

Recuperación de cobalto de los escombros lateríticos por lixiviación ácida*

Ananias Mushinga Enkono

Carrera: Ingeniería en Metalurgia.

Instituto Superior Minero Metalúrgico (Cuba).

Resumen: El propósito de la investigación fue determinar el efecto de los principales parámetros que influye en la recuperación de cobalto a partir de los escombros lateríticos provenientes de la mina de la empresa Pedro Sotto Alba por medio de la lixiviación ácida, empleando como agente reductor el sulfato de hierro II. Para ello se utilizó el método de experimentación factorial completo que permite combinar todos los niveles con los factores de forma independiente e integrada. Se realizaron experimentos a escala de laboratorio en un reactor de 2 L. Se realizó un análisis termodinámico y estadístico que permitió obtener un modelo matemático-estadístico que describe la extracción de cobalto en función de las variables de estudio siguientes: temperatura, concentración inicial de agente reductor y concentración inicial del ácido sulfúrico empleado para la lixiviación. Los resultados muestran una recuperación del 68 % de cobalto.

Palabras clave: Método de experimentación factorial; recuperación de cobalto; lixiviación ácida; escombros lateríticos.

Cobalt recovery by sulphuric acid leaching from lateritic overburden

Abstract: The objective of the investigation is to determine the impact of the main parameters associated with the recovery of cobalt from the existing lateritic overburden in Pedro Sotto Alba's mine by sulphuric acid leaching using iron II sulphate as a reducing agent. The method of complete factorial experiment was implemented to allow combining all factor levels independently and in an integrated manner. Laboratory-scale experiments were performed in a 2L reactor. A mathematical-statistical model was obtained from thermodynamic and statistical assessment; which describes the cobalt extraction based on the studied variables: temperature, initial concentration of the reducing agent and of the sulphuric acid used for the leaching process. The results show a cobalt recovery of 68%.

Key words: Method of factorial experiment; cobalt recovery; sulphuric acid leaching; lateritic overburden.

Introducción

En el mundo contemporáneo la recuperación de cobalto es realizada a partir de diversas materias primas y por flujos tecnológicos diversos (Hellsten, 1996). La tecnología ácida a presión fue puesta en marcha en el año 1961 en Moa, Cuba. En la década del 90 se investigan y ponen en marcha varios proyectos en el oeste australiano (Murrin Murrin, Bulong, Cawse) y al noreste de Australia el proyecto Calliope para menas oxidadas procedentes de Nueva Caledonia, las cuales en su esencia son variantes de la tecnología ácida (Carlson and Simons, 1961; Hellsten, 1996). Mediante esta tecnología el níquel y el cobalto se disuelven con soluciones de ácido sulfúrico junto con otros metales presentes en la materia prima.

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.

El desarrollo de tecnologías para disminuir el impacto ambiental que ocasionan los residuales sólidos y líquidos que se generan de las plantas de níquel ha sido deficiente. Como resultado de la explotación minera de estos yacimientos se generan grandes volúmenes de escombros lateríticos los que no son utilizados actualmente por las industrias metalúrgicas existentes en esta región, por no poseer los requisitos exigidos para ser procesados por las tecnologías de lixiviación ácida a presión y carbonato amoniacal. En la fábrica Pedro Sotto Alba-Moa Nickel S.A, solamente se extraen, con pérdidas sustanciales, níquel y 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.

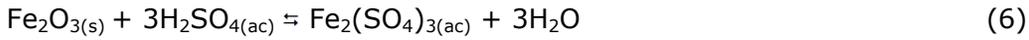
El problema científico es el insuficiente conocimiento del efecto de los principales factores que intervienen en la recuperación de cobalto por lixiviación ácida de los escombros lateríticos de la empresa Pedro Sotto Alba.

Para su solución se parte del siguiente objetivo: Determinar el efecto de los principales factores que intervienen en el proceso de lixiviación ácida de los escombros lateríticos de la empresa Comandante Pedro Sotto Alba para la recuperación de cobalto contenido en ella.

Análisis termodinámico

Las principales transformaciones físico-químicas que pueden ocurrir durante el proceso de lixiviación ácida de los escombros lateríticos. 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 en presencia de sulfato de hierro (II) como agente reductor, atendiendo a la forma en que se encuentran los minerales.

Las principales transformaciones físicas químicas que se reportan (Carlson, 1961) durante la lixiviación ácida de las lateritas, atendiendo a la forma en que se encuentran los metales en ellas, son:



Considerando que las principales transformaciones físico-químicas que sufre el mineral de cromo es reflejado en la ecuación (3), el sulfato de cromo III $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$ obtenido de la reacción puede interactuar con los óxidos superiores de manganeso, cobalto e hierro, produciéndose el cromo hexavalente que se muestra en las transformaciones 8, 9 y 10.

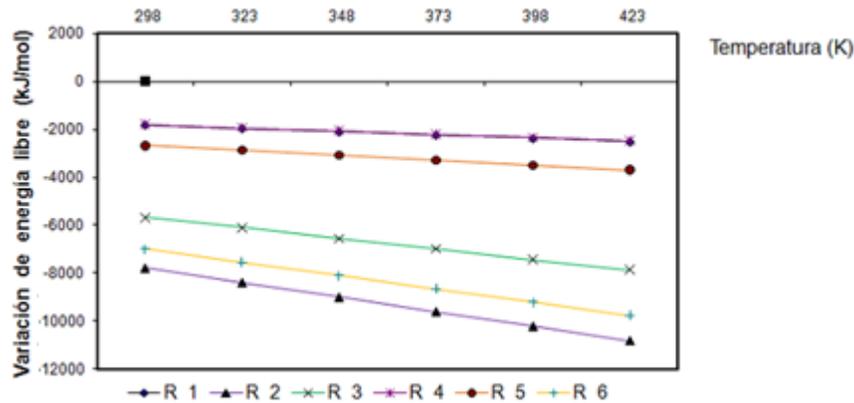
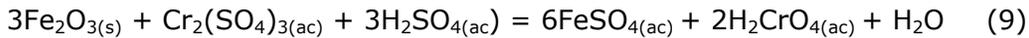
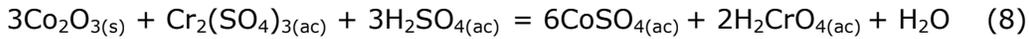


Figura 1. Posibilidad termodinámica de las reacciones 1 a 6.

Según la Figura 1 la reacción que mayor espontaneidad desarrolla es la 2 en la cual el óxido de cobalto (III) reacciona con el sulfato de hierro (II) en medio de ácido sulfúrico, seguida por la 6, donde el óxido de hierro (III) reacciona con ácido sulfúrico, a partir de la cual el hierro se hidroliza y se obtiene como producto el sulfato de hierro (III). Posteriormente el ácido sulfúrico reacciona con los óxidos superiores de manganeso, cobalto y óxido de hierro. La reacción 3 ofrece la tercera probabilidad. En ella el óxido de manganeso reacciona con ácido sulfúrico y el sulfato de hierro como agente reductor. El manganeso es uno de los elementos que más ácido consume en

esta reacción por el hecho de que se necesita un agente adecuado para su reducción y obtención de sulfato de manganeso como producto.

Se puede confirmar que las transformaciones de mayor posibilidad son las que se lixivian con ácido sulfúrico y sulfato de hierro, excepto la reacción 4 que no es una reacción de oxidación reducción, y solamente reacciona con el ácido sulfúrico.

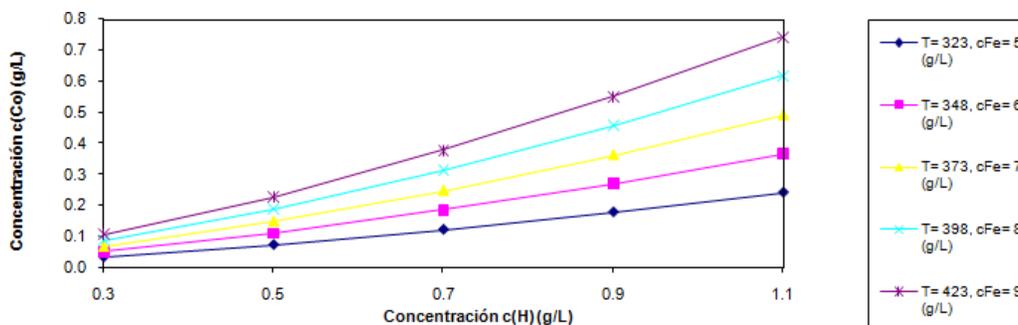


Figura 2. Curvas de isopH de equilibrio de la lixiviación del Co_2O_3 .

La Figura 2 muestra cómo varía la concentración de equilibrio del cobalto en solución, con respecto a diferentes concentraciones de iones hidrógeno, hierro y a la temperatura. Se puede observar que la concentración de cobalto en solución es mayor cuando la temperatura es de 423 K, con concentración de hierro igual a 9 g/L. A medida que va aumentando la temperatura y la concentración de iones hidrógenos se obtienen altas concentraciones de cobalto en la solución. La temperatura y la concentración de hierro y de los iones hidrógenos son directamente proporcional a la concentración de cobalto en solución; a medida que se incrementan estos parámetros se favorece la concentración de cobalto en solución. A condiciones de $T=323$ K, concentración de hierro igual a 5 g/L y a 0,3 g/L de iones hidrógeno se logra una concentración menor de 0,01 g/L de cobalto en la solución.

La Figura 3 muestra las curvas isotérmicas de equilibrio. Se puede observar que la concentración de equilibrio del cobalto a diferentes temperaturas aumenta considerablemente en la solución para concentraciones de iones hidrógenos igual a 2,5; 2 y 1,5 g/L, respectivamente; la variación de temperatura no tiene gran efecto con concentraciones hidrógenos igual a 1 y 0,5 g/L. Con el aumento de la concentración de hierro aumenta la concentración de cobalto en la solución.

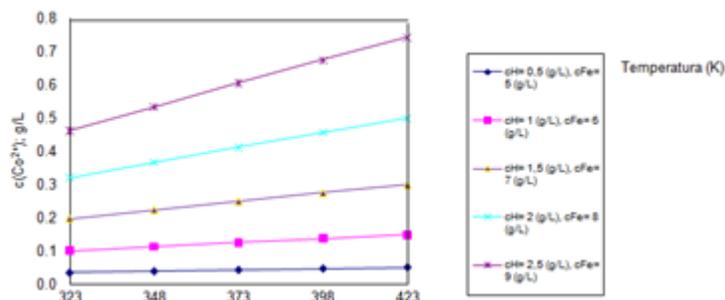


Figura 3. Temperatura vs concentración de cobalto.

Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó con el fin de obtener un modelo de regresión que se adecuara a los parámetros de estudio. Los resultados de laboratorio obtenidos fueron sometidos primeramente a un control de homogeneidad y luego se determinaron los valores de extracción, para el caso de la influencia de los principales parámetros sobre la extracción de cobalto. Los valores promedios de extracción de cobalto se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Extracción promedio de especies metálicas

Pruebas	1	2	3	4	5	6	7	8
Co (%)	71,78	67,81	71,02	60,89	59,52	68,26	72,50	69,78
Ni (%)	14,17	13,06	16,35	25,22	23,88	23,84	26,56	25,56
Mn (%)	42,78	39,80	51,37	70,43	65,32	51,62	35,43	30,03
Fe (%)	3,98	6,79	5,74	8,67	6,56	6,44	6,91	5,50

Posteriormente la información fue sometida a la determinación de la dispersión por filas y control de la homogeneidad basada en el criterio de Cochran, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Dispersión por filas

Dispersión S_y^2	Cochran G
2,44	0,071
5,68	0,167
2,03	0,060
2,27	0,067
0,18	0,005
6,25	0,183
8,2	0,240
7,05	0,207
$\sum s_1^2 = 34,11$	

En la Tabla 3 se muestra el valor del criterio de Cochran calculado y el tabulado, el cual se emplea para determinar la homogeneidad de los valores de las filas de las pruebas realizadas.

Tabla 3. Valores de Cochran calculado y el tabulado

Cochran calculado	Cochran tabulado
0,13	0,6798

Luego la información fue sometida a la determinación de la dispersión por filas y control de la homogeneidad basado en el criterio de Cochran: Siendo el valor calculado menor al tabulado, por lo que existe homogeneidad entre las diferentes filas de la matriz.

Se determina la dispersión de reproducibilidad y el error de reproducibilidad, los que se emplean para calcular el valor del criterio t de student de las pruebas y comparar con el tabulado. Los valores se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Dispersión y error de reproducibilidad

Dispersión de producibilidad S_y^2	Error de reproducibilidad S_y	t_{cal}	t_{tab}
4,26	2,06	2,06	1,86

En la Tabla 5 se muestra cada coeficiente de la ecuación de regresión con su respectiva t de student calculada y la t de student tabulada.

Tabla 5. Significación de los coeficientes de la ecuación de regresión

Coefficientes	Valor	t _{calc}
b _o	67,0	131,14
b _T	1,01	1,96
b _{cH₂SO₄}	-0,85	-1,65
b _{cFeSO₄}	0,18	0,35
b _{T· cH₂SO₄}	-2,20	-4,25
b _{T· cFeSO₄}	2,51	4,87
b _{cFeSO₄· cH₂SO₄}	2,77	5,37
b _{T· cFeSO₄· cH₂SO₄}	0,66	1,28
t _{tab} =1,86		

Los valores modulares de t de student calculados que son inferiores al valor t de student tabulado son considerados no significativos, por lo que son excluidos de la ecuación.

La adecuación de la ecuación de regresión se determina por la dispersión de adecuación de cada uno de los puntos del plano de investigación y comparando con el valor del criterio de Fisher se obtiene que la dispersión de adecuación es $S^2 \text{ adec}=0,00$ y el valor del criterio de Fisher calculado (F_{cal}) por la expresión es $1,01614E-26$ y el Fisher tabulado (F_{tab}) es 3,50.

Como el F_{cal} es menor que el F_{tab}, el modelo es adecuado al objeto investigado en los parámetros de estudio, lo que corrobora que el coeficiente de correlación entre la extracción de cobalto y las demás variables independientes es $R = 1$.

Partiendo de este criterio se obtiene el modelo de regresión para la extracción de cobalto siguiente:

$$\xi_{\text{co}} = 67,70 + 1,01 \cdot T - 2,20 \cdot T \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2,51 \cdot c(\text{FeSO}_4) \cdot T + 2,77 \cdot c(\text{FeSO}_4) \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

Según el modelo obtenido para el rango de parámetros estudiados, la extracción de cobalto media es de 67,70 %.

Los efectos b_T, b_{cFeSO₄} b_{cH₂SO₄} miden cómo afecta cada factor a la extracción de cobalto. El tratamiento que provoca un mayor cambio de rendimiento es variar la temperatura de 80 a 100 °C, el valor b_T = 1,01 indica que el rendimiento aumenta en esa cantidad al variar la temperatura en ese rango. Por lo que, para optimizar el proceso de

lixiviación ácida a presión atmosférica de los escombros lateríticos, es necesario realizar los principales ajustes en la temperatura en primer orden. 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 otro(s) factor(es). Se puede comprender si evaluamos el efecto de cada factor por pares de experimentos. Tienen influencia positiva las interacciones $+2,51 \cdot c(\text{FeSO}_4) \cdot T + 2,77 \cdot c(\text{FeSO}_4) \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ mientras que la única que influye de forma negativa es $-2,20 \cdot T \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

Influencia de la temperatura

Los resultados del estudio termodinámico y estadístico experimental del proceso de lixiviación del cobalto a partir del escombros laterítico con ácido sulfúrico señalan a la temperatura como uno de los factores principales que determinan la extracción del cobalto.

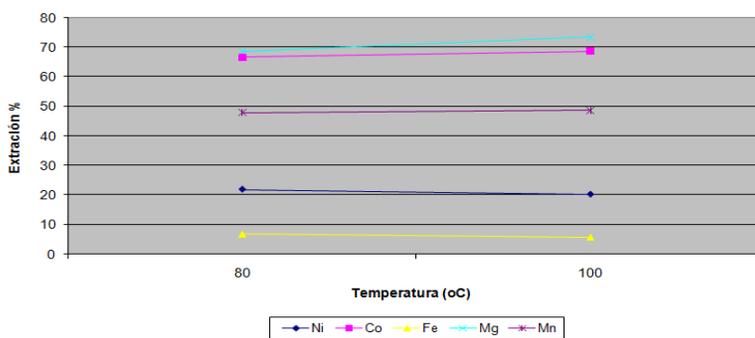


Figura 4. Recuperación de cobalto con la variación de temperatura.

La Figura 4 refleja que la extracción de cobalto se incrementa gradualmente con el aumento de la temperatura, las recuperaciones son mayores cuando la temperatura es 100 °C. El aumento de temperatura hasta 100 °C incrementa las recuperaciones de cobalto en 3 % con respecto a la temperatura de 80 °C y el tiempo de operación o tiempo de lixiviación de 20 min, 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 lixivante. Para valores de temperatura igual a 80 °C la recuperación no supera el 66 % y a 100 °C cuando la temperatura es mayor se logran extracciones del 69 %.

La recuperación de manganeso es directamente proporcional al aumento de la temperatura, para valores de extracción, a temperatura de 80 °C se obtiene 67 %, mientras que a 100 °C es de 74 %. El comportamiento de las extracciones de hierro y níquel son desfavorables en cuanto a sus recuperaciones que son decrecientes con el aumento de la temperatura de 80 a 100 °C; esta diferencia probablemente se debe a que en las condiciones experimentales referidas anteriormente, tiene mayor probabilidad de lixivarse el níquel contenido en las asbolanas y, en menor medida, el níquel que forma parte de las goethitas. La temperatura se considera como una de las variables que tiene mayor efecto dentro del proceso de lixiviación ácida de los escombros lateríticos.

Influencia de la concentración inicial del sulfato de hierro (II) (agente reductor)

En la Figura 5 se refleja la curva que describe la influencia de sulfato de hierro como agente reductor, el sulfato de hierro que se alimenta al proceso de lixiviación tiene la función de agente reductor y evita la formación del cromo (VI), disminuyendo la presencia de este en la solución; producto de la interacción del sulfato de hierro (II) con los óxidos superiores de manganeso y cobalto.

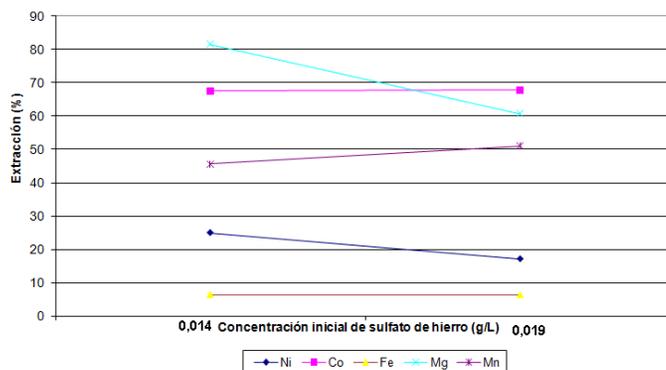


Figura 5. Comportamiento de extracción de cobalto en función del agente reductor (sulfato de hierro II).

La Figura 5 muestra cómo influye el sulfato de hierro II en cuanto a la extracción de cobalto, como se puede observar el agente reductor no tiene una influencia significativa en la extracción de cobalto a concentraciones igual a 0,014 y 0,019 g/L. El comportamiento del níquel y magnesio son similares, sus concentraciones disminuyen con el aumento de la concentración de sulfato de hierro. El comportamiento de la

extracción de cobalto y níquel resulta ser semejante ya que a concentraciones de sulfato de hierro de 0,014 a 0,019 g/L su extracción no se incrementa ni se disminuye, el cobalto y el níquel se mantienen en 67 % y por debajo del 10 %, respectivamente, durante los veinte minutos de experimentación.

Influencia de la concentración inicial del ácido sulfúrico (agente lixivante)

En la Figura 6 se muestra la tendencia de la extracción de cobalto respecto al ácido sulfúrico durante la lixiviación. En ella se puede observar que el incremento de dicha relación desde 0,15 hasta 0,21 provoca un incremento en la extracción desde 85 % hasta 92 %. Este incremento resulta más pronunciado en el intervalo de relación ácido-mineral 0,17 a 0,21.

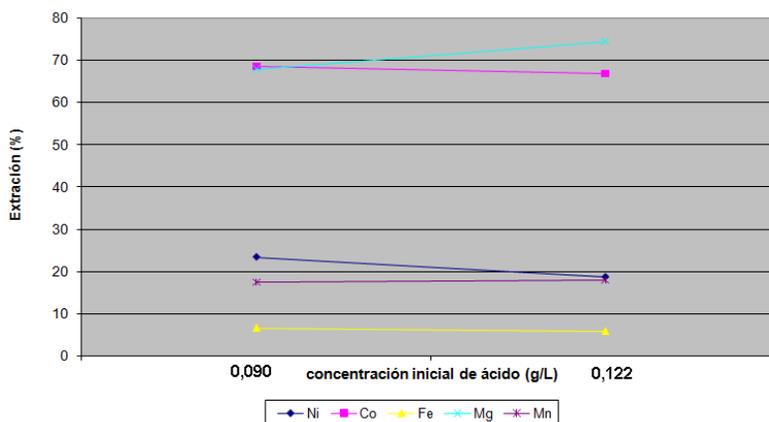


Figura 6. Comportamiento de extracción de cobalto en función la concentración inicial de ácido sulfúrico.

Comportamiento de la recuperación de cobalto en función de la relación de ácido sulfúrico

La extracción de cobalto es alta a los inicios de los primeros veinte minutos de lixiviación, donde se observa un 68 % de extracción aproximadamente con la concentración igual a 0,090 g/L. El ácido libre en dicha solución determina también las concentraciones de equilibrio de los diferentes metales en la misma, lo cual es de suma importancia para evaluar las recuperaciones de estos durante el proceso.

Del análisis realizado sobre la influencia de la concentración de ácido inicial en el proceso de lixiviación de cobalto desde los escombros lateríticos se puede concluir que:

1. El incremento de la relación ácido-mineral no favorece la recuperación de cobalto en estas condiciones.
2. El incremento de la relación ácido-mineral, desde 0,09 hasta 0,122, no provoca un incremento en la extracción de cobalto, más bien se observa una disminución del 68 % al 66 %.

Evaluación económica

Partiendo de los beneficios que pudiera aportar la aplicación del proceso de lixiviación ácida para la extracción del cobalto contenido en los escombros lateríticos, como elemento primario, se toma como base de cálculo el consumo de reactivos en el proceso de lixiviación como materiales auxiliares para procesar 1 t de escombros.

Considerando un consumo de sulfato de hierro (II) de 0,028771 t y de ácido sulfúrico de 0,182928 t se tendría que: Si el costo promedio del ácido sulfúrico es de 72,53 USD la tonelada, entonces: $0,182928 \cdot 72,53 = 13,268$ USD/t de H_2SO_4 .

Con respecto al sulfato de hierro que se añade al proceso, con un precio en el mercado de 90,00 USD la tonelada, se tiene que: $0,028771 \cdot 90,00 = 2,589$ USD/ t de $FeSO_4$.

Por lo que el costo por consumo de reactivo es de: $13,268 + 2,589 = 15,857$ USD/ t.

Si se diseña una planta para producir 21 t de cobalto al año y si dicha planta tiene una eficiencia de 85 %, conociendo que el contenido inicial de cobalto en la materia prima es de 0,09 %, será necesario procesar una cantidad de 26 133 t de escombros lateríticos por lo que el consumo de reactivos para este propósito es:

$$26\ 133 \cdot 0,028771 = 751,875 \text{ t de } FeSO_4$$

$$26\ 133 \cdot 0,182928 = 4\ 780,457 \text{ t de } H\ SO_4$$

Conclusiones

Se determinó el efecto de los factores que influyen en la recuperación de cobalto.

Se demostró que la mayor extracción de cobalto se obtuvo a temperaturas de 100 °C, la cual fue de un 68 %.

Se obtuvo el modelo estadístico-matemático que se adecua al rango de parámetros seleccionados para la extracción del cobalto de los escombros lateríticos.

Referencias bibliográficas

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. N. York, 363-397.

HELLSTEN, L. C. 1996: The Cawse nickel laterite deposit. Australian, Australian Nickel Conference.

*Trabajo tutorado por el Dr.C. Amaury Palacios Rodríguez y la M.Sc. Evangelia García Peña.