



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 867**

51 Int. Cl.:
C22B 3/00 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04732896 .8**
86 Fecha de presentación : **14.05.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1627087**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.02.2006**

54 Título: **Proceso de recuperación de metales de valor a partir de materiales que contienen óxidos de metal de base.**

30 Prioridad: **16.05.2003 US 470871 P**
22.08.2003 US 496921 P
22.08.2003 US 496922 P

73 Titular/es: **Jaguar Nickel Inc.**
120 Adelaide Street West, Suite 2015
Toronto, Ontario M5H 1T1, CA

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

72 Inventor/es: **Harris, G. Bryn;**
Lakshmanan, Vaikuntam, I. y
Sridhar, Ramamritham

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

74 Agente: **Esteban Pérez-Serrano, María Isabel**

ES 2 295 867 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

Proceso de recuperación de metales de valor a partir de materiales que contienen óxidos de metal de base.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la lixiviación de metales de valor a partir de materiales oxídicos y en particular a partir de un mineral laterítico de níquel. Por consiguiente, el proceso puede utilizarse para recuperar níquel, y cobalto (en caso de encontrarse presentes) a partir de los minerales limonita y saprolita. El proceso de lixiviación también puede ejecutarse para inhibir la lixiviación del magnesio o, de manera alternativa, para lixiviar una cantidad seleccionada de magnesio.

Antecedentes la invención

15 Ha habido un gran interés en el procesado de minerales lateríticos de níquel en los últimos años, con los proyectos de Australia del Este, los de Minara Resources (anteriormente Anaconda Nickel) en Murrin Murrin, Preston Resources en Bulong, la planta Cawse (propiedad ahora de OMG), y el proyecto BHPBilliton's Ravensthorpe Project, conjuntamente con el proyecto Inco's Goro Project en Nueva Caledonia, como principales ejemplos.

20 Todos los procesos puramente hidrometalúrgicos desarrollados hasta la fecha para el procesado comercial de minerales lateríticos de níquel han empleado un medio de sulfato, siguiendo el proceso original desarrollado y ejecutado por Moa Bay en Cuba desde 1959, tal como describen Chalkley y Toirac (Chalkley, M.E. and Toirac, I.L., "The acid leach process for nickel and cobalt laterite. Part 1: Review of operations at Moa" in Nickel Cobalt 97, Volumen 1, Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt, I. Mihaylov and W.C. Cooper, Editors, Proceedings of the 27th Annual Hydrometallurgy Meeting of CIM, CIM, Montreal, Agosto 1997, p 341). Estos procesos han tratado de optimizar un proceso de lixiviación por presión de diversas maneras, tal como describen Ness y Hayward (V.H. Ness and N.L. Hayward, Nickel Laterite Processing: Second Generation Design Problems, Preimpresión de SME 01-65, Encuentro Anual de SME, Denver, CO, Febrero 26-28, 2001). Sin embargo, el ácido sulfúrico es monoprótico a las temperaturas empleadas (entre 240°C y 280°C), y por tanto debe añadirse dos veces la cantidad anticipada de ácido para efectuar la lixiviación. Cuando la presión en el sistema se reduce hasta la presión atmosférica para un procesamiento adicional, el ácido vuelve a la forma biprótica y de esta manera debe neutralizarse una cantidad considerable de ácido libre. Se han investigado diversos esquemas para superar esta dificultad, incluyendo el procedimiento propuesto por BHP Minerals International en la patente estadounidense US nº 6.261.527, emitida el 17 de Julio de 2001, en el que se utiliza una proporción del mineral saprolita para neutralizar el ácido en exceso. Este procedimiento está siendo seguido por BHPBilliton en Ravensthorpe.

Las ventajas generalmente promovidas para utilizar una lixiviación con ácido por presión en el sistema de sulfato son materiales comunes de construcción, y el control efectivo y eficiente del hierro. Sin embargo, el sistema es ineficiente en el tratamiento de una alimentación que tiene unos valores de magnesio significativos, lo que es una característica de los minerales lateríticos saprolíticos de níquel. Se obtiene una solución de sulfato de magnesio, que puede cristalizarse y a continuación tostarse con el fin de recuperar el ácido sulfúrico. Sin embargo, este es un proceso costoso, que requiere tanto una máquina de tostación como una planta de ácido sulfúrico para convertir el gas de dióxido de azufre generado en la etapa de tostación de nuevo en ácido sulfúrico. Los procesos de sulfato se analizan extensamente en la solicitud de patente internacional PCT, WO 02/08477 de Lalancette.

Se han propuesto diagramas de flujo de cloruro para el tratamiento de minerales lateríticos de níquel, tal como describen por ejemplo Gibson y Rice (Gibson, R.W. and Rice, N.M., "A hydrochloric acid process for nickeliferous laterites" Nickel Cobalt 97, Volumen 1, Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt, I. Mihaylov and W.C. Cooper, Editors, Proceedings of the 27th Annual Hydrometallurgy Meeting of CIM, CIM, Montreal, Agosto 1997, p 247). Este artículo describe la lixiviación en ácido clorhídrico, en el que se disuelve una gran proporción del hierro, y la recuperación del hierro mediante extracción de solvente y pirohidrólisis, siguiendo técnicas practicadas en la industria del decapado de acero. El valor y el tonelaje de los productos de hierro comparado a los del níquel convierten el proceso desde el punto de vista económico poco atractivo. Moscony *et al.*, proponen una variación del proceso en la patente estadounidense US nº 5.718.874, emitida el 17 de febrero de 1998, en la que se emplea la extracción de solvente para separar los valores de hierro y níquel.

Demarthe *et al.*, proponen en la patente estadounidense US nº 4.435.368, emitida el 6 de marzo de 1984, un proceso en el que una suspensión de un material de alimentación es tratada con gas de cloro para oxidar y solubilizar todos los metales de base presentes.

Gandon *et al.*, describen en la patente estadounidense US nº 3.661.564, emitida el 9 de mayo de 1972, un procedimiento para tostar un mineral de laterita con ácido clorhídrico, seguido de la lixiviación para solubilizar los cloruros del níquel y del cobalto.

Las patentes canadienses 1023560 y 1.013.576 describen unos procedimientos de recuperación de níquel y cobalto a partir de minerales lateríticos de níquel mediante la reducción selectiva del mineral seguido de la lixiviación con HCl y un tratamiento con gas de cloruro respectivamente. Estos procesos tienen que soportar la desventaja de tener que llevar a cabo una etapa de reducción selectiva previamente a la lixiviación, lo que requiere un gran consumo de energía.

ES 2 295 867 T3

En la patente estadounidense US nº 4.378.275 de Adamson *et al.*, emitida el 29 de marzo de 1983, se describe un proceso para la recuperación de valores de metal no ferrosos a partir de un material de sulfuro que contiene metal que contiene por lo menos uno de entre zinc, cobre, plomo, cobalto, níquel, plata y oro, así como hierro. El material de sulfuro es lixiviado bajo condiciones oxidantes con una solución lixivante de cloruro acuosa ácida relativamente diluida que contiene cloruro de magnesio. Las condiciones oxidantes que se describen utilizan oxígeno molecular en forma de aire, aire enriquecido con oxígeno y oxígeno puro. A pesar de que se considera posible la lixiviación a presión atmosférica, resulta preferente ejecutar la etapa de lixiviación bajo presiones parciales elevadas, es decir, bajo condiciones de lixiviación por presión. Resulta preferente la utilización de temperaturas elevadas, es decir, por lo menos de entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 250°C, resultando preferentes temperaturas en un intervalo de entre 100°C y 180°C. El periodo de lixiviación es de entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 12 horas. La cinética del proceso indica una necesidad de utilizar periodos muy largos de lixiviación a las temperaturas más bajas y a presión atmosférica, y los presentes solicitantes han verificado que esto es así. Se ejemplifica la lixiviación por presión, utilizando oxígeno, de un mineral de Zn/Cu/Fe que contiene niveles muy bajos de níquel a 160°C. En el proceso, se solubilizan valores de metal no ferroso, dejando el óxido de hierro y el azufre como residuos. Aparentemente el óxido de hierro es goetita, y se conoce que la misma requiere elevadas temperaturas (es decir, por encima del punto de ebullición) para tener unas tasas de formación razonables (< 4 horas). La goetita es también notoriamente difícil de manejar en la posterior etapa de separación de sólido/líquido. El licor de lixiviación se somete a una extracción de líquido-líquido utilizando un agente de extracción hidrofóbico. El refino, que contiene cloruro de magnesio y cualquier sulfato formado durante el proceso de lixiviación, se somete a pirohidrólisis para obtener cloruro de hidrógeno y óxido de magnesio. A continuación se retiran los sulfatos lavando el óxido de magnesio formado, que contrarresta la mayoría de las ventajas de formar óxido de magnesio mediante pirohidrólisis.

Duyvestein *et al.*, en la patente estadounidense US nº 5.571.308, emitida el 5 de noviembre de 1996, describen un proceso de lixiviación en pila que utiliza ácido clorhídrico para la recuperación de níquel a partir de unos minerales de laterita de Ni-Fe-Mg con alto contenido de magnesio, retirándose el hierro mediante pirohidrólisis como Fe₂O₃. Lalancette, en la solicitud de patente internacional PCT, WO 0208477 indicada anteriormente, reivindica que las recuperaciones de níquel y cobalto a partir del proceso de Duyvestein son pobres. Lalancette argumenta adicionalmente que la pirohidrólisis de la solución de cloruro de hierro-magnesio de la patente estadounidense US nº 5.571.038 produciría una mezcla de hematita y oxiclورو de magnesio. El oxiclورو de magnesio es insoluble y no puede desprenderse de la hematita. Además, el proceso de la patente estadounidense US nº 5.571.308 presenta muchas etapas, y es una manera costosa de procesar el hierro asociado al níquel en los minerales lateríticos.

En la solicitud de patente internacional PCT, WO 02/08477, Lalancette describe un procedimiento para la recuperación de níquel y cobalto, así como magnesio, hematita y cromo en un sistema cloruro. El mineral es lixiviado en un ácido clorhídrico gaseoso muy fuerte, y a continuación se proponen dos procedimientos para el tratamiento de licor y la recuperación de metal. En el proceso de lixiviación, Lalancette reivindica que se disuelve más del 85% del hierro y del magnesio. El hierro se recupera utilizando una forma modificada de tostación mediante spray a aproximadamente 200°C, y a continuación se desprenden las sales de níquel/cobalto de los sólidos. Este procedimiento requiere un gran consumo de energía, requiere diversas etapas de procesamiento, y presenta problemas inherentes con respecto al mantenimiento de un equilibrio de agua.

Puede utilizarse amoníaco como un agente lixivante para la laterita, tal como describe Caron (Caron, M.H. "Fundamental and practical factors in ammonia leaching of nickel and cobalt ores" J. Metals 67 (1950) Trans AIME 188(1) p 91) y es utilizado comercialmente, por ejemplo, por Queensland Nickel en Australia y Nquel Tocantins en Brasil. Sin embargo, este proceso requiere una etapa de tostación de reducción inicial para reducir los óxidos de metal a una forma metálica para la lixiviación mediante amoníaco, que requiere un gran consumo de energía y proporciona una baja recuperación del cobalto. Una desventaja adicional del amoníaco es que las aguas residuales contienen nitrógeno lo que no es medioambientalmente aceptable. Con el fin de reducir el nivel de nitrógeno en las aguas residuales hasta niveles aceptables, puede utilizarse la extracción por vapor. Sin embargo, la extracción por vapor requiere un gran consumo de energía.

En resumen, ninguno de los procesos desarrollados o propuestos hasta la fecha es capaz de manejar económicamente y técnicamente el hierro y el magnesio encontrado en los minerales lateríticos de níquel manteniendo unas elevadas recuperaciones de metal. Los procesos basados en sulfato requieren bajas alimentaciones de magnesio, no reciclan el ácido, y funcionan a altas temperaturas (de entre 240°C y 280°C) y presiones. El proceso basado en amoníaco requiere una etapa de pre-tostación costosa, y además presenta una recuperación de cobalto limitada. Cualquier cantidad de magnesio disuelta en el proceso es también un problema y es costoso tratar con ello.

No hay procesos basados en cloruro funcionales conocidos para el tratamiento de minerales lateríticos de níquel. Se han propuesto una serie de procesos, pero estos o bien (i) requieren una etapa de pretratamiento como la tostación para dejar el hierro relativamente inerte, o bien (ii) provocan una elevada disolución de hierro y por consiguiente incurrir en una etapa para manejar el hierro disuelto, costosa. También se producen unos elevados niveles de extracción de magnesio, simultáneamente con la del hierro, resultando en un alto consumo de ácido y restricciones de procesamiento de aguas abajo debido a los altos niveles de magnesio en la solución.

Resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención, los minerales lateríticos de níquel son tratados con un agente lixivante para obtener un lixiviado que contiene unos metales de base solubilizados presentes en el mineral laterítico de níquel, tales como níquel, cobalto, manganeso, cobre, aluminio, zinc y cromo y un residuo sólido que contiene hierro. La lixiviación es llevado a cabo bajo condiciones en la que por lo menos, parte del hierro, y preferentemente todo o prácticamente todo el hierro que es lixiviado a partir del mineral es hidrolizado y precipitado como hematita y/u óxido de hierro magnético, y no goetita. El lixiviado resultante puede contener solamente cantidades residuales de hierro, por ejemplo, el lixiviado puede contener menos de 10 g/L, más preferentemente menos de 1 g/L, y lo más preferentemente menos de 1 mg/L de hierro. El mineral lixiviado puede contener pequeñas cantidades de hierro que no es lixiviado (por ejemplo, menos del 5% en peso, preferentemente menos del 1% en peso y lo más preferentemente menos del 0,1% en peso del hierro originalmente presente en el mineral). Por tanto, la lixiviación puede ser llevada a cabo para aislar, o por lo menos para prácticamente aislar, hierro de los metales de base restantes en el lixiviado. Por consiguiente, una ventaja del presente proceso es que, en prácticamente una única etapa, son lixiviados los metales de base a partir de minerales lateríticos de níquel y se lleva a cabo un primer nivel de separación debido a la formación de hematita y/u óxido de hierro magnético. Controlando las condiciones de lixiviación tal como se indica en la presente memoria, el lixiviado resultante puede tener un contenido de hierro seleccionado. Preferentemente, el contenido de hierro se selecciona con el fin de facilitar la recuperación aguas abajo de los valores de metal en el lixiviado y las condiciones de lixiviación se ajustan para producir el contenido de hierro seleccionado.

La hematita y/o el óxido de hierro magnético, como el espinelo, producido mediante esta etapa puede separarse mediante cualquier medio conocido en la técnica, como por ejemplo mediante la separación magnética o mediante la filtración por vacío. Por consiguiente, una ventaja adicional de la presente invención es que puede producirse un residuo sólido con una concentración elevada de hierro y tratarse posteriormente para recuperar hierro mediante etapas de procesamiento conocidas en la técnica.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la lixiviación del mineral laterítico de níquel se lleva a cabo para controlar la cantidad de magnesio que es lixiviada a partir del mineral. Por ejemplo, la lixiviación puede llevarse a cabo bajo condiciones en las que ninguna parte o prácticamente ninguna parte del magnesio en el mineral, es lixiviada. De manera alternativa, el proceso puede diseñarse para producir magnesio como producto. En tal caso, el magnesio en el mineral puede utilizarse como una fuente de cationes utilizados para preparar el agente lixivante. El agente lixivante consumido puede tratarse para recuperar el magnesio lixiviado a partir del mineral como, por ejemplo, óxido de magnesio. Por consiguiente, otra ventaja de la presente invención es que el magnesio se encuentra presente en el agente lixivante en una forma que puede recuperarse fácilmente si se desea.

Otra ventaja de la presente invención es que los metales de base que son solubilizados en el agente lixivante pueden recuperarse secuencialmente, como por ejemplo mediante una serie de precipitación, extracción de solvente, intercambio de iones, pirohidrólisis y/o etapas de electroextracción con el fin de producir una corriente de producto que contiene una alta concentración de níquel y una corriente de producto que contiene una alta concentración de cobalto. Por consiguiente, las corrientes de producto pueden procesarse para obtener níquel y cobalto de categoría comercial así como otros metales de base.

Otra ventaja de la presente invención es que el agente lixivante puede regenerarse fácilmente. En una forma de realización preferente, el agente lixivante utiliza cloruro de magnesio y ácido clorhídrico. Un vez que se han recuperado los metales de valor a partir del agente lixivante, parte del agente lixivante o todo el agente lixivante puede reciclarse para la etapa de lixiviación sin tratamiento o con un tratamiento mínimo. Además, el ácido puede regenerarse en una etapa de pirohidrólisis, que también produce un óxido de magnesio relativamente puro como producto.

Una ventaja adicional de la presente invención es que el proceso puede tratar mezclas de saprolitas con un bajo contenido en hierro y limonitas con un alto contenido en hierro y obtener buenas recuperaciones de níquel. Las saprolitas y las limonitas frecuentemente se producen conjuntamente en yacimientos de minerales lateríticos de níquel, tales como los de Guatemala. Una mezcla de estos minerales no puede tratarse de manera económica mediante las tecnologías actuales. Los minerales lateríticos de níquel con un bajo contenido en hierro típicamente se tratan mediante un proceso de fundición pirometalúrgico, que requiere un gran consumo de energía, mientras que los minerales lateríticos de níquel con un alto contenido en hierro en dichos yacimientos se eliminan o se almacenan.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, se proporciona un proceso para el tratamiento de un material que es un mineral de laterita que contiene por lo menos un óxido de metal de base en el que el material es lixiviado con un agente lixivante que comprende ácido clorhídrico y por lo menos una sal de cloruro que contiene cationes con un número de hidratación superior al del hidrógeno para producir un lixiviado, la concentración de iones cloruro es superior a aproximadamente 4,5 moles del cloruro total/litro de agente lixivante y la relación molar de cationes con un número de hidratación superior al del hidrógeno con respecto a la cantidad de ácido clorhídrico en el agente lixivante es de entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 4,5.

En una forma de realización, el catión se selecciona de entre un grupo que consiste de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, hierro férrico, hierro ferroso, cobre cuproso, cobre cúprico, y mezclas de los mismos.

ES 2 295 867 T3

En otra forma de realización, el catión se selecciona de entre un grupo que consiste de sodio, calcio, potasio, litio, magnesio, hierro férrico, hierro ferroso, cobre cuproso, cobre cúprico, y mezclas de los mismos.

5 En otra forma de realización, previamente a entrar en contacto con el material, el catión esencialmente consiste de magnesio. Por ejemplo, el catión en el agente lixivante reciclado que es alimentado al reactor esencialmente consiste de magnesio.

10 En otra forma de realización, al final de la etapa de lixiviación, por lo menos el 25% en peso del catión es magnesio. Preferentemente hasta un 75% en peso del catión puede ser magnesio al final de la etapa de lixiviación. El catión restante puede resultar a partir de metales que son lixiviados a partir del material durante la operación de lixiviación.

15 En otra forma de realización, la concentración de iones cloruro es de entre 4,5 M y 14 M, preferentemente de entre 6 M y 12 M.

En otra forma de realización, la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 2,5.

20 En otra forma de realización, el material comprende más del 25% en peso de hierro y la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es de entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 3.

25 En otra forma de realización, el material comprende más del 25% en peso de hierro y la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2,3.

30 En otra forma de realización, el material comprende menos del 25% en peso de hierro y la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 2.

En otra forma de realización, el material comprende menos del 25% en peso de hierro y la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es de entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 2,3.

35 En otra forma de realización, el material comprende un mineral de metal de base oxidico y, preferentemente, un mineral laterítico de níquel.

40 En otra forma de realización, la lixiviación se lleva a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 75°C y el punto de ebullición del agente lixivante, y preferentemente, de entre aproximadamente 100°C y el punto de ebullición del agente lixivante.

En otra forma de realización, el proceso se lleva a cabo en un recipiente no presurizado.

45 En otra forma de realización, el Eh es lo suficientemente bajo como para mantener los metales de base en el agente lixivante en un estado divalente y lo suficientemente alto como para mantener el hierro como hierro férrico.

En otra forma de realización, el Eh es de entre 300 mV y 700 mV, preferentemente de entre 350 mV y 600 mV.

50 En otra forma de realización, el pH del agente lixivante es de hasta aproximadamente 3 durante la etapa de lixiviación, y el pH del agente lixivante se eleva hasta un valor comprendido en un intervalo de entre 0,4 y 2,5 para precipitar hierro, según se mide mediante instrumentación convencional.

55 En otra forma de realización, el pH del agente lixivante es de hasta aproximadamente 2 durante la etapa de lixiviación, y el pH del agente lixivante se eleva hasta un valor comprendido en un intervalo de entre 0,7 y 2,5 para precipitar hierro, según se mide mediante instrumentación convencional.

60 En otra forma de realización, el lixiviado contiene en forma solubilizada un primer metal que comprende por lo menos uno de entre, cobre, aluminio, zinc y cromo y un segundo metal que comprende por lo menos uno de entre níquel y cobalto y el proceso comprende adicionalmente:

(a) La separación de un lixiviado rico en metales de valor del material en una primera separación de sólidos/líquido;

65 (b) El incremento del pH del lixiviado para obtener una fracción sólida que contiene por lo menos una parte del primer metal y un primer lixiviado pobre en metal, y la separación de la fracción sólida del primer lixiviado pobre en metal en una segunda etapa de separación de sólidos/líquido;

ES 2 295 867 T3

(c) Un incremento adicional del pH del primer lixiviado pobre en metal para obtener un segundo lixiviado pobre en metal y un fracción sólida que contiene el segundo metal como un hidróxido precipitado, y la separación de la fracción sólida que contiene el segundo metal del segundo lixiviado pobre en metal en una tercera etapa de separación de sólidos/líquido.

5 En otra forma de realización, el lixiviado contiene también en forma solubilizada por lo menos hierro y manganeso y la etapa (b) comprende adicionalmente la oxidación del lixiviado rico en metales de valor.

10 En otra forma de realización, el lixiviado contiene también en forma solubilizada hierro y la etapa (b) comprende adicionalmente el tratamiento del lixiviado rico en metales de valor para convertir el hierro ferroso en hierro férrico.

15 En otra forma de realización, el lixiviado contiene también en forma solubilizada manganeso y la etapa (b) comprende adicionalmente el tratamiento del lixiviado rico en metales de valor de manera que el manganeso se encuentre en su estado tetravalente.

En otra forma de realización, el catión comprende magnesio y el segundo lixiviado pobre en metal es sometido a etapas de reciclaje para la recuperación del cloruro de magnesio y del ácido clorhídrico.

20 En otra forma de realización, previamente a entrar en contacto con el material, el catión es magnesio y el segundo lixiviado pobre en metal es tratado para producir una solución que comprende cloruro de magnesio y ácido clorhídrico que es utilizado como el agente lixivante.

En otra forma de realización, la etapa de regeneración produce también óxido de magnesio.

25 En otra forma de realización, por lo menos parte del óxido de magnesio se utiliza como un agente de ajuste del pH en por lo menos una de las etapas (b) y (c).

En otra forma de realización, la etapa de regeneración incluye una hidrólisis y una evaporación parcial.

30 En otra forma de realización, el agente lixivante comprende ácido clorhídrico, cloruro de magnesio y por lo menos uno de entre (i) por lo menos un cloruro de metal adicional que se añade al agente lixivante previamente a entrar en contacto con el material; (ii) por lo menos un catión adicional que es lixiviado a partir del material y (iii) un oxidante. El agente lixivante puede comprender un cloruro de metal adicional o un catión adicional, un oxidante o ambos. El cloruro de metal adicional puede ser por lo menos uno de entre cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de cobre y cloruro de hierro. La cantidad de cloruro de metal adicional y catión puede ser de entre el 1% y el 35 25% en peso de la cantidad de cloruro de magnesio. El oxidante puede ser por lo menos uno de entre aire, oxígeno, cloro, hipoclorito, clorita, clorato, perclorato, permanganato y peróxido.

40 En otra forma de realización, por lo menos una parte de uno de entre el primer lixiviado pobre en metal y el segundo lixiviado pobre en metal se somete a tratamiento para regenerar el agente lixivante mezclando una solución de cloruro de magnesio con cloruro de hidrógeno gaseoso.

45 En otra forma de realización, la parte de uno de entre el primer lixiviado pobre en metal y el segundo lixiviado pobre en metal se somete a destilación para la separación del ácido clorhídrico azeotrópico.

En otra forma de realización, el cloruro de hidrógeno gaseoso se mezcla con la parte de uno de entre el primer lixiviado pobre en metal y el segundo lixiviado pobre en metal para incrementar la cantidad de ácido clorhídrico separado como ácido clorhídrico azeotrópico.

50 En cualquiera de estas formas de realización, el material o mineral puede exponerse al agente lixivante sin ser sometido a una etapa de tostación.

55 En cualquiera de estas formas de realización, el material o mineral puede obtenerse a partir de unos horizontes de limonita y saprolita.

Breve descripción de los dibujos

60 Esta y otras ventajas de la presente invención podrán entenderse de manera más completa y más clara conjuntamente con la siguiente descripción de las formas de realización preferentes de la invención, mostradas en los dibujos, entre los que:

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo para la recuperación de metales de valor a partir de un mineral laterítico de níquel; y,

65 La Figura 2 muestra un diagrama de flujo de un ejemplo de un proceso de lixiviación contracorriente, descrito en el ejemplo II.

Descripción detallada de la invención

Las formas de realización preferentes de la presente invención se describen tal como pueden aplicarse a un proceso de lixiviación de un metal de valor a partir de un mineral laterítico de níquel, así como a la recuperación de la solución lixivante.

Un mineral laterítico de níquel es un mineral niquelífero que comúnmente se encuentra en regiones subtropicales. Tal como se utiliza en la presente memoria, un mineral laterítico de níquel principalmente comprende níquel hierro, magnesio y sílice. El mineral puede también contener, por ejemplo, uno o más de entre cobalto, manganeso, zinc, cobre, cromo y aluminio. En formas de realización de la presente invención, los metales de valor pueden ser níquel y magnesio, o níquel y cobalto, u otros metales de valor en el mineral laterítico de níquel, incluyendo níquel, hierro, magnesio y/o silicio. Los minerales lateríticos de níquel, por ejemplo los de Guatemala, se encuentran en rocas ultramáficas, principalmente dunitas y piroxenitas, y por lo general están fuertemente serpentinizados. Otros minerales lateríticos de níquel tal como se definen en la presente memoria también pueden referirse como olivinas. Dichos minerales tienden a encontrarse en forma de horizontes de limonita con un alto contenido en hierro y un bajo contenido de magnesio, que típicamente contienen de entre un 0,8% y un 1,5% de Ni, y horizontes de saprolita con un mayor contenido de níquel (generalmente > de 2% de níquel), que tienen un contenido de magnesio mucho mayor y un contenido de hierro mucho más bajo. En los proyectos de recuperación de níquel y cobalto a partir de estos minerales se han utilizado unos procedimientos tanto hidrometalúrgicos como pirometalúrgicos, en los que el primero (procedimiento hidrometalúrgico) tiende a enfocarse en los horizontes de limonita de bajo contenido en magnesio y el segundo (procedimiento pirometalúrgico) en los horizontes de saprolita. Muy pocos proyectos se han concentrado en el tratamiento de ambos horizontes, ya que el material con un contenido bajo en níquel es costoso para los procesos de fundición, y los procesos hidrometalúrgicos no han sido capaces de tratar con valores significativos de magnesio.

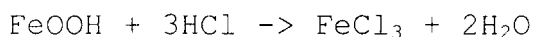
El proceso de la presente invención es capaz de tratar tanto los horizontes de limonita como los horizontes de saprolita indicados anteriormente. Por tanto, el material de alimentación para el proceso de la presente invención puede ser un mineral laterítico de níquel y puede ser un mineral de un horizonte limonita bajo en magnesio y/o un mineral de un horizonte saprolita. En particular, el material de alimentación puede contener mineral tanto de horizontes limonitas como de horizontes saprolitas. Por tanto, en una forma de realización preferente de la invención no es necesario distinguir entre los diversos perfiles presentes en un cuerpo mineral laterítico de níquel típico. Por consiguiente, una ventaja de la presente invención es que el material de alimentación no necesita ser clasificado previamente a ser alimentado al proceso.

El proceso de la presente invención puede ser operado sin un pretratamiento del mineral laterítico de níquel que cambie el estado de valencia de cualquiera de los metales. En particular, el proceso puede ser operado sin tostar el mineral previamente a la lixiviación del mineral. Una etapa de pretratamiento opcional comprende someter el níquel y el cobalto en el mineral a una reducción selectiva. El mineral puede someterse a unas etapas de procesamiento físico conocidas en la técnica para preparar el mineral para la lixiviación. Por ejemplo, el mineral puede someterse a la molienda o la beneficiación o enriquecimiento previamente a la lixiviación. Dichas etapas son ventajosas ya que pueden reducir el tiempo de residencia en la etapa de lixiviación, reducir el volumen de residuo de la lixiviación, e incrementar la producción de la planta. En formas de realización particulares de la invención, el mineral se encuentra en forma de un concentrado. Tal como se muestra en la Figura 1, el mineral 10 se somete a la etapa opcional de beneficiación o enriquecimiento 12 para producir un concentrado 14.

Con relación a la Figura 1, el concentrado 14 es alimentado a una etapa de lixiviación 16 en la que el material entra en contacto y es lixiviado con un agente lixivante para producir una suspensión de lixiviado 18 que contiene un residuo sólido. El agente lixivante comprende ácido clorhídrico y por lo menos una sal de cloruro que contiene cationes con un número de hidratación superior al del hidrógeno. Se selecciona la concentración de cationes e iones cloruro en el agente lixivante para lixiviar el hierro a partir del concentrado y para hidrolizar el hierro lixiviado durante la lixiviación a óxido férrico que se precipita fuera de la solución para formar parte del residuo en la suspensión de lixiviado 18. Podrá observarse que el residuo también comprenderá la parte del concentrado 14 que no es lixiviada.

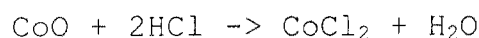
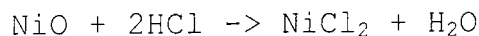
El catión que se encuentra presente en el agente lixivante, que se introduce al mineral durante la etapa de lixiviación, comprende magnesio y preferentemente, esencialmente consiste de magnesio. Podrá observarse que a medida que el mineral es lixiviado, pueden formarse sales de cloruro catiónicas en el agente lixivante como resultado de los minerales que son lixiviados a partir del mineral. De acuerdo con una forma de realización de esta invención, el catión comprende cloruro de magnesio y una cantidad de hasta aproximadamente el 25% en peso de otros cationes que pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, hierro férrico, hierro ferroso, cobre cuproso, cobre cúprico, y mezclas de los mismos. Preferentemente, el otro catión se selecciona de entre el grupo que consiste de sodio, calcio, hierro férrico, cobre cuproso, cobre cúprico, y mezclas de los mismos. Preferentemente, los cationes adicionales son lixiviados a partir del mineral.

El hierro, que se encuentra en gran manera presente como goetita en minerales lateríticos de níquel, es lixiviado según la siguiente reacción:



ES 2 295 867 T3

Durante la lixiviación de la goetita, también se liberan níquel y cobalto, que se encuentran en gran medida dentro de los límites de esta matriz, y se vuelven susceptibles de ser lixiviados de la siguiente manera:



Tal como es representado por estas ecuaciones, cuanto mayor es la concentración de iones cloruro e hidrógeno en el agente lixivante, mayor es la fuerza tractora del proceso de lixiviación para producir cloruros de metal.

Si no son limitados por la teoría, se cree que el alto contenido de ión cloruro, conjuntamente con la muy baja actividad del agua favorece la hidrólisis del cloruro férrico durante el proceso de lixiviación para formar hematita y/o un óxido de hierro magnético, que es fácil de establecer y filtrar. Por consiguiente, mientras que puede lixiviarse hierro a partir del mineral, el hierro se precipita fuera de la solución de manera que se obtiene un lixiviado que no se encuentra altamente contaminado con hierro. Por consiguiente, se pueden seleccionar etapas de recuperación aguas abajo que se diseñan para lixiviados con poco hierro o nada de hierro. Además, la utilización de soluciones de sal de cloruro concentradas (soluciones hipersalinas) resulta en que el agua en el agente lixivante presenta una actividad que es considerablemente inferior a 1. Además, la utilización de altas concentraciones de cationes con un número de hidratación superior al del ión hidrógeno H^+ (o H_3O^+), resulta preferentemente en la interacción del catión en vez del ión hidrógeno con el agua en el agente lixivante. Por consiguiente, el agente lixivante puede contener una pequeña cantidad de agua libre. El agua libre se encuentra disponible para solubilizar las sales de cloruro de metal producidas por el proceso de lixiviación. Preferentemente, la cantidad de agua libre se selecciona de manera que la cantidad sea suficiente para solubilizar los cloruros de metal sin que se encuentre disponible un exceso considerable. Esto resulta en que el ión hidrógeno H^+ (o H_3O^+) presenta una actividad significativamente incrementada. Por consiguiente, en soluciones hipersalinas concentradas, tal como cloruro de magnesio, una pequeña cantidad de ácido debería ser capaz de efectuar una actividad de lixiviación mucho mayor que una cantidad similar en soluciones de cloruro más diluidas o en sistemas de sulfato.

Según esta teoría, la actividad reducida del agua ofrece la oportunidad de hidrolizar fácilmente el hierro que entra en la solución, y a un pH aparente considerablemente más bajo al que puede obtenerse en sistemas de sulfato. Además, el hierro se hidroliza preferentemente sobre los otros metales de base. Por consiguiente, a condición de que la concentración de cloruro global se mantenga de tal manera que los aniones cloroférricos (por ejemplo FeCl_4^-) no se formen de manera alguna, en cuyo caso la hidrólisis sería muy difícil, entonces pueden lixiviarse níquel y cobalto a partir del mineral laterítico de níquel y permanecer solubilizados como un cloruro de metal (es decir, sin ser hidrolizados y precipitados fuera de la solución) con un mínimo de hierro solubilizado en el lixiviado 22 al final de la etapa de lixiviación. Por consiguiente, la etapa de lixiviación retirará el hierro del mineral y precipitará hematita y/o un óxido de hierro magnético, tal como espinelo, que posteriormente puede ser recuperado mediante, por ejemplo, filtración y/o separación magnética.

Preferentemente, la concentración de iones cloruro es superior a 4,5 M, más preferentemente de entre 4,5 M y 14 M, y lo más preferentemente de entre 6 M y 12 M. En una forma de realización particularmente preferente, la concentración de iones cloruro es de aproximadamente el nivel de saturación. Además, también resulta preferente que la relación molar de los cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante sea de entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 4,5, y preferentemente de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 2,5.

Los minerales lateríticos de níquel pueden presentar un contenido en hierro de entre aproximadamente el 10% en peso y aproximadamente el 45% en peso. Los minerales lateríticos de níquel con un alto contenido en hierro tienen un contenido en hierro superior a aproximadamente el 25% en peso (por ejemplo de entre el 25% en peso y el 45% en peso) y los minerales lateríticos de níquel con un bajo contenido en hierro tienen un contenido en hierro inferior al 25% en peso (por ejemplo, de entre el 10% en peso y el 25% en peso). Para poder lixiviar los metales de base a partir de minerales lateríticos de níquel con un alto contenido en hierro, se requiere una cantidad de ácido superior. Por consiguiente, si el mineral laterítico de níquel es un mineral con un alto contenido en hierro, puede requerirse una lixiviación más agresiva y, por consiguiente, la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es preferentemente de entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 3 y más preferentemente de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2,3. Si el mineral laterítico de níquel es un mineral de bajo contenido en hierro, entonces se requiere una lixiviación menos agresiva y la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es preferentemente de entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 2,3 y, más preferentemente de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 2.

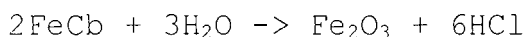
Tal como se utiliza en la presente memoria, la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante se determina en base a la cantidad de cationes presente en el agente lixivante al final de la etapa de lixiviación (es decir, la cantidad de cationes en el lixiviado 22) y la cantidad de ácido que se encuentra presente en el agente lixivante cuando el agente lixivante se introduce al concentrado 14 y cualquier cantidad adicional de ácido que pueda añadirse al agente lixivante durante la etapa de lixiviación. Podrá observarse que toda la cantidad de ácido requerida podría añadirse al comienzo de la operación de lixiviación (es decir puede ser el agente lixivante alimentado al reactor de lixiviación) o podría añadirse parte del ácido o todo el ácido mientras la

ES 2 295 867 T3

lixiviación avanza. Mientras la lixiviación avanza, parte del cloruro se utiliza para formar cloruros de metal. Por tanto, preferentemente el ácido se añade bajo demanda; es decir, la operación de lixiviación puede monitorizarse y el ácido puede añadirse al agente lixivante en base a la cantidad de cloruro consumida por la lixiviación de los metales de base. Por consiguiente, la concentración de los iones cloruro puede mantenerse relativamente constante. Podrá observarse que las cantidades de sal de cloruro pueden añadirse al agente lixivante mientras la lixiviación avanza para suministrar iones cloruro adicionales a condición de que se desee incrementar la cantidad de cationes en el agente lixivante.

Preferentemente, el agente lixivante, que se alimenta a la etapa de lixiviación, comprende cloruro de magnesio y ácido clorhídrico, y preferentemente esencialmente consiste de cloruro de magnesio y ácido clorhídrico. Si el agente lixivante comprende ácido clorhídrico y cloruro de magnesio, entonces la etapa de lixiviación preferentemente se lleva a cabo con una concentración de cloruro de por lo menos 200 g/L, preferentemente de entre 200 g/L y 500 g/L y más preferentemente de entre 200 g/L y 400 g/L. La relación Mg/HCl (magnesio con respecto a ácido clorhídrico) expresada en términos de porcentaje de masa (m/m) en la lixiviación preferentemente se ajusta para optimizar la lixiviación, basado en, por ejemplo, el mineral particular que está siendo lixiviado y la temperatura a la que se lleva a cabo la lixiviación. La relación Mg/HCl puede ser de entre 0,1 y 0,3, preferentemente de entre 0,2 y 1,5, y más preferentemente de entre 0,4 y 1,0 (es decir gramos de Mg en el lixiviado al final de la etapa de lixiviación con respecto a la concentración de ácido en el agente lixivante).

La hidrólisis y la precipitación del hierro tienen lugar de la siguiente manera:



Por consiguiente, una ventaja de este proceso es que simultáneamente a la formación de hematita libera ácido consumido durante la lixiviación del hierro. A continuación el ácido liberado puede tomar parte en reacciones de lixiviación adicionales.

Utilizando soluciones de cloruro de magnesio de gran resistencia, la alta concentración de magnesio en el agente lixivante alivia frente el magnesio que se disuelve durante la lixiviación. En particular, si el nivel de magnesio se encuentra en el nivel de saturación en el agente lixivante cuando el agente lixivante se introduce al mineral, entonces el agente lixivante no lixiviará magnesio alguno a partir del mineral. De manera similar, si se desea producir un producto de magnesio, por ejemplo óxido de magnesio, el magnesio puede recuperarse a partir del lixiviado. De esta manera el agente lixivante, cuando se introduce al mineral, presentará una concentración de magnesio inferior al nivel de saturación que resulta en el agente lixivante que lixiviará magnesio a partir del mineral. Por consiguiente, otra ventaja de la presente invención es que la cantidad de magnesio, en caso de haber alguna, que es lixiviada a partir del mineral puede controlarse. De manera similar, si el agente lixivante presenta una cantidad de saturación de otros cationes tal como se describe en la presente memoria, entonces el agente lixivante resultará inhibido de lixiviar magnesio.

La lixiviación puede llevarse a cabo como un proceso continuo o como un proceso por lotes. Si la lixiviación se lleva a cabo en base a un proceso continuo, entonces la lixiviación puede llevarse a cabo en corriente paralela, contracorriente, o de otra manera. Si el mineral es un mineral con un alto contenido en hierro, entonces la lixiviación preferentemente se lleva a cabo contracorriente.

La lixiviación puede llevarse a cabo en un recipiente presurizado o en un recipiente no presurizado. Preferentemente, la lixiviación se lleva a cabo en un recipiente no presurizado. Una ventaja de la presente invención es que la etapa de lixiviación puede llevarse a cabo en un recipiente no presurizado permitiendo de esta manera que la lixiviación continúe llevándose a cabo como una operación de flujo continuo a un coste capital inferior. La lixiviación también puede llevarse a cabo en un tanque Pachuca o como una lixiviación en pila.

La lixiviación preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de entre 75°C y el punto de ebullición de la solución de lixiviación, preferentemente de entre aproximadamente 100°C y el punto de ebullición de la solución. A temperatura ambiente el punto de ebullición del agente lixivante es de aproximadamente 110°C. Sin embargo, podrá observarse que el punto de ebullición es superior a altas presiones. Se ha determinado que si la lixiviación se lleva a cabo a una temperatura superior a aproximadamente 100°C, entonces el precipitado de óxido de hierro presenta una estructura física que resulta en un establecimiento del hierro fuera de la solución más rápido, simplificando de esta manera la etapa de separación de líquido/sólido posterior.

El pH de la solución lixivante, según se mide mediante un equipamiento convencional, durante la operación de lixiviación puede ser de hasta 3 y preferentemente de hasta 2. Con el fin de precipitar hierro que es lixiviado durante el proceso como hematita y/o un óxido de hierro magnético, tal como espinelo, el pH del lixiviado se eleva preferentemente hasta un valor de entre 0,4 y 2,5, más preferentemente de entre 0,7 y 2,5. La cinética de la etapa de lixiviación mejora en un intervalo de pH inferior, por ejemplo inferior a aproximadamente 0,5 y preferentemente inferior a 0. Sin embargo, se requiere un pH superior a aproximadamente 0,4 para precipitar el hierro como hematita y/o un óxido de hierro magnético, tal como espinelo. Por consiguiente, en una forma de realización preferente, la lixiviación se lleva a cabo a un pH inferior y a continuación se eleva el pH del lixiviado para precipitar óxido de hierro. Podrá observarse que todavía puede producirse una lixiviación conforme se va incrementando el pH para precipitar el óxido de hierro. A continuación el óxido de hierro precipitado y el mineral no lixiviado se someten a una separación

ES 2 295 867 T3

de sólido/líquido para producir un lixiviado que es bajo en hierro. El hierro precipitado y el mineral no lixiviado pueden separarse en una única etapa de separación de sólido/líquido. Sin embargo, podrá observarse que el mineral no lixiviado puede separarse en una primera etapa de separación de sólido/líquido y a continuación elevar el pH para precipitar hierro que a continuación puede separarse en una segunda etapa de separación de sólido/líquido. Podrá observarse que las sondas convencionales de pH se diseñan para medir sistemas en los que la actividad del agua es de aproximadamente 1. El agua en el agente lixivante en la presente memoria presenta una actividad notoriamente inferior a 1. Por consiguiente, los números de pH a los que se hace referencia en la presente memoria están basados en la utilización de sondas convencionales de pH diseñadas para sistemas en los que la actividad del agua es de aproximadamente 1, y por tanto, el pH real del agente lixivante no se mide de manera precisa. Sin embargo, se ha determinado que pueden utilizarse sondas convencionales de pH para monitorizar el proceso de lixiviación utilizando los intervalos establecidos en la presente memoria.

El Eh (potencial eléctrico *versus* SHE (electrodo de hidrógeno estándar)) preferentemente es de entre 300 mV y 700 mV y, más preferentemente de entre 350 mV y 600 mV. En este intervalo, el hierro permanecerá en el estado férrico. Además, los metales de base restantes (por ejemplo níquel, cobalto y manganeso) permanecerán en su estado divalente. Por consiguiente, el potencial de Eh preferentemente se encuentra en este intervalo al final de la etapa de lixiviación (es decir, el Eh de la suspensión de lixiviado 18). De manera alternativa, el Eh puede mantenerse en el intervalo durante el proceso de lixiviación.

Si el Eh es demasiado elevado, entonces los metales de base formarán unos compuestos de superior oxidación. Por ejemplo el manganeso formará permanganato. Por consiguiente, el Eh es preferentemente lo suficientemente bajo como para que los metales de base no ferrosos permanezcan como cloruros de metal. Si el Eh se reduce por debajo de los 700 mV, y preferentemente por debajo de los 600 mV, entonces al final o hacia el final de la etapa de lixiviación, algunos de los valores de metal oxidados tenderán a convertirse de vuelta en cloruros de metal. Sin embargo, algunos de los valores de metal no pueden convertirse de vuelta en cloruros de metal. Por consiguiente, el Eh del agente lixivante es preferentemente inferior al extremo superior del intervalo al final de la etapa de lixiviación y, más preferentemente, el Eh del agente lixivante se mantiene por debajo del extremo superior del intervalo durante toda la etapa de lixiviación o esencialmente durante toda la etapa de lixiviación con el fin de prevenir la oxidación de los valores de metal.

Si el Eh es inferior a aproximadamente 300 mV, entonces el hierro se convertirá en un hierro ferroso. Por consiguiente, el Eh preferentemente se mantiene a un nivel lo suficientemente alto como para prevenir que el hierro se convierta a su estado ferroso. Podrá observarse que mientras que el nivel de Eh puede variar durante la etapa de lixiviación, a condición de que el Eh se encuentre a un nivel deseado en la suspensión de lixiviado 18, entonces el hierro se precipitará como hematita y/o como un óxido de hierro magnético, tal como el espinelo.

Si el pH se mantiene lo suficientemente alto como para mantener el hierro en su estado férrico, entonces el hierro inmediatamente tenderá a formar hematita conforme es lixiviado reduciendo de esa manera la cantidad de cloruro inmovilizado en el cloruro férrico durante la lixiviación y reduciendo la cantidad de ácido que tenga que poder añadirse durante la etapa de lixiviación para mantener la composición deseada del agente lixivante.

A continuación se describirá la operación de un proceso de recuperación de metal basado en la forma de realización preferente mostrada en la Figura 1. Se obtiene una solución rica en metales de valor (suspensión de lixiviado 18) en la etapa de lixiviación. El residuo (sólidos), que se encuentra en forma de suspensión en la suspensión de lixiviado 18, es preferentemente bajo en metales de valor no ferrosos, por ejemplo bajo en níquel. La suspensión de lixiviado 18 puede tratarse mediante una diversidad de técnicas para recuperar parte del los valores de metal o todos los valores de metal que contiene. En la forma de realización preferente de la Figura 1, el lixiviado 22 se somete a unas etapas de precipitación secuenciales para retirar primero los metales de base como cobre, manganeso, zinc y aluminio, y retirar posteriormente el níquel y el cobalto.

Tal como se muestra en la Figura 1, la suspensión de lixiviado 18 se alimenta a una etapa de separación de sólido/líquido 20 para efectuar la separación del lixiviado de los sólidos presentes en la misma, por ejemplo residuo de lixiviación y sólidos de hierro mineral cristalino. La etapa de separación de sólido/líquido 20 produce una corriente de lixiviado rico en metales de valor 22 y una corriente de residuos 24. Se conocen técnicas para este tipo de separación, por ejemplo la utilización de un filtro de vacío o de presión, la centrifugación o la decantación contracorriente. Puede utilizarse cualquier técnica de separación de sólido/líquido conocida en la técnica. Tal como se muestra en la Figura 1, se utiliza una etapa de filtración y se proporciona una corriente de agua 26 para lavar el lixiviado arrastrado desde el residuo sólido.

La corriente de residuos 24 puede eliminarse o puede tratarse para recuperar parte de los valores de metal o todos los valores de metal que contiene. De acuerdo con la etapa de lixiviación descrita en la presente memoria, una parte considerable del hierro que es lixiviado a partir del mineral se hidroliza y se precipita como hematita y/o como un óxido de hierro magnético, tal como espinelo. Por consiguiente, la corriente de residuos 24 puede comprender una parte magnética, que puede separarse en un separador magnético para producir una corriente de alimentación que puede resultar útil para la producción de aceros de aleación baja o ferroníquel y una corriente de residuos tratados. La corriente de residuos tratados puede tener una cantidad lo suficientemente baja en metales de valor como para que la corriente de residuos tratados pueda alimentarse como desperdicio a un dique de residuos o colas.

ES 2 295 867 T3

La corriente de lixiviado rico en metales de valor 22 puede someterse a una etapa de purificación 34 en la que pueden retirarse los metales de valor diferentes al níquel y al cobalto. En una forma de realización preferente, la corriente de lixiviado rico en metales de valor 22 se somete a tratamiento para retirar metales de valor que no sean níquel ni cobalto. Por consiguiente la corriente 22 puede tratarse mediante un intercambio de iones, una extracción de solvente, electroextracción o precipitación para retirar estos metales de valor. Preferentemente, la corriente 22 se trata mediante adición química para precipitar manganeso, cobre, aluminio y/o cromo que puedan estar presentes y para retener el níquel y el cobalto en la solución. Por ejemplo, tal como se muestra en la Figura 1, la corriente de lixiviado rico en metales de valor 22 puede someterse a una oxidación mediante la adición de una corriente oxidante como por ejemplo gas de cloro o peróxido de hidrógeno, y el ajuste del pH a un valor comprendido en un intervalo de entre 3 y 6 para efectuar la precipitación de hierro y manganeso, cobre, aluminio y/o cromo, en caso de encontrarse presentes, en el lixiviado y obtener una corriente de lixiviado tratado 40. El pH puede ajustarse mediante diversos medios, tales como la adición de un agente de ajuste del pH por medio de la corriente 38. El agente de ajuste del pH puede ser una base como lima, sosa cáustica, u óxido de magnesio. En una forma de realización particularmente preferente, el agente de ajuste del pH es óxido de magnesio. Una ventaja de la utilización de un óxido de magnesio es que la cantidad requerida de óxido de magnesio puede producirse tratando el cloruro de magnesio en el agente lixivante consumido. Además, la adición de óxido de magnesio no añade ningún ión adicional en el lixiviado, que en caso de añadirse, puede requerir la utilización de etapas de tratamiento adicionales. El oxidante se añade para convertir hierro ferroso en hierro férrico y para garantizar que el manganeso se encuentra en su estado tetravalente. Si estos metales no se encuentran presentes en el lixiviado, no necesita añadirse el oxidante.

Toda la corriente 40 o parte de la misma puede someterse a cualquier etapa de separación de sólido/líquido 42 para producir una corriente de lixiviado pobre en metal 44 y un corriente de residuos 46. Preferentemente, la corriente de residuos 46 se recicla y se alimenta a una etapa de lixiviación 16 para recuperar el magnesio y los metales de valor adsorbidos o coprecipitados, como por ejemplo el níquel y el cobalto que pueden estar presentes en la corriente de residuos 46. Podrá observarse que la corriente 40 puede tratarse mediante otras técnicas conocidas para recuperar parte de los metales de valor o todos los metales de valor que contiene.

En una forma de realización alternativa, podrá observarse que la precipitación que se produce en la etapa de purificación 34 puede llevarse a cabo en una serie de etapas para obtener diferentes residuos, cada uno de los cuales contiene diferentes concentraciones de metales de valor. Por ejemplo, el hierro tiende a precipitarse a un pH de entre 0,5 y 3, el aluminio y el cromo tienden a precipitarse a un pH de entre 1,5 y 3,5 y el manganeso tiende a precipitarse a un pH de entre 3 y 6. Por consiguiente, puede producirse una corriente de residuos que contenga elevadas proporciones de aluminio y cromo y puede producirse una corriente de residuos que contenga una elevada proporción de manganeso.

La corriente de lixiviado pobre en metal 44 puede someterse a etapas de tratamiento adicionales con el fin de recuperar metales de valor adicionales. La corriente 44 puede tratarse mediante intercambio de iones, extracción de solvente, electroextracción o precipitación para retirar estos metales de valor. Preferentemente, la corriente 44 se trata mediante la adición química para precipitar el cobalto y el níquel que puedan encontrarse presentes. Por ejemplo, tal como se muestra en la Figura 1, la corriente de lixiviado pobre en metal 44 puede someterse a precipitación o a ajuste del pH en un intervalo de entre 6 y 8,5, preferentemente de entre 7,5 y 8,5, para efectuar la precipitación del níquel y del cobalto en el lixiviado y para obtener una corriente de lixiviado tratada. El pH puede ajustarse mediante diversos medios, tales como la adición de un agente de ajuste del pH por medio de la corriente 50. El agente de ajuste del pH puede ser una base. En una forma de realización particularmente preferente, el agente de ajuste del pH es óxido de magnesio. Una ventaja de la utilización de óxido de magnesio es que la cantidad de óxido de magnesio requerida puede producirse mediante el proceso y la adición de óxido de magnesio no añade ningún ión adicional en el lixiviado, que puede requerir la utilización de etapas de tratamiento adicionales.

Tal como se muestra en la Figura 1, esta separación preferentemente se lleva a cabo en dos fases, recuperándose el níquel y el cobalto (en caso de encontrarse presentes) en una forma relativamente pura, como por ejemplo en la forma de hidróxidos, en la primera etapa de precipitación 48 y retirándose los restantes metales de valor en una posterior etapa de precipitación 60.

La precipitación de la primera fase 48 preferentemente se lleva a cabo a un pH de entre 6,5 y 7. El pH preferentemente se eleva mediante la adición de óxido de magnesio por medio de la corriente 50 para producir un lixiviado 52 que se somete a una etapa de separaciones de sólido/líquido 54 para obtener un residuo 56 que contiene unos hidróxidos de níquel y cobalto mezclados y un lixiviado pobre en metal adicional 58. A continuación puede tratarse la corriente de residuos 56 para recuperar el níquel. A continuación puede recuperarse el equilibrio de los metales de valor a partir del lixiviado 58 en la etapa de precipitación 60 utilizando, preferentemente, óxido de magnesio en exceso, que puede añadirse por medio de la corriente 62 (preferentemente a un pH de entre 7 y 8,5), para obtener un residuo 64 que contiene metales de valor residuales en forma de hidróxidos y una corriente lixivante consumida 66. El residuo 64 puede reciclarse para la etapa de lixiviación. En caso de requerirse, durante estas etapas puede añadirse agua.

La corriente lixivante consumida 66 es una solución de cloruro de magnesio. Parte de la corriente consumida o toda la corriente consumida 66 puede ser devuelta mediante la corriente de reciclaje 68 como agente lixivante para la etapa de lixiviación 16. Dependiendo de la composición de la corriente consumida 66 y la cantidad de agua añadida durante las etapas de recuperación de metal posteriores a la etapa de lixiviación 16, es posible que el agente lixivante necesite ser recuperado. Por consiguiente, parte de la corriente consumida o toda la corriente consumida 66, puede

tratarse por ejemplo mediante la evaporación parcial en un evaporador 70 para producir una corriente de reciclaje 72 de cloruro de magnesio, la adición de cloruro de magnesio y/o ácido clorhídrico, y reciclarse para la etapa de lixiviación 16.

5 Puede formarse óxido de magnesio a partir de la corriente lixivante consumida 66 sometiendo la corriente 66 a, por ejemplo, una etapa de pirohidrólisis 74 para producir una corriente de ácido clorhídrico 76 y una corriente de óxido de magnesio puro 78 que incluye magnesia cáustica. Parte de la corriente de ácido clorhídrico o toda la corriente de ácido clorhídrico 76 puede reciclarse en el proceso (por ejemplo para la etapa de lixiviación 16). Puede utilizarse en el proceso parte de la corriente de óxido de magnesio o toda la corriente de óxido de magnesio 78 (por ejemplo como un agente de ajuste del pH) y/o puede ofrecerse a la venta.

10 De esta manera, en las formas de realización de la presente invención, tal como se muestra, por ejemplo, en la Figura 1, la presente invención prevé la utilización de mezclas de cloruro de magnesio y ácido clorhídrico en la etapa de lixiviación. La disolución del hierro en un cloruro solubilizado en el lixiviado puede controlarse y minimizarse, sin requerir unas etapas de pretratamiento y postratamiento costosas. El residuo de lixiviación puede mantenerse en una forma que sea fácil de filtrar mediante el control de la concentración y de la temperatura durante la etapa de lixiviación. Pueden abordarse la evaporación de agua y requerimientos de regeneración del ácido clorhídrico, requiriendo pirohidrólisis solamente una parte del cloruro de magnesio obtenido.

15 En el proceso de la presente invención, puede ajustarse la relación Mg/HCl en la etapa de lixiviación para reflejar cualquier requerimiento o característica específicos del proceso y mineral alimentado al proceso. Por ejemplo, ajustando la cantidad de agente lixivante consumido que se somete a pirohidrólisis, puede ajustarse la cantidad de cloruro de magnesio y de ácido clorhídrico que se encuentran disponibles para el reciclaje para la etapa de lixiviación. En algunos casos, puede suministrarse todo el ión cloruro en la solución de lixiviación a partir las corrientes de agente lixivante reciclado 68, 72.

20 El proceso de lixiviación puede llevarse a cabo de manera continua en por lo menos un reactor de tanque sometido a agitación. Preferentemente, se utilizan por lo menos dos reactores, el primero para la adición del mineral laterítico de níquel y el segundo para el control del hierro. Por ejemplo, tal como se muestra en la Figura 2, un concentrado o corriente de mineral 10 se alimenta a una primera etapa de lixiviación 100. El agente lixivante se añade por medio de una corriente 102 para producir una primera corriente de lixiviado 104, que a continuación se somete a una etapa de separación de sólido/líquido 106 para obtener un lixiviado reducido sólido 110 y un residuo 108. A continuación el lixiviado reducido sólido 110 puede tratarse para recuperar los cloruros de metal como por ejemplo mediante las etapas de precipitación secuenciales de la Figura 1. El residuo 108 se somete a una segunda etapa de lixiviación 112 para obtener un segundo lixiviado 116. Preferentemente se añade ácido adicional por medio de la corriente 114 a la segunda etapa de lixiviación 112 para lixiviar valores de metal adicionales a partir del mineral. A continuación el segundo lixiviado 116 se somete a una etapa de separación de sólido/líquido 118 para producir un residuo sólido 120 que puede tratarse para recuperar cualquier metal de valor (por ejemplo, hematita) y un segundo lixiviado 122, parte del cual o todo puede reciclarse para la primera etapa de lixiviación 100 como agente lixivante 102. El segundo lixiviado puede someterse a unas etapas de regeneración para producir el agente lixivante para la primera etapa de lixiviación y/o pueden añadirse agentes de lixiviación adicionales por separado a la primera etapa de lixiviación 100. También puede observarse que pueden utilizarse tres o más reactores de lixiviación.

25 El control de proceso puede efectuarse mediante las tasas de adición del mineral laterítico de níquel y/o agente lixivante al proceso y/o la composición química del agente lixivante. Por ejemplo, el pH puede ajustarse mediante la adición de óxido de magnesio y el Eh puede ajustarse mediante la adición de un oxidante.

30 El proceso de lixiviación puede llevarse a cabo de un modo particular conocido en la técnica. El modo de lixiviación, por ejemplo, por lotes, de corriente paralela continua o contracorriente continua, puede seleccionarse dependiendo de la naturaleza particular del mineral que está siendo tratado. El proceso por lotes tiene lugar en un único reactor, y puede operarse hasta un punto final predeterminado en base a un pH y a un Eh deseados del sistema particular dentro de los parámetros presentados en esta invención. Para minerales de fácil lixiviación (bajo contenido en hierro) resulta preferente la lixiviación de corriente paralela, mientras que para minerales de lixiviación más difícil (minerales de alto contenido en hierro) resulta preferente la contracorriente.

35 Una forma de realización de un proceso para la regeneración de agente lixivante consiste en que la solución de lixiviación consumida (solución de $MgCl_2$ puro) posterior a la separación del níquel y el cobalto (descrita anteriormente) se somete a una evaporación parcial o preevaporación. El grado de evaporación parcial o preevaporación puede reducirse, o incluso eliminarse, mediante la alimentación de cloruro de hidrógeno gaseoso a la solución de $MgCl_2$ puro, especialmente previamente a la fase de evaporación parcial o preevaporación. El HCl gaseoso puede ser de los gases de escape en el hidrolizador. De esta manera, se reduce o se elimina la energía requerida para la evaporación del agua y se obtiene un azeotropo de ácido clorhídrico. El azeotropo puede reciclarse para la solución lixivante, puede ofrecerse a la venta o puede utilizarse de otra manera.

40 La corriente de "solución de $MgCl_2$ puro" puede partirse y parte se somete a pirohidrólisis para formar un óxido de magnesio. Los gases de escape se alimentan a un separador y absorbedor de HCl. Una solución de HCl puede combinarse con el resto de la corriente partida y se utiliza como un agente lixivante regenerado. De manera alternativa, parte de los gases de escape o todos los gases de escape pueden alimentarse a la etapa de lixiviación para mejorar el

ES 2 295 867 T3

nivel de ácido clorhídrico y también para proporcionar calor al reactor de lixiviación para el equilibrio de calor de la etapa de lixiviación.

5 En otra forma de realización del proceso para la regeneración del agente lixivante, se utilizan gases de escape de la pirohidrólisis para la preevaporación de la solución de $MgCl_2$ concentrado y enriquecer esa solución en HCl. Esto recupera energía a partir de la etapa de pirohidrólisis.

10 Tal como se ha indicado anteriormente, en una forma de realización preferente alternativa, el agente lixivante comprende ácido clorhídrico y una mezcla de cloruro de magnesio y por lo menos un catión o cloruro de metal adicional. Estos cationes adicionales preferentemente se obtienen a partir de la lixiviación del mineral de manera que el agente lixivante que es alimentado al reactor de lixiviación básicamente comprende, y preferentemente esencialmente consiste de magnesio. El cloruro de metal adicional es por lo menos uno de entre cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de cobre y cloruro de hierro. Resultan preferentes, el cloruro de cobre, especialmente el cloruro cúprico, y el cloruro de hierro, especialmente el cloruro férrico. Si se lixivía el catión a partir del mineral, el catión se selecciona de entre el grupo de cationes de los cloruros indicados anteriormente. La cantidad de cationes y cloruro de metal adicional puede ser de entre aproximadamente el 1% en peso y aproximadamente el 25% en peso de la cantidad de cloruro de magnesio, especialmente de entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 15% del cloruro de magnesio. Estos cloruros de metal proporcionan fuentes adicionales de iones cloruro.

20 En otra forma de realización preferente alternativa, el agente lixivante puede estar compuesto de ácido clorhídrico, cloruro de magnesio, y un oxidante, y opcionalmente el cloruro de metal adicional descrito anteriormente. Son ejemplos de oxidante el aire, oxígeno, cloro, hipoclorito, clorita, clorato y peróxidos tales como el peróxido de hidrógeno. En el caso de un gas, el gas puede dispersarse mediante cualquier medio conocido en la técnica, tal como un tubo rociador. La cantidad de oxidante que se añade puede variar sobre un amplio intervalo. Preferentemente el oxidante se añade "bajo demanda", y principalmente se determina mediante consideraciones prácticas. En las formas de realización, el oxidante preferentemente se añade para mantener el Eh deseado (potencial eléctrico *versus* SHE (electrodo de hidrógeno estándar).

30 La lixiviación del mineral laterítico de níquel, y la recuperación de metales de valor a partir del mismo, utilizando agentes lixiviantes que contienen un óxido y/o un cloruro de metal adicional, pueden llevarse a cabo de la misma manera que la lixiviación con un agente lixivante que comprende ácido clorhídrico y cloruro de magnesio.

35 Los aspectos preferentes de la presente invención proporcionan un proceso de lixiviación que reduce o minimiza la extracción de otros valores de metal, especialmente hierro y opcionalmente magnesio, dependiendo de la concentración de cationes en el agente lixivante. El hierro permanece en el residuo de lixiviación, que puede someterse a una separación magnética para su utilización de la producción de ferroníquel o acero inoxidable de baja aleación.

40 El proceso de la presente invención no requiere un pretratamiento del mineral laterítico de níquel para volver el contenido de hierro relativamente inerte. El proceso no resulta en altas tasas de acumulación de hierro en el lixiviado debido a la hidrólisis del hierro. No se requieren agentes externos para el control del hierro y del magnesio ya que cualquier agente requerido ($MgCl_2$, MgO y HCl) puede ser un producto o una corriente reciclados del proceso. El agente de lixiviación puede regenerarse y reciclarse. Puede producirse magnesia pura, especialmente magnesia cáustica.

45 Una ventaja particular del proceso de la presente invención es que se obtienen altas tasas de extracción de metales de valor en una etapa de lixiviación que opera a presión atmosférica. La utilización de la presión atmosférica resulta en ventajas económicas considerables, especialmente en costes de capital. Pueden recuperarse metales de valor. La utilización de química de cloruro ofrece ventajas de funcionamiento y de costes de capital del proceso. El agente de lixiviación se regenera y se recicla, preferentemente mediante la utilización de una etapa de pirohidrólisis formándose ácido clorhídrico adicional a partir de cloro en caso de requerirse. El cloruro de magnesio puede reciclarse para la etapa de lixiviación.

La presente invención es ilustrada por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo I

55 Se llevaron a cabo una serie de experimentos de laboratorio, en los que se trataron muestras de 100 g de mineral saprolítico y mineral limonítico mezclados del yacimiento Sechol de Guatemala. El mineral mezclado presentaba el siguiente análisis, en el que las cantidades se indican en porcentaje en peso: níquel 2,25%; cobalto 0,03%; magnesio 14,4%; hierro 15,2%; silicio 16,0%; calcio < 0,05%; aluminio 0,9%; cobre < 0,05%; zinc < 0,05% y cromo 0,53%. Este mineral contenía también un 20% de una fase de magnetita refractaria, que no era fácilmente susceptible de lixiviación. Las muestras fueron lixiviadas a una densidad de sólidos del 20% durante cuatro horas a 100°C en mezclas de cloruro de magnesio y ácido clorhídrico, variando (i) la concentración total de ión cloruro, y (ii) la relación del magnesio con respecto al ácido. La Tabla 1 proporciona detalles adicionales y los resultados obtenidos.

65

ES 2 295 867 T3

TABLA I

Concentración de cloruro	% Extracción	Concentración inicial de HCl				
		1N	1,5N	2N	3N	4N
	Relación Mg/HCl			0,37	0,14	
150 g/L	Ni			75,9	71,3	
	Fe			1,1	10,8	
	Mg			53,4	40,8	
	pH			0,89	0,47	
	Eh			581	619	
	Relación Mg/HCl	1,83	1,1	0,75	0,39	0,21
230 g/L	Ni	60,5	69,7	81,2	88,1	93,1
	Fe	1,1	1,8	2,2	25,1	46,9
	Mg	20,9	34,7	52,1	66,2	83,4
	pH	2,27	0,427	0,363	0,353	0,299
	Eh	357	523	583	614	646
	Relación Mg/HCl	2,5	1,5	1,1	0,6	
300 g/L	Ni	58,7	72,4	78,5	87,6	
	Fe	5,2	28,4	16,9	21	
	Mg	14,8	28,5	38,8	56,3	
	pH	0,743	0,465	0,518	0,581	
	Eh	488	563	562	544	

Los resultados muestran efectos tanto de la concentración total de ión cloruro (es decir, la contribución tanto del cloruro de magnesio como del ácido clorhídrico), así como la concentración inicial de ácido. Para este mineral y bajo las condiciones utilizadas, había una concentración total óptima de cloruro de aproximadamente 230 g/L, por encima de la cual la disolución del hierro era significativa, y por debajo de la cual la extracción del níquel (y del cobalto) se reducía. También hay que reseñar que en estos ejemplos una extracción de Ni del 80% representa prácticamente un 100% de recuperación de níquel a partir de la fracción no magnética del mineral debido a la presencia en el mineral del material refractario, que no resulta fácil de lixiviar. También hay que reseñar la solubilidad del hierro en la solución, ya que virtualmente todo el hierro permaneció en el residuo en una solución de HCl 2N. Se lixiviaron tanto el níquel como el cobalto a partir del mineral laterítico de níquel, y las recuperaciones del cobalto fueron similares a las del níquel.

Ejemplo II

Se muestra un ejemplo de un test de lixiviación contracorriente en la Figura 4. Se alimentó mineral fresco a una primera etapa de lixiviación, en la que había un agente lixivante que contenía 360 g/L de cloruro de magnesio en ácido clorhídrico, habiéndose obtenido el ácido clorhídrico a partir de agente lixivante reciclado. La primera etapa de lixiviación fue ejecutada a 150°C. El pH era de 0,38; el Eh era de aproximadamente 400 mV y la relación Mg/HCl en base a la masa era de 0,84. La suspensión de lixiviación obtenida fue alimentada a una etapa de separación de sólidos/líquido, a partir de la cual se separaron los metales de valor que contenían licor para un procesamiento adicional. Los sólidos fueron alimentados a una segunda etapa de lixiviación a la que se alimentó ácido clorhídrico

ES 2 295 867 T3

a una tasa de 450 kg/tonelada de sólidos. El agente lixiviante de nuevo contenía 360 g/L de cloruro de magnesio. La segunda lixiviación fue llevada a cabo a 105°C durante 4 horas. El pH era de entre 0,68 y 0,72, el Eh era de aproximadamente 400 mV y la relación Mg/HCl en base a la masa era de 0,91. Se llevó a cabo una segunda etapa de separación de sólidos/líquido; el licor, que contenía 1,2 g/L de níquel y 0,024 g/L de cobalto, fue reciclado para la primera etapa de lixiviación, reciclando de esa manera ácido, cloruro de magnesio y los metales de valor lixiviados para la primera etapa de lixiviación. En la segunda etapa de lixiviación no se precipitaron níquel y cobalto ya que el níquel y el cobalto no se precipitan al pH operativo. La extracción global de níquel fue del 84% y la extracción global de cobalto fue del 79%.

10 Ejemplo III

Se sometió a lixiviación una muestra de un mineral laterítico de níquel con un contenido en hierro relativamente bajo. La composición del mineral era la siguiente, indicándose las cantidades en porcentaje en peso: Ni 2,3%, Co 0,03%, Mg 14,4%, Fe 15,2%, Si 16,0%, Ca < 0,05%, Al 0,9%, Cu < 0,05%, Zn < 0,05%, Cr 0,5% y Mn 0,18%. El tamaño de malla del mineral era de -100. El tiempo de lixiviación fue de 4 horas y la temperatura era de 95°C. Las soluciones de lixiviación tenían un 20% de sólidos.

La tabla II proporciona detalles adicionales del proceso y los resultados obtenidos. En el Ensayo 1, el agente lixiviante no contenía ácido clorhídrico, y en el Ensayo 2, no se añadió cloruro de magnesio. De esta manera, los Ensayos 1 y 2 son ensayos comparativos.

TABLA II

Ensayo n°	1	2	3	4	5
Concentración inicial de HCl, N	-	2,25	2,25	2,25	2,25
Concentración de cloruro (g/L)	120	79	200	230	250
Mg/HCl (masa)	1	0/1	0,5	0,62	0,7
pH	5,2	0,2	< 0	< 0	< 0
Eh (mV)	100	450	520	528	538
Pérdida de peso del mineral (%)	2,4	35	46,5	44,4	42,7
Concentración de Ni (g/L)	0,04	2,2	3,54	4,5	4,42
Concentración de Fe (g/L)	0,83	4,5	5,8	9,8	9,8
Extracción de Ni (%)	0	44,0	85,9	87,0	86,5

Se analizó el residuo del Ensayo 4, y contenía 0,47% de Ni, 0,017% de Co, 8,95% de Mg y 9,54% de Fe. Los resultados muestran que el cloruro de magnesio solo no puede efectuar la lixiviación del níquel, sino que es también necesario alguna cantidad de ácido clorhídrico. Los resultados también muestran que el ácido clorhídrico solo no es tan efectivo como el efecto combinado del ácido y el cloruro de magnesio.

60 Ejemplo IV

Se lixivieron 200 mg de un mineral laterítico de níquel de Sechol, Guatemala, con un análisis de 1,72% Ni, 0,05% Co, 23,4% Fe, 0,37% Mn y 6,85% Mg, en corriente paralela durante un periodo de cuatro horas a 105°C en una solución que contenía 360 g/L de cloruro de magnesio (9,81 g/L de Mg), a distintas relaciones de ácido con respecto al mineral (kg de HCl al 100% por tonelada de mineral seco) tal como se muestra a continuación en la Tabla III. El valor de Eh para todos los ensayos era de 400 mV.

ES 2 295 867 T3

TABLA III

Test	Extracción de Metal, Concentración								
	Ni, %	Ni, g/L	Co, %	Co, g/L	Fe, %	Fe, g/L	Mn, %	Mn, g/L	Mg, g/L
200 kg/t	58,5	2,65	53,7	0,06	15,9	10,3	77,6	0,75	75
300 kg/t	67,8	2,95	61,4	0,07	26,9	23	80,5	0,82	80
450 kg/t	76,6	3,13	65,0	0,08	37,1	30	85,0	0,8	78
600 kg/t	89,2	3,10	72,6	0,06	72,2	42	89,9	0,75	75

Al igual que en el Ejemplo I, se muestra que hay una cantidad de ácido óptima para maximizar la extracción de níquel y de cobalto. Estos tests también demuestran que la utilización de una alta concentración de magnesio en la solución de lixiviación puede prevenir la disolución del magnesio del mineral, ya que la concentración inicial de magnesio en la solución era de 91,8 g/L. Sin embargo, la alta concentración de magnesio, no previno la lixiviación del níquel y del cobalto. Hay que reseñar que estos minerales contenían aproximadamente un 25% de una fracción magnética refractaria, de contenido de níquel y cobalto similar con respecto al mineral bruto. Por tanto, la extracción de níquel a 450 kg/t de HCl representa aproximadamente el 100% de la fracción no magnética.

Ejemplo V

Los filtrados finales de los tests de lixiviación en corriente paralela en la Tabla III, que presentaban un valor de pH de entre -0,2 y 0,5 (dependiendo de la relación ácido/mineral) entraron en contacto con mineral fresco a una carga de 35% de sólidos y se sometieron a reacción durante 6 horas a 105°C. Este es un ejemplo de una lixiviación contracorriente. Las concentraciones finales de hierro obtenidas variaban de entre 0,4 g/L y 0,9 g/L, en el que el análisis del filtrado muestra que el hierro es hierro ferroso al 100%. A continuación los filtrados resultantes fueron sometidos a un procedimiento de lixiviación similar adicional, excepto en que la suspensión fue sometida a reacción bajo condiciones oxidantes. Se determinó que la concentración de hierro en los filtrados finales era < 1 mg/L.

Este ejemplo muestra que el hierro puede volver a precipitarse de manera efectiva durante una lixiviación contracorriente utilizando solamente el mineral de alimentación, y que no requiere adición alguna de un base reactiva, tal como MgO, para garantizar que es eliminado de la solución.

Ejemplo VI

Se preparó una solución hipersalina de cloruro de magnesio que contenía 360 g/L de MgCl₂ y 35 g/L de FeCl₃. A continuación se neutralizaron muestras del mismo volumen (150 mL) de la solución hipersalina hasta un pH de entre 1,8 y 2,0 con la misma cantidad de óxido de magnesio, neutralizándose una muestra a 95°C y neutralizándose la otra muestra a 105°C. A continuación se permitió que las muestras resultantes fueran sometidas a reacción durante una hora, manteniéndose constante las respectivas temperaturas. A continuación se permitió que las suspensiones resultantes reposaran durante toda la noche.

Las alturas de los sólidos establecidos en las muestras eran de 3,2 cm y 1,8 cm, respectivamente, para las temperaturas de 95°C y 105°C, lo que indica un incremento del 44% en la velocidad de establecimiento a la temperatura más alta. En cada caso, los sólidos se filtraron rápidamente en un filtro de vacío, y se pudo comprobar que el hierro final en la solución era < 1 mg/L en ambos casos. Este ejemplo demuestra el efecto beneficioso de la temperatura sobre la precipitación de hierro a partir de soluciones hipersalinas de cloruro de magnesio fuertes en un procedimiento de separación de sólido/líquido. Dicho procedimiento puede utilizarse en la separación del hierro de soluciones de cloruro de magnesio en el proceso de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para el tratamiento de un mineral de laterita, en el que el mineral de laterita contiene por lo menos un óxido de metal de base en el que el mineral de laterita es lixiviado a un pH de hasta 3 con un agente lixivante, en el que el agente lixivante comprende ácido clorhídrico y por lo menos una sal de cloruro que contiene cationes con un número de hidratación superior al del hidrógeno para producir un lixiviado, la concentración de iones cloruro es superior a aproximadamente 4,5 moles del cloruro total/litro de agente lixivante y la relación molar de cationes con un número de hidratación superior al del hidrógeno con respecto a la cantidad de ácido clorhídrico en el agente lixivante es de entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 4,5.
- 10 2. Proceso según la reivindicación 1 en el que el catión se selecciona de entre el grupo que consiste de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, hierro férrico, hierro ferroso, cobre cuproso, cobre cúprico, y mezclas de los mismos.
- 15 3. Proceso según la reivindicación 1 en el que el catión se selecciona de entre el grupo que consiste de sodio, calcio, potasio, litio, magnesio, hierro férrico, hierro ferroso, cobre cuproso, cobre cúprico, y mezclas de los mismos.
- 20 4. Proceso según la reivindicación 1 en el que, previamente a entrar en contacto con el mineral de laterita, los cationes consisten esencialmente de magnesio.
- 25 5. Proceso según la reivindicación 1 en el que al final de la etapa de lixiviación, por lo menos el 25% en peso del catión es magnesio.
6. Proceso según la reivindicación 1 en el que la concentración de iones cloruro es de entre 4,5 M y 14 M.
7. Proceso según la reivindicación 1 en el que la concentración de iones cloruro es de entre 6 M y 12 M.
8. Proceso según la reivindicación 1 en el que la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 2,5.
- 30 9. Proceso según la reivindicación 1 en el que el mineral de laterita comprende más de un 25% en peso de hierro y la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es de entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 3.
- 35 10. Proceso según la reivindicación 1 en el que el mineral de laterita comprende más de un 25% en peso de hierro y la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2,3.
- 40 11. Proceso según la reivindicación 1 en el que el mineral de laterita comprende menos de un 25% en peso de hierro y la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 2.
- 45 12. Proceso según la reivindicación 1 en el que el mineral de laterita comprende menos de un 25% en peso de hierro y la relación molar de cationes en el agente lixivante con respecto a la cantidad de HCl en el agente lixivante es de entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 2,3.
- 50 13. Proceso según la reivindicación 1 en el que el mineral de laterita comprende un mineral de metal de base oxídico.
- 55 14. Proceso según la reivindicación 1 en el que el mineral de laterita comprende un mineral laterítico de níquel.
15. Proceso según la reivindicación 1 en el que la lixiviación se lleva a cabo a una temperatura de entre 75°C y el punto de ebullición del agente lixivante.
16. Proceso según la reivindicación 1 en el que la lixiviación se lleva a cabo a una temperatura de entre 100°C y el punto de ebullición del agente lixivante.
- 60 17. Proceso según la reivindicación 1 en el que el proceso se lleva a cabo en un recipiente no presurizado.
18. Proceso según la reivindicación 1 en el que el Eh se selecciona para mantener los metales de base en el agente lixivante en un estado divalente y para mantener el hierro como hierro férrico.
19. Proceso según la reivindicación 1 en el que el Eh es de entre 300 mV y 700 mV.
- 65 20. Proceso según la reivindicación 1 en el que el Eh es de entre 350 mV y 600 mV.
21. Proceso según la reivindicación 1 en el que el pH del agente lixivante al comienzo de la lixiviación es de hasta aproximadamente 0,4, y el pH del agente lixivante se incrementa durante la etapa de lixiviación hasta un va-

ES 2 295 867 T3

lor comprendido en un intervalo de entre 0,4 y 2,5 para precipitar hierro, según se mide mediante instrumentación convencional.

22. Proceso según la reivindicación 4 en el que el pH del agente lixivante al comienzo de la lixiviación es de hasta aproximadamente 0,5 durante la etapa de lixiviación, y el pH del agente lixivante se incrementa durante la etapa de lixiviación hasta un valor comprendido en un intervalo de entre 0,7 y 2,5 para precipitar hierro, según se mide mediante instrumentación convencional.

23. Proceso según la reivindicación 21 en el que el lixiviado contiene en forma solubilizada un primer metal que comprende por lo menos uno de entre cobre, aluminio, zinc y cromo y un segundo metal que comprende por lo menos uno de entre níquel y cobalto y en el que el proceso comprende adicionalmente:

(a) La separación de un lixiviado rico en metales de valor del mineral de laterita en una primera separación de sólidos/líquido;

(b) El incremento del pH del lixiviado para obtener una fracción sólida que contiene por lo menos una parte del primer metal y un primer lixiviado pobre en metal, y la separación de la fracción sólida del primer lixiviado pobre en metal en una segunda etapa de separación de sólidos/líquido;

(c) Un incremento adicional del pH del primer lixiviado pobre en metal para obtener un segundo lixiviado pobre en metal y una fracción sólida que contiene el segundo metal como un hidróxido precipitado, y la separación de la fracción sólida que contiene el segundo metal del segundo lixiviado pobre en metal en una tercera etapa de separación de sólidos/líquido.

24. Proceso según la reivindicación 23 en el que el lixiviado contiene también en forma solubilizada por lo menos uno de entre hierro y manganeso y en el que la etapa (b) comprende adicionalmente la oxidación del lixiviado rico en metales de valor.

25. Proceso según la reivindicación 23 en el que el lixiviado contiene también en forma solubilizada hierro y en el que la etapa (b) comprende adicionalmente el tratamiento del lixiviado rico en metales de valor para convertir el hierro ferroso en hierro férrico.

26. Proceso según la reivindicación 23 en el que el lixiviado contiene también en forma solubilizada manganeso y en el que la etapa (b) comprende adicionalmente el tratamiento del lixiviado rico en metales de valor de manera que el manganeso se encuentre en su estado tetravalente.

27. Proceso según la reivindicación 23 en el que el catión comprende magnesio y el segundo lixiviado pobre en metal se somete a unas etapas de reciclaje para la recuperación del cloruro de magnesio y del ácido clorhídrico.

28. Proceso según la reivindicación 23 en el que, previamente a entrar en contacto con el mineral de laterita, el catión es magnesio y el segundo lixiviado pobre en metal se somete a tratamiento para producir una solución que comprende cloruro de magnesio y ácido clorhídrico que se utiliza como el agente lixivante.

29. Proceso según la reivindicación 28 en el que la etapa de tratamiento de la reivindicación 28 produce también óxido de magnesio.

30. Proceso según la reivindicación 29 en el que por lo menos parte del óxido de magnesio se utiliza como un agente de ajuste del pH en por lo menos una de las etapas (b) y (c) de la reivindicación 23.

31. Proceso según la reivindicación 30 en el que la etapa de tratamiento de la reivindicación 28 incluye una hidrólisis y una evaporación parcial.

32. Proceso según la reivindicación 1 en el que el agente lixivante comprende ácido clorhídrico, cloruro de magnesio y por lo menos uno de entre (i) un cloruro de metal seleccionado de entre el grupo que consiste de por lo menos uno de entre cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de cobre y cloruro de hierro que se añade al agente lixivante previamente a que el agente lixivante entre en contacto con el mineral de laterita; (ii) por lo menos un catión adicional que es lixiviado a partir del mineral de laterita y (iii) un oxidante.

33. Proceso según la reivindicación 32 en el que se encuentran presentes cloruro de metal y un catión adicional.

34. Proceso según la reivindicación 32 en el que la cantidad de cloruro de metal y el catión adicional es de entre el 1% en peso y el 25% en peso de la cantidad de cloruro de magnesio.

35. Proceso según la reivindicación 32 en el que se encuentra presente un oxidante.

36. Proceso según la reivindicación 35 en el que el oxidante es por lo menos uno de entre aire, oxígeno, cloro, hipoclorito, clorita, clorato, perclorato, permanganato y peróxido.

ES 2 295 867 T3

37. Proceso según la reivindicación 32 en el que se encuentran presentes por lo menos un cloruro de metal y un oxidante.

5 38. Proceso según la reivindicación 37 en el que el cloruro de metal es por lo menos uno de entre cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de cobre y cloruro de hierro y el oxidante es por lo menos uno de entre aire, oxígeno, cloro, hipoclorito, clorita, clorato, perclorato, permanganato y peróxido de hidrógeno.

10 39. Proceso según la reivindicación 23 en el que por lo menos una parte de uno de entre el primer lixiviado pobre en metal y el segundo lixiviado pobre en metal es sometido a tratamiento para regenerar el agente lixivante mezclando una solución de cloruro de magnesio con cloruro de hidrógeno gaseoso.

40. Proceso según la reivindicación 39 en el que la parte de uno de entre el primer lixiviado pobre en metal y el segundo lixiviado pobre en metal es sometido a destilación para la separación del ácido clorhídrico azeotrópico.

15 41. Proceso según la reivindicación 40 en el que el cloruro de hidrogeno gaseoso se mezcla con la parte de uno de entre el primer lixiviado pobre en metal y el segundo lixiviado pobre en metal para incrementar la cantidad de ácido clorhídrico separado como ácido clorhídrico azeotrópico.

20 42. Proceso según la reivindicación 1 en el que el mineral de laterita se expone al agente lixivante sin ser sometido a una etapa de tostación.

43. Proceso según la reivindicación 1 en el que el mineral de laterita se obtiene a partir de horizontes de limonita y saprolita.

25 44. Proceso según la reivindicación 1 en el que el agente lixivante es acuoso y tiene una cantidad de agua libre que se selecciona para solubilizar los cloruros de metal sin que se encuentre presente un exceso considerable de agua libre para reaccionar con el hierro.

30

35

40

45

50

55

60

65

Ensayo de Mineral salido de la Mina

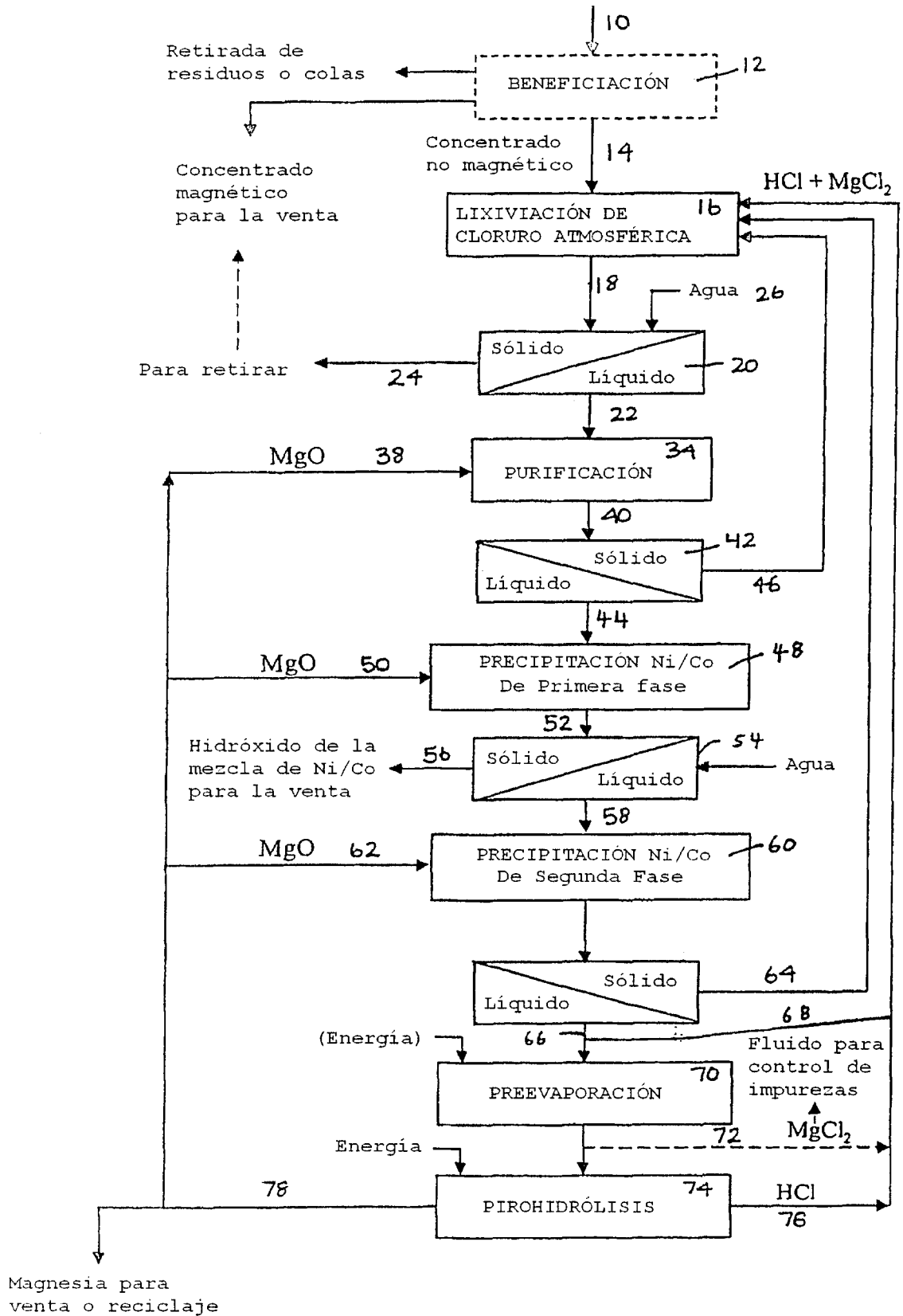


Figura 1

Ensayo de Mineral Salido de la Mina

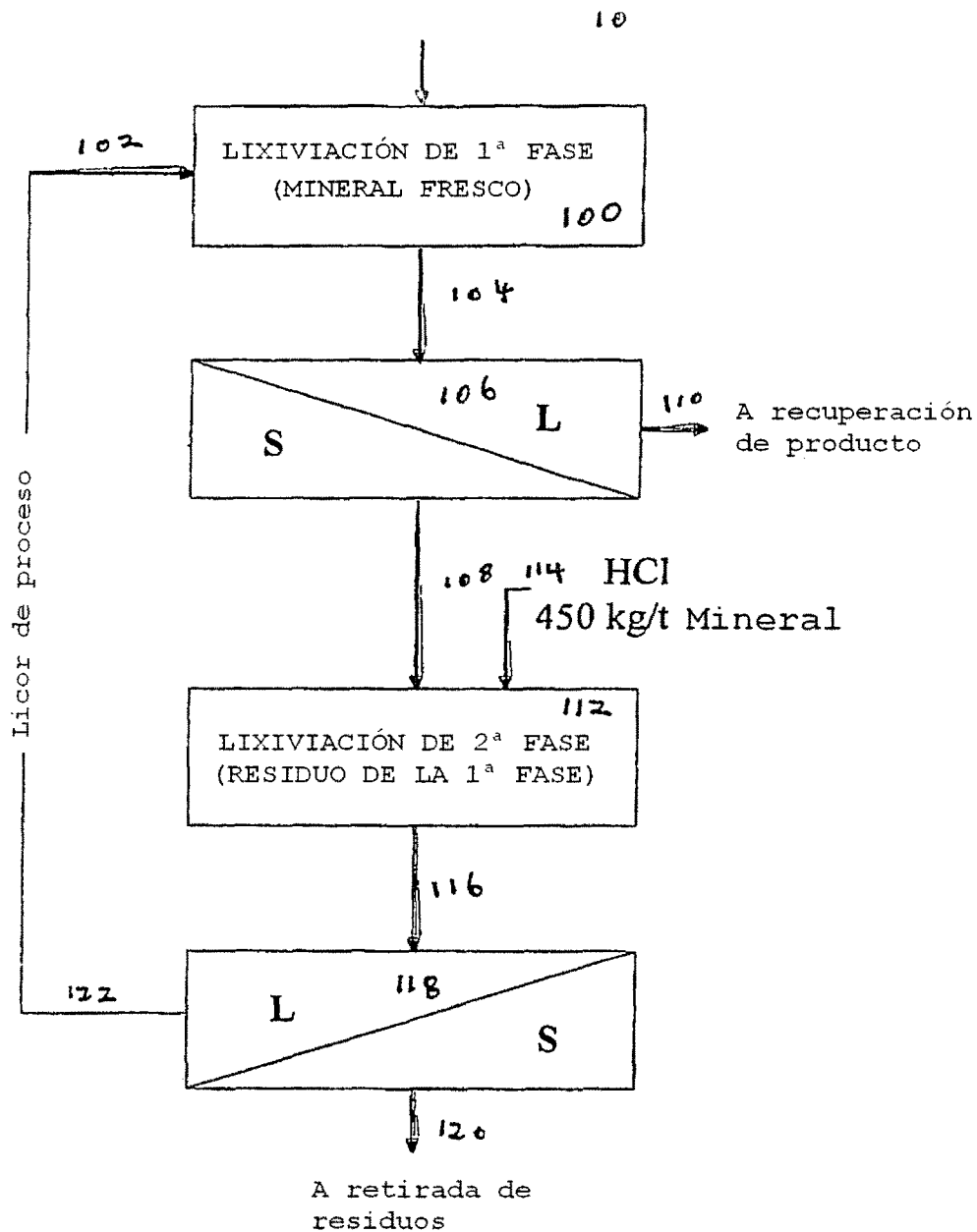


Figura 2