



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	21	468459	10	A1
		22	FECHA DE PRESENTACION		31-3-78		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	13544/77		31-3-77		Gran Bretaña.
	13545/77		31-3-77		Gran Bretaña.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			F21C		

54	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE NIQUEL DE UN MINERAL LATERITICO PRE-REDUCIDO.

71	SOLICITANTE (S)
	INTEROX CHEMICALS LIMITED.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Hanover House, Hanover Square-London W1R OBE- Gran Bretaña.

72	INVENTOR (ES)
	Alfred Richard Burkin y Andrew John Monhemius, ambos de nacionalidad británica.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

Esta invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico para la extracción de metales de la mena y más especialmente al uso de un compuesto peroxigenado en dicho proceso.

5

En un método conocido de extracción de níquel de los minerales de laterita, los minerales se ponen en contacto con un líquido acuoso lixivador de ácido sulfúrico, generalmente a una temperatura comprendida entre la ambiente y

10

100°C y frecuentemente entre 50 y 70°C. Los minerales de laterita que se tratan de esta manera con frecuencia han sido pre-reducidos, es decir, por lo menos parte de su contenido metálico ha sido reducido a un estado de oxidación bajo o cero antes de ponerlo en contacto con el baño de

15

lixiviación. Desgraciadamente, estos minerales normalmente contienen una proporción considerable de hierro, algunas veces junto con otros metales y solo una pequeña proporción

20

de níquel. Como el baño lixivador de ácido sulfúrico no es selectivo, el baño lixivador resultante contiene varios metales de los que el componente principal es el hierro. Por consiguiente, se requieren operaciones posteriores amplias y costosas para separar el componente más valioso, el níquel,

25

del hierro disuelto. Ahora bien, el hierro generalmente se encuentra en estado ferroso en el líquido de lixivación, con el resultado de que no puede conseguirse una separación eficaz mediante ajuste del pH, porque los hidróxidos de hierro ferroso y de níquel precipitan a valores débilmente ácidos del pH, similares entre sí. Sin embargo, se conoce en general que las sales férricas precipitan de las soluciones

30

en condiciones ácidas a las cuales el níquel permanece en solución, de manera que la purificación del líquido puede

1 ser favorecida oxidando el hierro ferroso a férrico. Entre
los oxidantes que se han empleado normalmente en los proce-
5 sos hidrometalúrgicos, el aire o el oxígeno en solución acu-
sa, a la presión atmosférica, solo oxidan a las sales ferro-
sas a férricas con gran lentitud, a una acidez en la región
de pH 2,5 o menos, de manera que el empleo de estos oxidan-
tes puede resultar inconveniente. El otro oxidante comúnmen-
te empleado es el dióxido de manganeso pero hay que admitir
que, aunque puede operar con éxito en las condiciones ácidas
10 antes mencionadas, su uso introduce inevitablemente en la
solución una sal de manganeso que a su vez tiene que ser
separada más tarde del níquel. Por lo tanto, el uso de dióxi-
do de manganeso simplemente cambia el problema de separación
del hierro por el de separación del manganeso.

15 De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento para la extracción del níquel de un mineral pre-
reducido que contiene níquel y hierro, cuyo procedimiento
comprende la operación de poner en contacto el mineral pre-
reducido con un baño acuoso lixivador de ácido sulfúrico
20 que contiene inicialmente o en el que se introduce mientras
el mineral y el baño están en contacto, un peroxidante selec-
cionado entre el ácido peroximonosulfúrico y el peróxido de
hidrógeno.

25 Hemos investigado la eficacia del peroxidante como
alternativa al oxígeno o al dióxido de manganeso en la li-
xivación con baños de ácido sulfúrico de los minerales de
laterita que contienen níquel. Hemos hallado que cuando el
líquido de lixivación que contiene sales disueltas de hie-
rro y níquel se trata después de la separación del mineral
30 lixiviado, el peroxidante parece oxidar a las sales ferrosas

1 a sales férricas en solución en las condiciones ácidas, con
precipitación de algo de sal férrica. Sin embargo, se obser-
va rápidamente que la acidez del baño de lixiviación aumenta
5 considerablemente, según se cree como resultado de la reac-
ción de oxidación e hidrólisis, conduciendo a la precipita-
ción de hidróxidos férricos que producen iones hidrógeno. Una
consecuencia de esta mayor acidez es que, aunque aparentemen-
te las sales ferrosas están siendo oxidadas a sales férricas,
la precipitación de sales de hierro es baja en comparación
10 con la cantidad de peroxidante agregada.

Se recordará que durante la lixiviación convencional
del mineral de laterita de níquel con un baño de lixiviación
de ácido sulfúrico, la cantidad de hierro lixiviado a la so-
lución depende de la acidez del baño. Aunque el valor abso-
luto de la acidez a utilizar puede variar de un mineral a
15 otro, la tendencia en cuanto al tratamiento de cualquier mi-
neral dado es que a medida que aumenta la acidez aumenta la
concentración de hierro extraído en el baño de lixiviación.
Por lo tanto, cabría esperar que a medida que las sales fe-
20 rrosas son oxidadas a férricas por el peroxidante y precipi-
tadas de la solución, no solamente aumenta la acidez del ba-
ño de lixiviación, disminuyendo con ello la proporción de sa-
les férricas que pueden precipitar, sino que también este
aumento de acidez conduce a una nueva extracción de las sales
25 ferrosas a la solución, compensando con ello el efecto desea-
do de disminución del hierro en la solución. Sorprendentemen-
te, hemos hallado que el rendimiento de precipitación del
peroxidante es considerablemente mayor en presencia del mi-
neral que en su ausencia.

30

Se observará que el procedimiento de esta invención re-

1 presenta una modificación de un procedimiento en el que se
emplea un baño lixivador de ácido sulfúrico exento del per-
oxidante, denominado aquí procedimiento no oxidante. En ge-
5 neral, y salvo en el grado aquí descrito, en el procedimien-
to de esta invención puede utilizarse la serie de condicio-
nes que se utilizan o se han utilizado en el procedimiento
no oxidante, incluyendo por ejemplo la cantidad total de
ácido requerido y la concentración total de ácido en el ba-
10 ño lixivador, la relación ponderal de baño lixivador a mi-
neral, el periodo de lixiviación, la temperatura y la pre-
sión a las cuales se efectúa la lixiviación, las caracterís-
ticas del mineral, como distribución de tamaños de partícu-
la y el aparato y equipo empleados. En general, además de
reducir el nivel de hierro en el baño, el uso del peroxidan-
15 te permite por lo menos hasta cierto punto obtener una o las
dos ventajas siguientes, a saber: una baja temperatura de
lixiviación y el empleo de la presión atmosférica. Se sobre-
entiende que puede ser conveniente realizar alguna modifica-
ción del aparato y del equipo para poner en práctica este
20 procedimiento, por ejemplo para facilitar la adición del
peroxidante y que las condiciones óptimas para el procedimien-
to de la invención dentro de los límites generales pueden
diferir algo de las condiciones óptimas para el procedimiento
no oxidante.

25 Se sobreentiende que, como en el correspondiente proce-
dimiento no oxidante, la cantidad total de ácido sulfúrico
a utilizar variará de un mineral a otro, de acuerdo entre
otras cosas con el contenido en metal y en ganga del mineral
y con la naturaleza de la ganga. En la práctica, esta canti-
30 dad puede determinarse simplemente mediante experimentación

1 para cada mineral que ha de ser lixiviado y la cantidad así
determinada puede ser utilizada después hasta que los resul-
tados de la operación indiquen que las características del
5 mineral han cambiado. Para un mineral laterítico de níquel
pre-reducido, que contiene de 35 a 40 % de hierro calculado
como FeO, alrededor de 1 % de níquel, alrededor de 30 % de
sílice, alrededor de 5 % de CaO + MgO y 7 % de alúmina, la
10 cantidad de ion ácido es generalmente del orden de 0,75 a
1,1 g por cada 10 g de mineral. La cantidad de ácido es el
producto de la concentración total de ácido en solución por
la relación ponderal de baño lixivador a mineral empleada.

Ahora bien, en general, la velocidad y el grado de li-
xivación del metal a la solución aumenta a medida que aumen-
ta la concentración de ácido en el baño lixivador salvo
15 cuando, para un mineral dado, aunque la cantidad total de
ácido utilizada sea adecuada, se alcance una concentración
de ácido por encima de la cual cualquier aumento no conduce
a un aumento significativo del grado de lixivación del ní-
quel sino que simplemente aumenta la concentración del metal
20 impureza, a saber el hierro. En la práctica, la concentración
de ácido empleada se encuentra frecuentemente dentro de $\pm 10\%$
de esa concentración ya que ello permite lixiviar la máxima
cantidad de níquel sin producir una excesiva lixivación del
hierro. Esta concentración puede ser determinada por experimen-
25 tación para cada mineral que ha de ser lixiviado. Para el mi-
neral de níquel laterítico antes mencionado, la concentración
preferida de ácido sulfúrico no es superior a 20 g/l, venta-
josamente de 10 a 20 g/l, en el líquido que entra en contacto
con el mineral. Como ya hemos indicado anteriormente, hemos
30 hallado que el uso del peroxidante produce un aumento de la

1 acidez de la solución a medida que precipita la sal férrica.
En la práctica, se tiene en cuenta la acidez generada duran-
te la precipitación del hierro, empleando una cantidad total
de ácido y una concentración de ácido sulfúrico solamente
5 igual a la presente inicialmente en el correspondiente pro-
cedimiento no oxidante. Frecuentemente, la cantidad total de
ácido y/o la concentración se calculan dentro del 75 al 100 %
de la cantidad de ácido sulfúrico que se prefiere que esté
presente inicialmente en el correspondiente proceso no oxi-
10 dante. Se observará que, cuando se utiliza ácido peroximo-
nosulfúrico, algunas veces citado aquí con la abreviatura
PMS, la fuerza oxidante del baño lixivador puede ser modi-
ficada alternando la relación de los dos ácidos, sin alte-
rar la cantidad total de ácido inicialmente presente en el
15 baño. Esta relación es preferiblemente ajustada de manera
que haya presente PMS por lo menos suficiente para oxidar a
la totalidad o prácticamente a la totalidad de los iones
ferrosos que son lixiviados a la solución. Generalmente, es-
to puede conseguirse empleando una solución que contiene por
20 lo menos 1 mol de PMS por cada 3 moles de ácido sulfúrico,
seleccionándose frecuentemente unos límites comprendidos en-
tre 1 mol por cada 1 a 3 moles. Pueden emplearse cantidades
menores de PMS pero así puede producirse una oxidación incom-
pleta de los iones ferroso. Pueden emplearse cantidades ma-
25 yores de PMS, pero en la práctica no son convenientes ya que
el resultado final es frecuentemente o bien un aumento del
contenido en hierro de la solución junto con una disminución
del pH o un uso menos eficiente del peroxiácido o bien ambos
efectos a la vez. En el caso del mineral de laterita antes
30 mencionado, la concentración total de ácido en el baño lixi-

1 viador del procedimiento de la invención es ventajosamente
de 15 a 20 g/l, de la que la concentración de ácido peroxi-
monosulfúrico es de forma especialmente adecuada de 6 a 8 g/l.
5 Cuando el peroxidante está constituido por peróxido de hidró-
geno, la cantidad presente o agregada es preferiblemente su-
ficiente para oxidar por lo menos una proporción sustancial
de los iones ferroso que pueden ser extraídos a la solución
en el proceso no oxidante y, más convenientemente, suficiente
10 para permitir que el contenido en hierro residual en la solu-
ción descienda a un valor inferior a 1 g/l. La cantidad de
peróxido de hidrógeno requerida varía con el método de uso.
Aunque no deseamos quedar ligados por ninguna teoría, cree-
mos que esta variación refleja hasta un alto grado la propor-
15 ción de peróxido de hidrógeno que se descompone sin efectuar
la oxidación de los iones ferrosos a férricos en solución
y el grado de lixiviación de cantidades adicionales de iones
ferrosos a la solución. En general, se emplean por lo menos
0,3 moles y frecuentemente del orden de 0,3 a 1 mol de peróxi-
do de hidrógeno por mol de ácido sulfúrico.

20 En un método preferido que utiliza peróxido de hidró-
geno, la adición de este último a la solución lixivadora
se realiza durante la totalidad o una proporción importante
del periodo de tiempo durante el cual la solución está en
25 contacto con el mineral. La adición puede ser continua o
en porciones que preferiblemente representan pequeñas propor-
ciones de la cantidad total agregada y se añaden de forma
regular para aproximarse a las condiciones de adición con-
tinua. La velocidad efectiva de adición puede variar, si se
30 desea, por ejemplo modificándola de acuerdo con la velocidad
de lixiviación del hierro ferroso a la solución. En una mo-

1 dificación del método, inicialmente puede haber presente una
 cierta proporción del peróxido de hidrógeno, por ejemplo has-
 ta el 50 %, y el resto puede ser agregado continuamente o
 por incrementos durante el periodo de lixiviación.

5 Cuando se mezcla peróxido de hidrógeno con el baño lixi-
 viador, la concentración de ion ferroso disminuye y aparece
 una tendencia a aumentar la acidez y el potencial electroquí-
 mico del baño. Es fácil determinar la acidez y el potencial
10 de un baño de lixiviación continuamente. La salida, normalmen-
 te una señal eléctrica proporcional a la lectura de los dis-
 positivos exploradores, puede emplearse para controlar la
 velocidad y el grado de adición de peróxido de hidrógeno.
 Así, por ejemplo, el flujo de peróxido de hidrógeno en la
15 vasija de lixiviación puede ser automáticamente interrumpi-
 do cuando el potencial alcanza un nivel predeterminado, lo
 que depende de la naturaleza del mineral a lixiviar y de la
 concentración de hierro tolerada en el baño, entre otros
 factores. En el caso del mineral laterítico de níquel antes
20 citado, el potencial adecuado puede estar comprendido entre
 500 y 530 mV respecto al electrodo saturado de calomelanos,
 que indica una concentración de hierro de aproximadamente
 1 a 0,75 g/l. Alternativamente, el flujo de peróxido puede
 ser controlado análogamente por la salida de un pehachíme-
25 tro, que en el caso del citado mineral laterítico de níquel,
 significaría interrumpir el flujo cuando el pH desciende a
 un valor comprendido entre 2,6 y 2,5. Además, cuando el pH
 de la solución lixivadora alcanza un valor de 2,5 a 3,0
 aproximadamente, puede ajustarse el pH a 3,0-4,0, si se de-
30 sea, adecuadamente por adición de un álcali como hidróxido
 sódico, potásico o amónico, dando lugar a una nueva pérdida

1 de hierro de la solución. La adición del álcali puede ser
controlada automáticamente por el pehachímetro, por ejemplo
5 permitiendo solamente la introducción del álcali mientras
el baño se encuentra a un pH comprendido dentro de unos lí-
mites predeterminados.

La lixiviación se prosigue preferiblemente hasta que se
ha extraído una cantidad predeterminada de níquel, lo que
en la práctica es frecuentemente prácticamente todo el níquel
extraíble y ventajosamente hasta que el contenido de hierro
10 de la solución ha descendido a un nivel considerado acepta-
ble, por ejemplo por debajo de 1 g/l de hierro. Con frecuen-
cia el periodo de lixiviación es de 1 a 5 horas.

Cuando se emplean baños lixivadores de ácido sulfúrico
que contienen ácido peroximonosulfúrico, el pH de la solu-
15 ción es considerablemente bajo. En general, en el baño lixi-
viador hay ácido suficiente para que su pH permanezca por
debajo de 2,5 y, en muchas ocasiones, a pH 2,0 o más bajo
cuando el mineral está en contacto con el baño lixivador,
especialmente durante un periodo inicial de alrededor de
20 media hora o así. En el primer método de operación, el míne-
ral se pone en contacto con el baño lixivador durante un
periodo predeterminado, por ejemplo alrededor de 20 minutos
a 1 hora, durante cuyo tiempo la mayor parte del metal desea-
do ha sido lixiviado a la solución y después se ajusta el
25 pH entre 2,5 y 4,0, preferiblemente entre 3,0 y 4,0, produ-
ciéndose así una hidrólisis más rápida de los iones férricos
en solución y la subsiguiente precipitación de hidróxi-
do férrico insoluble. Alternativamente, en un segundo méto-
do, el pH de la solución puede ser ajustado después de que
30 se ha disuelto en el baño lixivador una proporción predeter-

1 minada de la cantidad lixiviable, v.g. 90 o 95 %, del metal
deseado, a saber el níquel. La proporción puede ser determina-
da muestreando regularmente el baño, determinando su conte-
nido en metales, por ejemplo por absorción atómica o espec-
5 troscopía y comparando el resultado con la cantidad lixiviable
previamente determinada del metal deseado. Un tercer método
para indicar el momento adecuado de ajuste del pH de la
solución, que puede ser empleado en algunas circunstancias,
consiste en explorar el potencial eléctrico a partir de
10 un electrodo combinado de platino-Ag/AgCl, preferiblemente
representado de forma continua. Cuando se agrega el mineral
a la solución del baño lixivador, el gráfico del potencial
en función del tiempo presenta un pico definido, después de
lo cual cualquier variación de potencial es relativamente
15 pequeña y lenta. Se ha hallado que cuando el potencial deja
de descender rápidamente, una proporción sustancial de los
iones ferroso de la solución han sido oxidados a iones fé-
rricos, de manera que cualquier tiempo después representa
un tiempo conveniente al cual ajustar el pH de la solución
20 a un valor de 2,5 como mínimo y preferiblemente de 3,0 como
mínimo.

El pH puede ser ajustado por mezcla con un álcali, como
hidróxido sódico o potásico o preferiblemente hidróxido amó-
nico, ya que son relativamente tolerables los excesos locales
de hidróxido amónico, ya que las aminas de níquel formadas
25 en los excesos locales también son solubles en agua de mane-
ra que se reduce al mínimo el riesgo de pérdida de níquel
de la solución. Preferiblemente, el álcali es una solución
acuosa que, en el caso del hidróxido amónico, puede formarse
30 por inyección de amoníaco gaseoso.

1 La entrada de álcali puede controlarse manualmente o bien
puede emplearse la salida del primero y tercer métodos de
determinación para ajustar el pH iniciando automáticamente
5 la entrada de álcali, por ejemplo accionando un mecanismo
que abre una válvula. Así, la salida puede ser de un cro-
nometrador automático en el primer método o en el tercer
método de un dispositivo que compara la FEM instantánea con
la lectura a un intervalo de tiempo predeterminado anterior
10 y establecido para poner en marcha el dispositivo cuando
la diferencia es igual o inferior a la cantidad previamente
establecida.

Aunque el ajuste del pH puede realizarse agregando una
cantidad predeterminada de álcali, es preferible agregar
15 el álcali hasta que se alcanza un pH predeterminado, del
orden de 2,5 a 4,0, medido mediante un pehachímetro conven-
cional y mantener ese pH mediante nuevas adiciones de álca-
li cuando sea necesario. Se observará que la señal del pe-
hachímetro puede combinarse con los medios de control de la
20 introducción del álcali de manera que se regule automática-
mente la velocidad y el grado de introducción del álcali.
Preferiblemente, para accionar el control del pH, empleando
la salida del pehachímetro, se emplea cualquiera de los me-
dios antes descritos para accionar la entrada de álcali.

25 El procedimiento de esta invención puede llevarse a
cabo a una temperatura comprendida entre la ambiente y
100°C, a la presión normal. En general no son necesarias
temperaturas ni presiones más altas para lixiviar los minera-
les previamente reducidos. El procedimiento de la invención
30 se realiza habitualmente a una temperatura ligeramente ele-
vada, de 30 a 70°C y frecuentemente de 40 a 60°C, en lugar

1 de la ambiente, con objeto de compensar la ventaja de la
mayor producción del aparato frente al inconveniente del
mayor consumo de energía. A temperaturas superiores a 40°C,
5 hemos encontrado que la sal férrica se hidroliza con rapidez
suficiente para precipitar de la solución dentro de un pe-
riodo de tiempo razonable bajo las condiciones citadas. Como
alternativa del ajuste del pH a 2,5-4,0, posteriormente la
temperatura puede mantenerse entre 90 y 100°C, a la presión
atmosférica y el pH mantenerse a 1,5-2 aproximadamente, jun-
10 to con la introducción de una pequeña cantidad de álcali,
con objeto de permitir que la sal de hierro precipite en
forma de sal jarosita, de fórmula general $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$,
donde M es K, Na o NH_4 o como la sal goetita. Se observará
que debido a que el peroxidante se incorpora al baño lixi-
15 viador mientras este último se encuentra todavía en presen-
cia del mineral, solo es necesario una separación sólido/lí-
quido para obtener un líquido agotado en el hierro indesea-
ble, eliminando con ello la necesidad de otra vasija de
purificación.

20 La solución de peróxido de hidrógeno que se introduce
en el baño lixivador durante la fase de lixiviación puede
tener cualquier concentración comercial pero normalmente
es del 5 al 65 % en peso.

25 El ácido peroximonosulfúrico utilizado en el procedi-
miento de la invención puede ser obtenido ventajosamente
por reacción entre peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico,
preferiblemente concentrado, o ácido sulfúrico concentrado,
como se describe en las patentes británicas 738.407 u
30 844.096. La solución resultante contiene ácido sulfúrico
y ácido peroximonosulfúrico y el método de manufactura se

1 controla preferiblemente de manera que se obtenga la rela-
ción deseada de ácido peroximonosulfúrico a ácido sulfúri-
co en el baño de lixiviación o una relación más alta que
5 pueda ser diluída a la relación deseada mediante la adición
de una cantidad adecuada de ácido sulfúrico. Es muy conve-
niente emplear ácido peroximonosulfúrico recién preparado,
ya que puede descomponerse con relativa rapidez durante el
almacenamiento y conducir así a una disminución del poder
10 oxidante de la solución. Consiguientemente, es preferible
que la velocidad de manufactura de ácido peroximonosulfúrico
sea controlada por la velocidad a la cual se pone en contac-
to con el mineral. Esto puede conseguirse utilizando la se-
ñal generada de un detector situado en la línea de alimenta-
15 ción del baño de lixiviación al mineral, que detecta el
caudal del baño lixivador, para controlar la dispensación
de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno a la zona de
reacción. La señal puede ser adecuadamente eléctrica. Puede
generarse una señal que sea proporcional al caudal y, cuan-
do se utiliza para controlar, un aparato adecuado, por ejem-
20 plo bombas dosificadoras, puede controlar las velocidades
a las cuales se introducen en la zona de reacción el ácido
sulfúrico y el peróxido de hidrógeno o alternativamente pue-
de emplearse un sistema de control de todo o nada, por ejem-
plo empleando un tanque de almacenamiento en la línea de
25 abastecimiento provisto de una pareja de detectores del
nivel de líquido, dispuestos de manera que cuando el nivel
del líquido desciende al valor inferior, un detector genera
una señal que acciona el paso de ácido sulfúrico y peróxido
de hidrógeno a la zona de reacción a velocidades previamen-
30 te establecidas, por bombeo o por la acción de la gravedad,

1 de manera constante hasta que el nivel de líquido asciende
en el tanque hasta el valor superior, en cuyo momento el
segundo detector genera una señal que dirige el aparato a
5 interrumpir la corriente de ácido sulfúrico y peróxido de
hidrógeno.

La reacción para producir ácido peroximonosulfúrico a
partir de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico es exotér-
mica. Así, controlando el enfriamiento de la mezcla, puede
controlarse la mezcla del ácido resultante, permitiendo así
10 realizar algún ahorro en el calentamiento del baño lixivian-
dor a su temperatura deseada.

Otro método posible de producción de ácido peroximono-
sulfúrico es la hidrólisis de un peroxi disulfato, v.g.
ácido peroxidisulfúrico o sus sales sódica, potásica o
15 amónica.

Los minerales especialmente adecuados para uso en el
procedimiento de acuerdo con esta invención son la lateri-
ta de níquel limonítica. Estos minerales normalmente pre-
sentan un contenido en níquel, después de la reducción,
20 comprendido entre 0,5 y 10 %, frecuentemente entre 0,5 y
2 % y un contenido en hierro como FeO del 35 % como mínimo
y frecuentemente del 35 al 50 %. Otros componentes de los
minerales son el silicato, frecuentemente en una proporción
del 20 al 35 % como SiO₂, compuestos de metales alcalino-
25 térreos como los óxidos, frecuentemente en una proporción
de hasta el 10 % y alúmina con frecuencia hasta el 10 %,
estando calculados los porcentajes en peso con respecto
al mineral reducido. Los minerales se muelen normalmente
en los equipos convencionales para obtener una gran propor-
30 ción, v.g. el 90 %, de polvo que atraviesa un tamiz de 200

1 mallas. Pueden ser reducidos convenientemente por tostación
con lignito, como en el procedimiento no oxidante corres-
pondiente. En general, los minerales se lixivian muy pronto
5 después de haber sido reducidos, pero si tuvieran que ser
dejados durante un periodo considerable de tiempo, es decir,
superior a 1 día, antes de la lixiviación, entonces apare-
ce una nueva ventaja de la incorporación del peróxido de hi-
drógeno al baño lixiviador, a saber, que su presencia pare-
ce permitir la extracción de una proporción de níquel mayor
10 de la que se conseguiría utilizando solamente ácido sulfúri-
co a la misma presión e igual temperatura.

El procedimiento de acuerdo con esta invención puede
realizarse convenientemente en los aparatos y equipos que
pueden utilizarse para una extracción similar empleando so-
15 lamente ácido sulfúrico. Sin embargo, como el peroxidante
es capaz de abastecer habitualmente las necesidades oxida-
tivas de la reacción, no hay ninguna necesidad de que el
aparato distribuya grandes volúmenes de aire en el seno del
líquido, de manera que puede emplearse un sistema totalmente
20 cerrado, por ejemplo empleando una técnica de flujo continuo
en corrientes paralelas, convenientemente con entradas para
el peróxido de hidrógeno a lo largo de la tubería.

Después de separar el mineral agotado y cualquier sal
de hierro precipitada, el baño lixiviador puede ser sometido
25 después a una nueva purificación y a las etapas de extrac-
ción del metal, como en el procedimiento no oxidante. Un
método preferido de purificación es el de extracción con
disolvente, utilizando oximas como α -hidroxioxima y benzofe-
nonoxima.

30 Cuando el peróxido de hidrógeno se agrega solamente en

1

un pequeño número de etapas, v.g. 3, el contenido en hierro del líquido puede ser reducido frecuentemente a una cantidad sustancialmente inferior a la que habría presente si se hubiera puesto en contacto con el mismo mineral, bajo las mismas condiciones, un líquido de lixiviación idéntico pero exento de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, cuando el peróxido de hidrógeno se introduce progresivamente a lo largo del periodo de lixiviación, la cantidad de hierro presente en solución puede ser reducida a menos del 20 % del caso comparativo, sin introducción de ningún álcali, más eficazmente que por adición en un pequeño número de etapas.

5

10

15

20

Quando se emplea PMS en el procedimiento de la invención sin ningún ajuste subsiguiente del pH o etapa similar, el contenido en hierro del líquido resultante frecuentemente es del orden del 25 al 35 % de la cantidad de hierro que habría habido presente si se hubiera efectuado la misma extracción de níquel solamente con ácido sulfúrico. Sin embargo, cuando más tarde se ajusta el pH a un valor de 3,0 a 4,0, la cantidad de hierro presente en solución puede descender a un valor comprendido entre el 5 y el 10 % del del caso comparativo.

25

Habiendo descrito la invención en general, ahora describiremos con más detalle a título de ejemplo algunas realizaciones específicas de la misma.

30

En todos los ejemplos y en las comparaciones, se utilizó un mineral de níquel laterítico pre-reducido, con la siguiente composición aproximada en porcentaje en peso:

FeO	37,5 %
Ni + Co	1,1 %
SiO ₂	29,8 %

1	CaO	0,8 %
	MgO	3,1 %
	Al ₂ O ₃	6,5 %

5 El lote del mineral había sido almacenado durante 6 meses aproximadamente después de la reducción y antes de la lixiviación.

10 En el Ejemplo 1, la lixiviación se efectuó cargando una vasija de reacción hendida, de 5 bocas y fondo redondo, provista de un agitador eficaz y un refrigerante, con una solución de ácido sulfúrico (250 ml, 20 g/l). La vasija se introdujo en un baño de agua controlado a 55°C y la solución se dejó equilibrar a esta temperatura antes de introducir el peróxido de hidrógeno (5 ml, 20 volúmenes). Algunos minutos más tarde, la vasija se cargó con una muestra del mineral

15 (50 g) y 15 minutos y 30 minutos después de la primera introducción, se introdujeron nuevas porciones de peróxido de hidrógeno (cada una de ellas de 5 ml, 20 volúmenes), empleándose un total de 0,52 moles de peróxido de hidrógeno por mol de ácido sulfúrico. La mezcla se agitó continuamente

20 tomando periódicamente muestras del líquido que inmediatamente se filtraron y después se diluyeron con H₂SO₄ 0,2M suficiente para evitar que prosiguiera la hidrólisis. Se midió el contenido en metal de la muestra mediante las técnicas habituales de absorción atómica. El pH y la FEM del

25 baño extractor fueron medidos continuamente, utilizando un electrodo combinado de vidrio-calomelanos y un electrodo combinado de platino-Ag/AgCl, registrándose continuamente los resultados en un registro gráfico de dos plumas. Los datos se encuentran en la Tabla I.

30

1

TABLA I

<u>Tiempo,</u> <u>(minutos)</u>	<u>H₂O₂ (ml)</u> <u>(acumulativo)</u>	<u>pH</u>	<u>FEM (mV)</u>	<u>[Fe] (g/l)</u>
0	5,0	0,80	45	-
5	10	4,95	-225	5,92
15	15	5,10	-260	5,04
25	25	4,60	-75	4,72
35	35	3,70	150	4,08
65	65	4,30	20	4,24
10	95	4,50	-10	3,84
125	125	4,65	-35	3,60
155	155	4,75	-50	3,76
185	185	4,75	-50	3,44

10

15

20

25

30

En el Ejemplo 2 se siguió un procedimiento similar al del Ejemplo 1, a excepción de que se introdujo el peróxido de hidrógeno (20 volúmenes) en pequeñas porciones (0,1 ml), a intervalos de 1 minuto comenzando 17 minutos después de la introducción del mineral. En el Ejemplo 3, el procedimiento fué idéntico al del Ejemplo 2, a excepción de que las porciones de peróxido de hidrógeno eran de 1,0 ml, introducidas a intervalos de 10 minutos. Se observará que los resultados de los Ejemplos 2 y 3 fueron muy similares. Estos resultados se encuentran en las Tablas II y III respectivamente.

1

TABLA II

Tiempo, (mi- nutos)	H ₂ O ₂ (ml) (acu- mulativo)	pH	FEM(mV)	[Fe] (g/l)
0	0	0,65	565	-
25	0,3	5,05	-110	6,50
45	2,2	4,35	40	6,20
65	4,2	4,15	95	5,65
85	6,2	3,80	115	4,85
105	8,2	2,25	260	4,10
125	10,0	3,00	315	3,40

10

TABLA III

Tiempo, (mi- nutos)	H ₂ O ₂ (ml) (acu- mulativo)	pH	FEM(mV)	[Fe] (g/l)
0	0	0,9	550	-
30	0	5,8	-270	5,6
60	3,0	4,8	-75	5,9
90	6,0	4,1	120	4,9
120	9,0	3,3	280	3,9
150	12,0	2,9	365	2,4
180	15,0	2,65	450	1,35
210	18,0	2,55	525	0,85
230	20,0	2,55	530	0,75

15

20

25

30

En las Tablas II y III puede observarse que el rendimiento de precipitación del peróxido de hidrógeno, calculado como cantidad de hierro (en g/l) separado por adición de cada mililitro de peróxido de hidrógeno de 20 volúmenes fué por término medio, durante el período de 30 a 150 minutos después de iniciar la adición de peróxido de hidrógeno, 0,38. Después el rendimiento de precipitación disminuyó, probablemente debido al aumento de la acidez de la solución.

1 En el Ejemplo 4 se siguió un procedimiento similar al
del Ejemplo 1, a excepción de que se introdujo peróxido de
hidrógeno (20 ml) en el baño de lixiviación en partes alícuo
5 tas de 0,5 ml, dejándose que la FEM alcanzara el equilibrio
antes de introducir la siguiente parte alícuota, dando lu-
gar a una velocidad de introducción de 0,1 ml/minuto. Las
concentraciones de hierro y níquel se midieron después de
10 la introducción del mineral en el baño lixivador y después
de la adición de 20 ml de peróxido de hidrógeno. El conteni-
do en hierro había descendido desde 6,3 g/l a 0,6 g/l, lo
que significa una reducción de más del 90 %, mientras que
el contenido de níquel había aumentado desde 1,2 g/l a
1,88 g/l. El rendimiento global de precipitación fué 0,29.
15 El pH descendió desde 5,5 a 2,2 y la FEM ascendió desde
-255 mV a 530 mV.

 En la comparación, se siguió el procedimiento del
Ejemplo 3 a excepción de que el baño lixivador se separó
del mineral al cabo de 35 minutos de contacto y después
20 el baño libre de mineral se trató con partes alícuotas de
peróxido de hidrógeno (20 ml) de 1,0 ml, a intervalos de
10 minutos. Los resultados se encuentran en la Tabla IV,
donde el rendimiento de precipitación se expresa como hie-
rro precipitado por mililitro de peróxido de hidrógeno
25 agregado.

1

TABLA IV

<u>H₂O₂ (ml) (acu mulativo)</u>	<u>[Fe] (g/l)</u>	<u>Rendimiento de precipitación</u>
0	7,2	-
2	6,8	0,2
4	6,4	0,2
6	5,9	0,22
8	5,2	0,25
10	5,1	0,21
12	4,8	0,2
14	4,5	0,19

5

10

EJEMPLOS 5 a 10

En estos ejemplos, se utilizó el aparato y el método general del Ejemplo 1, a excepción de que las composiciones iniciales de las soluciones de ácido sulfúrico eran las indicadas en la Tabla V y no se introdujeron nuevas cantidades de peroxidante después de la adición del mineral. En el Ejemplo 8, se introdujo hidróxido amónico acuoso 23 minutos después del mineral, elevando así el pH a 2,9. Los resultados de los Ejemplos 5 a 10 están mostrados respectivamente en las Tablas V a X.

15

20

TABLA V

Ej. n°	Concentración en el baño		Relación molar H ₂ SO ₄ :H ₂ SO ₅
	H ₂ SO ₅ (g/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)	
5	8	10,3	1,5
6	5,6	9,6	2,0
7	4	25	7,3
8	6	12,7	2,5
9	16	20,6	1,5
10	8	10,3	1,5

25

30

1

TABLA VI (Ejemplo 5)

<u>Tiempo (mi- nutos)</u>	<u>pH</u>	<u>FEM (mV)</u>	<u>[Fe] (g/l)</u>	<u>[Ni] (g/l)</u>
0	0,90	790	-	-
5	1,65	890	1,95	0,60
10	1,65	585	2,05	0,65
20	1,60	530	1,90	0,65
30	1,45	510	1,70	0,70
60	1,50	470	1,50	0,70
90	1,80	430	1,35	0,80
120	2,10	380	1,40	0,80
150	2,40	340	1,55	0,90
180	2,40	330	1,60	0,95

10

TABLA VII (Ejemplo 6)

<u>Tiempo (mi- nutos)</u>	<u>pH</u>	<u>FEM (mV)</u>	<u>[Fe] (g/l)</u>	<u>[Ni] (g/l)</u>
0	0,70	760	-	-
5	1,45	650	2,25	0,74
10	1,50	560	2,40	0,85
20	1,45	540	2,40	0,85
30	1,50	515	2,35	0,85
60	1,40	505	2,05	0,85
90	1,50	460	1,85	1,06
120	1,80	410	1,70	1,01
150	2,15	345	1,80	1,06
180	2,35	310	1,90	1,06
210	2,40	305	1,90	1,06

25

30

1

TABLA VIII (Ejemplo 7)

Tiempo (mi- nutos)	pH	FEM (mV)	[Fe] (g/l)	[Ni] (g/l)
0	0,60	790	-	-
5	2,95	170	11,0	1,92
10	2,95	195	11,0	1,92
20	2,90	230	11,2	1,92
30	2,80	250	11,5	2,12
60	2,60	280	11,5	2,02
90	2,40	300	11,5	2,13
120	2,20	310	11,0	2,12
150	2,10	310	11,5	2,12
180	2,05	310	11,0	2,12

10

TABLA IX (Ejemplo 8)

Tiempo (mi- nutos)	pH	FEM (mV)	[Fe] (g/l)	[Ni] (g/l)
0	0,90	820	-	-
5	1,50	990	2,00	0,68
10	1,45	695	2,20	0,78
20	1,45	570	2,10	0,85
30	2,85	400	0,75	0,85
60	2,95	360	0,23	0,88
90	3,00	340	0,24	0,93
120	3,05	320	0,29	0,95
150	3,10	320	0,32	1,00
180	3,10	320	0,34	1,00

20

25

30

1

TABLA X (Ejemplo 9)

<u>Tiempo (mi- nutos)</u>	<u>pH</u>	<u>FEM (mV)</u>	<u>[Fe] (g/l)</u>	<u>[Ni] (g/l)</u>
0	0,65	800	-	-
5	1,10	1080	5,43	1,22
10	1,00	740	6,06	1,41
20	1,10	610	6,38	1,46
30	1,10	580	6,49	1,46
60	1,10	580	6,76	1,55
90	1,20	540	6,28	1,60
120	1,25	540	6,22	1,65
150	1,30	530	6,06	1,70
180	1,30	525	5,59	1,55

10

TABLA XI (Ejemplo 10)

15

<u>Tiempo (mi- nutos)</u>	<u>pH</u>	<u>FEM (mV)</u>	<u>[Fe] (g/l)</u>	<u>[Ni] (g/l)</u>
0	0,90	800	-	-
5	1,90	1000	2,05	0,82
10	2,00	660	2,30	0,82
20	2,00	540	2,25	0,95
30	1,90	510	2,20	0,95
60	1,70	480	1,95	0,95
100	1,65	460	1,70	1,09
120	1,65	450	1,60	1,09
155	1,75	430	1,55	1,09
182	1,85	410	1,60	1,09
210	2,00	390	1,60	1,09

20

25

30

Se observará que en los Ejemplos 1, 2, 4 y 6, la concentración de hierro en solución es considerablemente menor que la cantidad de 5 a 6 g/litro que habría habido presente si se hubiera lixiviado la misma cantidad de mineral con el

1 mismo volumen de baño lixiviador conteniendo 20 g/l de áci-
do sulfúrico. Además, los ensayos de confirmación demostra-
ron que el hierro en solución, al cabo de algunos minutos,
5 se encontraba en estado férrico. En los Ejemplos 7 y 9,
inicialmente había un exceso de ácido presente, dando lugar
a concentraciones mucho mayores de hierro en solución pero
la concentración de hierro hubiera sido todavía mayor si
el ácido peroximonosulfúrico se hubiera sustituido totalmen-
te por la misma cantidad de ácido sulfúrico, dando una con-
10 centración de 29 g/l y 36,6 g/l de ácido sulfúrico en los
Ejemplos 7 y 9 respectivamente.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita debe-
rá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para la extracción de níquel de
un mineral laterítico pre-reducido que contiene níquel y
hierro, cuyo procedimiento consiste en poner en contacto el
mineral pre-reducido con un baño acuoso lixiviador de áci-
do sulfúrico que contiene inicialmente, o en el que se in-
20 troduce. mientras el mineral y el baño están en contacto,
un peroxidante seleccionado entre ácido peroximonosulfúrico
y peróxido de hidrógeno.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1; efec-
tuado a una temperatura de 30 a 70°C.

25 3. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, donde el mineral y el baño permanecen
en contacto durante 1 a 5 horas.

30 4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 3, donde la cantidad total de peróxido de
hidrógeno empleada es de 0,3 a 1,0 moles por mol de ácido

1 sulfúrico utilizado.

5 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la totalidad o la mayor parte del peróxido de hidrógeno se agrega continua o progresivamente durante la totalidad o la mayor parte del período de tiempo en que están en contacto el mineral y el baño lixivador.

10 6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde el peróxido de hidrógeno se agrega progresivamente hasta que la concentración de hierro en solución ha descendido por debajo de 1 g/l.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde el peróxido de hidrógeno se introduce hasta que el baño presenta un potencial eléctrico superior a +500 mV.

15 8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 7, donde cuando alcanza la solución lixiviana una acidez inferior a pH 3, se ajusta su pH dentro del intervalo de 3 a 4 mediante la introducción de un álcali.

20 9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, donde el baño contiene un mol de ácido peroximonosulfúrico por cada 1 a 3 moles de ácido sulfúrico.

10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el baño contiene 1 mol de ácido peroximonosulfúrico por cada 1,5 a 2,5 moles de ácido sulfúrico.

25 11. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 o de las Reivindicaciones 9 y 10, donde el baño lixivador contiene ácido peroximonosulfúrico y, después del contacto con el mineral, su pH se eleva a 2,5-4,0 mediante la introducción de un álcali.

30 12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde el pH se eleva después de que el mineral y el baño han

1

estado en contacto durante 20 a 60 minutos.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde el pH se eleva después de que ha pasado a disolución por lo menos el 90 % de la cantidad lixiviable de níquel.

5

14. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde el pH se eleva después de que el potencial eléctrico del baño ha descendido por debajo de su valor original.

10

15. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 o Reivindicaciones 9 o 10, donde después de que ha pasado a disolución por lo menos parte del hierro, la temperatura del baño se eleva si es necesario y después se mantiene a 90-100°C y se introduce álcali suficiente para que el hierro precipite en forma de la sal jarosita.

15

16. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 11 a 15, donde el álcali introducido está constituido por amoníaco o hidróxido amónico.

20

17. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el ácido peroximonosulfúrico se produce a una velocidad controlada por la velocidad a la cual se pone en contacto con el mineral.

25

18. Un procedimiento según la Reivindicación 17, donde el ácido peroximonosulfúrico se produce por reacción entre peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico o ácido sulfúrico fumante..

30

19. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el mineral de laterita contiene una cantidad de hierro, medida como FeO, del 35 % como mínimo y una cantidad de níquel inferior al 10 %, siendo el porcentaje en peso sobre el mineral.

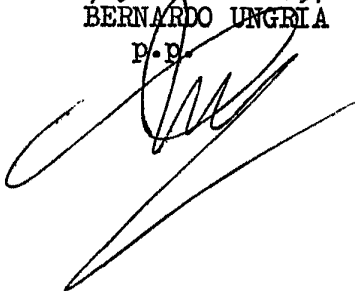
1 20. Un procedimiento según la Reivindicación 19,
donde el mineral de laterita pre-reducido presenta un con-
tenido en hierro, calculado como FeO, comprendido entre 35
5 y 50 %, un contenido en níquel comprendido entre 0,5 y
2,0 %, un contenido total de metales alcalino-térreos, cal-
culado como óxido, comprendido entre 3 y 6 % y un contenido
en alúmina comprendido entre 4 y 10 %, siendo el porcen-
taje en peso, y se pone en contacto con un baño lixivador
con una concentración total de ácido comprendida entre 15
10 y 25 g/l.

21. Un procedimiento según la Reivindicación 20, don-
de la relación ponderal de ácido a mineral pre-reducido es-
tá comprendida entre 0,75 y 1,25:10.

15 22. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE NIQUEL DE UN MINE-
RAL LATERITICO PRE-REDUCIDO.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintinueve pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 31 marzo 1.978
BERNARDO UNGERIA
P.P.



25

30