

Lixiviación del magnesio en solución carbonato amoniacal

Magnesium leaching in ammoniacal carbonate solution

MSc. Armando Rojas-Vargas^I, Ing. María Elena Trujillo-Nieves^{II},
Ing. Yaidisury Salazar-Infante^{III}, Ing. Lisset Chapman-González^{IV}

^IEmpresa de Servicios Técnicos de Computación, Comunicaciones y Electrónica del Níquel (SERCONI); ^{II}Centro de Investigaciones para la industria Minero Metalúrgica (CIPIMM); ^{III}Empresa de Servicios NICAROTEC; ^{IV}Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ)

arojas@eros.moa.minem.cu

Resumen

Se estudió experimentalmente la lixiviación del magnesio en solución carbonato amoniacal, del mineral laterítico procesado en los hornos de reducción de la planta productora de níquel en Nicaro, Cuba, con el propósito de determinar el efecto de la concentración de amoníaco, relación amoníaco - dióxido de carbono, la temperatura y el contenido de magnesio libre, sobre la cinética de reacción y la concentración de sobresaturación del licor. El mineral se tomó a la descarga de los enfriadores rotatorios en atmósfera inerte; y el licor se preparó con agua destilada, disolución de NH_4OH y Licor Fresco carbonato-amoniacal. Se obtuvo que al incrementar la concentración de amoníaco de 60 a 80 g/L y disminuir la relación NH_3/CO_2 de 2,0 a 1,5 en el licor de lixiviación, a la temperatura de 42 °C, la concentración de sobresaturación del magnesio decreció debido a que la resultante de velocidad de lixiviación de orden cero aumentó propiciando la nucleación, y a su vez, incrementó la velocidad de precipitación de primer orden; mientras que al aumentar la temperatura de 42 a 54°C, a 60 g/L de NH_3 y relación NH_3/CO_2 igual a 1,8, se produjo un efecto adverso al proceso, incrementó la velocidad de lixiviación, disminuyó la velocidad de precipitación y aumentó la concentración de sobresaturación de 409 a 600 mg/L. A menor contenido de magnesio libre en el mineral reducido, menor la concentración de magnesio disuelto en el licor de lixiviación.

Palabras clave: lixiviación carbonato amoniacal, lateritas, incrustaciones, magnesio.

Abstract

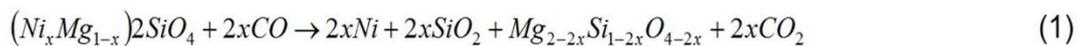
The magnesium leaching was studied experimentally in ammoniacal carbonate solution, of the lateritic ore processed in the reduction furnaces of the nickel-producing plant in Nicaro, Cuba, in order to determine the effect of ammonia concentration, ammonia - carbon dioxide ratio, temperature and the free magnesium content, over reaction kinetics and liquor supersaturation concentration. The ore was taken in the discharge of the rotary coolers in an inert atmosphere; and the liquor was prepared with distilled water, NH_4OH solution and ammoniacal-carbonate Fresh Liquor. It was obtained that by increasing the concentration of ammonia from 60 to 80 g/L and decreasing the NH_3/CO_2 ratio from 2,0 to 1,5 in the leaching liquor, at the temperature of 42 °C, the magnesium supersaturation concentration decreased because of the zero-order leaching

resulting rate increased, leading nucleation, and in turn the first-order precipitation rate increased; while increasing the temperature from 42 to 54 °C, to 60 g/L of NH₃ and NH₃/CO₂ ratio equal to 1,8, there was an adverse effect to the process, the leaching rate increased, the precipitation rate decreased and augmented supersaturation concentration from 409 to 600 mg/L. The lower the free magnesium content in the reduced mineral, the lower the magnesium dissolved concentration in the leaching liquor.

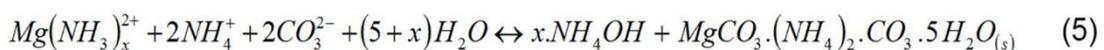
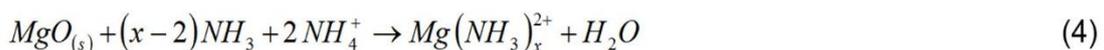
Keywords: ammonia/ammonium carbonate leaching; laterite; magnesium.

Introducción

La deposición de incrustaciones de magnesio es una debilidad de la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal, para la recuperación del níquel y cobalto de minerales lateríticos. El magnesio alimentado al proceso proviene fundamentalmente de la serpentina, durante la reducción en los hornos incrementa el contenido de olivino y piroxeno, respectivamente (1), (2) y se obtiene el óxido de magnesio y la sílice (3) [1,2].



La lixiviación comienza en el tanque de contacto del mineral reducido y el licor carbonato amoniacal (4), (5) [3].



El magnesio sobresatura el licor y posteriormente precipita, trayendo consigo afectaciones al proceso tales como: se incrusta en equipos y accesorios causando obstrucciones; disminuye el diámetro efectivo de tuberías, la capacidad de bombeo y la eficiencia de enfriamiento del licor; incrementa los costos de mantenimiento por las labores de limpieza y el vertimiento de escombros al entorno, entre otras.

Las incrustaciones son depósitos adherentes y duros que se forman en soluciones acuosas sobresaturadas, por procesos de deposición de compuestos

inorgánicos, debido a la alteración del estado de equilibrio termodinámico y químico, como se explica a continuación:

A partir de monómeros (átomos o moléculas) inestables, se forman pequeños cristales provocados por fluctuaciones locales en el equilibrio de la concentración de iones en las soluciones sobresaturadas, a continuación, los cristales crecen por adsorción de iones sobre las imperfecciones de su superficie, a este proceso se le denomina nucleación homogénea. Durante la nucleación, es necesario remontar una barrera de energía a un tamaño crítico del cristal, cuando el trabajo de formación del conglomerado alcanza un máximo [4-5].

El crecimiento de cristales también tiende a iniciarse sobre una superficie preexistente de límite de fluidos, proceso denominado nucleación heterogénea. Los sitios en que se produce la nucleación heterogénea incluyen los defectos en las superficies, como las asperezas de los tubos y por la presencia de partículas sólidas. Un alto grado de turbulencia también puede favorecer el depósito de sedimentos.

Un caso especial de nucleación heterogénea es la formación de núcleos sobre centros activos donde la barrera de nucleación es baja, así la formación de núcleos es más probable. Por lo general, el origen de los centros activos donde se inicia el proceso de transición de fase es difícil de detectar, en algunos casos, los centros activos se agregan artificialmente al sistema [5].

El carbonato de magnesio posee disímiles aplicaciones en la industria del caucho, la farmacéutica, de cosméticos y perfumería, manufactura de papel; en la fabricación de pinturas, resinas, tintas, entre otras. Los factores que influyen en la lixiviación son fundamentalmente: concentración de amoníaco, dióxido de carbono, pH del licor, tiempo de retención, temperatura, relación líquido – sólido y características del mineral reducido [6-8].

Este trabajo tuvo como objetivo, determinar la influencia de los factores concentración de amoníaco, dióxido de carbono, temperatura y magnesio libre en el mineral reducido, sobre la cinética de reacción y la concentración de sobresaturación del magnesio en el licor carbonato amoniacal.

Materiales y métodos

Los experimentos se realizaron con mineral procesado en la planta productora de níquel en Nicaro (1942-2012), Cuba, procedente de dos frentes de minería, Pinares de Mayarí y Mina Martí. La caracterización del mineral alimentado a los hornos de reducción se realizó de una muestra compósito de 8 h, obtenida de un muestreador de flujo continuo y dividida por los métodos cortador de chutes, cono y cuarteo. En el caso del mineral reducido, la muestra se tomó spot en matraces kitasato, metálicos, con capacidad de 500 g en atmósfera inerte de argón, a la descarga de los enfriadores de mineral del proceso industrial.

El mineral de alimentación, frente Pinares de Mayarí, tuvo una concentración de níquel (Ni) de 1,2%, cobalto (Co) 0,102%, hierro (Fe) 43,1 %, sílice expresado como óxido de silicio (SiO₂) 10,6 % y magnesio expresado como óxido (MgO) 5,5 %. Por su parte, del frente Mina Martí, tuvo Ni 1,17%, Co 0,106%, Fe 45,1 %, SiO₂ 8,0%, MgO 4,5 %. Se caracterizó el mineral reducido de cada kitazato y se expresó según el valor promedio (\bar{X}) +/- desviación estándar (σ) de los componentes (tabla 1).

Tabla 1
Caracterización del mineral reducido

Frente minería	ITEMS	Concentración (%)						
		Ni	Co	Fe	Fe ²⁺	Fe ⁰	Ni ⁰	MgO
Pinares Mayarí	\bar{X}	1,23	0,096	46,7	26,1	3,47	0,94	0,69
	$\sigma_{(x)}$	0,01	0,001	0,34	2,0	0,22	0,12	0,07
Mina Martí	\bar{X}	1,17	0,097	47,2	26,7	2,76	0,96	0,84
	$\sigma_{(x)}$	0,05	0,006	1,27	3,10	0,22	0,06	0,32

El licor de lixiviación se preparó por balance de masa de amoníaco, a partir de hidróxido de amonio (NH₄OH) al 24 % en peso, agua destilada y Licor Fresco carbonato - amoniacal con 120 g/L de amoníaco y relación NH₃/CO₂=1,7.

La muestra de mineral reducido se extrajo del matraz hacia un sinfín rotatorio con alimentación de gas argón, para evitar la re oxidación de las muestras y se pesó sobre el licor.

La lixiviación del magnesio, sistema líquido-sólido, se realizó en un reactor cilíndrico de 2,5 L, los factores de formas se muestran en la tabla 2.

donde

D: diámetro del reactor; d: diámetro del impelente (45 mm);

H: altura útil del reactor;

l: ancho de los baffles; w: ancho del impelente;

A: separación del impelente del fondo;

Nh: número de hojas del impelente;

Nb: número de baffles.

Tabla 2
Factores de forma del reactor de lixiviación

D/d	H/d	l/D	w/d	A/d	Nh	Nb
3,0	2,1	0,10	0,33	1	4	4

El análisis químico del mineral reducido y de los componentes metálicos lixiviados, se realizó por espectrofotometría de absorción atómica; y el resto de los elementos, por métodos volumétricos y gravimétricos. En el caso del magnesio libre o amorfo, se determinó por lixiviación con sulfato de cobre, según procedimiento (UPN-PG-V MRL-02) del Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ) en Nicaro.

El magnesio lixiviado en el laboratorio, se determinó pipeteando del reactor 4 mL de alícuota cada 3 min en los primeros 21 min y posteriormente, más espaciado hasta completar el tiempo de retención de 65 min, cada vez se colocó en la punta de la pipeta un filtro. En el proceso industrial, se pipeteó la alícuota en el sitio del muestreo, seguidamente de tomar la muestra en un frasco de 250 mL.

La variable independiente fue la concentración de magnesio, expresado como MgO según la práctica industrial; y las independientes fueron: concentración de amoníaco, relación NH₃/CO₂, temperatura y magnesio libre. Se mantuvo fija la relación líquido - sólido 5:1 y el volumen de licor de 1,25 L.

La sobresaturación absoluta se calculó por la ecuación (5)

$$\alpha = C - C_{sat} \quad (5)$$

donde

C: es la concentración de la sustancia en el instante dado (mg/L) y

C_{sat}: la concentración de la solución saturada (mg/L) a una temperatura específica.

El análisis cinético se realizó aplicando el método integral de análisis de datos. Los parámetros se ajustaron aplicando el StatGraphic 5.1 y el Microsoft Excel, la mejor calidad de ajuste se decidió por el mayor coeficiente de determinación (R²). Los modelos más representativos de los datos, en dos etapas, resultaron: para la etapa de lixiviación, la ecuación cinética de orden cero (6) cuya función integrada es una recta (7); y para la precipitación, la ecuación cinética de primer orden (8), cuya función integrada es exponencial (9) [9-11].

$$\frac{d[MgO]}{dt} = k_0 \quad (6)$$

$$[MgO]_{t=ti} = [MgO]_{t=to} + k_0 t \quad (7)$$

$$\frac{d[MgO]}{dt} = k_1 [MgO] \quad (8)$$

$$[MgO]_{t=ti} = [MgO]_{t=to} \cdot \exp(k_1 \cdot t) \quad (9)$$

donde

k₀ es la constante de velocidad de reacción de orden cero (g/L·min⁻¹) y

k₁ de primer orden (min⁻¹).

Resultados y discusión

Se realizó la lixiviación del magnesio del mineral reducido de Pinares de Mayarí, se calculó la sobresaturación absoluta a tres niveles de concentración de amoníaco (60, 70 y 80 g/L), manteniendo fija la relación NH₃/CO₂ igual a 1,8 y la temperatura de 42 °C (figura 1 a).

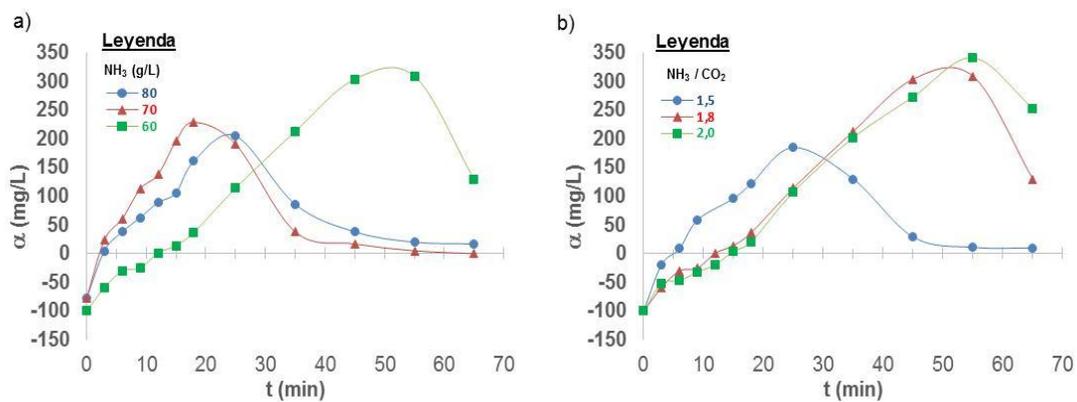


Fig. 1. Sobresaturación absoluta del magnesio, lixiviación del mineral reducido frente de minería Pinares de Mayarí a 42 °C. a) Variación del NH_3 a relación $\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 1,8$; b) Variación de la relación NH_3/CO_2 a 60 g/L de NH_3

Se obtuvo que un incremento de la concentración de amoníaco en el licor de lixiviación, disminuye la sobresaturación (C_{ssat}) del magnesio. Al aumentar el NH_3 de 60 a 70 g/L, incrementó la resultante de velocidad de lixiviación del magnesio por la reacción de orden cero (k_0) favoreciendo la nucleación y disminuyó C_{ssat} ; pero a 80 g/L, hay un cambio en el comportamiento cinético del proceso al disminuir la solubilidad y por efecto combinado de la nucleación, disminuyó la constante cinética k_0 y C_{ssat} , lo que se puede observar en la tabla 3.

Tabla 3
Efecto del amoníaco sobre la concentración de sobresaturación del magnesio y las constantes cinéticas a 42°C y $\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 1,8$, mineral reducido de Pinares de Mayarí

NH_3 (g/L)	C_{ssat} (mg/L)	k_0 (g/L·min ⁻¹)	R^2	k_1 (min ⁻¹)	R^2
60	409	8,77	98,8	0,087	100
70	315	13,86	99,3	0,121	96,4
80	293	9,20	98,5	0,078	99,6

La precipitación del magnesio se puede representar con calidad de ajuste superior a 96,4 %, por una reacción de primer orden, cuya resultante de velocidad (k_1) aumentó al incrementar el NH_3 de 60 a 70 g/L; pero a 80 g/L disminuye la solubilidad y k_1 decreció, al depender, además, de la concentración de magnesio inicial de la etapa.

La carbonatación del licor amoniacal disminuyó la concentración de sobresaturación (figura 1 b). Cuando la relación NH_3/CO_2 disminuye desde 2,0 a 1,5, la resultante de velocidad de lixiviación (k_0) aumenta, se favorece la nucleación y disminuye la sobresaturación, también incrementa la velocidad de precipitación (k_1) con relación inversamente proporcional a C_{ssat} . En ausencia de dióxido de carbono el magnesio no se lixivia, resultados que se presentan en la tabla 4.

Por su parte, al aumentar la temperatura de lixiviación de 42 a 54 °C, incrementó la resultante de velocidad de lixiviación del magnesio k_0 de 8,77 a 13,56 $\text{g/L}\cdot\text{min}^{-1}$ y disminuyó k_1 de precipitación de 0,087 a 0,044 min^{-1} , aumentando la concentración de sobresaturación de 409 a 600 g/L . Luego, al elevar la temperatura la solubilidad aumenta y el fenómeno de disolución a temperatura constante es endotérmico (figura 2 a y tabla 5).

Tabla 4

Efecto de la relación NH_3/CO_2 sobre la concentración de sobresaturación del magnesio y las constantes cinéticas a 42°C y 60 g/L de NH_3 , mineral reducido de Pinares de Mayarí

NH_3/CO_2	C_{ssat} (mg/L)	k_0 ($\text{g/L}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2
2,0	446	8,18	98,8	0,030	100
1,8	409	8,77	98,8	0,087	100
1,5	290	9,08	97,2	0,123	98,7

Para favorecer las extracciones de níquel y cobalto, se ha recomendado operar el proceso de lixiviación a elevada concentración de amoníaco entre 85 y 90 g/L , relación NH_3/CO_2 entre 1,5 y 1,7 y temperatura de 40 a 45 °C; luego, estas condiciones de operación también son propicias para disminuir la concentración del magnesio en el licor y la deposición de incrustaciones [3,12].

Tabla 5

Efecto de la temperatura sobre la concentración de sobresaturación del magnesio y las constantes cinéticas a 60 g/L de NH_3 , relación NH_3/CO_2 igual a 1,8, mineral reducido de Pinares de Mayarí

T (°C)	C_{ssat} (mg/L)	k_0 ($\text{g/L}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2
42	409	8,77	98,8	0,087	100
48	456	9,00	98,6	0,057	100
54	600	13,56	98,6	0,044	100

Se realizó la lixiviación del magnesio a 42 °C, 60 g/L de NH₃ y baja concentración de dióxido de carbono para una relación NH₃/CO₂ igual a 2,3, con mineral reducido del frente de minería Mina Martí (tabla 1). Se obtuvo que a menor contenido de magnesio libre, menor la concentración de sobresaturación; a valores tan bajos como 0,66 %, se obtuvo una concentración de equilibrio de 146 mg/L y a 0,48 %, de 43 mg/L (figura 2 b). Luego, se deben considerar las características físico – químicas del mineral reducido y la concentración de MgO, para posteriores análisis de cinética de reacción y solubilidad. Se ha investigado que la concentración de magnesio libre en el mineral reducido, depende del tiempo de retención del mineral en el horno, la temperatura de reducción y la interacción entre ésta y el por ciento de petróleo aditivo [13].

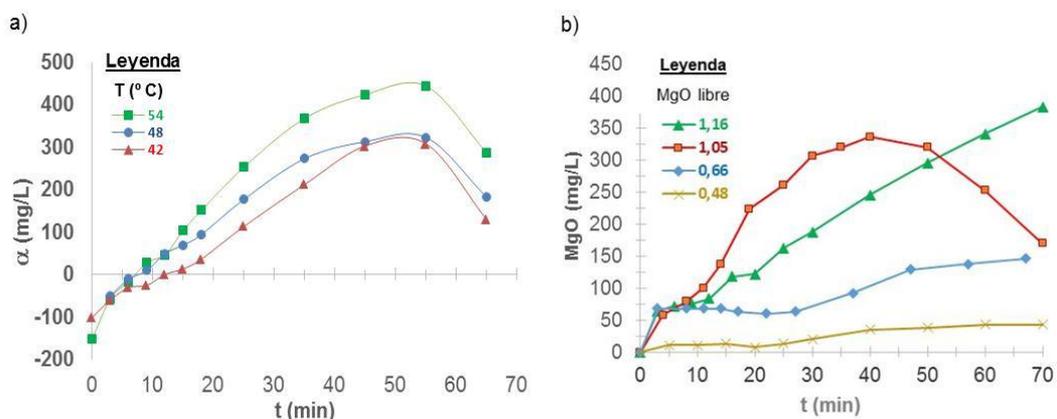


Fig. 2. Lixiviación del magnesio a) Sobresaturación absoluta a 60 g/L de NH₃, NH₃/CO₂ = 1,8 y mineral de Pinares de Mayarí b) Concentración a 42 °C, NH₃ de 60 g/L, NH₃/CO₂=2,3, mineral de Mina Martí

Se tomó una muestra de incrustaciones removida de las tuberías del proceso tecnológico en Nicaro, la cual tuvo una composición de 20,2 % de magnesio (expresado como MgO según la práctica industrial), 4,1 % de hierro (Fe) y 0,64 % de níquel (Ni). Se alimentó al reactor de lixiviación (tabla 2) por fracciones granulométricas a una dosis de 8 kg/t de mineral reducido. La fracción +0,15 mm (+100 mesh) resultó efectiva para disminuir la concentración de sobresaturación del magnesio, al propiciar la formación de centros de cristalización.

Se realizó un perfil de magnesio en el proceso tecnológico en Nicaro, en los equipos: tanque de contacto (TQ) del mineral reducido con el licor, reactores (R) y sedimentadores (S) de primera a tercera etapa de lixiviación (figura 3).

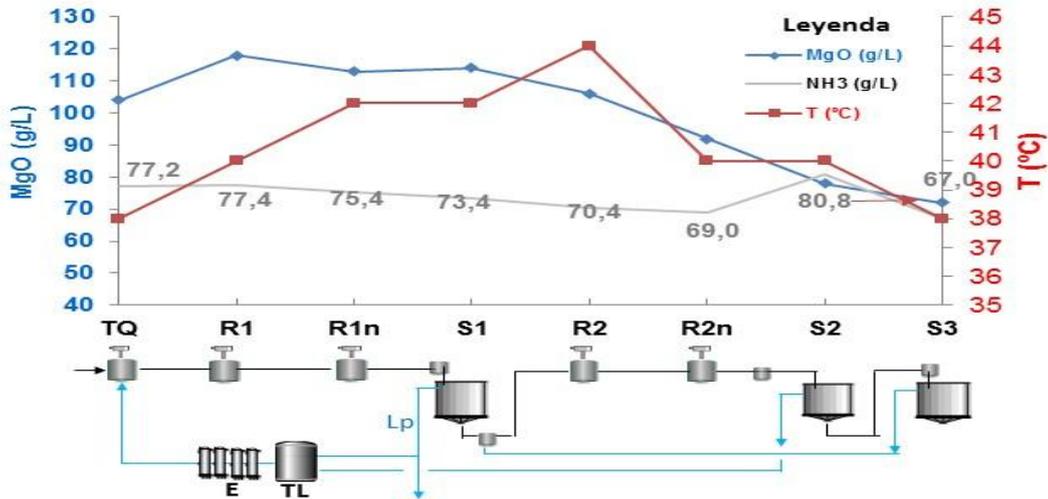


Fig. 3. Perfil de magnesio en la fábrica de níquel en Nicaro, en los equipos: tanque de contacto (TQ), reactores (R) y sedimentadores (S) en las etapas de lixiviación 1, 2 y 3, mineral de Mina Martí

El perfil de amoníaco fue favorable para la recuperación de níquel y cobalto, alcanzando en el licor producto (Lp) 73,4 g/L, la temperatura se mantuvo entre 38 °C y 44 °C. La concentración de magnesio incrementó desde el tanque de contacto (TQ) hasta el primer reactor de lixiviación (R1) y luego comenzó a disminuir desde 118 mg/L hasta 72 mg/L.

Conclusiones

1. **Al incrementar la concentración de amoníaco y la carbonatación del licor, aumenta la resultante de velocidad de lixiviación del magnesio, se propicia la nucleación y posterior precipitación, disminuyendo la concentración de sobresaturación.**

- 2. El incremento de la temperatura de lixiviación propicia la lixiviación del magnesio, disminuye la velocidad de precipitación y aumenta la concentración de sobresaturación.**
- 3. A menor contenido de magnesio libre en el mineral reducido, menor la concentración de magnesio disuelto del licor de lixiviación.**

Nomenclatura

A: Separación del impelente del fondo

C: Concentración de la sustancia en el instante dado (mg/L)

C_{ssat} : Concentración de sobresaturación a la temperatura dada (mg/L)

d: Diámetro del impelente

D: Diámetro del reactor

E: Banco de enfriadores de licor, figura 3

H: Altura útil del reactor

I: Ancho de los baffles

k_0 : Constante de velocidad de reacción de orden cero ($\text{g/L}\cdot\text{min}^{-1}$)

k_1 : Constante de velocidad de reacción de primer cero (min^{-1})

Nh: Número de hojas del impelente

Nb: número de baffles

R: Reactores de lixiviación

S: Sedimentadores de lixiviación

TL: Tanque de licor

TQ: Tanque de contacto

w: Ancho del impelente

α (Alfa): Sobresaturación absoluta (g/L)

σ (sigma): Desviación estándar

Referencias bibliográficas

1. HAIYANG NIU; ARTEM R. OGANOV; XING-QIU CHEN; DIANZHONG. "Prediction of novel stable compounds in the Mg-Si-O system under exoplanet pressures". *Scientific Reports* [en línea]. 2015, 5, 1-24 [Consultado 15 enero 2019]. DOI: 10.1038/srep18347.
2. ELLIOTT, R., PICKLES, C.A.; FORSTER, J. "Thermodynamics of the Reduction Roasting of Nickeliferous Laterite Ores". *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* [en línea]. 2016, 4, 320-346. [Consultado 15 enero 2019]. ISSN: 2327-4085. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2016.46028>
3. CHANG, A.R. "¿Cómo extraer más cobalto sin afectar el níquel en la lixiviación carbonato amoniacal de menas lateríticas reducidas?" *Revista Minería y Geología* [en línea]. 2000, 17(3-4). 1-7. [Consultado 15 enero 2019]. ISSN 1993-8012.
4. PANCORBO, J. F. "Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en la edificación", 1ª Ed., Barcelona: Editor Marcombo, 2010, 594 p. ISBN 978-6077686507.
5. ZDENĚK KOŽÍŠEK. "Crystallization in small droplets: Competition between homogeneous and heterogeneous nucleation". *Journal of Crystal Growth* [en línea]. 2019, 522, 53-60. [Consultado 20 octubre 2019]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.06.007>
6. ROJAS-VARGAS, A.; GARLOBO, C.L.; SALAZAR, I.Y.; TRUJILLO, N.M.E. "Factores que inciden en la lixiviación del magnesio en soluciones carbonato-amoniacaes" (I). *Tecnología Química* [en línea]. 2006, 26(2). 70-75. [Consultado 15 enero 2019]. e-ISSN: 2224-6185.
7. SIRISHA, D.; MUKKANTI, K.; GANDHI, N. Adsorptive Removal of SO₂ by Magnesium Carbonate (MgCO₃). *IJGHC* [en línea]. 2013, junio – agosto, 2(3). 576-580. [Consultado 15 enero 2019]. E-ISSN: 2278-3229.
8. ZHIPING ZHANG, YAJUN ZHENG, YUWEN NI, ZHONGMIN LIU, JIPING CHEN, XINMIAO LIANG. "Temperature and pH Dependent Morphology and FT-IR Analysis of Magnesium Carbonate Hydrates". *J. Phys. Chem. B.* [en

- línea]. 2006, 110. 12969-12973. [Consultado 15 enero 2019]. ISSN 1520-6106. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp061261j>
9. GUERASIMOV, Y.A.; DREVING, V. ERIOMIN, E. Curso de química – física. Editorial MIR, Moscú, 1971. CDU 541.1(075.8)=60
10. HING, R. C.; MATOS, R. T. Aspectos fundamentales de la Química Física. T II. Editorial Pueblo y Educación. Ciudad de la Habana, 1988. SNLC:RA01.43231.1
11. LEVENSPIEL, O. Ingeniería de las reacciones químicas. Editorial Reverté, S.A., Barcelona, España, 1986. ISBN 64291-7325-0.
12. CHANG, A.R.; ROJAS-VARGAS, A. La lixiviación del proceso CARON: síntesis del conocimiento para su perfeccionamiento industrial. PARTE I. *Tecnología Química* [en línea]. 2009, 29(1). 98-107. [Consultado 15 enero 2019]. e-ISSN: 2224-6185. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/2224-6185.2009.1.%25x>
13. ROJAS-VARGAS, A.; TAVÍO-GONZÁLEZ, G.; CHAPMAN G. L. Formación del magnesio libre en la reducción de lateritas e interacción con el extractable de níquel. *Tecnología Química* [en línea]. 2008, 28(1). 47-53. [Consultado 15 enero 2019]. e-ISSN: 2224-6185. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/2224-6185.2008.1.%25x>