

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 915**

51 Int. Cl.:

C22B 23/00 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

C22B 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2006 E 06704863 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **07.11.2007 EP 1851346**

54 Título: **Procedimiento para la lixiviación ácida mejorada de minerales de laterita**

30 Prioridad:

14.02.2005 AU 2005900684

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.02.2013

73 Titular/es:

**BHP BILLITON SSM DEVELOPMENT PTY LTD
(100.0%)
Central Park 152-158 St George's Terrace
Perth, WA 6000 , AU**

72 Inventor/es:

**LIU, HOUYUAN y
KREBS, DAMIEN GARY IGNATIUS**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 394 915 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

Procedimiento para la lixiviación ácida mejorada de minerales de laterita.

5 **Campo de la invención**

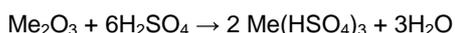
La presente invención se refiere a un procedimiento para la lixiviación de minerales de laterita níquelífera mediante el tratamiento hidrometalúrgico de las fracciones de "limonita" y "sapolita" del mineral de un modo secuencial a fin de recuperar el níquel y el cobalto. En particular, la invención se refiere a un procedimiento que combina la lixiviación ácida a presión elevada de la fracción de limonita del mineral con la lixiviación ácida a presión atmosférica de la fracción de sapolita del mineral en un medio que evita sustancialmente la precipitación del hierro como jarosita, y la recuperación del níquel y el cobalto a la vez que se desecha el hierro en forma de goetita y/o hematita.

15 **Antecedentes de la invención**

Una masa mineral de laterita es un mineral oxidado y consiste habitualmente en una capa superior (del perfil del mineral) de limonita y una capa inferior de sapolita. Los estudios geológicos han demostrado que el mineral principal que contiene níquel en la capa superior de laterita es la limonita con un contenido bajo de magnesio, y el mineral principal de cobalto es la asbolana. Los minerales principales que contienen níquel en la capa inferior de sapolita son las especies con un contenido elevado de magnesio serpentina, clorita, esmectita y nontronita. El contenido de cobalto de la capa de sapolita es despreciable. Cabe señalar que, en general, no existe una delimitación clara entre las capas superior e inferior del mineral de laterita y, a veces, existe una capa intermedia que se denomina zona de transición.

25 A fin de establecer un tratamiento razonable y rentable de la masa mineral de laterita, todos los tipos de minerales que contienen níquel y cobalto se deben tratar de modo que se recuperen los valores máximos de metal en un procedimiento simple y único sin desechar materiales perjudiciales para el medio ambiente. En este sentido, una consideración importante con respecto a los problemas medioambientales es la naturaleza del compuesto de hierro contenido en los desechos minerales. Una consideración importante con respecto a la recuperación rentable de metales es la cantidad y, por lo tanto, el coste del ácido utilizado en el proceso de lixiviación.

La lixiviación ácida de los sólidos del mineral de laterita por tratamiento a presión en un autoclave o por lixiviación a presión atmosférica y temperaturas elevadas da lugar a una descarga ácida que se debe neutralizar parcialmente antes de que se puedan recuperar los valores de metal. A las altas temperaturas aplicadas en las digestiones en autoclave, por lo general comprendidas entre aproximadamente 250°C y 275°C, el consumo de ácido para disolver los metales se duplica o se triplica debido a la formación de ión bisulfato (HSO_4) y un protón (H). Este hecho se ilustra en las siguientes ecuaciones:



Al enfriarse la suspensión, se produce la reversión del ion bisulfato a ion sulfato, con lo que se libera un protón adicional; por lo tanto, la suspensión enfriada contiene inevitablemente un exceso de ácido que se debe neutralizar.

45 La patente US nº 4.548.794 (Californian Nickel Corporation) describe la utilización de la fracción de sapolita del mineral para neutralizar la acidez del material de lixiviación a presión de limonita. Sin embargo, la temperatura de la neutralización era elevada y la recuperación de níquel y cobalto fue baja.

50 La patente US nº 6.379.636 (BHP-Billiton) describe un procedimiento que comprende la lixiviación a presión con ácido de limonita seguida de lixiviación de sapolita a presión atmosférica utilizando la suspensión de descarga del autoclave en combinación con iones metálicos alcalinos seleccionados para formar jarosita, $\text{M}(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$, M= Na, K o NH_4 , en cuya forma el hierro se descarga a las presas de cola.

55 Sin embargo, el hierro descargado como jarosita da lugar a un elevado consumo de ácido, ya que se sabe que, de los 1,5 moles de ácido sulfúrico necesarios para disolver 1 mol de hierro férrico, únicamente 1 mol de ácido sulfúrico se libera durante la precipitación de jarosita para ayudar a la lixiviación de la fracción de sapolita. La jarosita no es un compuesto estable y libera ácido lentamente bajo la acción de la intemperie, lo que podría tener un impacto medioambiental negativo. La patente Us nº 6.391.089 (Curlook) describe un procedimiento de lixiviación en el que la solución de descarga ácida del autoclave se recicla hacia la etapa de preparación de la alimentación de mineral, con lo que se produce una reducción significativa del consumo de ácido. Sin embargo, se producen complicaciones con el reciclaje del magnesio disuelto y se necesita un exceso de ácido sulfúrico para la formación de bisulfato de magnesio $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ a la temperatura de lixiviación del autoclave.

60

Por consiguiente, resulta muy deseable un procedimiento que combine los beneficios de una recuperación elevada de metal por mol de ácido consumido a partir de la masa mineral completa y la descarga de desechos sólidos aceptables desde el punto de vista medioambiental.

5 La presente invención tiene como objetivo dar a conocer un procedimiento que supera o minimiza las dificultades asociadas con la técnica anterior.

10 En la presente memoria, la mención de documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye únicamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni se pretende representar que alguno o todos estos aspectos formaban parte de la base de la técnica anterior o constituían un conocimiento general común en el sector relevante para la presente invención tal como existía antes de la fecha de prioridad de la presente solicitud.

15 **Características de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la lixiviación de minerales de laterita niquelífera por tratamiento hidrometalúrgico de las fracciones limonítica y saprolítica del mineral de modo secuencial a fin de recuperar el níquel y el cobalto a la vez que se descarta el hierro como goetita, hematita y/o cualquier otra forma de óxido o hidróxido de hierro con bajo contenido en sulfato.

20 Toda el agua u otros medios utilizados para formar las suspensiones y/o soluciones ácidas que forman parte del procedimiento según la presente invención tienen una composición iónica que evita sustancialmente la precipitación del hierro como jarosita. Es decir, el agua utilizada en el procedimiento debe tener una composición iónica sustancialmente desprovista de iones sodio, potasio y amonio. Estos iones en particular son los componentes de la jarosita. La ausencia de dichos iones evita la formación de la misma y provoca la precipitación de hierro como goetita y/o hematita. Por conveniencia, se hace referencia en la presente memoria a desechar el hierro como goetita y/o hematita, pero se puede desechar en una o varias otras formas de óxido o hidróxido de hierro con un contenido bajo de sulfato.

30 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de níquel y cobalto a partir de un mineral de laterita niquelífera, que incluye las siguientes etapas:

35 a) proporcionar una fracción de limonita con un contenido bajo de magnesio y una fracción de saprolita con un contenido elevado de magnesio de un mineral de laterita niquelífera;

b) tratar la fracción de limonita con ácido en una etapa de lixiviación primaria a presión elevada a fin de obtener una suspensión de lixiviación primaria;

40 c) incorporar la fracción de saprolita a la suspensión de lixiviación primaria a fin de iniciar la precipitación de hierro en forma de goetita y/o hematita, a la vez que se libera una cantidad complementaria de ácido a partir de la precipitación de hierro a fin de llevar a cabo una etapa de lixiviación secundaria a presión atmosférica, obteniéndose una suspensión de lixiviación secundaria;

45 en el que toda el agua utilizada para preparar todas las suspensiones de mineral y las soluciones de ácido tiene una composición iónica que contiene cantidades suficientemente bajas de iones metálicos alcalinos sodio, potasio y amonio, a fin de evitar la formación de jarosita.

50 De la forma más preferente, las fracciones minerales de limonita y saprolita procesadas en el procedimiento según la presente invención se preparan primeramente como una suspensión mediante la combinación con agua antes de someterse al proceso de lixiviación. El contenido de sólidos de las suspensiones de fracción de limonita y fracción de saprolita está comprendido preferentemente entre el 20% y el 40% p/p. Todas las suspensiones de minerales y soluciones ácidas para las etapas de lixiviación se preparan con agua que contiene cantidades bajas de los iones alcalinos sodio, potasio y amonio. Aunque se pueden tolerar cantidades menores de iones sodio, potasio y amonio, las cantidades presentes deben ser lo suficientemente bajas para evitar la precipitación de hierro como jarosita, o por lo menos para dar lugar a cantidades despreciables de precipitación de jarosita. Un componente de la jarosita son los iones sodio, potasio o amonio.

60 La fracción de saprolita se puede añadir directamente a la suspensión de lixiviación primaria o puede experimentar una etapa de lixiviación preliminar sometiendo la fracción de saprolita a una lixiviación a presión atmosférica con ácido sulfúrico. A continuación, la suspensión de lixiviación preliminar resultante se combina con la suspensión de lixiviación primaria a fin de iniciar la etapa de lixiviación secundaria a presión atmosférica y la precipitación de hierro como goetita y/o hematita. Todo el material mineral de laterita de la zona de transición se puede procesar con la fracción de limonita en la etapa de lixiviación primaria a presión, junto con la fracción de saprolita, o se puede lixiviar por separado y combinarse la suspensión de lixiviación resultante con la suspensión de lixiviación primaria.

65 De la forma más preferente, el procedimiento también incluye las siguientes etapas:

d) neutralizar parcialmente la suspensión de lixiviación secundaria a presión atmosférica a fin de elevar el pH hasta aproximadamente 1,5 a 2,5 a efectos de completar sustancialmente la precipitación de hierro como goetita y/o hematita; y

5

e) elevar el pH hasta aproximadamente 2,5 a 4,5 a efectos de precipitar otras impurezas.

A continuación, el níquel y el cobalto se pueden recuperar mediante técnicas establecidas a partir de la suspensión de lixiviación secundaria.

10

Descripción detallada de la invención

El proceso de lixiviación empieza con la lixiviación ácida a presión de la suspensión de fracción de limonita de un mineral de laterita u oxidico en un proceso de lixiviación primaria a presión a fin de obtener una suspensión de lixiviación primaria. Preferentemente, esta etapa se lleva a cabo en un autoclave a una temperatura comprendida entre 230°C y 270°C y una presión comprendida entre 40 y 50 bar. Preferentemente, el ácido utilizado es el ácido sulfúrico concentrado.

15

Todas las suspensiones de minerales y soluciones ácidas para las etapas de lixiviación se preparan con agua que contiene cantidades bajas de los iones alcalinos sodio, potasio y amonio. Aunque se pueden tolerar cantidades menores de iones sodio, potasio y amonio, las cantidades presentes deben ser lo suficientemente bajas para evitar la precipitación de hierro como jarosita, o por lo menos para dar lugar a cantidades despreciables de precipitación de jarosita.

20

Generalmente, la propia fracción de limonita contiene una cantidad igual o mayor al 15% de hierro, e igual o menor al 6% de magnesio, y también se le ha hecho referencia en la presente memoria como fracción de laterita con un contenido bajo de magnesio. Los principales depósitos de laterita níquelífera del mundo tienen componentes de limonita con contenidos de hierro comprendidos entre el 15% y el 40% de hierro, e incluyen minerales como goetita, hematita, nontronita y clorita.

25

30

Generalmente, a la etapa de lixiviación primaria ácida a presión le sigue la lixiviación de la fracción de saprolita en una etapa de lixiviación secundaria a presión atmosférica. Generalmente, la fracción de saprolita contiene una cantidad igual o inferior al 25% de hierro e igual o mayor al 6% de magnesio. También se le hace referencia en la presente memoria como una fracción de contenido elevado de magnesio. En primer lugar, la fracción de saprolita se convierte en suspensión y se puede añadir directamente a la suspensión de lixiviación primaria de la etapa de lixiviación primaria a presión, o se puede someter a una etapa preliminar de lixiviación a presión atmosférica mediante la adición de ácido a fin de obtener una suspensión preliminar de lixiviación. A continuación, la suspensión de lixiviación preliminar se combina con la suspensión de lixiviación primaria. Preferentemente, el potencial de oxidación/reducción (ORP) se controla mediante la adición de dióxido de azufre gaseoso o de una solución de sulfito/bisulfito, tal como una solución de bisulfito de litio, que no provocará la formación de jarosita.

35

40

La adición de la fracción de saprolita o la suspensión de lixiviación preliminar a la suspensión de lixiviación primaria inicia la precipitación del hierro como goetita y/o hematita, lo que simultáneamente libera cantidades más elevadas de ácido de resultas de la precipitación del hierro. Esto inicia la etapa de lixiviación secundaria a presión atmosférica y da lugar a una suspensión de lixiviación secundaria. La etapa de lixiviación secundaria a presión atmosférica se lleva a cabo a temperatura elevada, preferentemente comprendida entre aproximadamente 80°C y 105°C. El ácido descargado del autoclave de la lixiviación ácida primaria a presión de la fracción de limonita también se utiliza para ayudar en la lixiviación secundaria a presión atmosférica de la fracción de saprolita.

45

En una forma de realización, la fracción de saprolita se añade directamente a la suspensión de lixiviación primaria a fin de iniciar la precipitación del hierro como goetita y/o hematita. La precipitación del hierro libera simultáneamente ácido, lo que ayuda a iniciar el proceso de lixiviación secundaria a presión atmosférica. También se puede añadir ácido sulfúrico adicional en esta etapa a fin de complementar el ácido producido durante la precipitación de hierro.

50

En otra forma de realización, la fracción de saprolita se puede someter a una lixiviación preliminar a presión atmosférica antes de añadirla a la suspensión de lixiviación primaria. La suspensión preliminar obtenida mediante la lixiviación por separado de la fracción de saprolita se puede combinar a continuación con la suspensión de lixiviación primaria, con lo que se inicia la precipitación de hierro en condiciones de lixiviación a presión atmosférica en la etapa de lixiviación secundaria.

55

60

Una vez que la fracción de saprolita se combina con la suspensión de lixiviación primaria, la lixiviación a presión atmosférica de la fracción de saprolita inicia la precipitación de hierro como hematita y/o goetita, que se desechan. Dado que únicamente están presentes cantidades bajas de iones sodio, potasio y amonio en el agua utilizada para preparar las suspensiones minerales y soluciones ácidas, el hierro desechado no contiene sustancialmente jarosita. El ácido liberado por la precipitación del hierro se combina con el ácido libre presente en la descarga del autoclave y

65

el ácido añadido adicional (si es el caso) a fin de llevar a cabo la lixiviación de la fracción de saprolita y la recuperación del níquel y el cobalto a partir la masa mineral total.

5 Los desechos sólidos finales contienen hierro en forma de goetita y/o hematita, y constituyen un desecho aceptable desde el punto de vista medioambiental. No se añaden sustancialmente iones metálicos alcalinos o especies de amonio, por lo que se elimina la posibilidad de formación de jarosita con los iones férricos presentes.

10 La descarga del autoclave a partir de la lixiviación a presión contiene una acidez libre elevada y, en una forma de realización, se pone en contacto con la fracción de saprolita a presión atmosférica y a una temperatura inferior al punto de ebullición del ácido, es decir, la temperatura de la descarga del autoclave está comprendida aproximadamente entre 80°C y 105°C. Se puede añadir ácido sulfúrico adicional. En un intervalo de pH de aproximadamente 1,5 a 2,5 y una acidez comprendida entre 0 y 10 g/l de H₂SO₄, los iones férricos disueltos de la saprolita y los iones férricos residuales presentes en la suspensión de descarga del autoclave se precipitan en forma de hematita y/o goetita. El ácido liberado durante esta precipitación se utiliza *in situ* para la lixiviación de más saprolita. La hematita y/o goetita formadas se utilizan como fuente de material de "semilla" fresco concentrado para 15 acelerar la precipitación de hematita y/o goetita a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre aproximadamente 80 °C y 105 °C. La precipitación rápida de hematita y/o goetita reduce las necesidades de tamaño de los recipientes y los costes de operación.

20 Preferentemente, la suspensión de lixiviación secundaria resultante de la etapa de lixiviación secundaria se neutraliza mediante la adición de una base, que típicamente se puede seleccionar entre suspensiones de carbonato o hidróxido de calcio, o suspensiones de carbonato u óxido de magnesio, a fin de elevar el pH a un valor comprendido entre 1,5 y 2,5. A este pH, la precipitación de hierro como goetita y/o hematita se completa sustancialmente. Elevando más el pH, a un valor comprendido aproximadamente entre 2,5 y 4,5, también se pueden 25 precipitar otras impurezas, tales como cromo, cobre y aluminio. Las suspensiones utilizadas para elevar el pH de la suspensión de lixiviación secundaria se preparan con agua con cantidades bajas de iones metálicos alcalinos sodio, potasio y amonio, a fin de evitar la formación de jarosita.

30 El mineral total también puede presentar un contenido de mineral de zona de transición, que contiene una cantidad mediana de magnesio. Habitualmente, la zona de transición, que se encuentra entre las fracciones de limonita y saprolita de la masa mineral, presenta un contenido de magnesio comprendido aproximadamente entre un 5% y un 7%. Este mineral con un contenido medio de magnesio se puede procesar con la fracción de limonita o la fracción de saprolita, es decir, se puede someter a una lixiviación a presión inicial en el autoclave junto con la fracción de limonita, o se puede procesar con la fracción de saprolita añadiéndolo directamente a la suspensión de lixiviación 35 primaria, o someter a una etapa de lixiviación a presión atmosférica preliminar con la fracción de saprolita. En otra forma de realización, la fracción con un contenido medio de magnesio también se puede someter a lixiviación por separado en condiciones atmosféricas, combinándose la suspensión de lixiviación resultante con la suspensión de lixiviación primaria en la etapa de lixiviación secundaria.

40 En una forma más preferida de la invención, el níquel y el cobalto se recuperan a partir de un mineral de laterita u oxidado durante el procedimiento, por el que el hierro disuelto se precipita en forma de goetita y/o hematita a fin de obtener una cantidad elevada de ácido disponible para el proceso de lixiviación. La suspensión de lixiviación secundaria que contiene níquel y cobalto disueltos se puede someter a técnicas habituales de separación líquido/sólido y a un tratamiento adicional del líquido para recuperar el níquel y el cobalto. El hierro sólido en forma 45 de goetita y/o hematita se desecha.

50 Desechar el hierro en forma de goetita y/o hematita, sustancialmente desprovistas de jarosita, resulta beneficioso desde el punto de vista medioambiental, dado que se trata de compuestos relativamente estables, lo que reduce o elimina la liberación de ácido por la acción de la intemperie. Además, la cantidad de ácido disponible se produce *in situ*, lo que reduce la necesidad de añadir ácido y proporciona un beneficio económico.

Descripción de los dibujos

55 Las figuras 1 a 5 ilustran diagramas de flujo preferidos para el procedimiento según la presente invención. Debe apreciarse que los dibujos son únicamente ilustrativos de las formas de realización preferidas de la invención y que el alcance de la presente invención no debe considerarse limitado a los mismos.

60 En cada una de las figuras, el conjunto del mineral se somete en primer lugar a separación mineral a fin de separar el mineral de laterita con un contenido bajo de magnesio (limonita) del mineral de contenido elevado de magnesio (saprolita). Habitualmente, esto se consigue mediante la extracción selectiva o la clasificación posterior a la extracción. Tal como se ilustra, el mineral con un contenido medio de magnesio, que habitualmente se encuentra en la zona de transición entre las fracciones de limonita y de saprolita, se puede procesar con las fracciones de limonita o saprolita, o por separado. En cada una de las figuras, este mineral se indica como "laterita con un contenido medio de Mg".

65

Igualmente, en cada una de las figuras, todas las suspensiones y soluciones ácidas utilizadas en los procedimientos de lixiviación se preparan utilizando agua con cantidades bajas de iones metálicos alcalinos.

5 En la figura 1, la fracción de laterita con un contenido bajo de Mg (limonita) (1) se trata con ácido sulfúrico (3) en una etapa de lixiviación a presión (5) a aproximadamente 250°C y una presión de 45 bar, junto con la laterita con un contenido medio de Mg (7). La fracción de laterita con un contenido elevado de Mg del mineral (9) (sapolita) se trata con ácido sulfúrico (3) en una lixiviación a presión atmosférica preliminar (11) con una temperatura inferior al punto de ebullición del ácido. Preferentemente, la temperatura de esta etapa de lixiviación está comprendida aproximadamente entre 80°C y 105°C. La cantidad de ácido que se debe añadir se calcula a partir de las propiedades predeterminadas de la saprolita y de la proporción deseada de limonita con respecto a saprolita que se pretende procesar. Esta característica de esta forma de realización permite variar la proporción de limonita con respecto a la saprolita que se pretende procesar a la vez que se mantiene una elevada recuperación de metal. La suspensión de lixiviación a presión atmosférica de saprolita con un contenido elevado de Mg (13) se incorpora a la descarga del autoclave de la etapa de lixiviación a presión (15) en una etapa de lixiviación secundaria a presión atmosférica (17).

La etapa de lixiviación secundaria incluye la lixiviación simultánea adicional de la saprolita y la precipitación de hierro como goetita y/o hematita. Habitualmente, con la introducción de la suspensión de lixiviación de saprolita tiene lugar la precipitación de hierro como goetita y/o hematita, con lo que se libera más ácido que facilita la lixiviación posterior. Generalmente, la saprolita contiene cierta cantidad de hierro en forma de goetita que funciona como material de "semilla" para acelerar la reacción. Sin embargo, para favorecer más la reacción, se pueden añadir "semillas" que contienen concentraciones más altas de goetita y/o hematita para facilitar el proceso de precipitación y potenciar la lixiviación.

25 Cuando los procesos de la lixiviación secundaria se consideran completos, se puede llevar a cabo una separación líquido/sólido clásica de la suspensión (21) seguida por el tratamiento posterior del líquido antes de la recuperación de níquel y cobalto (23) y el descarte de los sólidos de goetita y/o hematita como desecho (19) tras el ajuste adecuado del pH.

30 En una segunda forma de realización descrita en la figura 2, la fracción de limonita con un contenido bajo de Mg (1) se trata con ácido sulfúrico (3) en una etapa de lixiviación a presión (5) junto con la laterita con un contenido medio de Mg (7) a aproximadamente 250°C y una presión de 45 bar. La fracción con un contenido elevado de Mg del mineral (9) se añade directamente a la suspensión de descarga del autoclave en una etapa de lixiviación a presión atmosférica (16). Si es necesario, se puede añadir ácido sulfúrico adicional (3) a la segunda etapa de lixiviación.

35 La etapa de lixiviación a presión atmosférica (16) incluye la lixiviación simultánea de la saprolita y la precipitación de hierro como goetita y/o hematita. La dosis de mineral de saprolita con un contenido elevado de Mg añadida a la suspensión de lixiviación primaria se determina a partir del ácido libre remanente de la etapa de lixiviación a presión primaria, el ácido liberado durante la precipitación del hierro como goetita y/o hematita y el consumo de ácido de la fracción de saprolita con un contenido elevado de Mg para determinadas extracciones de Ni, Co, Fe, Mn, Mg y otros iones.

45 Cuando los procesos de la lixiviación a presión atmosférica se consideran completos, se puede llevar a cabo una separación líquido/sólido clásica de la suspensión (21) seguida por el tratamiento posterior del líquido antes de la recuperación de níquel y cobalto (23) y la descarga de los sólidos de goetita y/o hematita como desechos (19) tras el ajuste adecuado del pH.

50 La figura 3 es una variación del procedimiento descrito para la figura 2 en el que se somete únicamente la fracción de limonita con un contenido bajo de Mg (1) a lixiviación ácida a presión (4), a la vez que se permite que las fracciones de laterita con un contenido medio de Mg (7) y saprolita con un contenido elevado de Mg (9) pasen directamente a la etapa de lixiviación secundaria (18). Se puede añadir más ácido sulfúrico (3) directamente a la etapa de lixiviación secundaria.

55 La figura 4 es otra modificación en la que la fracción de limonita con un contenido bajo de Mg del mineral (1) se somete a lixiviación ácida a presión (4) mientras que el mineral de contenido medio de Mg se somete a una lixiviación a presión atmosférica preliminar (6) con ácido (3) a una temperatura inferior al punto de ebullición del ácido (80°C a 105°C). La fracción de saprolita con un contenido elevado de Mg (9) se dirige al proceso de lixiviación secundaria a presión atmosférica (20) en combinación con la suspensión de lixiviación a presión elevada y la suspensión procedente de la lixiviación preliminar a presión atmosférica del mineral de laterita con un contenido medio de Mg.

65 La figura 5 representa un procedimiento en el que la fracción de limonita con un contenido bajo de Mg (1) se somete a una lixiviación ácida a presión elevada (4) en un autoclave después de la adición de ácido sulfúrico (3), a la vez que las fracciones de laterita con un contenido medio de Mg (7) y saprolita con un contenido elevado de Mg (9) se tratan mediante lixiviación preliminar a presión atmosférica (12) con ácido sulfúrico (3) a temperatura elevada. Las descargas de las lixivitaciones a presión elevada y a presión atmosférica se combinan en una lixiviación secundaria a

presión atmosférica (24). El níquel y el cobalto en solución se recuperan por separación líquido/sólido de la suspensión (21) seguida por el tratamiento adicional del líquido (23) y la eliminación del hierro como goetita y/o hematita en forma sólida.

5 Ejemplos:

Ejemplo 1: Procesamiento del mineral, análisis químico e investigación mineralógica

10 Se agitaron tres muestras de mineral de limonita en agua corriente durante dos horas y se tamizaron a 1 mm. Todos los materiales con un tamaño excesivo se molieron en un molino de barras con agua con un contenido bajo de iones Na, K y NH₄ a menos de 1 mm. Dos muestras de saprolita se molieron en un molino de barras con agua con un contenido bajo de iones Na, K y NH₄ hasta P₈₀ < 75 µm y P₁₀₀ < 650 µm. Las suspensiones de limonita y saprolita se ajustaron a una concentración de sólidos del 30% p/p y del 25% p/p, respectivamente. La SG (gravedad específica) y la PSD real (distribución de tamaño de partícula) de los minerales se midieron con un aparato Malvern y los resultados se indican en la tabla 1.

Tabla 1: GE y DTP del mineral

Mineral	GE g/ml	DTP		
		P ₈₀ µm	P ₅₀ µm	P ₁₀ µm
Limonita 1	3,38	19,3	7,69	2,86
Limonita 2	3,52	20,7	8,63	3,14
Limonita 3	3,70	37,0	6,55	0,75
Saprolita 1	2,77	52,0	11,9	0,76
Saprolita 2	3,38	46,1	17,46	3,54

Los resultados de los ensayos químicos de las muestras de mineral se indican en la tabla 2.

20

Tabla 2: análisis químico de muestras de laterita

Muestra	Al %	Ca %	Co %	Cr %	Cu %	Fe %	Mg %	Mn %	Na %	Ni %	Pb %	S %	Si %	Zn %
Limonita 1	1,80	0,02	0,15	1,90	0,01	37,80	4,90	0,85	0,00	1,60	0,00	0,17	7,5	0,03
Limonita 2	2,00	0,04	0,18	2,20	0,01	41,50	2,70	0,95	0,03	1,60	0,00	0,17	5,80	0,03
Limonita 3	0,91	0,31	0,08	0,31	0,01	25,20	5,20	0,35	1,80	2,30	0,00	0,17	15,30	0,00
Saprolita 1	1,70	0,93	0,12	0,93	0,02	13,80	14,00	0,66	0,00	1,90	0,00	0,02	17,70	0,01
Saprolita 2	0,73	0,13	0,12	0,95	0,01	16,10	12,40	0,38	0,06	2,40	0,00	0,03	18,10	0,01

Los resultados de la investigación mineralógica de la muestra de mineral se indican sintéticamente en la tabla 3.

25

Tabla 3: mineralogía

Mineral	Mineral principal con contenido de Ni
Limonita 1	Goetita
Limonita 2	Goetita
Limonita 3	Goetita
Saprolita 1	Serpentina, garnierita
Saprolita 2	Serpentina, asbolana, nontronita

Ejemplo 2: Lixiviación a presión consecutiva con limonita 1 que contiene un 4,9% de Mg y lixiviación a presión atmosférica con saprolita 2

30 Se incorporaron 914 g de suspensión de limonita 1 al 30,3% p/p (mostrada en el ejemplo 1) y 118 g de H₂SO₄ al 98% a un autoclave de titanio de 2 litros. La lixiviación a presión en el autoclave agitado duró una hora (excluyendo el tiempo de calentamiento) a 250°C y 48 bar. Simultáneamente, se combinaron 1.101 g de suspensión de saprolita 2 al 25,2% p/p (mostrada en el ejemplo 1) y 159 g de H₂SO₄ al 98% en un reactor de vidrio de 3 litros con agitación y se sometieron a lixiviación durante 30 minutos a 95°C-104°C y presión atmosférica. La saprolita se calentó a 60°C antes de la adición del ácido. La acidez de la solución final de la lixiviación a presión con limonita y la lixiviación a presión atmosférica con saprolita fue de 38,3 g/l y 15,7 g/l, respectivamente. La suspensión de lixiviación a presión se transfirió todavía caliente (~ 90°C) al reactor de vidrio y se mezcló con suspensión de lixiviación de saprolita para continuar la lixiviación a presión atmosférica y la precipitación de hierro a una temperatura de 95°C-104°C durante otras 9,5 horas. Se controló el ORP en el intervalo de 523-605 mV (con respecto a una sonda de AgCl) mediante la adición de solución de bisulfito de litio, que no provoca formación de jarosita. La concentración de níquel y hierro en solución tras esta lixiviación a presión atmosférica fue de 4,0 y 3,2 g/l, respectivamente. Se incorporó la suspensión de piedra caliza (20% p/p, preparada con agua con un contenido bajo de iones Na, K y NH₄) al reactor para alcanzar un pH de 2 y se mantuvo una temperatura de 85°C-100°C durante una hora, con lo que se completó la precipitación de hierro. La concentración final de níquel y hierro en solución tras la adición de piedra caliza fue de 4,1 g/l y 0,35 g/l, respectivamente.

45

La tabla 4 indica las condiciones operativas principales y las extracciones globales de níquel y cobalto. La investigación mineralógica del residuo final mediante XRD/SEM/EDS indicó que la fase principal y la fase secundaria de la precipitación de hierro eran hematita y goetita, respectivamente. No se encontró jarosita en el residuo final.

5

Tabla 4: Condiciones operativas principales y extracciones generales de Ni y Co

Ácido/limonita (kg/t)	Ácido/saprolita (kg/t)	Limonita/saprolita Relación de pesos	Ácido/mineral* (kg/t)	Ext. de Ni %	Ext. de Co %
419	562	1:1	490	82,5	86,7

*Limonita más saprolita

Ejemplo 3: Lixiviación a presión consecutiva con limonita 2 que contiene un 2,7% de Mg y lixiviación a presión atmosférica con saprolita 2

10

Se combinaron 914 g de suspensión de limonita 2 al 30,5% p/p (mostrada en el ejemplo 1) y 104 g de H₂SO₄ al 98% en un autoclave de titanio de 2 litros con agitación. La lixiviación a presión en el autoclave duró una hora (excluyendo el tiempo de calentamiento) a 250°C y 48 bar. Simultáneamente, se combinaron 1.101 g de suspensión de saprolita 2 al 25,2% p/p (mostrada en el ejemplo 1) y 181 g de H₂SO₄ al 98% en un reactor de vidrio de 3 litros con agitación y se sometieron a lixiviación durante 30 minutos a 95°C-104°C y presión atmosférica. La saprolita se calentó a 60°C antes de la adición del ácido. La acidez de la solución final de la lixiviación a presión con limonita y la lixiviación a presión atmosférica con saprolita fue de 46,1 g/l y 22,6 g/l, respectivamente. La suspensión de lixiviación a presión se transfirió todavía caliente (~ 90°C) al reactor de vidrio y se mezcló con la suspensión de lixiviación de saprolita para continuar la lixiviación a presión atmosférica a una temperatura de 95°C-104°C durante otras 9,5 horas. Se controló el ARP redox en el intervalo de 552-621mV (con respecto a una sonda de AgCl) mediante la adición de solución de bisulfito de litio, que no provoca formación de jarosita. La concentración de níquel y hierro en solución tras la lixiviación a presión atmosférica fue de 4,9 y 8,4 g/l, respectivamente. Se incorporó suspensión de piedra caliza (20% p/p y preparada con agua con un contenido bajo de iones Na, K y NH₄) para completar la precipitación del hierro. La suspensión se incorporó lentamente al reactor a un pH diana de 2, a 85°C-100°C durante un período de una hora. La concentración final de níquel y hierro en solución tras la etapa de adición de piedra caliza fue de 4,3 g/l y 0,48 g/l, respectivamente.

15

20

25

La tabla 5 indica las condiciones operativas principales y las extracciones globales de níquel y cobalto. La investigación mineralógica del residuo final mediante SRD/SEM/EDS indicó que la fase principal y la fase secundaria de la precipitación de hierro eran hematita y goetita, respectivamente. No se encontró jarosita en el residuo final.

30

Tabla 5: Condiciones operativas principales y extracciones generales de Ni y Co

Ácido/limonita (kg/t)	Ácido/saprolita (kg/t)	Limonita/saprolita Relación de pesos	Ácido/mineral* (kg/t)	Ext. de Ni %	Ext. de Co %
369	639	1:1	505	86,7	86,4

*Limonita más saprolita

Ejemplo 4: Lixiviación a presión consecutiva con limonita 3 que contiene un 5,2% de Mg y lixiviación a presión atmosférica con saprolita 1

35

Se combinaron 923 g de suspensión de limonita 3 al 29,9% p/p (mostrada en el ejemplo 1) y 114 g de H₂SO₄ al 98% en un autoclave de titanio de 2 litros. La lixiviación a presión en el autoclave duró una hora (excluyendo el tiempo de calentamiento) a 250°C y 48 bar. Simultáneamente, se combinaron 1.088 g de suspensión de saprolita 1 al 24,7% p/p (mostrada en el ejemplo 1) y 180 g de H₂SO₄ al 98% en un reactor de vidrio de 3 litros con agitación y se sometieron a lixiviación durante 30 minutos a 95°C-104°C y presión atmosférica. La saprolita se calentó a 60°C antes de la adición del ácido. La acidez de la solución final de la lixiviación a presión con limonita y la lixiviación a presión atmosférica con saprolita fue de 36,3 g/l y 16,7 g/l, respectivamente. La suspensión de lixiviación a presión se transfirió todavía caliente (90°C) al reactor de vidrio y se mezcló con la suspensión de lixiviación de saprolita para continuar la lixiviación a presión atmosférica y la precipitación de hierro a una temperatura de 95°C -104°C durante otras 9,5 horas. Se controló el ORP en el intervalo de 459-576 mV (con respecto a una sonda de AgCl) mediante la adición de solución de bisulfito de litio, que no provoca formación de jarosita. La concentración de níquel y hierro en solución tras la lixiviación a presión atmosférica fue de 4,3 y 1,7 g/l, respectivamente. Se incorporó suspensión de piedra caliza (20% p/p, preparada con agua con un contenido bajo de iones Na, K y NH₄) al reactor para alcanzar un pH de 2, a 85°C-100°C durante una hora, con lo que se completó la precipitación de hierro. La concentración final de níquel y hierro en disolución fue de 4,2 g/l y 0,86 g/l, respectivamente.

40

45

50

La tabla 6 indica las condiciones operativas principales y las extracciones globales de níquel y cobalto. La investigación mineralógica del residuo final mediante XRD/SEM/EDS indicó que la fase principal y la fase secundaria de la precipitación de hierro eran hematita y goetita, respectivamente. No se encontró jarosita en el residuo final.

55

Tabla 6: Condiciones operativas principales y extracciones generales de Ni y Co

Ácido/limonita (kg/t)	Ácido/saprolita (kg/t)	Limonita/saprolita Relación de pesos	Ácido/mineral* (kg/t)	Ext. de Ni %	Ext. de Co %
405	656	1:1	533	90,6	91,0

*Limonita más saprolita

- 5 La descripción anterior es proporcionada a título ilustrativo de la forma de realización preferida de la presente invención. Los expertos en la materia apreciarán que se pueden llevar a cabo diversas modificaciones y/o alteraciones sin apartarse del espíritu de la invención, y siempre dentro del alcance de la misma.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de níquel y cobalto a partir de un mineral de laterita níquelífera que incluye las etapas siguientes:

a) proporcionar una fracción de limonita con un contenido bajo de magnesio y una fracción de saprolita con un contenido elevado de magnesio de un mineral de laterita níquelífera;

b) tratar la fracción de limonita con ácido en una etapa de lixiviación primaria a presión elevada para producir una suspensión de lixiviación primaria;

c) añadir la fracción de saprolita a la suspensión de lixiviación primaria a fin de iniciar la precipitación de hierro como goetita y/o hematita, liberando mientras simultáneamente ácido adicional a partir de la precipitación de hierro para realizar una etapa de lixiviación secundaria a presión atmosférica, produciendo una suspensión de lixiviación secundaria;

en el que toda el agua utilizada para preparar todas las suspensiones de mineral y las soluciones de ácido presenta una composición iónica que contiene niveles suficientemente bajos de iones metálicos alcalinos, sodio, potasio y amonio, a fin de evitar la formación de jarosita.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las fracciones de mineral son preparadas primero como una suspensión antes de ser sometidas al procedimiento de lixiviación.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, que incluye las etapas adicionales siguientes:

a) neutralizar parcialmente la suspensión de lixiviación secundaria a fin de elevar el pH hasta aproximadamente 1,5 a 2,5 para completar sustancialmente la precipitación de hierro como goetita y/o hematita; y

b) elevar el pH de la suspensión de lixiviación secundaria hasta aproximadamente 2,5 a 4,5 para precipitar otras impurezas.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que se utiliza una de una suspensión de carbonato o hidróxido de calcio, o una suspensión de carbonato u óxido de magnesio para elevar el pH de la suspensión de lixiviación secundaria.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el agua utilizada para formar la suspensión utilizada para elevar el pH de la suspensión de lixiviación secundaria contiene niveles bajos de los iones metálicos alcalinos, sodio, potasio y amonio.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dichos niveles bajos de los iones metálicos alcalinos son suficientemente bajos de manera que tenga lugar una precipitación de jarosita únicamente en niveles insignificantes.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fracción de limonita contiene una cantidad igual o superior a 15% en peso de hierro, e igual o superior a 6% en peso de magnesio.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fracción de saprolita contiene una cantidad igual o superior a 25% en peso de hierro, e igual o superior a 6% en peso de magnesio.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el mineral de laterita níquelífera incluye un mineral de zona de transición que se procesa:

a. con la fracción de limonita en la etapa de lixiviación a presión primaria,

b. añadido junto con la fracción de saprolita a la etapa de lixiviación secundaria, o

c. lixiviado por separado a presión atmosférica, en el que la suspensión resultante se combina con la suspensión de lixiviación primaria en la etapa de lixiviación a presión atmosférica secundaria.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fracción de limonita se somete a una lixiviación ácida a presión en un autoclave a temperaturas de 230°C a 270°C, y a una presión de 40 a 50 bar.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fracción de saprolita se somete primero a una etapa de lixiviación a presión atmosférica preliminar mediante la adición de una solución ácida a fin de producir una suspensión de lixiviación preliminar, que a continuación se combina con la suspensión de lixiviación primaria.

ES 2 394 915 T3

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de lixiviación a presión atmosférica secundaria se lleva a cabo dentro del intervalo de aproximadamente 80°C a 105°C.
- 5 13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se añade el ácido sulfúrico adicional durante la etapa de lixiviación a presión atmosférica secundaria a fin de complementar el ácido liberado durante la precipitación de hierro.
- 10 14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la descarga de la lixiviación a presión contiene una acidez libre elevada que se pone en contacto con la suspensión de lixiviación de la fracción de saprolita a presión atmosférica y a una temperatura inferior al punto de ebullición del ácido.
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la temperatura de la descarga de la lixiviación a presión se encuentra en el intervalo de 80°C a 150°C.
- 20 16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la hematita y/o la goetita formadas se utilizan como fuente de material de siembra fresco concentrado para acelerar la precipitación de hematita y/o goetita a presión atmosférica.
17. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido utilizado en la etapa de lixiviación primaria a presión elevada es el ácido sulfúrico concentrado.
18. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la suspensión de lixiviación secundaria contiene níquel y cobalto disueltos, en el que dicha suspensión de lixiviación secundaria es sometida a técnicas de separación líquido/sólido establecidas para recuperar el níquel y el cobalto de la suspensión.

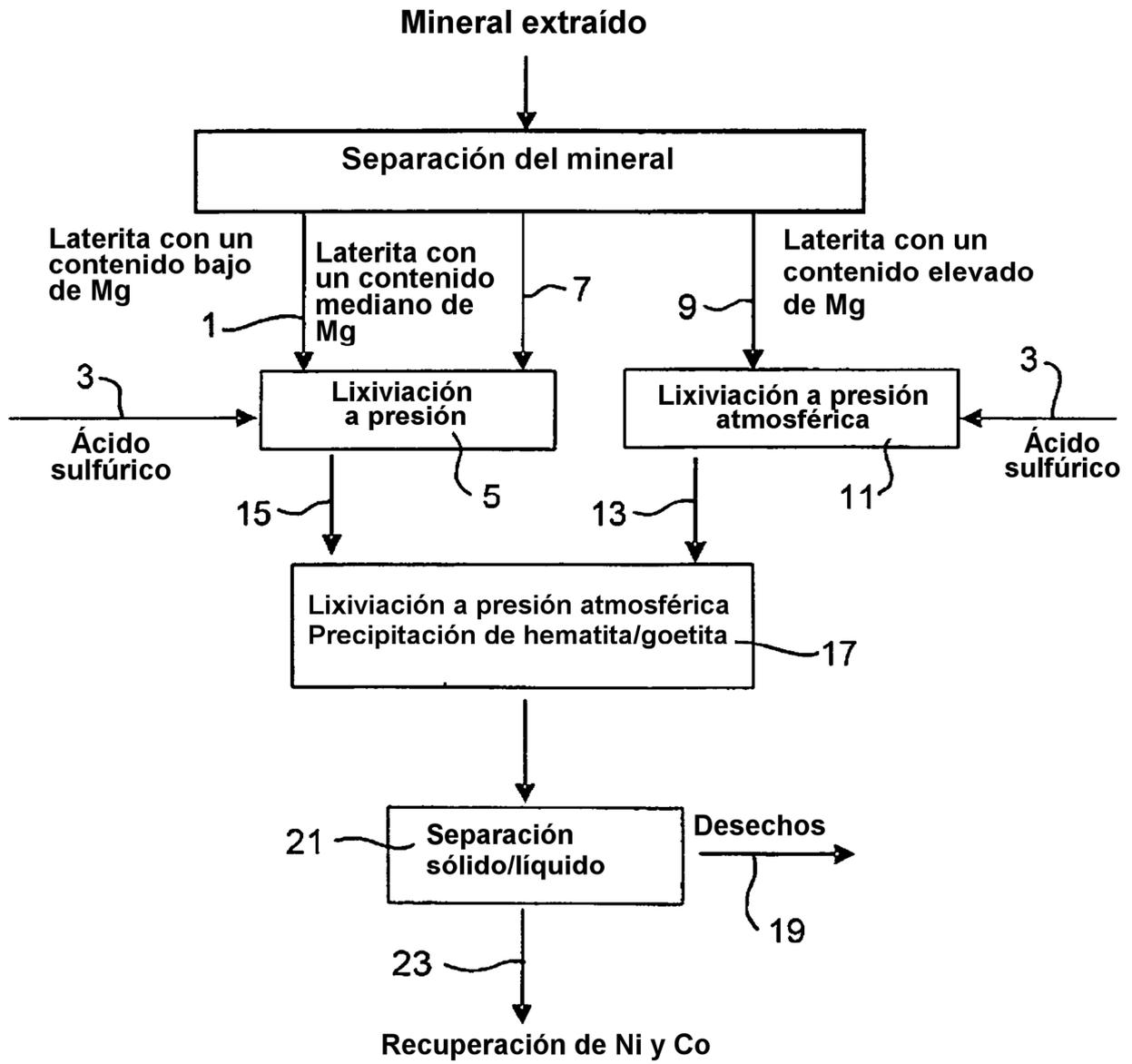


FIG 1

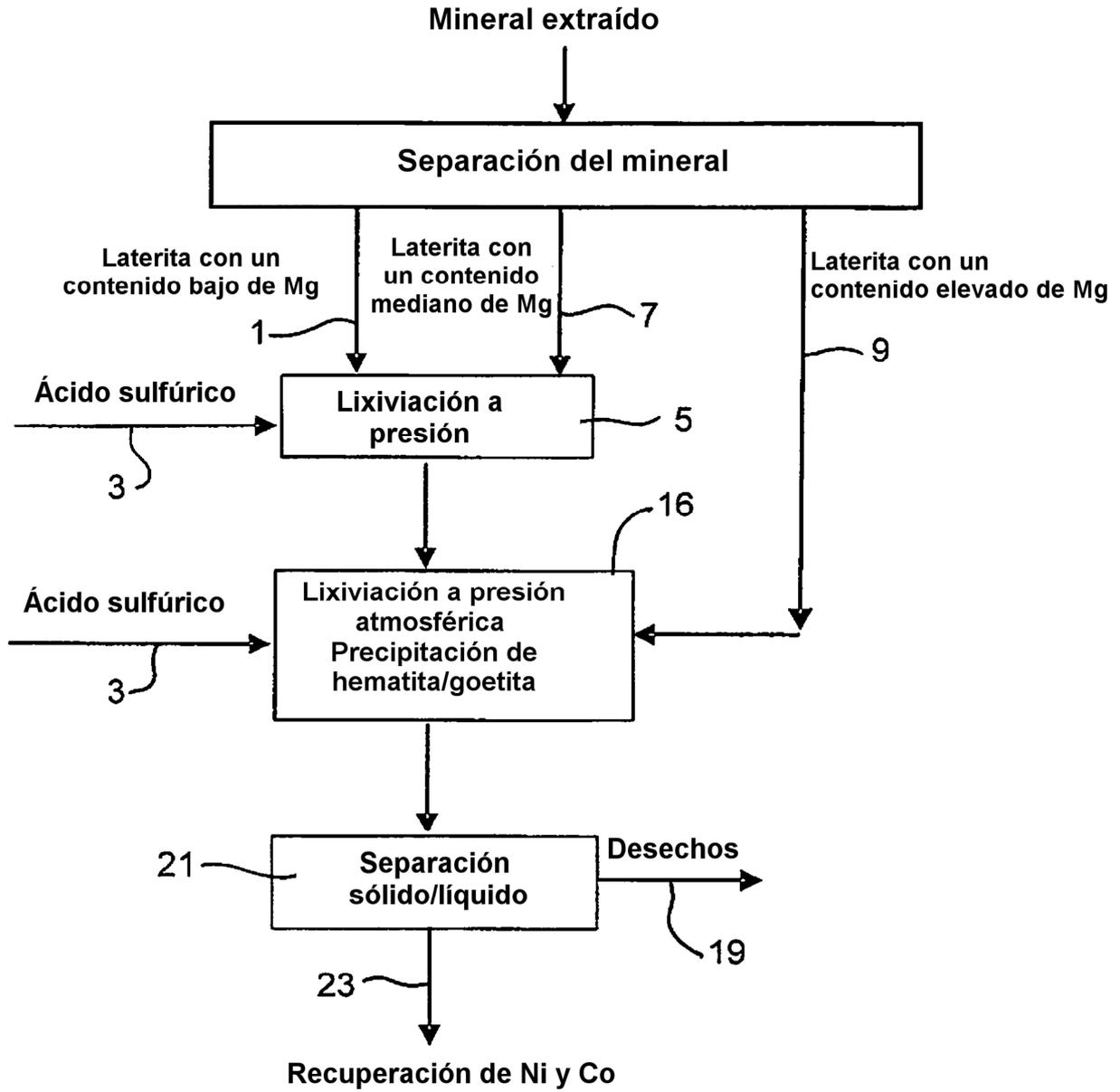


FIG 2

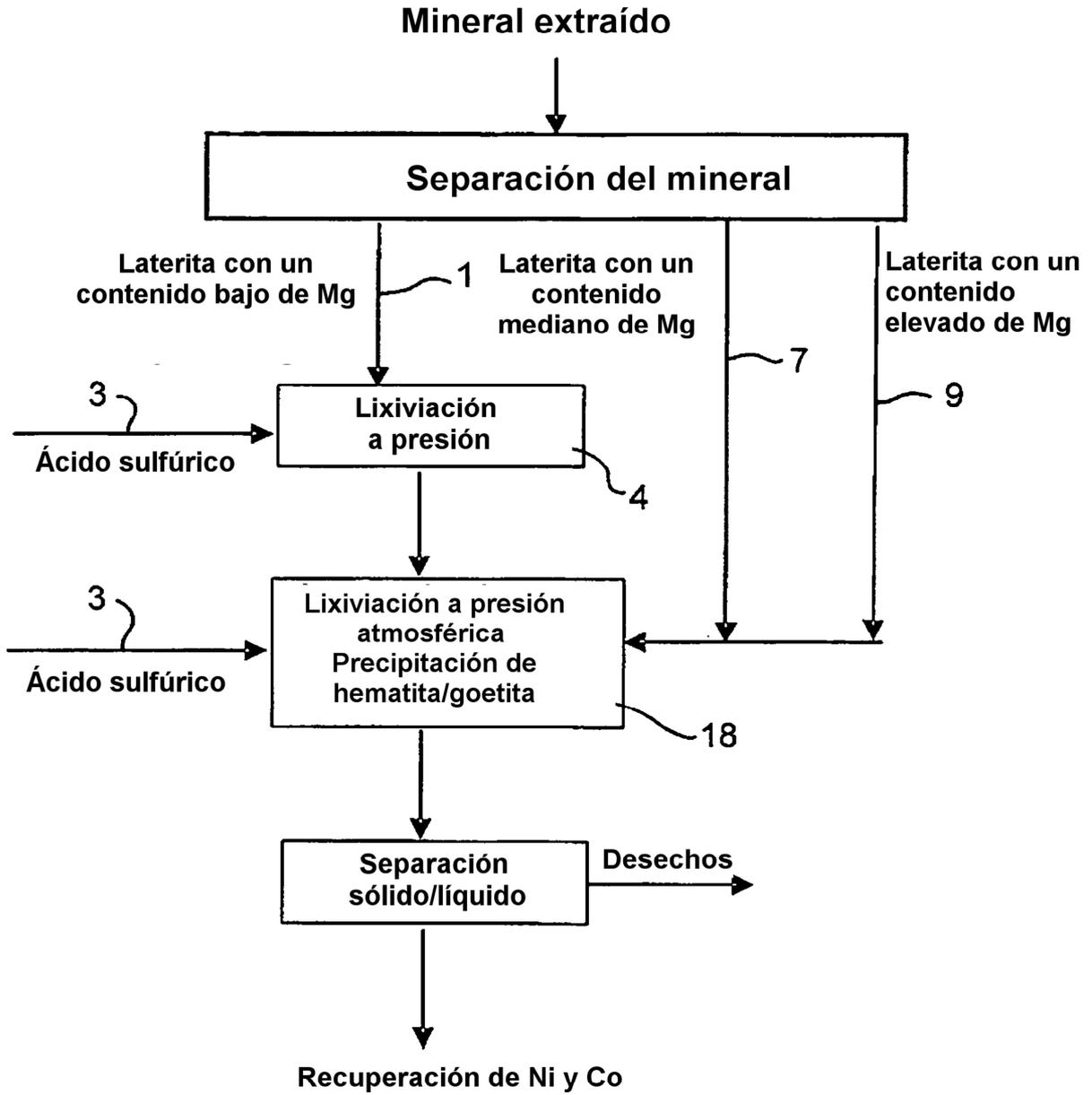


FIG 3

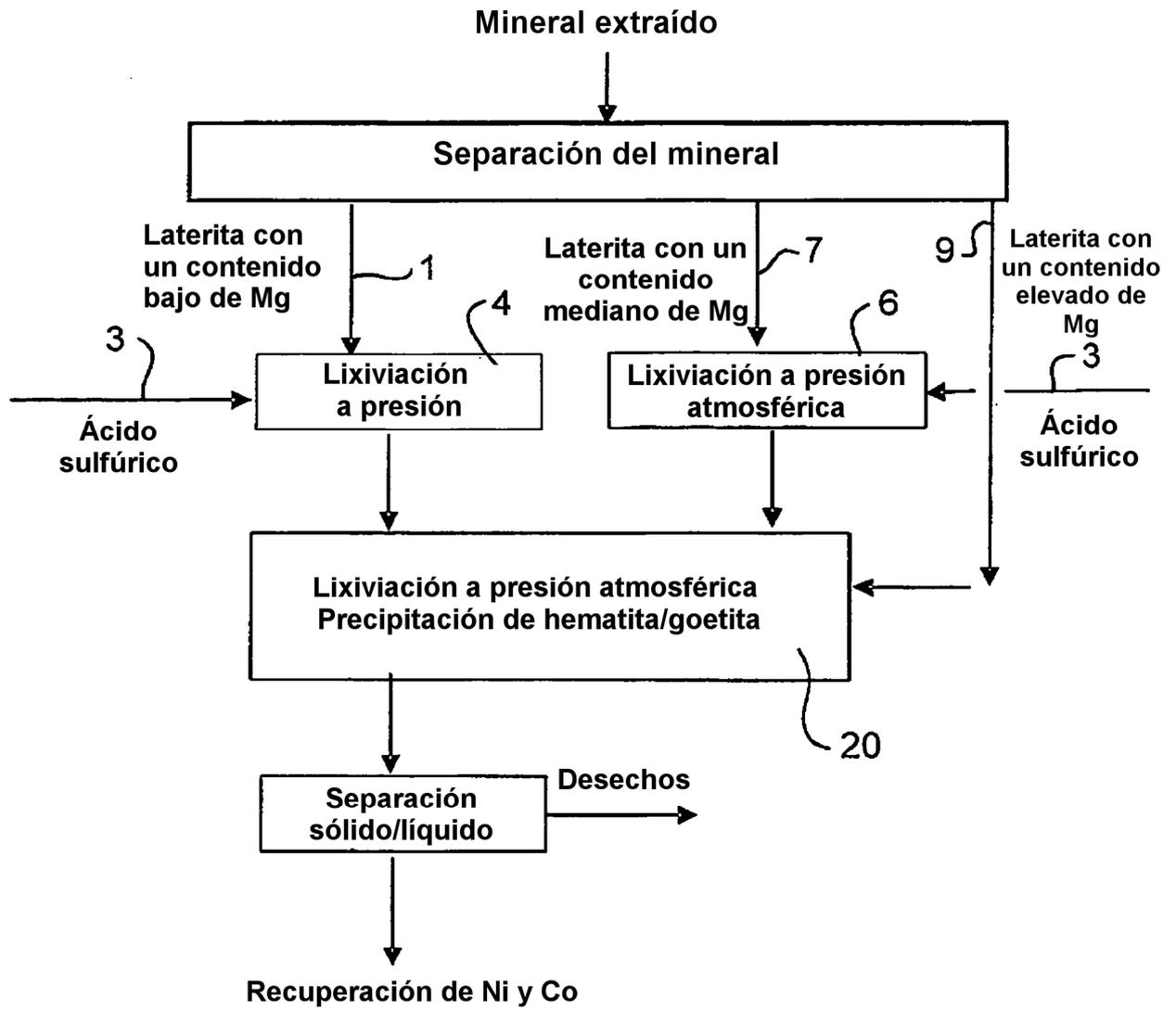


FIG 4

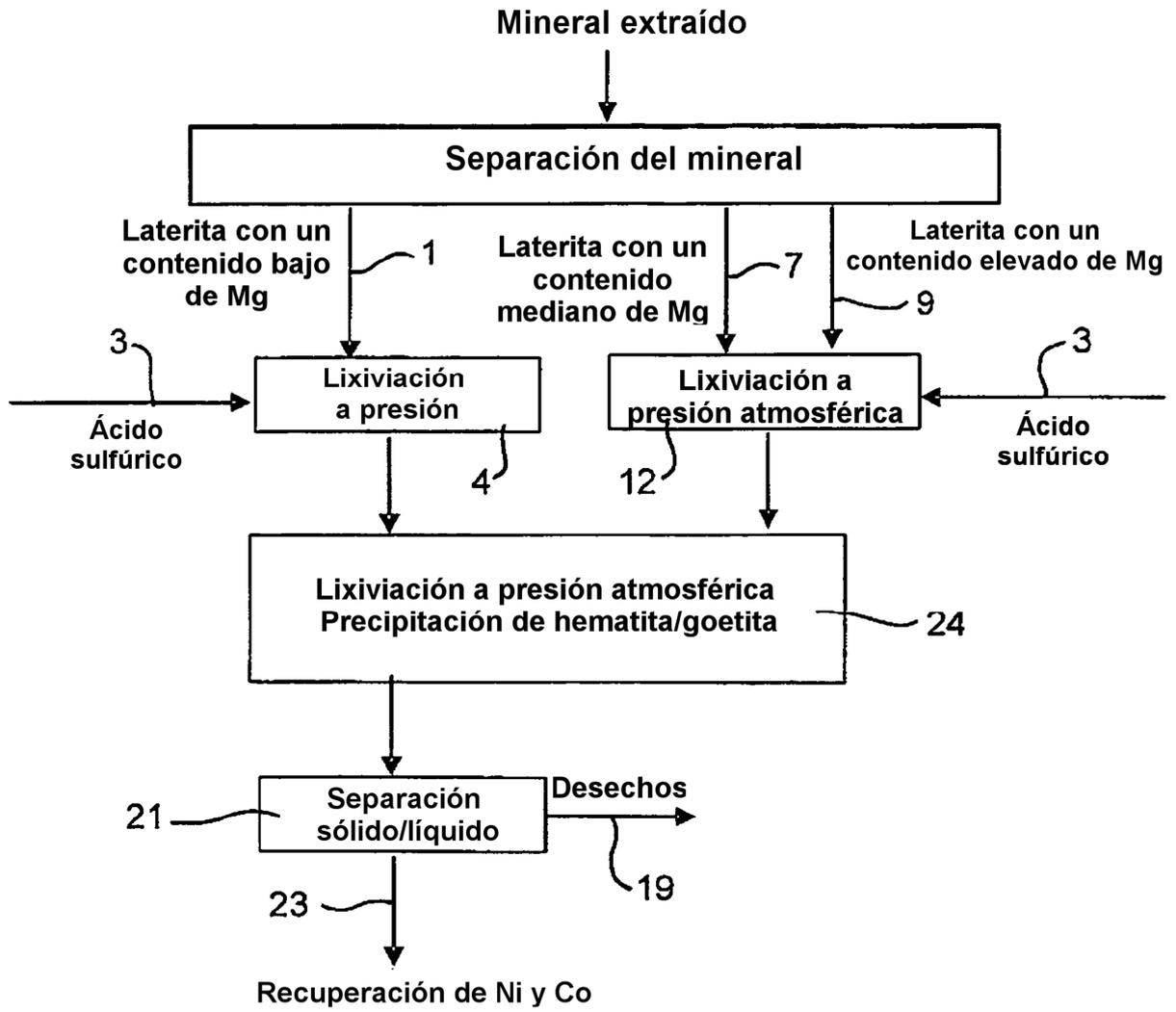


FIG 5