

Lixiviación de níquel y cobalto en las colas al variar diferentes parámetros de estudio

Leach of Nickel and Cobalt in Tails when Change Different Parameters of Study

Yarilys Gaínza-Delgado, ygainza@sn.moa.minem.cu, Crispin Sánchez-Guillén, csanchez@sn.moa.minem.cu, Alexis Domínguez-Cabrera, csanchez@sn.moa.minem.cu

Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQU), Moa, Holguín, Cuba

En este trabajo se muestra el comportamiento de las extracciones del níquel y cobalto durante el proceso de lixiviación con ácido sulfúrico de una muestra de material residual (colas) de la tecnología Carbonato Amoniacal (Proceso Caron), al variar diferentes factores o parámetros de estudio que influyen significativamente en el transcurso del tiempo. Los experimentos fueron planificados y ejecutados a través del diseño factorial completo 2^k basado en las posibles combinaciones entre las variables de estudio y los niveles escogidos. Se demostró que con el incremento de los parámetros de estudio: temperatura, concentración del agente lixivante, relación líquido-sólido (L/S) y velocidad de agitación aumentan las extracciones de níquel y cobalto. Los valores superiores 41,2 % de níquel y 48,6 % de cobalto se obtienen a 90 °C, 100 g/L, L/S=3, 500 rpm y presión atmosférica. Se determinaron las ecuaciones de regresión que describen la relación existente entre los factores y las extracciones de níquel y cobalto, y el consumo específico fue de 145.4 kg de ácido sulfúrico por tonelada de cola procesada.

Palabras clave: lixiviación, colas del proceso caron, níquel y cobalto.

This paper shows the conduct of the extractions of the nickel and cobalt during the process of lixiviation with sulphuric acid of a sample of residual material (tails) of the technology Carbonate Ammoniacal (Process Caron), to vary different factors or parameters of study that have influence significantly in the course of the time. The experiments were planed and executed through the factorial design complete 2^k based on the possible combinations between the variables of study and the chosen levels. Demonstrated that with the increment of the parameters of study: temperature, concentration of the leach agent, report liquidate-solid (L/S) and speed of agitation it increases the extractions of nickel and cobalt. The superior values 41,2 % of nickel and 48,6 % of cobalt it is obtained to 90 °C, 100 g/L, L/S=3, 500 rpm and atmospheric pressure. They decided to him the equations of regression they describe the existent report between the factors and the extractions of nickel and cobalt, and the specific consumption went of 145,4 kg of sulphuric acid for ton of tail prosecuted.

Key words: leaching, residual material (tails) of the Caron process, nickel and cobalt.

Introducción

El depósito o yacimiento artificial denominado "Colas de Nicaro" se encuentra situado en la parte sureste de la ensenada Arroyo Blanco de la bahía de Nipe, al oeste y en las cercanías de la empresa "Comandante René Ramos Latour", ocupando una gran extensión /3/. Las colas comenzaron a acumularse en este lugar desde el 1^{ro} de enero de 1958, (Artículo del Ing. Nyls Ponce Seoane), desde entonces su incremento ha sido ineludible y aparejado con el desarrollo y el crecimiento de la

producción de níquel en nuestro país, a pesar de su uso en la industria siderúrgica.

Algunos especialistas dedicados al estudio sobre el desarrollo económico futuro de la zona Moa-Nicaró consideran que el proceso minero futuro de la región estará indisolublemente ligado a la explotación de los minerales almacenados en las presas de colas, ya que la actual explotación de los minerales lateríticos de níquel y cobalto tienen un tiempo de vida limitado y constituyen recursos no renovables.

Las colas constituyen desechos sólidos emanados del Proceso Carbonato Amoniaco, tienen alto contenido de hierro, además de aluminio, cromo, magnesio, manganeso, níquel, cobalto y otros /1,6/. Su utilización resolvería dos problemas fundamentales que actualmente se están afrontando: primero, el impacto ambiental negativo e irreversible que provoca su vertimiento; y segundo, la necesidad de encontrar una nueva fuente de ingreso para el país.

La recuperación de estos metales se ha desarrollado comúnmente aplicando agentes lixiviantes inorgánicos como el ácido sulfúrico /3/. No obstante, existen otras investigaciones relacionadas con la extracción de estos metales aplicando la biolixiviación y la lixiviación con ácidos orgánicos /2/, fundamentalmente por sus posibilidades de reducir la contaminación.

Estudios más recientes han estado encaminados a la utilización de estos residuales sólidos (colas) de baja ley como materia prima para la extracción de especies metálicas como el níquel y el cobalto mediante la lixiviación ácida, que es uno de los procesos químicos más conocido y ampliamente utilizado en el tratamiento de minerales de importancia industrial. Al procesar el mineral laterítico por la tecnología carbonato amoniacal solo se recupera aproximadamente el 40 % del cobalto presente en la materia prima, o sea que el resto del metal se pierde en el material residual (colas); sin embargo, el precio del cobalto en el mercado mundial es muy superior al del níquel, además, sus particulares usos lo colocan como metal estratégico en la industria metalúrgica. De ahí la importancia de obtener ese valioso metal /2,7/.

Para lograr la extracción máxima de las especies metálicas durante el proceso de lixiviación ácida es preciso tener en cuenta la acción de varios factores, entre los que se encuentran: características de la fase sólida y preparación de las mismas, temperatura de operación, grado de agitación del sólido, relación líquido sólido, tipo de solvente y su concentración, cada uno de ellos juega un papel importante en el desarrollo del proceso.

El objetivo de este trabajo es experimentar la lixiviación del níquel y el cobalto empleando como agente lixivante disoluciones de ácido sulfúrico, variando los parámetros de estudio mencionados anteriormente, para determinar su influencia durante el proceso y evaluar el comportamiento de las extracciones de las especies metálicas.

Materiales y métodos

Las muestras fueron tomadas del depósito de colas de la Empresa "Comandante René Ramos Latour" (ECRRL).

Los experimentos de la lixiviación ácida, la caracterización y el análisis de las muestras se desarrollaron en la Unidad de Proyecto Nicaro (UPN) del Centro de Investigaciones del Níquel.

Instalación para la experimentación (lixiviación ácida)

Los experimentos se ejecutaron a nivel de laboratorio, a través de una instalación compuesta por un vaso de precipitado de 600 mL de capacidad donde el mineral y el ácido se mezclaron con la ayuda de un agitador mecánico. El calentamiento se produjo por medio de un termostato (baño de María), en el cual se fija la temperatura de trabajo y automáticamente el equipo la mantiene por un sistema de control automático. En la figura 1, se muestra la instalación experimental empleada:

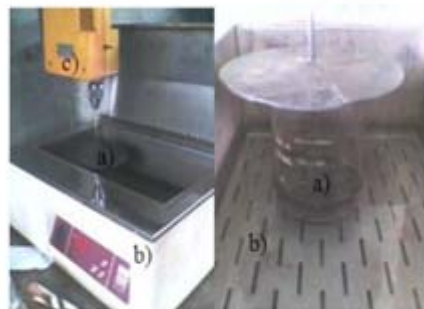


Fig. 1 Instalación experimental para los ensayos de lixiviación.
a) vaso de precipitados,
b) Termostato (baño de María),
c) agitador mecánico

La instalación está formada por los equipos y accesorios siguientes:

- Termostato (baño de María).
- Agitador mecánico con impelente.
- Vaso precipitado (Beaker) de 600 mL.
- Tapa de goma.
- Balanza analítica.
- Espátula.
- Termómetro.

En la figura 2, se ilustra el proceso de filtración de las muestras lixiviadas, empleando adicionalmente:

- Bomba de vacío.
- Erlenmeyer de 2000 mL.
- Embudo.
- Papel de filtro.
- Mangueras.



Fig. 2 Bomba de vacío para el filtrado de la pulpa lixiviada.

Diseño experimental

Los experimentos se realizaron con el objetivo de determinar el comportamiento de las extracciones de níquel y cobalto en el proceso de lixiviación ácida durante la variación de diferentes factores tales como: concentración, temperatura, relación líquido-sólido (L/S), velocidad de agitación, así como la influencia de ellos en el proceso.

Se planificaron dos diseños experimentales factoriales 2^k , basados en las posibles combinaciones entre las variables de estudio y los niveles escogidos, donde las variables de respuesta fueron los porcentajes de extracción de níquel y cobalto, a continuación se plantean cada uno de ellos:

1. Diseño experimentos DE1, diseño factorial 2^2 con dos réplicas en 12 ejecuciones: extracción

de níquel y cobalto con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones y temperaturas, las condiciones experimentales y niveles de las variables se muestran en la tabla 1 y la matriz experimental codificada y real de experimentación se encuentran en los anexos 1 y 2, respectivamente.

2. Diseño experimentos DE2, diseño factorial 2^2 con dos réplicas en 12 ejecuciones: extracción de níquel y cobalto con ácido sulfúrico a diferentes velocidades de agitación y relación L/S, las condiciones experimentales y niveles de las variables se muestran en la tabla 2, y la matriz experimental codificada y real de experimentación se encuentran en los anexos 3 y 4, respectivamente.

Tabla 1
Variables y niveles seleccionados DE1

Variable independiente	Niveles	
	Bajo	Alto
	-1	1
Temperatura (°C)	27	90
Concentración (g/L)	40	100

Condiciones fijas en los experimentos: tamaño de partícula: (-80) mallas; velocidad de agitación: 500 rpm; tiempo: 60 min; relación L/S: 3; presión

de lixiviación de 101,325 kPa (presión atmosférica), ácido sulfúrico como agente lixivante.

Tabla 2
Variables y niveles seleccionados DE2

Variable independiente	Niveles	
	Bajo	Alto
	-1	+1
Velocidad de agitación (rpm)	500	1100
Relación L/S (g H ₂ SO ₄ /g Mineral)	1	3

Condiciones fijas en los experimentos: tamaño de partícula: (-80) mallas; temperatura: 90 °C; tiempo: 60 min; concentración: 40 g/L; presión de lixiviación de 101,325 kPa (presión atmosférica), ácido sulfúrico como agente lixivante.

Los rangos experimentales de los parámetros de estudio estuvieron tomados a partir de las experiencias prácticas de la industria e investigaciones realizadas anteriormente.

Para el procesamiento de la información se empleó el programa STATGRAPHICS plus para Windows 5.1.

Metodología experimental

1. Programar el termostato (baño de María) a la temperatura planeada en el diseño de experimento.

2. Preparar el ácido a la concentración especificada.
3. Pesar 100 g de masa de mineral en el vaso de precipitado de 600 mL.
4. Cuando haya alcanzado la temperatura especificada, adicionarle 300 g de ácido e introducir el vaso de precipitado en el termostato.
5. Lixiviar durante el tiempo establecido.
6. Filtrar el sólido, secar y homogeneizar la muestra para el análisis químico.

Metodología para determinar el consumo de ácido

La mayor extracción de níquel y cobalto y su respectivo consumo de ácido sulfúrico nos indica

concentración más alta de 100 g/L, para una muestra de 100 g. El método de lixiviación utilizado para la determinación del consumo de ácido es por agitación.

Procedimiento:

1. Tomar una muestra preparada de 100 g de cola.
2. En un vaso de precipitado (600 mL), preparar 300 mL de H₂SO₄ diluido, con una concentración de 100 g/L. (Concentración de ácido inicial).
3. Agregar la muestra a la solución ácida.

4. Agitar durante 8 h.
5. Una vez terminada la agitación se filtra para obtener la solución y el sólido lixiviado.
6. Realizar el análisis químico correspondiente para determinar la concentración del ácido en la solución filtrada y luego el consumo de ácido de la solución lixiviada.

Cálculo de las extracciones

Los cálculos de extracción fueron realizados según la expresión:

$$\xi_{Ms} = \frac{\%Me_{mineral} - \%Me_{cola} * f}{\%Me_{mineral}} * 100 \dots (1)$$

ξ_{Ms} : Extracción del metal del sólido (%)

$\%Me_{mineral}$: Contenido de metal en la mena inicial (%)

$\%Me_{cola}$: Contenido de metal en la mena lixiviada (%)

f : Factor de variación del elemento trazador.

Análisis y discusión de los resultados

Los resultados de los análisis químicos se muestran en la tabla 3, y el difractograma de las colas en la figura 3, las colas presentan altos

contenidos de hierro en forma de fases mineralógicas como la magnetita (Fe Fe₂O₄), maghemita (Fe₂O₃) y forsterita-fayalita (Mg₂SiO₄-(Fe²⁺)₂SiO₄), además de Donahita (magnesio cromita) y cuarzo.

Tabla 3
Composición química de las colas

Muestras	Ni (%)	Co (%)	Fe (%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	Mn (%)	Cr (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Dens. real (t/m ³)
Cola	0,41	0,089	44,8	13,6	6,81	0,633	1,96	4,98	4,25

Influencia de la temperatura en la extracción del níquel y cobalto

El proceso de lixiviación ácida se efectuó a diferentes temperaturas: 27, 60 y 90 °C, con una relación líquido-sólido (L/S) 3/1, concentración del ácido de 40 g/L, una hora de agitación a una velocidad de 500 rpm y presión atmosférica.

Como se observa en la figura 3, con el incremento de la temperatura las extracciones de níquel y cobalto aumentan paulatinamente, las mayores extracciones alcanzadas son de 35,3 % para el níquel y de 40,8 % para el cobalto a 90 °C.

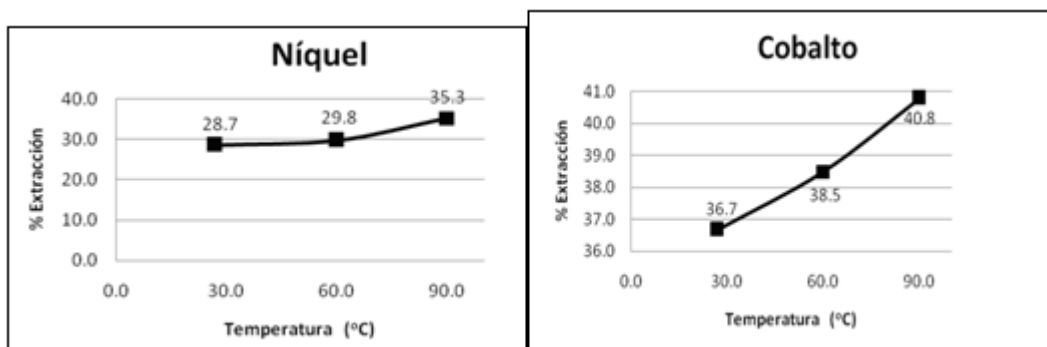


Fig. 3 Comportamiento de la extracción de níquel y cobalto a diferentes temperaturas.

Influencia de la concentración del ácido en la extracción de níquel y cobalto

El proceso de lixiviación ácida se realizó con soluciones preparadas de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (40, 70 y 100 g/L) a 90 °C, con una relación L/S igual a 3, una hora de agitación a una velocidad de 500 rpm y presión atmosférica.

Como se muestra en la figura 4, las extracciones de níquel y cobalto se incrementan con el aumento de la concentración del ácido sulfúrico, obteniéndose las mayores extracciones de níquel y cobalto para 100 g/L, de 41,2 y 48,6 %, respectivamente.

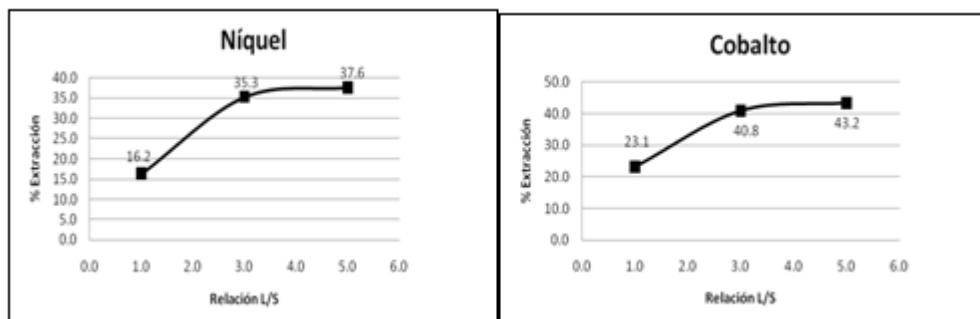


Fig. 4 Comportamiento de la extracción de níquel y cobalto a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

Influencia de la relación líquido/sólido en la extracción de níquel y cobalto

La lixiviación se realiza a 90 °C de temperatura, concentración del ácido de 40 g/L, una hora de agitación a 500 rpm y presión atmosférica.

En la figura 5, se observa que las extracciones de níquel y cobalto se incrementan al aumentar la relación líquido/sólido y los mejores resultados de extracción de Ni y Co obtenidos fueron de 37, 6 y 43, 2 % respectivamente, a una relación L/S igual a 5.

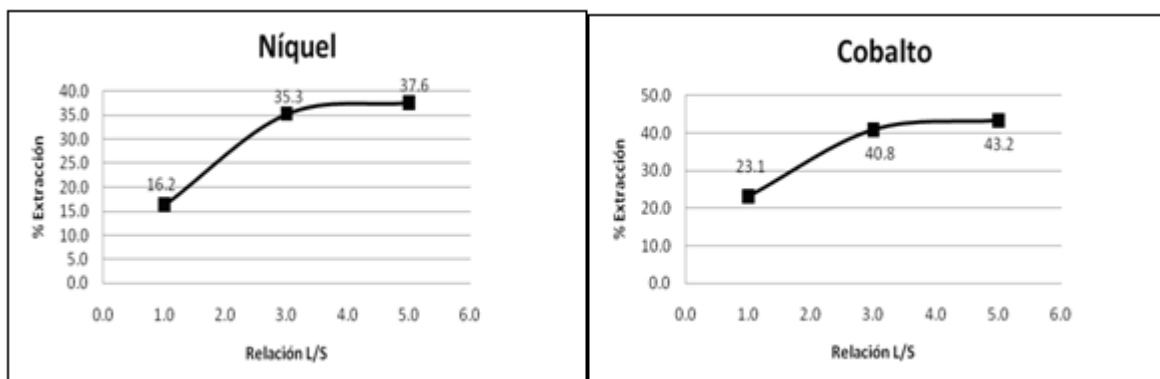


Fig. 5 Comportamiento de la extracción de níquel y cobalto a diferentes relaciones L/S.

Influencia de la velocidad de agitación en la extracción de níquel y cobalto

Al variar la velocidad de agitación del equipo, de 500 a 1100 rpm y manteniendo los demás factores invariables: temperatura de 90°C, relación L/S igual a 3, concentración del ácido de 40 g/L,

tiempo de lixiviación 1 h y presión atmosférica, podemos apreciar (figura 7) que con el incremento de la velocidad de agitación las extracciones de níquel y cobalto aumentan. Las mejores extracciones se logran a 1100rpm, de 37,7 y 48,2% para el Ni y Co, respectivamente.

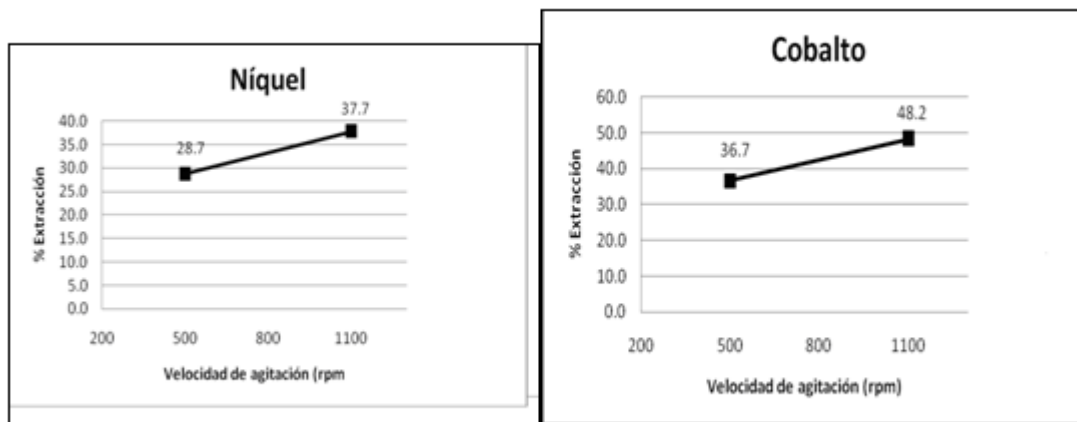


Fig. 6 Comportamiento de la extracción de níquel con diferentes velocidades de agitación.

Influencia del tiempo sobre las extracciones de níquel y cobalto

En la figura 7, se presenta el comportamiento de la extracción de Ni y Co con la variación del

tiempo en el proceso de lixiviación. Al cabo de los 30 min se logran las mayores extracciones de 40 % en el níquel y 50 % en el cobalto. A partir de los 90 min las extracciones tienen pocas variaciones.

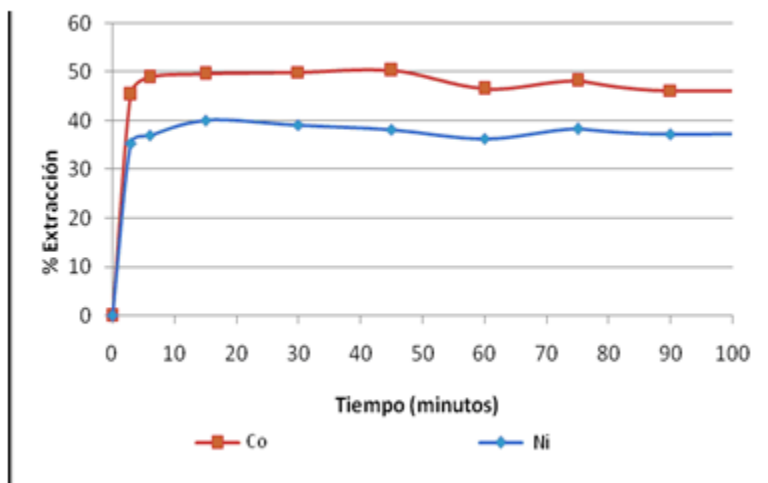


Fig. 7 Efecto de la variación del tiempo en el proceso de lixiviación.
Condiciones experimentales: temperatura y presión
atmosférica, velocidad de agitación 1100 rpm,
concentración del ácido sulfúrico 100 g/L, relación L/S=3.

Análisis estadístico

Diseño experimental DE1

En la figura 8, se muestran los resultados promedio de las extracciones, en las condiciones del experimento 2 (nivel superior de temperatura, 90 °C, y concentración 100 g/L) se alcanzan las máximas extracciones: 41,2% de Ni y 48,6% de Co.

Después del procesamiento estadístico se pueden mostrar los resultados del ajuste, un modelo de regresión lineal múltiple /4/ para describir la relación entre extracción de Ni en las colas y las dos variables independientes, concentración y temperatura. La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Ext Ni} = 22,4151 + 0,132778 * \text{Concentración} + 0,0724868 * \text{Temperatura} \dots (2)$$

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0.01, existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99 %. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 87,0588 % de la variabilidad de las extracción de Ni en las colas.

Para el cobalto los resultados se ajustan a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre extracción de Co y las dos variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Ext Co} = 30,0266 + 0,148056 * \text{Concentración} + 0,0478836 * \text{Temperatura} \dots (3)$$

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01, existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de

confianza del 99 %. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 88,3233 % de la variabilidad de las extracción del cobalto.

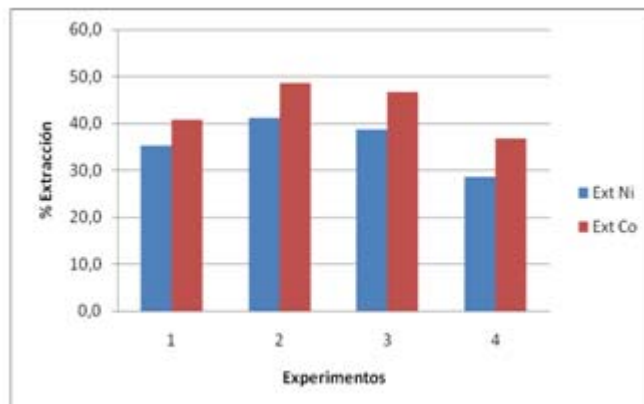


Fig. 8 Diagrama de barras para el porcentaje de extracción de níquel y cobalto en las colas variando la concentración del ácido y la temperatura.

Diseño experimental DE2

Variando la velocidad de agitación y la relación líquido- sólido, en las condiciones del experimento 1 (nivel superior de velocidad de agitación, 1100 rpm, y nivel inferior de la relación L/S, 1) se alcanzan las máximas extracciones: 38,3 % de Ni y 48,2 % de Co.

$$\text{Ext Ni} = 7,575 + 4,275 \cdot \text{Relación L/S} + 0,01925 \cdot \text{Velocidad Agitación} \dots \dots \dots (4)$$

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es mayor o igual a 0,10, no existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 90 % o superior. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 64,978 % de la variabilidad de la extracción de níquel en las colas.

$$\text{Ext Co} = 11,1167 + 4,0 \cdot \text{Relación L/S} + 0,0256667 \cdot \text{Velocidad Agitación} \dots \dots \dots (5)$$

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es mayor o igual a 0,10, no existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 90 % o superior.

En la figura 9, se muestran los resultados promedios obtenidos de las extracciones.

La salida del procesamiento estadístico muestra los resultados del ajuste obteniendo un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre extracción de Ni y las dos variables independientes, velocidad de agitación y relación L/S. La ecuación del modelo ajustado es:

Para el cobalto los resultados se ajustan a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre la extracción de Co y las dos variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es:

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 76,194 % de la variabilidad en la extracción de cobalto en las colas.

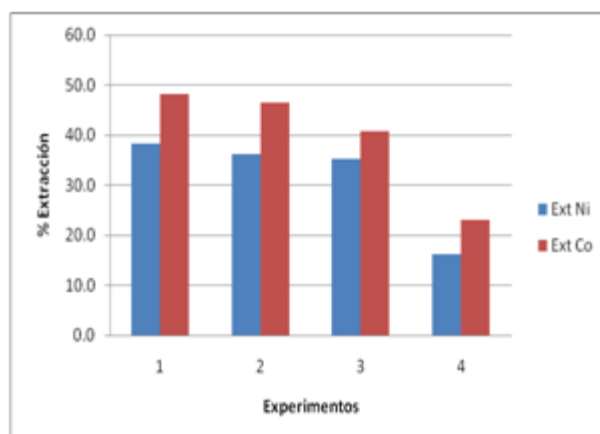


Fig. 9 Diagrama de barras para el porcentaje de extracción de níquel y cobalto en las colas variando la velocidad de agitación y la relación líquido-sólido.

Consumo de ácido sulfúrico

Con el objetivo de determinar el consumo de ácido sulfúrico en el proceso de lixiviación ácida de las colas, se ha definido una prueba estándar de lixiviación, la cual consiste en lixiviar 100 g de mineral durante 8 horas de forma que nos permita

conocer la máxima recuperación posible y el consumo aproximado de ácido.

En la tabla 4, se observan los datos necesarios para el cálculo y el consumo específico obtenido, el cual fue de un 145,4 kg de ácido sulfúrico por tonelada de cola procesada.

Tabla 4
Consumo específico de ácido sulfúrico por mineral y níquel y cobalto extraído

Mineral	Licor inicial	Licor final	Ácido suministrado	Consumo de H ₂ SO ₄ (g)	Cons Esp kg/t min	Extracción %		Cons. Esp. tH ₂ SO ₄ /t Ni+Co extraído
	C _{H2} SO ₄ (g/L)	C _{H2} SO ₄ (g/L)				Ni	Co	
Cola	100,0	49,0	0,285	14,5	145,4	41,6	45,9	67,9

Parámetros experimentales: Concentración del ácido: 100 g/L, temperatura y presión ambiente, relación L/S: 3, velocidad de agitación: 1100 rpm, tiempo: 8 h

Conclusiones

1. En la mineralogía de las colas la fase predominante es la Magnetita (Fe Fe₂O₄), Maghemita (Fe₂O₃) y forsterita-fayalita (Mg₂SiO₄-(Fe²⁺)₂SiO₄).

2. Con el incremento de los parámetros de estudio: temperatura, concentración, relación L/S y velocidad de agitación aumentan las extracciones de níquel y cobalto.
3. Las mayores extracciones de níquel (41,2 %) y cobalto (48,6 %) en las colas se obtienen con

una relación L/S=3, 90 °C de temperatura, concentración del ácido sulfúrico de 100 g/L, en 1 hora con velocidad de agitación de 500 rpm y presión atmosférica.

4. Las extracciones de cobalto son siempre superiores a las de níquel bajo las diferentes condiciones.
5. El consumo específico de ácido sulfúrico fue de 67,9 toneladas de ácido por toneladas de níquel + cobalto extraídas.

Bibliografía

1. BELTRÁN GUILARTE, Yayné; PENEDO MEDINA, M.; FALCÓN HERNÁNDEZ, J. "Análisis de la extracción y selectividad en la lixiviación de las lateritas fuera de balance con ácido piroleñoso y sus mezclas con ácido sulfúrico". *Revista Tecnología química*, 2010, Vol. XXX, No. 1, p. 90-96.
2. BRUGUERAS AMARAN, N.; MARESMÁ FERNÁNDEZ, E.; MARTÍNEZ GALLARDO, D. "La lixiviación en medio orgánico como una alternativa viable para el aprovechamiento racional de menas lateríticas fuera de balance cubanas". *Revista CIGET*, 2005, Pinar del Río, Vol. 7, No. 3, p. 21-26.
3. BUSTAMANTE SÁNCHEZ, M.; SAMALEA MARTÍNEZ, G.; JIMÉNEZ CHACÓN, J. "Estudio preliminar de la lixiviación de las colas de Nicaro con disoluciones ácidas de HCl y H₂SO₄". *Revista cubana de química*, 2007, Vol. XIX, No. 3, p. 3-9.
4. FERREIRO GUERRERO, Yosvany; SÁNCHEZ CRUZ, Alexeis; PALACIOS RODRÍGUEZ, Amaury y colaboradores. "Determinación de la ecuación de regresión que rige el proceso de extracción de cobalto a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal utilizando un ácido orgánico como agente lixivante". *Ciencias Holguín*, Vol. XIII, No. 3, julio-septiembre, 2007, pp. 1-10.
5. GARCÍA SÁNCHEZ, Luís L. "Investigaciones complementarias sobre el beneficio de las colas de Nicaro a escala de Laboratorio y de Planta Piloto". 1982.
6. GIRALT ORTEGA, Giselle; PENEDO MEDINA, Margarita; FALCÓN HERNÁNDEZ, José, y colaboradores. "Comportamiento de la extracción y selectividad de níquel y cobalto de colas amoniacales con ácido piroleñoso de bagazo de caña". *Revista Tecnología química*, 2010, Vol. XXX, No. 2, p. 58-66.
7. PALACIOS RODRÍGUEZ, Amaury. "Recuperación de cobalto por medio de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos". Tesis en opción al grado de científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Instituto Superior Minero Metalúrgico, Holguín, Cuba . 2001
8. PONCE SEOANE, Nyls. "Mineralogía y composición sustancial del yacimiento artificial "Colas de Nicaro". *La Minería en Cuba*, 1979. Vol. 5, No. 3, p. 30-36.