



Cinética de la lixiviación de las colas de la tecnología carbonato-amoniacal para la extracción de cobalto*

Dennis Urgellés Tamayo

Carrera: Ingeniería en Metalurgia

Instituto Superior Minero Metalúrgico (Cuba).

Resumen: Se estableció el modelo cinético del proceso de lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato-amoniacal, empleando como agente lixivante el ácido sulfúrico y el sulfato de hierro (II) como agente reductor. La investigación se realizó a escala de laboratorio, utilizando el diseño factorial fraccionario, donde se estudiaron como variables tecnológicas de entrada la concentración inicial de ácido sulfúrico, concentración inicial de sulfato de hierro (II), la temperatura, el contenido de sólido, la granulometría, Reynolds y el tiempo. En el trabajo se demostró que los parámetros influyen positivamente sobre la extracción de cobalto, a excepción de la granulometría, que se comporta de manera inversa. A tiempos superiores a los 5 min, la extracción de cobalto se mantuvo prácticamente constante. Como producto se obtiene un modelo cinético, validado experimentalmente con nuevas condiciones tecnológicas reproducibles con un mínimo error.

Palabras clave: Lixiviación alcalina; extracción de cobalto; colas.

* Trabajo tutorado por la M Sc. Evangelia García Peña y el Dr. Amaury Palacios Rodríguez.
Recibido: 12 enero 2014 / Aceptado: 13 noviembre 2014.

Tailings leaching kinetics of the ammoniacal carbonate technology for the cobalt extraction

Abstract: The objective of this investigation is to establish the kinetic model for the acid leaching process of the tailings in the ammonia carbonate technology using sulphuric acid and iron sulphate (II) as leaching agents. The investigation was carried out at lab scale using the fractional factorial design. The technological variables that were studied were the initial concentration of sulphuric acid, the initial concentration of the iron sulphate (II), temperature, solids content, particle size, Reynolds and the time. After a period of 5 minutes, the extraction of cobalt was practically stable. The result was a kinetic model which was experimentally validated under new technological conditions. These conditions were reproducible with minimal error.

Key words: Alkaline leaching; cobalt extraction; tailings.

Introducción

El orden económico mundial exige de los países un incremento en la eficiencia de su economía, con el objetivo esencial de elevar su nivel competitivo y con ello conquistar un espacio en el mercado mundial. En Cuba la industria metalúrgica del níquel desempeña una ardua labor pues su objetivo específico es elevar, en cada una de sus empresas, la productividad y la eficiencia.

En la década del 90 se pusieron en marcha varios proyectos en el oeste australiano y al noreste de Australia, entre ellos el proyecto Calliope para menas oxidadas procedentes de Nueva Caledonia, las cuales, en su esencia, son variantes de la tecnología ácida (Carlson & Simons, 1961). Cuba posee uno de los mayores yacimientos de menas lateríticas ubicadas en la zona Nicaro-Moa-Baracoa. En Moa, para la extracción de níquel y cobalto, se utiliza la vía hidrometalúrgica carbonato-amoniaco (empresa Ernesto Che Guevara) y la de lixiviación ácida a elevadas temperaturas (empresa Pedro Sotto Alba). Cuando se utiliza la tecnología de lixiviación ácida se recupera el 95 % de níquel y algo más del 90 % de cobalto y aplicando la lixiviación carbonato-amoniaco se logran extracciones de níquel menor o igual al 78 % y hasta un 38 % de cobalto.

La recuperación relativamente baja del cobalto por la vía de la lixiviación carbonato-amoniaco está relacionada con el hecho de que este metal ha sido contemplado como elemento satélite del níquel y las condiciones tecnológicas establecidas han respondido siempre a la máxima extracción de níquel como elemento primario. Las diferentes vías que se utilizan para el procesamiento de las menas lateríticas generan grandes volúmenes de residuales al año, los cuales se incrementan en la medida que aumenta la producción de las empresas; en la actualidad, más de 7,3 millones de t/año de colas se vierten a los depósitos donde se almacenan y se incrementarán en la medida que aumente la producción de las empresas productoras de níquel. Por ello, el objetivo del trabajo es establecer el modelo cinético del proceso de lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato-amoniaco para la extracción del cobalto contenido en ellas.

Aspectos teóricos sobre el proceso de lixiviación ácida

La extracción de níquel y cobalto, a partir de menas oxidadas, por vía hidrometalúrgica, es la que mayor desarrollo presenta en los últimos años debido,

principalmente, a las grandes reservas de esta materia prima, a las altas extracciones de dichos elementos y a los bajos costos de producción.

La tecnología de lixiviación ácida ha resultado la de mayor eficiencia metalúrgica de todas las tecnologías analizadas ya que es posible recuperar el 95 % de níquel y el 90 % de cobalto. Existen pocos estudios sobre la recuperación de cobalto como metal principal, contrario a los estudios que existen sobre el proceso de lixiviación ácida de los minerales lateríticos para la recuperación de níquel (Mushing, 2012).

El comportamiento de los minerales de níquel y cobalto ante determinados reactivos es diferente, lo que motiva a plantear que el origen de los minerales contenedores de níquel es totalmente diferente a los minerales contenedores de cobalto (Mustaphá, 1977) no queriendo esto decir que en las ferralitas neocaledonianas dichos minerales se presentan de igual manera que en las menas lateríticas cubanas, donde el níquel y el cobalto están distribuidos. Varios investigadores del tema (Mustaphá, 1977; Almaguer & Vitezslav, 1993; Rojas & Turro, 2003) han llegado a la conclusión de que entre el 80 % y 90 % del cobalto y entre el 10 % y 20 % de níquel está asociado a los minerales oxidados de manganeso (asbolanas) de las menas lateríticas.

Materiales y métodos

Reactivos

- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) de 98 % de pureza.
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
- Cola

Utensilios

- Reactor (erlenmeyer de 2 L)
- Agitador mecánico
- Balanza
- Papel de filtro
- Termómetro
- Bomba de vacío (para la filtración)
- Beaker

Instalación empleada en el proceso de investigación

Para la ejecución de la investigación fue necesario realizar una preparación de la materia prima, que consistió en tamizar los residuos sólidos en las fracciones $\pm 0,044$ mm, las cuales posteriormente fueron sedimentadas para ser empleadas en el proceso de lixiviación. El equipamiento utilizado para realizar la preparación de la muestra fue una tamizadora automática y una piscina de sedimentación.

Con el fin de lograr los objetivos propuestos, la parte experimental estuvo dirigida a simular, a escala de laboratorio, el proceso de lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato-amoniacal, para lo cual se empleó la instalación que se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Instalación empleada.

El pesaje de las muestras y de los reactivos se realizó en una balanza analítica; realizado el proceso de lixiviación, las muestras tomadas se sometieron a un proceso de filtración con una bomba de vacío. El secado de las muestras se realizó en una estufa a 90 °C durante tres horas.

Metodología para la elección de los principales factores de la investigación

Los rangos experimentales de los parámetros de estudio se tomaron a partir de las experiencias prácticas de la industria e investigaciones preliminares realizadas. Los parámetros de estudio son:

-Concentración inicial del agente reductor (sulfato de hierro (II))

- Temperatura del proceso
- Concentración inicial de ácido sulfúrico
- Contenido de sólido
- Granulometría
- Reynold

Metodología de experimentación

La metodología que se utilizó para la realización de los experimentos se muestra a continuación:

1. Se tomó una muestra representativa de residuo sólido del depósito y se sometió a un proceso de homogenización y selección mediante el método de cuarteo.
2. El producto obtenido se sometió a análisis químico por fluorescencia de rayos X para determinar la composición química de la materia prima.
3. Las muestras fueron sometidas a un proceso de clasificación por medio de un proceso de tamizado y sedimentación para garantizar la granulometría de trabajo.
4. La investigación se llevó a cabo a escala de laboratorio en la instalación propuesta para tal objetivo, donde se realizó el cálculo para determinar el volumen útil ($V_{\text{útil}}$), debido a que los experimentos se realizaron en un reactor de 2 L y el coeficiente de utilización (α) es del 85 % : $V_{\text{útil}} = v_{\text{total}} \cdot \alpha = 1,7 \text{ L}$.
5. A partir del conocimiento de la información obtenida y de la matriz de experimentación codificada se determinaron las cantidades de reactivos involucradas en las pruebas. Para el diseño de la matriz de experimentación se utilizó el método factorial fraccionario, que está basado en todas las posibles combinaciones entre las variables de estudio y los niveles escogidos, para ello se usó la siguiente fórmula:

$$N = n^{\theta - k}$$

Donde:

N: número de experimento

n: número de niveles

θ : número de factores

k: cantidad de variable reducida.

Durante la investigación se estudiaron seis variables y dos niveles, donde se obtuvo la cantidad de pruebas siguientes: $2^{6-2} = 2^4 = 16$.

6. Teniendo en cuenta el diseño se procede al cálculo y determinación de los factores y niveles de experimentación, los cuales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Factores y niveles de experimentación

Factores/ Niveles	Temperatura (°C)	Concentración de H ₂ SO ₄ (g/L)	Concentración de FeSO ₄ (g/L)	Re	Granulometría (mm)	% Sólido
Mínimo	85	49	13	750	-325	20
Máximo	100	132	21	125	+325	40

Una vez obtenidos los valores a los cuales se realizarán los experimentos se procede a la confección de la matriz real, la cual se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Matriz real de experimentación

Nº	Temperatura	Concentración	Concentración	Re	Granulometría	%
1	85	44	8	750	-0,044	20
2	100	137	26	1 250	+0,044	40
3	100	54	18	750	-0,044	20
4	85	127	16	1 250	+0,044	40
5	100	54	18	1 250	-0,044	20
6	85	127	16	750	+0,044	40
7	100	54	18	750	+0,044	20
8	85	127	16	1 250	-0,044	40
9	100	54	18	1 250	+0,044	20
10	85	127	16	750	-0,044	40
11	100	137	26	750	-0,044	40
12	85	44	8	1 250	+0,044	20
13	100	137	26	1 250	-0,044	40
14	85	44	8	750	+0,044	20
15	100	137	26	750	+0,044	40
16	85	44	8	1 250	-0,044	20

Considerando que la densidad de la materia prima empleada es de 2,9 kg/L y usando la expresión:

$$\frac{1}{P_{pulp}} = \frac{X_{sólido}}{P_{sólido}} + \frac{(1-X_{sólido})}{P_{líquido}} \quad (1)$$

Donde:

P_{pulp}: densidad de la pulpa, kg/L

P_{sólido}: densidad del sólido, kg/L

P_{líquido}: densidad del líquido, kg/L

X_{sólido}, *(1 - X_{sólido})*: Fracción másica del contenido de sólido y líquido.

Se sustituyen los valores en la expresión (1), y teniendo en cuenta los contenidos de sólido se tiene:

Para un 40 % de sólido: $m_{pulpa} = P_{pulpa} \cdot V_{\text{útil}}$; $\frac{1}{P_{pulpa}} = 0,738$; $P_{pulpa} = 1,355 \frac{kg}{L}$.

Para un 20 % de sólido: $\frac{1}{P_{pulpa}} = 0,869$; $P_{pulpa} = 1,151 kg/L$

La masa total de la pulpa se determina por la expresión:

$$m_{pulpa} = P_{pulpa} \cdot V_{\text{útil}} \quad (2)$$

Se sustituye y se emplea la expresión (2) para determinar la masa total de la pulpa para cada contenido de sólido.

Para 40 % de sólido: $m_{pulpa} = 2,304 kg$; para 20 % de sólido: $m_{pulpa} = 1,956 kg$.

Una vez determinada la masa de la pulpa, se emplea la siguiente expresión para calcular la masa del sólido para cada caso: $m_{\text{sólido}} = m_{pulpa} \cdot \% \text{sólido}$. (3)

Se sustituye en la expresión (2) y se determina la masa del sólido en la pulpa.

Para 40 % de sólido: $m_{\text{sólido}} = 0,921 kg$; para 20 % de sólido: $m_{\text{sólido}} = 0,391 kg$.

Una vez determinada la masa de la pulpa se emplea la siguiente expresión para calcular la masa del líquido para cada caso: $m_{\text{sólido}} = m_{pulpa} \cdot \% \text{líquido}$. (4)

Se sustituye en la expresión (4) y se determina la masa del líquido en la pulpa.

Para el 60 % de líquido: $m_{\text{líquido}} = 1,382 kg$; para el 80 % de líquido: $m_{\text{líquido}} = 1,565 kg$.

La masa de ácido sulfúrico se calculó estequiométricamente, basado en la composición química del mineral y la posible extracción, según experiencias obtenidas industrialmente y a escala de laboratorio (Samalea 1996; Del Toro, 2001; Martínez, 2006). Para ello se tuvo en cuenta las posibles reacciones que ocurren en el proceso de lixiviación.

Se calcula la masa de metal contenido en las colas con la expresión:

$$m_{\text{metal}} = \frac{m_{\text{cola}} \cdot \% \text{metal}}{100} \quad (5)$$

Se usa la expresión (5) para calcular el magnesio contenido en la misma:

Para un 40 % de sólido: $m_{Mg} = 0,021 \text{ kg}$; para un 20 % de sólido: $m_{Mg} = 0,009$.

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de magnesio debemos tener en cuenta que solo el 95 % del magnesio se lixivía, por lo tanto se debe calcular el magnesio transformado por la siguiente expresión:

$$m_{\text{metal transf}} = \frac{m_{\text{metal}} \cdot G_{\text{transf metal}}}{100} \quad (6)$$

Teniendo en cuenta la masa de magnesio contenido:

Para 40 % de sólido: $m_{\text{metal transf}} = 0,020 \text{ kg}$; para 20 % de sólido: $m_{\text{metal transf}} = 0,008 \text{ kg}$.

Una vez determinada la masa de magnesio transformado para los diferentes valores de contenido de sólido se calcula la masa de ácido sulfúrico por estequiometría aplicando la expresión:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m_{\text{metal transf}} \cdot m_{H_2SO_4}}{mN_{\text{metal}}} \quad (7)$$

Teniendo en cuenta la expresión (7), y los valores de las masas reales de magnesio transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido:

Para un 40 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,079 \text{ kg}$; para un 20 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,033 \text{ kg}$.

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de níquel se debe tener en cuenta que solo el 95,6 % del níquel se lixivía, por lo tanto, usando la expresión (6), se calcula el níquel transformado para cada caso.

Para un 40 % de sólido: $m_{Ni \text{ transf}} = 0,003 \text{ kg}$; para un 20 % de sólido: $m_{Ni \text{ transf}} = 0,002 \text{ kg}$.

Teniendo en cuenta la expresión (7), y los valores de las masas reales de níquel transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido:

Para un 40 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,006 \text{ kg}$; para un 20 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,002 \text{ kg}$.

Para calcular el hierro contenido en la cola se utiliza la expresión (5):

Para un 40 % de sólido: $m_{Fe} = 0,402 \text{ kg}$; para un 20 % de sólido: $m_{Fe} = 0,171 \text{ kg}$.

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de hierro se debe tener en cuenta que solo el 10 % del hierro se lixivia, por lo tanto, usando la expresión (6), se calcula el hierro transformado para cada caso.

Para 40 % de sólido: $m_{Fe\ transf} = 0,040\ kg$; para 20 % de sólido: $m_{Fe\ transf} = 0,017\ kg$.

Teniendo en cuenta la expresión (7), y los valores de las masas reales de níquel transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido:

Para un 40 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,071\ kg$; para un 20 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,030\ kg$.

Para calcular el cobalto contenido en la cola se emplea la expresión (5):

Para 40 % de sólido: $m_{Co} = 0,00085\ kg$; para 20 % de sólido: $m_{Co} = 0,00004\ kg$

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de cobalto se debe tener en cuenta que solo el 95 % del cobalto se lixivia, por lo tanto, usando la expresión (6), se puede calcular el cobalto transformado para cada caso.

Para 40 % de sólido: $m_{Co\ transf} = 0,00081\ kg$; para 20 % de sólido: $m_{Co\ transf} = 0,00003\ kg$.

Teniendo en cuenta la expresión (7), y los valores de las masas reales de cobalto transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido:

Para 40 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,0013\ kg$; para 20 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,0006\ kg$.

Para calcular el aluminio contenido en la cola se usa la expresión (5):

Para 40 % de sólido: $m_{Al} = 0,043\ kg$; para 20 % de sólido: $m_{Al} = 0,018\ kg$.

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de aluminio se debe tener en cuenta que solo el 10 % del hierro se lixivia, por lo tanto, usando la expresión (6), se calcula el aluminio transformado para cada caso.

Para 40 % de sólido: $m_{Al\ transf} = 0,004\ kg$; para 20 % de sólido: $m_{Al\ transf} = 0,002\ kg$.

Teniendo en cuenta la expresión (7), y los valores de las masas reales de aluminio transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido:

Para 40 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,016 \text{ kg}$; para 20 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,007 \text{ kg}$.

Para calcular el manganeso contenido en la cola se usa la expresión (5):

Para 40 % de sólido: $m_{Mn} = 0,007 \text{ kg}$; para 20 % de sólido: $m_{Mn} = 0,003 \text{ kg}$.

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de manganeso se debe tener en cuenta que solo el 69 % del manganeso se lixivía, por lo tanto, usando la expresión (6), se calcula el manganeso transformado para cada caso.

Para 40 % de sólido: $m_{Mn \text{ transf}} = 0,005 \text{ kg}$; para 20 % de sólido: $m_{Mn \text{ transf}} = 0,002 \text{ kg}$.

Con la expresión (7), y los valores de las masas reales de manganeso transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido para cada caso.

Para 40 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,008 \text{ kg}$; para 20 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,002 \text{ kg}$.

Para calcular el cromo contenido en la cola se usa la expresión (5):

Para 40 % de sólido: $m_{Cr} = 0,018 \text{ kg}$; para 20 % de sólido: $m_{Cr} = 0,007 \text{ kg}$.

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de cromo se debe tener en cuenta que solo el 5 % del cromo se lixivía, por lo tanto, usando la expresión (6), se calcula el cromo transformado para cada caso.

Para 40 % de sólido: $m_{Cr \text{ transf}} = 0,001 \text{ kg}$; para 20 % de sólido: $m_{Cr \text{ transf}} = 0,0004 \text{ kg}$.

Teniendo en cuenta la expresión (7), y los valores de las masas reales de cromo transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido:

Para 40 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,002 \text{ kg}$; para 20 % de sólido: $m_{H_2SO_4} = 0,001 \text{ kg}$.

La masa total de ácido sulfúrico consumido se muestra en la Tabla 3, teniendo en cuenta el 1 % de exceso.

Tabla 3. Consumo de ácido sulfúrico

	40 % sólido	20 % sólido
Metal	Consumo de H ₂ SO ₄ (kg)	Consumo de H ₂ SO ₄ ,(kg)
Fe	0,071	0,030
Ni	0,006	0,002
Co	0,00134	0,00057
Al	0,016	0,007
Mg	0,079	0,033
Mn	0,008	0,0036
Cr	0,002	0,001
Total	0,182	0,077
Total con exceso	0,184	0,078

Método cinético de investigación

El método de estudio cinético del proceso de lixiviación a escala de laboratorio, tiene como fin la determinación de la velocidad de las transformaciones físico-químicas, así como la influencia de los parámetros de estudio en el mismo, expresado a través de una ecuación que describe el modelo cinético. Teniendo en cuenta que es un proceso heterogéneo y complejo, se partió de la expresión cinética general siguiente (Zelitman, 1975).

$$-\frac{dc(Me)}{d\tau} = k \cdot C_1^a C_2^b \dots C_n^f \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot S^q \cdot sol^m \cdot Re^p$$

Donde:

c(Me) .- concentración del metal en solución (g/L)

k .- Constante de velocidad

C₁, 2, n. - Concentración de los reactivos 1, 2 - n (g/L)

E .- Energía de activación (kJ/mole)

R .- Constante universal de los gases (kJ/moles·K)

T .- Temperatura (K)

S .- Superficie (mm²)

sol .- Contenido de sólido (%)

Re .- Número de Reynolds

a, b, f, q, m, p .- Coeficientes empíricos.

A partir de los resultados experimentales, según el diseño empleado, se realiza el análisis individual de cada factor.

Para la influencia del reactivo: $\frac{dc(Me)}{d\tau} = k \cdot C_1^a C_2^b$

Para la influencia de la temperatura: $\frac{dc(Me)}{d\tau} = k \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$

Para la influencia de la superficie de contacto: $\frac{dc(Me)}{d\tau} = k \cdot S^q$

Para la influencia del porcentaje de sólido: $\frac{dc(Me)}{d\tau} = k \cdot Sol^m$

Para la influencia de la agitación: $\frac{dc(Me)}{d\tau} = k \cdot Re^p$

Técnicas de análisis

Análisis químico por el método de Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Consiste en hacer incidir un haz de rayos X con energía suficiente para excitar los diferentes elementos que componen la muestra. Los átomos excitados, al pasar al estado normal, emiten radiaciones X cuya longitud de onda va a ser característica de cada elemento y la intensidad de su fluorescencia es proporcional al contenido de dicho elemento en la muestra. El espectrómetro es capaz de separar las diferentes longitudes de onda y determinar su intensidad, y mediante la resolución de un sistema de ecuaciones se calculan las concentraciones de los diferentes elementos, relacionándolos con una serie de muestras patrones con las que se calibra el equipo. Se utiliza en la determinación de la composición química de las muestras sólidas que se obtuvieron producto de la lixiviación.

Análisis químico por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica

Se basa en la absorción selectiva de radiaciones electromagnéticas de diversas regiones del espectro por el sistema homogéneo. Como resultado de la absorción de radiación el cambio de energía del sistema es tan despreciable que generalmente no conduce a la alteración de la integridad de las moléculas de la sustancia absorbente. Cuando la fuente de radiación es específica de un elemento y utiliza la excitación por llamas donde se descompone la sustancia en átomos se denomina método espectrofotométrico de absorción atómica –es el más empleado en este trabajo. Se utiliza en la determinación de la composición química de los licores obtenidos del proceso de lixiviación investigado y como método de control.

Análisis cinético

Los resultados del estudio termodinámico del proceso de lixiviación del cobalto, a partir de las colas de la tecnología carbonato-amoniaco con ácido sulfúrico, señalan a la

temperatura como uno de los factores principales que determinan la extracción del cobalto.

Influencia de la temperatura sobre la extracción de cobalto

En la Figura 2 se refleja la influencia de la temperatura sobre la extracción de cobalto. Se puede observar que las extracciones de cobalto a temperaturas de 100 °C son superiores a las que se alcanzan cuando la temperatura es de 85 °C, esto es debido a una mayor ruptura de la estructura cristalina de los minerales portadores de cobalto y a la vez a la activación de estos para interactuar con el agente lixiviante. Las extracciones de cobalto a 100 °C alcanzan valores de 43,886 %, mientras que en la serie a 85 °C promedia valores de 41,168 %, durante los primeros cinco minutos.

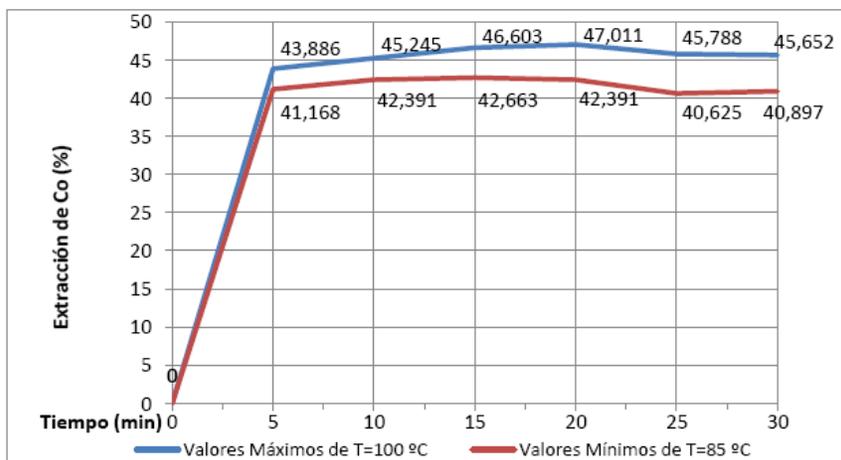


Figura 2. Extracción de cobalto en función del tiempo y la temperatura.

Como regularidad en las curvas de extracción de cobalto a diferentes temperaturas se aprecia un incremento de la misma durante los primeros 5 min, y posterior a los 20 min varía de forma sinusoidal. Este fenómeno resulta más pronunciado a medida que disminuye la temperatura. El valor de la energía aparente de activación es: 5 022,933 lo que implica que el proceso se desarrolla en un régimen difusivo.

Influencia de la concentración inicial de reactivo lixiviante sobre la extracción de cobalto

La concentración inicial del agente lixiviante (ácido sulfúrico) juega un papel fundamental en la cinética durante la extracción del cobalto a partir de las colas de la

tecnología carbonato-amoniacal. Para el análisis de la influencia del ácido sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación de las colas amoniacales se realizó una serie de experimentos, según la matriz diseñada, y los resultados de las pruebas se muestran en la Figura 3.

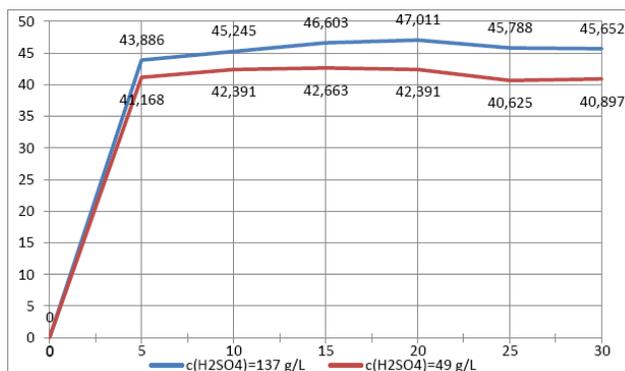


Figura 3. Extracción de cobalto en función del tiempo y el contenido inicial de ácido.

Se aprecia la tendencia positiva que ejerce el incremento de la concentración inicial de ácido sobre la extracción de cobalto. A partir de los resultados se determinó el orden del proceso (coeficiente empírico) en relación a la concentración inicial de ácido, teniendo un valor de 0,065, el cual demuestra que el orden de la reacción de lixiviación del cobalto, a partir de la cola de la tecnología carbonato-amoniacal respecto al ácido sulfúrico, es fraccional. Del análisis realizado, sobre la influencia de la concentración de ácido inicial en el proceso de lixiviación de cobalto desde las colas, se puede concluir que un incremento de la concentración inicial de ácido favorece la extracción de cobalto; desde 49 g/L a 137 g/L la extracción tiene un incremento de 5 %.

Influencia de la cantidad inicial de sulfato de hierro (II) sobre la extracción de cobalto

La posible influencia positiva del sulfato de hierro (II) sobre la extracción de cobalto, durante la lixiviación de las colas de la tecnología carbonato-amoniacal, ha sido tratada en diferentes trabajos. En la Figura 4 se muestran los resultados de las pruebas experimentales que se realizaron para el estudio de la influencia del sulfato de hierro (II) sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación de las colas.

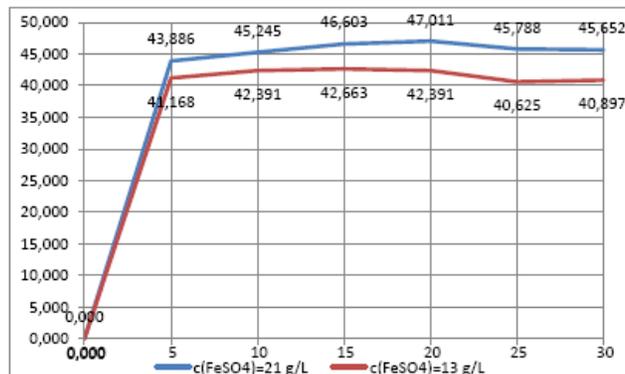


Figura 4. Extracción de cobalto en función del tiempo y el contenido inicial de sulfato de hierro (II).

La presencia del sulfato de hierro (II) durante la lixiviación ácida de las colas favorece la extracción de cobalto en todas las pruebas realizadas. La comparación de las extracciones, en función de las cantidades de agente reductor, demostró que al incrementarse el contenido de sulfato de hierro (II) de 13 g/L a 21 g/L se incrementa también la extracción de cobalto de 42,391 a 47,011, a los 20 minutos. Se determinó el orden del proceso, en relación a la concentración inicial de sulfato de hierro (II), teniendo un valor de 0,135, el cual muestra que el orden de la reacción de lixiviación del cobalto, a partir de la cola de la tecnología carbonato-amoniaco, respecto al agente reductor, es fraccional.

Influencia del contenido de sólido inicial sobre la extracción de cobalto

La influencia del contenido de sólido inicial puede ser significativa durante la lixiviación. Un alto contenido de sólido en la pulpa (mayor del 50 %) (Figura 5a), aumenta considerablemente la viscosidad de esta y a la vez dificulta la difusión del reactivo lixivante hasta el sólido, además de hacerse más difícil el proceso de agitación. Por el contrario, si el contenido de sólido es bajo (inferior al 30 %) (Figura 5b) existe una elevada dilución del reactivo lixivante, lo que disminuye la concentración necesaria del reactivo para lixiviar el producto sólido. Debe existir entonces una variante (Figura 5c) para la cual la relación entre el líquido y el sólido es la adecuada, desde el punto de vista hidrodinámico, la difusión del reactivo lixivante y de su concentración.

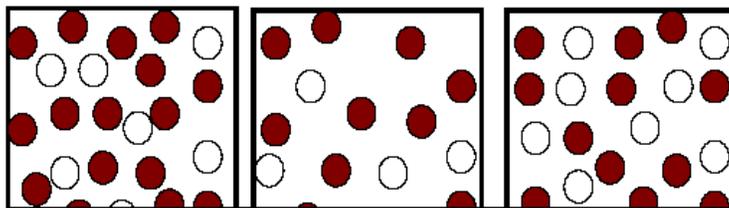


Figura 5. Comportamiento del porcentaje de sólido en la pulpa.

Como regularidad las extracciones de cobalto durante el proceso de lixiviación ácida dependen, en gran medida, de la cantidad de sólido en un volumen de trabajo determinado, ya que así será la cantidad de reactivo lixivante y la dilución de este. La influencia del contenido de sólido en las pulpas sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación de las colas se evaluó en las condiciones de 20 % y 40 % de sólido.

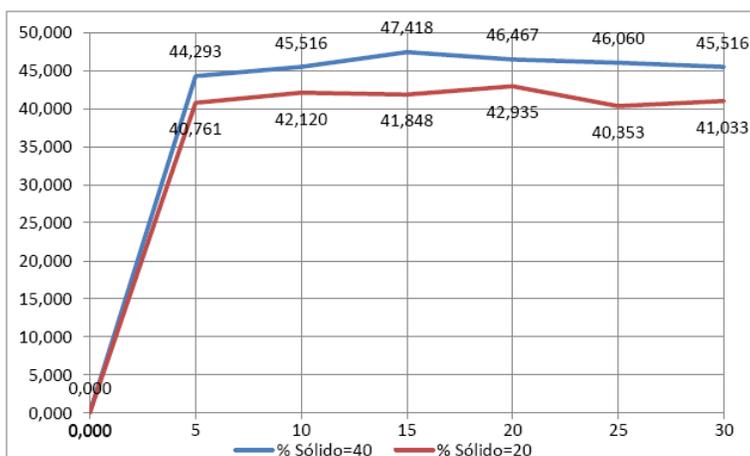


Figura 6. Extracción de cobalto en función del tiempo y el contenido de sólido inicial en la pulpa.

De acuerdo a los resultados reflejados en la Figura 6 se puede establecer que la cantidad de sólido adecuada para garantizar elevadas extracciones de cobalto durante la lixiviación de las colas es de 40 % de la masa de pulpa. El orden del proceso, respecto al contenido de sólido inicial en la pulpa, es de 0,060, el cual muestra que el orden de la reacción de lixiviación del cobalto a partir de la cola de la tecnología carbonato-amoniaco, en relación al porcentaje de sólido, es fraccional.

Influencia de la agitación sobre la extracción de cobalto

La función principal de la agitación durante el proceso de lixiviación es homogenizar la pulpa alimentada en el reactor con los reactivos añadidos al mismo, para evitar las sobresaturaciones de reactivos en determinadas zonas, así como la uniformidad de la temperatura en el sistema y la no sedimentación del sólido en el fondo del reactor.

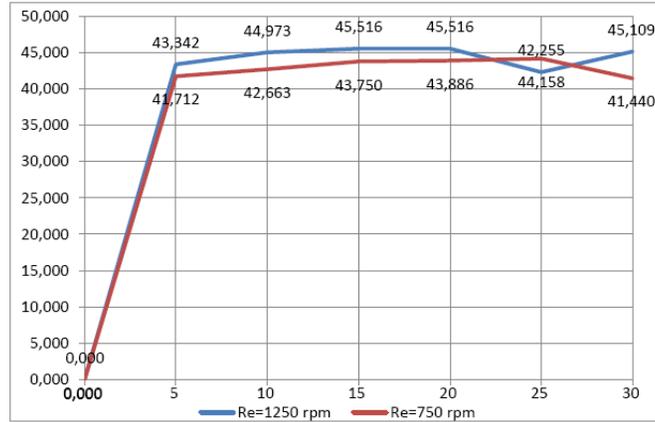


Figura 7. Extracción de cobalto en función del tiempo y la agitación.

En la Figura 7 se aprecia una influencia significativa de la agitación sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación en el rango estudiado (750–1250 rpm). Esto puede estar dado por el hecho de que los valores del criterio de Reynolds alcanzados en la instalación investigativa se mantenían en el rango pequeño de un régimen hidrodinámico de transición. El nivel de influencia de la agitación sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación es 0,040.

Cinética del proceso de lixiviación

Procesada la información experimental se obtiene la ecuación cinética del proceso de lixiviación ácida de los minerales con baja ley de níquel, con el fin de obtener cobalto con las características siguientes:

$$-\frac{dc(Me)}{dt} = k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{-\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040} \cdot (C_e - C_t)$$

Donde: $c_e CoSO_4 = \sqrt{e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \cdot C_{H_2SO_4}^3 \cdot C_{FeSO_4}^2}$

Se multiplica la ecuación por - 1:

$$\frac{dc(Me)}{(C_e - C_t)} = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{-\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040} \cdot dt$$

Integrando la ecuación anterior se obtiene:

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc_{Me}}{(C_e - C_t)} = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{-\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040} \cdot \int_0^t dt$$

Al resolver la ecuación anterior el resultado es:

$$\ln\left(\frac{C_e - C_t}{C_e - C_0}\right) = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0.056} \cdot C_{FeSO_4}^{0.135} \cdot e^{\frac{5022.933}{RT}} \cdot S^{-0.352} \cdot sol^{0.060} \cdot Re^{0.040} \cdot t$$

Se evalúan los puntos en la ecuación y se obtiene que:

$$\ln\left(\frac{C_e - C_t}{C_e - C_0}\right) = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0.056} \cdot C_{FeSO_4}^{0.135} \cdot e^{\frac{5022.933}{RT}} \cdot S^{-0.352} \cdot sol^{0.060} \cdot Re^{0.040} \cdot t$$

$$\text{Donde: } M = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0.056} \cdot C_{FeSO_4}^{0.135} \cdot e^{\frac{5022.933}{RT}} \cdot S^{-0.352} \cdot sol^{0.060} \cdot Re^{0.040} \cdot t$$

$$\text{Por tanto: } \ln\left(\frac{C_e - C_t}{C_e - C_0}\right) = -M \cdot t$$

Aplicando exponencial para eliminar el logaritmo, y considerando que $C_0 = 0$, la expresión queda de la manera siguiente: $\frac{C_e - C_t}{C_e} = e^{-Mt}$

Por tanto, el modelo cinético queda expresado de la forma siguiente: $C_t = C_e(1 - e^{-Mt})$

Validación del modelo cinético

La validación del modelo se realiza mediante la contraposición de los resultados experimentales y los logrados con ayuda del modelo. Después de simulado, aplicando el modelo, se obtuvieron los resultados teóricos y prácticos, los cuales se muestran en la figura siguiente.

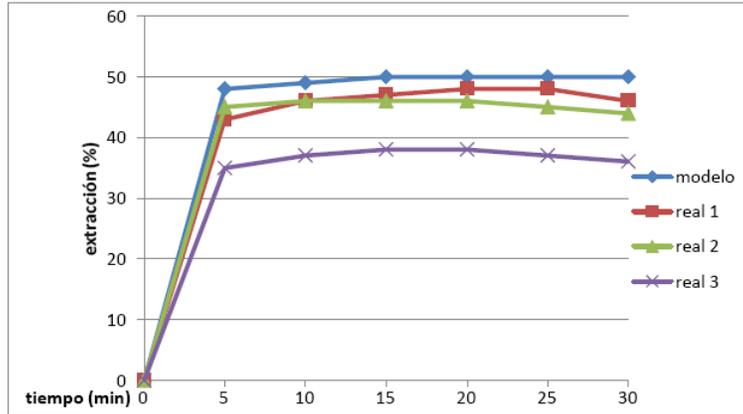


Figura 8. Valores obtenidos experimentalmente y por simulación bajo las siguientes condiciones: Real 1: T=100 °C, cH₂SO₄=150 g/L, cFeSO₄=25 g/L, % sólido=35, granulometría=-0,044 mm y Re=1750.

Real 2: T=75 °C, cH₂SO₄=140 g/L, cFeSO₄=20 g/L, % sólido=44, granulometría=-0,083 mm y Re=1750.

Real 3: T =95 °C, cH₂SO₄=30 g/L, cFeSO₄=10 g/L, % sólido=40, granulometría=-0,044 mm y Re=500.

Según se observa en la Figura 8, existe similitud entre el modelo y la práctica real, lo que muestra su adecuación.

Conclusiones

Del análisis de los principales resultados del trabajo se concluye que, mediante la investigación del proceso de lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato-amoniaca, se estableció el modelo cinético que rige dicho proceso:

$$C_t = C_e(1 - e^{-Mt})$$

$$M = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0.056} \cdot C_{FeSO_4}^{0.135} \cdot e^{\frac{5022.933}{RT}} \cdot S^{-0.352} \cdot sol^{0.060} \cdot Re^{0.040}$$

Y se determinó cómo influyeron cada una de las variables tecnológicas en la recuperación de cobalto, demostrándose que la temperatura, la concentración inicial del sulfato de hierro (II), la concentración inicial de ácido, el contenido de sólido y la agitación tiene una influencia positiva y directamente proporcional en la extracción del mismo, mientras que la granulometría de las partículas tiene un efecto inverso, estos parámetros determinan la velocidad de reacción según el modelo cinético validado.

Referencias bibliográficas

- ALMAGUER, A. & VITEZSLAV, Z. 1993: Estudio de la distribución del hierro, níquel y cobalto en los tamaños de los granos que componen el perfil de las cortezas de intemperismo de las rocas ultramáficas hasta su desarrollo laterítico y su relación con la mineralogía. *Minería y Geología* 10(2): 17-23.
- CARLSON, E. T. & SIMONS, C. S. 1961: *Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulphuric acid. Extractive Metallurgy of nickel and cobalt* (ed. P. Queneau) Intersciencie, New York.
- DEL TORO, A. 2001: *Lixiviación de residuales sólidos de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara utilizando el sulfato de hierro II como agente reductor y ácido sulfúrico para lixiviar*. Trabajo de diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 56 p.
- MARTÍNEZ, N. L. 2006: *Recuperación de cobalto mediante la lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato-amoniaca*. Trabajo de diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 60 p.
- MUSHINGA A. 2012: Recuperación de cobalto de los escombros lateríticos por lixiviación ácida. *Ciencia & Futuro* 2(4): 1-13.
- MUSTAPHA, C. 1977: Contribución a la valoración de las ferralitas níquelíferas de Nueva Caledonia. CIPIMM, La Habana.
- ROJAS, A. & TURRO, A. 2003: Composición mineralógica de las colas del proceso Caron en Moa, Holguín, Cuba. *Minería y Geología* 19(3-4): 21-28.
- SAMALEA, G. 1996: Lixiviación de las colas viejas de la tecnología carbonato-amoniaca en medio ácido con SO₂ y H₂SO₃. Informe Técnico. Centro de Investigación del Níquel, Nicaro. Cuba.
- ZELIKMAN, A.; VOLDMAN, M. 1982: *Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos*. Editorial Metalurgia, Moscú, 352 p.