

# Extracción de cobalto por lixiviación de los escombros lateríticos en tinas de percolación<sup>\*</sup>

#### **Osmar Reyes González**

Especialidad: Ingeniería metalúrgica

Instituto Superior Minero Metalúrgico (Cuba).

**Resumen:** Se determinó la influencia de los principales parámetros que intervienen en el proceso de lixiviación de los escombros lateríticos en tinas de percolación, empleando como agente lixiviante el ácido sulfúrico y el sulfato de hierro (II) como agente reductor. Para lograr el objetivo se utilizó un diseño de experimentación del tipo factorial completo, donde se estudiaron como variables independientes: la concentración inicial de ácido sulfúrico y la concentración inicial de sulfato de hierro (II). Los experimentos se realizaron a escala de laboratorio en un reactor de 8 L de capacidad. Se obtiene un modelo cinético que permite analizar la influencia de los parámetros analizados, determinándose que los mismos influyen de manera positiva en la extracción del cobalto contenido en los escombros lateríticos, que constituyen la materia prima empleada para la investigación.

Palabras clave: Cobalto; escombros lateríticos; lixiviación ácida.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Trabajo tutorado por el Dr. Amaury Palacios Rodríguez, y la M. Sc. Lianis Columbié Lamorú. Recibido: 11 julio 2014 / Aceptado: 18 febrero 2014.

### Lateritic overburden leaching to extract cobalt in prescreening pools

**Abstract:** The objective of the investigation was to determine the influence of the key parameters that intervene in the leaching process of lateritic overburden in prescreening pools, using sulphuric acid as leaching agent and iron sulphate II as reducing agent. The design for the experimentation used to meet the objective was the complete factorial design in which the independent variables identified to be analyzed were: the initial concentration of sulphuric acid and the initial concentration of iron sulphate II. The tests were run at lab scale in a reactor with a capacity of 8L. A kinetic model was developed to analyze the influence of the parameters measured. The results indicated that these parameters have a positive impact on the extraction of the cobalt contained in lateritic overburden. The overburden was the raw material chosen for this investigation.

Key words: cobalt: lateritic overburden; acid leach.

#### Introducción

El cobalto es un metal duro, ferromagnético, de color blanco azulado. Su temperatura de Curie es de 1 388 K. Fue descubierto por George Brandt entre 1730 y 1737, quien demostró que el cobalto era el responsable del color azul del vidrio que previamente se atribuía al bismuto.

Cuba posee yacimientos lateríticos que proporcionan fuentes importantes de níquel y cobalto, hierro, cromo y otros componentes. Australia, Filipinas, India y otros países de las zonas tropicales poseen grandes riquezas de lateritas, por ello se le presta gran atención al control y eficiencia del proceso, para así poder competir en el mercado internacional con un producto de alta calidad (Ananias, 2012).

Como resultado de la explotación minera de estos yacimientos se generan grandes volúmenes de escombros lateríticos que no son utilizados actualmente por las industrias metalúrgicas de esta región, por no poseer los requisitos exigidos para ser procesados por las tecnologías de lixiviación ácida a presión y carbonato amoniacal.

La búsqueda de vías para recuperar el cobalto del escombro ha sido analizada por numerosos autores (Wang & Zhou, 2002; Brugueras, 2005), atendiendo al alto precio que actualmente tiene este metal en el mercado internacional y a sus variadas aplicaciones (Palacios & García, 2014).

En la empresa Comandante Pedro Sotto Alba solamente se extraen el níquel y el cobalto, razón por la cual es de gran importancia el aprovechamiento integral de estos yacimientos en los que existen importantes reservas de escombros lateríticos, material que por su bajo contenido de níquel no es procesado industrialmente.

Las tecnologías avanzadas son de gran interés para la producción de ferroníquel para elevar las capacidades productivas de las empresas niquelíferas; esto conlleva al procesamiento de mayores volúmenes de minerales portadores de níquel, pues la extracción del mineral se realiza garantizando contenidos superiores al 0,9 % de níquel en el mineral alimentado a las plantas metalúrgicas, lo que conlleva a la acumulación de mayores volúmenes de minerales fuera de balance que pasan a las escombreras.

En Cuba, la industria metalúrgica del níquel desempeña una importante labor, su objetivo específico es elevar la productividad y la eficiencia de las industrias. Teniendo

en cuenta lo planteado anteriormente se buscan alternativas para el procesamiento del cobalto contenido en los escombros.

Un caso particular lo constituyen los escombros lateríticos de la empresa Pedro Sotto Alba, de los cuales no se tiene un suficiente conocimiento, que permita establecer tecnologías para su utilización y la recuperación de los valores metálicos en ellos presentes. Estos escombros se acumulan en las llamadas escombreras y son el resultado de la explotación del mineral laterítico. Es por ello que el objetivo de la investigación consiste en determinar la influencia de los principales parámetros del proceso de lixiviación de los escombros lateríticos por percolación.

#### Materiales y métodos

Para la experimentación se emplean tres reactivos fundamentales:

-Ácido sulfúrico diluido ( $H_2SO_4$ ) con una pureza de 98 %: Líquido transparente miscible en agua con una masa atómica de 98,08 g/mol. Posee un punto de fusión de -15 °C y un punto de ebullición de 330 °C. Generalmente se obtiene a partir de óxido de azufre IV por oxidación de óxidos de nitrógeno en disolución acuosa.

-Sulfato de hierro II: Sólido que presenta cristales de color verde azulado con una solubilidad en agua a 20 °C, posee una masa atómica de 278,02 g/mol. Su descomposición térmica es desde los 400 °C y su punto de fusión es a los 64 °C.

-Escombros lateríticos o laterita fuera de balance: Provenientes de los yacimientos de Moa. Como promedio presentan una potencia de 3,5 m, es de color pardo rojizo debido al alto contenido de hierro.

#### Composición química de los escombros lateríticos

La composición química de los escombros lateríticos o laterita fuera de balance se muestra en la Tabla 1.

Elementos (%)										
Ni	Со	Fe	Mg	AI	Si	Cr	Mn	Cu	Zn	
0,66	0,052	41,46	0,38	10,15	6,18	1,13	0,52	0,011	0,024	

Tabla 1. Composición química de los escombros lateríticos

De acuerdo a la composición química mostrada en la Tabla 1 el escombro laterítico es un residual con bajo contenido de níquel y cobalto, así como un elevado contenido de hierro. Además, se encuentran presentes el aluminio, el cromo, el silicio, el magnesio, el manganeso y, en menor cuantía, el cobre y el cinc.

#### **Equipos e instrumentos**

Para la experimentación del proceso de lixiviación ácida por percolación a escala de laboratorio se utilizaron Elermeyer (600 mL), Beacker (500 mL) y balanza analógica.

#### Metodología empleada para la realización de los experimentos

1. Se tomó una muestra representativa que conserva las propiedades y calidad de la materia prima inicial (escombros lateríticos) y se homogenizó, con el fin de mejorar la calidad del producto final sometido a dicho proceso.

2. Se seleccionó la muestra mediante el método de cuarteo, dividiendo la muestra homogenizada en cuatro partes y se tomó una porción de cada una de las partes.

3. La muestra se sometió a un proceso de preparación mecánica, que consistió en una separación granulométrica mediante el cribado hasta obtener fracciones de 0,083 mm.

4. Al obtener la granulometría necesaria se sometió la muestra a análisis químico por fluorescencia de rayos X para determinar su composición química y mineralógica.

5. El licor obtenido se sometió a análisis químico por plasma inductivamente acoplado (ICP) para determinar la concentración de los metales en el mismo.

#### Diseño de experimento

En la Tabla 2 se muestra la matriz experimental del diseño factorial completo a dos niveles (mínimos y máximos), para un total de cuatro experimentos. La variable de salida o dependiente es la extracción de cobalto.

Pruebas	as Factores						
	Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	Concentración de FeSO₄ (g/L)					
1	50	20					
2	150	20					
3	50	34					
4	150	34					

Tabla 2. Matriz experimental

Los rangos experimentales de los parámetros de estudio estuvieron tomados a partir de las experiencias prácticas de investigaciones preliminares realizadas al respecto (Palacios, 2001; Ananias, 2012).

#### Técnicas de análisis empleadas

A la muestra de sólido (escombro laterítico) se le aplica la técnica de fluorescencia de rayos X mientras que con las muestras de licor obtenido de la lixiviación de estos escombros se emplea el método de plasma inductivamente acoplado.

-Análisis químico por el método de fluorescencia de rayos X (FRX): Este método 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.

-Análisis químico por el método de plasma inductivamente acoplado (ICP): Este método se basa en la medición de la emisión atómica por una técnica de espectroscopia óptica. La porción de ensayo se nebuliza, el aerosol producido se transporta al plasma, donde se produce la excitación. Las líneas atómicas, características del espectro de emisión, se producen por un plasma inductivamente acoplado (ICP).

### Determinación de los valores de los factores que influyen en el proceso de lixiviación ácida por percolación

Para la determinación de los valores de los factores (concentración de sulfato de hierro (II) y concentración de ácido sulfúrico) es necesario establecer un balance material y tener en cuenta las posibles reacciones químicas que tengan lugar.

El consumo de ácido sulfúrico se determina por cálculos estequiométricos, basados en la composición química del mineral y la posible extracción según experiencias obtenidas (Palacios, 2001; Ananias, 2012):  $m_{H_2SO_4} = \frac{m_{Me} \cdot \varepsilon_{Me} \cdot MM_{H_2SO_4}}{100 \cdot MM_{Me}}$ .

Donde:

M(Me),  $m(H_2SO_4)$ : Masa del metal presente en los óxidos y del ácido sulfúrico, respectivamente, kg;

Grado de transformación de los metales, %;

MM(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), MM(Me): Masa molar del ácido sulfúrico y del metal, respectivamente, kg/mol.

Para determinar la masa de los sulfatos de los metales teniendo en cuenta la masa de los óxidos de los metales se utiliza la ecuación siguiente:  $m_{meSO_4} = \frac{m_{Me} \cdot \varepsilon_{Me} \cdot MM_{MeSO_4}}{100 \cdot MM_{Me}}$ .

Donde: MM(MeSO<sub>4</sub>): Masa molar de los sulfatos de los metales, kg/mol; m(MeSO<sub>4</sub>): Masa de los sulfatos de los metales, kg.

Considerando que el 100 % de cobalto y manganeso se reduce la cantidad de sulfato de hierro II heptahidratado se calcula por:  $m_{Fe50_4 + H_20} = \frac{m_{Ma} \cdot MM_{Fe50_4}}{MM_{Ma}}$ .

#### Control de homogeneidad de los valores (según filas)

- 1. Por cada una de las filas se toman los valores dudosos por apreciación (y<sup>\*</sup>)
- 2 Determinación del valor promedio (sin tener en cuenta el error)
- 3. Determinación de la desviación cuadrática (sin incluir el dudoso)
- 4. Cálculo del valor del criterio t student
- 5. Determinación de t<sub>tab</sub> para los grados de libertad f = n 1 y nivel de significación  $\alpha = 0.05$
- 6. Comparación de los criterios  $t_{tab}$  y  $t_{cal}$ .

#### Cálculo de la dispersión por fila y control de su homogeneidad

- 1. Determinación de la dispersión por cada una de las filas
- 2. Suma de las dispersiones
- 3. Cálculo del criterio de Cochran (G) para cada fila.

#### Cálculo de la dispersión de reproducibilidad

- 1. Error de reproducibilidad
- 2. Cálculo del criterio t student
- 3. Determinación de t<sub>tab</sub> para f = N(n 1) y  $\propto = 0.05$
- 4. Comprobación de los criterios t<sub>tab</sub> y t<sub>cal</sub>.

#### Cálculo del valor medio de respuesta y control del significado de su diferencia

- 1. Valor del criterio t student
- 2. Determinación de t<sub>tab</sub> para  $f = n_{max} + n_{min}$
- 3. Comprobación de los criterios  $t_{tab}$  y  $t_{cal}$ .

#### Determinación de los coeficientes de la ecuación de regresión

Este cálculo se realiza tomando los signos verticales de la matriz de experimentación.

#### Control de la adecuación de la ecuación de regresión

1. Se realiza el cálculo para cada punto del plano por medio de la ecuación tomando los signos horizontales de la matriz de experimentación

- 2. Dispersión de adecuación
- 3. Se calcula el criterio de Fisher
- 4. Determinación de F<sub>tab</sub> para  $f_1 = N (n 1)$ ;  $f_2 = N(n 1)$  y  $\propto = 0.05$
- 5. Comprobación de los criterios F<sub>tab</sub> y F<sub>cal</sub>.

Si  $F_{cal}$  <  $F_{tab}$  el modelo es adecuado al objeto investigado.

#### Cálculo del coeficiente de correlación

Los coeficientes de correlación pueden tomar los siguientes significados:

- R = 0; no hay correlación
- R =1; relación positiva
- R = -1; relación negativa.

#### Metodología de la modelación termodinámica

1. A partir de la reacción química determinar la constante de equilibrio (literalmente).

2. Por cualquiera de los métodos conocidos determinar el valor del potencial isobárico isotérmico de la reacción.

3. Obtener literalmente el valor de la constante de equilibrio a partir de la expresión integrada del potencial isobárico isotérmico.

4. Sustituir en la expresión obtenida la constante de equilibrio y obtener literalmente la concentración del elemento o compuesto en su estado de equilibrio.

5. Evaluar la expresión para las condiciones deseadas. Tabulación y graficado de los resultados obtenidos.

#### Metodología de la modelación cinética

1. Según la teoría de semejanzas la cinética de las reacciones complejas puede ser analizada mediante la ecuación general:

Ecuación general:  $-\frac{dc}{dt} = k \cdot V \cdot c^a \cdot c^b \cdot e^{-\frac{E}{RT} \cdot Re^V} \cdot S^m$ .

Donde:

K: Constante general de velocidad de la reacción

C: Concentración de los reactivos

E: Energía aparente de activación

S: Superficie de la fase sólida

Re: Número de Reynolds

a, b, p y m: Coeficientes empíricos.

En el caso particular solo se estudiarán dos variables, la concentración de ácido sulfúrico y de sulfato de hierro (II), ya que en la investigación no se consideran los demás parámetros que se encuentran en la ecuación general; por lo que la misma queda de la siguiente forma:  $-\frac{dc_{Ms}}{dt} = k \cdot V \cdot C_{H_2 SO_4} \circ C_{FeSO_4}$ b.

La determinación de los coeficientes empíricos se simplifica significativamente al realizarse experimentos con una sola variable. En estos casos, en correspondencia con la ecuación general, para dos valores de comportamiento de concentración del elemento útil obtenido a partir de una gráfica cinética se obtiene que:

$$\frac{dcm}{dt} = KV \cdot c_1^a \qquad \qquad \frac{dcm}{dt} = KV \cdot c_2^a.$$

Por tanto:  $\frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_2} = \frac{k \cdot V \cdot c_1^a}{k \cdot V \cdot c_2^a}.$ 

Se simplifica la expresión y se obtiene:  $\frac{dt_1}{dt_2} = \frac{c_1^a}{c_2^a}$ . Aplicando logaritmo neperiano a la expresión se tiene que:  $ln \frac{dt_1}{dt_2} = ln \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^a$ . Por tanto:  $\frac{ln(\frac{dt_1}{dt_2})}{ln(\frac{c_1}{dt_2})} = a$ .

De manera similar para el cálculo de todos los coeficientes empíricos se emplea la misma metodología y posteriormente se integran a la ecuación general.

#### Análisis termodinámico

El análisis termodinámico del proceso de lixiviación ácida permitió evaluar la espontaneidad de las posibles reacciones químicas, la magnitud en que estas puedan desarrollarse y las condiciones de temperaturas más propicias.

Considerando que las principal transformación físico-química que sufre el cromo es  $Cr_2O_{3(s)} + 3H_2SO_{4(ac)} = Cr_2(SO_4)_{3(ac)} + 3H_2O$ , el sulfato de cromo III [ $Cr_2(SO_4)_3$ ] obtenido de la reacción puede interactuar con los óxidos superiores de manganeso, cobalto y hierro, produciéndose el cromo hexavalente por las transformaciones 1, 2 y 3.

$$3MnO_{2(s)} + Cr_2(SO_4)_{3(ac)} + 2H_2O = 3MnSO_{4(ac)} + 2H_2CrO_{4(ac)}$$
(1)

$$3Co_2O_{3(s)} + Cr_2(SO_4)_{3(ac)} + 3H_2SO_{4(ac)} = 6CoSO_{4(ac)} + 2H_2CrO_{4(ac)} + H_2O$$
(2)

$$3Fe_2O_{3(g)} + Cr_2(SO_4)_{3(ac)} + 3H_2SO_{4(ac)} = 6FeSO_{4(ac)} + 2H_2CrO_{4(ac)} + H_2O$$
(3)



Figura 1. Variación del △G de las reacciones 1, 2 y 3 en función de la temperatura, (K).

Para algunos investigadores la lixiviación de los compuestos de manganeso y cobalto con sulfato de hierro II como reactivo lixiviante ha sido un tema de gran interés. (Sobol, 1968; Horst, 1969).

Las transformaciones físico-químicas propuestas son reacciones de oxidación reducción.

$$MnO_{2(c)} + 2FeSO_{4(ac)} + 2H_2SO_{4(ac)} = Fe_2(SO_4)_{3(ac)} + MnSO_{4(ac)} + 2H_2O$$
(4)

$$Co_2O_{3(s)} + 2FeSO_{4(ac)} + 3H_2SO_{4(ac)} = Fe_2(SO_4)_{3(ac)} + 2CoSO_{4(ac)} + 3H_2O$$
(5)

Las probabilidades termodinámicas se muestran en la Figura 2, teniendo el cobalto las mayores probabilidades termodinámicas de ocurrencia, lo que resulta esencial para la selectividad del proceso de lixiviación.



Figura 2. Variación del  $\Delta G$  de las reacciones 4 y 5 en función de la temperatura, (K).

$$2CoO_{(s)} + MnO_{2(s)} \quad 4H_2SO_{4(ac)} = Co_2(SO_4)_{3(ac)} + MnSO_{4(ac)} + 4H_2O \tag{6}$$

$$2FeO_{(s)} + MnO_{2(s)} \quad 4H_2SO_{4(ac)} = Fe_2(SO_4)_{3(ac)} + MnSO_{4(ac)} + 4H_2O \tag{7}$$

Se muestra la alta probabilidad de transformación del hierro a sulfato trivalente, mientras que el cobalto presenta un comportamiento más ligero en cuanto a su probabilidad de ocurrencia (Figura 3).



Figura 3. Variación del △G de las reacciones 6 y 7 en función de la temperatura, (K).

Luego de obtener el modelo termodinámico se calcula el valor de Ce (concentración de equilibrio) para el sulfato de cobalto (CoSO<sub>4</sub>) en función de la concentración de ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II), quedando la ecuación:  $c^2(C_0SO_4) = \frac{\Delta G}{e-RT} \cdot C^a_{H_2SO_4} \cdot C^b_{FeSO_4}$ .

La simulación gráfica a partir del modelo termodinámico se muestra en la Figura 4. En la medida que aumenta la concentración de sulfato de hierro (II) aumenta la concentración de equilibrio para todas las concentraciones de ácido sulfúrico estudiadas, obteniéndose las mayores concentraciones de cobalto para 2 mol/L de ácido sulfúrico.



Figura 4. Simulación gráfica del modelo termodinámico.

Para el caso particular de la investigación que se realiza:  $c(C_oSO_4) = 0.227 \ mol/L$ .

#### Análisis estadístico

Para realizar estadísticamente el comportamiento de las variables de entrada con relación a la de salida se utilizó el método de plasma inductivamente acoplado así como herramientas informáticas (Statgraphics Centuryon y Excel).

Los diagramas de Pareto fueron empleados para determinar los efectos significativos de las variables de entrada sobre la extracción de cobalto (Figura 5). En el diagrama, para un tiempo de lixiviación de 60 min, se puede observar que la concentración de sulfato de hierro (II) (FeSO<sub>4</sub>) y la interacción del FeSO<sub>4</sub> y el  $H_2SO_4$  (ácido sulfúrico) influyen positivamente en la extracción de Co. No ocurre así para el caso de la concentración de  $H_2SO_4$ , por lo que se observa que dicho parámetro no influye positivamente en el proceso.



Figura 5. Diagramas de Pareto para los tiempos de extracción de cobalto: a(60 min), b(120 min), c(180 min), d(240 min), e(300 min).

En el diagrama b, para un tiempo de 120 min, se observa que la concentración de  $FeSO_4$  influye de forma positiva en el proceso de lixiviación, no siendo así para el caso de la concentración de  $H_2SO_4$  y la interacción de ambos reactivos. En los diagramas c y d se muestra que para un tiempo de 180 min y 240 min los parámetros estudiados y la interacción entre ellos influyen de forma positiva en el proceso de lixiviación de los escombros lateríticos para la extracción de cobalto.

En el diagrama e, para un tiempo de 300 min, se logra observar que tanto la concentración de  $FeSO_4$  y la interacción entre los reactivos influyen positivamente en el proceso de lixiviación. Para el caso de la concentración  $H_2SO_4$  podemos visualizar que la misma tiene una influencia negativa para el proceso.

En la Figura 5 se observa que la concentración de  $FeSO_4$  para todos los casos influye positivamente en el proceso de lixiviación para la extracción de cobalto contenido en los escombros lateríticos, mientras que la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en los diagramas a, b y e, para tiempos bajos de 60 min y 120 min, influye de forma negativa. Para tiempos altos de 180 min y 240 min el mismo influye de forma positiva, aunque existe un descenso en la extracción de cobalto para tiempos superiores a 240 min.

En la Figura 6 se muestran los efectos principales que tienen la concentración de  $H_2SO_4$ y de FeSO<sub>4</sub> en la extracción de cobalto por lixiviación de los escombros lateríticos por percolación.



Figura 6. Gráficas de efectos principales para los tiempos de extracción de cobalto: a(60 min), b(120 min), c(180 min), d(240 min), e(300 min).

Los efectos que tiene la concentración de  $FeSO_4$  son positivos para la extracción de cobalto para todos los tiempos estudiados, es decir, que a medida que se incrementa la concentración de  $FeSO_4$  aumenta la extracción de cobalto contenido en los escombros lateríticos.

Para el caso de la concentración de  $H_2SO_4$  en los gráficos a, b y e, para los tiempos 60 min, 120 min y 300 min, se observa que a medida que aumenta la misma disminuye la extracción de cobalto. En los gráficos c y d, para los tiempos 180 min y 240 min, el aumento de la concentración de este reactivo no tiene gran influencia en la extracción de cobalto pues la misma se mantiene prácticamente constante, con un discreto crecimiento.

En la Figura 7 se muestra la interacción entre la concentración de  $H_2SO_4$  y de FeSO<sub>4</sub> en los diferentes niveles de las variables estudiadas, lo que tiene una influencia positiva en la extracción de cobalto por lixiviación de los escombros lateríticos por percolación.

Para 300 min:



Figura 7. Gráficas de interacción para los tiempos de extracción de cobalto: a(60 min), b(120 min), c(180 min), d(240 min), e(300 min).

Los efectos miden la influencia que tiene la combinación de factores en la extracción de cobalto. Se plantea que existe interacción cuando el efecto de un factor es diferente a distintos niveles de otros factores. Como se observa en las gráficas, para un tiempo de 240 min y 300 min, existe interacción entre las variables estudiadas en la Figura 8d y 8e, esto ocurre debido al cruce entre las rectas de trabajo. En la Figura 8 se muestran los gráficos de superficie estimada que responden a los modelos estadísticos ajustados.

La ecuación de los modelos ajustados para todos los tiempos estudiados son:

Para 60 min:  $c(Co) = 0,00935714 - 0,000075714 \cdot c(H_2SO_4) + 0,0000357143 \cdot 0,00000142857 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$ Para 120 min:  $c(Co) = -0,0685714 + 0,000414286 \cdot c(H_2SO_4) + 0,00492857 \cdot c(FeSO_4) - 0,0000257143 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$ Para 180 min:  $c(Co) = 0,112571 - 0,00159714 \cdot c(H_2SO_4) - 0,00192857 \cdot c(FeSO_4) + 0,0000628571 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$ Para 240 min:  $c(Co) = 0,205071 - 0,00198143 \cdot c(H_2SO_4) - 0,00517857 \cdot c(FeSO_4) + 0,0000735714 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$ 

 $c(Co) = 0.123714 - 0.00130857 \cdot c(H_2SO_4) - 0.00253571 \cdot c(FeSO_4) + 0.0000464286 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$ 

En la Figura 8 se muestran los gráficos de cubo con la simulación sobre los modelos ajustados en los intervalos de tiempo y concentraciones de ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II) estudiados.



Figura 8. Gráficas de superficie estimada para los tiempos de extracción de cobalto: a(60 min), b(120 min), c(180 min), d(240 min), e(300 min).

El comportamiento de las variables obtenido mediante la simulación se corresponde acertadamente con las explicaciones físicas lógicas del proceso.

La optimización de las variables de entrada, a partir de los gráficos de superficie, se muestra en la Tabla 3.

Tiempo, (min)	60	120	180	240	300
c(Co), g/L	0,02	0,076	0,128	0,107	0,078
Factor	Óptimo	Óptimo	Óptimo	Óptimo	Óptimo
Ácido sulfúrico(g/L)	50,0	50,0	150,0	150,0	150,0
Sulfato de hierro, (g/L)	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0

Tabla 3. Respuestas optimizadas para los factores estudiados

Para 60 min y 120 min los valores óptimos se obtienen para la menor concentración de ácido sulfúrico y la mayor concentración de sulfato de hierro (II), mientras que en los tiempos restantes estudiados los valores óptimos se obtienen para las mayores condiciones de reactivos estudiada.

#### Cinética del proceso de lixiviación

La concentración inicial del agente lixiviante (ácido sulfúrico) juega un papel importante en la cinética durante la extracción del cobalto a partir de los escombros lateríticos. La realización de estas pruebas consistió en la ejecución de cambios en la concentración inicial de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones de sulfato de hierro (II) a 300 min (Figura 9).



Figura 9. Respuesta dinámica experimental de la concentración de cobalto para diferentes valores de concentración de ácido sulfúrico.

Como se observa en la Figura 9 con el aumento de la concentración de ácido sulfúrico desde 50 g/L a 150 g/L, a un tiempo de 180 min, se obtiene una extracción de cobalto de 0,076 g/L, siendo la misma la mayor alcanzada en el proceso de lixiviación de los escombros lateríticos; esto se debe a la mayor difusión que existe entre las partículas a medida que aumenta la concentración del reactivo.

## Efecto de la concentración inicial de sulfato de hierro (II) en la extracción de cobalto

La influencia positiva del sulfato de hierro (II) como agente reductor sobre la recuperación de cobalto durante la lixiviación de los escombros lateríticos ha sido tratada en diferentes trabajos.

La metodología para la realización de estas pruebas consistió en la ejecución de cambios en la concentración inicial de sulfato de hierro (II) desde 20 g/L a 34 g/L a diferentes concentraciones iniciales de ácido sulfúrico (Figura 10).



Figura 10. Respuesta dinámica experimental de la concentración de cobalto para diferentes valores de concentración de sulfato de hierro (II).

En la medida que aumenta la concentración de sulfato de hierro (II) aumenta la extracción de cobalto. Se observa que a los 180 min se obtiene la mayor recuperación de cobalto de 0,101 g/L bajo las máximas condiciones estudiadas.

Esto demuestra que la presencia del sulfato de hierro (II), como agente reductor, tiene una influencia directa sobre el cobalto, mientras mayor es la concentración inicial del agente reductor mayor es la extracción de cobalto lograda aunque no existe una diferencia significativa entre las concentraciones iniciales de este reactivo empleadas.

#### Modelo cinético

De acuerdo a los experimentos realizados se analiza la cinética del proceso de lixiviación de los escombros lateríticos por percolación. Para determinar el modelo se tienen en cuenta las concentraciones de cobalto, ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II).

$$\frac{dc_{Me}}{dt} = -\mathbf{k} \cdot V(C_e - C_t) \cdot C_{H_2 S O_4} \cdot C_{Fe S O_4} b$$

Se determinó el coeficiente empírico *a* como 0,148 y el coeficiente empírico *b* como 1,503 siguiendo la metodología mostrada. Integrando la ecuación anterior se obtiene:

$$\int_{C_o}^{C_t} \frac{dc_{Me}}{(C_e - C_t)} = -k \cdot V \cdot C_{H_2 SO_4} \cdot C_{FeSO_4} \cdot \int_0^t dt$$

Se evalúan los puntos en la ecuación y se obtiene que:  $ln \frac{(c_a - c_b)}{(c_a - c_0)} = -k \cdot V \cdot C_{H_2 SO_4} a C_{FeSO_4} b t$ 

Donde:  $K_1 = -k \cdot V \cdot C_{H_2 SO_4^a} \cdot C_{FeSO_4^b}$ 

Por tanto:  $ln \frac{(c_q - c_t)}{(c_q - c_0)} = -k_1 \cdot t$ .

Aplicando exponencial para simplificar el logaritmo:  $e^{\ln \frac{(c_g - c_t)}{(c_g - c_0)}} = e^{-k_t \cdot t}$ 

Se simplifica el logaritmo con el exponencial, se considera que Co = 0 y se obtiene:  $\frac{(c_{e}-c_{t})}{c_{e}} = e^{-k_{t} \cdot t}.$ 

Por tanto el modelo cinético queda expresado:  $C_t = C_e(1 - e^{-k_1 \cdot t})$ .

#### Validación del modelo cinético

La validación del modelo se realiza mediante la contraposición de los resultados experimentales y los resultados logrados con ayuda del modelo.

Después de aplicado el modelo se logró obtener aceptables resultados, los cuales se muestran en las figuras siguientes.



Figura 11. Comparación entre los valores obtenidos experimentalmente (línea azul) y por vía del modelo (línea roja) para las concentración inicial de ácido sulfúrico igual a 150 g/L y concentración inicial de sulfato de hierro (II) igual a 34 g/L.



Figura 12. Comparación entre los valores obtenidos experimentalmente (línea azul) y por vía del modelo (línea roja) para las concentración inicial de ácido sulfúrico igual a 50 g/L y concentración inicial de sulfato de hierro (II) igual a 20 g/L.





Según se observa en las Figuras 11, 12 y 13 el modelo arrojó resultados adecuados a los obtenidos experimentalmente reflejados en la cercanía de los gráficos experimentales y simulados.

#### Conclusiones

Mediante la investigación del proceso de lixiviación ácida de los escombros lateríticos por percolación se determinó cómo influyeron los parámetros de estudio para la recuperación de cobalto, demostrándose que la concentración inicial del sulfato de hierro (II) tiene una influencia positiva y directamente proporcional en la extracción del mismo.

Se comprobó que en las condiciones prefijadas es posible la extracción de cobalto de forma selectiva desde los escombros lateríticos por medio de la lixiviación ácida por percolación.

Se obtuvo el modelo estadístico-matemático ajustado para los diferentes tiempos estudiados, que se adecuan al rango de parámetros seleccionados para la extracción del cobalto contenido en los escombros lateríticos, para 60 min, 120 min, 180 min, 240 min y 300 min.

Se obtuvo el modelo cinético que se adecua a los resultados obtenidos experimentalmente reflejados en la cercanía de los gráficos experimentales y simulados obtenidos:  $C_t = C_e (1 - e^{-k_1 \cdot t})$ .

El modelo cinético validado arrojó resultados adecuados a los obtenidos experimentalmente, reflejados en la cercanía de los gráficos experimentales y simulados.

#### **Referencias bibliográficas**

- ANANIAS, M. 2012: *Recuperación de cobalto de los escombros lateríticos por lixiviación ácida*. Tesis de grado. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 62 p.
- BRUGUERAS, N. 2005: Evaluación del proceso de recuperación del cobalto mediante la lixiviación con ácidos orgánicos de las menas lateríticas fuera de balance. Tesis doctoral. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Cuba.
- HORST, S. 1969: Sobre algunas posibilidades del desarrollo de la producción de Ni Co en Cuba y las tareas resultantes de esta para la investigación. Informe técnico. Academia Alemana de Ciencias de Berlín, Delegación en el Instituto de Investigaciones Tropicales de la República de Cuba. La Habana.
- PALACIOS, A. 2001: *Recuperación de cobalto por medio de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos.* Tesis doctoral. Instituto Superior Minero Metalúrgico.
- PALACIOS, A. & GARCÍA, E. 2014: Extracción de cobalto por lixiviación ácida de los escombros lateríticos. *Minería y Geología* 30(2): 73-86.

- SOBOL, S. 1968: Composición mineralógica de las lateritas de Moa y su influencia sobre las formas de lixiviación de minerales por ácido sulfúrico en autoclave. *Revista Tecnológica* VI(5-6): 3–32.
- WANG, Y. & ZHOU, C. 2002: Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue. *Hydrometallurgy* 63(3): 225-234.