

DISOLUCIÓN DE LOS SULFUROS MIXTOS DE NÍQUEL Y COBALTO OBTENIDOS POR LA TECNOLOGÍA CARBONATO AMONIAL

Roberto Majendí Cemitiere, José G. Martín Mejías, Armando Rojas Vargas
Centro de Investigaciones del Níquel (CEINNIQ), Holguín

El trabajo forma parte de la evaluación de la tecnología para obtener sales o productos metálicos a partir de los Sulfuros Mixtos de Níquel y Cobalto, provenientes del proceso de precipitación del cobalto en el circuito de lixiviación carbonato amoniacal (Proceso Caron). Se estudió el efecto de la temperatura, presión parcial del oxígeno y tiempo de agitación sobre la disolución de los sulfuros mixtos aplicándole diseño experimental a escala de laboratorio. Se utilizó oxígeno a presión en calidad de agente oxidante y agua como disolvente. Se determinaron las condiciones óptimas de disolución del níquel y cobalto, lográndose eficiencias de un 93.25% y 99.05% respectivamente.

Palabras clave: sulfuros mixtos, extracción por solventes, lateritas, disolución.

The work is part of the technology to obtain high quality products, starting from the mixed sulfides of Nickel and Cobalt which are obtained during the cobalt precipitation process in the leaching circuit (Caron process). The temperature, oxygen partial pressure and dissolution time influence were studied applying experimental design at laboratory scale. Oxygen pressurized was using as agent oxidizer and water as solvent. In order to obtain solutions to be treated later by the Solvent Extraction technology, the maximums dissolution conditions of the mixed sulfides were studied at bank scale. The nickel and cobalt optimums dissolutions conditions were determinate being achieved efficiencies of 93.25% and 99.05% respectively.

Key words: mixed sulfides, solvent extraction, laterites, dissolution.

Introducción

Los Sulfuros Mixtos de Níquel y Cobalto (SM) obtenidos por la tecnología carbonato amoniacal, son un subproducto del proceso de separación del cobalto; estos sulfuros generalmente son tratados por vía hidrometalúrgica /1/. El tratamiento de los mismos hasta la producción de níquel y cobalto de calidad comercial se reporta en la literatura (Kerfoot and Berezowky, 1990; Fujimori and N. Ono, 1980).

La *Chemical Construction Corporation* desarrolló la tecnología de tratamiento de concentrados sulfurosos de Ni, Cu y Co hasta la obtención de polvo metálico. Estos concentrados difieren en cuanto a su composición química a los obtenidos por el proceso Caron, pero su comportamiento durante la lixiviación es similar.

La lixiviación de los SM obtenidos en medio carbonato amoniacal, mediante la precipitación con agentes sulfurosos (H_2S , NH_4HS , etcétera), fue estudiada en Cuba a nivel de laboratorio,

mediante el empleo de sulfato de amonio y agua amoniacal, bajo presión de 0.7 – 0.8 MPa y temperatura de 70 – 75 °C (Granda, O y Alfonso, E, 1982; Alfonso, E y Granda, O., 1972); Existen varios trabajos de laboratorio y piloto desarrollados en Nicaro sobre la temática (Hernández y Milanés. M, 1984; Roque y Milanés, 1990).

Durante la lixiviación de los MeS, los compuestos metálicos se oxidan, obteniéndose sulfatos solubles que pueden ser representados esquemáticamente por la siguiente reacción:



En dependencia de la temperatura y el pH de la solución, la reacción de lixiviación transcurre con la formación del azufre elemental o iones SO_4^{2-} . A altas temperaturas de lixiviación el pH no tiene influencia sobre los productos de la reacción, sin embargo, a bajas temperaturas hay una fuerte dependencia del pH sobre la reacción.

El presente trabajo, desarrollado en el Centro de Investigaciones del Níquel (CEINNIQ), forma

parte de la tecnología de obtención de productos de alta calidad, a partir de los Sulfuros Mixtos de níquel y cobalto, obtenidos durante la etapa de separación de cobalto en el circuito de lixiviación por la tecnología carbonato-amoniaco. El trabajo aborda solamente las pruebas exploratorias de la disolución del SM obtenido en el CEINNIQ. Experimentalmente se estudió a escala de laboratorio la influencia de la temperatura, presión total del oxígeno y el

tiempo de disolución, con el objetivo de optimizar estos parámetros.

Metodología del trabajo

Como materia prima fundamental se utilizó una muestra representativa de sulfuro mixto (base húmeda) en forma de torta, previamente lavada y precipitada con hidrosulfuro de amonio. La composición química promedio de la muestra estudiada se da en la tabla 1.

Tabla 1
Composición química de la muestra de sulfuro, en %

Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mn	Mg	NH ₃	S
30,9	8,9	3,8	0,02	0,56	0,01	0,23	0,8	29,6

Como agente disolvente se empleó agua previamente destilada, y en calidad de oxidante se utilizó oxígeno técnico. Las pruebas experimentales de disolución se realizaron a escala de banco en una autoclave cilíndrica vertical, de una capacidad efectiva de 3000 mL, provista de sistema de calentamiento, agitación variable y sistema de control de temperatura y presión.

En la ejecución de cada experimento se adicionaron la masa de sulfuro húmedo y la cantidad calculada de agua destilada para obtener una pulpa de densidad de 1110 g/L, lo que garantizaba un buen mezclado de las fases y una adecuada fluidez. La relación L/S se mantuvo constante para todas las pruebas.

La pulpa se calentó en la autoclave hasta la temperatura de reacción preestablecida manteniéndose una mínima agitación. Una vez alcanzada dicha temperatura, se incrementó la agitación hasta un valor constante para las pruebas (300 min⁻¹) y se inyectó el oxígeno hasta la presión total establecida. El producto obtenido se filtró al vacío para separar la fase líquida del residuo insoluble, y se tomaron muestras de ambas fases para su análisis químico. El residuo obtenido, se lavó con agua destilada, y se analizó el contenido de: Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Mn y S; al licor se le analizó estos mismos elementos. La cinética del proceso de disolución se determinó tomando muestras de aproximadamente 50 mL cada 30 min. La caracterización química de los licores y los sólidos se

efectuó por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica en el equipo Solar 929.

Estudio experimental

Para determinar la influencia de las diferentes variables, se planificaron pruebas experimentales a escala de laboratorio con el empleo de métodos factoriales, suponiendo como variables influyentes en el proceso, la temperatura, presión total de oxígeno y el tiempo de disolución. Como variables objeto se tomaron los % de disolución del níquel y cobalto respectivamente.

En los estudios de disolución se aplicaron diseños factoriales 2³, mediante el programa computacional STATGRAPHICS Plus 5.1. El desarrollo de la matriz experimental, la obtención de los modelos matemáticos, y la evaluación estadística de los resultados se muestran en los acápites siguientes. Los rangos de los niveles de las variables asumidas en las pruebas de disolución se muestran en la tabla 2.

Tabla 2
Niveles del diseño del experimento

Variables	Nivel mínimo (-1)	Nivel máximo (+1)
X ₁ - Temperatura (°C)	100	140
X ₂ - Presión (MPa)	0,1	0,5
X ₃ - Tiempo (min.)	120	240

Discusión de los resultados

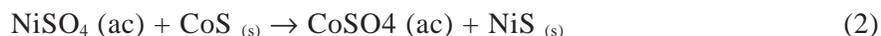
En la tabla 3 se muestra el valor promedio de los resultados experimentales.

Tabla 3
Resultados experimentales

Variables	Niveles experimentales							
	0,1				0,5			
Presión (MPa)								
Temperatura (°C)	100		140		100		140	
Tiempo (min)	120	240	120	240	120	240	120	240
% de disolución								
Ni (%)	8,60	26,90	54,15	81,70	76,22	92,50	77,40	93,25
Co (%)	3,00	18,00	53,50	89,00	80,50	94,60	88,00	99,05

Como se observa en la tabla 3, los mejores resultados de extracción del níquel y el cobalto en condiciones de bajas presión de oxígeno (0,1 MPa), fueron de 81,7 y 89,0 % respectivamente, a una temperatura de 140 °C y tiempo de disolución de 240 min. Al operar a una presión (0,5 MPa), se obtuvieron eficiencias de disolución de 93,25 %

para el níquel y 99,05 % para el cobalto, también para los niveles superiores de temperatura y tiempo de disolución. El hecho de que no se hayan obtenido disoluciones superiores al 93,25 % para el níquel puede ser como consecuencia del intercambio iónico con el cobalto, cuya reacción se representa a continuación:



El pH final de los licores productos de la disolución de los MeS se mantuvo entre 1.5 – 2.0.

En los gráficos 1 y 2 se pueden apreciar las cinéticas de disolución de los sulfuros mixtos. Se observa que el incremento de la temperatu-

ra en el rango especificado aumenta la disolución del Ni cuando el proceso se realiza a baja presión (0,1 MPa); al operar a 0,5 MPa no produjo un incremento significativo en la solubilidad.

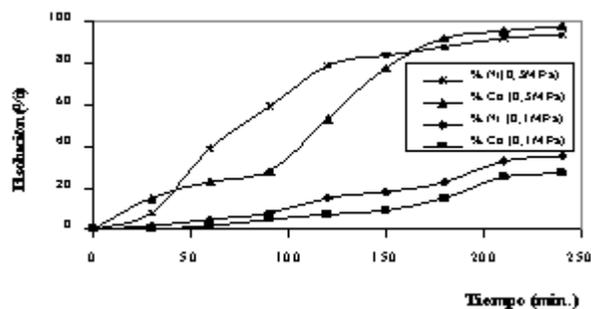


Gráfico 1 Cinética de disolución (temperatura 100 °C).

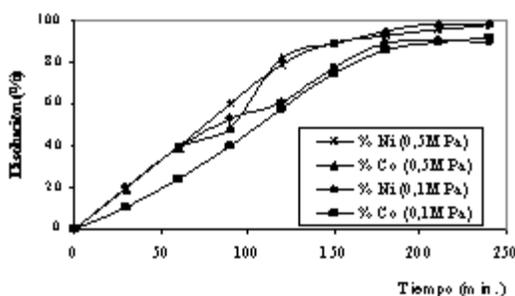


Gráfico 2 Cinética de disolución (temperatura 140 °C).

Análisis de la solubilidad del níquel

En la tabla 4 se muestra el análisis de varianza de clasificación de las variables de interés sobre la solubilidad de las sales de níquel.

Tabla 4
Análisis de varianza para la disolución del níquel

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Cuadrado medio	Estadíst. F	Valor probable
A: Temperatura	2366,85	1	2366,85	411,28	0.000
B: Presión de O ₂	6643,81	1	6643,81	1154,78	0.000
C: Tiempo de disolución	1331,52	1	1331,52	231,47	0.000
AB	2673,92	1	2673,92	464,84	0.000
BC	87,6096	1	87,6096	15,23	0.000
Error total	57,52	10	5,752		0.029
Total		7			

R²: 99,56

R² ajustado por los grados de libertad: 98,31

Error estándar: 4,63

Media absoluta del error: 2,95

DW: 2,48

Como se observa en la tabla 4, las variables analizadas ejercen un efecto estadísticamente signifi-

cativo sobre la solubilidad del níquel, lo cual se demuestra por el bajo valor probable, para un 95 % de nivel de confianza, así también, son significativas la interacción entre la temperatura y la presión y esta última con el tiempo de disolución.

La ecuación decodificada que permite predecir la solubilidad del níquel presente en los sulfuros mixtos estudiados para los niveles de variación de los parámetros de interés es la siguiente:

$$Sol(Ni) = 524.6 * P + 0.21 * td + 1.58 \cdot T - 3.23 * T * P - 0.19 * P * td - 194.08$$

donde:

Sol: Solubilidad del níquel (%)

P: Presión (MPa)

Td: Tiempo de disolución (min)

T: Temperatura de disolución (°C)

Análisis de la solubilidad del cobalto

En la tabla 5 se muestra el análisis de varianza de clasificación de las variables de interés sobre la solubilidad de las sales de cobalto.

Tabla 5
Análisis de varianza para la disolución del cobalto

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Cuadrado medio	Estadígrafo F	Valor probable
A:	4 448,89	1	4 448,89	206,99	0,000
Temperatura	9 860,49	1	9 860,49	458,78	0,000
B: Presión de	1 428,84	1	1 428,84	66,48	0,000
O ₂	3 003,04	1	3 003,04	139,72	0,000
C: Tiempo	161,29	1	161,29	7,50	0,021
AB					
BC	214,93	10	214,93		
Error total					
Total		7			

R₂: 98,87

R₂ ajustado por los grados de libertad: 98,31

Error estándar: 4,63

Media absoluta del error: 2,95

DW: 2,48

Como se observa en la tabla 5, las variables e interacciones que ejercen un efecto

estadísticamente significativo sobre la solubilidad del cobalto, son las mismas que para el níquel, lo que favorece la optimización del proceso de disolución.

La ecuación decodificada que permite predecir la solubilidad del cobalto presente en los sulfuros mixtos estudiados para los niveles de variación de los parámetros de interés es la siguiente:

$$Sol(Co) = 582.74 * P + 1.86 * td + 0.24T - 3.42 * T * P - 0.26 * P * td - 237.35$$

donde:

Sol: Solubilidad del cobalto (%)

P: Presión (MPa)

td: Tiempo de disolución (min)

T: Temperatura de disolución (°C)

Las ecuaciones de solubilidad del níquel y del cobalto a partir de los sulfuros mixtos obtenidas

revelan que la interacción entre la temperatura y la presión, y esta última con el tiempo de disolución, disminuyen la solubilidad de estos compuestos.

El gráfico 3 de contornos, permite predecir que al operar a una temperatura de 120 °C, con alta presión (0,5 MPa) y tiempo de retención de 240 min, es posible lograr hasta alrededor de un 96 % de disolución del cobalto. Para estas condiciones se puede alcanzar un 92 % de disolución del níquel.

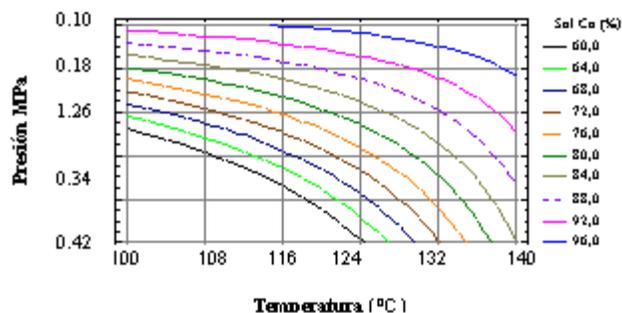


Gráfico 3 Predicción de la solubilidad del cobalto.

Conclusiones

Los sulfuros mixtos de níquel y cobalto obtenidos por la vía amoniacal pueden ser oxidados en agua hasta formar sulfatos solubles, lográndose alcanzar altas eficiencias de disolución del níquel y cobalto de un 93,25 % y 99,05 % respectivamente.

La disolución del níquel puede estar limitada a altas temperaturas (140 °C) y presión (0,5MPa) como consecuencia del intercambio iónico con el cobalto.

Las condiciones recomendadas para la mayor disolución del níquel y el cobalto son: Temperatura: 120 °C, presión de oxígeno: 0,5 MPa y tiempo de disolución de 220 min.

Bibliografía

1. Habashi, F.; *Principles of Extractive Metallurgy*, vol. I y II, New York, 1970.
2. Nishimura, S., *Novel Hydrometallurgical processing of nickel and cobalt mixed sulphide in Japan*.
3. Granada, O., Velázquez. M. "Obtención de sulfato de cobalto a partir de los sulfuros de Ni y Co, Investigación # 10, CIPIMM, La Habana, agosto, 1985.
4. N, Ono., *Sumitomo's New Process for Nickel and Cobalt recovery from sulfide mixtures*, Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan, vol. 96. pág. 441.
5. Fujimori. M; N. Ono; Itasako, S., *Solvent Extraction in Sumitomo's Cobalt Refining Process*, Alberta, 1980.
6. Kerfoot, D.G.E.; Berezowky, *Hydrometallurgical process for the recovery of nickel and cobalt from nickel mattes*, Sherritt Gordon limited, Alberta, Canada.
7. Kerfoot, D.G.E.; Berezowky, *The Hydrometallurgical refining of nickel and cobalt from nickel mattes*, Sherritt Gordon limited, Alberta, Canada.
8. Chaviano, L., *Estudio de factibilidad Sherritt General Nickel para los sulfuros mixtos*, Cuba, 1997.
9. Medina, F.; Zoraida, E.; García H., *Estudio para la obtención de Ni y Co a partir de los sulfuros producidos en la ECPSA*, 1987.
10. Roque, A; Milanés M., *Informe Técnico: Aplicación del esquema de la pentamina cobáltica soluble a los sulfuros mezclados*, Nicaro, julio, 1990.
11. Hernández, R.; Milanés. M., *Pruebas de disolución de los sulfuros mixtos de níquel y cobalto en planta piloto*, Informe Técnico, Nicaro, 1984.
12. Granda, O; Alfonso, E., *Estudio de la disolución del sulfuro de Moa y la separación de sus componentes*, Reporte de Investigación, Cuba, 1982.
13. Alfonso, E., *Obtención de sales de cobalto a partir del concentrado de sulfuro de níquel y cobalto de Moa*, Cuba, 1971.
14. Alfonso, E; Granda, O., *Procedimiento para la disolución de sulfuros de níquel y cobalto y separación de estos metales*, Cuba, 1976.