



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 321 320**

51 Int. Cl.:
C22B 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05797239 .0**

96 Fecha de presentación : **20.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1809777**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.07.2007**

54 Título: **Proceso de lixiviación en presencia de ácido clorhídrico para la recuperación de un metal valioso contenido en un mineral.**

30 Prioridad: **21.10.2004 ZA 04/8533**
22.03.2005 ZA 05/2363
26.09.2005 ZA 05/7744

73 Titular/es: **Anglo Operations Limited**
44 Main Street
2001 Johannesburg, ZA

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.06.2009

72 Inventor/es: **Smit, Jan Tjeerd y**
Steyl, Johann du Toit

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.06.2009

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 321 320 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 lixiviación en presencia de ácido clorhídrico para la recuperación de un metal valioso contenido en un mineral.

5 **Antecedentes de la invención**

La invención se relaciona con un proceso de tratamiento de una salmuera de cloruro que genera o regenera ácido clorhídrico y se relaciona con un proceso para lixiviar un metal contenido en un mineral en una solución de cloruro. El proceso proporciona una ruta para un proceso hidrometalúrgico, económica y ambientalmente aceptable para la recuperación de metales valiosos contenidos en minerales o en concentrados.

El uso de salmueras de cloruro relativamente concentradas como un medio para lixiviar metales comunes ha sido propuesto muchas veces en el pasado, siendo un ejemplo reciente el proceso Hydrocopper de Outokumpu, como se describe y se menciona en diferentes patentes, tales como WO 2003/35916, WO 2003/89675 y otras. Se sabe que las salmueras de cloruro de gran fuerza generalmente permiten un lixiviado más rápido y más completo que el medio común de sulfato relativamente diluido. Sin embargo, la recuperación de los valores disueltos de tales salmueras es generalmente engorrosa, no permitiendo tecnología estándar de electrodeposición.

El uso de un medio de ácido clorhídrico (cloruro) para la lixiviación de minerales de laterita ha sido un tema de investigación en diferentes instituciones a lo largo de los años, siendo particularmente pionero N. M. Rice de Leeds University (ver Rice, 1989). Se lograron cinéticas favorables de lixiviación tanto en minerales típicos de silicato (serpentina) como de óxido (limonita), ilustrando así que este sistema puede ser utilizado para lixiviación de valores, tales como níquel, de una serie de materiales en un horizonte típico de laterita. De particular interés fue la cinética rápida (1 h) de lixiviación a temperaturas más altas, típicamente temperaturas más altas de 80°C, en soluciones de ácido clorhídrico 4 molar. Se propuso posteriormente un diagrama de flujo conceptual (Rice y Strong, 1974), utilizando un lixiviado de ácido clorhídrico para solubilizar los valiosos níquel y cobalto, que fueron posteriormente removidos por medio de extracción con solvente e hidrólisis como hidróxido de níquel (utilizando magnesia como agente de neutralización), respectivamente. Las impurezas, tales como el hierro y el magnesio, son los principales contribuyentes al consumo del costoso ácido clorhídrico. Se remueve el cloruro férrico de la solución por medio de extracción con solvente y se lo trata en una etapa de calcinación por atomización para formar hematita estable y para regenerar al ácido clorhídrico para regresarlo a la etapa de lixiviación. En forma similar, se trata al cloruro de magnesio en una etapa de calcinación por atomización para formar magnesia (vendida como subproducto y/o utilizada como agente de neutralización) y para regenerar al ácido clorhídrico (reciclado nuevamente a la etapa de lixiviación).

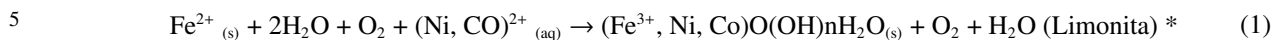
Se estima que aproximadamente 70% de los recursos terrestres de níquel del planeta están contenidos en minerales de laterita. Actualmente, aproximadamente únicamente 40% del níquel producido es extraído de minerales de laterita y se estima que esta cifra se incrementará aproximadamente al 50% para el 2012 (cifras de Dalvi y colaboradores, 2004). Se requiere de una nueva ruta de procesamiento para recuperar al Ni y al Co de los depósitos lateríticos, con costos de operación y especialmente de capital marcadamente menores a aquellos que pueden ofrecer las tecnologías ya existentes. Además, mirando hacia adelante el suministro, asumiendo un crecimiento en la demanda de Ni aproximadamente de un 4% por año (obviamente diferentes factores pueden cambiar esta cifra), el mercado requerirá de 40-45.000 toneladas por año de nueva producción de Ni para satisfacer la demanda (cifras de Dalvi y colaboradores, 2004). Incluso cuando se tiene en cuenta en el cálculo la adición de nuevo suministro de pequeños depósitos de azufre, los principales proyectos de laterita en terrenos sin desarrollar (tales como los proyectos de lixiviación ácida a alta presión de Goro y Ravensthorpe, nuevos hornos de fundición como el de Koniambo, y nuevas rutas hidrometalúrgicas de tratamiento con sulfuro tal como el de la Bahía de Voisey), la oferta no está a la altura del consumo.

Geología y mineralogía (información sobre antecedentes)

Las finanzas del procesamiento de la laterita dependen fuertemente en grado y en composición del mineral alimentado. Los depósitos de laterita de níquel se componen de dos horizontes principales, esto es, de material limonítico (óxidos hidratados de hierro) cerca de la superficie (bajo en Ni y Mg, y alto en Fe) y el inferior, de material saprolítico (silicatos hidratados de magnesio) (alto en Ni y Mg, y bajo en Fe). Estos depósitos se forman por medio de un proceso de exposición a la intemperie de la roca madre, que a su vez, se origina a partir de roca fundida cristalizada en la forma de minerales de Fe-Mg-Si-O. La roca madre contiene Ni (-0,2%) y Co, ya que ellos se pueden sustituir por Fe y Mg (valencia y radios iónicos similares) en el retículo cristalino de estos silicatos. Los minerales primarios de serpentina, $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$, se forma a partir de la roca madre, durante un proceso de serpentinización, bajo condiciones de temperatura elevada y presión (en presencia de agua, bajo la superficie de la tierra). Esto conduce a un enriquecimiento natural de Ni (< 0,5% de Ni). Se forma también magnetita como un coproducto de este proceso de alteración de serpentinización y es, además de ciertos minerales de la roca madre (tales como olivino), una fuente principal de Fe durante el proceso de exposición a la intemperie. La laterización se presenta cuando la serpentina primaria (la proporción que es sometida al grado de serpentinización) y los restos asociados de la roca madre (especialmente minerales tales como el olivino) son sometidos a exposición prolongada a la intemperie, especialmente en regiones tropicales húmedas (también denominado proceso de laterización), en o cerca de la superficie de la tierra. El proceso de laterización concentra Ni y Co en factores de 3 a 30 veces, comparado con la roca madre. El proceso de laterización es dinámico y el perfil de profundidad es esencialmente una vista instantánea, con la parte más baja representando la roca alterada más recientemente, esto es, el agua superficial (acidulada por el CO_2 disuelto y los ácidos orgánicos)

ES 2 321 320 T3

disuelve y lixivia Ni, Mg, Si, Fe (como Fe²⁺) y Al (en orden decreciente de movilidad) a medida que se filtra hacia abajo a través del perfil. Entre más cerca de la superficie, el hierro se oxida rápidamente y se precipita como hidróxido férrico amorfo, adsorbiendo conjuntamente Ni (típicamente 1,5% de Ni) y casi todo el Co en su estructura:



* Esta es una reacción no balanceada que indica la complejidad del proceso de precipitación en la naturaleza. El Fe²⁺ es lixiviado y disuelto bajo condiciones oxidantes de ambos óxidos de Fe, tal como magnetita, magemita, etc., y silicatos de Mg(Fe), tales como olivino y ortopiroxeno. Los sólidos recientemente formados (a la derecha) muy probablemente también involucran la precipitación de hidróxido férrico [Fe(OH)₃] como una fase intermedia.

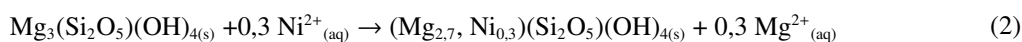
Con el tiempo, el material mejora su cristalinidad para formar primero goethita (constituyente principal de un depósito de óxido) y eventualmente (de arriba hacia abajo) se convierte en la forma natural más estable, esto es, hematita. La hematita en un ambiente húmedo y oxidante de laterita de Ni no puede acomodar al Ni ni al Co en su retículo cristalino, y pierde su grado para formar la corteza superior, llamada ferricrete (esta es una capa que es removida primero durante la explotación de un depósito de laterita). Es importante observar que el Ni y especialmente el Co son también fuertemente adsorbidos por los minerales óxido/hidróxido de Mn (en su mayoría formados como vetas o recubrimientos superficiales sobre otros minerales). El depósito de Goro en Nueva Caledonia y el depósito de Moa Bay en Cuba son ejemplos de depósitos que consisten principalmente de este tipo de zona limonítica en sus perfiles de profundidad.

Una variedad particular de depósitos limoníticos se forma cuando se precipita nuevamente abundante silicio libre (que se origina a partir de la roca madre), después de que ha sido lixiviada de la estructura de silicato de Mg (serpentina, olivino, etc.), como cuarzo microcristalino de calcedonia. Esto se presenta usualmente debido a los cambios de Eh y/o de pH dentro del perfil laterítico. El cuarzo microcristalino de calcedonia es a menudo parcialmente recristalizado hasta una fase más cristalina de cuarzo, que se presenta como partículas individuales de cuarzo libres de finos y gruesos (los depósitos silíceos de Ravensthorpe y de Jacare son ejemplos de este tipo de minerales, esto es, susceptibles de enriquecimiento por medio de remoción física de la parte gruesa de la sílice).

En casos menos severos de exposición a la intemperie, por ejemplos en climas más secos o más fríos, o donde el movimiento de agua subterránea está restringido (drenaje pobre), las tasas de lixiviación son menores y se lixivia preferencialmente Mg de la estructura del cristal de serpentina o de olivino. Esto provoca un enriquecimiento simultáneo en los otros constituyentes minerales menos móviles, por ejemplo, Fe y Si, lo cual conduce a la conversión de la serpentina y del olivino primarios en arcillas esmectíticas. El Fe²⁺ es también menos móvil que el Mg²⁺ y por lo tanto es sustituido por Mg en la estructura del cristal de las arcillas esmectíticas recientemente formadas. Estas arcillas de Mg, Fe varían por lo tanto en composición desde las sepiolitas más ricas en Mg hasta las nontronitas más ricas en Fe. El horizonte de la arcilla (si está presente) se encuentra usualmente en una posición intermedia entre las zonas limonítica y saprolítica. Los minerales de arcilla esmectítica también fijan Ni (tanto como 1,5% de Ni) dentro de su retículo donde sustituye a los iones Fe²⁺ y Mg²⁺ en las posiciones entre capas. El acceso de esa sílice requerida para formar las arcillas esmectíticas también se la puede encontrar como nódulos microcristalinos de cuarzo de calcedonia en la arcilla. Murrin Murrin es un ejemplo de un depósito que contiene una zona esmectítica intermitente muy definida dentro de su perfil.

Ya sea que la capa esmectítica de arcilla esté presente o no, el resto del Ni, Mg, Fe y Si son bajados en solución. En la medida en que las aguas subterráneas descienden, el pH del agua subterránea se incrementa debido a reacciones con el lecho de roca no degradado. Cerca de la interfaz alterada entre el lecho de roca y la laterita, se forman minerales de silicato de Mg hidratado (conocidos como garnieritas) ricos en Ni (tal alto como 20% de Ni). El Ni se precipita nuevamente a niveles de pH básico menores que el Mg, causando un enriquecimiento de Ni en los silicatos de Mg, lo que resulta en la formación de estas así llamadas garnieritas (silicatos de Mg hidratados ricos en Ni). Las garnieritas son más prominentes en las áreas tectónicamente activas tales como Nueva Caledonia, y menos prominentes en los terrenos cratónicos, tales como en Brasil o en el oeste de Australia. El contenido de Ni de la roca madre original determina grandemente el grado de Ni de los minerales de laterita resultantes.

Entre el lecho de roca o la capa de garnierita (si está presente) y la capa de arcilla o de limonita (si está presente), existe una zona de transición que consiste de material de silicato de magnesio altamente variable, llamada zona de saprolita, esto es, que contiene al grupo filosilicato de minerales, que se originan a partir de la serpentina primaria y de la roca madre. La exposición a la intemperie de una roca madre no serpentizada puede dar también como resultado un cuarzo microcristalino de calcedonia que se presenta a lo largo de estructuras geológicas más permeables tales como zonas de corte, fallas, vetas y fracturas. Con el tiempo, el Fe, y especialmente el Ni (típicamente 2-3% de Ni), preferencialmente se sustituyen por Mg para formar las serpentinas secundarias "alteradas". Por ejemplo:



Las concentraciones de Ni disuelto en las aguas subterráneas por percolación únicamente necesitan ser ligeramente superiores que en la fase sólida con el propósito de que esta reacción se desplace hacia la derecha.

ES 2 321 320 T3

El Ni tendería a sustituir al magnesio preferencialmente en posiciones de enlaces más débiles de la estructura de la serpentina, esto es, los enlaces de OH de los sitios tetraédricos (la así llamada capa de brucita).

5 Finalmente, se tiene que tener en cuenta que debido a la irregularidad del perfil expuesto a la intemperie (en profundidad) del horizonte de laterita y también debido a explotación no uniforme, una muestra específica de mineral, por ejemplo saprolita, puede contener proporciones variables de otros minerales, por ejemplo limonita y/o arcilla. El mineral resultante alimentado se caracteriza por lo tanto por una mineralogía altamente variable y características de procesamiento asociadas.

10 La mayor parte del recurso mundial de Ni de la laterita está contenido en minerales tipo limonítico y en menor medida en minerales tipo saprolita (Monhemius, 1987 y Elias, 2002).

Practica Actual (información de antecedentes)

15 Una vez más, hay que tener en cuenta que la economía de cualquier proceso es más favorable cuando se trata un mineral con un grado más alto de Ni. El beneficio, cuando es posible, es por lo tanto considerado como importante. Infortunadamente, es difícil beneficiar los minerales limonita y saprolita ya que el Ni está íntimamente mezclado con goethita y con mineralización de silicato de magnesio, respectivamente. Sin embargo existen diferentes posibilidades de enriquecimiento por beneficio, cuando está presente material árido en bruto. El cribado de este material bruto sería una posibilidad si tuviera un contenido bajo de Ni, tal como el cuarzo en bruto, la magnetita ($MgCO_3$) y silicato de magnesio, etc.

Proceso de Fundición (Figura 1; no hace parte de la presente invención)

25 La Figura 1 muestra un diagrama de flujo conceptual para el tratamiento de saprolita a través de una ruta e fusión. El mineral contiene 20-50% de agua libre que es inicialmente removida por secado. El mineral es luego calcinado para eliminar el agua estructural y se reducen luego el Fe y el Ni hasta el estado metálico en un horno con coque o carbón. El Mg, el Si, etc., siguen la fase de escoria y esto permite la remoción de la aleación fundida líquida de Ni-Fe. Se requiere de refinación para remover el S, el C y el Si restantes: la adición de cal forma escoria de CaS, mientras que la oxidación al aire es utilizada para convertir C en gas CO y al Si en escoria de óxido. Si se produce ferroníquel, muy poco Fe se oxida en la fase de escoria debido a su importancia en la producción de acero inoxidable. La ruta de producción mate requiere de la adición de S al horno bajo condiciones reductoras para que reaccione con el Ni metálico y Fe (infortunadamente) para formar sulfuros. Este material es luego fundido, siguiendo los óxidos la fase de escoria y formando los sulfuros la fase mate. Finalmente, se inyecta aire a través de convertidores para oxidar la mayor parte del Fe hasta la fase de escoria.

Características:

- 40 - el punto de fusión de la escoria es sensible a SiO_2/MgO y al FeO
- y la variabilidad del mineral tiene que ser mezclada con el propósito de mantener ese objetivo de suministro (la extracción y la mezcla de minerales incrementan los costos);
- 45 • el grado de suministro de corte económico para proyectos abandonados de energía de bajo costo es aproximadamente de 1,7% de Ni y para proyectos de alto costo en terrenos sin desarrollar es aproximadamente de 2,1% de Ni (Dalvi y colaboradores, 2004), esto es, las limitaciones del proceso limitan la aparición de recursos que pueden ser utilizados como el mineral objetivo;
- la ruta del proceso de fundición está plagada de altos costos de capital y de energía y las finanzas son por lo tanto muy sensibles a los costos locales de la energía;
- aunque la recuperación de Ni es buena (~ 90%), no es posible/muy poco posible un crédito para el subproducto Co; en primer lugar porque los niveles de Co en los minerales de saprolita son generalmente bajos y en segundo lugar debido a su pobre recuperación (~ 50%), (Dalvi y colaboradores, 2004).

55 *Proceso Caron* (Figura 2: no hace parte de la presente invención)

Se seca primero el mineral en un horno rotatorio y se lo tuesta en forma reductora (se utiliza comúnmente gasóleo como reductor). Se reducen selectivamente el Ni y el Co aproximadamente a 700°C hasta estado metálico (con una reducción parcial aproximadamente del 10% del Fe). Si se incrementa el contenido de silicato del suministro (tratando más mineral de saprolita), ocurre la recristalización de la forsterita (silicato amorfo de Mg) (que es difícil de reducir a 700°C) y por lo tanto bloquea al Ni, esto es, no se lo puede someter a lixiviado. En forma similar, una temperatura de reducción más alta y una reducción superior conducen a una mayor tendencia a formar fases refractarias (para lixiviación con carbonato de amonio - amoniaco), esto es, que se reduce a la cinética versus la recuperación de Ni y Co. Después de enfriar, se lixivió atmosféricamente la aleación bajo condiciones oxidantes (al aire) en solución de carbonato de amonio - amoniaco (pH - 10). El Ni (Co) y el Fe lixiviados forman complejos de amina muy fuertes en la fase de solución. Se oxida el ión ferroso hasta el estado férrico y se lo hidroliza como un hidróxido férrico gelatinoso (el Co tiende a precipitar en forma conjunta con el óxido férrico y no se puede recuperar una porción significativa).

ES 2 321 320 T3

Después de separar el líquido del sólido, se precipita algo del Ni y todo el Co como sulfuro, utilizando gas H₂S (el Co es menos soluble que el Ni, pero la alta proporción Ni:Co da como resultado la precipitación parcial del Ni). La solución de Ni (libre de Co) es luego despojada de vapor para formar carbonato básico de Ni (fase sólida), y CO₂ y amoníaco en la fase gaseosa. Se recuperan el CO₂ y el amoníaco para reutilizarlos por medio de absorción en agua para producir la solución de carbonato de amonio - amoníaco. La torta de carbonato de Ni es o bien vendida o tratada adicionalmente, por medio de uno entre una cantidad de procesos “finales” para recuperar el Ni de la sal o la solución de carbonato. Se pueden recuperar el Ni y el Co por medio de extracción con solvente o se puede sinterizar la sal básica de carbonato en un horno rotatorio para producir NiO (no un producto de buena pureza). Alternativamente, se redisuelve la torta en una solución de sulfato de amonio para formar sulfato de amonio y Ni, que es luego reducido hasta Ni metálico por medio de gas H₂ (ver Monhemius, 1987).

Características:

- aunque el proceso puede tolerar alguna saprolita (más que el Proceso de Lixiviación Ácida a Alta Presión, cantidades crecientes de Mg y de silicato forman cantidades crecientes de forsterita, esto es, conducen a mayores pérdidas de Ni;
- aunque los reactivos principales (amoníaco y CO₂) se reciclan dentro del proceso, ocurren pérdidas significativas (especialmente debido a la lixiviación de Mg, esto es, la formación de carbonato de amonio y Mg); también se requieren reactivos de ajuste con el propósito de rendir un producto relativamente puro;
- más del 60% de la energía total que ingresa es consumida por los procesos iniciales (el secado del mineral húmedo y la calcinación reductiva), mientras que el proceso final vuelve hasta el proceso hidrometalúrgico, esto es, al proceso ineficiente de alta energía;
- recuperación de bajo precio tanto para el proceso pirometalúrgico (formación de forsterita) como para el proceso hidrometalúrgico (precipitación conjunta de Co y bloqueo de partículas de lixiviado debido a la precipitación del Fe); recuperación total aproximadamente del 75% de Ni y de 50% de Co.

No se espera que proyectos en terrenos sin desarrollar hagan uso de esta tecnología debido a su recuperación de metales de bajo valor y porque está dirigida a un tipo de suministro de bajo grado (predominantemente minerales limoníticos), con alto consumo de energía y de costo de reactivos (ver Dalvi y colaboradores, 2004).

Proceso HPAL (Figura 3; no hace parte de la presente invención)

Metalúrgicamente, el Proceso de Lixiviación Ácida a Alta Presión (HPAL) es relativamente simple, iniciando con la etapa de descomposición ácida a alta temperatura, con temperaturas por encima de 245°C. Se neutraliza la suspensión de la descarga con cal y se decanta a contracorriente, seguido por remoción de las impurezas y precipitación del Ni y del Co, como sulfuros (H₂S) o como hidróxidos (cal), o remoción directa del Ni y del Co por medio de extracción con solvente (diagrama de flujo de Goro). Una purificación y separación adicional opcional involucra la redisolución (si se produjeron sólidos precipitados) y purificación por medio de extracción con solventes o de precipitación selectiva. Finalmente, se recupera el metal a través de electrodeposición o de reducción con hidrógeno, o se produce óxido de Ni a través de pirohidrólisis (estando el cloruro químicamente asociado con SX o con IX, no con el lixiviado).

Características:

- el recurso objetivo es mayor que para la fundición debido al echo de que es una ruta de proceso limonítico (se estima que el mineral limonita representa dos veces el tonelaje del mineral saprolita), pero el proceso es muy sensible para los principales consumidores de ácido, esto es Al (materiales arcillosos) y especialmente, Mg (< 4%);
- la corrosión es alta, especialmente cuando están presentes cloruros (agua salina). Se mejora la resistencia a la corrosión cuando se utilizan aleaciones de Ti de alto grado, pero estas son costosas;
- los costos de capital son muy altos debido al uso de equipo de presión y de materiales de construcción;
- los costos de los reactivos son muy altos debido a los consumidores de ácido (Mg, Al) y la necesidad de mantener un fondo ácido (debido a la formación de bisulfato), así como debido a los requerimientos de neutralización (cal). Típicamente, se utilizan adiciones de ácido del orden de 250 - 400 kg/t, con el extremo inferior correspondiente a un mineral limonítico bajo en Mg;
- la formación a escala es un problema en autoclaves y resulta en tiempo muerto, especialmente para los contenidos más altos de Mg y de Al.

El estudio de Dalvi y colaboradores (2004) sugiere que las finanzas de la ruta de HPAL son muy sensibles a contenidos de alto grado, esto es, se puede aplicar un límite estimado en el grado inferior de contenido de 1,3% de

ES 2 321 320 T3

Ni para proyectos en terrenos sin desarrollar, a menos que se compense el menor consumo promedio de ácido (ref. Proyecto Ambatovy en Madagascar) o cuando se sitúa cerca a una fuente económica de ácido (por ejemplo, una operación para fundición de sulfuro).

5 La Figura 4 ilustra la ineficiencia del proceso HPAL en términos del uso de reactivos. Puede observarse que el principal culpable en términos de consumo de ácido es el Mg, teniendo en cuenta que se puede hacer muy poco acerca de eso, excepto tratando los minerales de bajo contenido de Mg (tipo limonítico). Además, aproximadamente la mitad de los costos están dedicados a mantener el ambiente químico (para compensar la formación de bisulfito, con la temperatura), que no está precipitando realmente en las reacciones de lixiviación. El ácido “extra” necesita ser neutralizado luego después de la lixiviación a presión. Entre mayor la densidad de la pulpa, menor el efecto del ambiente químico sobre los costos en términos absolutos (costo/lb de Ni). Sin embargo existe un límite en la densidad máxima de la pulpa debido a limitaciones de viscosidad.

Procesos Alternativos con Base en Sulfato (no hacen parte de la presente invención)

15 Existe una tendencia definida en la industria para tratar de llegar a procesos atmosféricos de lixiviación (ALP) viables, especialmente debido a los menores requerimientos de capital, sino también con el objetivo de poder tratar tanto a las limonitas como a las saprolitas. Un mineral limonítico sería típicamente lixiviado con concentraciones residuales altas de ácido, mientras se utiliza luego un mineral de saprolita (con una mayor capacidad de neutralización) para neutralizar el ácido residual y al ácido liberado durante la hidrólisis del Fe. También de ha desarrollado una combinación de HPAL y ALP, el así llamado Proceso de Lixiviación Ácida a Mayor Presión (EPAL) y es actualmente aplicado al Proyecto de Ravensthorpe en el occidente de Australia. Los conceptos de ALP y EPAL están ilustrados en la Figura 5.

25 Los conceptos ilustrados en la Figura 5 fueron originalmente patentados por AMAX en la década de los 70. El Proceso AMAX también hace uso de calcinación para reducir parcialmente al mineral de saprolita, esto es para incrementar su reactividad por neutralización, con recuperación parcial de Ni. Con la configuración del proceso ilustrado en la Figura 5, también se puede ejercer la opción de reciclar cualquier Ni no lixiviado en el residuo (con la mayor parte del Mg removido) nuevamente a lixiviación por el HPAL (Monhemius, 1987).

30 Características: Proceso ALP/EPAL, de circuito abierto:

- la lixiviación atmosférica se caracterizaría por medio de una cinética lenta, aunque sería en gran parte compensada por bajos costos de capital, esto es, el tiempo de residencia e relativamente barato (comparado con HPAL);
- incluso si el sistema de lixiviación atmosférica puede ser efectivo en ocuparse de la remoción del Fe (por hidrólisis/neutralización de la saprolita), todavía se presentarían pérdidas significativas de ácido debido a lixiviación excesiva del Mg (sin embargo, este costo puede ser parcialmente compensado por la energía extra proveniente de la quema del azufre, y también por ingresos extra del Ni);
- el abordaje con EPAL introduce mayor energía, e incluso mayores costos de capital, comparado con HPAL;
- una ruta de sulfato atmosférico en un circuito abierto tendría significativos problemas con la disposición de $MgSO_4$, especialmente porque las leyes ambientales son cada vez más estrictas (esto es especialmente cierto cuando se tratan minerales con alto contenido de Mg).

45 En resumidas cuentas, la ruta EPAL ofrece los riesgos mínimos para el proceso ya que la parte de HPAL garantizaría una extracción alta de Ni y de Co, mientras produce al mismo tiempo residuos estables de Fe. La parte AL garantizaría requerimientos mínimos de neutralización, mientras se recogerían ingresos adicionales por el Ni. Sin embargo, costos de capital muy elevados y el problema del Mg serían la mayor preocupación. Un proceso completo de AL en circuito abierto en medio de sulfato requeriría de condiciones de lixiviación muy agresivas (ácido elevado) para garantizar una extracción alta de Ni y de Co. Esto requeriría a su vez, de requisitos altos de neutralización por parte del material de saprolita, lo cual resultaría a la vez en pérdidas altas de sulfato a través del Mg en solución y probablemente como jarosita en el residuo. Los altos consumos de reactivos (a menos que se encuentren disponibles fuentes más baratas) y los requerimientos ambientales probablemente harían inviables esta ruta. Por esta razón, se han propuesto procesos alternativos para tratar de resolver por métodos de ingeniería el problema del Mg. Un proceso así, propuesto por American Climax Inc. (un predecesor de la compañía AMAX), utiliza cristalización no evaporativa en un autoclave a 190-250°C para precipitar el sulfato como un monohidrato. Ya que este proceso requeriría de un autoclave costoso y adicional, Sulzer en Suiza sugirió el proceso SURAL (proceso de Lixiviación Ácida Regenerativa de Sulzer), que propone cristalización evaporativa para producir epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Se descompone luego térmicamente esta sal de sulfato para generar SO_2 (convertido en ácido sulfúrico en una planta de ácido y reciclado nuevamente al HPAL) y el agente de neutralización, magnesia (MgO), que se recicla dentro del proceso (ver Monhemius, 1987). El proceso recientemente propuesto de lixiviación atmosférica de propiedad de Skye Resources es casi idéntico al proceso SURAL, excepto porque la etapa primaria de lixiviación es también atmosférica. Además, los desarrolladores del proceso de Skye reivindican una forma menos hidratada de la sal de sulfato de Mg, esto es, 2 a 3 aguas de hidratación después de cristalización evaporativa (ref. Hatch Feasibility Study, 2005). El concepto del proceso SURAL de Skye se muestra en la Figura 6:

ES 2 321 320 T3

Características: Proceso ALP en circuito cerrado, ref. el Proceso de Skye:

reemplazo de los costos de ajuste del reactivo por los costos de energía/combustible, que pueden ser buenos o malos dependiendo de la localización; la cristalización de la sal de sulfato de Mg de la solución pura de sulfato por evaporación requiere de una cantidad significativa de energía (requisito de alta evaporación), más allá de la cantidad que por lo demás hubiera requerido un balance normal de agua (esto se torna cada vez más importante en la medida en que se incrementa el grado de Mg del mineral de suministro primario).

Nuevos Procesos Propuestos en Medio de Cloruro

El Proceso de Lixiviación Ácida en Cloruro Atmosférico está ilustrado en la Figura 7 (de aquí en adelante llamado el proceso Jaguar por referencia a la compañía canadiense de desarrollo minero y de exploración de níquel Jaguar Nickel Inc., que desarrolló este proceso de su propiedad). Consiste en un proceso de lixiviación atmosférica en solución de ácido clorhídrico, que tiene un alto contenido de $MgCl_2$. Se reivindica que la actividad del protón se incrementa dramáticamente con una concentración creciente de cloruro de Mg en la solución de fondo. Esta reivindicación se desprende del trabajo realizado por Bates y colaboradores (1970) y especialmente, de Jansz (1983) sobre el sistema $HCl-MgCl_2-H_2O$. La lixiviación puede ser en 2 etapas, donde el mineral es primero lixiviado para llevar al Ni y al Co a solución, y luego se lo controla para excluir al Fe en la segunda etapa. Una ventaja adicional de la hidrólisis del Fe de las salmueras, tal como se reivindica, es que una baja actividad del agua en soluciones de salmuera tiende a mejorar las reacciones de deshidratación. En principio, se puede formar hematita a temperatura atmosférica, donde por lo demás se requeriría un autoclave (sistema de sulfato puro), que opera a una temperatura significativamente superior. Después de la recuperación de los metales valiosos, se evapora la solución para mantener el balance de agua y se recicla la salmuera resultante de cloruro de Mg nuevamente al lixiviado. Se hidroliza por pirolisis una corriente de purga (ver la reacción en la Figura 7) para producir magnesia (parcialmente reciclada como un agente interno de neutralización) y gas HCl. Se condensa luego el HCl y se lo recicla al recipiente de lixiviación atmosférica.

El sistema de lixiviación de salmuera para lixiviación de minerales de laterita y el concepto principal de regeneración de ácido a través de pirohidrólisis de cloruro de Mg fue expuesto primero por Rice y Strong (1974), quienes propusieron utilizar extracción con solvente para remover el $FeCl_3$ del sistema, seguido por una etapa de calcinación por atomización para formar hematita estable y para regenerar la cantidad equivalente de ácido clorhídrico. El Proceso Jaguar introduce una aproximación supuestamente más económica en el tratamiento con la impureza del hierro. Opera en una concentración ambiental alta de sal (solución de $MgCl_2$), que promueve la hidrólisis del hierro con acidez controlada, operado a 80-105°C. Sin embargo, las dificultades económicas con el Proceso Jaguar se hacen evidentes cuando se da uno cuanta que se desperdicia una cantidad significativa de energía en la evaporación del exceso de agua de la solución concentrada de cloruro de magnesio antes y durante la pirohidrólisis, en lugar de la regeneración de los reactivos. Entre mayor el grado de Mg del material lixiviado, mayor la cantidad de agua que será transportada a la etapa de pirohidrólisis en términos absolutos, esto es, por kilogramo de mineral tratado (ver Figura 8). El resultado final es que con un mayor grado de contenido de Mg, el Proceso Jaguar se hace rápidamente muy ineficiente con relación a su balance de agua; tanto es así, que se alcanza un punto en donde se tendrá que añadir agua extra al circuito para absorber el exceso de Mg en solución, justamente la que será evaporada nuevamente durante la pirohidrólisis. Similar al Proceso Jaguar, probablemente también está presente en el proceso Skye un efecto de “atracción” en el balance del agua provocado por el alto grado de Mg, aunque en menor grado (en este caso, para evitar la cristalización prematura de la sal de sulfato en otras partes del circuito), excepto porque el agua “extra” añadida puede ser relativamente eficientemente tratada con un evaporador/cristalizador de múltiple efecto y únicamente el agua de hidratación de la sal de sulfato de Mg impactaría sobre la etapa (costosa) de descomposición térmica a alta temperatura. Entre menor el estado de hidratación de la sal producida de sulfato de Mg, menor el impacto del contenido de Mg sobre la cantidad de evaporación de agua en la etapa de regeneración del reactivo a alta temperatura (ver Figura 8). Entre más pendientes las líneas (Figura 8), menor la habilidad del Ni extra recuperado (a partir del tratamiento de minerales saprolíticos de mayor grado) para absorber el costo de la evaporación del agua durante la regeneración del reactivo a alta temperatura.

La recuperación de calor es también pobre y complicada para los reactores de pirohidrólisis (Steinbach & Baerhold, 2002 y Adham y Lee, 2002). Se requieren materiales exóticos, ya que el ácido clorhídrico tiende a condensarse en la caldera de calor residual durante el intercambio de energía. Alternativamente, si se realiza primero la remoción del ácido clorhídrico, se pierde el valor de recuperación de calor. Otro factor importante es que impurezas tales como los cloruros de Ca y de Na no se pirohidrolizarán y los valores correspondientes equivalentes de cloruro tendrían que ser reemplazados con la costosa elaboración de ácido clorhídrico o de cloruro de Mg. Se anticipa también que la eficiencia total de la reacción de pirohidrólisis sería significativamente menor al 100%.

Características: Proceso de Circuito Cerrado utilizando Pirohidrólisis ref. el Proceso Jaguar:

- la pirohidrólisis es viable a temperatura relativamente baja (~ 500°C) pero la recuperación de calor es complicada (mayor gasto de capital) y relativamente pobre;
- el proceso Jaguar se haría costoso cuando se tratan los minerales de laterita con alto contenido de Mg, esto es, esencialmente un proceso para tratar minerales limoníticos;
- impurezas tales como el Ca y el Na no se pirohidrolizan y tienen que ser reemplazados los valores equivalentes de cloruro por la costosa elaboración de ácido clorhídrico o de sal de cloruro de Mg.

ES 2 321 320 T3

El hecho de que el proceso Jaguar no pueda absorber cantidades significativas de Mg lo hacen no competitivo versus los procesos atmosféricos con base en sulfato de los omnívoros como el Proceso Skye. Se propuso muy recientemente un proceso con base en cloruro (Moyes y colaboradores, 2005), intentando eliminar la pirohidrólisis, esto es, para regenerar ácido clorhídrico a través de la precipitación de una sal de sulfato con ácido sulfúrico (ver la reacción química en la Figura 9). El concepto detrás de esto gira en torno al uso de cristalización por precipitación conducida químicamente con ácido sulfúrico barato para regenerar ácido clorhídrico costoso, en vez de pirohidrólisis. El proceso Intec opera a través del ciclo $\text{CaCl}_2/\text{SO}_4$.

El proceso sigue una lógica similar comparado con el proceso Jaguar, excepto porque únicamente se somete una corriente de purga a la remoción de Fe y la recuperación de Ni/Co, utilizando cal. La solución resultante es sometida luego a precipitación del Mg con cal para formar magnesia (MgO). Las tres operaciones unitarias resultan esencialmente en el remplazo del catión cloruro, con la cantidad equivalente de cloruro de Ca. La cantidad total de ácido clorhídrico consumido en el circuito es luego regenerado por medio de la adición de ácido sulfúrico, provocando la precipitación de una sal de sulfato de Ca (baja solubilidad). El ácido clorhídrico generado es reciclado nuevamente para la lixiviación atmosférica. El ácido sulfúrico y la cal, a su vez, pueden ser luego regenerados por medio de descomposición térmica de la sal de sulfato de Ca. Sin embargo, un modelo termodinámico simple de la reacción de descomposición térmica (utilizando Química HSC) revela algunas complicaciones (ver Figura 10).

Aunque el concepto de la regeneración del ácido sulfúrico y de la cal parece bueno, la sal de sulfato requiere de alta temperatura para descomponerse térmicamente, esto es, requiere de un alto consumo de energía. Esto puede resultar también en la formación de un tipo de cal muy refractaria no reactiva. Además, parecen formarse fases sólidas intermedias durante la descomposición térmica, que introducen complicaciones adicionales al proceso.

Características: Proceso de Circuito Cerrado que utiliza Precipitación de la Sal Sulfato de Ca (a través de la adición de ácido sulfúrico para regenerar ácido clorhídrico), ref. el Proceso Intec:

- se reivindica que los subproductos bassanita comercial ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) y magnesia (MgO) se forman en el proceso. Sin embargo, siempre habrán problemas alrededor de la pureza del producto con subproductos como estos;
- es improbable que el ácido sulfúrico y la cal puedan ser regenerados en forma económica a través de la descomposición térmica de la sal sulfato de Ca. Las reacciones de descomposición térmica proceden a través de intermediarios complicados, la cal producida puede ser refractaria y el proceso requeriría de un alto consumo de energía;
- entre más alto el contenido de Mg del mineral, se requeriría más elaboración de ácido sulfúrico y de cal, haciendo costoso al proceso para el tratamiento de minerales de saprolita.

El solicitante ha identificado por lo tanto la necesidad de un proceso de lixiviación más eficiente y económico para la recuperación de metales valiosos. En particular, el solicitante ha identificado la necesidad de un método para generar o regenerar ácido clorhídrico fuerte en una solución de lixiviación de salmuera de cloruro, sin la necesidad de evaporar grandes cantidades de agua, como se requiere cuando se utiliza pirohidrólisis. Se requiere que la elaboración de todos los reactivos sea relativamente económica, con la opción de regenerar la mayoría de los requisitos de elaboración dentro del proceso.

Resumen de la invención

De acuerdo a una segunda modalidad de la invención, se proporciona un proceso para lixiviar un metal valioso a partir de un mineral como se define en la reivindicación 1.

La sal de sulfato metálico o de sulfito metálico puede tener la fórmula $\text{MeSO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, donde:

Me es un metal;

x es 3 ó 4; y

y es 0 ó mayor, tal como de 0 a 3, y más particularmente 0 ó 1.

La fuente del metal en la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico puede ser predominantemente a partir del mineral.

El proceso puede incluir además la etapa de añadir un oxidante a la solución de lixiviación para oxidar los iones ferrosos hasta iones férricos.

El mineral puede ser esencialmente un mineral metálico oxidado o un silicato, tal como un mineral de óxido de zinc.

El mineral puede ser un mineral laterítico de níquel, tal como un mineral saprolítico o limonítico.

ES 2 321 320 T3

Alternativamente, el mineral puede ser un mineral de sulfuro de titanio o de aluminio. Se puede precipitar fuera de la solución de lixiviación a la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico o se pueden recuperar de la solución de lixiviación por medio de cristalización por evaporación.

5 Se puede utilizar un catalizador en el proceso para acelerar la reacción. Los catalizadores adecuados con cobre en solución, grafito y carbono.

El metal en la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico puede ser un metal valioso, y el proceso puede incluir adicionalmente una etapa de descomposición de la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico para recuperar al metal valioso.

El metal en la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico puede ser un metal de menor valor que el metal valioso, tal como magnesio.

15 La sal de sulfato metálico o de sulfito metálico puede ser tratada para liberar dióxido de azufre, trióxido de azufre o una mezcla de los mismos.

Se puede recuperar el metal valioso independientemente de la sal metálica formada por la adición de dióxido de azufre.

20 El ácido clorhídrico recuperado puede ser un ácido súper azeótropo.

Se puede remover el magnesio de la solución de lixiviación y remplazarlo con un catión metálico diferente, tal como calcio o plomo, antes de la adición de dióxido de azufre. Después de la remoción del magnesio, la sal metálica que se forma por medio de la adición del dióxido de azufre puede ser un sulfito o un sulfato intermedios. El sulfito o el sulfato intermedios pueden ser sulfato de calcio, sulfito de calcio, sulfato de plomo o sulfito de plomo.

La solución de la sal de cloruro metálico puede ser una solución alcalina.

30 El sulfato metálico o el sulfito metálico pueden ser una sal de sulfato metálico alcalino o de sulfito metálico alcalino.

El ácido clorhídrico regenerado se puede reciclar dentro del proceso de lixiviación.

35 El ácido clorhídrico utilizado para lixiviar al mineral puede ser parte de una solución de salmuera, tal como aproximadamente desde 10% hasta aproximadamente 90% de una solución saturada de cloruro de magnesio, aproximadamente desde 10% hasta aproximadamente 90% de una solución saturada de cloruro de zinc o aproximadamente desde 10% hasta aproximadamente 90% de una solución saturada de otro cloruro metálico. Más particularmente, la solución de salmuera puede ser una solución saturada de cloruro de magnesio aproximadamente desde 25% hasta aproximadamente 40%, una solución saturada de cloruro de zinc aproximadamente desde 25% hasta aproximadamente 40% o una solución saturada de otro cloruro metálico aproximadamente desde 25% hasta aproximadamente 40%. Aún más particularmente, la solución de salmuera puede ser una solución saturada de cloruro de magnesio aproximadamente del 30%, una solución saturada de cloruro de zinc aproximadamente del 30% o una solución saturada de otro cloruro metálico aproximadamente del 30%.

45 Se puede utilizar la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico para producir un óxido metálico. Por ejemplo, la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico puede ser sometida a descomposición térmica para producir un óxido metálico y dióxido de azufre. El óxido metálico se puede seleccionar entre óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de hierro, y óxido de aluminio. Se puede utilizar dióxido de azufre para producir ácido sulfúrico, que a su vez puede ser retornado al proceso de lixiviación para regenerar ácido clorhídrico.

55 Las sales intermedias de sulfato o de sulfito pueden ser sometidas a descomposición térmica para producir un óxido metálico, tal como óxido de calcio, y dióxido de azufre, trióxido de azufre o una mezcla de los mismos. El dióxido de azufre, el trióxido de azufre o una mezcla de los mismos pueden ser reutilizados para separación por salado de las sales de sulfato o de sulfito a partir de la solución de lixiviación y regeneración de ácido clorhídrico.

El metal valioso puede ser lixiviado del mineral a una temperatura aproximadamente desde temperatura ambiente hasta aproximadamente el punto de ebullición de la solución de lixiviado con la sal de cloruro metálico.

60 Se pueden separar selectivamente uno o más metales valiosos, tales como cobalto, níquel, metales del grupo del platino, oro, plata y/o cobre, de la solución antes de la formación de la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico.

Se pueden remover parcial o completamente de la solución de lixiviación hierro y/o otras impurezas residuales resultantes de la solubilización del mineral, por ejemplo, por medio de extracción con solventes, seguida por pirohidrólisis; o hidrólisis.

El ácido sulfúrico puede tener una concentración de al menos el 30%, tal como aproximadamente el 98%.

ES 2 321 320 T3

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: Diagrama de flujo conceptual para el tratamiento de saprolita a través de la ruta de fundición.

5 Figura 2: Diagrama de flujo conceptual para el tratamiento predominantemente de limonita a través del proceso Caron.

Figura 3: Diagrama de flujo conceptual para el tratamiento de limonita (también de esmectita) a través del proceso HPAL.

10

Figura 4: Análisis Opex de la energía y de los reactivos del proceso HPAL.

Figura 5: Enfoques de lixiviación atmosférica (ALP) y HPAL-ALP (EPAL).

15

Figura 6: Concepto Sural/Skye: cristalización de la sal de sulfato de Mg y regeneración del reactivo primario.

Figura 7: Concepto del proceso Jaguar: regeneración del reactivo primario a través de pirohidrólisis de cloruro de Mg.

20

Figura 8: Cargas comparativas de la evaporación de agua (hipotética) entre la pirohidrólisis de la solución de cloruro de Mg y la composición térmica de las sales cristalizadas de sulfato de Mg.

Figura 9: Concepto del proceso Intec: Regeneración del reactivo primario a través de la precipitación de sulfato de Ca.

25

Figura 10: Descomposición térmica de la sal sulfato de Ca, ref. modelo químico HSC.

Figura 11: Concepto del proceso para la invención: regeneración del reactivo a través de la precipitación de sulfato de Mg y descomposición térmica.

30

Figura 12: Solubilidad del sulfato de Mg con una cantidad cambiante de cloruro de Mg (ref. modelo de AspenPlus).

Figura 13: Actividad del ión hidrógeno de una solución de 0,5 mol/kg de HCl en función de la concentración de cloruro de Mg y de la temperatura.

35

Figura 14: Molalidad del ión hidrógeno en: 0 a 1 mol/kg de HCl y 2,5 mol/kg de $MgCl_2$ y de 0 a 0,5 mol/kg de H_2SO_4 y 2,5 mol/kg de $MgSO_4$, respectivamente, en función de la temperatura.

Figura 15: Descomposición térmica de la sal sulfato de Mg, ref. modelo químico HSC.

40

Figura 16: Cristales precipitados de la sal sulfato de Mg a diferentes temperaturas a partir de soluciones de salmuera.

Figura 17: Diagrama de flujo conceptual (básico) del proceso de la invención.

45

Figura 18: Diagrama de flujo 1 del proceso de la invención.

Figura 19: Diagrama de flujo 2 del proceso de la invención.

50

Figura 20: Extracciones de níquel obtenidas a partir de los ensayos con saprolita.

Figura 21: Extracciones de cobalto obtenidas a partir de los ensayos con saprolita.

Figura 22: Perfiles de extracción de todos los metales en la saprolita para el ensayo en salmuera concentrada.

55

Figura 23: Extracciones de níquel obtenidas a partir de los ensayos con limonita.

Figura 24: Extracciones de cobalto obtenidas a partir de los ensayos con limonita.

60

Figura 25: Perfiles de extracción de todos los metales en la limonita para el ensayo en salmuera concentrada.

Figura 26: Extracciones de níquel obtenidas a partir de los ensayos con limonita silícea.

Figura 27: Extracciones de cobalto obtenidas a partir de los ensayos con limonita silícea.

65

Figura 28: Perfiles de extracción de todos los metales en la limonita silícea para el ensayo en salmuera concentrada.

Figura 29: Efecto del $MgCl_2$ sobre la extracción de níquel.

ES 2 321 320 T3

Figura 30: Foto SEM de los cristales típicos formados.

Figura 31: Reactor calentado con petróleo utilizado con la inserción de la jeringa utilizada para añadir los reactivos.

5 Figura 32: Proceso del mineral de sulfuro.

Figura 33: Circuitos de flujo de cloruro y de sulfato en el proceso integrado de mineral de sulfuro.

10 Figura 34: Disposición para lixiviación atmosférica no oxidativa a escala de laboratorio.

Figura 35: Cinéticas de lixiviación bajo condiciones no oxidantes de lixiviación en HCl a 90°C (más 38-75 μm).

Figura 36: Análisis por difracción de rayos X en polvo del producto de cristalización.

15 Descripción detallada de la invención

El proceso de la invención introduce un nuevo enfoque genérico para la optimización del uso de reactivos y de la energía. El reactivo primario, esto es HCl, se regenera sin la necesidad de neutralizar licores después de la lixiviación antes de la cristalización, o la necesidad de la elaboración de reactivos frescos. Este enfoque se hace más efectivo en soluciones concentradas de salmuera, que añade los beneficios adicionales de: 1) un producto de cristalización deshidratado, esto es menor energía de composición térmica requerida (regeneración de reactivos); 2) productos deshidratados en forma estable de la hidrólisis de Fe (tal como la hematita) a temperatura atmosférica; 3) cinéticas de lixiviación rápida debidas a la alta actividad protónica, y 4) lixiviación y recuperación de subproductos importantes (por ejemplo Pb, Ag).

25 De acuerdo con la invención, se describe un proceso para la lixiviación de uno o más metales valiosos en una solución que contiene ácido clorhídrico a partir de la cual se recupera el metal valioso como una sal sólida de sulfato o de sulfito y se restablece simultáneamente el ácido clorhídrico en la solución.

30 Se lixivía el metal valioso a partir de un material que contiene al metal, que puede ser o bien un material sulfuroso o no sulfuroso. Por ejemplo, el material puede ser un mineral metálico con base en un óxido, tal como un mineral de óxido de zinc; un mineral de níquel laterítico, tal como un mineral limonítico o saprolítico; un mineral de sulfuro, un mineral de aluminio o un mineral de titanio. Los metales valiosos forman primero un cloruro metálico soluble, antes de la formación de la sal sólida de sulfato o de sulfito.

35 El metal valioso se selecciona típicamente del grupo que consiste de Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, metales del grupo del platino y oro.

40 La solución de la sal de cloruro metálico puede ser una solución alcalina, y/o en forma similar, el sulfato metálico puede ser una sal alcalina de sulfato metálico.

Se añade dióxido de azufre a la solución que contiene el metal valioso lixiviado para formar la sal sólida del sulfato metálico o la sal de sulfito metálico que es recuperada posteriormente. En esta forma, se utiliza un reactivo relativamente económico (dióxido de azufre) para regenerar un reactivo más costoso (ácido clorhídrico) resultando en un ahorro considerable.

45 La sal sólida de sulfato metálico o de sulfito metálico tiene típicamente la fórmula:



donde

55 Me es un metal,

x es 3 ó 4, y

y es 0 ó superior, tal como de 0 a 3, y más particularmente, 0 ó 1.

60 La solución que contiene al ácido clorhídrico es generalmente una solución de salmuera (esto es una solución de una sal de cloruro), tal como aproximadamente desde 10% hasta aproximadamente 90% de una solución saturada de cloruro de magnesio, aproximadamente desde 10% hasta aproximadamente 90% de una solución saturada de cloruro de zinc o aproximadamente desde 10% hasta aproximadamente 90% de una solución saturada de otro cloruro metálico. Más particularmente, la solución de salmuera puede ser una solución saturada de cloruro de magnesio aproximadamente desde 25% hasta aproximadamente 40%, una solución saturada de cloruro de zinc aproximadamente desde 25% hasta aproximadamente 40% o una solución saturada de otro cloruro metálico aproximadamente desde 25% hasta aproximadamente 40%. Aún más particularmente, la solución de salmuera puede ser una salmuera saturada

ES 2 321 320 T3

de cloruro de magnesio al 30%, una salmuera saturada de cloruro de zinc al 30% u otro metal o cloruro metálico alcalino. El contenido de metal o de metal alcalino de la solución de salmuera se selecciona típicamente con base en los consumidores de ácido presentes en el suministro de lixiviado, y la concentración del mismo se escoge generalmente para permitir solubilidades significativamente diferentes entre sus sales de cloruro y de sulfato.

5 El metal, que forma el catión del cloruro que forma un constituyente principal de la solución de salmuera (el medio del lixiviado), se selecciona preferiblemente de los cationes principales consumidores de ácido presentes en el mineral que va a ser lixiviado.

10 Las concentraciones de cloruro metálico se seleccionan típicamente para:

afectar positivamente el proceso de lixiviación, como se describe, por ejemplo, en el proceso Jaguar;

15 permitir la lixiviación del metal del mineral, sin exceder la solubilidad del cloruro metálico bajo las condiciones de lixiviación (alternativamente se puede añadir agua para evitar las pérdidas de cloruro de la fase sólida);

permitir la precipitación fácil del correspondiente sulfato o sulfito, esto es, la concentración del metal debe estar por encima de la solubilidad del sulfato o del sulfito;

20 afectar el estado de hidratación de la sal precipitada de sulfato o de sulfito, de tal manera que se produzca un estado de hidratación menor de lo que sería posible a partir de una solución neutra de sulfato o de sulfito; y

25 no exceder los límites de solubilidad en los otros procesos unitarios. Esto puede requerir de diferentes temperaturas de operación para los diferentes procesos unitarios (alternativamente, se puede añadir agua a operaciones unitarias específicas de tal manera que no exceda los límites de solubilidad).

30 Se selecciona la concentración inicial del ácido clorhídrico para que lixivie una proporción alta del metal valioso al mismo tiempo que se cumple con las demandas de consumo de ácido por parte del mineral. Se encontró que un pH final del lixiviado de 0,5 o menor da como resultado extracciones de metal valioso por encima del 80%. Sin embargo, esto es específico del mineral, y una persona capacitada en la materia entenderá que se puede lograr un lixiviado satisfactorio con valores finales de pH superiores sobre materiales diferentes a aquellos analizados aquí.

35 Se añade generalmente dióxido de azufre a la solución en una cantidad suficiente para obtener un ácido clorhídrico regenerado con una fuerza que exceda al azeótropo, como se determina por medio de la solubilidad del metal o del cloruro del metal alcalino, comparada con la fuerza del ácido clorhídrico que resulta de su precipitación como un sulfato o un sulfito. La solución de salmuera tiene una concentración de fondo del cloruro metálico, a la cual se añade una fuerza adicional durante la lixiviación. Preferiblemente, la adición de dióxido de azufre a esta solución no excede significativamente aquella cantidad requerida para restablecer la fuerza ácida de la salmuera a su valor original. En otras palabras la concentración de fondo del cloruro metálico no debe ser removida por la cristalización de la sal correspondiente de sulfato o de sulfito. Alternativamente, se puede dividir el licor de lixiviación en fracciones, únicamente una de las cuales es sometida a precipitación de sulfato o de sulfito, en cuyo caso se puede llevar la precipitación tan lejos como las solubilidades lo permitan, ya que los niveles de cloruro de fondo se mantienen en las fracciones no tratadas.

45 El proceso también incluye una etapa de cristalización para producir cristales de sulfato metálico o de sulfito metálico que tienen pocas aguas de hidratación. Como alternativa, se puede utilizar cristalización evaporativa (dentro, o incluso excediendo ligeramente los requerimientos normales de balance de agua) para aliviar la carga de la reacción química de cristalización anteriormente mencionada. Esta alternativa se hace posible debido al efecto superpuesto de la salmuera de fondo sobre el grado de precipitación de la sal por evaporación del agua. Además, la precipitación conjunta del Ni dentro de la estructura del cristal de la sal de magnesio es típicamente más prevalente cuando se lleva a cabo la cristalización a temperaturas más bajas. Esta tendencia para que el Ni cristalice conjuntamente disminuye esencialmente cuando se lleva a cabo la cristalización química cerca del punto de ebullición atmosférico de la solución.

55 Estas sales pueden ser vendidas directamente, pueden ser sometidas a descomposición térmica para producir un óxido metálico, que puede ser vendido, y dióxido de azufre, trióxido o una mezcla de los mismos, y/o pueden ser disueltas nuevamente en un medio de sulfato y después de eso sometidas a una etapa de electrodeposición.

60 Se pueden separar selectivamente de la solución uno o más metales valiosos, tales como cobalto, níquel, metales del grupo del platino, oro, plata y/o cobre, antes de la formación de la sal de sulfato o de sulfito metálico.

Se pueden remover parcial o completamente hierro y/o otras impurezas residuales resultantes de la solubilización del mineral de la solución de lixiviación, por ejemplo, por medio de extracción con solvente seguida por pirohidrólisis, o por hidrólisis.

65 El metal en la sal de sulfato o de sulfito metálico puede ser el metal valioso, en cuyo caso el proceso incluye típicamente una etapa de descomposición de la sal de sulfato metálico para recuperar el metal valioso.

ES 2 321 320 T3

Alternativamente, el metal en la sal de sulfato o de sulfito metálico puede ser un metal de menor valor que el metal valioso, tal como magnesio, y el metal valioso puede ser recuperado independientemente de la sal metálica formada por la adición de ácido sulfúrico o de dióxido de azufre.

5 La sal de sulfato o de sulfito metálico puede ser tratada para liberar el dióxido de azufre.

El proceso no está necesariamente limitado por los rangos de temperatura, con tal que la solubilidad del sulfato o del sulfito metálico sea significativamente menor que la del correspondiente cloruro. Además, la lixiviación generalmente se lleva a cabo a una temperatura entre temperatura ambiente y el punto de ebullición de la solución, y la etapa de cristalización del sulfato o del sulfito generalmente se lleva a cabo a una temperatura en donde las diferencias relacionadas con la solubilidad son máximas.

Se puede remover opcionalmente el magnesio de la solución de lixiviación y reemplazarlo con un catión metálico diferente, tal como calcio, plomo o bario, antes de la adición de dióxido de azufre. Después de la remoción del magnesio, la sal metálica que se forma por medio de la adición del dióxido de azufre es un sulfato o un sulfito intermedio, tal como sulfato de calcio, sulfito de calcio, sulfato de plomo, sulfito de plomo, sulfato de bario o sulfito de bario. Las sales intermedias de sulfato o de sulfito pueden ser sometidas a descomposición térmica para producir un óxido metálico, tal como óxido de calcio, y dióxido de azufre. El dióxido de azufre puede ser reutilizado para la separación por salado de las sales de sulfato o de sulfito a partir de la solución de lixiviación y regeneración del ácido clorhídrico.

20 Aspectos particulares del proceso son:

se regenera la fuerza del ácido clorhídrico con base en una salmuera de cloruro metálico;

25 el proceso de lixiviación, que opera en un medio de cloruro, se mantiene por medio de la adición del gas dióxido de azufre;

se recupera un metal, tal como zinc o magnesio, a partir de una salmuera de cloruro como única sal moderadamente hidratada, la cual puede ser térmicamente descompuesta, redisuelta en medio de sulfato y electrodepositada directamente a partir de esta solución, o vendida directamente, como sulfato o sulfito, o después de descomposición térmica hasta óxido.

35 La presente invención es descrita adicionalmente con más detalle y por medio de diferentes ejemplos. Tales ejemplos, sin embargo, no se constituyen de ninguna manera en limitantes ya sea del espíritu o del alcance de la invención.

Minerales sin sulfuro

Una primera modalidad de la invención se relaciona con un proceso para lixiviación de magnesio, así como al menos algunos metales valiosos como níquel y cobalto, a partir de minerales sin sulfuro tales como minerales lateríticos, óxidos limoníticos y/o saprolitas silíceas, en un medio primario de ácido clorhídrico. El agente principal de lixiviación es el ión hidronio en un fondo de cloruro, dictado por la acumulación intrínseca de impurezas, particularmente de cloruro de magnesio.

45 De aquí en adelante se discute con detalle el tratamiento de materiales sin sulfuro utilizando una laterita de níquel como ejemplo de un material sin sulfuro. Sin embargo, será obvio para alguien capacitado en el arte, que se pueden tratar otros materiales sin sulfuro por medio del mismo proceso, tal como los silicatos de zinc, las bauxitas, y similares. El ejemplo de la laterita es también un ejemplo de un caso en el cual el metal valioso no es metal utilizado en la etapa de regeneración de la fuerza de la salmuera de cloruro. En la Figura 17 se muestra un diagrama de flujo conceptual del proceso.

50 La regeneración de ácido clorhídrico y la recuperación de magnesio, como se describió anteriormente, no están asociadas con la remoción excesiva de agua por evaporación, ya que se recupera primero el magnesio por medio de precipitación y no directamente a partir de una solución del electrolito cloruro de magnesio (como es el caso para el Proceso Jaguar). Sin embargo, como alternativa, se puede utilizar la cristalización por evaporación (sin, o únicamente excediendo ligeramente los requerimientos normales e balance de agua) para aliviar la carga sobre la etapa de cristalización química. Esta alternativa se hace posible debido al efecto superpuesto de la salmuera de fondo sobre el grado de precipitación de la sal por evaporación del agua.

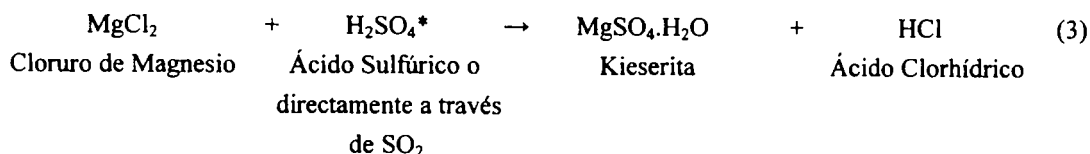
60 La fuerza ácida de la salmuera consumida de cloruro de magnesio es restablecida por la adición de ácido sulfúrico o de dióxido de azufre gaseoso, a través de lo cual se precipita un estado de baja hidratación de sulfato o de sulfito de magnesio, mientras se genera ácido clorhídrico en solución.

65 El residuo de lixiviación de la laterita puede ser tratado en una etapa posterior de lixiviación para maximizar las extracciones de níquel y de cobalto.

Para el sulfato. Los datos experimentales de Linke y de Seidell (1965) muestran que la kieserita (el sulfato de magnesio monohidratado) es el producto preferido de cristalización a temperaturas más altas (~ 100°C) que minimiza ade-

ES 2 321 320 T3

más la energía requerida para la calcinación para formar magnesia (que puede ser utilizada parcialmente como un agente reciclado de neutralización) y dióxido de azufre. La reacción simplificada puede ser escrita de la siguiente manera:



* No hace parte de la presente invención

Se produjo de esta manera un producto cristalino con un contenido de menos de 0,01% de cloruro total. Se encontró que la cristalización conjunta del Ni dentro de la estructura del cristal de kieserita se minimizaba cuando se ejecutaba la anterior reacción cerca del punto de ebullición atmosférico de la solución (o incluso a temperatura superior por medio de la aplicación de presión). Está previsto por lo tanto que será posible, utilizando este proceso, generar magnesia de alta pureza para la venta y/o para el uso como un agente de neutralización. Alternativamente, si se encuentra que la pérdida de níquel es inaceptable, se puede remover el níquel antes de la cristalización por un medio químico, por ejemplo, intercambio iónico, extracción con solventes, cementación, precipitación, etc. Además, se regenera ácido clorhídrico relativamente costoso, utilizando ácido sulfúrico o dióxido de azufre, que son reactivos relativamente baratos y fácilmente disponibles.

La pareja férrico-ferrosa en el sistema de salmuera parece jugar un papel particularmente importante en la utilización directa de dióxido de azufre para precipitar la sal de sulfato o de sulfito. Sin la presencia de ión férrico, se puede encontrar que la capacidad de la solución para absorber dióxido de azufre es muy baja en soluciones con un ambiente alto de salmuera y por lo tanto no es eficientemente absorbido en el sistema. Sin embargo, la presencia de iones férricos permite la absorción directa del gas dentro de la solución debido a la reacción de reducción del ión férrico a ferroso. Esta reacción parece estar acompañada por cambios en la solución que a su vez resultan en la separación preferencial por salado de la sal de sulfato o de sulfito de magnesio.

El proceso de la invención descrito aquí está ilustrado en la Figura 11 y gira en torno a la menor solubilidad de la sal sulfato de Mg en solución con una mayor cantidad de cloruro de Mg en el fondo. Una introducción de ácido sulfúrico en una solución de lixiviación preñada (PLS) resultaría por lo tanto en la precipitación de la sal de sulfato mientras se regenera simultáneamente ácido clorhídrico para reciclarlo nuevamente a la etapa atmosférica de lixiviación. La Figura 12 presenta el cambio predicho en la solubilidad del sulfato de Mg con un incremento en el fondo de cloruro, utilizando un software que se encuentra en el mercado de simulación de procesos, conocido como AspenPlus.

A su vez, se descompone térmicamente la sal precipitada de sulfato de Mg para formar magnesia (para uso interno como agente de neutralización) y dióxido de azufre gaseoso. El gas dióxido de azufre es convertido en ácido sulfúrico en una planta de ácido y reciclado nuevamente a la etapa de precipitación de sulfato dirigida químicamente.

Además de la temperatura y del movimiento de agua, la concentración de la salmuera es una variable importante en la integración del diagrama de flujo. En contraste, un proceso con base en sulfato, como el proceso Skye, únicamente tiene la temperatura y al movimiento de agua disponibles como grados de libertad. Esto daría como resultado la necesidad de añadir mayores cantidades de agua para prevenir la cristalización no deseada en el circuito, y esto, a su vez, requeriría de la remoción de mayores cantidades de agua (por kg de mineral tratado) con el propósito de lograr el nivel deseado de cristalización evaporativa. Este efecto de "atracción" de agua se haría cada vez más importante en la medida en que se incrementa el grado de suministro de Mg del mineral. En contraste, la presente invención hace uso de la etapa química de cristalización, en vez de un proceso evaporativo, desconectando así el balance del agua de la variabilidad en el contenido de Mg del mineral suministrado. También, debido al alto fondo de salmuera en el proceso actual, existe un efecto superpuesto de trabajo durante la evaporación del agua, como el requerido estrictamente por consideraciones de balance de agua, permitiendo aún más precipitación de sulfato de Mg. Esto compensaría la ineficiencia durante la precipitación química (debido al comportamiento no deseado de solubilidad) sin un incremento dramático (más allá del balance normal del agua) en el requerimiento de energía suministrada por el vapor. El sistema mezclado de electrolitos sulfato-cloruro ayuda por lo tanto a un mayor grado de flexibilidad del proceso comparado con un proceso en circuito cerrado con base en sulfato como el Proceso Skye.

El proceso suprime la solubilidad del sulfato en el circuito manteniendo un alto fondo de cloruro en el circuito. Al mismo tiempo, el alto fondo de cloruro garantiza una alta actividad del protón y una baja actividad del agua. La Figura 13 presenta una gráfica en tres dimensiones de la actividad del protón como función de la temperatura y de la concentración del cloruro de Mg.

El modelo fue específicamente desarrollado con miras a caracterizar la actividad del ión único H^+ en el sistema electrolito de $\text{HCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. La Figura 13 ilustra como la actividad del ión único H^+ (que es un parámetro importante, aunque no el único, que determinaría que tan rápidamente se rompe la laterita para liberar al Ni) se mejora con la adición de una sal de fondo como el MgCl_2 . A 65°C y HCl 1 M se presenta un incremento de diez veces. Infortunadamente, se reduce dramáticamente el efecto en la medida en que se incrementa la temperatura. Existen por lo tanto dos efectos opuestos: uno desearía lixiviar a una temperatura más baja con el propósito de lograr una gran actividad

ES 2 321 320 T3

de H⁺, pero por otro lado, uno desearía lixiviar a una temperatura más alta para superar las barreras de la energía de activación en la interfaz líquido sólido. Sin embargo, incluso cuando se lixivía por ejemplo a 85°C, uno puede lograr casi el doble de actividad de H⁺ comparado con su valor en el sistema puro HCl-H₂O. Esto es especialmente importante ya que no se puede liberar la misma “agresividad” del protón en el sistema de sulfato puro.

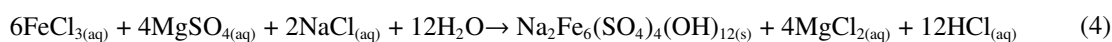
5

La Figura 14 representa una comparación de los dos sistemas e ilustra claramente que el electrolito ácido clorhídrico - cloruro de Mg resultaría en una concentración de protones dramáticamente más alta comparada con una concentración formal equivalente de ácido sulfúrico en un sistema de sulfato de Mg. La razón primaria para este efecto se la puede encontrar en la especiación entre los diferentes iones en el electrolito: el enlace H⁺ - Cl⁻ es débil, mientras que el enlace H⁺ - SO₄²⁻ es fuerte y “captura” la mayoría de los protones para formar el complejo bisulfato, HSO₄⁻. Esta tendencia a formar el ión bisulfato es lo que hace al ácido sulfúrico relativamente más débil, especialmente a concentraciones y temperaturas más altas del sulfato de Mg.

10

El proceso de la invención es particularmente adecuado para tratar con impurezas tales como Na y Ca, a diferencia de un proceso con base en cloruro puro, por ejemplo, el Proceso Jaguar. Debe haber suficiente sulfato presente en el proceso de la presente invención para formar jarosita de Na, que regeneraría su equivalente de cloruro de la siguiente manera:

15



20

En realidad, se prefiere que este presente suficiente sulfato para poder aprovechar la reacción anterior para reemplazar el cloruro total perdido del circuito. Si se necesitara, se podría añadir una pequeña cantidad de cloruro de Na al circuito para garantizar que circule suficiente Na para la etapa de remoción del Fe. Cualquier cloruro de Ca en solución se precipitará para formar sulfato de Ca insoluble cuando se añade ácido sulfúrico en la etapa química de cristalización. Aunque la sal sulfato de Ca no se descompondría con la sal acompañante de sulfato de Mg, la diferencia podría ser por la quema de una cantidad equivalente de azufre elemental. De este modo, además de ocuparse en forma eficiente de las principales impurezas en el circuito del proceso, se pueden compensar las pérdidas de cloruro y de sulfato por medio de la adición de reactivos baratos, tales como el cloruro de Na y azufre elemental, respectivamente. En relación con otras impurezas, se puede hacer frente al Mn más fácilmente debido a que existe más que suficiente SO₂ disponible (por oxidación con SO₂/O₂ hasta MnO₂) sin la necesidad de una purga. Desde un punto de vista ambiental y económico, es importante no hacer una purga de la solución del circuito.

25

30

En relación con la calcinación del producto precipitado de magnesio, un producto ideal para descomposición en un reactor de lecho fluido (900-1200°C) requeriría de 1,5-4 moles de agua por mol de magnesio. Esta práctica está descrita en la patente estadounidense No. 4.096.235. la rehidratación parcial del monohidrato (para producir un hidrato optimizado para descomposición térmica se puede lograr fácilmente controlando el tiempo de contacto del producto de precipitación cristalizado con un licor adecuado con base en agua. La tecnología para regeneración de ácido sulfúrico a partir del dióxido de azufre, producido en la calcinación de la sal de sulfato/sulfito, está bien establecida y puede proporcionar un medio para reciclar ácido sulfúrico, si se justifica económicamente.

35

40

Una gran ventaja de utilizar una sal de sulfato / sulfito de magnesio para descomposición hasta magnesia es que está asociada significativamente menos energía (comparada con la pirohidrólisis de una solución de cloruro de magnesio, como lo sugiere el proceso Jaguar) con la remoción de agua, esto es, únicamente aguas de hidratación. Se puede producir de esta manera un producto de magnesia de muy alta calidad con valor comercial.

45

La descomposición térmica de la sal sulfato de Mg es relativamente sencilla. La Figura 15 representa al modelo Químico HSC para la descomposición térmica en presencia de carbono como reductor. Las cinéticas de descomposición térmica, incluso a 800°C deben ser muy rápidas ya que la sal precipitada de sulfato de Mg tiende a ser muy fina (< 10 μm). La Figura 16 ilustra que la precipitación a menor temperatura (65°C) resulta en una mezcla hexahidratada tipo aguja y partículas monohidratadas muy finas. La precipitación a partir de soluciones de salmuera a más alta temperatura (110°C) forma exclusivamente la kieserita monohidratada (MgSO₄.H₂O). Por lo tanto, se espera que la energía de la descomposición térmica sea menor que para el proceso Skye, donde al menos están presentes dos aguas de hidratación en la sal precipitada. Cualquier cloruro de Mg adherido a las partículas pequeñas se debe pirohidrolizar para formar HCl gaseoso, que se puede reciclar. Una composición típica de la sal precipitada de sulfato se ha encontrado experimentalmente que contiene: 17,1% de Mg, < 0,05% de Fe, 0,1% de Ni, <0,05% de Co, 2% de Cl, con el sulfato y el agua balanceados. El contenido de Ni de la sal precipitada es una función de la temperatura, incrementándose el contenido con temperaturas de cristalización menores.

50

55

Se podrían utilizar fuentes de combustible potencialmente más baratas, tales como gasóleo pesado (HFO) y especialmente carbón de bajo grado. Cualquier azufre en el carbón se debe oxidar para formar SO₂ y por lo tanto reducir completamente el requerimiento de compensar completamente el azufre elemental.

60

Como se mencionó anteriormente, una gran ventaja de trabajar en el de cloruro es su tendencia a deshidratar las fases sólidas en equilibrio con la solución de salmuera. Además del hecho de que se pueden formar kieserita (monohidratada) o incluso la sal anhidra durante la cristalización, se puede formar hematita durante la hidrólisis del Fe bajo condiciones atmosféricas. No es el único producto preferido de la hidrólisis desde un punto de vista ambiental, pero se sabe que muestra características mejoradas de filtración y de fijación, comparado con los precipitados más

65

ES 2 321 320 T3

gelatinosos o hidratados en el sistema de sulfato puro. Esto resultaría también en una torta en fase sólida con bajo contenido de humedad y que por lo tanto minimiza pérdidas valiosas del circuito.

5 Otro factor importante es la tendencia del Ni y del Co para absorber conjuntamente dentro de la estructura del cristal hidróxido férrico y goethita, mientras que (justo como se encuentra en la naturaleza) la hematita muestra una tendencia muy baja a absorber conjuntamente estas especies. La precipitación preferencial de la hematita a partir de la solución de salmuera se logra especialmente por medio de precipitación controlada de la súper saturación y la introducción de material semilla de hematita durante la hidrólisis del Fe (ver Riveros y Dutrizac, 1997).

10 El diagrama de flujo conceptual básico del proceso de la invención está ilustrado en la Figura 17. El reciclaje alrededor del recipiente atmosférico permite un tiempo máximo de residencia del ácido clorhídrico para que reaccione y minimiza los requerimientos de neutralización (carga interna del reciclaje de Mg por mineral tratado) del circuito. Únicamente se neutraliza una corriente de purga para hidrolizar al Fe y luego para recuperar al Ni y al Co a través de precipitación de hidróxido. Después viene una etapa única de evaporación luego de la neutralización para mantener el balance del agua. La cristalización química, en una corriente dividida del reciclado principal, regenera el equivalente de ácido clorhídrico consumido más las pérdidas del circuito. Se calcina la sal precipitada de sulfato para producir SO₂ gaseoso y magnesia. El SO₂ gaseoso se convierte en ácido sulfúrico en una planta de ácido y se recicla hasta el cristallizador, mientras se recicla una porción de la magnesia para satisfacer los requerimientos internos de la neutralización. Se puede vender el exceso de magnesia.

20 Un aspecto importante del presente proceso es su relativa insensibilidad con respecto al contenido de Mg del mineral suministrado. Esto se desprende directamente de la Figura 8. Si se produce una torta monohidratada, existe poca o ninguna evaporación asociada con la etapa de regeneración (descomposición térmica de la sal sulfato de Mg). Esto permite el tratamiento de minerales de saprolita de alto grado que añade un beneficio significativo sobre los costos de operación en términos absolutos debido al alto valor del metal Ni. La siguiente lista ilustra que en principio, se pueden reunir todos los criterios objetivos de desempeño.

Criterios Objetivos de Desempeño

- 30 • Menores requerimientos de capital comparado con los procesos HPAL y de Fundición ✓;
 - no se requieren operaciones unitarias hidrometalúrgicas a alta presión y únicamente se requieren operaciones unitarias pirometalúrgicas a temperatura moderada;
 - 35 - aunque el medio con cloruro requiere de precauciones especiales contra la corrosión, todas las operaciones unitarias son de naturaleza atmosférica;

- 40 • Menores requerimientos de energía comparado con el proceso de Fundición ✓;
 - la descomposición térmica de la sal de sulfato de Mg deshidratada o pobremente hidratada se logra por debajo de 800°C, si se añade un reductor al sistema;
 - el valor de energía residual de la etapa de descomposición térmica a alta temperatura suministra todos los requerimientos de calentamiento del circuito hidrometalúrgico a través de un sistema de caldera de calor residual;
 - 45 - se puede utilizar carbón de bajo grado que contiene azufre como reductor y combustible para combustión directa en el calcinador de descomposición térmica;

- 50 • Menores requerimientos de reactivos comparado con el proceso HPAL ✓;
 - la descomposición térmica de la sal sulfato de Mg resulta en la regeneración del sulfato (a través de una planta de ácido) y el agente de neutralización (magnesia);
 - 55 - los requerimientos para compensar el azufre están limitados a pérdidas normales del circuito cerrado y se puede hacer la compensación por medio de calcinación adicional de azufre (económica);
 - los requerimientos para compensar el cloruro se limitan a las pérdidas normales del circuito cerrado y se puede reemplazar por una sal económica de cloruro, tal como NaCl;
 - 60 - se pueden tratar impurezas tales como Na y Ca a través de la remoción de la sal de sulfato (jarosita de sodio y sulfato e Ca, respectivamente), esto es, no se requiere de una corriente de purga;

- 65 • Recuperación de Na y de Co comparable con la del proceso HPAL ✓;
 - una mayor actividad del protón y por lo tanto un sistema de lixiviación más agresivo (comparado con la respuesta del mineral bajo presión atmosférica en un sistema de sulfato puro);

ES 2 321 320 T3

- aunque las cinéticas serían menores comparadas con las del proceso HPAL, esto se puede compensar con tanques de lixiviación atmosférica más grandes, esto es, el tiempo de residencia es relativamente barato;

5 • Separación líquido/sólido y estabilidad del residuo ✓;

- los productos de la hidrólisis de Fe precipitados en presencia de cloruros, muestran características superiores de fijación y de filtración;

10

• Medio Ambiente ✓;

- se pueden formar productos deshidratados de la hidrólisis de Fe, como hematita (ambientalmente estable) bajo condiciones atmosféricas/ligeramente presurizadas en el sistema de cloruro;

15

- se descompone térmicamente la sal sulfato de Mg para satisfacer los requerimientos internos de ácido y de agente de neutralización ✓;

20

- circuito cerrado, esto es, sin descarga de efluentes al medio ambiente;

• Mayores ingresos por el Ni a partir de un objetivo ampliado del mineral ✓;

25

- la insensibilidad al contenido de Mg del mineral suministrado permite el procesamiento conjunto de minerales limoníticos y de saprolita, con un mayor objetivo de ingresos asociados con el Ni.

En las Figuras 18 y 19 se muestran dos diagramas de flujo conceptuales preparados por medio del balance de masa/energía. Se utilizó el diagrama de flujo 1 (Figura 18) como el diagrama de flujo básico. El fondo de salmuera de la invención es explotado para suprimir la solubilidad del sulfato de Mg. La cristalización por evaporación, que no excede los requerimientos normales de balance de agua, es utilizada para aliviar la carga sobre la etapa de precipitación química, esto es, para compensar la ineficiencia en la etapa de cristalización química debida a la formación de bisulfato. El diagrama de flujo 1 (Figura 18) efectivamente desacopla el requerimiento de evaporación de agua de la variabilidad de Mg en el mineral suministrado. La Figura 19 represente un diagrama de flujo alternativo, que asume que la cristalización química no sería posible en una ambiente alto en ácido debido a la formación de bisulfato. Esto representa el peor escenario en términos de la regeneración del reactivo. La adición de H₂SO₄ en vez de SO₂ a la solución de lixiviación no está dentro del alcance de esta invención.

1. Ensayos de Respuesta del Mineral

40

Se analizaron muestras de mineral laterítico, utilizando un procedimiento de un ensayo de trabajo de respuesta del mineral. Se seleccionaron tres muestras de mineral para análisis adicionales para investigar los efectos de un fondo alto de salmuera y de dióxido de azufre. Los ensayos se realizaron con alta concentración de sólidos (30%) y de adiciones de ácido (sulfúrico = 2018 kg/t y clorhídrico = 1500 kg/t; ambos 41,2 kg H⁺/t).

45

Se seleccionaron Saprolita de Jacaré, minerales Silíceos y Ferruginosos del Brasil para los ensayos de trabajo. Los grados principales de las muestras se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

50

Grados principales de las muestras utilizadas

Muestra	Ni	Co	Fe	Mg	Al	Si	Cr	Mn
Saprolita de Jacaré	1,60%	0,07%	12,81%	17,43%	0,61%	17,06%	0,72%	0,24%
Jacaré	1,14%	0,17%	42,23%	0,63%	1,25%	10,00%	2,38%	0,85%
Jacaré Silíceo Ferruginoso	1,2 %	0,22%	22,42%	2,35%	2,30%	20,92%	1,09%	0,92%

55

Cada muestra fue sometida al siguiente conjunto de análisis presentado más abajo:

60

1. Lixiviación con ácido clorhídrico (1500 kg/t)
2. Lixiviación con ácido sulfúrico (2018 kg/t)
3. Lixiviación con ácido clorhídrico alto en salmuera (1500 kg/t HCl; MgCl₂ 2 m)
4. Lixiviación con ácido clorhídrico alto en salmuera con SO₂ (1500 kg/t HCl; MgCl₂ 2 m; 20 kg/t de SO₂)

65

ES 2 321 320 T3

Se realizaron los análisis en un reactor de vidrio de 2 l con una chaqueta de aceite conectada a un sistema de recirculación de baño de aceite controlado termostáticamente. Todos los análisis se realizaron a 85°C, comenzando con 300 g de mineral reducido a pulpa en una suspensión al 30% en agua (sólidos/sólidos + agua). Se elaboró la suspensión utilizando un impulsor recubierto de acero y un inserto deflector de polipropileno. Se subdividió la adición en diez adiciones iguales con intervalos de una hora. Se tomó una muestra de 40 ml de la suspensión al final de cada intervalo de tiempo (analizada para la extracción de los metales). Se añadió cloruro de magnesio hexahidratado a la suspensión inicial, aunque se añadió el cloruro de magnesio anhidro con el ácido con el propósito de mantener los niveles de cloruro de magnesio durante los ensayos con salmuera concentrada. Cuando se requirió se controló la adición de dióxido de azufre utilizando un flujómetro de masa de Bronkhorst.

10

a. Resultados para la saprolita

Las Figuras 20 y 21 representan las extracciones de níquel y de cobalto logradas para los experimentos con saprolita, respectivamente. Son evidentes extracciones mayores de ambos metales en el medio de cloruro, ya sea que la mayor actividad ácida sea debida a los iones cloruro o a la formación de complejos de bisulfato en el medio de sulfato. Se observa una mejora en la extracción de aproximadamente el 10% con el fondo de salmuera comparado con las lixiviaciones en ácido clorhídrico puro. La adición de dióxido de azufre no tuvo efecto sobre la extracción del níquel aunque hubo una mejora en la de cobalto.

15

La Figura 22 ilustra el perfil de extracción de todos los metales en el ensayo con salmuera concentrada. Se extrae selectivamente el níquel de la saprolita con adiciones bajas de ácido seguido por el manganeso y luego el magnesio. Disminuye la selectividad con el incremento de las adiciones de ácido hasta en 26 kg H⁺/t después de lo cual no cambia significativamente el perfil.

20

b. Resultados con Jacaré Ferruginoso

Las Figuras 23 a 25 representan los resultados de los ensayos con limonita. Se observan tendencias análogas (ref. comportamiento de la saprolita) para la extracción del níquel. Sin embargo, parece que las limonitas se benefician más del fondo de cloruro, con una separación superior entre la extracción con ácido clorhídrico que con ácido sulfúrico. Se observa nuevamente una mejora del 10% en la extracción observada para el fondo de salmuera sin efecto del dióxido de azufre. Se obtuvieron mayores extracciones de cobalto con la adición de dióxido de azufre al fondo de la salmuera. La Figura 25 ilustra que se obtuvo un pequeño grado de selectividad en el fondo de salmuera concentrada. El perfil de extracción no cambió significativamente con adiciones de ácido superiores a 26 kg H⁺/t.

30

c. Limonita Silíceea de Jacaré

Los perfiles de extracción de níquel y de cobalto están representados en las Figuras 26 a 28. Las tendencias fueron similares a aquellas observadas para la muestra de mineral ferruginoso.

40

A partir de la respuesta del mineral a los ensayos de trabajo se puede concluir lo siguiente:

45

- Se observó una mejora significativa en la extracción de níquel cambiando de sulfúrico a clorhídrico a los sistemas de salmuera. Se observaron beneficios similares para el cobalto.
- Únicamente se benefició la extracción de cobalto con la adición de dióxido de azufre.
- La extracción de níquel a partir de la limonita Silíceea de Jacaré está correlacionada con la extracción de hierro, magnesio y manganeso aproximadamente en las mismas proporciones en que el níquel está contenido en la limonita, las fases de silicato de magnesio y de hidróxido de manganeso, respectivamente.
- La extracción de cobalto en la limonita Silíceea de Jacaré está correlacionada con la extracción de manganeso solo y no corresponde con las proporciones de cobalto distribuido entre las diferentes fases.

50

2. Ensayos de Cristalización

55

Hay poca información disponible sobre el comportamiento de solubilidad de las sales de magnesio en sistemas acuosos de sulfato ácido de cloruro o sulfito ácido de cloruro. Este conocimiento es necesario con el propósito de determinar las condiciones de operación, así como la integración de las diferentes operaciones unitarias. Los parámetros principales con:

60

65

- temperatura,
- concentración de ácido,
- concentración de cloruro, y
- concentración de sulfato/sulfito

ES 2 321 320 T3

Se selecciono primero el sistema bifásico de sulfato menos complicado, esto es, sin que estuviera presente una fase gaseosa. Se prepararon soluciones de partida con cloruro de magnesio constante con concentraciones variables de sulfato de magnesio. Se añadió ácido sulfúrico con temperatura hasta que se observó precipitación. Se analizó la solución del producto para Mg^{2+} , Cl , SO_4^{2-} y ácido libre, a partir de lo cual se calculó el producto iónico de magnesio y sulfato, mientras que se analizaron los sólidos para Mg^{2+} , Cl , SO_4^{2-} .

Caracterización del Cristal

El diagrama de flujo integrado impone limitaciones sobre las condiciones de operación del cristalizador y las características de los sólidos producidos. Las siguientes características de los cristales son importantes y necesitan ser cuantificadas:

- Distribución del tamaño de partícula: se requiere una distribución estrecha con un tamaño promedio suficientemente grande para fluidización al aire. Alternativamente, se descompondrá térmicamente el producto en un horno rotatorio.
- Agua del cristal: se requiere un estado de hidratación tan bajo como sea posible.
- Inclusiones de licor: la pérdida de licor madre se debe mantener en un mínimo.
- Filtrabilidad: la filtrabilidad es considerada subordinada y debe mejorar reuniendo las condiciones anteriores.

Se acepta que las características de los cristales producidos con los experimentos por tandas probablemente no son representativas de un reactor continuo para producción a escala.

Los cristales producidos a partir de los experimentos por tandas fueron típicamente finos (partículas de $10 \mu m$ que tienden a aglomerarse) como se muestra en la Figura 30. Los análisis químicos mostraron una proporción molar entre magnesio y sulfato cercana a uno ($\sim 17\%$ de $Mg + \sim 67\%$ de SO_4) y un contenido de cloruro menor al 2% . Los cristales particulares en la Figura 30 se formaron a $110^\circ C$ por medio de la adición de ácido sulfúrico concentrado a una solución de 6 moles/kg de $MgCl_2$. Estos cristales eran muy pequeños para análisis de cristales individuales (cristales mínimo de $50 \mu m$), pero el análisis químico y el análisis por Difracción de Rayos X en polvo (XRD) confirmaron que la fase mayor era kieserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$).

3. Análisis de Ciclo Cerrado

Se utilizaron análisis de ciclo cerrado para evaluar la interacción entre la lixiviación y la cristalización, las dos etapas claves de procesamiento en el presente proceso. Se introdujo también una etapa de neutralización para controlar la acumulación de hierro y de níquel en la solución reciclada. Cada ciclo consistió de una secuencia de lixiviación, neutralización y luego cristalización, utilizando la solución de la etapa precedente. Se repitió la secuencia durante una cierta cantidad de ciclos con el propósito de un enfoque de estado estacionario.

La diferencia en la solubilidad del sulfato de magnesio en la lixiviación con relación a la cristalización fue suficiente para acomodar cualquier magnesio adicional que entre al sistema. El único punto de salida para el magnesio fue durante la cristalización. Se mejoró adicionalmente la diferencia en solubilidad por medio de las diferentes temperaturas de operación para cristalización ($110^\circ C$) y lixiviación ($85^\circ C$).

Los análisis de ciclo cerrado se llevaron a cabo con una densidad de sólidos del 10% (sólidos/sólidos + agua) con Sapolita de Jacaré.

La extracción de níquel excedió el 90% y se mantuvo el fondo de ácido clorhídrico para sucesivas adiciones de ácido sulfúrico y remoción de la sal sulfato de magnesio a través de la etapa de cristalización. La porción removida de la solución (sangrada) después de la cristalización fue suficiente para mantener las concentraciones de Fe y de Ni en el ciclo primario. Sin embargo, después de tres ciclos, se hizo muy retador mantener el balance del agua en el ciclo primario cuando se llevan a cabo experimentos por lotes en pequeña escala. Los resultados durante los primeros tres ciclos (Tabla 2) fueron, sin embargo como, suficientes para probar que aquel reactivo primario (ácido clorhídrico) se podría mantener por medio de la adición de ácido sulfúrico para precipitar a la sal de sulfato de Mg.

ES 2 321 320 T3

TABLA 2

Resultados de los análisis del ciclo cerrado

Ciclo	Lixiviación			Cristalización		
	Extracción de Ni	Extracción de Mg	Extracción de Fe	Adición de Ácido Sulfúrico	Cristales por Ácido Sulfúrico	
1	96,0%	95,7%	92,5%	1000 kg/t	1,15 kg/kg	0,72 mol/mol
2	94,5%	93,2%	91,9%	1000 kg/t	1,51 kg/kg	0,99 mol/mol
3	95,5%	94,7%	92,5%	1000 kg/t	1,50 kg/kg	0,99 mol/mol
Mineral Sapolita:						
Fe: 15%						
Ni: 1,5%						
Mg: 18%						

Densidad de los sólidos de la lixiviación: 10%.

También se observó la formación de algunos cristales de sulfato de Mg durante la neutralización para remover Fe de la corriente de purga. Sin embargo, estos cristales se redisolvieron rápidamente y se los introdujo nuevamente al ciclo de la solución por lavado de la torta final del residuo con una pequeña cantidad de agua.

La Tabla 3 representa los sólidos formados durante la cristalización para el ciclo final de dos análisis de ciclo cerrado, realizados a 85°C y 105°C, respectivamente. Ambos produjeron proporciones molares altas de sales de magnesio con respecto al sulfato de magnesio cercanas a 1. Los resultados por XRD (ver Figura 29) indicaron que la sal que precipitó con la temperatura más alta consistió exclusivamente de kieserita (MgSO₄·H₂O).

TABLA 3

Composición de sólidos formada en el cristalizador

	Mg	Fe	Ni	Cl	SO ₄	H ₂ O*	Mg:SO ₄	Mg:H ₂ O
85°C	16,5%	0,30%	0,22%	0,54%	64,4%	18,0%	1:0,99	1:1,5
110°C	16,4%	0,27%	0,08%	1,94%	67,0%	14,3%	1:1,03	1:1,2

*El peso no contabilizado se asume que es agua

4. Análisis con uso directo de dióxido de azufre en lugar de ácido sulfúrico

La siguiente estrategia describe como se puede utilizar directamente el dióxido de azufre para regenerar ácido clorhídrico en el sistema mezclado cloruro/sulfato, utilizando las solución resultante para lixiviar metales valiosos de minerales de óxido o de sulfuro.

Primero que todo, se requiere hierro en estado férrico (3+) para que actúe como absorbente/portador para el gas dióxido de azufre durante la etapa de regeneración ácida. La mayoría del hierro puede entrar a la solución en estado férrico durante la lixiviación del mineral, como es el caso por ejemplo cuando se lixivian minerales de óxido tales como limonitas de Ni. Sin embargo, si la mayor parte del hierro entra a la solución en estado ferroso (2+), se requeriría un oxidante (como el oxígeno) para oxidar primero al hierro ferroso hasta su estado férrico.

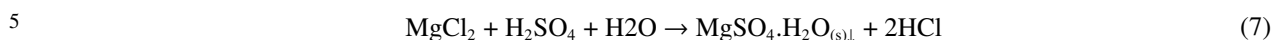


Sigue entonces la etapa de regeneración ácida, donde la absorción del dióxido de azufre está acompañada por la liberación de ácido sulfúrico dentro de la solución:

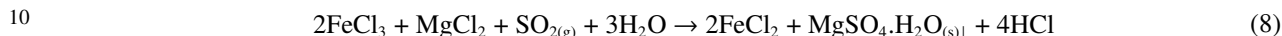


ES 2 321 320 T3

En el sistema mezclado cloruro/sulfato, la diferencia en solubilidad de la sal entre el cloruro metálico principal y la especie sulfato es explotada para regenerar el equivalente de ácido clorhídrico consumido durante la lixiviación. En el caso del magnesio lixiviado a partir de los minerales de óxido laterítico, la reacción es la siguiente:



La reacción total durante la etapa de regeneración ácida se convierte luego en:



Se pueden escribir reacciones similares para otras especies metálicas, proporcionando así una receta para reemplazar la cantidad equivalente de ácido clorhídrico que se consumió durante la etapa de lixiviación. La sal precipitada (MgSO₄·H₂O en el ejemplo anterior) se puede descomponer térmicamente para regenerar la cantidad equivalente de dióxido de azufre gaseoso, logrando así que el proceso total se mantenga por sí mismo completamente. Alternativamente, se puede calcinar el azufre (u otra fuente barata de azufre) al aire para producir dióxido de azufre gaseoso que puede ser utilizado directamente como se describió anteriormente, sin la necesidad de convertir primero el gas en ácido sulfúrico en una planta costosa de ácido.

Todas las reacciones anteriores han sido observadas en el laboratorio del solicitante. Sin embargo, con acidez creciente, que puede ser una consecuencia de la reacción continuada, se espera que se disminuya la velocidad de la Reacción 6. Comercialmente, se puede utilizar un catalizador tal como el ión cobre en solución, grafito o inclusive carbono para acelerar la Reacción 6.

Se obtuvo una muestra de laterita que contiene níquel a partir del depósito de Jacaré, en Brasil. Se encontró que el material tiene un cierto contenido de magnesio, que se esperaba que consumiera una cantidad significativa de ácido, cuando se los somete a lixiviación ácida. Consecuentemente, se preparó una salmuera de cloruro de magnesio, con un nivel de saturación del 80%, a 80°C. Se añadieron otros constituyentes de la salmuera, de acuerdo con las predicciones del balance de masas del proceso matemático. Se llevó hasta pulpa la muestra de laterita en este medio, y se estableció la acidez del medio en un pH de 0,5 por medio de la adición de ácido clorhídrico. Las extracciones de níquel y de magnesio de la laterita estaban muy por encima del 80% en el lapso de tres horas de tiempo de permanencia. El licor de lixiviación preñada fue sometido a rocío con dióxido de azufre gaseoso, lo cual permitió la precipitación de al menos tanto magnesio como el lixiviado a partir de la muestra de laterita. Se encontró que el precipitado era sulfato de magnesio monohidratado cristalino. Se restableció simultáneamente la fuerza del ácido del medio de lixiviación, permitiendo la lixiviación de una muestra posterior.

Se calcinó el sulfato para formar MgO, que está en exceso para los requerimientos internos del proceso. Algo de este MgO fue utilizado para precipitar hierro, níquel y cobalto de la solución de lixiviación, como dos productos hidróxido separados, un producto de hierro y una torta de Ni/Co. Se descartó el producto de hierro, siendo la torta de Ni/Co el principal producto del proceso.

La Tabla 4 ilustra que en principio se puede utilizar el dióxido de azufre gaseoso para reemplazar al ácido sulfúrico en la etapa de cristalización; con tal de que estén presentes suficientes iones férricos y se permita un tiempo de reacción suficiente.

TABLA 4

Reemplazo del ácido sulfúrico con dióxido de azufre

50

Reactivos	Tiempo de Reacción	Ácido Final (HCl)
0% de Dióxido de azufre gaseoso + 100% de Ácido sulfúrico	2 horas	163 g/l
25% de Dióxido de azufre gaseoso + 75% de Ácido sulfúrico	2,25 horas	159 g/l
50% de Dióxido de azufre gaseoso + 50% de Ácido sulfúrico	4,5 horas	157 g/l

55

60 Se pueden extraer las siguientes conclusiones de los datos presentados aquí:

- Se puede mantener el reactivo primario (ácido clorhídrico) en el ciclo principal por medio de la precipitación del sulfato de Mg con ácido sulfúrico concentrado, resultando en la extracción consistente de Ni durante la etapa primaria de lixiviación.
- La solubilidad del sulfato de magnesio fue menor en el cristalizador comparado con el lixiviado, especialmente cuando se opera a una temperatura más alta y una concentración más alta de cloruro de Mg en el cristalizador.

65

ES 2 321 320 T3

- Los cristales formados durante la cristalización fueron sulfato de magnesio monohidratado (kieserita), con algunas inclusiones de níquel y de cloruro. La inclusión de cloruro fue probablemente debida a entrapamiento de la solución en el precipitado fino, mientras que la inclusión del níquel se podría minimizar llevando a cabo la cristalización a temperatura más alta (justo por debajo del punto de ebullición atmosférico de la solución);
- Se puede utilizar dióxido de azufre gaseoso para reemplazar sistemáticamente la cantidad equivalente de ácido sulfúrico, con tal de que estén presentes suficientes iones férricos para absorber el dióxido de azufre gaseoso.

Minerales de sulfuro

El uso de medio de ácido clorhídrico (cloruro) para la lixiviación oxidativa o no oxidativa de los concentrados de sulfuro, tal como aquellos de zinc, es descrito más adelante de acuerdo con una segunda modalidad de la invención. Aunque los procesos no oxidativos para la recuperación de metales básicos a partir de concentrados de sulfuro no son en si mismos nuevos (medio de sulfato: S-C Copper Process, Kawulka y colaboradores, 1978; medio de cloruro: Molleman y colaboradores, 1998), un proceso que regenera ácido no es conocido en el arte. Un proceso de lixiviación no oxidativo en una solución concentrada de salmuera, en combinación con una etapa integrada de regeneración de ácido, no es tampoco conocido en el arte.

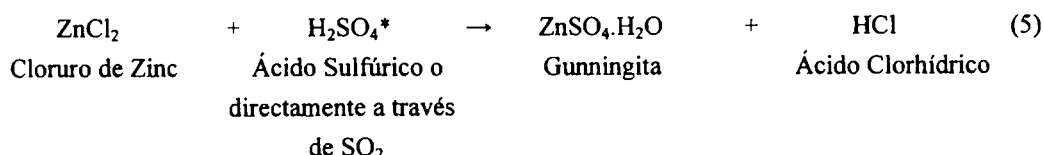
Los metales base valiosos, tales como zinc, son lixiviados a partir de concentrados de sulfuro en un medio principalmente de ácido clorhídrico. El metal base que es lixiviado puede en última instancia ser recuperado en la forma de productos que pueden ser vendidos. La cinética de lixiviación es rápida, y metales como el cobre pueden ser fácilmente rechazados en la fase sólida (como un Cu_2S) y pueden ser recuperados de las colas, si se justifica, por medio de un proceso de lixiviación oxidativa. Una ventaja adicional de operar bajo condiciones no oxidativas es que se puede recuperar el azufre elemental a través del proceso convencional bien establecido de Claus (industria petroquímica/del petróleo).

El principal agente de lixiviación es el ión hidronio en un medio de cloruro, como lo estipula la construcción intrínseca de sales, particularmente un metal base, tal como el cloruro de zinc, en el circuito primario.

Una etapa de cristalización utiliza el producto de baja solubilidad del sulfato o sulfito metálico base, tal como aquellos del zinc, contra un fondo de salmuera de cloruro, para remover los valores lixiviados de la solución. Los cristales de sulfato o de sulfito tienen pocas aguas de hidratación y son adecuados para descomposición térmica para producir un óxido (que es utilizado como un agente interno de neutralización) que puede o bien ser vendido directamente o a partir del cual se puede redissolver una proporción en una solución de ácido sulfúrico (producido en la electrodeposición) que es luego utilizado para electrodepositar directamente el metal.

La regeneración de ácido clorhídrico y la recuperación de un metal base, tal como el zinc, como se describió anteriormente, no está asociada con la remoción del exceso de agua por evaporación de una torta cristalizada con bajo contenido de agua y pocas aguas de cristalización.

La invención depende de la diferencia significativa de la solubilidad del zinc en los sistemas de sulfato y de cloruro, con el último casi dos veces mayor a 100°C (ver los datos experimentales publicados en Linke y Seidell, 1965). Además, cuando se trabaja en un medio de cloruro, los inventores encontraron que este fenómeno puede ser mejorado y explotado para reducir dramáticamente la solubilidad del zinc en medio de cloruro, cuando se añade sulfato o sulfito, ya sea a través de SO_2 gaseoso o como ácido sulfúrico como reactivos intermediarios reciclables, formando de este modo y precipitando una sal de sulfato o de sulfito de zinc, mientras se regenera ácido clorhídrico en la solución. Además, los resultados experimentales obtenidos muestran que la gunningita (el sulfato de zinc monohidratado) es el producto de cristalización preferido en un amplio rango de temperaturas (típicamente $\sim 60^\circ\text{C}$), que minimiza además la energía requerida para calcinación para formar ZnO (parcialmente reciclado como un agente de neutralización de reciclado en proceso) y regenera dióxido de azufre. La reacción simplificada puede ser escrita de la siguiente manera:



* No hace parte de la presente invención

El solicitante produjo un producto cristalino con un contenido de menos de 0,01% de cloruro total en este forma, ilustrando el potencial de esta tecnología, esto es, para generar ZnO de alta pureza para la venta (una cantidad proporcional es utilizada como un agente interno de neutralización) o para redissolver el ZnO en solución de ácido sulfúrico (retornado a partir de electrodeposición) y electrodeposición directa del Zn metálico de la solución resultante. Además, se regenera ácido clorhídrico que es relativamente costoso, utilizando un reactivo relativamente barato y fácilmente disponible, esto es, dióxido de azufre gaseoso o ácido sulfúrico. En relación con la calcinación del pro-

ES 2 321 320 T3

ducto precipitado de sulfato de zinc, este debe ser un producto ideal para la descomposición en un reactor de lecho fluido. La rehidratación parcial del monohidrato (para producir un hidrato optimizado para descomposición térmica) se puede lograr fácilmente controlando el tiempo de contacto del producto de precipitación cristalizado con licor adecuado basado en agua. Si se encuentra que el uso directo de dióxido de azufre es técnicamente retador, la tecnología de regeneración de ácido sulfúrico a partir de dióxido de azufre, producido en la calcinación de la sal de sulfato, está bien establecida y proporciona un medio de precipitar gunningita que ha probado ser (experimentalmente) factible. De cualquier modo, no se requiere de la elaboración de reactivos ya que el dióxido de azufre es un producto de la etapa de descomposición térmica. Una ventaja importante del uso de una sal de sulfato de zinc con bajo contenido de aguas de hidratación para la descomposición hasta óxido de zinc es que se utilizaría significativamente menos energía comparado con la pirohidrólisis de una solución de cloruro de zinc.

Se logró una cinética de lixiviación favorable sobre un concentrado más grueso a granel indicando que este proceso es adecuado para lixiviación de metales valiosos, tales como zinc, plata y plomo, a partir de una fuente de sulfuro. De particular interés fue la cinética rápida (< 1 h) de lixiviación a temperatura de 85°C, en soluciones de ácido clorhídrico 4 molar (Figura 35).

En la Figura 32 se muestra un diagrama de flujo conceptual del proceso, en donde se utiliza un medio de lixiviación de ácido clorhídrico para solubilizar al valioso zinc a partir de un material de sulfuro en una etapa no oxidativa, y se remueve posteriormente el zinc como una sal cristalizada en una etapa de regeneración ácida. No es necesario un tratamiento de neutralización del licor de lixiviación preñado para la recuperación del sulfato de zinc, que se logra por medio de la adición de ácido sulfúrico. El sulfato precipitado está en la forma de un monohidrato, en vez de un hexahidrato (como lo esperaría una persona capacitada en el arte). Esto es particularmente conveniente si el sulfato va a ser convertido en un óxido, ya que esto implica un ahorro significativo de energía comparado con el hexahidrato. Se remueven impurezas tales como el hierro por medio de hidrólisis después de neutralización del exceso de ácido con óxido de zinc reciclado calcinado.

Se podría lograr un resultado similar por medio de adición directa de dióxido de azufre gaseoso (en vez de ácido sulfúrico), a través de rocío del licor de lixiviación preñado. Esto podría ser conveniente en casos en donde se calcina el azufre elemental o un sulfato sólido para producir dióxido de azufre, en vez de adquirir ácido sulfúrico listo para uso.

El proceso se basa en un nuevo concepto de regeneración de reactivos, esto es, reciclando el lixiviado y neutralizando el agente de neutralización dentro del proceso.

El balance preliminar de masa/energía ha mostrado beneficios significativos en los costos de operación de este enfoque sobre el proceso convencional de minerales de sulfuro.

Los siguientes factores son de relevancia particular:

- El concentrado puede ser un concentrado más limpio o, preferiblemente, un concentrado más grueso a granel (valioso aumento de los niveles de recuperación);
- La oxidación no oxidativa opera a cualquier concentración requerida de HCl, con tal de que se pueda mantener el cloruro total en el resto del circuito;
- El Cu se precipita nuevamente como Cu_xS en la lixiviación atmosférica, esto es, se lo puede recuperar de un residuo de ganga si se justifica;
- El Pb se lixivia como complejos de cloruro del circuito y probablemente se precipitaría en el cristizador como una sal de sulfato. El PbO formado en la etapa de composición térmica se lo puede recuperar fácilmente a partir del residuo de la etapa de nueva lixiviación del ZnO como una sal pura de $PbSO_4$;
- La sal de $ZnSO_4 \cdot H_2O$ se forma en el cristizador cuando se añade H_2SO_4 a la solución de cloruro, utilizando el beneficio de una diferencia en solubilidades de la sal de sulfato y de cloruro: $ZnCl_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow ZnSO_4 \cdot H_2O + 2HCl$. La principal ventaja de llevar a cabo esta reacción, es que el medio de la salmuera es intrínsecamente agua no enlazada que forma por lo tanto sales deshidratadas (≤ 1 mol de H_2O por mol de Zn) que requieren significativamente menos energía para descomponerse comparado con las sales altamente hidratadas como $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$;
- El uso directo de SO_2 (formado en la etapa de descomposición térmica) como reactivo primario para precipitar $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ha mostrado ser valioso, con tal de que esté presente suficiente hierro en estado férrico con el propósito de que absorba el SO_2 en la fase de solución. Esto requeriría de la adición de un oxidante (tal como el oxígeno del aire) para convertir el hierro ferroso (de la lixiviación no oxidativa) en ión férrico, antes de la cristalización;
- Las anteriores etapas de cristalización y descomposición térmica están en balance estequiométrico y no se requiere de la elaboración de H_2SO_4 o SO_2 (excepto para propósitos de control real de la planta);

ES 2 321 320 T3

- Se sangra una proporción de la solución de salmuera del circuito principal (antes de la cristalización), para restringir la acumulación de Fe en el circuito primario. Se circula una cantidad proporcional de ZnO (producida en la etapa de descomposición térmica) para neutralizar el ácido libre en la solución de purga de impurezas, permitiendo así la cementación de elementos valiosos (Ag, Ni, Co, Cd) con polvo de Zn, antes de la remoción del Fe;
- La hidrólisis del Fe se realiza ya sea atmosféricamente o a baja presión en un autoclave para formar hematita y/o goethita (probablemente como akaganeita). Otra ventaja de operar en solución concentrada de salmuera es que contiene muy poca agua libre y esto a su vez permite que óxidos deshidratados de Fe/hidróxidos precipiten hematita a temperaturas significativamente menores de las que se requerirían en sistemas convencionales de sulfato;
- La mayor parte del ZnO (menos la purga para neutralización) procede hasta una etapa de nueva lixiviación donde se disuelve el óxido con H₂SO₄ en el anolito que retorna de la electrodeposición. Una vez más, el ácido está en balance estequiométrico y no se requiere ajustar el ácido o de un agente de neutralización (excepto para propósitos de control real de la planta);
- Sobre el circuito completo, no existe la necesidad/poca necesidad de sangrar la solución ya que el Na₂SO₄ aumentará hasta saturación y se precipitará en el punto más concentrado en el circuito;
- Ya que no se requiere/se requiere muy poca purga, se logra la remoción del agua con un evaporador de efecto múltiple;
- La Figura 33 ilustra los retornos de flujo del cloruro y del sulfato en el diagrama integrado de flujo.

Evaluación Metalúrgica

La estimulación de laboratorio consistió de cuatro etapas de procesamiento, esto es, lixiviación, cristalización, descomposición térmica y nueva lixiviación del ZnO calcinado. Se siguió el comportamiento de los siguientes elementos a través del circuito (limitado por el límite de detección inferior de 10 ppm);

Aluminio, Calcio, Cadmio, Cobalto, Cromo, Cobre, Hierro, Magnesio, Manganeso, Níquel, Plomo, Silicio, Zinc.

Las condiciones del ensayo se basaron en la simulación preliminar del balance de masa y energía. Una diferencia significativa entre el ordenador y las simulaciones del ensayo fue el hecho de que la simulación por ordenador se realizó sobre un concentrado más limpio (~ 50% de Zn), mientras que la simulación de laboratorio se llevó a cabo sobre un concentrado más grueso (-5% de Zn).

La evaluación metalúrgica en esta etapa temprana de la investigación se enfocó únicamente en la lixiviación atmosférica no oxidativa y en las operaciones unitarias del cristalizador. La conformación de la lixiviación no oxidativa se ilustra en la Figura 34.

Se atrapó la fase de vapor a través de un depurador de sulfato férrico con el propósito de convertir todo el H₂S formado en la lixiviación, en azufre elemental. Se encontró que era más funcional aplicar vacío sobre el depurador que aplicar una presión positiva en el recipiente de lixiviación, esto es, por las fugas de H₂S al ambiente del laboratorio. Sin embargo, se esparció aire a través del recipiente de lixiviación con el propósito de garantizar la remoción constante del H₂S del sistema, esto es, para dirigir la reacción hacia el lado derecho:



La Figura 35 ilustra la cinética típica de lixiviación de los ensayos realizados con bajas densidades de sólidos sobre una fracción seleccionada de tamaño (partículas finas removidas). La cinética del HCl 4 M mostró ser particularmente prometedora. Los períodos de inhibición para los otros dos ensayos se debieron a la polarización de la superficie en una dirección anódica, esto es, debida a la presencia de O₂ (esparcido). Luego se detuvo la aspersion de aire dentro de la solución.

La principal ventaja del esquema de cristalización (de ZnSO₄·H₂O), es que no se requirió de neutralización después de la lixiviación, de tal manera que la lixiviación puede ser operada a cualquier concentración deseada de HCl, esto es, para lograr una cinética rápida. La Figura 36 ilustra un producto de cristalización típico a partir de una solución de salmuera con H₂SO₄ concentrado. La porción principal de la masa fue aportada por la gunningita [Zn(SO₄)(H₂O)], pero predominó la naturaleza realmente cristalina del yeso en la XRD. En los casos con concentración muy alta de NaCl, precipitaron también cantidades menores de changoita [Na₂Zn(SO₄)₂·4H₂O].

Para evitar la interferencia de otros elementos en la etapa de cristalización, se mantuvieron las concentraciones en la solución por debajo de la solubilidad del sulfato o del sulfito. Esto se logra por medio del tratamiento de una corriente de purga, por ejemplo del licor de lixiviación preñado, por medio de cementación y/o de neutralización. Se puede utilizar una porción del calcinado para realizar esta neutralización.

ES 2 321 320 T3

El balance de agua del proceso se mantiene por medio de evaporación, para controlar la fuerza de la salmuera, compensando las diferentes entradas de agua, tal como con el suministro de lixiviado, aguas de lavado, y así sucesivamente.

5 Lixiviación de un mineral de sulfuro

Se explicará adicionalmente ahora el proceso por medio del uso del ejemplo de un proceso de sulfuro de zinc.

Se utilizó esfalerita con un concentrado de flotación, preparada a partir de un mineral del depósito de Gamsberg (Sur África). Se lixivió el concentrado en HCl 4 N, contra un fondo de cloruro de zinc en solución, a 85°C. Se encontró que la lixiviación estaba esencialmente completa en un período de 15 a 30 minutos. La concentración de fondo del cloruro de zinc y la proporción del concentrado con respecto a la salmuera fueron seleccionados para preparar una solución de lixiviación preñada con una saturación del 80% de zinc, como cloruro. Se puso en contacto al licor de lixiviación con ácido sulfúrico al 98% en un vaso precipitados con agitación, para precipitar una cantidad de sulfato de zinc equivalente a la cantidad de zinc lixiviado. Se encontró que el precipitado era sulfato de zinc cristalino, con un estado calculado de hidratación de hemihidrato. La sal puede ser opcionalmente calcinada para oxidación a una temperatura adecuada, por ejemplo, 750°C, con aire, para producir una fase gaseosa con al menos 20% de SO₂, adecuada para una planta de ácido sulfúrico, o para reutilización directa en cristalización.

20 Cristalización

Se preparó una solución sintética principal tanto con cloruros como con sulfatos ferrosos, de zinc, de sodio a 60°C a los cuales se les añadieron cantidades estequiométricas de sulfúrico. Los objetivos de estos ensayos fueron dos: en primer lugar, determinar las solubilidades de los componentes principales en solución y en segundo lugar, determinar la cantidad y pureza de los cristales que se pueden formar a través de la adición de ácido sulfúrico. Los resultados de estos análisis están resumidos en la Tabla 5.

TABLA 5

Resultados de la solubilidad y cristalización

Análisis	Lixivante					Cristales				
	Zn g/l	Fe g/l	Na g/l	Cl g/l	SO ₄ g/l	Zn	Fe	Na	Cl	SO ₄
20050324D4	288	0	0	318	167	40%	0%	0%	5%	41%
20050324D5	290	0	52	407	36	41%	0%	1%	5%	45%
20050324D6	98	3,8	61	61	230	-	-	-	-	-
20050324D7	320	6,3	23	373	94	38%	2,5%	0,3%	4%	46%

No se formaron cristales en el análisis 20050324D6 debido a la baja concentración inicial de zinc. Estos resultados han mostrado que el concepto de regeneración del reactivo primario por cristalización por precipitación es fundamentalmente acertado en el sistema del Zn.

Preparación de salmuera de cloruro de gran fuerza ácida (súper ácida)

Se puede poner en contacto una salmuera de cloruro con ácido sulfúrico o dióxido de azufre para producir una salmuera de ácido clorhídrico de una concentración súper azeotrópica (esto es, donde la fuerza del ácido clorhídrico resultante excede la del azeótropo). No se requieren en el proceso sofisticadas técnicas de destilación o reactivos costosos. Este proporciona una forma simple y barata para la producción de licores con acideces muy altas, para uso posterior en ciertos procesos, especialmente tal como el proceso de disolución comúnmente utilizado en la práctica de refinación de los metales del grupo del platino.

La fuerza que se puede lograr para que el ácido esté por encima o por debajo del azeótropo está gobernada por el cloruro seleccionado.

60 *Preparación de salmuera de cloruro de gran fuerza ácida*

A 100°C, el cloruro de magnesio es soluble aproximadamente hasta un grado de 42,3 g/100 g de solución saturada. Cuando se añade H₂SO₄, en el caso extremo de precipitación completa del magnesio como un monohidrato, se forman aproximadamente 50,3 g de la sal, dejando 49,7 g de agua y 32,4 g de HCl; con una fuerza ácida del 39%.

ES 2 321 320 T3

Preparación de salmuera de cloruro de gran fuerza ácida

5 A 80°C, el cloruro de zinc es soluble aproximadamente hasta un grado de 84,4 g/100 g de solución saturada. Cuando se añade H₂SO₄, en el caso de una precipitación del 75% de zinc como monohidrato, se forman aproximadamente 71,7 g de la sal, dejando 28,3 g de agua y 33,9 g de HCl; con una fuerza ácida del 54%.

10 Aunque la invención ha sido descrita en detalle con respecto a modalidades específicas de la misma, aquellos capacitados en el arte apreciarán que se pueden hacer diferentes alteraciones, modificaciones y otros cambios en la invención sin apartarse del espíritu y del alcance de la presente invención. Se pretende por lo tanto que las reivindicaciones cubran o abarquen tales modificaciones, alteraciones y/o cambios.

Referencias

15 **Rice**, N. M. The Hydrochloric Acid Route for Nickel Laterites: A Brief History of an ongoing Project, *Leeds University Mining Association Journal*, páginas 59-89, 1989.

20 **Rice**, N. M. and **Strong**, L. W. The leaching of lateritic nickel ores in hydrochloric acid, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 13, No. 3, páginas 485-493, 1974.

Dalvi, A. D., **Gordon**, W. y **Osborne**, R. C. The past and the future of nickel laterites, IN: TMS 2004 - 133rd Annual Meeting & Exhibition Proceedings, Charlotte, N. Carolina, Marzo 14-18, 2004.

25 **Monhemius**, A. J., Treatment of lateritic ores of nickel to produce ferronickel, matte or precipitated sulphide, EN: Extractive Metallurgy of Nickel, Critical Reports on Applied Chemistry Vol.17, ed. Burkin, A. R., *John Wiley & Sons*, páginas 51-75, 1987.

30 **Elias**, M. Nickel laterite deposits - geological overview, resources and exploitation, EN: Giant Ore Deposits: Characteristics, Genesis and Exploration, eds. Cooke, D. R. y Pongratz, J., Special Publication, *Centre of Ore Deposit Research*, University of Tasmania, páginas 205-220, 2002.

Hatch Feasibility Study, *Fenix Preliminary Assessment*, Rev. 0, Febrero 2005.

35 **Bates**, R. G., **Staples**, B. R. y **Robinson**, R. A. Ionic hydration and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths, *Analytical Chemistry*, Vol. 42, No. 8, páginas 867-871, 1970.

Jansz, J. J. C. (1983) Estimation of ionic activities in chloride systems at ambient and elevated temperatures, *Hydrometallurgy*, Vol. 11, páginas 13-31.

40 **Steinbach**, W. y **Baerhold**, P. Comparison of spray roasting and fluidised bed granulation for the recovery of hydrochloric acid from metallurgical processes through pyrohydrolysis, EN: Chloride Metallurgy 2002, Metallurgical Society of Canada, 52nd Annual Hydrometallurgy Meeting, Eds. E. Peck y G. Van Weert, *Metallurgical Society of Canada*, páginas 643-655, 2002.

45 **Adham**, K y **Lee**, C. Energy recovery in the metal chloride pyrohydrolysis, EN: Chloride Metallurgy 2002, Metallurgical Society of Canada, 52nd Annual Hydrometallurgy Meeting, Eds. E. Peck y G. Van Weert, *Metallurgical Society of Canada*, páginas 657-671, 2002.

50 **Moyes**, J., **Houllis**, F., **Tong**, A. y **Sammut**, D. The Intec Nickel Laterite Process, EN: ALTA 2005 *Nickel/Cobalt Conference Proceedings* (ref. Presentation), Perth, Australia, Mayo 16-18, 2005.

HSC Chemistry 5.1, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database, *Outokumpu Research*, Finland.

55 **Linke**, W. F. y **Seidell**, A. Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th ed., *Amer. Chem. Soc.*, Vol. 1 y 2, 1965.

60 **Riveros**, P. A. y **Dutrizac**, J. E. The precipitation of hematite from ferric chloride media, *Hydrometallurgy*, Vol. 46, páginas 85-104, 1997.

Kawulka, P., **Kirby**, C. R. y **Bolton**, G. K. Sherrit-Cominco Copper Process, *CIM Bulletin*, Febrero, 1978.

65 **Molleman**, E., Van **Sandwijk**, T. y Van **Weert**, G. Acid dissolution of iron-bearing zinc concentrates, *Minerals & Metallurgical Processing*, Vol. 15, No. 3, 1998.

Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- WO 200335916 A [0002]
- US 4096235 A [0103]
- WO 200389675 A [0002]

Literatura citada en la descripción que no es de patente:

• **RICE**, N. M. The Hydrochloric Acid Route for Nickel Laterites: A Brief History of an ongoing Project. *Leeds University Mining Association Journal*, 1989, 59-89 [0175]

• **RICE**, N. M.; **STRONG**, L. W. The leaching of lateritic nickel ores in hydrochloric acid. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1974, vol. 13 (3), 485-493 [0175]

• **DALVI**, A. D.; **GORDON**, W.; **OSBORNE**, R. C. The past and the future of nickel laterites. TMS 2004 - 133rd Annual Meeting & Exhibition Proceedings, 14 March 2004 [0175]

• Treatment of lateritic ores of nickel to produce ferronickel, matte or precipitated sulphide. **MONHEMIUS**, A. J. Extractive Metallurgy of Nickel, Critical Reports on Applied Chemistry. *John Wiley & Sons*, 1987, vol. 17, 51-75 [0175]

• Nickel laterite deposits - geological overview, resources and exploitation. **ELIAS**, M. Giant Ore Deposits: Characteristics, *Genesis and Exploration*. 2002, 205-220 [0175]

• **BATES**, R. G.; **STAPLES**, B. R.; **ROBINSON**, R. A. Ionic hydration and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths. *Analytical Chemistry*, 1970, vol. 42 (8), 867-871 [0175]

• **JANSZ**, J. J. C. Estimation of ionic activities in chloride systems at ambient and elevated temperatures. *Hydrometallurgy*, 1983, vol. 11, 13-31 [0175]

• Comparison of spray roasting and fluidised bed granulation for the recovery of hydrochloric acid from metallurgical processes through pyrohydrolysis. **STEINBACH**, W.; **BAERHOLD**, P. Chloride Metallurgy 2002, Metallurgical Society of Canada, 52nd Annual Hydrometallurgy Meeting. 2002, 643-655 [0175]

• Energy recovery in the metal chloride pyrohydrolysers. **ADHAM**, K.; **LEE**, C. Chloride Metallurgy 2002, Metallurgical Society of Canada, 52nd Annual Hydrometallurgy Meeting. 2002, 657-671 [0175]

• The Intec Nickel Laterite Process. **MOYES**, J.; **HOULLIS**, F.; **TONG**, A.; **SAMMUT**, D. ALTA 2005 Nickel/Cobalt Conference Proceedings (ref. Presentation). 16 March 2005 [0175]

• Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. **LINKE**, W.F.; **SEIDELL**, A. *Amer. Chem. Soc.* 1965, vol. 1 and 2 [0175]

• **RIVEROS**, P. A.; **DUTRIZAC**, J. E. The precipitation of hematite from ferric chloride media. *Hydrometallurgy*, 1997, vol. 46, 85-104 [0175]

• **KAWULKA**, P.; **KIRBY**, C. R.; **BOLTON**, G. K. Sherrit-Cominco Copper Process. *CIM Bulletin*, February 1978 [0175]

• **MOLLEMAN**, E.; **VAN SANDWIJK**, T.; **VAN WEERT**, G. Acid dissolution of iron-bearing zinc concentrates, *Minerals & Metallurgical Processing*, 1998, vol. 15 (3) [0175]

ES 2 321 320 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la lixiviación de un metal valioso a partir de un mineral que contiene dicho mineral valioso, incluyendo el proceso las etapas de:
- lixiviar el mineral en presencia de ácido clorhídrico para formar una sal soluble de cloruro metálico en una solución de lixiviación;
- 10 añadir dióxido de azufre a la solución de lixiviación en presencia de hierro férrico para regenerar ácido clorhídrico; recuperar una sal de sulfato metálico o de sulfito metálico del mineral, y
- 15 regenerar simultáneamente ácido clorhídrico; en donde el metal valioso es seleccionado del grupo que consiste de Zn, Co, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, Ag, metales del grupo del platino y oro.
2. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico tiene la fórmula $MeSO_x \cdot yH_2O$, donde:
- 20 Me es un metal;
- x es 3 ó 4; y
- y es 0 o superior.
- 25 3. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la fuente del metal en la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico es predominantemente del mineral.
4. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 2, en donde y es de 0 a 3.
- 30 5. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 4, en donde y es 0.
6. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 4, en donde y es 1.
- 35 7. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se añade un oxidante a la solución de lixiviación para oxidar iones ferrosos a iones férricos.
8. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el mineral es un mineral metálico esencialmente con base en óxido o silíceo.
- 40 9. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 8, en donde el mineral es un mineral de óxido de zinc.
10. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el mineral es un mineral laterítico de níquel.
- 45 11. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 10, en donde el mineral laterítico es un mineral saprolítico o limonítico.
12. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el mineral es un mineral de sulfuro.
- 50 13. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el mineral es un mineral de titanio.
14. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el mineral es un mineral de aluminio.
- 55 15. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico es precipitada fuera de la solución de lixiviación.
16. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico es recuperada de la solución de lixiviación por medio de cristalización por evaporación.
- 60 17. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el metal en la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico es de magnesio.
18. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico es tratada para liberar dióxido de azufre o trióxido de azufre o una mezcla de los mismos.
- 65 19. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se recupera el metal valioso independientemente de la sal metálica formada por medio de la adición de dióxido de azufre.

ES 2 321 320 T3

20. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido clorhídrico recuperado es un ácido súper azeotrópico.

5 21. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se remueve el magnesio de la solución de lixiviación y se lo reemplaza con un catión metálico diferente antes de la adición de dióxido de azufre.

22. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 21, en donde el catión metálico es calcio.

10 23. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 21, en donde el catión metálico es plomo.

24. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, en donde después de la remoción del magnesio la sal metálica que se forma por medio de la adición del dióxido de azufre es una sal intermedia de sulfato o de sulfito.

15 25. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 24, en donde el sulfato o sulfito intermedio es sulfato de calcio o sulfito de calcio.

20 26. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 24, en donde el sulfato o sulfito intermedio es sulfato de plomo o sulfito de plomo.

27. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la solución de la sal de cloruro metálico es una solución alcalina.

25 28. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico es una sal de sulfato de metal alcalino o de sulfito e metal alcalino.

29. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido clorhídrico regenerado es reciclado dentro del proceso de lixiviación.

30 30. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido clorhídrico utilizado para lixiviar el mineral es parte de una solución de salmuera.

35 31. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 30, en donde la solución de salmuera es una solución saturada en un 10% a 90% de cloruro de magnesio, una solución saturada en un 10% a 90% de cloruro de zinc o una solución saturada en un 10% a 90% de otro cloruro metálico.

40 32. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 30, en donde la solución de salmuera es una solución saturada en un 25% a 40% de cloruro de magnesio, una solución saturada en un 25% a 40% de cloruro de zinc o una solución saturada en un 25% a 40% de otro cloruro metálico.

33. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico es utilizada para producir un óxido metálico.

45 34. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la sal de sulfato metálico o de sulfito metálico es sometida a descomposición térmica para producir un óxido metálico y dióxido de azufre, un óxido metálico y trióxido de azufre, o un óxido metálico y una mezcla de dióxido de azufre y trióxido de azufre.

50 35. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 33 ó 34, en donde el óxido metálico es seleccionado entre óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de hierro y óxido de aluminio.

36. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 34, en donde el dióxido de azufre, el trióxido de azufre o una mezcla de los mismos es utilizada para producir ácido sulfúrico, que a su vez es retornado al proceso de lixiviación para regenerar ácido clorhídrico.

55 37. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, en donde las sales intermediarias de sulfato o de sulfito son sometidas a descomposición térmica para producir un óxido metálico y dióxido de azufre, trióxido de azufre o una mezcla de los mismos.

60 38. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 37, en donde el óxido metálico es óxido de calcio.

39. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 37, en donde el dióxido de azufre es reutilizado para la separación por salado de las sales de sulfato o de sulfito de la solución de lixiviación y regeneración de ácido clorhídrico.

65 40. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el metal valioso es lixiviado del mineral a una temperatura entre temperatura ambiente y el punto de ebullición de la solución de lixiviación de la sal de cloruro metálico.

ES 2 321 320 T3

41. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde uno o más metales valiosos lixiviados del mineral son selectivamente separados de la solución antes de la formación de la sal de sulfato metálico o de la sal de sulfito metálico.
- 5 42. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 41, en donde los metales valiosos selectivamente separados con cobalto, níquel, metales del grupo del platino, oro, plata y/o cobre.
- 10 43. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el hierro y/o otras impurezas residuales resultantes de la solubilización del mineral son parcial o completamente removidas de la solución de lixiviación.
- 15 44. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 43, en donde el hierro y/o otras impurezas residuales son removidas por medio de extracción con solventes, seguido por pirohidrólisis.
- 20 45. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 43, en donde el hierro y/o otras impurezas residuales son removidas por medio de hidrólisis.
- 25 46. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido sulfúrico tiene una concentración al menos del 30%.
- 30 47. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se utiliza un catalizador para acelerar el proceso de reacción.
- 35 48. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 47, en donde se selecciona al catalizador del grupo que consiste de cobre en solución, grafito y carbón.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

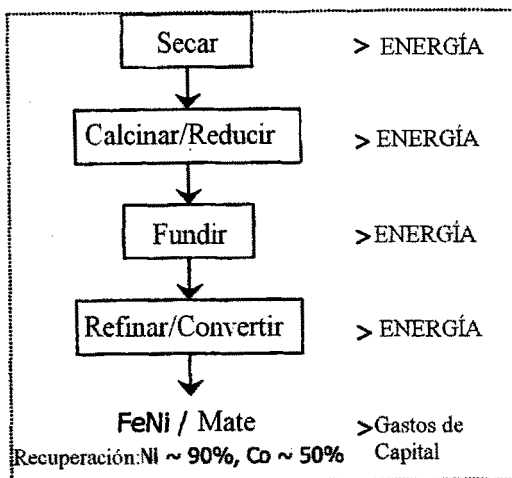


Fig. 1

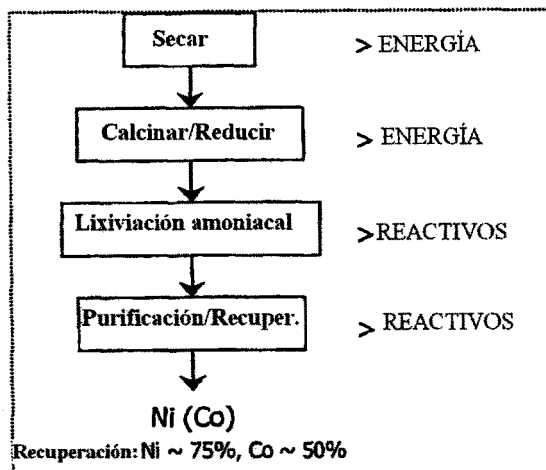


Fig. 2

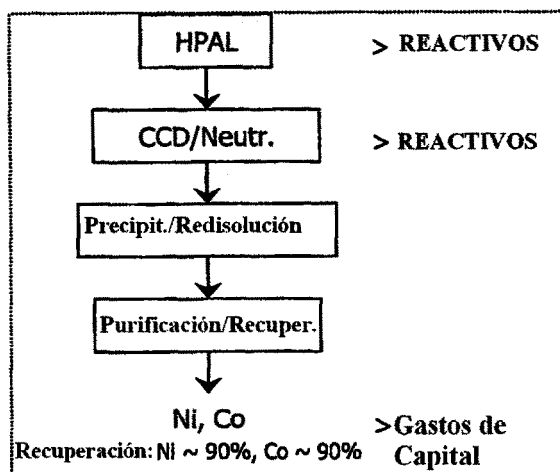


Fig. 3

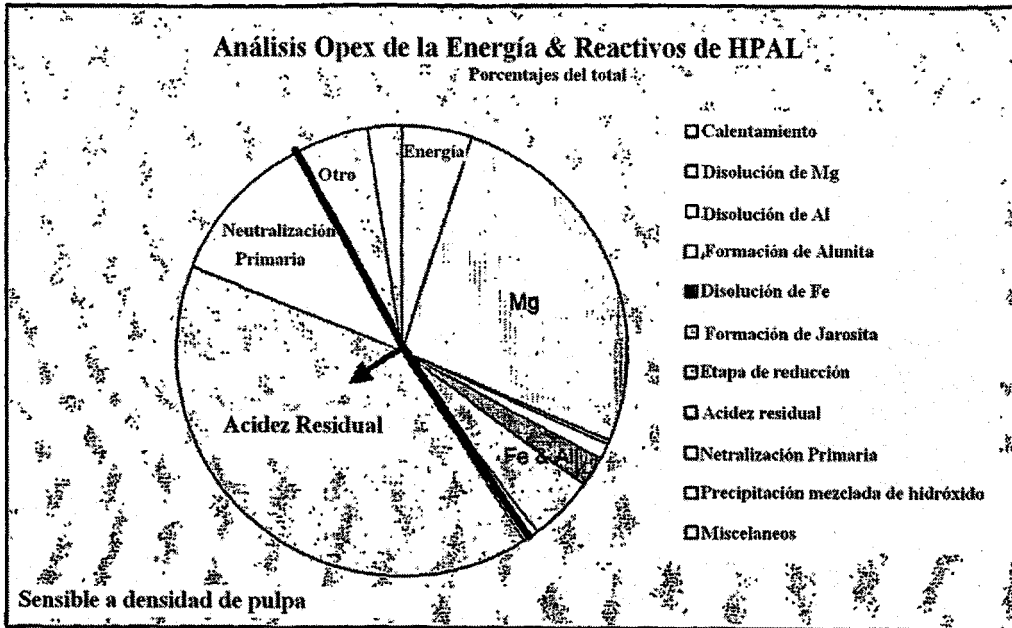


Fig. 4

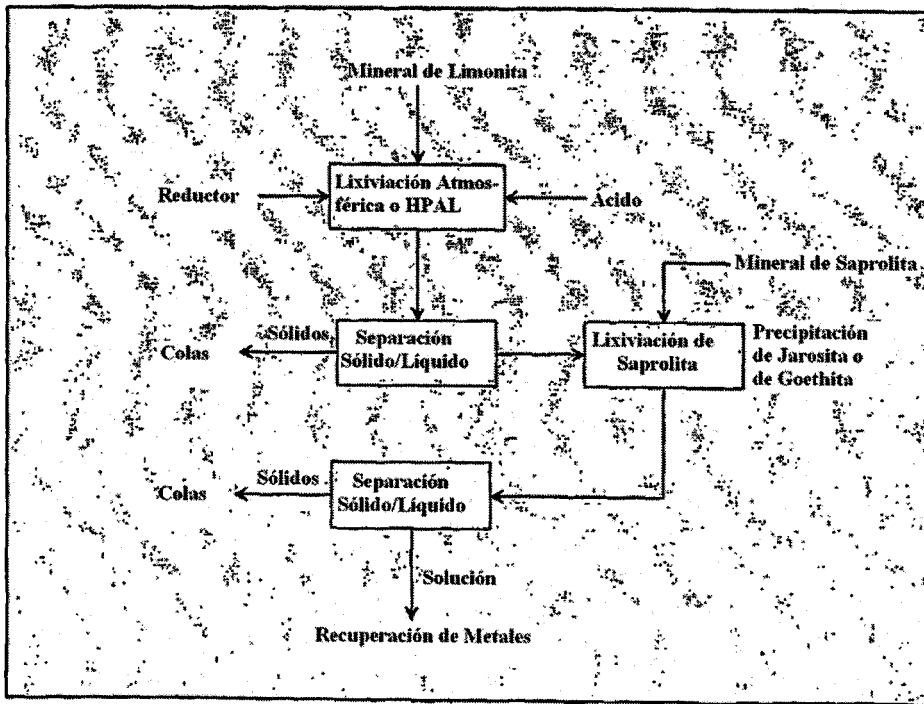


Fig. 5

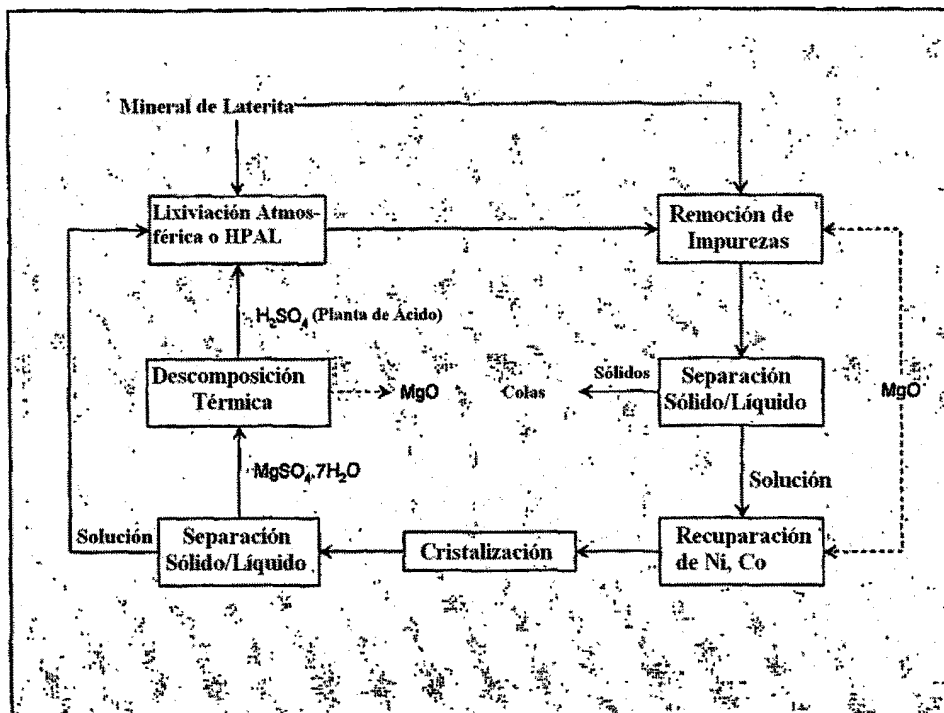


Fig. 6

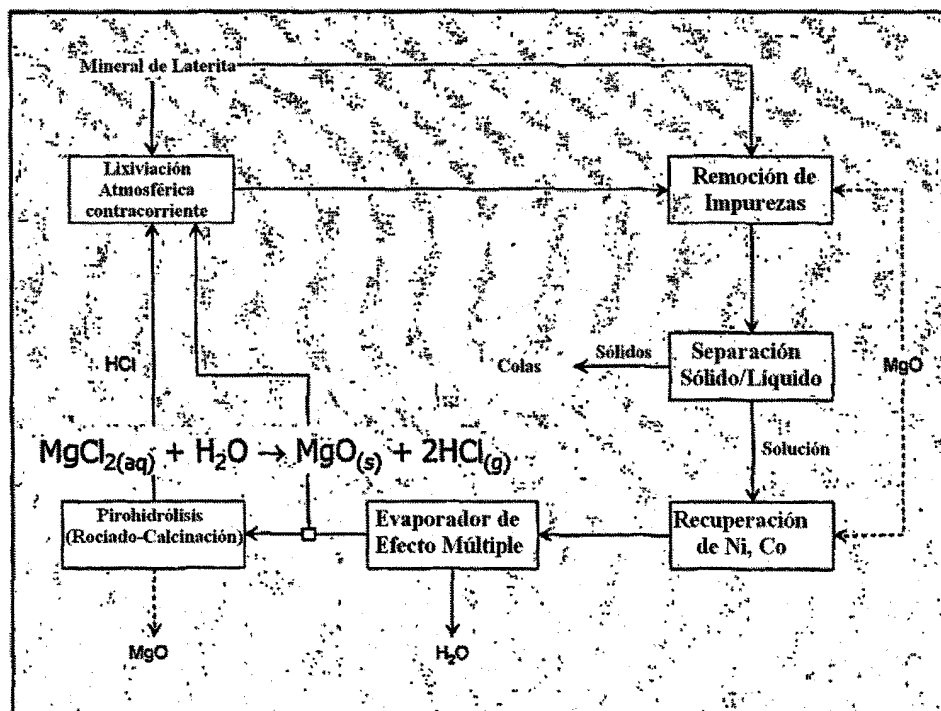


Fig. 7

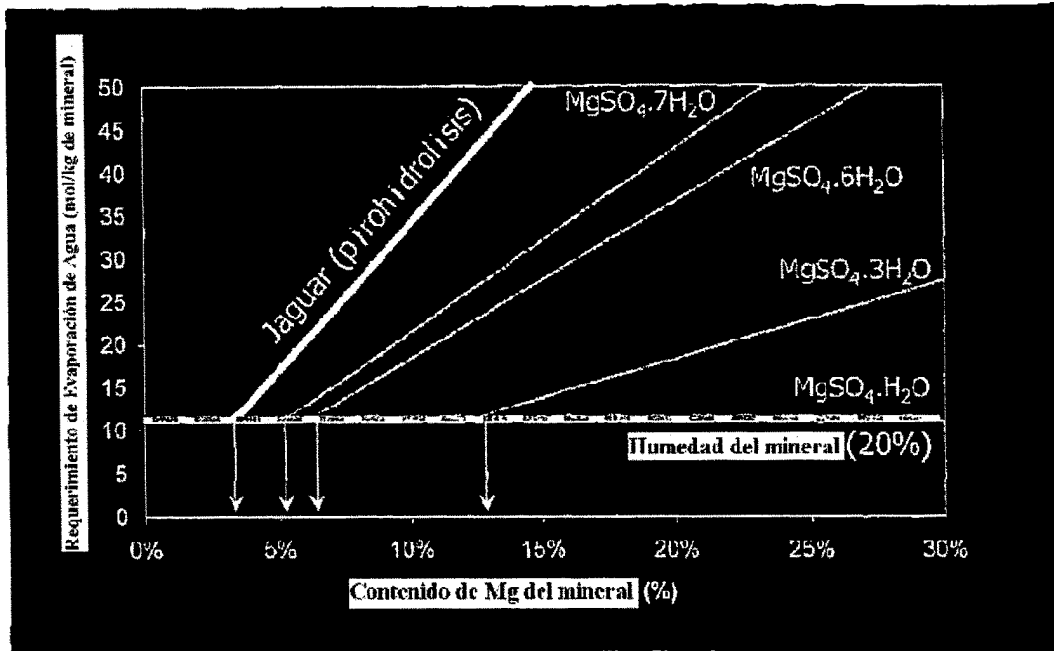


Fig. 8

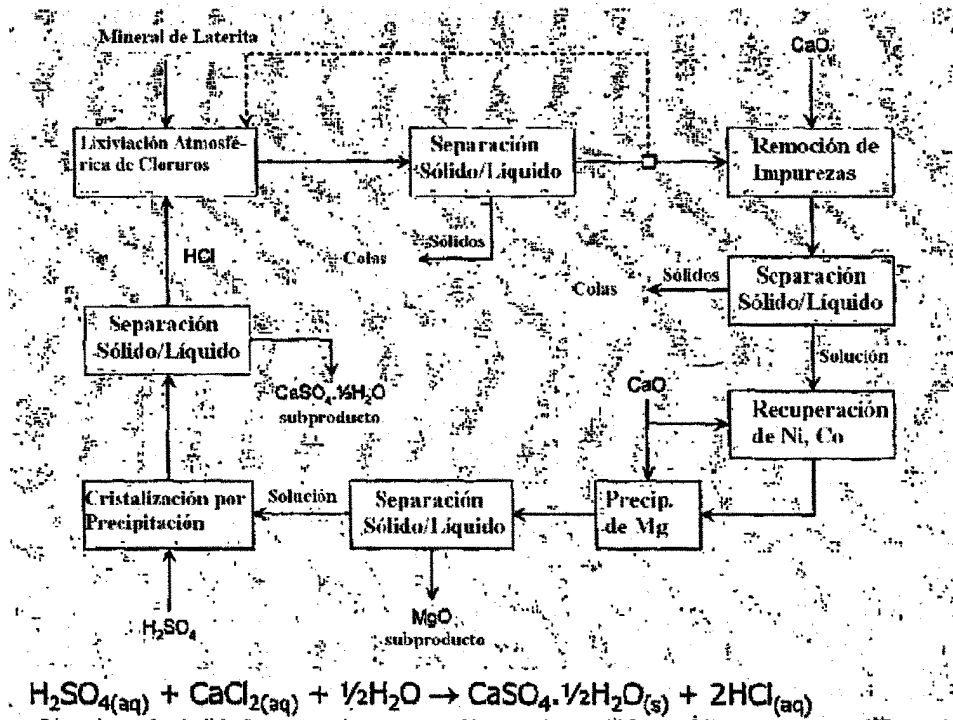


Fig. 9

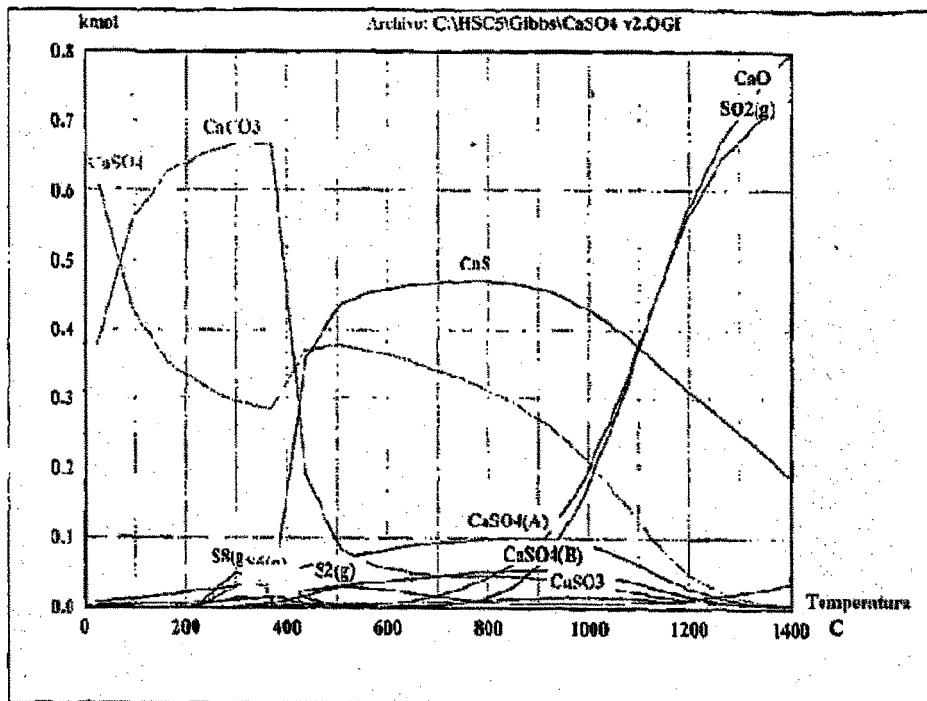


Fig. 10

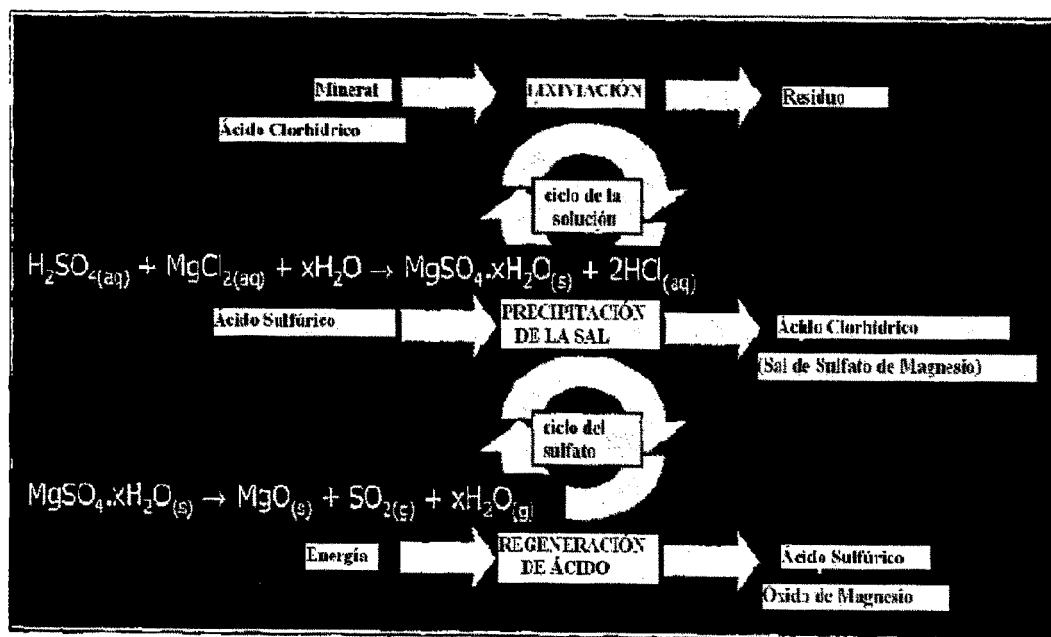


Fig. 11

Solubilidad de $MgSO_4$ en agua, con diferentes niveles de $MgCl_2$,

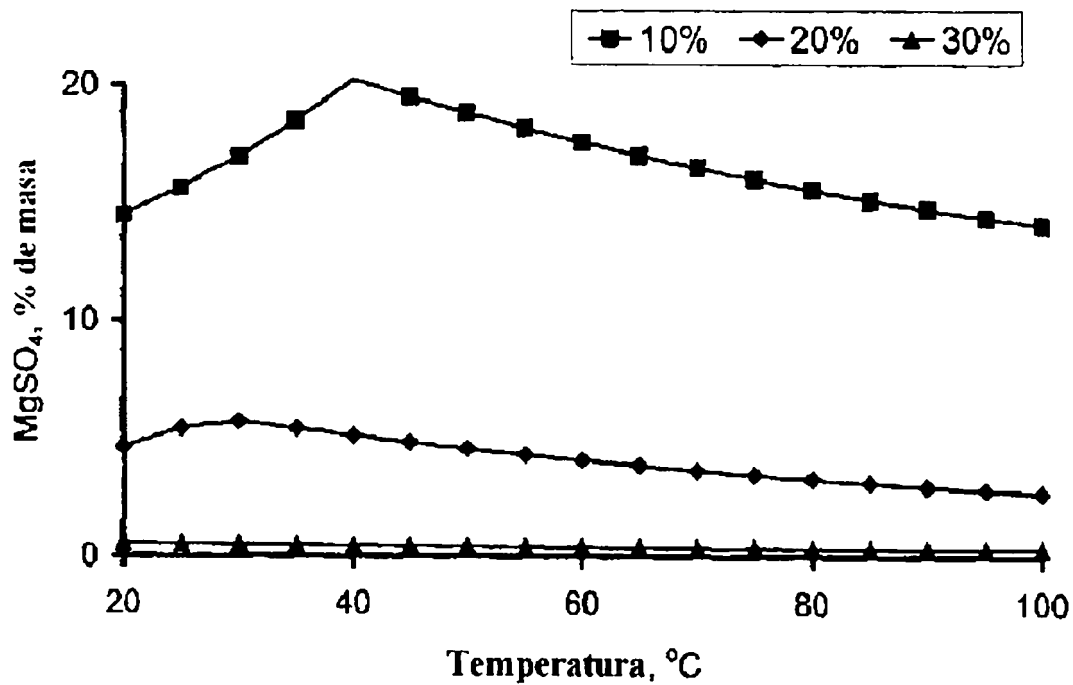


Fig. 12

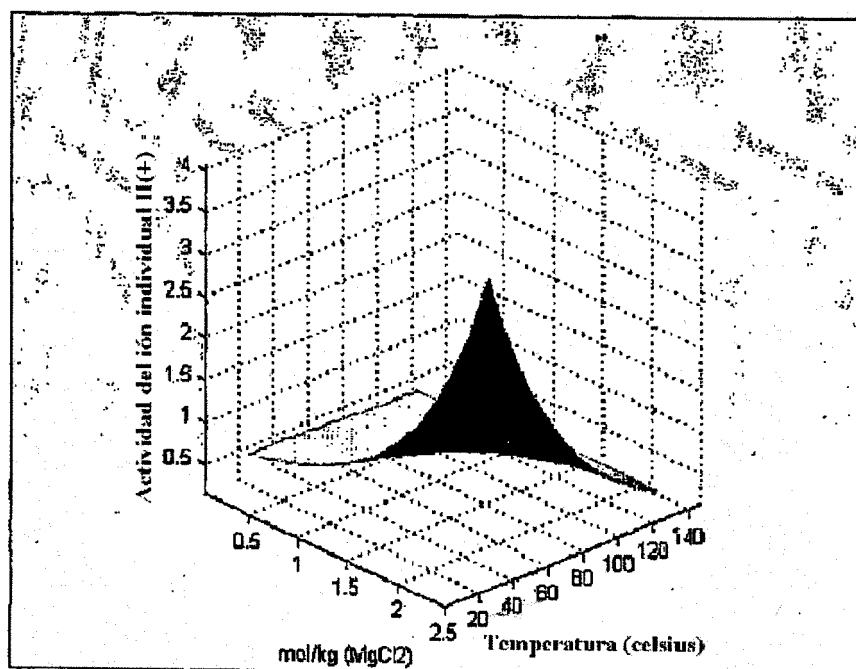


Fig. 13

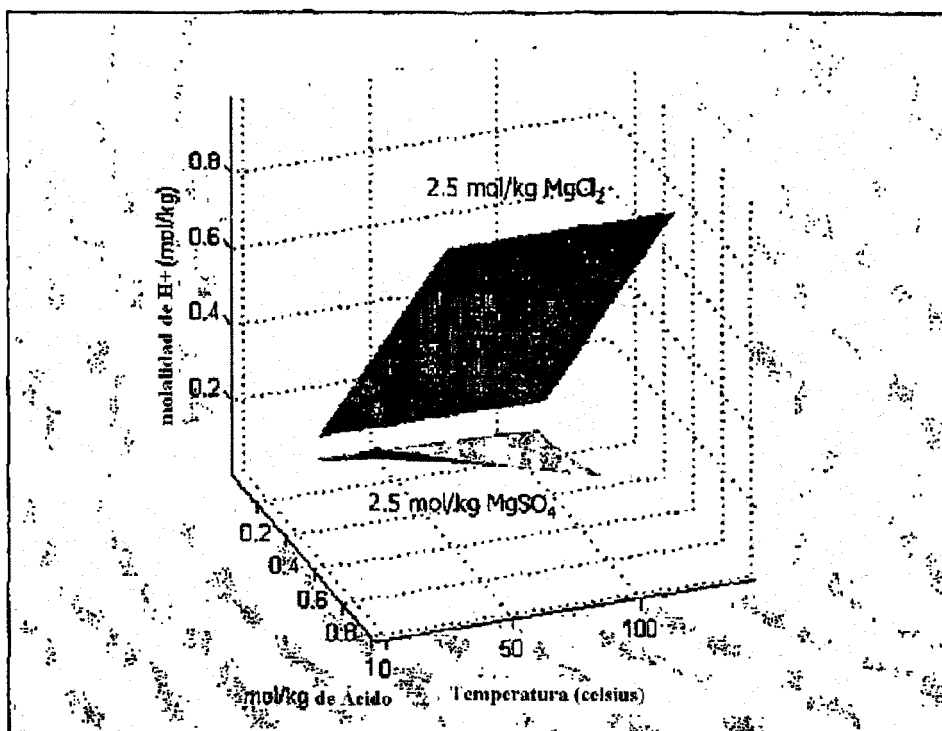


Fig. 14

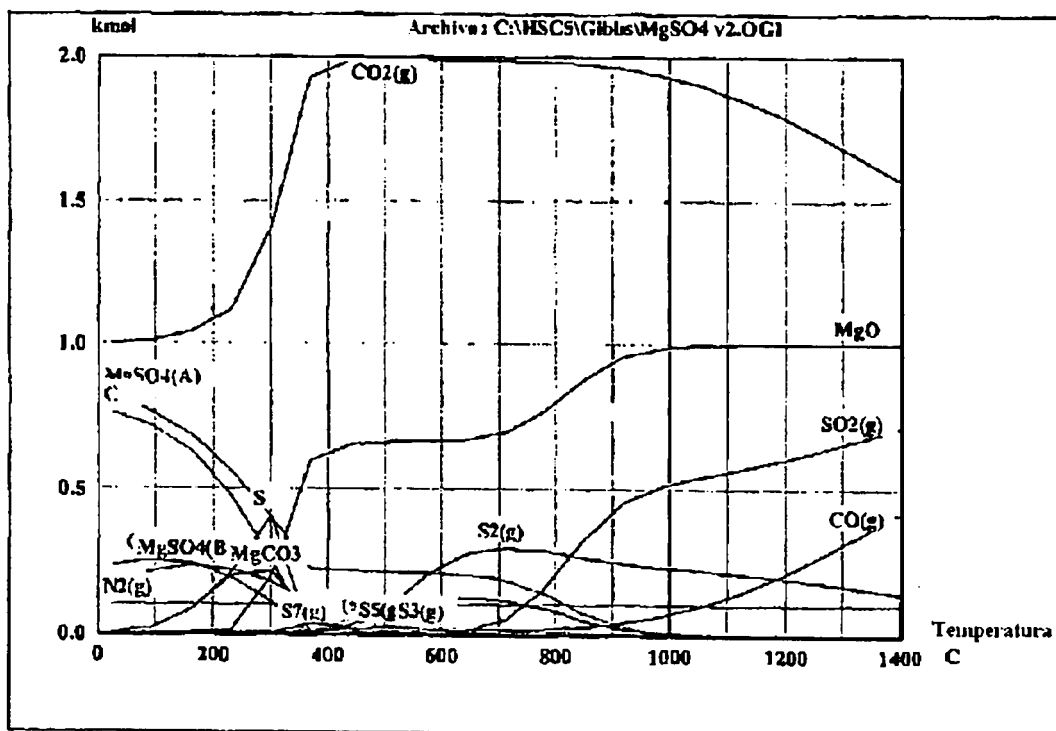


Fig. 15

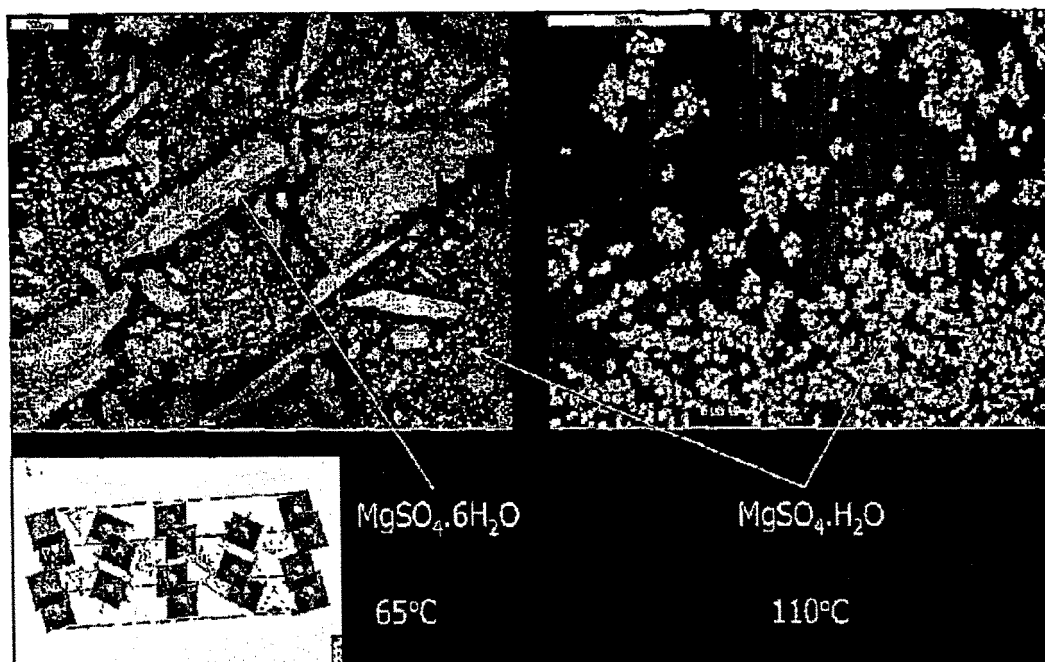


Fig. 16

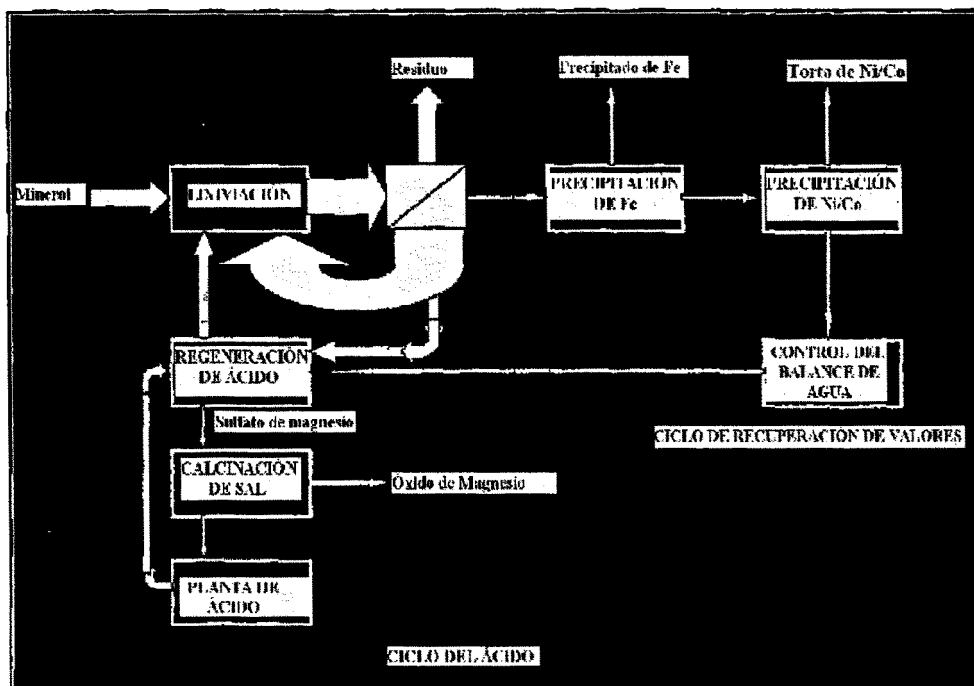


Fig. 17

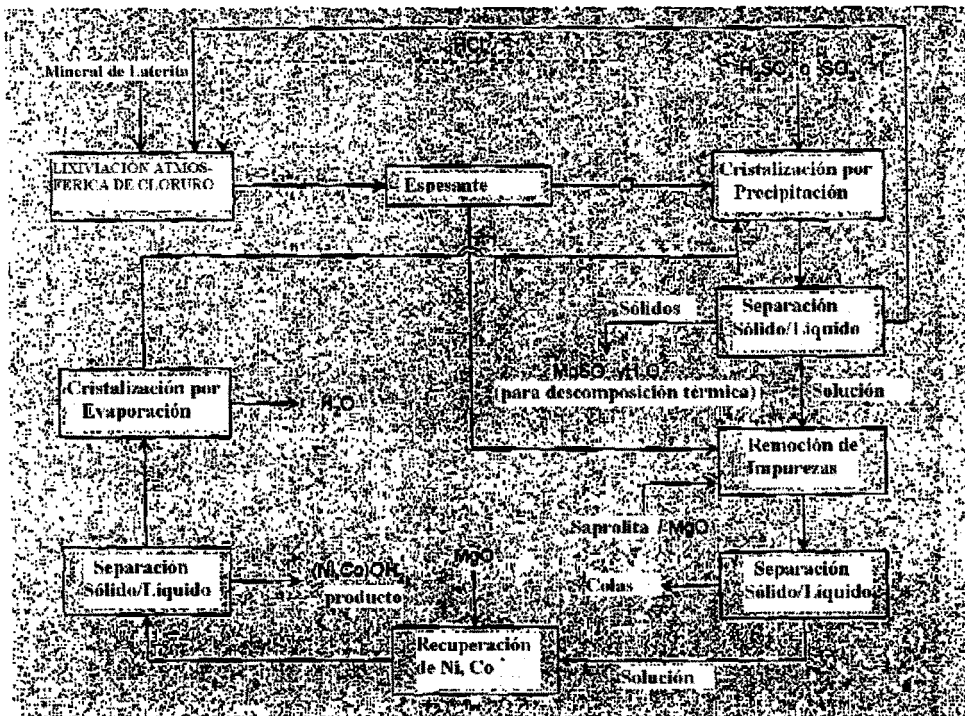


Fig. 18

(La adición de H₂SO₄ no está dentro del alcance de la invención)

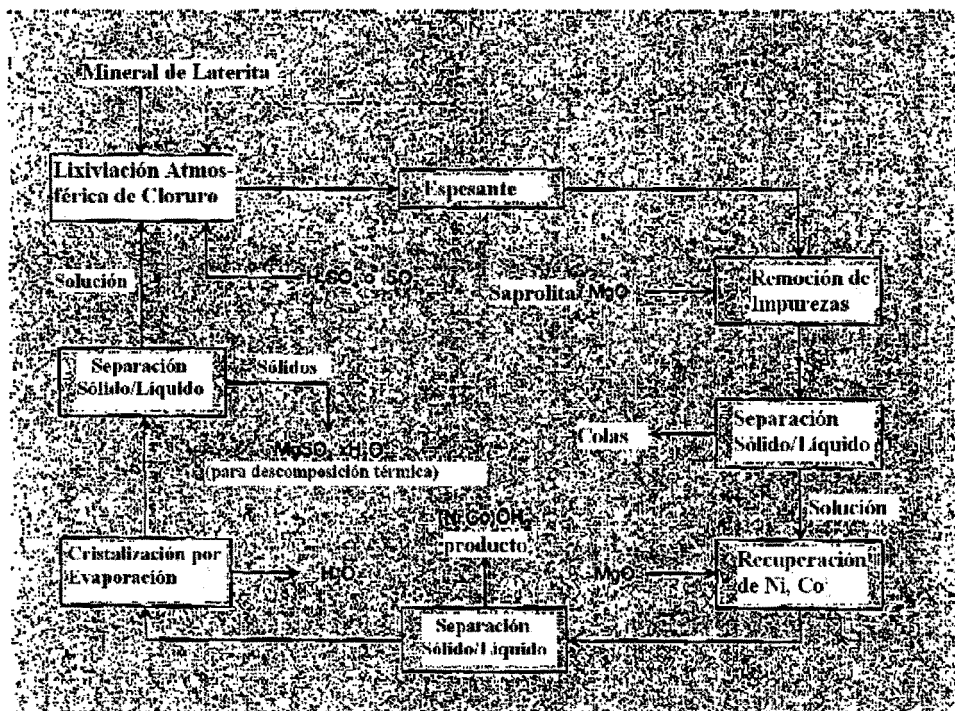


Fig. 19 (Laver arriba....invención)

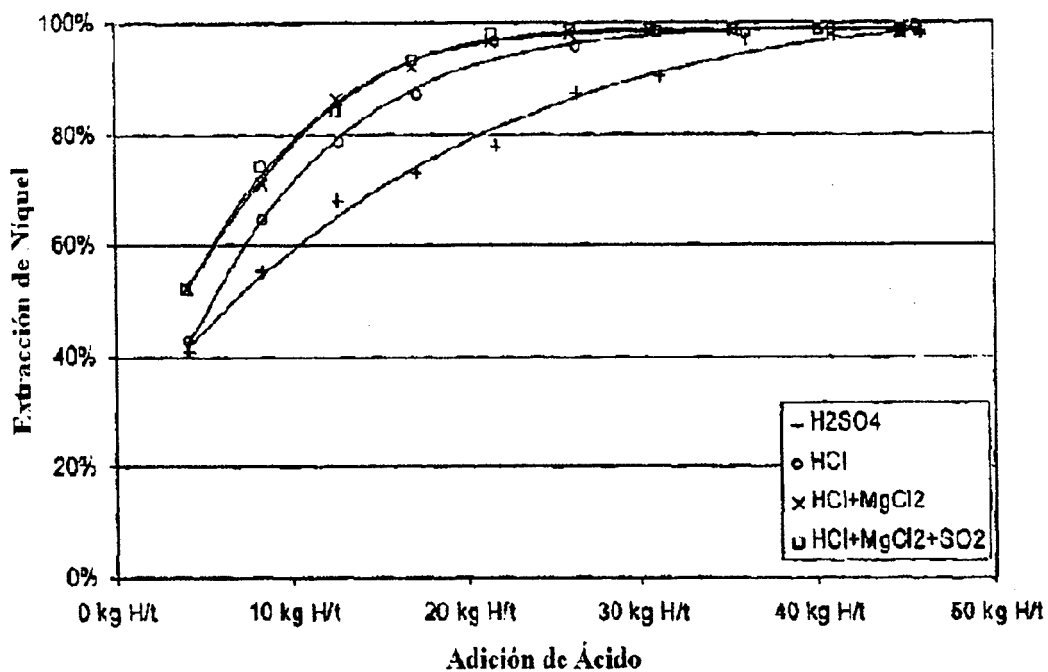


Fig. 20

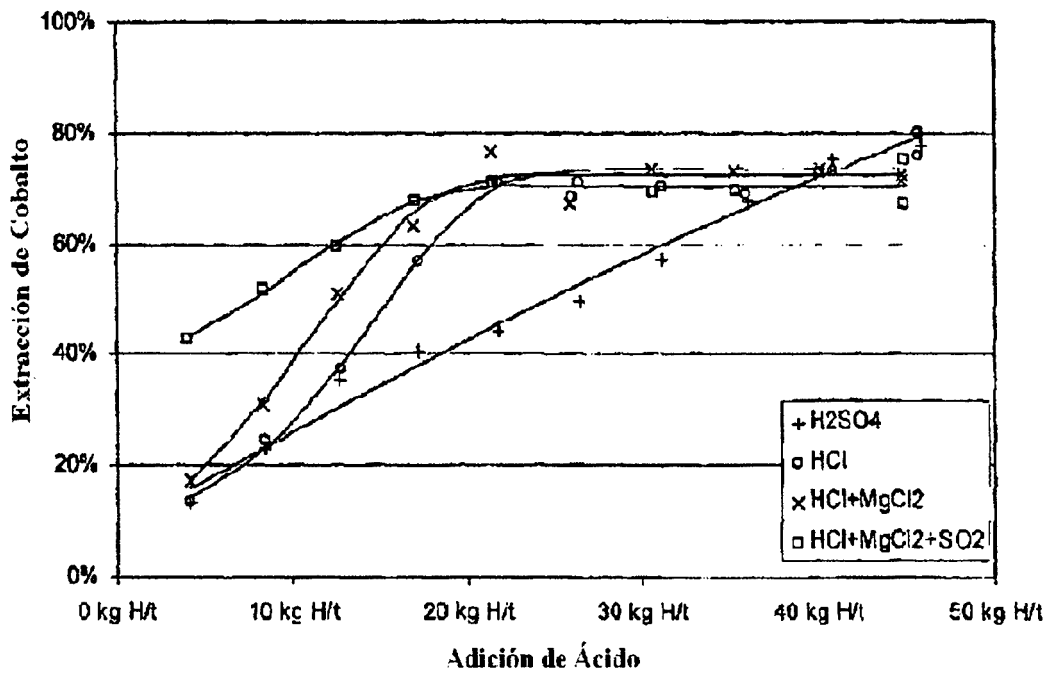


Fig. 21

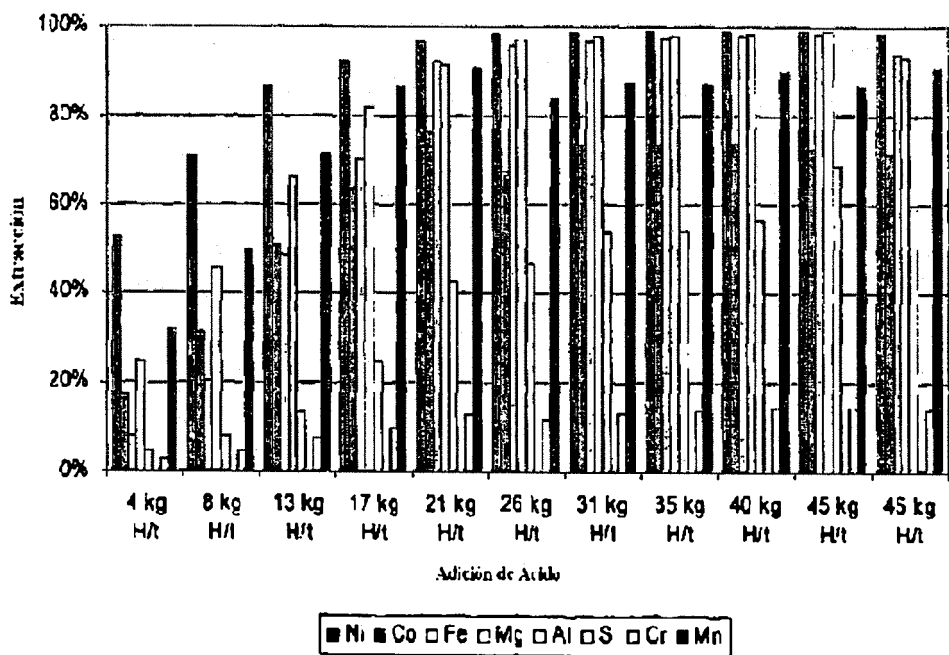


Fig. 22

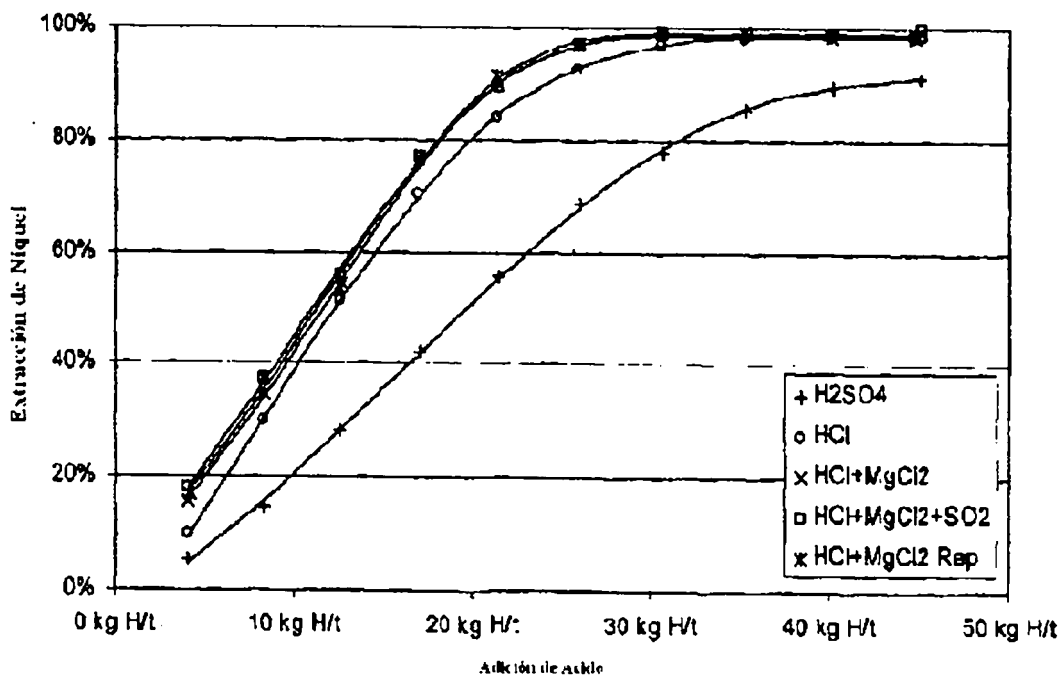


Fig. 23

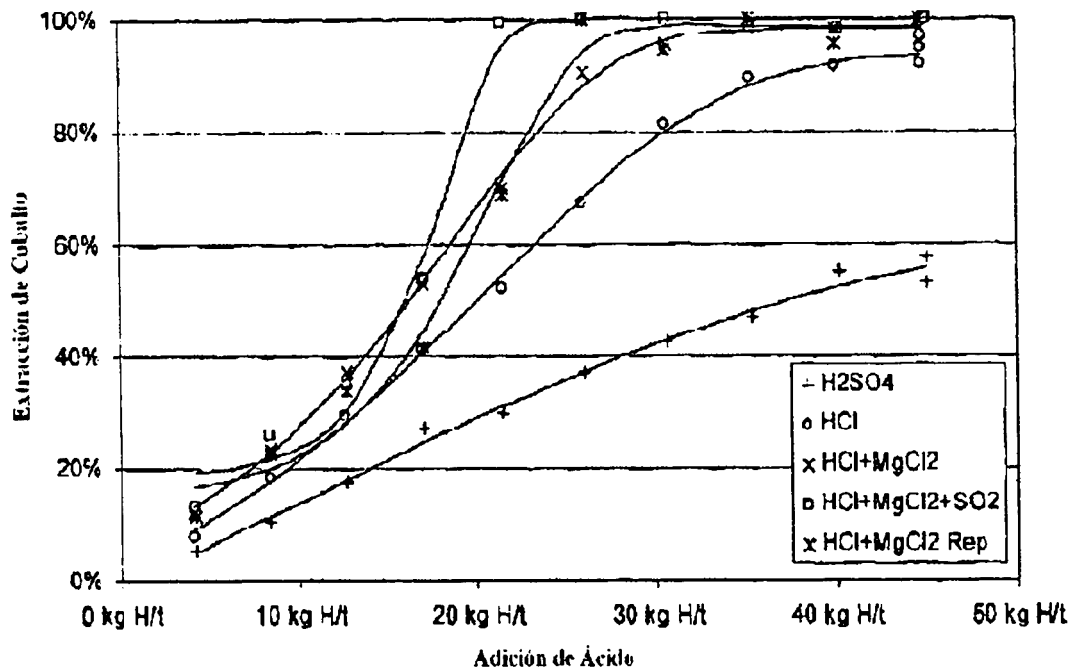


Fig. 24

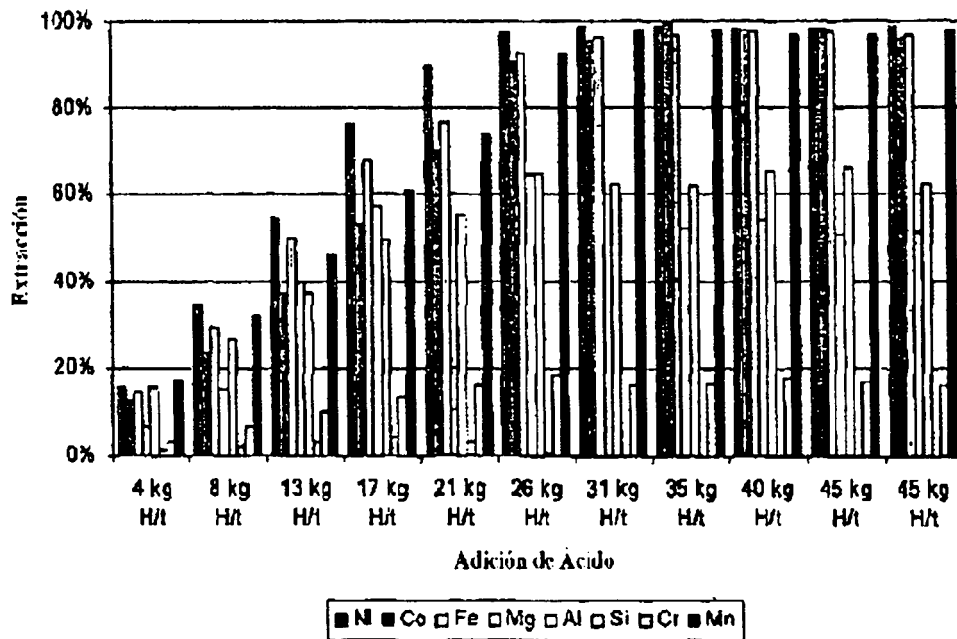


Fig. 25

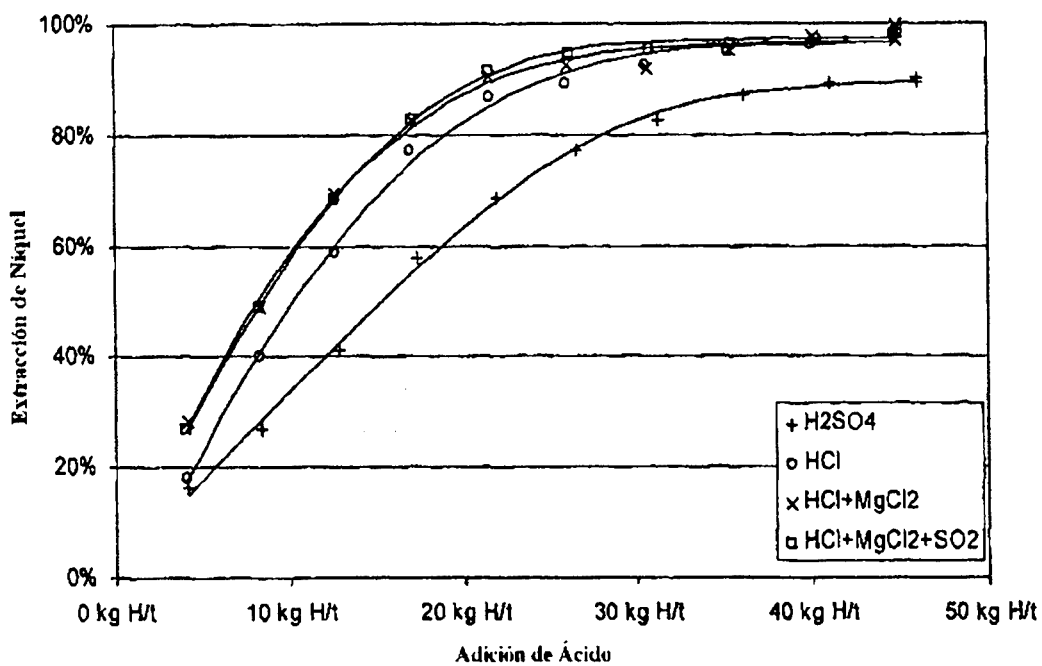


Fig. 26

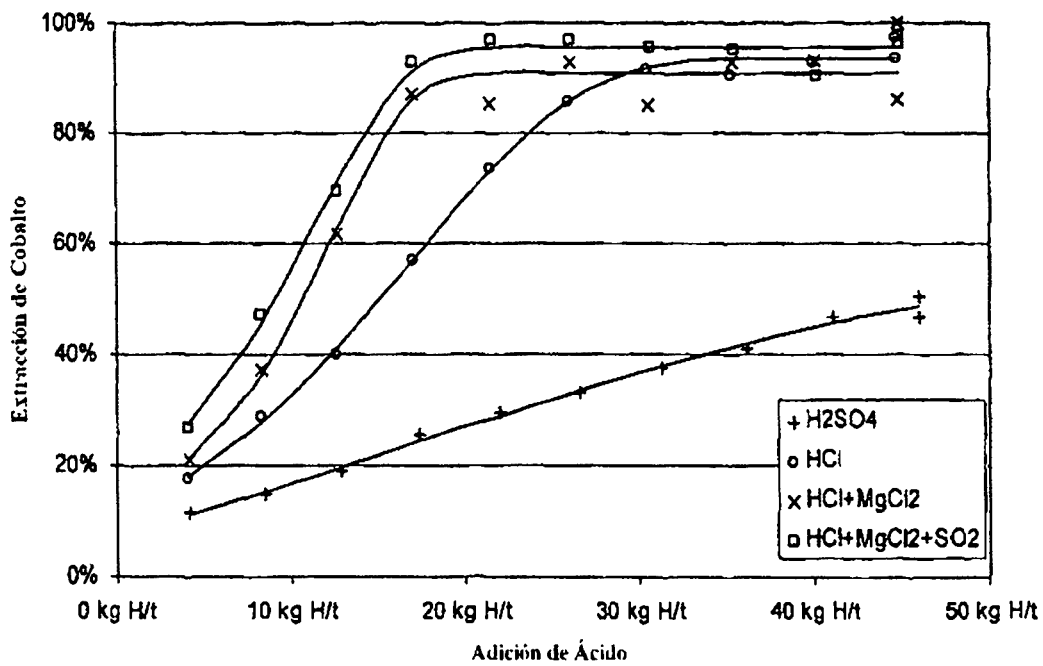


Fig. 27

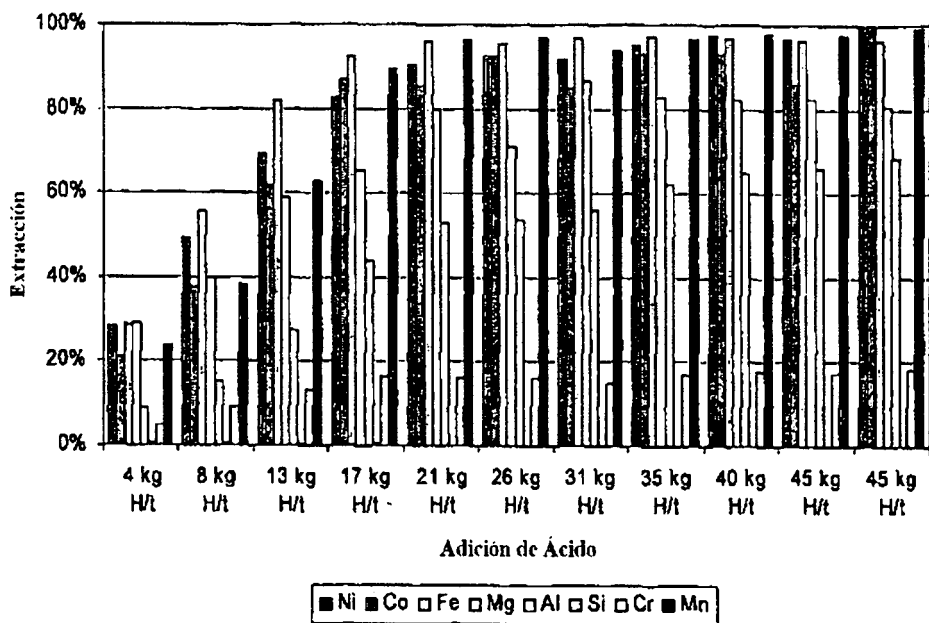


Fig. 28

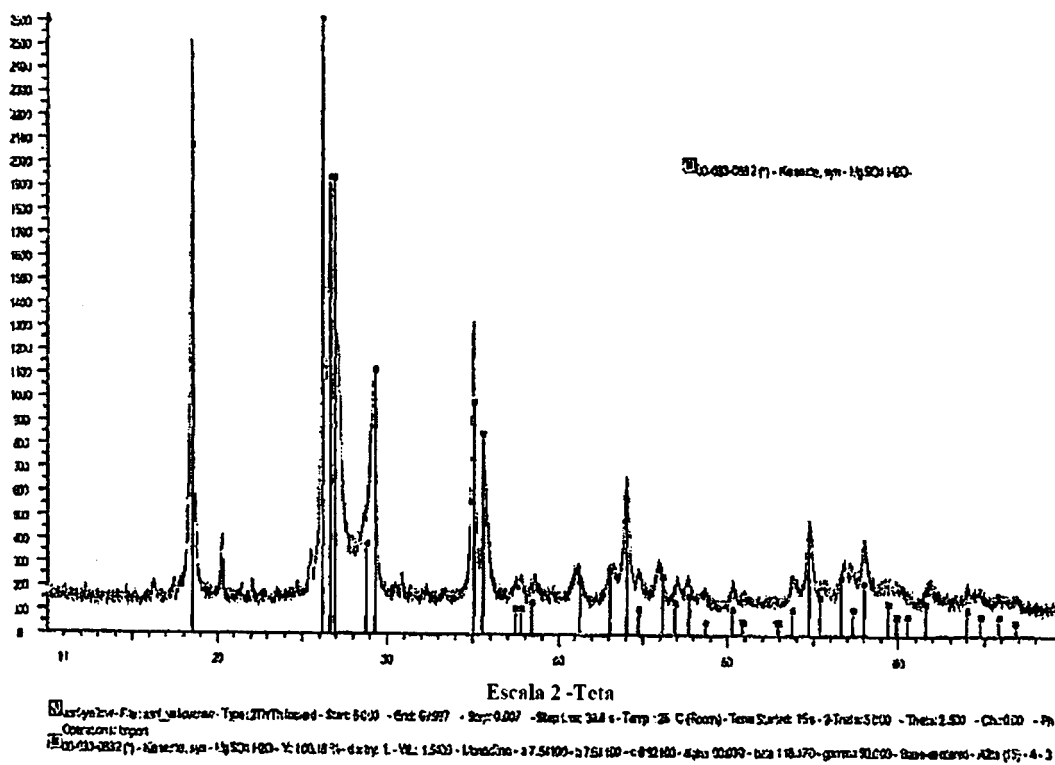


Fig. 29

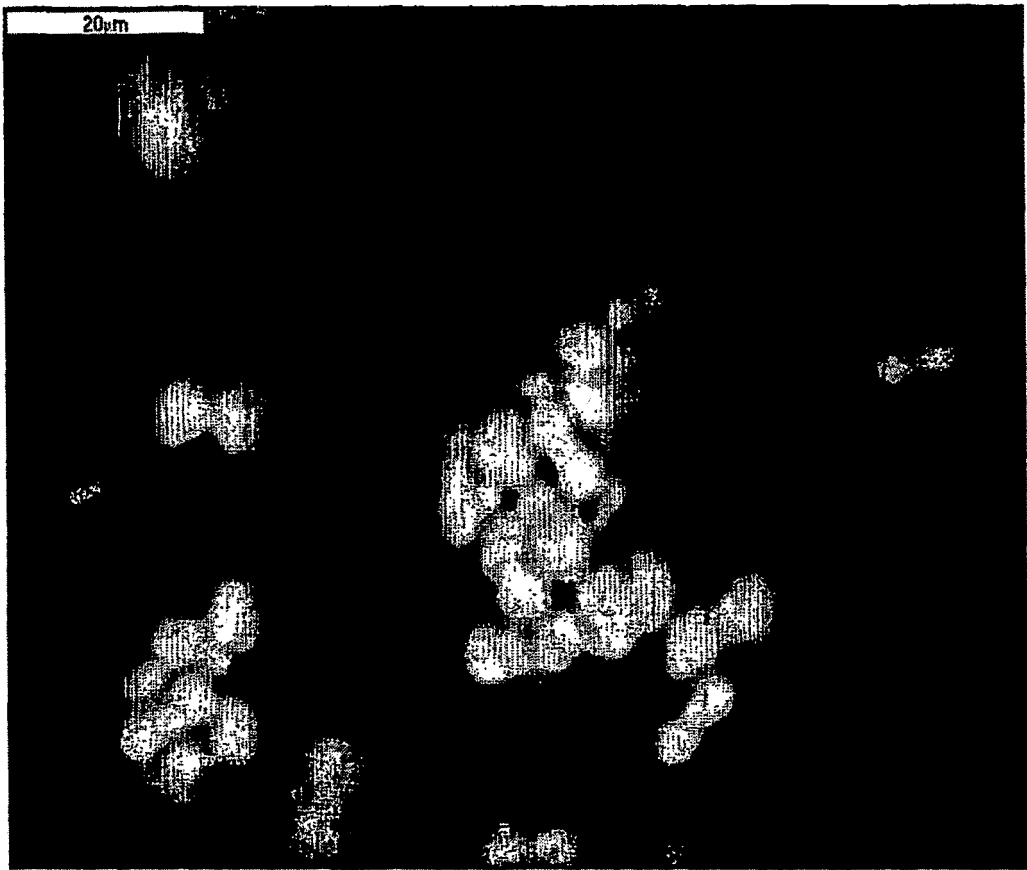


Fig. 30

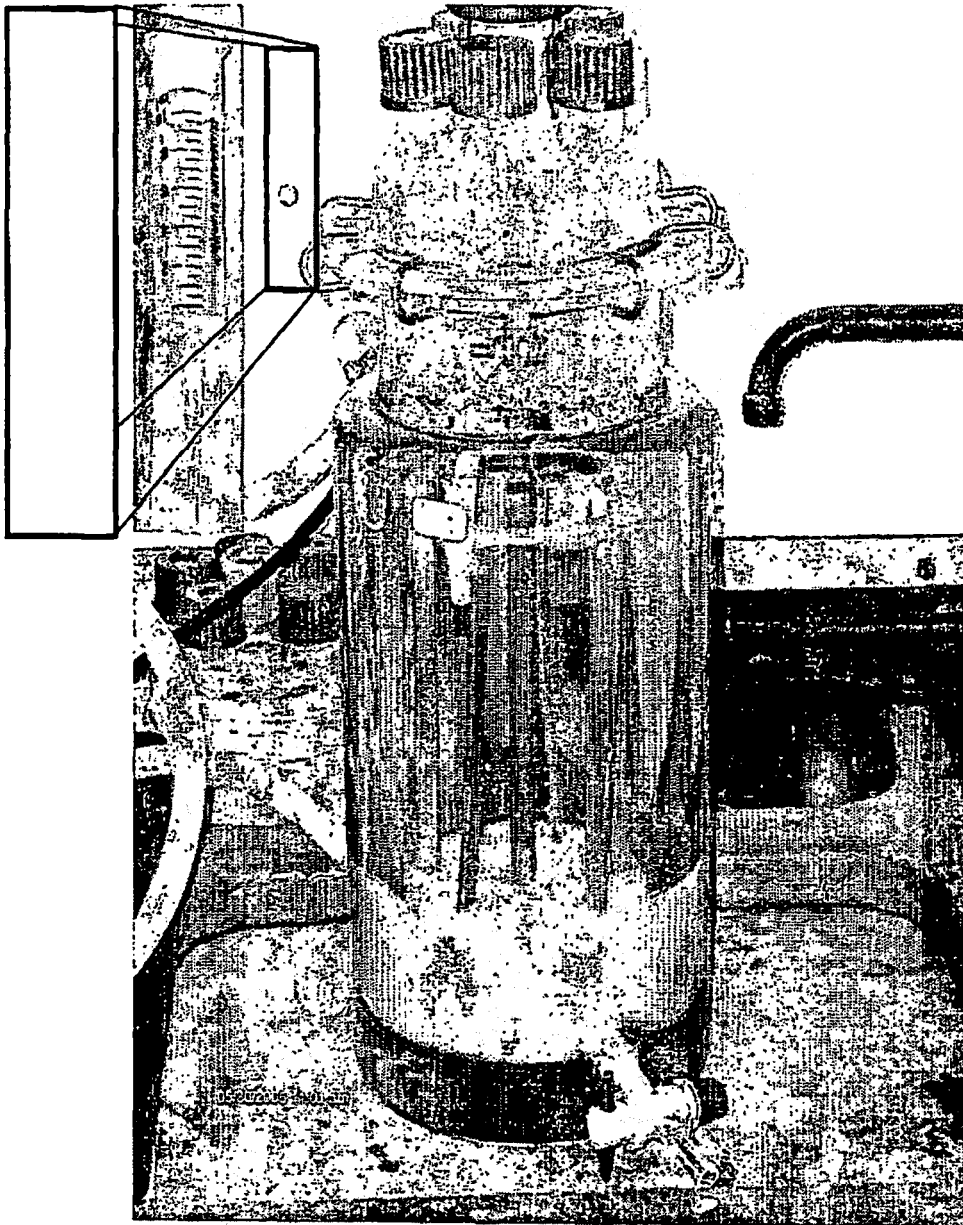


Fig. 31

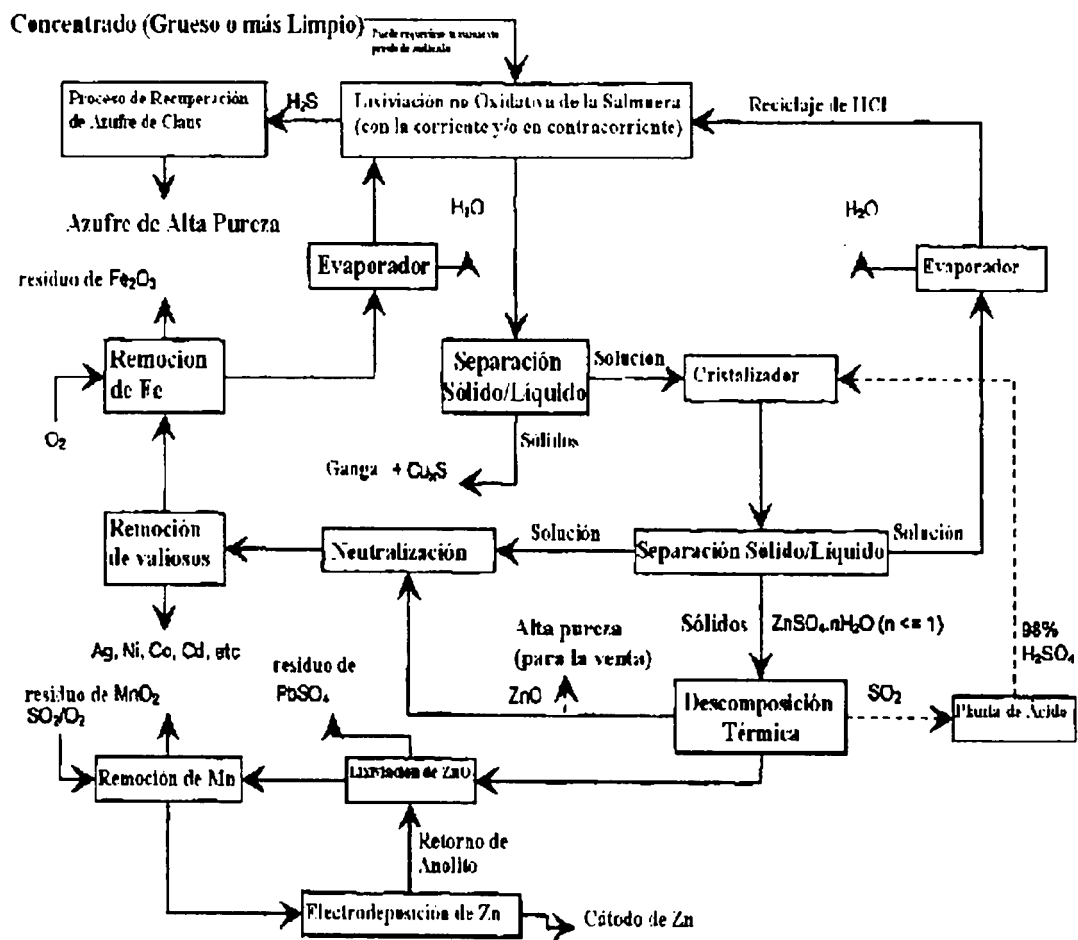


Fig. 32

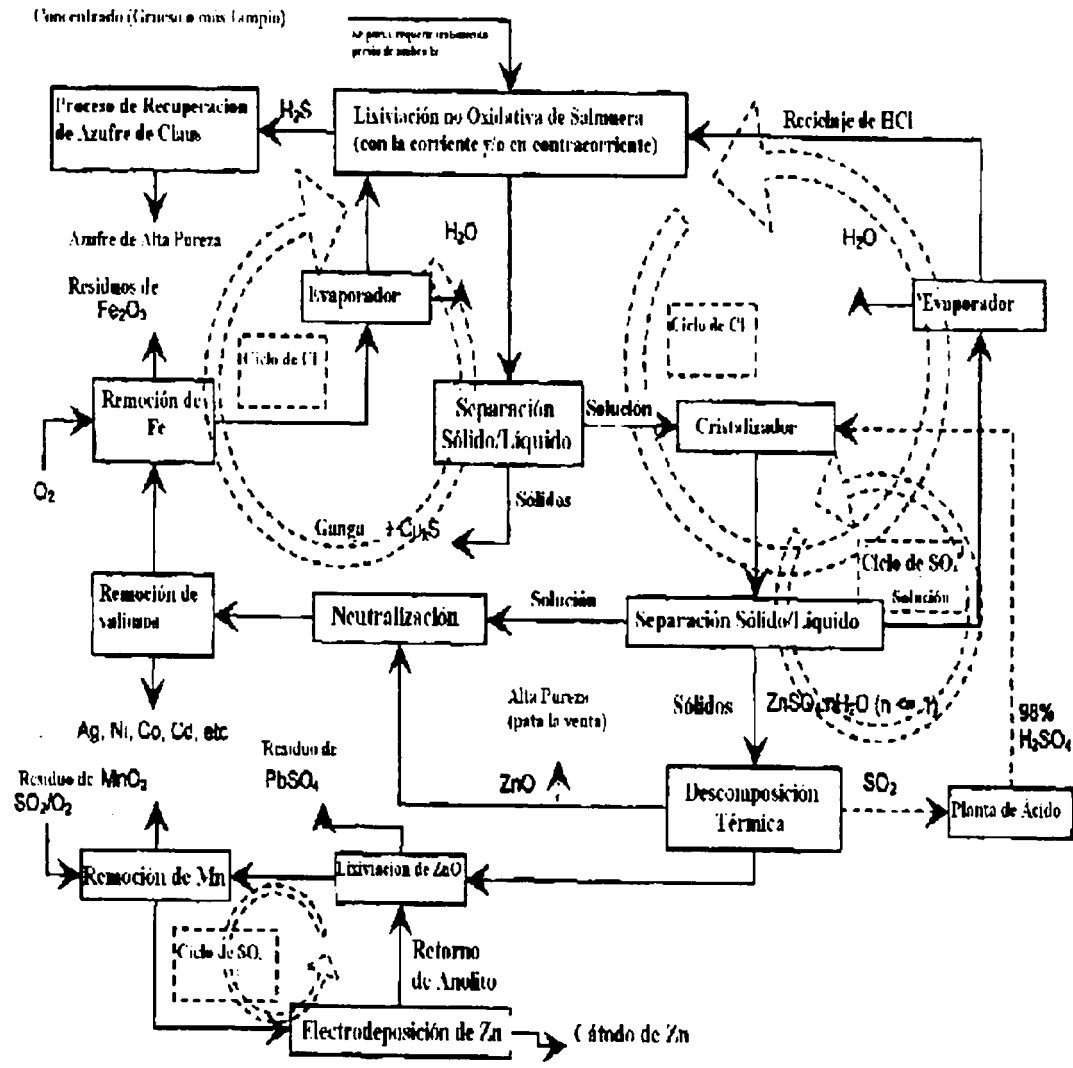


Fig. 33

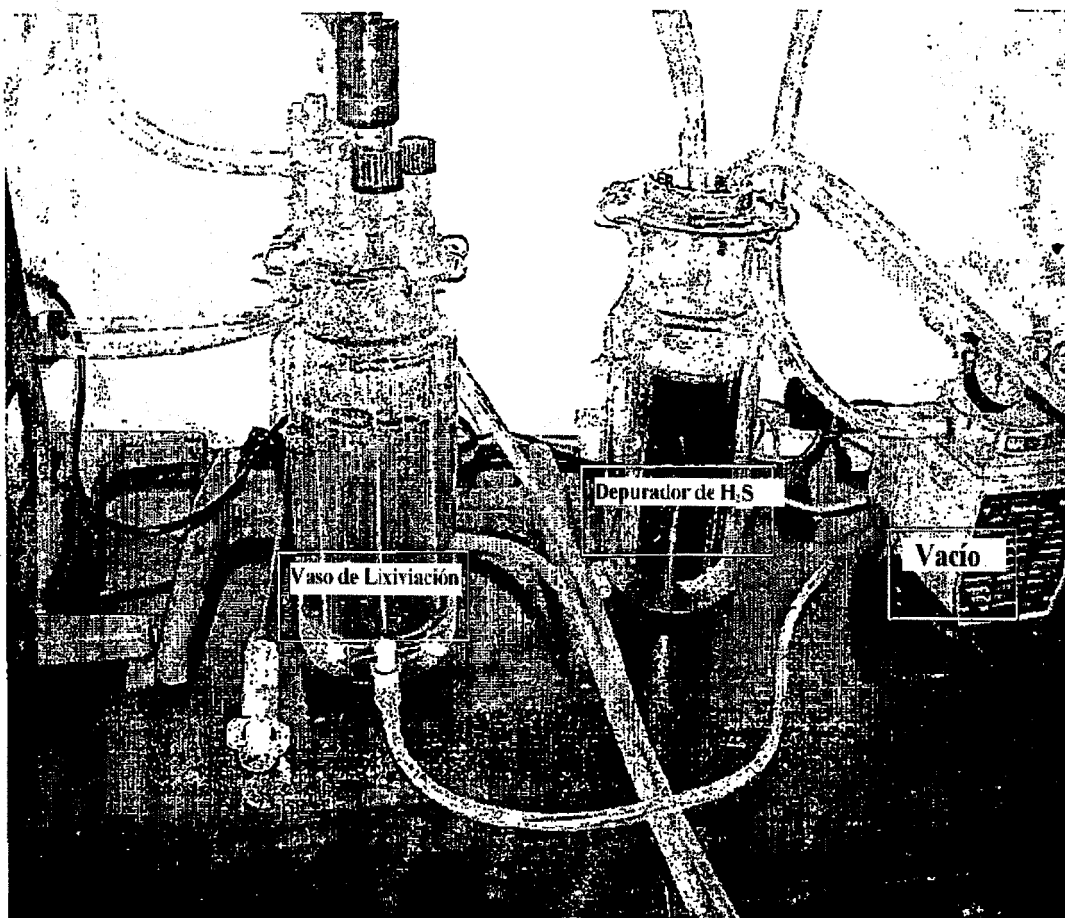


Fig. 34

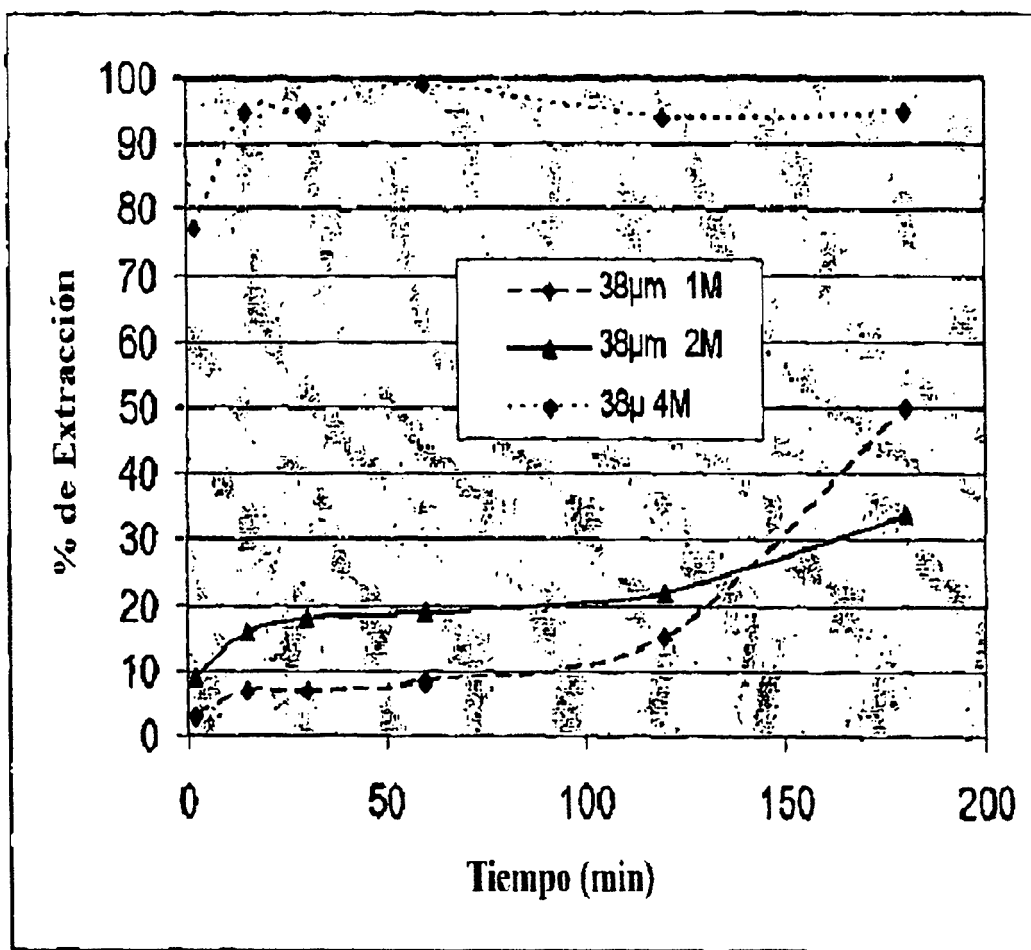


Fig. 35

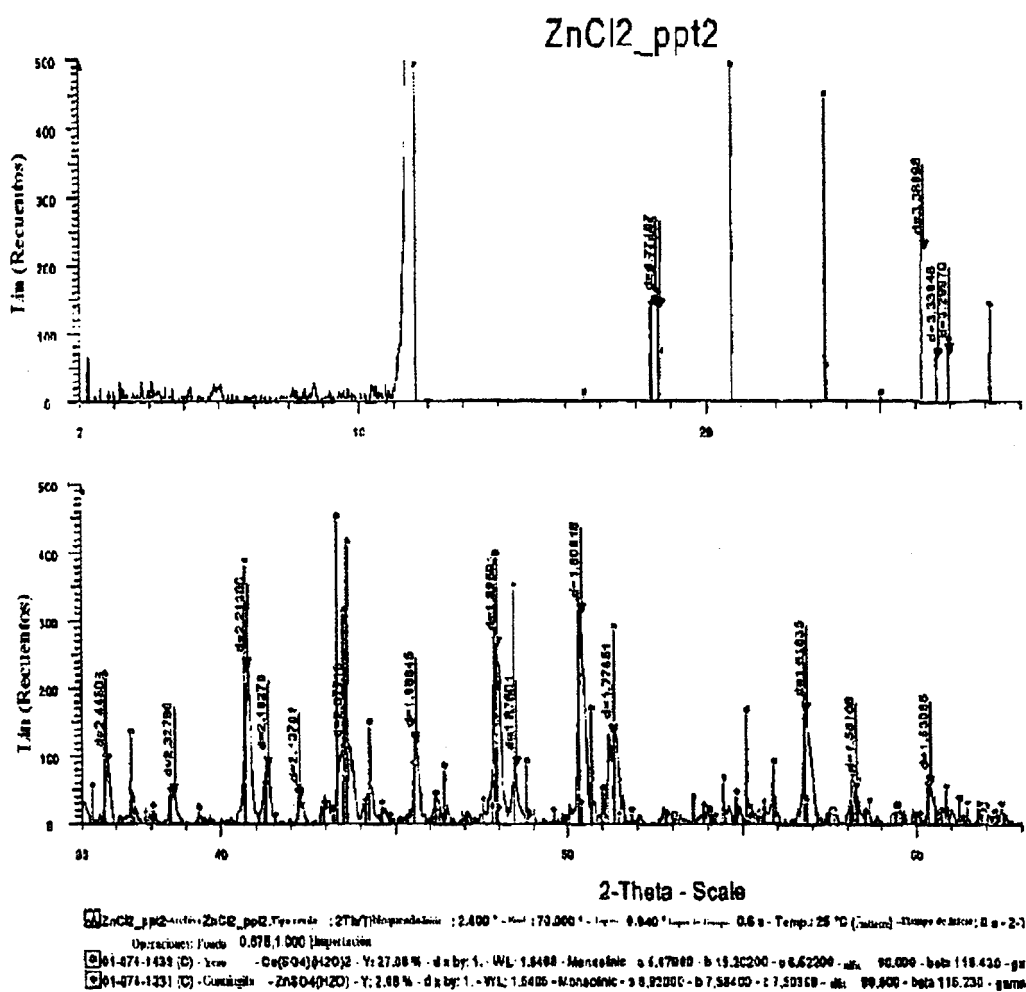


Fig. 36