se recicla a la etapa de precipitación ventajosamente para mejorar la calidad del precipitado. Cuando el tratamiento hidrometalúrgico se completa con una recuperación de magnesio diferente, es posible tratar de este modo concentrados en los que la cantidad de magnesio es peligrosamente alta para tratar al concentrado de forma pirometalúrgica.

5 Cuando la cantidad de otras impurezas, tales como zinc y níquel que quedan en la solución, es del orden de miligramos por litro, el método más ventajoso para retirarlas es intercambio iónico 6. El intercambio iónico se realiza preferentemente por medio de una resina de intercambio iónico quelante. El intercambio iónico funciona de acuerdo con técnica conocida, de modo que las impurezas unidas a la resina se retiran por medio de ácido clorhídrico, y la resina se regenera con una solución de NaOH. Por consiguiente, los reactivos necesarios en el intercambio iónico se obtienen ventajosamente de la electrolisis cloroalcalina que forma parte del proceso.

10 El contenido de la solución de NaCl, obtenida de la precipitación de níquel y purificada, es del orden de 150-240 g/l de NaCl, preferentemente 200 g/l. Sin embargo, para la electrolisis cloroalcalina es necesario elevar el contenido de NaCl en la solución hasta el orden de 160-300 g/l, preferentemente 280-300 g/l. El aumento del contenido se realiza de alguna manera adecuada, por ejemplo por medio de un evaporador al vacío o evaporador de inmersión en la etapa de evaporación 7. Cuando es necesario, la solución de NaCl empobrecida creada en la etapa de evaporación puede conducirse al proceso de lixiviación del concentrado (no en la figura).

15 La solución de cloruro sódico purificada y concentrada es conducida a electrolisis cloroalcalina 8 para producir el cloro, hidrógeno e hidróxido sódico necesarios en diferentes etapas del proceso del producto de níquel. La electrolisis cloroalcalina funciona de forma conocida. La solución salina de NaCl es conducida en la electrolisis al lado del ánodo, donde la corriente eléctrica la disgrega, formando de este modo cloro gaseoso. Los iones de sodio avanzan a través de una membrana colocada entre los lados del ánodo y el cátodo hasta el lado del cátodo, donde la corriente eléctrica disgrega el agua a hidrógeno gaseoso, formando de este modo hidróxido sódico. La solución de NaCl conducida a electrolisis se empobrece en la electrolisis en la proporción de los gases y la lejía producida a partir de ella. El contenido de NaCl de la solución retirada de la electrolisis es del orden de 150 - 240 g/l, preferentemente 200 g/l, y es reciclada de vuelta al proceso de lixiviación de la materia prima.

20 Tal como se ha mantenido anteriormente, el hidróxido sódico formado en la electrolisis cloroalcalina se usa al menos en la precipitación de hidróxido de níquel e hidróxido de magnesio. El hidróxido sódico también es necesario en la regeneración por intercambio iónico y, cuando sea necesario, también puede usarse en la retirada de sulfatos.

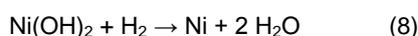
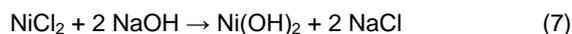
25 Un método ventajoso para lixiviar materia prima portadora de níquel es introducir oxígeno en la etapa de lixiviación final y ajustar las condiciones de lixiviación introduciendo ácido clorhídrico en ella de acuerdo con la reacción 3. El ácido clorhídrico requerido se prepara ventajosamente a partir del hidrógeno y el cloro creados en la electrolisis en la etapa 9 del proceso de producción de ácido clorhídrico.

30 El proceso de acuerdo con la figura 2 es similar al ilustrado en la figura 1, pero ahora el producto final de níquel es níquel metálico. En principio, la lixiviación de concentrado que porta sulfuro de níquel se realiza de la misma manera que se ha explicado anteriormente, en relación con la descripción de la figura 1. En lugar de oxidar el cobre monovalente en la etapa de lixiviación final en forma divalente por medio de oxígeno y ácido clorhídrico, la oxidación de cobre de acuerdo con la figura 2 se realiza directamente mediante cloro gaseoso de acuerdo con la siguiente reacción:



El cloro usado como oxidante en el proceso de lixiviación se obtiene ventajosamente de la electrolisis cloroalcalina 8 que constituye una etapa en el método.

40 Cuando el producto final del proceso es níquel metálico, la solución conducida a la precipitación de hidróxido de níquel debe estar libre de otros metales que precipitan en las mismas o en condiciones más ácidas que el níquel. Dichos metales son, por ejemplo, cobalto y zinc, cuya retirada se realiza ventajosamente por medio de una etapa de extracción 10. Dependiendo del número de los metales a retirar, la etapa 10 puede incluir un proceso de extracción realizado por uno o varios agentes de extracción. Después de las etapas de purificación de la solución 3 y 10, la precipitación de hidróxido de níquel por medio de lejía NaOH se realiza a partir de una solución de cloruro de níquel puro. El hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) creado es muy puro, y puede ser conducido a la reducción 11, cuyo producto es níquel metálico. La reducción de níquel se realiza ventajosamente con hidrógeno, obtenido de la electrolisis cloroalcalina, que sirve al menos parcialmente como reactivo de reducción. Cuando la alternativa de acuerdo con la figura 2 no incluye la creación de ácido clorhídrico, el hidrógeno formado en la electrolisis puede usarse para reducir el níquel. Las reacciones resultantes son las siguientes:



55 En la memoria descriptiva anteriormente, se ha descrito un método en el que hidrógeno y cloro creados en electrolisis cloroalcalina se usan para producir ácido clorhídrico que es conducido a un proceso de lixiviación, y al mismo tiempo el producto de níquel es un hidróxido de níquel portador de cobalto y, por otro lado, también se ha descrito un método en el que se introduce cloro en el proceso de lixiviación, y el producto de níquel es níquel metálico, pero se señala, sin embargo, que la invención no está restringida a estas aplicaciones exclusivamente. El alcance de la invención también abarca disposiciones en las que se introduce cloro en el proceso de lixiviación y el

producto final es hidróxido de níquel, así como disposiciones en las que se introduce ácido clorhídrico en el proceso de lixiviación y se produce níquel metálico.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

- 5 El concentrado de níquel sulfurado se lixivió de acuerdo con el método de la invención. La mayor parte del níquel contenido en el concentrado se unió a pentlandita. Otros minerales principales fueron serpentinita, millerita y pirita. El análisis químico del concentrado era:

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
22,9	19,1	19,40	0,61	0,02	8,3

Etapas de lixiviación 1

- 10 El concentrado de níquel (1000 g) se lixivió en una solución (3170 ml), cuyo contenido inicial era:

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	g/l	mg/l
55,5	4,8	7850	412	1440	13,7	3550	64,4	157

- 15 No se usó oxidante en la lixiviación, y el valor de pH de la solución era de 2-3 durante el proceso de lixiviación. Se precipitó cobre a partir de la solución como calcocita Cu₂S, y al mismo tiempo se disolvió el níquel. Después de lixiviar tres horas a la temperatura de 95°C, se obtuvo una solución (solución de producto de lixiviación, PLS), cuya composición era:

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	g/l	mg/l
65,3	4080	9200	534	1600	0,0234	5500	70,3	217

Después de tres horas, la composición de sólidos era:

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
21,3	19,1	19,8	0,59	4,7	7,4

Etapas de lixiviación 2

- 20 Los sólidos, es decir el residuo de lixiviación de la primera etapa de lixiviación, completado con los sólidos de la retirada de hierro, se lixiviaron de forma oxidativa en una solución, cuya composición inicial era:

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	g/l	mg/l
18,1	1340	3240	1360	418	0,0051	1930	76,6	67,8

- 25 Se introdujeron oxígeno y ácido clorhídrico en el proceso de lixiviación para oxidar los sulfuros. El valor de pH se mantuvo en el intervalo de 2,0 - 2,5. El consumo de ácido clorhídrico era de 250 g. La duración del proceso de lixiviación era de 20 horas, con lo cual las composiciones de la solución y los sólidos eran:

Solución

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	g/l	mg/l
62,1	12,8	8810	361	1680	15,5	3990	72,2	182

Sólidos

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
1,3	28,0	17,6	0,03	0,14	7,66

- 5 Los rendimientos totales para la solución, calculados a partir del equilibrio de hierro, eran (etapa de lixiviación 1 + etapa de lixiviación 2):

- Níquel 95,8%
- Cobalto 96,4%

Retirada de hierro y de sulfato

- 10 La solución obtenida de la primera etapa de lixiviación se trató con cloruro cálcico y lejía para precipitar hierro y para rebajar el contenido de sulfato. El ensayo se realizó a la temperatura de 80°C, y la duración de la precipitación fue de una hora. El precipitado creado se introdujo en la segunda etapa de lixiviación. El consumo de cloruro cálcico fue de 81 g y el de lejía fue de 65 g. El pH de la solución del producto era de 4, y el análisis era:

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	g/l	mg/l
46,7	11	2400	2100	1380	0,035	5230	72	187

Precipitación de níquel

- 15 La solución obtenida de la precipitación de hierro y de sulfato se trató adicionalmente con lejía, y el pH se elevó al valor de 6,8, de modo que se precipitó níquel como hidróxido de níquel, que es un producto comercial. El análisis químico de la solución obtenida y el precipitado se da a continuación:

Solución

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	g/l	mg/l
0,066	0,73	1800	1680	0,1	0,0107	3600	78,9	0,2

- 20 Precipitado

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
55,2	0,02	0,09	0,73	0,03	0,37

Retirada de magnesio

El magnesio se precipitó mediante lejía a partir de la solución de producto, obtenida de la precipitación de níquel se empobreció en níquel, elevando el valor de pH de la solución a aproximadamente 9, de modo que el Mg precipitaba

como hidróxido de magnesio que también es un producto comercial. Los análisis de la solución y los sólidos eran los siguientes:

Solución de producto

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	g/l	mg/l
0,001	0,63	1900	1655	0	0,0012	48	83,3	0,2

5 Precipitado

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
1,5	<0,01	0,26	<0,01	0,1	37,7

10 La solución obtenida a partir de la precipitación de magnesio se trató mediante una resina de intercambio iónico disponible en el mercado para purificarla, para hacerla adecuada como alimentación para la electrolisis cloroalcalina. Seguidamente, la solución se sometió a evaporación en un evaporador al vacío, con lo cual el contenido de NaCl de la solución era del orden de 300 g/l. La solución se condujo a electrolisis cloroalcalina, donde parte del cloruro sódico se procesó a lejía, cloro e hidrógeno. La lejía se usó para la oxidación de hierro y precipitación de hidróxido de níquel. El cloro y el hidrógeno se usaron para preparar ácido clorhídrico que se condujo a la segunda etapa de lixiviación, junto con la solución de NaCl empobrecida, cuyo contenido de NaCl en esta fase era de 200 g/l.

Ejemplo 2

15 El concentrado de sulfuro de níquel de acuerdo con el ejemplo 1 se lixivió a una solución de cloruro que era similar a la del ejemplo 1. La primera etapa de lixiviación se realizó de manera similar a en el ejemplo 1, pero en la segunda etapa de lixiviación, la oxidación de sulfuros y cloruro de cobre monovalente se realizó directamente por medio de cloro gaseoso.

20 Esto se ensayó oxidando el residuo de lixiviación de la primera etapa y la solución de alimentación de la segunda etapa. Los análisis de la solución de producto y el precipitado se dan a continuación:

Solución

Ni	Fe	S	Ca	Co	Cu	Mg	Na	Zn
g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	g/l	mg/l
63,1	15,2	9100	451	1650	16,1	4050	71,2	175

Sólidos (residuo de lixiviación)

Ni	Fe	S	Co	Cu	Mg
%	%	%	%	%	%
1,2	27,5	16,9	0,03	0,10	7,25

25 La solución de la segunda etapa de lixiviación se condujo a la primera etapa de lixiviación, con lo cual el tratamiento adicional de la solución se realizó de forma similar a en el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un producto de níquel a partir de materia prima portadora de níquel tal como concentrado o mineral o chatarra de sulfuro de níquel de forma hidrometalúrgica en lixiviación a base de cloruro, conteniendo el método de procedimiento las siguientes etapas:
- 5 a) la materia prima se lixivia en dos o más etapas mediante una solución que contiene cloruro sódico y cloruro de cobre (II) como lixiviación a contracorriente en condiciones atmosféricas, de modo que la primera etapa de lixiviación cuando se observa en la dirección de avance de la materia prima es no oxidativa, y las siguientes etapas son oxidativa con respecto a la formación de una solución de lixiviación cargada (PLS) de cloruro de níquel enriquecida en níquel y residuo de lixiviación,
- 10 b) la solución de lixiviación cargada enriquecida en níquel se somete a una precipitación de hierro y sulfatos disueltos, y el precipitado se introduce en la etapa final del proceso de lixiviación,
- c) el níquel precipita de la solución de lixiviación cargada, por medio de hidróxido sódico NaOH, como hidróxido de níquel Ni(OH)₂,
- 15 d) la solución de cloruro sódico empobrecida en níquel se conduce a precipitación de magnesio, donde el magnesio precipita desde la solución, por medio de hidróxido sódico, como hidróxido de magnesio Mg(OH)₂,
- e) otros residuos de impurezas divalentes disueltas se retiran de la solución de NaCl por medio de intercambio iónico,
- f) la solución de NaCl se somete a concentración,
- 20 g) la solución de NaCl purificada y concentrada se conduce a electrolisis cloroalcalina, donde parte de la solución se procesa mediante electrolisis a cloro, hidrógeno e hidróxido sódico que se usan como reactivos en el método,
- h) la solución de NaCl que se empobreció en la electrolisis se introduce en la etapa de lixiviación final del concentrado y/o mineral.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la lixiviación de materia prima que contiene níquel tiene lugar en dos etapas.
- 25 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** en la primera etapa de lixiviación, la materia prima se lixivia en condiciones no oxidativas por medio de cloruro de cobre (II), de modo que parte de los sulfuros de la materia prima se disuelven, y el cobre precipita como sulfuro de cobre.
4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, **caracterizado porque** el valor de pH en la etapa de lixiviación no oxidativa está en el intervalo de 0,5 - 3,0.
- 30 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** en las etapas de lixiviación oxidativa de materia prima, la materia prima se lixivia por medio de cloruro de cobre (II) para disolver sulfuros, y porque se hace que el sulfuro de cobre precipitado en la primera etapa de lixiviación se disuelva en cloruro de cobre (II).
- 35 6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 5, **caracterizado porque** el reactivo oxidativo en las etapas de lixiviación oxidativa de la materia prima es un gas portador de oxígeno que es oxígeno, aire enriquecido en oxígeno o aire, y porque ácido clorhídrico es conducido al proceso de lixiviación.
7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 5, **caracterizado porque** en las etapas de lixiviación oxidativa de la materia prima, el reactivo oxidativo empleado es cloro formado en electrolisis cloroalcalina.
- 40 8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 5 - 7, **caracterizado porque** en las etapas de lixiviación oxidativa de la materia prima, el valor de pH se ajusta en el intervalo de 1,7 - 2,8, preferentemente en el intervalo de 2,0 - 2,5.
9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, **caracterizado porque** el hierro contenido en el residuo de lixiviación es principalmente hematita.
- 45 10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, **caracterizado porque** para retirar sulfatos y el hierro disueltos, un compuesto de calcio e hidróxido sódico se introduce en la solución de lixiviación cargada enriquecida en níquel, y el precipitado de hierro/yeso creado es conducido a la etapa de lixiviación final.
11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, **caracterizado porque** hidróxido de níquel precipita como un producto final que contiene el cobalto.

12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, **caracterizado porque** la solución de lixiviación cargada enriquecida en níquel se somete a retirada de cobalto mediante extracción.
- 5 13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el níquel precipita a partir de la solución de lixiviación cargada libre de cobalto, por medio de hidróxido sódico, como hidróxido de níquel, a partir del cual se recupera níquel metálico mediante reducción.
14. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reducción de níquel metálico se realiza por medio de hidrógeno que se forma al menos parcialmente en electrolisis cloroalcalina.
- 10 15. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 14, **caracterizado porque** la solución de NaCl empobrecida en níquel se somete a filtración de pulido para retirar sustancias sólidas antes de conducir a la solución a la precipitación de Mg.
16. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la precipitación de magnesio se realiza preferentemente al valor de pH de 9-10.
17. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el ácido clorhídrico usado como reactivo de lixiviación está constituido por hidrógeno y cloro formado en la electrolisis cloroalcalina.
- 15 18. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la materia prima portadora de níquel contiene oro y/o otros metales preciosos (PGM).
19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado porque** el oro se disuelve en la etapa de lixiviación final y se recupera de la solución de la etapa de lixiviación final; la solución libre de oro es conducida a la etapa de lixiviación anterior, cuando se observa en la dirección de avance del concentrado.
- 20 20. Un método de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado porque** en las condiciones de lixiviación, se recuperan metales preciosos poco solubles (PGM) del residuo de lixiviación.
21. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la solución empobrecida creada en la concentración de cloruro sódico es conducida, al menos parcialmente, al proceso de lixiviación de la materia prima.

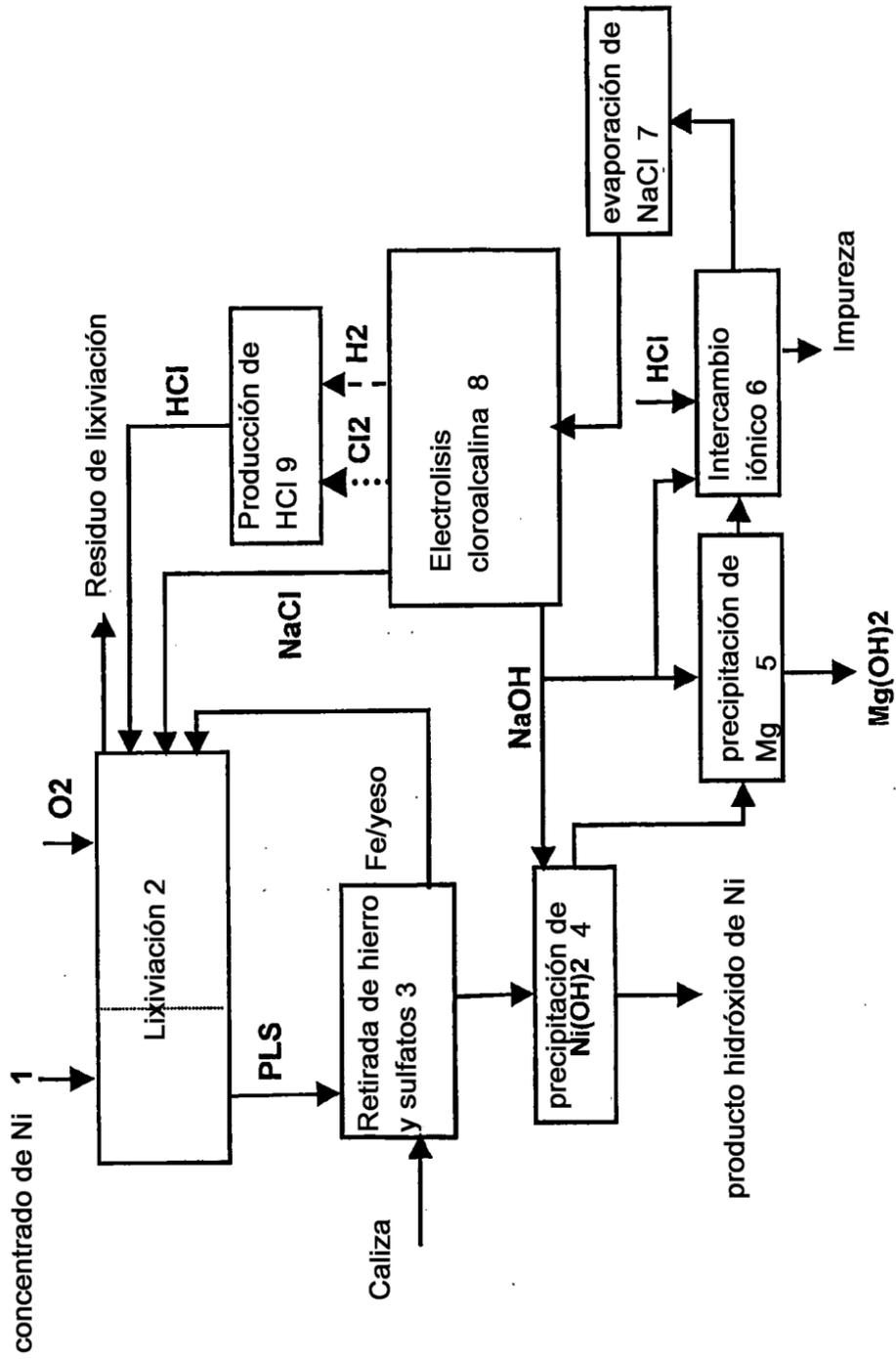


FIG. 1

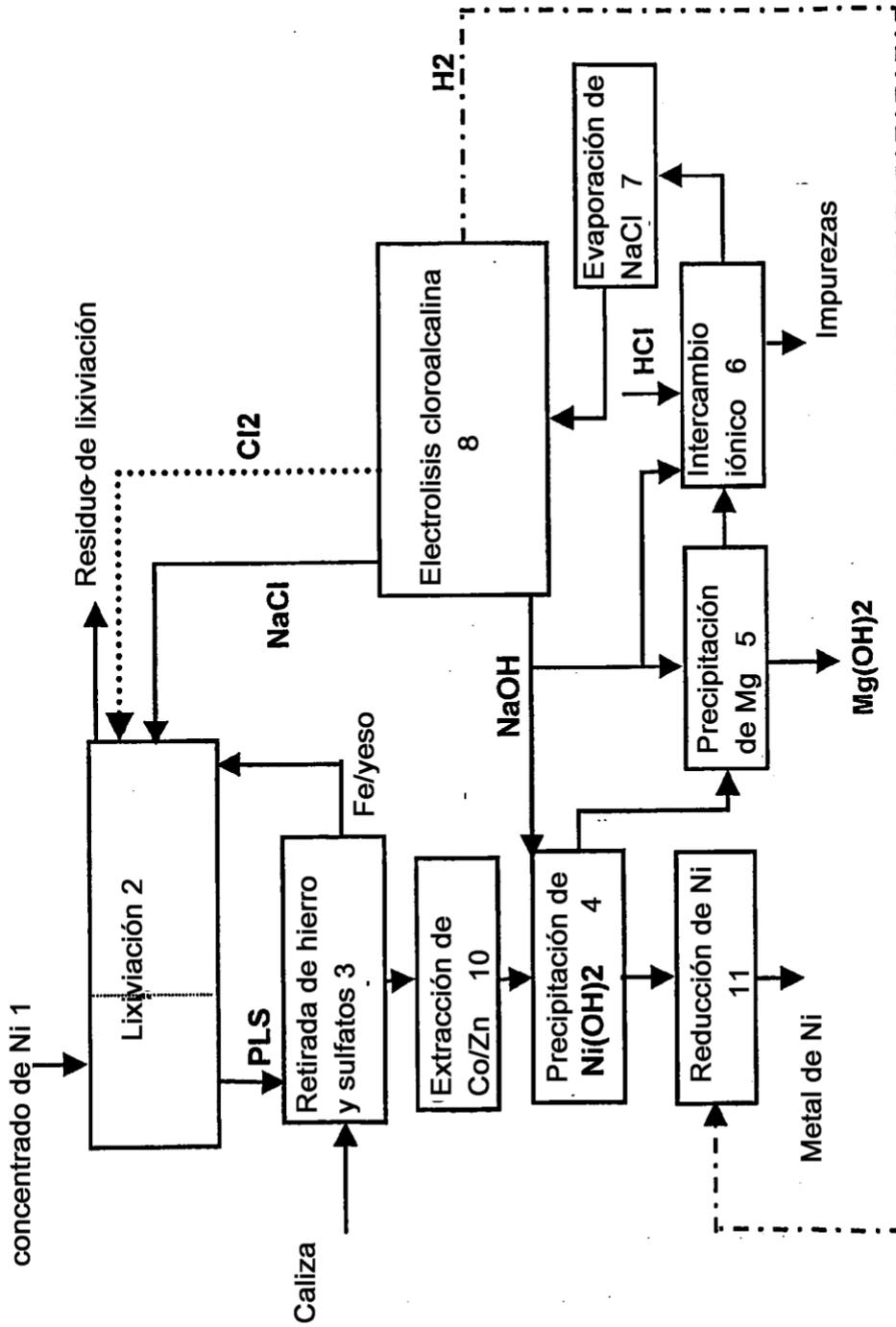


FIG. 2