

¿COMO EXTRAER MAS COBALTO SIN AFECTAR NIQUEL EN LA LIXIVIACION CARBONATO-AMONIAL DE MENAS LATERITICAS REDUCIDAS ?

HOW TO LEACH MORE COBALT WITHOUT AFFECTING NICKEL IN THE AMMONIACAL CARBONATE LEACHING OF THE REDUCED LATERITIC ORES?

ANTONIO R. CHANG CARDONA

Departamento de Metalurgia. Instituto Superior Minero Metalúrgico.
E-mail: achang@moa.minbas.cu

RESUMEN

Se realiza un análisis crítico sintetizado de los diferentes tipos de pérdidas de cobalto durante la lixiviación carbonato-amoniaca de las menas lateríticas reducidas, correlacionando la experiencia mundial de la práctica industrial con los resultados de las principales investigaciones que demuestran sus fundamentos científicos. Sobre esta base se propone un procedimiento de lixiviación, compuesto por varias líneas de investigación a escala de miniplanta y 4 alternativas tecnológicas para 2 condiciones de reducción: la actual y la futura con un perfeccionamiento que garantice extractables superiores a 90 y 70 % de Ni y Co, respectivamente. La distinción esencial del procedimiento consiste en gobernar la oxidación del Fe a través del aire controlado por el potencial redox en condiciones de altas concentraciones de Fe en el licor.

Palabras claves: Lixiviación carbonato-amoniaca, pérdidas de cobalto, extracción de cobalto, procesamiento de menas lateríticas.

ABSTRACT

In the present paper it is shown a synthesized critical analysis of the different kinds of losses of cobalt during the process of ammoniacal carbonate leaching of the reduced lateritic ores. The analysis has been carried out by means of correlating the world industrial practice with the results of the main researches that have proved its scientific foundations. On these bases it is proposed a procedure of leaching that includes several lines of investigation to be carried out at miniplant scale, and four alternatives to be evaluated for two reduction conditions: The current one and the one for the future improvement that guarantee Ni and Co extractions over 90 and 70 % respectively. The most important feature of the procedure is based on the process of ruling the Fe oxidation through the air controlled by redox potential under conditions of high concentrations of Fe in the liquor.

Key words: ammoniacal carbonate leaching, cobalt losses, cobalt extraction, lateritic ore processing.

INTRODUCCIÓN

La Tecnología Carbonato-Amoniaca (TCA) está en desventaja ante el resto de las plantas de tratamiento de menas lateríticas que producen actualmente (Taylor, 1995a), tanto por los bajos niveles de recuperación de Ni

y Co como por los elevados costos de producción, en particular en el aspecto energético. Los pronósticos de precios para ambos metales, a largo plazo, amenazan seriamente la existencia de esta tecnología. A pesar de lo justificado de las estrategias de diversificación de los productos de Ni y Co, la sustitución de las actuales fuen-

tes energéticas por otras más baratas y la introducción de los cambios tecnológicos correspondientes, los costos de producción bajarán hasta tal límite que será imposible competir si no se transforma conceptualmente el modo de operar la reducción y la lixiviación para superar las extracciones de 90 y 70 % de Ni y Co, respectivamente, con un menor costo de producción. Esta necesidad acarreará como consecuencia, en cualesquiera de sus variantes de implementación, un sustancial crecimiento del contenido de hierro metálico y FeO que pasará a solución durante la lixiviación, lo cual trae consigo, por una parte, el incremento de la temperatura de la pulpa al ser oxidado el Fe⁰ por el O₂ disuelto, lo que elevará las pérdidas de Ni y Co por hidrólisis si no se realiza una inversión para garantizar el enfriamiento requerido. Por otro lado, el manejo de una considerable masa de Fe en el licor en los tanques de contacto necesita de un procedimiento para precipitar dicha masa lentamente, con la finalidad de evitar crisis de sedimentación y reducir al mínimo las pérdidas de Co.

Las actuales plantas productoras han empeorado sus extracciones de Co en lixiviación en la medida que el contenido de Fe en la mena se ha incrementado (Tablas 1 y 2). Esta "resignación" a perder Co con relación a su extractable es un indicador de la falta de conocimiento y convencimiento de los tecnólogos y empresarios para enfrentar la solución de los problemas planteados, aun en condiciones menos riesgosas como las que se operan en reducción hoy día.

Las actividades de I+D para dar una respuesta futura a dichos problemas han disminuido en la presente década, lo que se manifiesta en una pobre producción científica en forma de publicaciones periódicas. Los recursos se han concentrado en la recuperación del Ni y Co a partir del licor producto y en la diversificación de sus productos, lo que da un resultado económico más rápido.

La respuesta de los inversionistas ante esta situación ha sido la de no financiar proyectos para construir nuevas plantas con tecnología carbonato-amoniaco en su parte inicial, lo que favorece las de FeNi y la ácida a presión en los últimos 5 años (Niref, 1996; Hellsten y Napier, 1998).

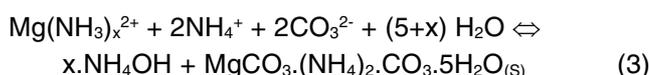
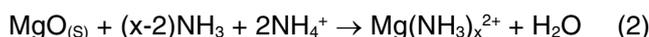
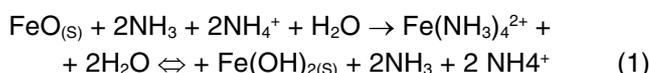
Las razones expuestas ameritan la discusión científica de las posibles alternativas de realización industrial de un procedimiento de lixiviación para las condiciones actuales y futuras de reducción de la mena laterítica, partiendo de un resumen de los principales aspectos teóricos y prácticos publicados en el mundo que permitan fundamentar nuevas direcciones de Investigación y Desarrollo para eliminar una de las limitaciones históricas de la TCA que impide alcanzar las elevadas metas de extracciones de Ni y Co antes mencionadas.

DESARROLLO

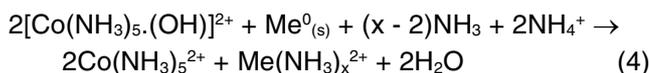
Algunas líneas de investigación en reducción para resolver parte de los problemas planteados han sido expuestas por Chang (Chang, 1999). El presente trabajo puede

considerarse como una continuación de dicha referencia. La mayor parte de la bibliografía que trata el quimismo de la lixiviación carbonato-amoniaco simplifica las reacciones, y las formaliza como obvias y sencillas de comprender para los tecnólogos, sin embargo las demostraciones experimentales que indican lo contrario están dispersas en diferentes fuentes (Dobrojtov, 1986; Grigorieva et al., 1987; Chang, 1990; Chang y Bobkovski 1993; Chang et al., 1995; Chang et al., 1998). Su concentración nos ayudaría a entender mejor el objetivo de esta discusión científica. En las reacciones se indicará solamente el estado sólido, el resto de los componentes forman parte del licor.

En los tanques de contacto el FeO y MgO se disuelven:

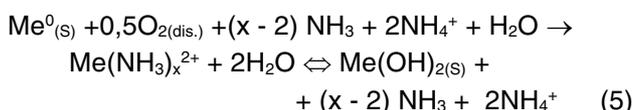


El Co (III) presente en el licor de recirculación oxida al Fe, Ni y Co:



En los turboaeradores (turbos):

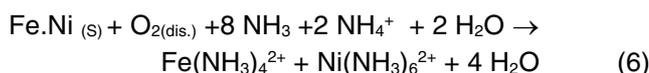
REACCIÓN PRINCIPAL



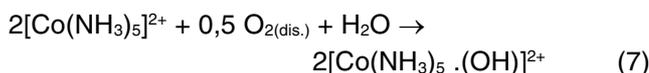
donde x para Fe y Cu es 2, 3 y 4, y para Ni y Co es 2, 3, 4, 5 y 6.

O_{2(dis.)} – Oxígeno disuelto

Análogamente, para la solución sólida de Fe.Ni:



Los iones de Co (II) son oxidados hasta su estado trivalente:



La reacción (4) actúa en los turbos como un catalizador del proceso, lo que aumenta sustancialmente la constante de velocidad de lixiviación del Ni y el Co.

La oxidación e hidrólisis de los iones de hierro transcurren por las reacciones siguientes:

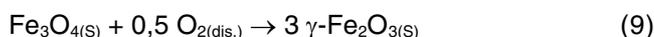
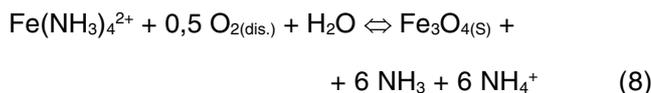
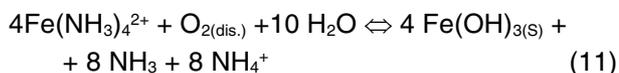
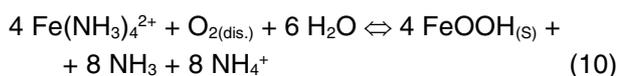


TABLA 1. COMPOSICION QUIMICA DEL MINERAL ALIMENTADO A LAS PLANTAS INDUSTRIALES, EN %

PLANTAS	Ni	Co	Fe	MgO	SiO ₂
Punta Gorda	1,27	0,09	38 - 39	5 - 6	10 - 12
NONOC	1,22	0,10	38 - 39	6,3	---
Greenvale (GRV)	1,35	0,11	22 - 23	5 - 6	35
Queensland (QNI)	1,5 -1,6	0,12 - 0,2	35 - 40	6 - 8	12 - 16
Tocantin	1,5 - 2,0	0,05 - 0,3	32 - 35	---	---



Las reacciones reflejan la fuente de surgimiento de los principales sólidos formados durante el proceso, con los cuales están relacionadas las pérdidas de Co y Ni. Las diferentes tipologías de pérdidas y la manera en que se ha practicado su disminución industrialmente, se resume como sigue:

Pérdidas por hidrólisis

Se manifiesta por la reacción principal (5), la que refleja su fuerte dependencia de la temperatura y de la composición del licor lixiviante en NH₃ y CO₂, cuyas influencias para los iones de Co, Ni y Cu (Chang, 1984; Grigorieva et al., 1987) se pueden analizar por la expresión:

$$\text{CMe}(\text{NH}_3)_x^{n+} = [(\text{L} \cdot \text{K}_x) / \text{K}_b^n] \cdot [\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}]^x \cdot [\text{CNH}_4^+]^n \quad (12)$$

donde:

$\text{K}_b = [\text{CNH}_4^+ \cdot \text{COH}^-] / \text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}$ - constante de estabilidad de la disociación básica del NH₄OH \Leftrightarrow NH₄⁺ + OH⁻;

$\text{L} = \text{CMe}^{n+} \cdot \text{COH}^-$ es el producto de solubilidad de los iones;

$\text{K}_x = \text{CMe}(\text{NH}_3)_x^{n+} / [\text{CMe}^{n+} \cdot \text{CNH}_3^{n+}]$ - constante de estabilidad general de los amoniacatos

La práctica experimental e industrial han demostrado que estas pérdidas pueden hacerse mínimas si se toman las medidas siguientes:

- ♦ Mantener un elevado inventario de NH₃ en el sistema de lixiviación desde el tanque de contacto hasta el término de la aireación, lo que se refleja en una elevada concentración de amoníaco total entre 85 y 90 g/dm³ con una relación respecto al CO₂ entre 1,5 y 1,7 (Colvin y Gulyas, 1979; Reid, 1982; Chang y otros, 1988).
- ♦ Garantizar un adecuado enfriamiento de la mena reducida y del licor de contacto para alcanzar una temperatura de la pulpa entre los 40 y 45°C.

Las principales consecuencias que trae consigo el incumplimiento de estas medidas son:

- ♦ La disminución de la concentración de NH₃ por debajo de lo indicado hasta el límite de 68 g/dm³, para la misma relación de concentración NH₃/CO₂, hace decrecer la solubilidad del Co en 2 veces, mientras que el Ni lo hace en 1,4 veces (Chang, 1984; Grigorieva et al., 1987).
- ♦ El incremento de la temperatura de lixiviación hasta 50 °C desplaza la relación óptima de NH₃ y CO₂ hacia la región más ácida: 1,2 – 1,4 (Chang, 1984),

TABLA 2. EFICIENCIA METALURGICA DE LAS PRINCIPALES EMPRESAS QUE TRABAJAN POR LA TECNOLOGIA CARBONATO-AMONIACAL

INDICADOR \ PLANTA		PUNTA GORDA	NONOC	GRV	QNI	TOCANTIN
Extracción potencial o extractable, %	Ni	80 - 82	82	82	82-84	75
	Co	56 - 60	50	65	55-60	45
Extracción real o lixiviado y lavado, %	Ni	78 - 79	79-80	81-82	82-84	73
	Co	35 - 38	45-47	59-60	40-44	33

TABLA 4. IDENTIFICACION ELECTROQUIMICA DE LOS OHH QUE SE FORMAN DURANTE LA LIXIVIACION CARBONATO-AMONICAL DE LAS MENAS LATERITICAS REDUCIDAS

Experimentos realizados para soluciones carbonato-amoniacaes de composicion optima, puras en Fe(II)

Duracion relativa de la precipitacion	INICIO 1	2	3	4	5	FIN 6
Fase dominante(*)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Fe_3O_4	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$
Fase secundaria(*)	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$...	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \leq 2-3\%$ Fe(OH)_3	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \leq 2-3\%$ Fe(OH)_3
Potencial redox, Ex en mV(± 5 mV)	-492	-490	-482	-467	-206	-95

*Por espectroscopia Mossbauer.

control y muestreo en la primera fase de aireación. Esto tendrá que superar la dificultad del error humano por la manipulación del Fe en solución (ver metodología experimental en Chang y Bobkovski, 1993) en caso que no exista un control on-line. El camino hacia la automatización compensatoria del aire en dependencia de los factores enumerados es lograr simular este proceso a escala de miniplanta.

Las alternativas tecnológicas que pueden ser evaluadas para llevar estos conceptos a la industria son:

1. Empleo del reactor tubular para la primera fase y turbos en la segunda sin que medie un sedimentador.
2. Lo mismo que la alternativa 1, pero con un sedimentador después del reactor tubular, lo que funcionaría como 2 etapas de lixiviación.

3. Empleo de los turbos en una sola etapa diferenciando el aire de acuerdo con los dos conceptos del procedimiento.
4. Lo mismo que la alternativa 3, pero en 2 etapas de lixiviación.

Las investigaciones que se realicen para valorar las 4 alternativas deben responder a muchas interrogantes multidisciplinarias, pero serán diferentes los resultados de la ingenierización al aplicarlos a las condiciones actuales de efectuar la reducción industrialmente y a las posibles mejoras de eficiencia en la reducción del Ni y el Co.

Sin pretender favorecer alguna de las alternativas, deseamos esclarecer el uso del reactor tubular como un elemento nuevo en la primera fase de lixiviación por no existir experiencia en el resto del mundo. Las pruebas a

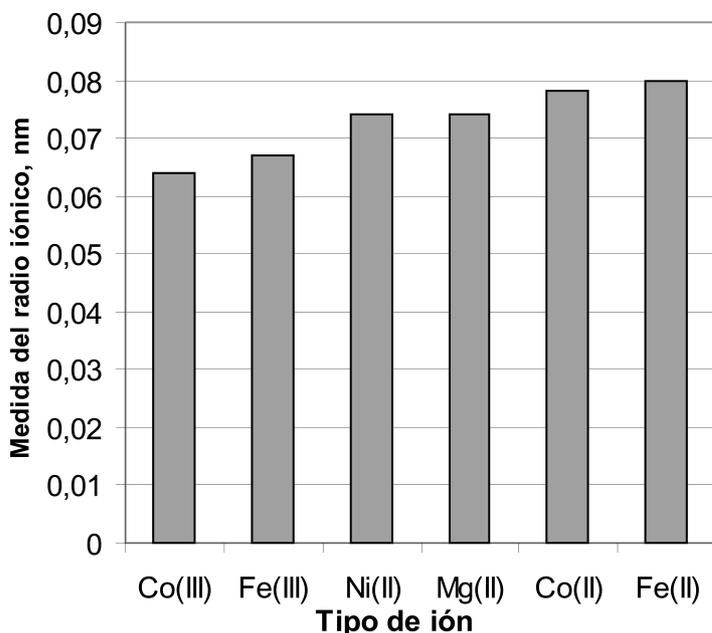


Figura 1. Radio iónico de los iones de interés en la lixiviación carbonato-amoniacaal.

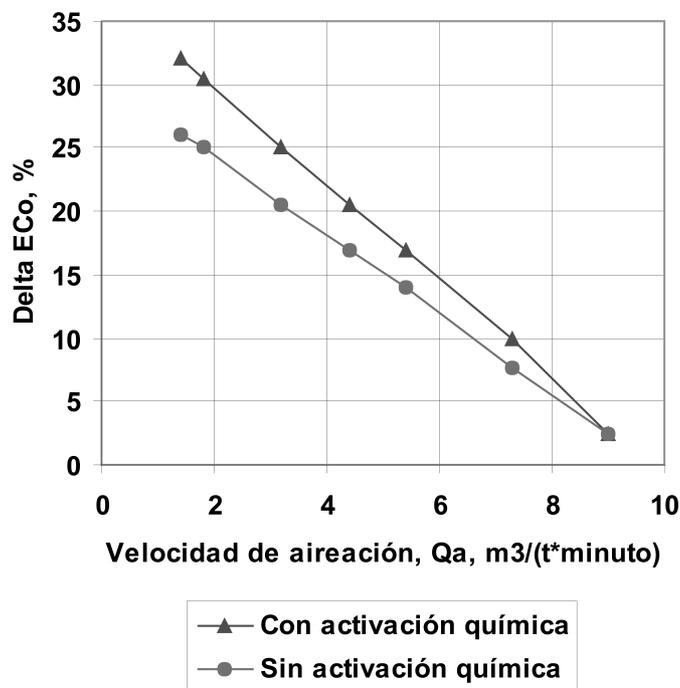


Figura 2. Influencia de la velocidad de aireación (Q_a) sobre la extracción relativa de cobalto durante la lixiviación carbonato-amoniaca de menas lateríticas reducidas.

Eje X: Q_a , m³/(t*minuto); 0; 2; 4; 6; 8.

Eje Y: ΔE_{Co} , % - Extracción relativa al valor de la E_{Co} a la salida del tanque de contacto (E_{Co} Lixiviado - E_{Co} Tanque de contacto); 0; 10; 20; 30; 40.

escala industrial realizadas en Punta Gorda (Moa) entre los años 1998 y 1999 demostraron algunos problemas operativos de mantenimiento y pérdidas por derrame, pero se obtuvieron muy buenos resultados en el lixiviado de Ni y Co. Si consideramos eliminar los errores cometidos en dichas pruebas y limitamos la función del reactor tubular, esto permitiría hacer más efectiva la lenta oxidación del hierro en el licor en una longitud pequeña con relación a su realización en el turbo, lo que unido a una correcta selección del material para su construcción, disminuiría considerablemente la magnitud de la inversión y los costos de operación, y facilitarían su operación y automatización.

El análisis de los resultados alcanzados por las plantas comerciales que existieron (Colvin y Gulyas, 1979; Reid, 1982) dan fe de las posibilidades reales de lograr extracciones de Co favorables para las condiciones actuales de reducción. Por ejemplo: NONOC empleó 2 etapas de lixiviación, aireando diferenciadamente en cada turbo con la distinción de que en la primera etapa de lixiviación, el primer turbo recibía menos aire que el segundo y el tercero, y el del segundo fue el más alto de todos los Q_a . Este concepto se acerca en parte a nuestro procedimiento y se corresponde con las bajas pérdidas de Co (ver Tabla 2) que constituyen las menores de todas las plantas industriales, a pesar de su alto contenido

de Fe en la mena laterítica. Cuando comenzó Greenvale, se controlaba la lixiviación por el potencial redox en cada turbo con un suministro de aire diferenciado de mayor a menor Q_a , aunque los buenos resultados obtenidos en la extracción de Co se le atribuyen al bajo contenido de Fe en la mena (ver Tabla 1); cuando cambiaron de mena (QNI) y eliminaron el control por el potencial redox, las pérdidas de Co fueron muy altas (ver Tabla 2). Ambas experiencias pueden combinarse y mejorarse en correspondencia con el contenido del presente artículo para lograr los resultados esperados. Basándonos en estos argumentos y en los experimentos a escala de banco referidos en trabajos anteriores del autor (Chang et al., 1989; Chang, 1990; Chang y Bobkovski, 1993; Chang et al., 1995; Chang et al., 1998), se puede pronosticar un incremento en la extracción real de Co entre 5 y 11 % con relación a los indicadores de QNI que se muestran en la Tabla 2, o sea, 45-55 %. Los resultados obtenidos en el reactor tubular son mucho más prometedores que nuestro pronóstico (Castellanos et al., 1997; Castellanos et al., 1998).

Para las condiciones futuras de perfeccionamiento de la reducción (Chang, 1999) la incertidumbre de pronóstico es mayor, lo que motivó a la comunidad científica y empresarial a evaluar las alternativas propuestas que permitan definir si es factible técnica y económicamente alguna de ellas para romper el mito de la susodicha limitación en la TCA.

CONCLUSIONES

1. El procedimiento de lixiviación analizado ofrece la posibilidad real de convertirse en la llave que abriría el camino hacia la necesidad consciente del perfeccionamiento radical de la reducción. Del éxito de la demostración industrial de la primera fase del procedimiento dependerá la velocidad con que se invierta en la actividad de Investigación y Desarrollo, para alcanzar extracciones superiores al 90 y 70 % de Ni y Co, respectivamente.
2. Las alternativas tecnológicas propuestas poseen antecedentes de uso de sus componentes y son sencillas para su implementación industrial. En ellas se sintetiza la experiencia teórico-práctica acumulada a nivel mundial en más de medio siglo de existencia de la TCA.

RECOMENDACIÓN ESPECIAL

El proceso de materialización de las líneas de investigación mencionadas desde una escala de miniplanta hasta su evaluación industrial, debe realizarse en un tiempo aproximado de 2 años para las condiciones actuales de reducción y de no menos de 3 - 5 años para la reducción perfeccionada radicalmente, en dependencia de la prioridad y los recursos humanos, materiales y financieros que se destinen para ello. De esto dependerá la existencia futura de la tecnología, por lo que el tiempo para comenzar es URGENTE.

BIBLIOGRAFÍA

- CASTELLANOS, S. J. et al. : "Intensificación del Proceso Caron. Proceso NiLeach", 17th World Mining Congress, tomo 2, pp. 91-97, Acapulco, Octubre, 1997.
- CASTELLANOS, S. J., G. A. ÁLVAREZ: Hydrometallurgical Procedure for Nickel and Cobalt recovery. Patente no. 59804/98.
- COLVIN, N., J. W. GULYAS: "The Marinduque Surigao Nickel Refinery", International Laterite Symposium, pp. 346 – 356, New Orleans, AIME, N.Y. , 1979.
- CHANG C., A. R.: "Análisis de la solubilidad de los complejos amoniacaes de Co(II)", *Minería y Geología* (1):173-184, 1984.
- CHANG C., A. R., G. N. DOBROJOTOV, H. R BATISTA, P. J. MARÍN Y L. R. A. MATAMOROS: "Optimización de la composición de los licores carbonato-amoniacaes por NH₃ y CO₂ para la Lixiviación de minerales reducidos de Ni", *Minería y Geología* 6 (2): 57-61, 1988.
- CHANG C., A. R., J. I. RODRÍGUEZ, G. N. DOBROJOTOV: "Influencia del régimen de aireación sobre las extracciones de cobalto en la primera etapa de la lixiviación carbonato-amoniacaal de los minerales reducidos de Ni", en *Minería y Geología*, 7 (1): 51-62, 1989.
- CHANG C., A. R.: "Perfeccionamiento de la lixiviación carbonato-amoniacaal", en *Memorias del VII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Metalúrgicas*. CENIM, vol.1, pp. 357-365, Madrid, España, 1990.
- CHANG C., A. R., A. G. BOBKOVSKI: "Estudio experimental de la hidrólisis de los iones de hierro durante la lixiviación carbonato-amoniacaal de los minerales oxidados de níquel previamente reducidos", en *Minería y Geología*, 10 (2):75-79, 1993.
- CHANG C., A. R., A. G. BOBKOVSKI, J. I. RODRÍGUEZ, I. N. BELOGLAZOV: "Estudio de las particularidades estructurales y composición de fase de los productos de la hidrólisis de los iones de hierro a partir de licores carbonato-amoniacaes", *Zvetnie Metalli*, 9: 30-34, 1995 (en ruso).
- CHANG C., A. R., J. I. RODRÍGUEZ, I. N. BELOGLAZOV: "Cinética de la lixiviación carbonato-amoniacaal del mineral laterítico reducido industrialmente bajo aireación diferenciada", *Minería y Geología*, 15 (3): 23-29, 1998.
- CHANG C., A. R.: "Una visión sobre las reservas estratégicas de eficiencia metalúrgica en la tecnología carbonato-amoniacaal", *Minería y Geología*, 16 (1): 76- 82, 1999.
- Dobrojotov, G. N.: "Composición sustancial de las mezclas carbonato-amoniacaes", *Izv. Vuzov. Zvetnaya Metallurgia*, 6: 71-75, 1986 (en ruso).
- GRIGORIEVA, K. I., H. H. VAILLANT, A. R. CHANG, G. N. DOBROJOTOV: "Solubilidad del níquel y cobalto (II) en medios carbonato-amoniacaes", *Izv. Vuzov Zvetnaya Metallurgia*, 1: 37-41, 1987 (en ruso).
- Hellsten, K. J., A. C. Napier: "The Cawse Nickel/Cobalt Project", The Cobalt Conference, Cobalt Development Institute, Melbourne, Australia, 1998.
- NIREF, B. V.: DIARY -Nickel projects- 1996-2001. 25 November 1996 13:13:39.
- QUENEAU, P. B., D. R. WEIR: "Control of iron during hydrometallurgical processing of nickeliferous lateritic ores", *Iron control in Hydrometallurgy*, Ellis Horwood, Chichester, 1986.
- REID J. G.: "Some observations of roasting, leaching, and washing characteristics of Greenvale lateritic ore", *Hydrometallurgy, Research, Development and Plant Practice*, pp. 109-120, AIME, New York, 1982.
- RODRÍGUEZ, J. I., A. R. CHANG, I. N. BELOGLAZOV: "Estudio de la lixiviación carbonato-amoniacaal de los minerales reducidos durante el tratamiento de las menas oxidadas de Ni", *Zvetnie Metalli*, 2: 22-24, 1994 (en ruso).
- Taylor, A.: "Laterites -has the time finally come?", *Mining Magazine*, 172 (5):167-170, 1995a.
- TAYLOR, A.: "Process Selection", *Nickel/Cobalt Laterites Seminar, The How-To's of Project Development*, Melbourne, Australia, Organised by: ALTA METALLURGICAL SERVICES, May 4-5, 1995b.
- Vainzhtein, I. A.: *Limpieza y utilización de las aguas residuales de los talleres ferrosos: Tratamiento de soluciones que contienen sales de hierro*, 109 pp., Ed. Metallurgia, Moscú, 1986.