

SEPARACIÓN DE COBALTO Y NÍQUEL DE SOLUCIONES CON EL USO DE SOLVENTES ORGÁNICOS (PRIMERA PARTE)

Ing. Elizabeth García Liranza

Ing. Aurora María Moreno Daudinot

Ing. Roberto Onel Viera

Centro de Investigaciones de Lateritas

RESUMEN:

Se estudia la separación de níquel y cobalto de una solución ácida, debido a la disolución de los sulfuros amoniacales de Ni+Co que se obtienen en la Planta de Níquel de Punta Gorda, al utilizar para ello diferentes compuestos orgánicos.

Se evalúa el comportamiento de los extrayentes DP 8R (fosfórico), PC 88A y P 507 (fosfónicos), CYANEX 272 y CYANEX 302 (fosfínicos) para la separación selectiva de cobalto del níquel de un licor con concentraciones de 33 g/L de Ni, 10 g/L de Co y menos de 1 g/L de impurezas como Zn, Ca, Mg y Mn.

Se comparan los factores de separación, coeficientes de distribución y por cientos de extracción, para los diferentes elementos con los diversos extrayentes, y por último, se muestra una propuesta de diagrama de flujo para el tratamiento del licor con esta tecnología, que tiene un alto grado de aplicación a escala mundial en la hidrometalurgia del níquel y el cobalto.

ABSTRACT:

The nickel and cobalt separation of an acid solution result from the dissolution of Ni+Co ammonium sulphide obtained at Punta Gorda Nickel Plant is studied, using different organic compounds.

The extractant's DP 8R phosphoric, PC 88A and P 507 phosphonic, CYANEX 272 and CYANEX 302 phosphinics ratio are also evaluated for selecting cobalt from nickel of a liquor with concentrations about Ni 33 g/L, Co 10 g/L and less than 1 g/L of impurities as Zn, Ca, Mg and Mn.

Separation factor, distribution coefficient and extraction percents to the different elements with several extractants are compared and finally a flowsheet proposal is given with this technology which has a high application degree in the world scale for liquor treatment.

INTRODUCCIÓN

La industria cubana del níquel, con más de 50 años de la puesta en operación de la primera de sus plantas productoras, se encuentra en constante desarrollo, lo que condiciona la necesidad de incrementar la diversidad de sus productos de Ni y Co. La separación selectiva Co-Ni se ha estudiado intensamente en los últimos 15 años, evaluándose el empleo de diferentes extrayentes orgánicos que pertenecen a tres generaciones de reactivos de extracción: fosfóricos, fosfónicos y fosfínicos, incrementándose en este orden su grado de selectividad. [1]

Diferentes autores han realizado estudios de las propiedades de extracción de los extrayentes representativos de estos grupos [2, 3, 4, 5, 7, 8]. Un análisis comparativo de los extrayentes D2EHPA, PC 88A y CYANEX 272 en solución sulfato [2] detalla las condiciones óptimas de separación Co-Ni, lo que permite mostrar isoterms de extracción y determinación del número de etapas teóricas del proceso.

En [3, 4] se hace un estudio detallado a escala de laboratorio y de banco, del extrayente fosfínico CYANEX 272. Se han investigado diferentes métodos para la separación Co-Ni de soluciones sulfato y cloruro: métodos de precipitación y de separación líquido-líquido.

En [5] se hace un análisis de estos métodos y se discuten resultados a escala Piloto, donde se separa el cobalto de soluciones sulfato, para esto se utilizan aminas terciarias y el PC 88A. En [6] se ofrece una variada información sintetizada sobre la teoría de la extracción por solventes en la hidrometalurgia del Ni y el Co.

Los sulfuros mezclados de níquel y cobalto de Punta Gorda, son oxidados con aire en una autoclave, y disueltos en agua como sulfatos. Esta solución parcialmente purificada de Fe, Cu, Zn y Mn constituye el licor utilizado para realizar este trabajo.

Procedimiento experimental

Materiales

Fase acuosa: Licor real parcialmente purificado de sulfato de Ni+Co debido a la disolución de los sulfuros mezclados de la planta de níquel de Punta Gorda, con la siguiente composición química en g/L:

Ni	Co	Zn	Ca	Mg	Mn
32,88	10,14	0,019	0,48	0,88	0,19

Fase orgánica: Extrayentes DP 8R (fosfórico), PC 88A y P 507 (fosfónicos), CYANEX 272 y CYANEX 302 (fosfínicos).

El diluyente utilizado en todos los casos fue turbocombustible. Como agente neutralizante el NH_4OH (25 %) y para la reextracción, solución de H_2SO_4 diluido.

Para las pruebas de extracción en el laboratorio se utilizaron beakers de 250 mL, y agitadores mecánicos con indicador digital de la velocidad (en rpm). En todos los casos se emplearon impelentes de tres hélices.

En la medición del pH de los licores se usó un pHmetro Phillips con electrodo combinado para propósitos generales.

La separación de las fases se realizó en embudos separadores de 250 mL de capacidad.

Método

En todos los casos la metodología empleada fue la siguiente:

• Estudio de la neutralización de la fase orgánica

Se realiza el cálculo del volumen teórico de neutralizante a utilizar y se toma un rango alrededor de este valor, de esta forma se hacen las pruebas de extracción con diferentes volúmenes de neutralizante. En dependencia de la velocidad de separación de las fases, el pH de equilibrio y la extracción de cobalto alcanzada, se determina la relación FO/neutralizante óptima.

• Concentración del extrayente en el solvente

De forma similar a la anterior, se calcula la capacidad de carga teórica del solvente con diferentes concentraciones volumétricas del extrayente y, con este estimado, se realizan las pruebas de capacidad real de carga, por lo que se tiene en cuenta los mismos parámetros del punto anterior.

• Cinética de extracción

Se escoge un intervalo de tiempo no muy amplio, se tiene en cuenta los resultados vistos en trabajos ante-

riores donde la velocidad de la reacción es muy rápida, y se determina experimentalmente el tiempo óptimo en las condiciones de trabajo.

• Isotermas de extracción de cobalto

Se realizan pruebas de extracción, para esto se utilizan soluciones sintéticas con concentraciones de cobalto que varían en un amplio rango. Luego se construye la curva graficando las concentraciones de cobalto en la fase acuosa (refinado) vs las concentraciones de cobalto en la fase orgánica (reextracción).

• Lavado de la fase orgánica cargada

Para disminuir el contenido de níquel coextraído, se realiza el lavado de la fase orgánica cargada con solución de sulfato de cobalto a diferentes concentraciones de este elemento y en un rango de pH considerable, de esta forma se escoge el óptimo, por los resultados que se alcancen experimentalmente.

• Reextracción de la fase orgánica cargada

Se realiza con ácido sulfúrico diluido y con diferentes relaciones de fases. Todos los experimentos se hicieron a temperatura ambiente (25-27 °C).

Las determinaciones analíticas de los distintos elementos se realizaron en un espectrofotómetro de adsorción atómica modelo SP-9.

Discusión de los resultados experimentales

La concentración y forma de adición de la base, es fundamental en el proceso de extracción. Se determinó la concentración óptima del agente neutralizante para alcanzar el pH de equilibrio donde se alcanzan altos porcentajes de extracción de cobalto, con viscosidad adecuada y buena separación de fases ver Tabla 1.

La cinética de extracción se estudió en un intervalo de tiempo desde 30 hasta 420 s. En todos los casos la reacción de extracción es muy rápida ver Tabla 1.

•

Extrayentes	DP 8R	PC 88A	P 507	CYANEX 272	CYANEX 302
Tiempo de extracción (s)	120	90	90	60	60
Concentración de neutralizante (mL NH_4OH /mL FO)	0,03	0,036	0,034	0,043	0,056
pH de equilibrio	4,5-5,1	4,8-5,3	4,8-5,3	5,5-6,2	5,5-6,2

Las isotermas de extracción se construyeron al realizar las pruebas con soluciones donde las concentraciones de cobalto varían desde 0,1 hasta 30 g/L. Mediante el diagrama de Mc Cabe Thiele se obtuvieron 4 etapas de extracción para el DP 8R y 3 para el resto de los extrayentes. En las Figuras 1, 2, 3, 4 y 5 se muestran las isotermas obtenidas.

El lavado de la fase orgánica cargada se realizó con soluciones de CoSO_4 (sulfato de cobalto) que contenían concentraciones de cobalto desde 14 hasta 32 g/L, en un rango de pH desde 3,5 a 6,5 obteniéndose los mejores resultados a un pH de 5,0, donde se disminuye hasta el 75 % del níquel coextraído.

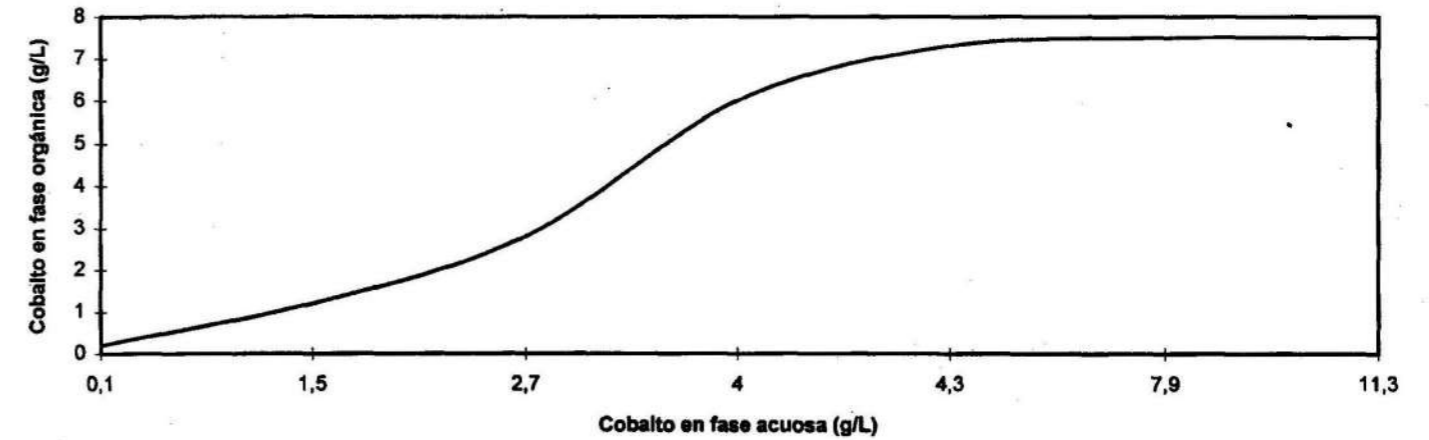


FIGURA 1. Isoterma de extracción de cobalto con DP 8R.

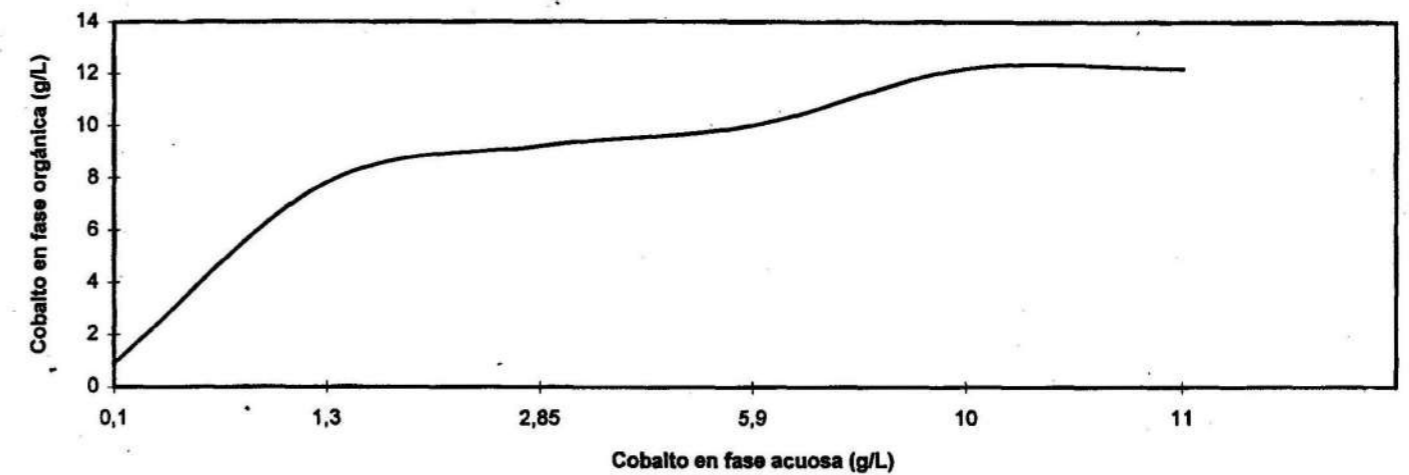


FIGURA 2. Isoterma de extracción de cobalto con PC 88A.

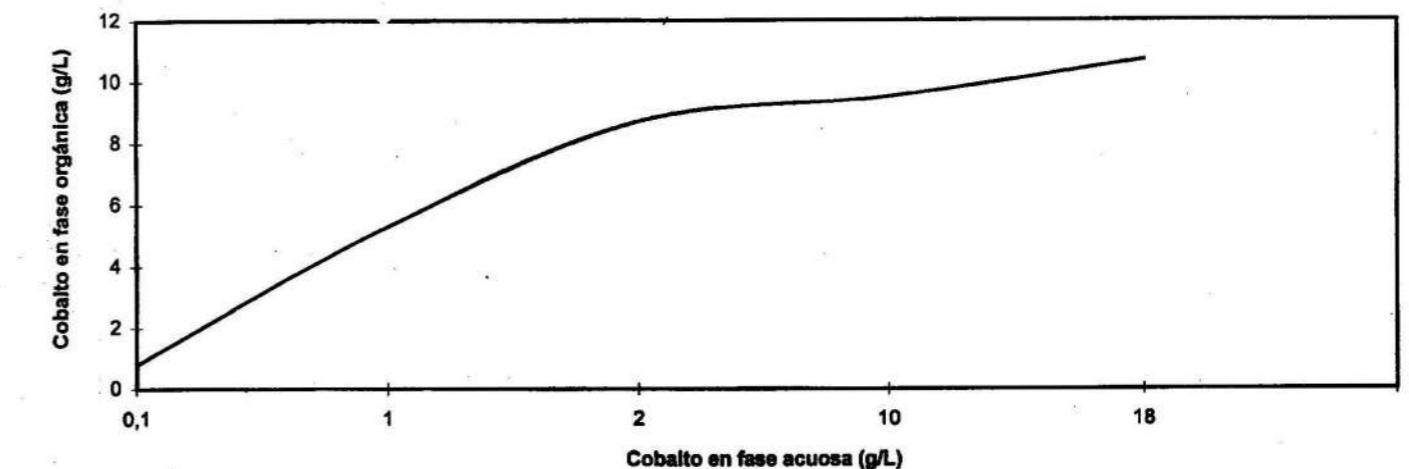


FIGURA 3. Isoterma de extracción de cobalto con P 507.

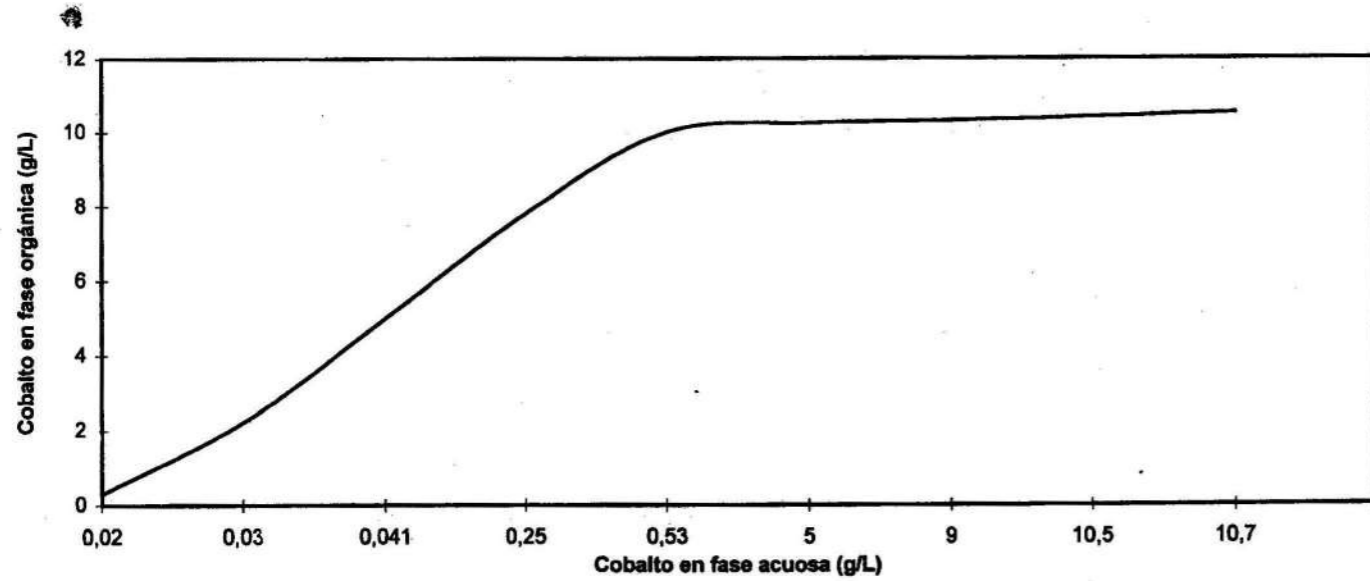


FIGURA 4. Isoterma de extracción de cobalto con CYANEX 272.

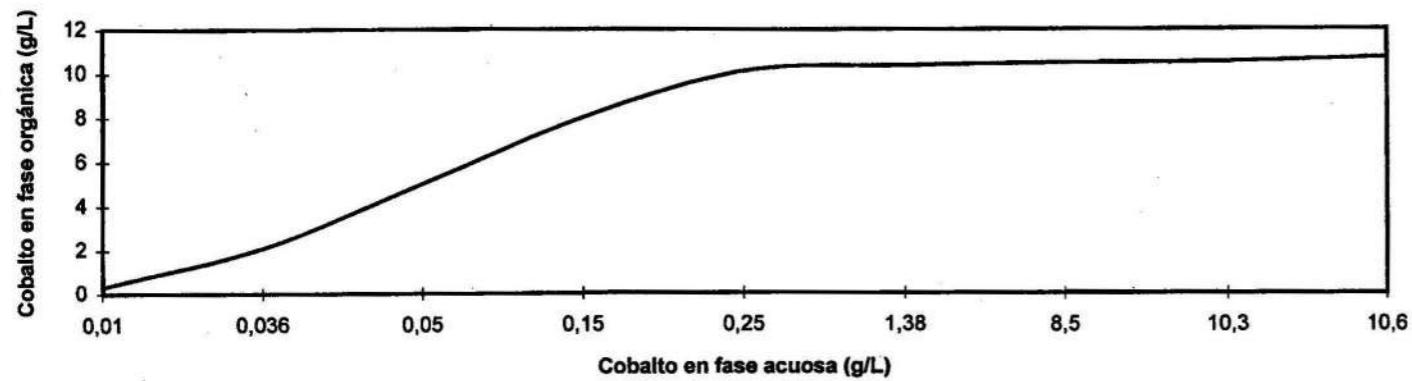


FIGURA 5. Isoterma de extracción de cobalto con CYANEX 302.

La reextracción de la fase orgánica cargada se realizó con H_2SO_4 a 150 g/L de concentración y relaciones de fases que variaron desde 1 hasta 10.

Como se observa, todos los extractantes estudiados pueden ser utilizados para la separación del cobalto-níquel de soluciones sulfatos, debido a la disolución de los sulfuros mezclados de Ni+Co, porque ofrecen una

eficiente extracción del cobalto a temperatura ambiente, sin requerir muchas etapas; sólo la extracción con DP 8R no se puede lograr en las condiciones estudiadas.

Es ventajoso utilizar los extractantes del tipo ditiofosfínico para separar Co-Ni de esta solución, pues se evita la precipitación del yeso, debido a la poca selectividad de estos reactivos para el calcio.

TABLA 2. Resultados del análisis químico

Extractantes	Refinado (g/L)						Reextracto (g/L)					
	Ni	Co	Zn	Ca	Mg	Mn	Ni	Co	Zn	Ca	Mg	Mn
DP 8R	30,10	2,65	0,0	0,07	0,39	0,008	2,57	7,395	0,019	0,40	0,48	0,182
PC 88A	31,46	0,69	0,0	0,09	0,43	0,0	0,42	9,350	0,019	0,36	0,45	0,190
P 507	32,19	0,87	0,0	0,06	0,39	0,0	0,48	9,024	0,018	0,41	0,49	0,190
CNX 272	31,97	0,19	0,0	0,41	0,49	0,0	0,92	9,939	0,018	0,07	0,38	0,190
CNX 302	31,56	0,13	0,0	0,43	0,67	0,005	1,34	10,01	0,019	0,04	0,21	0,185

TABLA 3. Valores de E y FS para los diferentes extractantes

Extractantes	Coeficiente de distribución (E)						Factor de separación (SF)				
	Ni	Co	Zn	Ca	Mg	Mn	Co/Ni	Co/Zn	Co/Ca	Co/Mg	Co/Mn
DP 8R	0,085	2,79	--	5,41	1,23	22,75	33	total	0,516	2,27	0,123
PC 88A	0,013	13,39	--	3,71	1,06	--	1 030	"	3,609	12,57	total
P 507	0,015	10,34	--	6,35	1,25	--	689	"	1,628	8,28	"
CNX 272	0,028	51,49	--	0,48	0,77	--	1 839	"	292	66,27	"
CNX 302	0,042	78,19	--	0,09	0,31	37,00	1 862	"	806	250	2,11

TABLA 4. Por cientos de extracción con los diferentes extractantes

Extractantes	Por cientos de extracción de los metales (%)						
	Ni	Co	Zn	Ca	Mg	Mn	pH
DP 8R	7,83	73,64	100	84,4	55,1	95,7	5,08
PC 88A	1,28	93,05	100	78,7	51,6	100	5,03
P 507	1,48	91,18	100	86,4	55,5	100	5,10
CNX 272	2,72	98,09	100	14,9	43,7	100	5,78
CNX 302	4,03	98,74	100	8,8	23,8	97,3	5,81

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los técnicos del Laboratorio de Extracción por Solventes del Centro de Investigaciones de Laterita por su valiosa participación en este trabajo, así como al personal del Laboratorio Analítico del propio Centro.

BIBLIOGRAFÍA

- FLET, D. S.: «Chemistry of nickel-cobalt separation», *Warren Spring Laboratory, Stevenage*, pp. 85-95.
- PRESTON, J. S.: «Recent developments in the separation of nickel and cobalt from sulphate solutions by solvent extraction», *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, June, 1983.
- RICKELTON, W. A.; D. S. FLETT and D. W. WEST: «Cobalt-Nickel separation with CYANEX 272 extractant», *International Solvent Extraction Conference, Denver, August, 1983*.
- XUN FU, J. A. GOLDING: «Solvent extraction of cobalt and nickel in bis (2,4,4 trimethylpentyl) phosphinic acid CYANEX 272», *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5 (2):205-226, 1987.
- COUSSEMENT, M.; A. DE SCHEPPER and R. STANDAERT: «Separation of cobalt and nickel in acid solutions», *Metallurgic Hoboken Overpelt (MHO) Belgium, Hydrometallurgy Research, Development and Plant Practice, Symposium, Atlanta, 1983*, AIME, pp. 569-585, New York, 1982.
- RITCEY, G. M. and A. W. ASHBROOK: «Solvent extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy», Part II, Elsevier, 1979.
- TAIT, BRYAN K.: «Cobalt-Nickel separation: the extraction of cobalt (II) and nickel (II) by CYANEX 301, CYANEX 302 and CYANEX 272», *Hydrometallurgy*, 32, pp. 365-372, 1993.
- FLETT, D. S.; D. W. WEST and W. A. RICKELTON: «The effect of some process variables on cobalt-nickel separation with bis (2,4,4 trimethylpentyl) phosphinic acid», *Extraction Metallurgy '81 Conference, Imperial College, London, 1981*.

MOA

La ciudad del níquel

