

## **Extracción potencial de níquel y cobalto con mineral laterítico de mina “Pinares de Mayarí” en la tecnología Caron. Parte II**

Potential extraction of nickel and cobalt with lateritic mineral from the “Pinares de Mayarí” mine in the Caron technology. Part II

Armando Rojas-Vargas<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0002-8927-2023>

Crispin Sánchez-Guillen<sup>2</sup><https://orcid.org/0000-0002-0869-6909>

María Elena Magaña-Haynes<sup>2</sup><https://orcid.org/0000-0003-2023-8879>

Carlos Hernández-Pedraza<sup>3</sup><https://orcid.org/0000-0003-2572-0891>

<sup>1</sup>Empresa de Servicios Técnicos de Computación, Comunicaciones y Electrónica del Níquel (SERCONI), Cuba

<sup>2</sup>Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ), Moa, Holguín, Cuba

<sup>3</sup>Facultad de ingeniería Química y Agronomía, Universidad de Oriente (UO), Cuba

\*Autor para la correspondencia: [arojas@eros.moa.minem.cu](mailto:arojas@eros.moa.minem.cu)

### **RESUMEN**

Se determinó experimentalmente la extracción potencial de níquel y cobalto de una muestra de mineral laterítico a escala de planta piloto. La reducción se realizó en un horno de hogares múltiples, a una temperatura de 750°C en el hogar H-15 y se dosificó un 3% de petróleo aditivo. Por su parte, para la lixiviación se preparó una suspensión al 6,6% en peso de sólidos, con 90 g/L de amoníaco disuelto y relación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  1,8, el flujo de aire fue diferenciado en

dependencia del potencial redox inicial de la pulpa. El mineral reducido se caracterizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica y tuvo un contenido promedio de níquel de 1,26 %, cobalto 0,132 % y hierro 51,8 %. Se obtuvieron extractables de níquel entre 89 % y 92 % para potencial redox  $E_h \leq -500$  mV. El inverso del hierro (II) tuvo una relación estadísticamente significativa con el potencial redox y el extractable; estas interacciones resultaron válidas con mineral procesado en la industria de los frentes de minería “Mina Martí” y “Pinares de Mayarí”. Se analizaron perfiles de extractable y  $E_h$  en el horno industrial, lo cual pudiera ser de interés para las investigaciones y la corrección de la operación; por último, se emitieron recomendaciones para medir el potencial redox con fiabilidad.

**Palabras clave:** lateritas; lixiviación; níquel; potencial redox; reducción.

## **ABSTRACT**

The potential extraction of nickel and cobalt from a lateritic mineral sample was experimentally determined at a pilot plant scale. The reduction was carried out in a multi-hearth furnace, at a temperature of 750°C in the hearth H-15 and 3% additive oil was dosed. For its part, for leaching a suspension at 6,6% by weight of solids was prepared, with 90 g/L of dissolved ammonia and a  $NH_3/CO_2$  ratio of 1,8. The reduced mineral was characterized by Atomic Absorption Spectrophotometry and had an average content of nickel of 1,26%, cobalt 0,132% and iron 51,8%. Nickel extractable between 89-92% was obtained for redox potential  $E_h \leq -500$  mV. The inverse of ferrous iron in the reduce mineral had a statistically significant relationship with the redox potential and the extractable; these interactions were valid with the ore processed in the industry of “Mina Martí” and “Pinares de Mayarí” mining fronts. Extractable and  $E_h$  profiles were analyzed in the industrial furnace, which could be of interest for the investigations and the correction of the operation; finally, recommendations were issued to measure the potential reliably.

**Keywords:** laterites, leaching; nickel; redox potential; reduction.

Recibido: 10/04/2022

Aceptado: 18/07/2022

## Introducción

En la tecnología de lixiviación carbonato - amoniacal para la extracción del níquel y cobalto de minerales lateríticos, se han realizado estudios que proponen la aplicación de la variable potencial redox (Eh), para el control de las operaciones de reducción y lixiviación.<sup>(1, 2, 3, 4,5)</sup>

La extracción potencial de níquel y cobalto (Ex), o extractable, se utiliza como indicador de la calidad del proceso de reducción. Se determina experimentalmente por la prueba QT (por sus siglas, Tanque de Contacto) y expresa la extracción máxima de los metales que es posible obtener en el proceso de lixiviación.<sup>(1,3)</sup>

En pruebas de reducción realizadas a escala de banco industrial, con mineral laterítico cubano de los frentes de minería "Pinares de Mayarí" y "Mina Martí", respectivamente, se obtuvo una interacción entre el potencial redox (Eh), la concentración de hierro (II) en el mineral reducido y el extractable, lo que sugirió utilizar esta variable para estimar la calidad del mineral que se entrega al proceso de lixiviación, asumiéndolo como un ensayo físico.<sup>(1,2,3)</sup>

Por su parte, en pruebas de lixiviación a escala de laboratorio e industrial, se ha determinado que controlar la aireación por medición de Eh, beneficia la eficiencia de recuperación de los metales, al disminuir las pérdidas por segregación en la superficie de los oxihidróxidos de hierro que se forman durante la lixiviación. Específicamente, en la prueba QT, se ha recomendado aplicar un flujo de aire según el potencial redox medido en condiciones anaerobias.<sup>(3,4,5)</sup>

Investigaciones reportan la aplicación de la prueba QT para el análisis de los parámetros de operación de los hornos de reducción e incrementar la extracción

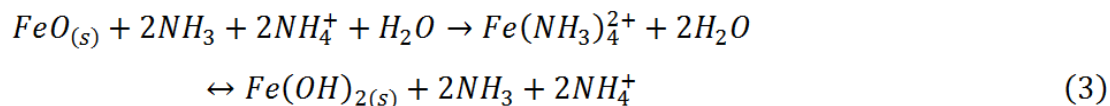
potencial de los metales; otros autores utilizan el grado de reducción, el cual se obtiene por determinación analítica del Ni, Co y Fe metálicos, por lixiviación con  $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$  o con  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ ; los resultados se contrastan con los cambios en las fases minerales, la morfología y la composición química utilizando técnicas como ICP-OES, XRD, SEM/EDS;<sup>(8,9,10,11,12,13)</sup> pero la variable potencial redox ha sido poco aplicada en las investigaciones.

El potencial redox es una medida de la propiedad que tienen las especies químicas, de adquirir o perder electrones a través de la ionización. Sigue la ecuación de Nerst, en la cual R es la constante universal de los gases; n, el número de electrones; F, la constante de Faraday; a, la actividad de las especies y  $E^\circ$ , es el potencial estándar de electrodo, definido como el potencial a una temperatura (T) absoluta de 298 K y actividad unitaria de todas las especies. La fuerza iónica, el pH y la temperatura pueden afectar el Eh. Considerando el equilibrio para compuestos complejos metal ( $\text{M}^{n+}$ ) ligando (L) amina, se plantean, en las ecuaciones. (1), (2).<sup>(14,15)</sup>



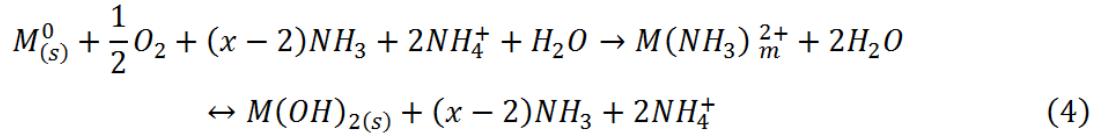
$$Eh = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[ \frac{a_L^m}{a_{\text{ML}_m^{n+}}} \right] \quad (2)$$

Al mezclarse el mineral laterítico reducido con el licor carbonato-amoniacoal inicia la lixiviación del óxido de hierro (II), formando amino complejos, ecuación. (3).



Pero bajo aireación, el hierro metálico (y el sulfuro que se forma en los hornos por combinación con el azufre del petróleo), se lixivia y precipita por reacciones

competitivas de oxihidrólisis, de orden cero y primer orden, resultando un residuo del proceso, las colas negras, ecuación (4).<sup>(6)</sup>



donde:

m para Fe es 2, 3 y 4.

Luego, para licor fresco carbonato amoniacal (sin metales disueltos) se plantea dependencia del potencial redox de la concentración de amino complejos de hierro (II). Para el proceso anaerobio, el potencial alcanza valores de -550mV y bajo aireación, aerobio, se reportan un incremento hasta -50mV,ecs. (5) y (6).<sup>(4,6,7)</sup>



$$Eh = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[ \frac{a_{NH_3}^m}{a_{Fe(NH_3)_m^{2+}}} \right] \quad (6)$$

El propósito de este trabajo fue determinar experimentalmente el extractable de níquel y cobalto con mineral del frente de minería Pinares de Mayarí; determinar las interacciones entre las características del mineral reducido, los extractables y el potencial redox a escala de planta piloto e industrial; y comprobar las interacciones obtenidas con el mineral procesado en el horno selas a escala de banco.

## Métodos y materiales

La interacción entre las características del mineral reducido, los extractables y el potencial redox, se determinó utilizando mineral reducido en los hornos de la

planta piloto y la industria, en Nicaro; además, se compararon los resultados con mineral procesado en el horno selas.<sup>(3)</sup>

El horno de reducción de la planta piloto tiene la misma geometría que los hornos de la industria. Tienen 17 hogares, denotados (H-0) alimentación y (H-16) descarga, el eje central rota a 1,33 rpm. En la planta piloto se alimentan 8 t/h de mineral, representando un 30 % de la productividad de un horno industrial, disponen de una y diez cámaras de combustión respectivamente. El tiempo de retención es de aproximadamente 70 min. La composición de la atmósfera reductora  $\text{CO}_2/\text{CO}$  es de un 1,2 % molar máximo en H-10. La temperatura en el hogar H-15 fue de  $750^\circ\text{C}$  y se dosificó un 3% de petróleo aditivo, (figura 1a,b).



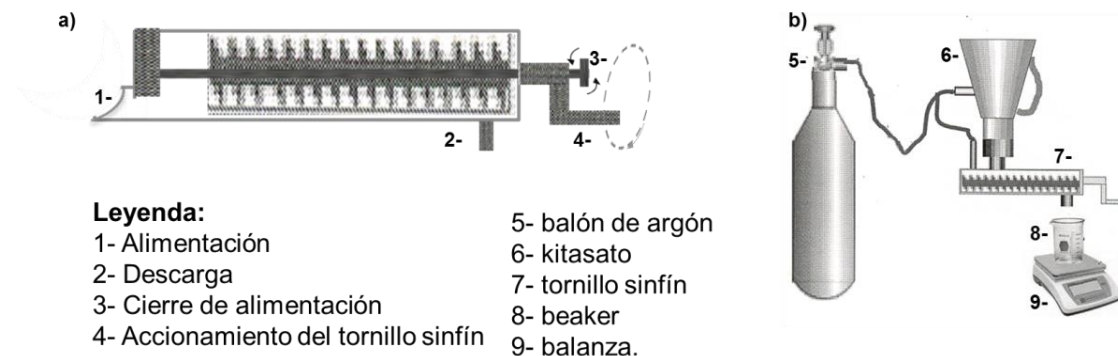
**Fig. 1-**Instalación, a) Quemador horno de planta piloto b) Quemador - cámara de combustión horno industrial c) Enfriador rotatorio industrial

El mineral se alimenta a los hornos de la planta piloto y la industria, mediante un sistema de dosificación y pesaje, donde se mezcla con el petróleo aditivo. La operación de reducción dispone del Sistema de Supervisión y Control de Procesos Tecnológicos EROS (SCADA EROS).

El muestreo del mineral reducido se realiza aprovechando la atmósfera reductora que hay en los hornos y en los enfriadores rotatorios (figura 1c), se descarga mediante toma-muestras, del tipo tornillo sinfín, a kitsatos metálicos previamente purgados con argón. En el caso del muestreo en los hogares del horno, se introduce un colector cilíndrico, (figura 2a).

La suspensión de mineral reducido y licor carbonato amoniacal, se preparó bajo campana de laboratorio y atmósfera inerte de gas argón (ver figura 2 b). Una masa

de 100 g de mineral reducido se pesó directamente en 1,4 L de licor, para un 6,6 % en peso de sólidos.



**Fig. 2-**Implementos para operar el mineral reducido, a) Colector en los hogares del horno, b) Preparación de la suspensión

La lixiviación se realizó a una temperatura entre 25 y 28°C, tiempo de retención 180 min, concentración de amoníaco (NH<sub>3</sub>) 90 g/L y relación amoníaco - dióxido de carbono (NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>) 1,8. Se utilizó un banco de reactores, modelo mezclado perfecto, cada uno con capacidad de 2,5 L.<sup>(11,16)</sup>

Las corridas experimentales se realizaron suministrando el flujo de aire (Q<sub>a</sub>) según el potencial redox (Eh) de la suspensión.

a) Si Eh ≤ -455 mV, K: 1,3 m<sup>3</sup>·t<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, Q<sub>a</sub>: 130 mL/min.

b) Si Eh > -455 mV, K: 1,8 m<sup>3</sup>·t<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, Q<sub>a</sub>: 180 mL/min.

Posteriormente, la suspensión lixiviada se filtró con un embudo Büchner conectado a un kitasato y a una bomba de vacío, la cola(o cake) se lavó con solución amoniacal de concentración 30 g/L para despojar el licor embebido en el sólido hasta que el color azul del filtrado se tornara transparente.

Para medir el potencial redox (Eh), se pesaron entre 5 y 6 g de mineral reducido en atmósfera inerte directamente en un beaker de 100 mL, enrazado a 80 mL de licor carbonato amoniacal, con 90 g/L de amoníaco y relación NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 1,8. Luego de agitar con una varilla de vidrio se leyó el potencial con un pHmetro/mV Crison PH25, L-429, electrodo 5055 combinado Platino-Calomel. El

punto de lectura de Eh fue análogo al punto crítico de la velocidad de sedimentación.

Los análisis químicos se realizaron en el laboratorio de la Unidad de Proyecto Nicaro del Centro de Investigaciones del Níquel, Cuba, aplicando los métodos: volumétrico, gravimétrico, potenciométrico y Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Las extracciones (Ex) de los metales se determinaron por la ecuación (7).

$$Ex = \left( 1 - \frac{Fe_a}{Fe_c} \cdot \frac{x_c}{x_a} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

donde:

Fe: Concentración (%) de hierro en el mineral alimentado (a) y la cola lixiviada (c).

x: Concentración (%) de los metales níquel y cobalto.

Ex: Extracción potencial o extractable de los metales níquel y cobalto (%).

## Resultados y discusión

### Extracción potencial en los hornos de planta piloto e industrial

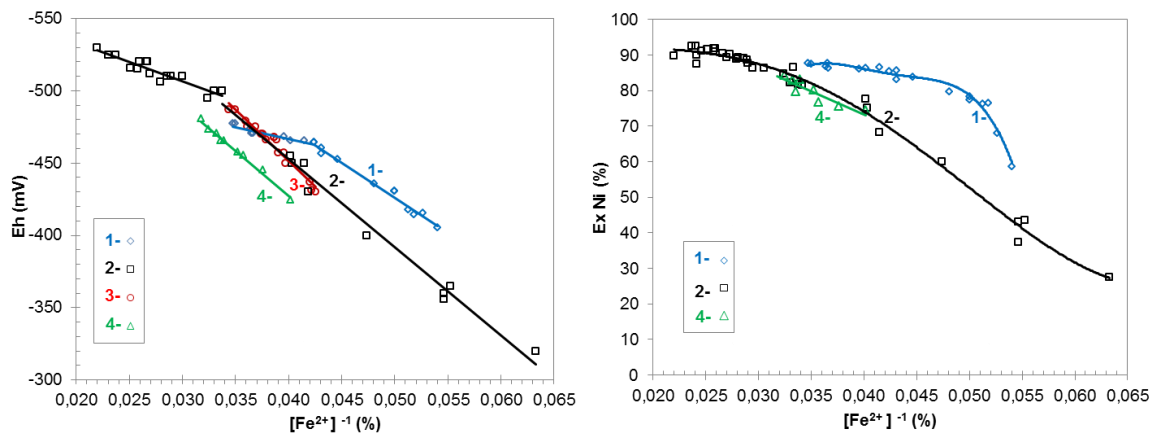
El potencial redox se relaciona con la concentración de hierro ferroso (FeO) en el mineral reducido (MR), tal como una función inversa con alta calidad de ajuste, según el coeficiente de determinación ( $R^2$ ). Se obtuvo dicha interacción, con muestras de mineral reducido de los frentes de minería: Mina Martí y Mina Pinares de Mayarí, de la planta productora en Nicaro, (tabla 1).

**Tabla 1**-Caracterización del mineral



Frente de Minería	Mineral de alimentación					Mineral reducido			
	Ni	Co	Fe	SiO <sub>2</sub>	MgO	Ni	Co	Fe	Fe <sup>0</sup>
Mina Martí	1,08	0,103	44,3	7,60	4,20	1,28	0,111	50,7	2,68
Pinares de Mayarí	1,04	0,111	44,2	7,21	4,28	1,26	0,132	51,8	2,82

El mineral reducido del frente Pinares de Mayarí, procesado en el horno industrial ( $R^2: 95,2\%$ ), tuvo un potencial redox semejante a la muestra tecnológica procesada en el horno de la planta piloto ( $R^2: 98,6\%$ ), y fueron más electropositivos que el obtenido en el horno selas ( $R^2: 98,4\%$ ); y a su vez, estos resultaron más electronegativos que el mineral de Mina Martí ( $R^2: 99,0\%$ ) procesado en el horno industrial. Los valores diferentes de potencial redox, para una misma concentración de FeO, pueden deberse a fases de partículas que se forman en la reducción con diferentes características químicas-físicas como: tamaño promedio, porosidad, cristalinidad, microestructura y reactividad.



**Fig.3-**Interacción del hierro (II) en el mineral reducido con: a) potencial redox b) extractable de níquel

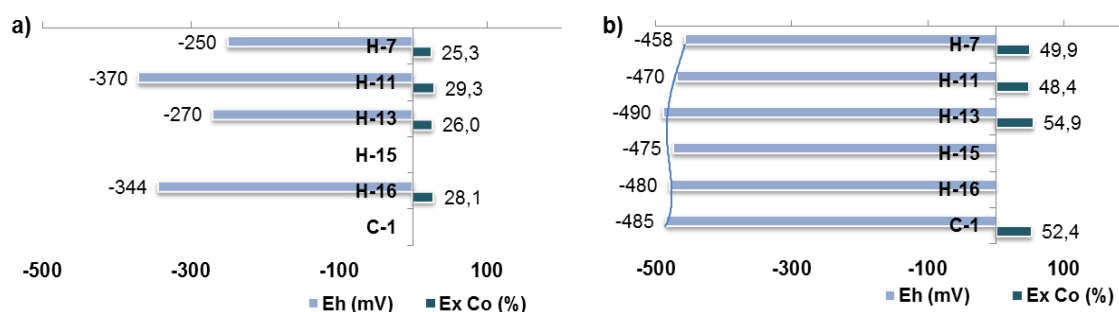
Por otra parte, los extractables de níquel se relacionan con el inverso de la concentración de Fe(II) en el MR. Las muestras de ambos frentes de minería

aportaron semejantes extractables para el mismo Fe(II); aunque se debe considerar la incidencia de otros factores como: la composición química y distribución granulométrica del mineral, el perfil térmico, la dosis de aditivo utilizado, el tiempo de retención, la composición de la atmósfera reductora, condiciones técnicas de los hornos y el accionar del hombre.

En el horno selas se obtuvieron mayores extractables de níquel para el intervalo comprendido del Fe(II); aunque en planta piloto, para potencial redox entre  $-520 \leq Eh \leq -500$  mV, se alcanzaron los superiores extractables entre 89 % y 92,4 %. La figura 3 sugirió considerar las variables potencial redox y concentración de hierro (II) en el mineral reducido muestreado en los enfriadores de mineral, para el escalado de los resultados de procesamiento en el horno selas y los hornos de planta piloto e industrial.

### Perfiles de extractable en el horno industrial

Durante la arrancada y puesta a punto de un horno de la planta productora de níquel en Nicaro, con mineral de Pinares de Mayarí, se tomaron muestras en los hogares para realizar la caracterización y determinar perfiles de extractables y de potencial redox, (figura 4).



**Fig. 4-**Perfil de extractable de cobalto y potencial redox en los hogares (H) y el enfriador de mineral (C-1), horno industrial en Nicaro, a) arrancada b) operación

Los resultados obtenidos pueden ser de interés para las investigaciones y la operación industrial, al apreciarse un cambio en los extractables de cobalto en correspondencia con la variación del potencial redox, en la medida que el mineral desciende de un hogar a otro; sin embargo, deben considerarse otras variables como las fases formadas y la reactividad. En cuanto al extractable de níquel, se debe destacar la relación directamente proporcional con el níquel metálico.

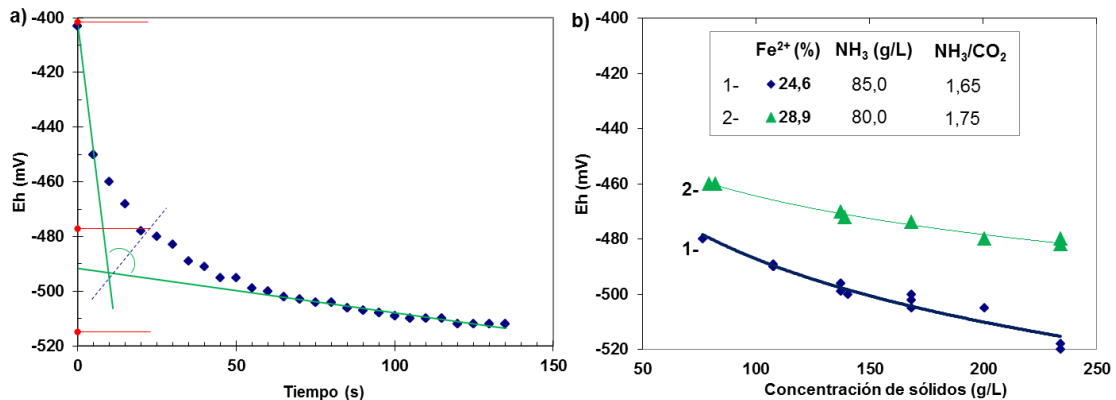
### **Elementos para la medición del potencial redox**

El potencial redox es una variable de interés para el análisis del proceso en las plantas de hornos de reducción y de lixiviación; pero la toma de la muestra, la preparación de la suspensión y el punto de lectura de Eh, deben realizarse rigurosamente para que los resultados sean repetibles y reproducibles. Es esencial evitar la re-oxidación del mineral reducido; y se deben mantener aproximadamente constantes la relación líquido-sólido y la concentración de iones en el licor.

Al realizar la medición en la suspensión de mineral laterítico reducido, muestra spot, se pudo apreciar:

- a) Un valor mínimo (potencial más electronegativo) estable durante un tiempo razonable y se obtuvo la lectura del instrumento.
- b) Un valor mínimo que comenzó a aumentar, a intervalos aproximadamente constantes, hasta estabilizarse, por ejemplo, de -450 mV a -400 mV, y,
- c) El potencial se fue haciendo más electronegativo en los primeros 10 a 20s; posteriormente, continuó disminuyendo con una variación cada vez menor, debido a las reacciones competitivas de oxihidrólisis del hierro ( $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}^0$ ) en el licor carbonato - amoniacal, bajo el efecto del oxígeno ambiental y el  $\text{O}_2$  disuelto en la muestra, por ejemplo, de -405mV a -475 mV a los 20 s, y luego hasta -515 mV a los 130 s, (figura 5a).

Entonces, es recomendable registrar las mediciones de potencial para la toma de decisiones con respecto al punto de lectura, ya sea el valor mínimo apreciado en el instrumento, o considerando el valor análogo al punto de velocidad de sedimentación crítica, de acuerdo a la situación c), (-478 mV, figura 5a).



**Fig. 5-**El potencial redox, a) lecturas cada 5 s en una suspensión de mineral laterítico del método QT, Mineral de Mina Martí, b) Dependencia de la concentración de sólidos

La concentración de sólidos que incrementa el Fe(II) en solución, entre otros iones disueltos en el licor de lixiviación, varían en potencial redox, luego, estas variables también deben considerarse para realizar las mediciones y obtener regularidades para el control del flujo de aire en el proceso de lixiviación, (figura 5b).

## Conclusiones

1. Se obtuvieron extractables de níquel entre 89 % y 92 % para potencial redox menor que -500 mV, con mineral laterítico del frente de minería "Pinares de Mayarí" reducido en el horno de planta piloto.

2. La relación entre el inverso de la concentración de hierro ferroso en el mineral reducido, con el potencial redox y el extractable, sugiere asumir la medición de potencial como un ensayo físico para estimar la extracción potencial que se entrega a lixiviación; lo cual resultó válido al procesar el mineral en horno selas, a escala de planta piloto e industrial.

## Referencias bibliográficas

1. CHANG, A.R.C, ROJAS-VARGAS, A. Optimización del flujo de aire específico para la lixiviación estándar QT del mineral reducido en el proceso Caron. *Minería y Geología*. 2013. **29**(1). 1-16. ISSN 1993 8012.
2. CHANG, C.A.R.; ROJAS-VARGAS, A. La lixiviación del Proceso CARON: síntesis del conocimiento para su perfeccionamiento industrial. Parte 1. *Tecnología Química*. 2009, **29**(1). 98-107. e-ISSN: 2224-6185.
3. ROJAS-VARGAS, A., *et al.* Extracción potencial de níquel y cobalto con mineral laterítico de mina “Pinares de Mayarí” en la tecnología Caron. Parte I. *Tecnología Química*. 2021, **41**(3)e-ISSN: 2224-6185.
4. MAGAÑA, M.E.H, ROJAS-VARGAS, A. Aplicación de la velocidad de aeración para la lixiviación amoniacal de Ni y Co a escala industrial; estudio preliminar. *Tecnología Química*. 2013, **33**(1). 39-46. e-ISSN: 2224-6185.
5. CHANG, C. A.R., *et al.* La velocidad específica de aireación en la lixiviación del proceso Caron: resultados a escala industrial. *Minería y Geología*. 2018, **34**(4). 437-452. e-ISSN: 1993-8012.
6. CHANG, C. A.R.; ROJAS-VARGAS, A. Comportamiento cinético de los iones de hierro durante la lixiviación estándar QT de minerales reducidos. *Tecnología Química*. 2013, **33**(2). 156-165. e-ISSN: 2224-6185.

7. NICOL, M.J., NIKOLOSKI, A.N. et al. 2004: A fundamental study of the leaching reactions involved in the Caron Process. In: International Laterite Nickel Symposium-2004. Proceeding. USA, March 14-18, p. 369-384.
8. RHAMDHANI, M. A., et al. Nickel laterite Part 1 - microstructure and phase characterization's during reduction roasting and leaching. *Trans. Inst. Min Metall. C.* 2009b, **118**(3). 129-145. e-ISSN: 1743-2855.
9. JUN YANG, et al. Selective reduction of an Australian garnieritic laterite ore. *Minerals Engineering.* 2019, **131**. 79-89. e-ISSN: 0892-6875.
10. ANGULO, P.H.J., et al. Reducción de menas lateríticas utilizando como aditivo mezclas de carbón bituminoso y petróleo. *Tecnología Química.* 2020, **40**(1), p. 98-107. e-ISSN: 2224-6185.
11. SANCHEZ, C.G., et al. Utilización de petcoke como aditivo en la reducción de metales a escala de laboratorio. *Tecnología Química.* 2020, **40**(2). 409-417. e-ISSN: 2224-6185.
12. ANGULO, P.H.J., et al. Análisis especiales en un horno de reducción de níquel a escala de planta piloto. *Tecnología Química.* 2017, **37**(3). 484-499. e-ISSN: 2224-6185.
13. CHANG, C. A.R., et al. Modelos multivariantes para predecir el extractable de níquel por la composición mineralógica de la mena tecnológica en el proceso Caron. *Minería y Geología.* 2005, **21**(1). e-ISSN: 1993-8012.
14. LU, Y., MARSHALL, N.M. Redox Potential. In: Roberts G.C.K. (eds) Encyclopedia of biophysics. Springer, Berlín. 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-16712-6\_19.
15. MATOS, R.T., HING, C.R. Aspectos fundamentales de la química-física. Editorial Pueblo y Educación, La Habana. 1990. SNLC.RA.01.43062.9.
16. ROJAS-VARGAS, A., et al. Lixiviación del magnesio en solución carbonato amoniacal. *Tecnología Química.* 2020, **40**(2). 409-417. e-ISSN: 2224-6185.

### **Conflicto de interés**

Los autores declaran que no hay conflictos de intereses

### **Contribución de autores**

Armando Rojas-Vargas: diseño y desarrollo, análisis y expresión de los resultados.

Crispin Sánchez Guillen: diseño y desarrollo, revisión de los resultados.

María Elena Magaña Haynes: diseño y desarrollo, revisión de los resultados.

Carlos Hernández-Pedreira: diseño y revisión de los resultados.