



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 797**

51 Int. Cl.:
C22B 3/14 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04706573 .5**
96 Fecha de presentación : **30.01.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1587964**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2005**

54 Título: **Procedimiento para la extracción de níquel y cobalto a partir de menas lateríticas.**

30 Prioridad: **30.01.2003 AU 2003900387**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

73 Titular/es: **BHP Billiton SSM Technology Pty. Ltd.**
Level 33, Central Park
152-158, St Georges Terrace
Perth, WA 6000, AU

72 Inventor/es: **Francis, Boyd, Ramon;**
Reid, John, Graham y
Barnett, Stephen, Charles, Crompton

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 311 797 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 extracción de níquel y cobalto a partir de menas lateríticas.

5 Campo de la invención

En general, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la extracción de níquel y cobalto a partir de menas lateríticas. En particular, la presente invención proporciona un procedimiento mejorado de extracción de níquel y cobalto a partir del níquel y cobalto contenidos en las menas lateríticas mediante la reducción selectiva por tostación de la mena en un horno rotatorio seguido de la filtración de estos metales con una solución de carbonato de amonio amoniacal aireada.

Antecedentes de la invención

Los depósitos de menas lateríticas de níquel y cobalto contienen generalmente menas de tipo óxido, limonitas, y menas de tipo silicato, saprolitos, en los mismos depósitos. Los saprolitos con un contenido elevado de níquel se suelen tratar con técnicas de fundición eléctricas para producir hierro níquel. Los requisitos de energía necesarios para la limonita con bajo contenido en níquel y para las mezclas de limonita/saprolito hacen que esta vía de procesamiento sea demasiado costosa, y estas menas se tratan normalmente mediante una combinación de procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

El procedimiento de reducción por tostación-lixiviación de carbonato de amonio es conocido y fue descrito originalmente por M. H. Caron en 1924. Las plantas comerciales que utilizan este procedimiento funcionan en Australia, Brasil y Cuba. El procedimiento ha mejorado, pero generalmente implica las etapas de secado de la mena para extraer la humedad libre, la moltura de la mena, someter la mena a la tostación en una atmósfera reductora, el enfriamiento de la mena, y la lixiviación de la mena reducida en una solución de carbonato de amonio amoniacal aireada que disuelve el níquel y el cobalto como complejos amina. Después, el níquel y el cobalto ya se pueden extraer de la solución mediante varios procedimientos que pueden incluir la extracción por solvente, la precipitación con sulfuro, una precipitación de carbonato mezclado mediante la separación por vapor del dióxido de carbono y del amoníaco, o por el intercambio de iones. El procedimiento de Caron modificado tal como lo utiliza QNI en Australia utiliza un procedimiento de extracción por solvente amoniacal (ASX), para separar el níquel y el cobalto para una purificación posterior, y se describe en la patente australiana 605867.

La reducción por tostación de la laterita se realiza normalmente a aproximadamente 750°C en una atmósfera rica en hidrógeno y monóxido de carbono generado mediante la cocción subestequiométrica del combustible, que reduce los compuestos de níquel y cobalto en la mena a níquel y cobalto metálico. Una característica importante de la etapa de reducción es que las condiciones seleccionadas son tales que la reducción es selectiva para el níquel y el cobalto mientras que minimiza la reducción del contenido de óxido de hierro de la mena. La formación excesiva de hierro metálico puede conducir a impactos no deseables en la etapa de lixiviación y en la recuperación final del níquel y el cobalto. La etapa de reducción por tostación selectiva se lleva a cabo en las plantas comerciales de tipo Caron en hornos de múltiples chimeneas tipo Herreschoff. Para conseguir una recuperación aceptable del níquel y del cobalto, además de generar una atmósfera reductora se mezcla un material reductor, normalmente en la forma de un fuel pesado, con la mena triturada antes de la etapa de tostación para proporcionar unas condiciones reductoras adicionales para maximizar la conversión del níquel y del cobalto a la forma metálica. Desafortunadamente, los fuel pesados comercializados contienen niveles elevados de sulfuro, y aunque las bases del procedimiento de Caron y sus modificaciones recientes son conocidas a partir de la patente 605867 y de la bibliografía científica, los efectos de las especies sulfuro en la química de la solución durante las etapas de lixiviación y de extracción por solvente están menos documentadas.

El sulfuro presente como compuestos de sulfuro orgánico en el fuel utilizado tanto para la adición prerreductora como para la cocción en la cámara de combustión depende en gran parte del licor de carbonato de amonio amoniacal durante la filtración de aireación, mientras que el resto se asocia, en forma de sulfuros metálicos, con las menas sólidas vertidas en el vertedero después del lavado por decantación a contracorriente y de la separación por vapor para recuperar el amoníaco. Estos sulfuros que contienen sólidos pueden, con el tiempo, dar como resultado una acidificación del agua del subsuelo, lo cual no es medioambientalmente deseable. Como indicador de la contribución del sulfuro en el fuel en el procedimiento, la mena laterítica de níquel contiene normalmente del 0,1% al 0,2% de sulfuro, pero después de la reducción por tostación que utiliza un aceite pesado tanto para la prerreducción como para la cocción de la cámara de combustión, la mena tostada enfriada puede contener del 0,3% al 0,35% de sulfuro. Generalmente, el 60% de dicho sulfuro contenido se disolverá en el licor de carbonato de amonio amoniacal de la filtración.

En el procedimiento de Caron para la recuperación de níquel a partir de una solución de carbonato de amonio amoniacal, la solución se destila con vapor para extraer el amoníaco y el dióxido de carbono. Las especies sulfurosas presentes se precipitan con el níquel formando una mezcla de sulfato de níquel básico/carbonato de níquel básico. Para recuperar un producto de níquel sin sulfuro, esta mezcla se calcina a temperaturas elevadas para extraer el sulfuro como dióxido de sulfuro en el gas del combustible, que es una etapa medioambientalmente no deseable.

ES 2 311 797 T3

En el procedimiento de Caron modificado tal como se realiza por QNI en su refinería de Yabulu y tal como se describe en la Patente AU605867, en el que la extracción por solvente recupera el níquel a partir del licor de carbonato de amonio amoniacal de filtración como un complejo no iónico, las especies sulfurosas aniónicas permanecen en la solución en gran parte como sulfato de amonio. Esta solución, después del tratamiento para recuperar el amoníaco volátil y el dióxido de carbono para su reutilización en el procedimiento, o bien se vierte en estanques de contención, o bien se trata por osmosis inversa para hacerlo menos perjudicial para el medioambiente. El amoníaco, un material crudo costoso, se pierde en el procedimiento en equivalencia con la concentración de especies sulfurosas aniónicas en la solución.

Existen otros impactos que la presencia de especies sulfurosas en la solución tiene en la recuperación de níquel mediante la extracción por solvente a partir de licores de filtración en el proceso de Caron modificado.

Si los fijadores de la batidora lateral en la extracción del solvente no operan a una eficacia elevada, el arrastre de especies sulfurosas en el reactivo orgánico cargado pueden transferir sulfuro al níquel recuperado durante la separación contaminando, de este modo, el producto de níquel final con sulfuro.

Parte del sulfuro de la etapa de tostación se presenta en la solución de filtración como tiosulfatos. El nivel de tiosulfatos presente en la solución de carbonato de amonio amoniacal afecta al estado de valencia del cobalto en la solución, fomentando la formación de cobalto divalente más que el estado trivalente preferido. En el procedimiento de Caron modificado que utiliza la extracción por solvente en la etapa de separación de níquel/cobalto, esto tiene el efecto de aumentar la necesidad de la utilización de peróxido de hidrógeno, que se añade al níquel y al cobalto que contiene el licor de alimentación en la etapa de extracción por solvente, para convertir la mayor parte del cobalto al estado trivalente. El tiosulfato también aumenta las pérdidas de cobalto al precipitarse en la solución de alimentación preliminar en la etapa de destilación, y, evitando la oxidación completa del cobalto divalente en el licor de alimentación en la etapa de extracción por solvente, reduce la capacidad de la sección de extracción por solvente del procedimiento que permite que el cobalto divalente envenene efectivamente el extractor orgánico que se utiliza para extraer el níquel de la solución de alimentación, necesitando una rehabilitación continua del reactivo orgánico mediante la limpieza de ácidos y la re-oximación, tal como se da a conocer en la patente australiana AU612528.

Aunque la adición de sulfuro a la mena saprolítica puede ser una ventaja para la etapa de reducción por tostación (aunque no necesariamente para la tostación de la limonita), su presencia en el agente reductor de combustible pesado no es necesariamente beneficiosa ya que impide un control óptimo del sulfuro en la proporción de la mena.

Otra limitación de las plantas comerciales de tipo Caron es que los hornos con múltiples chimeneas no consiguen unas eficiencias en la conversión del níquel y el cobalto que se pueden obtener en un laboratorio debido al gas pobre-contacto con sólidos, desviación interna de sólidos y reducción de gas, y un control escaso de la temperatura. Esta última puede significar una reducción menor ya que una temperatura de tostación baja, o un sobrecalentamiento de la mena que conduce a una pérdida irreversible de níquel debido a la formación de una fase de olivina, un compuesto de silicón magnesio de níquel ((Ni,Mg)₂SiO₄). Se necesitan muchas calderas con múltiples chimeneas para facilitar cada producción de níquel y cobalto. Generalmente, una caldera con múltiples chimeneas puede procesar 25-30 toneladas por hora de mena laterítica, necesitando de 12 a 24 unidades para una capacidad anual de níquel de 30.000 toneladas, convirtiendo esta parte del procedimiento altamente intensa en capital. También acarrear costes elevados de mantenimiento y funcionamiento debido al elevado consumo energético que resulta de la pobre eficacia térmica y la pre mezcla del agente reductor de combustible pesado con la mena.

Una mejora importante en la reducción por tostación del carbonato de amonio amoniacal de la lixiviación sería una etapa de tostación que se podría realizar con menos piezas de equipamiento, preferentemente una unidad de tostación, para reducir el coste económico, y que podría alcanzar niveles de recuperación de níquel y cobalto próximos a los obtenidos en el laboratorio, al mismo tiempo que minimiza la adición directa del reductor y consecuentemente del sulfuro, y dando como resultado una reducción significativa del consumo de energía. Por consiguiente, sería deseable proporcionar un procedimiento mejorado de este tipo.

De hecho, se ha informado sobre varios intentos para producir unos procedimientos mejorados dirigidos a superar una o más de las deficiencias mencionadas anteriormente.

Por ejemplo, Mohanty *et. al.*, realizaron unos ensayos en un laboratorio en un lecho fluido en una limonita de la India y dieron a conocer unas recuperaciones del níquel y cobalto del 90% y el 70% respectivamente. Los informes de los estudios internos realizados por el solicitante describen las pruebas de la tostación en un lecho fluido que consiguieron la recuperación de níquel y cobalto satisfactoriamente pero que producen unas acreciones de mena que impiden un desarrollo posterior.

Los hornos rotatorios se utilizan para la reducción parcial no selectiva de menas de tipo saprolítico en la producción de hierro níquel en los que el objetivo es reducir los contenidos de la mena tanto de hierro como de níquel antes de una etapa final de fundición eléctrica para producir los metales. En este procedimiento la mena de alimentación no es del suelo, y la reducción completa no es el objetivo. Normalmente, con la mena de alimentación se añade carbón o coque de carbón como un agente reductor a una proporción de cinco partes de agente reductor por noventa y cinco partes de mena.

ES 2 311 797 T3

El documento GR 1348031 da a conocer la reducción selectiva de una mena laterítica de la India seguido de la filtración del níquel y el cobalto en una solución de carbonato de amonio amoniacal basada en pruebas de laboratorio. Reivindica que la reducción se puede realizar tanto en un horno vertical (lecho fluido o chimeneas múltiples) como en un horno rotatorio horizontal mediante el calentamiento directo o indirecto, pero utiliza unas proporciones elevadas de adición de un reductor a 3 hasta 6 partes de fuel por 100 partes de mena calcinada seca, con el ejemplo mencionado a 4,5 partes de fuel. A estas tasas de adición los costes económicos del procedimiento son insatisfactorios.

La patente US nº 5.174.812 da a conocer un procedimiento para la separación y la recuperación de níquel a partir de un licor de carbonato de amonio amoniacal que contiene iones de níquel II e iones de cobalto III mediante la extracción por líquido-líquido en las que las soluciones de carbonato de amonio amoniacal son las únicas fases acuosas implicadas en el procedimiento.

Una característica natural del ensayo de la tostación laterítica es que el tamaño del ensayo en el laboratorio proporciona unas recuperaciones de metal mejor indicadas que las que se consiguen con un equipamiento piloto o una planta operativa de tamaño medio. Esto se trata en la patente US nº 3.656.934 que describe la reducción selectiva de mena de limonita que contiene entre un 38 y un 46% de hierro y aproximadamente un 1,5% de níquel en un horno rotatorio de 50 pies de longitud y 3 pies de diámetro en una preparación para la filtración de amoníaco subsiguiente que alcanza unas extracciones de níquel superiores al 80%. La patente US reivindica una modificación del complejo para añadir gas reductor en varias posiciones a lo largo del horno, y plantea que se puede añadir hasta un 5% de carbón y un 1% de un sulfuro como piritas a la mena de alimentación.

La ausencia de sulfuro en los circuitos de tipo Caron y en particular en el circuito de Caron modificado que incluye una etapa de extracción por solvente, tendría unos efectos beneficiosos económica y medioambientalmente muy significativos y cualquier procedimiento sin sulfuro que diera como resultado unas recuperaciones de metales similares o mejoradas que las obtenidas en la actualidad significaría un beneficio importante.

La exposición anterior de los documentos, los artículos y similares se incluye en la presente memoria únicamente con el fin de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni representa que ninguno de estos temas forme parte de la base de la técnica anterior o que fuera de conocimiento general en el campo relevante de la presente invención tal como existía en Australia antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de la presente solicitud.

La presente invención tiene como objetivo superar o por lo menos reducir una o más de las dificultades asociadas con la técnica anterior.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de níquel y cobalto a partir de menas lateríticas que contienen níquel y cobalto, y dicho procedimiento se compone de:

- a) la tostación de una mena de alimentación en una atmósfera reductora en un horno rotatorio para reducir selectivamente el níquel y el cobalto en el que, o bien, no se añade, o se añade menos del 2,5% p/p de un agente reductor a la mena de alimentación antes de la tostación;
- b) la lixiviación de la mena reducida con una solución de carbonato de amonio amoniacal aireada para extraer el níquel y el cobalto en una solución de lixiviación; y
- c) la separación de la solución de lixiviación de los desechos de la mena y la recuperación del níquel y el cobalto mediante un procedimiento seleccionado entre la extracción por solvente amoniacal, técnicas de precipitación o intercambio de iones.

Los solicitantes han descubierto de manera inesperada que se puede conseguir una extracción eficaz de níquel y cobalto utilizando un horno rotatorio para la reducción por tostación de la mena de alimentación molida antes de la filtración de carbonato de amonio amoniacal. Más beneficiosamente, los solicitantes han descubierto que cuando se utiliza un horno rotatorio, no es necesario añadir un agente reductor a la mena de alimentación o como mucho, sólo se necesita añadir hasta un 2,5% p/p de combustible pesado como agente reductor. Preferentemente, se añade menos del 1% p/p de un agente reductor, pero más preferentemente no se añade ningún agente reductor.

Una ventaja de la utilización de un horno rotatorio con poco o ningún agente reductor añadido es que los agentes reductores que se añaden, tales como un combustible pesado, contienen niveles elevados de sulfuro que normalmente se disuelve en el licor de filtración de carbonato de amonio amoniacal durante la etapa de filtración como tiosulfato o sulfato. Esto da como resultado un incremento de las pérdidas de amoníaco.

Además, en una forma de realización del procedimiento preferida en la que el níquel y el cobalto se recupera a continuación mediante la extracción por solvente, el cobalto debe estar presente en el estado trivalente para conseguir una separación adecuada del níquel y el cobalto. La presencia del tiosulfato generado a partir del sulfuro presente en los combustibles pesados utilizados como agentes reductores fomenta la formación de cobalto en estado divalente más que en estado trivalente. El peróxido de hidrógeno se añade a la solución de filtración para convertir el cobalto divalente en cobalto trivalente para un procedimiento que implica una etapa de extracción por solvente. La minimización del

ES 2 311 797 T3

sulfuro disuelto en el licor de filtración mediante la eliminación o la reducción del sulfuro que contiene el uso de un agente reductor en la reducción por tostación reduce la necesidad de utilizar un exceso de peróxido de hidrógeno para conseguir la conversión del cobalto al estado trivalente.

5 Por consiguiente, en una forma de realización preferida de la invención, el níquel y el cobalto se extraen de la solución de filtración amoniacal mediante la extracción por solvente. El reactivo preferido para la extracción por solvente es 2-hidroxi-5-t-nonil acetofenonoxima disuelta en un vehículo tipo queroseno. Los reactivos alternativos pueden incluir otros reactivos oxima o tipo dicetona sustituida en beta. Los niveles de sulfuro reducido en el procedimiento de la presente invención dan como resultado unas pérdidas de cobalto más bajas, la utilización de peróxido de hidrógeno
10 reducido, y un aumento de la capacidad de la etapa de extracción por solvente del procedimiento.

También se puede conseguir una reducción significativa del coste en un horno rotatorio, que puede reemplazar 12 o más calderas con múltiples chimeneas y requiere menos inversiones de capital, y los agentes reductores mismos son caros y una porción mayor de los costes de producción.

15 En el procedimiento de la invención, la mena laterítica seco y del suelo, que puede ser de limonita, saprolítico, o una mezcla de los dos, se introduce en un horno rotatorio del tipo conocido en la técnica que se enciende subestequiométricamente en el extremo de descarga de la mena para producir una atmósfera reductora en el horno. La atmósfera reductora en el horno rotatorio se mantiene controlando los niveles de hidrógeno y monóxido de carbono en la atmósfera del horno. Se ha descubierto que esto es suficiente para conseguir una reducción selectiva del níquel y el cobalto
20 haciendo que la mena reducida sea adecuada para la lixiviación con una solución de carbonato de amonio amoniacal aireada. Como alternativa, se puede añadir una cantidad tan baja como hasta el 2,5% p/p de un agente reductor como un combustible pesado a la mena triturada antes de la tostación, ya que puede que sea deseable maximizar la reducción del níquel y el cobalto presentes.

25 La temperatura en la zona de reducción del horno puede variar normalmente entre 600°C y 850°C, pero se situaría preferentemente entre 700°C y 810°C. El horno se puede encender mediante cualquier tipo de fuel o gas, preferentemente un fuel o un gas con un contenido bajo en sulfuro, más preferentemente un gas, y la combustión del aire controlada para conseguir los niveles de reducción de hidrógeno y monóxido de carbono necesarios en la atmósfera del horno.

30 El tiempo de permanencia total de la mena en el horno rotatorio puede variar entre 65 y 260 minutos mediante el ajuste de la velocidad del horno, y el tiempo de permanencia de la mena en la zona de reducción del horno, en la que la temperatura es superior a 600°C, puede variar entre 13 minutos y 52 minutos.

35 La mena reducida que se descarga del horno se dispone directamente en una filtración convencional de carbonato de amonio/amoniacal para recuperar los valores de níquel y cobalto. En el procedimiento de la invención, normalmente la mena reducida se enfría indirectamente hasta entre 150°C y 300°C en una atmósfera no oxidante y se mezcla con una solución de carbonato de amonio amoniacal que contiene entre 70 gramos por litro y 150 gramos por litro de amoníaco
40 y entre 50 gramos por litro y 100 gramos por litro de dióxido de carbono. La pasta, formada por la mezcla de la mena reducida con la solución de carbonato de amonio amoniacal, se agita y se gasea para conseguir la disolución del níquel y el cobalto en complejos de aminas. La pasta también se puede enfriar mediante refrigeración o una combinación de refrigeración y de enfriamiento convencional de la pasta. La filtración normalmente se lleva a cabo a unas temperaturas de entre 35°C y 60°C y a presión atmosférica. La solución enriquecida que contiene los valores de níquel y cobalto
45 se separa de los desechos de la mena y se puede tratar mediante varios procedimientos conocidos para recuperar el níquel y el cobalto, tales como extracción por solvente, técnicas de precipitación, o intercambio de iones, pero preferentemente mediante extracción por solvente.

50 Ejemplos

A título de ejemplo, tres muestras de mena laterítica, una limonita, un saprolito y una mezcla de limonita/saprolito a una proporción de peso de 7:3 se secaron, se trituraron con precisión y se sometieron a una reducción selectiva por
55 tostación en un horno rotatorio de 10 metros de longitud y 0,4 metros de diámetro. El horno funcionó continuamente a un rendimiento de 45 Kg de mena por hora, y la atmósfera reductora se proporcionó mediante un encendido subestequiométrico del gas que se introduce en una cámara de combustión en el extremo del vertido del horno. Las temperaturas del horno variaron entre 700°C y 780°C. Las pruebas se realizaron sin y con la adición de combustible pesado como agente reductor a la mena de alimentación. La velocidad de rotación del horno se ajustó para variar el tiempo de permanencia de la mena. La mena tostada que salió del horno se enfrió indirectamente a menos de 100°C
60 bajo gas inerte y se filtró en una solución de carbonato de amonio amoniacal gaseosa que contenía 100 g/l de NH₃ y 80 g/l de CO₂.

El análisis de la mena seca inicial de las muestras se indica en la tabla 1.

65

ES 2 311 797 T3

TABLA 1

Concentración de Fe, Ni, Co en menas

Muestra	% de Fe	% de Ni	% de Co
Saprolito	14,19	1,73	0,06
Mezcla	33,92	1,69	0,13
Limonita	43,20	1,57	0,22

Ejemplo 1

Con la adición de combustible pesado como agente reductor

En la tabla 2 se resumen las recuperaciones máximas y medias obtenidas por cada mena en las series completas de pruebas y se comparan con las que se podrían obtener en una caldera Hereschoff de chimeneas múltiples a un buen rendimiento. Tal como se puede observar, las recuperaciones representan una mejora significativa en comparación con las recuperaciones normales en una caldera de chimeneas múltiples, y están más próximas a las obtenidas en las pruebas de laboratorio.

TABLA 2

Recuperación de Ni y Co

	% de Recuperación en Horno rotatorio		% de Recuperación en Caldera de Chimeneas Múltiples a un buen rendimiento	
	Níquel	Cobalto	Níquel	Cobalto
Limonita Max.	96,4	95,6		
Media	94,3	91,7	84,5	76,0
Saprolito Max.	97,6	89,1		
Media	82,9	83,6	75,0	70,0
Mezcla Max.	95,2	96,0		
Media	92,4	92,6	84,0	75,0

La mayoría de los resultados que contribuyeron a las medias de la Tabla 2 se obtuvieron utilizando la adición de un combustible pesado reductor al 2,5% en peso a la mena de alimentación, que es equivalente a la proporción típica de agente reductor que se utiliza en calderas comerciales de múltiples chimeneas, pero es significativamente más baja que la que se muestra en la técnica anterior para los hornos rotatorios.

Ejemplo 2

Sin la adición de combustible pesado como agente reductor

De una mayor importancia fue, sin embargo, la reducción por tostación de la limonita sin la adición de combustible pesado como agente reductor a la mena. Las recuperaciones de níquel y cobalto fueron excelentes, tal como se pone de manifiesto en la Tabla 3, y no se indican pérdidas apreciables de recuperación en comparación con la utilización de un agente reductor al 2,5%. Los resultados simulados de la filtración en carbonato de amonio amoniacal se incluyen

ES 2 311 797 T3

para demostrar el efecto combinado de la reducción selectiva por tostación en un horno rotatorio, sin la adición de combustible pesado, combinada con la filtración aeróbica, y la filtración anaeróbica que tiene lugar durante el lavado a contra corriente de los desechos en un procedimiento normal.

5

TABLA 3

Reducción de Ni y Co obtenidos sin agente reductor añadido

10

15

20

25

	% de recuperación en la tostación en un horno rotatorio		% de recuperación de la combinación de reducción por tostación en un horno rotatorio y filtración con carbonato de amonio amoniacal	
	Níquel	Cobalto	Níquel	Cobalto
Limonita Max.	93	93,2	93,2	69,1
Media	92	85	92,7	66,5

30 Ejemplo 3

Reducción de una mezcla de limonita/saprofito bajo condiciones diversas

35

Una segunda mezcla de limonita/saprofito con una proporción de peso de 7:3 se sometió a unas series de reducciones selectivas por tostación en el horno rotatorio utilizados en los Ejemplos 1 y 2. La temperatura de tostación y la velocidad de rotación del horno fueron variadas.

40

El análisis de la mezcla de la mena probada dio como resultado 1,86% de Ni, 0,17% de Co, 35,5% de Fe y 0,13% de C. Las eficacias de la reducción de níquel de hasta un 90,8% y las eficacias de recuperación de cobalto de hasta un 89,4% se consiguieron sin la utilización de combustible pesado como agente reductor tal como se muestra en las unidades 2 a 7 de la Tabla 4 y que fueron comparables a las eficacias conseguidas en las que se añadió un agente reductor al 2,5% (unidad 1).

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 311 797 T3

TABLA 4

Periodo de prueba	Unidad	1	2	3	4	5	6	7
Duración del periodo	Horas	13	22	14	10	10	7	43,5
Temperatura de reducción	°C	809	801	761	848	803	802	802
Carbono fijado	%	1,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,6
Salida de hidrógeno en el horno	% de volumen seco	15,3	15,1	14,1	15,3	14,8	14,7	15,6
Salida de monóxido de carbono en el horno	% de volumen seco	7,1	7,4	7,0	9,0	8,5	8,3	8,1
Tiempo de retención en el horno	Minutos	260	260	260	260	65,5	130	260
Tiempo de retención en la zona caliente de reducción	Minutos	51	51	51	51	13	26	51
Tasa de alimentación del combustible	% de pt de mena	2,5	0	0	0	0	0	0
Eficacia de recuperación de níquel	%	92,0	88,7	88,7	87,7	89,2	88,6	90,8
Eficacia de recuperación de cobalto	%	92,4	81,2	89,0	86,9	89,3	85,4	89,4

Ejemplo 4

Una mena de limonita beneficiado que presenta una composición de 1,96% de níquel, 0,1% de cobalto y 20,8% rehierro se secó, se trituro con precisión y se sometió a una reducción selectiva por tostación en el horno rotatorio descrito para los Ejemplos anteriores. Se realizaron unas pruebas con (unidad 1 de la Tabla 5) y sin (unidades 2 y 3) un agente reductor y con distintos tiempos de retención en el horno. La mena tostada que salió del horno se enfrió indirectamente a menos de 100°C bajo gas inerte y se filtró en una solución de carbonato de amonio amoniacal gaseosa que contenía 100 g/l de NH₃ y 80 g/l de CO₂.

Las pruebas demostraron que incluso sin agente reductor, y con un periodo de retención relativamente corto en la zona de reducción, la extracción de níquel y cobalto fue significativamente mejor que la conseguida en calderas de chimeneas múltiples.

ES 2 311 797 T3

TABLA 5

Periodo de prueba	Unidad	1	2	3
Duración	Horas	17	20	20
Temperatura de reducción	°C	803	799	805
Carbono fijado	%	1,6	0,5	0,9
Salida de hidrógeno en el horno	% de volumen a nivel seco	16,4	17,9	16,2
Salida de monóxido de carbono en el horno	% de volumen a nivel seco	7,2	8,1	7,5
Tiempo de retención en el horno	Minutos	260	260	65
Tiempo de retención en la zona caliente de reducción	Minutos	51	51	13
Tasa de alimentación del combustible	% de peso de la mena	2,5	0	0
Eficacia de recuperación de níquel	%	92,0	88,1	89,5
Eficacia de recuperación de cobalto	%	75,4	67,3	75,9

Los ejemplos dos a cuatro anteriores demuestran que la combinación de una reducción por tostación en un horno rotatorio sin agente reductor, seguida de una filtración de carbonato de amonio amoniacal para la extracción del níquel y el cobalto a partir de menas lateríticas tal como se describe en la presente invención, pueden producir recuperaciones iguales o mejores que en calderas de chimeneas múltiples en su mejor rendimiento. La presente invención consigue unas mejoras en el procedimiento que permitirán que un horno tostador rotatorio reemplace a varias unidades de chimeneas múltiples, y que mejore la recuperación de níquel y cobalto. La reducción o eliminación del sulfuro que contiene el combustible pesado reductor utilizado normalmente, mejorará significativamente las eficacias energéticas, y conseguirá mayores beneficios en la reducción por tostación, en la recuperación de níquel y cobalto en la filtración de carbonato de amonio amoniacal, particularmente cuando el procedimiento de la extracción por solvente se utiliza para extraer el níquel y el cobalto de la solución de filtración.

La descripción anterior se proporciona a título ilustrativo de las formas de realización preferidas de la presente invención. Los expertos en la materia apreciarán, que se pueden introducir muchas variaciones o alteraciones sin apartarse por ello del alcance de la presente invención.

ES 2 311 797 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la recuperación de níquel y cobalto a partir de menas lateríticas que contienen níquel y cobalto, comprendiendo dicho procedimiento:
- 10 a) la tostación de la mena de alimentación en una atmósfera reductora en un horno rotatorio para reducir selectivamente el níquel y el cobalto, en el que no se añade, o se añade menos de 2,5% p/p de agente reductor a la mena de alimentación antes de la tostación;
 - 15 b) la lixiviación de la mena reducida con una solución de carbonato de amonio amoniacal aireada para extraer el níquel y el cobalto en una solución de lixiviación; y
 - c) la separación de la solución de lixiviación de los desechos de la mena y recuperación del níquel y el cobalto mediante un procedimiento seleccionado de entre extracción por solvente amoniacal, técnicas de precipitación o intercambio de iones.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se añade menos de 1% p/p de agente reductor.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que no se añade ningún agente reductor.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que si se añade un agente reductor, el agente reductor es combustible pesado.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el níquel y el cobalto se recuperan de la solución de lixiviación mediante la extracción por solvente amoniacal.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el reactivo para la extracción por solvente se selecciona de entre un reactivo oxima o un reactivo dicetona sustituida en beta.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, en el que el reactivo es la 2-hidroxi-5-t-nonil acetofenonoxima disuelta en un portador de tipo queroseno.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la atmósfera reductora se crea en el horno mediante el encendido del horno de manera subestequiométrica en el extremo de descarga de la mena con cualquier tipo de fuel o gas, y manteniendo la atmósfera reductora mediante el control de los niveles de hidrógeno y monóxido de carbono en la atmósfera del horno.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el fuel o el gas es un fuel o gas de contenido bajo en sulfuro.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el agente reductor, si está presente, se añade a la mena triturada antes de la tostación.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura en la zona de reducción del horno es de entre 600°C y 850°C.
- 45 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la temperatura en la zona de reducción del horno es de entre 700°C y 810°C.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tiempo de permanencia de la mena en la zona de reducción del horno rotatorio es de entre 13 minutos y 51 minutos.
- 50 14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mena reducida se enfría indirectamente a entre 150°C y 300°C en una atmósfera no oxidante antes de su mezcla con la solución de carbonato de amonio amoniacal.
- 55 15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de carbonato de amonio amoniacal contiene entre 70 g/l y 150 g/l de amoníaco y entre 50 g/l y 100 g/l de dióxido de carbono.
16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se forma una pasta mediante la mezcla de la mena reducida con la solución de carbonato de amonio amoniacal, siendo dicha pasta agitada y aireada para conseguir la disolución de níquel y cobalto como complejos aminos en la solución de lixiviación.
- 60 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la pasta se enfría y tiene lugar la lixiviación a una temperatura de entre 35°C y 60°C a presión atmosférica.
- 65 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que la pasta se enfría mediante refrigeración, o mediante una combinación de refrigeración y enfriamiento de la pasta convencional.