

PRECIPITACION DE SULFUROS A PARTIR DE SOLUCIONES CARBONATO-AMONIACALES

PRECIPITATION OF SULPHIDES FROM CARBONATE AMMONIACAL SOLUTIONS

MIGUEL GARRIDO RODRIGUEZ	Instituto Superior Minero Metalúrgico. E-mail: mgarrido@moa.minbas.cu
EULICER FERNANDEZ MARESMA	Instituto Superior Minero Metalúrgico.
OMAR LOBAINA ODUARDO	Centro de Investigaciones de las Lateritas.
NEICIS CAPOTE FLORES	Centro de Investigaciones de las Lateritas.

RESUMEN: Se estudia la etapa de precipitación de sulfuros mixtos de níquel y cobalto a partir de soluciones carbonato-amoniacaes industriales utilizando como agente precipitante el hidrógeno sulfuro de amonio. El análisis termodinámico de las reacciones de precipitación e intercambio, permitió determinar los modelos matemáticos de dichos procesos que muestran la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura. Se determinó que en el desarrollo de las reacciones de precipitación de los sulfuros mixtos de níquel y cobalto a partir de las soluciones carbonato-amoniacaes influyen los factores siguientes: temperatura, tiempo, recirculación de sulfuros y agitación. Se obtienen los modelos estadísticos matemáticos que caracterizan las reacciones de precipitación del cobalto y el níquel.

Palabras claves: precipitación, sulfuro, níquel, cobalto, modelos estadísticos.

ABSTRACT: The stage of precipitation of nickel and cobalt sulphide mixed from industrial solutions, using ammonium hydrogen sulphide as agent for precipitation, have been studied during this research. The thermodynamic analysis of the precipitation and interchange reactions, permitted us to determined the mathematical models showing the dependency existing between the constant of equilibrium and temperature. In the development of the reactions precipitation of nickel and cobalt sulphide mixed from carbonate ammoniacal solutions are influenced by the following factors: temperature, time, recirculation of sulphide and agitation. Obtaining are the mathematical statistic models that characterize the reactions of precipitation nickel and cobalt.

Key words: precipitation, sulphide, nickel, cobalt, statistics models.

INTRODUCCIÓN

En la tecnología de lixiviación carbonato-amoniacaal de las menas lateríticas, la precipitación de cobalto en forma de sulfuros constituye una de las etapas del proceso tecnológico; la misma tiene como objetivos: controlar la concentración de cobalto en el licor de manera que el producto final de la lixiviación no tenga un alto contenido de este elemento, y obtener un concentrado de sulfuros de níquel y cobalto. En la práctica, estos objetivos no llegan a satisfacerse totalmente debido a la baja eficiencia de precipitación y recuperación de cobalto a la vez que la relación Ni:Co en el sulfuro mixto es alta.

En el trabajo se analizan las transformaciones químico-físicas que tienen lugar en las etapas de recirculación de semilla y de precipitación de sulfuros, así como la influencia de los factores tecnológicos en la eficiencia de la precipitación selectiva del cobalto.

En el flujo tecnológico de la precipitación del cobalto en forma de sulfuros (Fig. 1) se realizan 4 operaciones metalúrgicas, ellas son la recirculación, la precipitación, la separación líquido-sólido y el secado de los sulfuros precipitados.

ANÁLISIS TERMODINÁMICO

El análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros se basa en las reacciones de precipitación

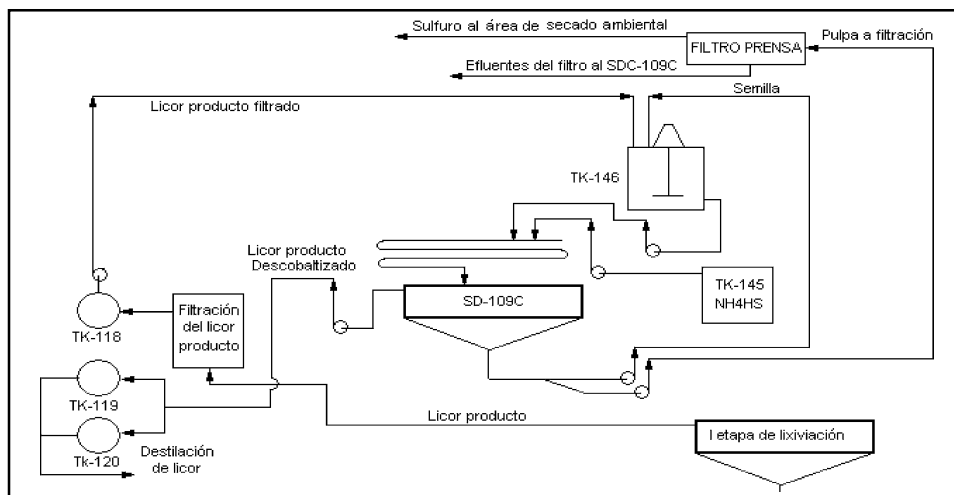
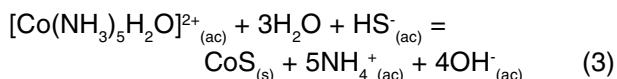
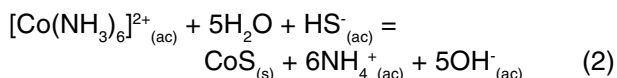
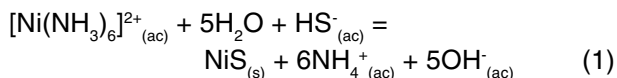


Figura 1. Flujo tecnológico de la planta de precipitación de sulfuros.

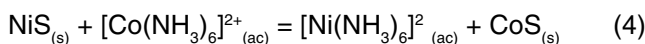
más probables, teniendo en cuenta las especies iónicas más estables en el licor carbonato-amoniacoal. Para el níquel corresponde al ión $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (Fiffe, J., 1985) y para el cobalto se tuvieron en cuenta las especies: $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ (Reyes, E. y M. Álvarez, 1989).

Para este sistema que emplea como agente precipitante el hidrógeno sulfuro de amonio, se proponen las reacciones (Capote, N. y otros, 1998; A. Suárez, 1998; M. Garrido, 2000) siguientes:



El análisis de la influencia de la temperatura en las reacciones de precipitación de sulfuros demostró que la disminución de la temperatura favorece las reacciones indicadas, tal como se observa en la figura 2, ya que se incrementa la constante de equilibrio.

Además, la obtención del sulfuro de cobalto puede ocurrir a expensas de la reacción de intercambio del sulfuro de níquel en fase sólida y el cobalto en solución que se representa por la ecuación:



El análisis termodinámico de la reacción permitió comprobar que la disminución de la temperatura provoca un incremento en el valor de la constante de equilibrio que favorece el desarrollo de la reacción de intercambio, tal como se muestra en la figura 3.

Combinando las ecuaciones de la constante de equilibrio y la ecuación de dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura, se cumple que:

$$\log c(Co(NH_3)_6)^{2+} = \log c(Ni(NH_3)_6)^{2+} - 2031,6/T - 1,889$$

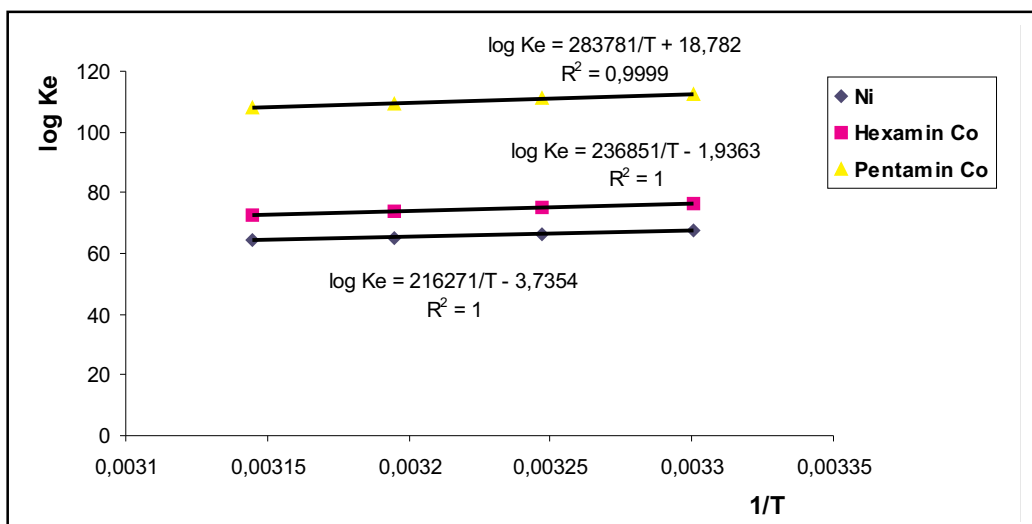


Figura 2. Dependencia del log Ke para las reacciones de precipitación (1), (2), y (3).

TABLA 1. NIVELES DE EXPERIMENTACION

Variables	Nivel maximo	Nivel m nimo
Temperatura (K)	325	315
Tiempo (min)	35	15
Agitacion (rpm)	250	145
Porcentaje de semilla	250	100

TABLA 2. COMPOSICION QUIMICA DE LA SOLUCION INICIAL Y SEMILLA

Metales	Solucion carbonato-amoniacal Concentracion (g/L)	Semilla Contenido %
N quel	11.04	19.87
Cobalto	10.23	0.9

A partir de esta expresión matemática se concluye que la reacción de intercambio entre el níquel en forma de sulfuro y el cobalto en la solución se favorece con la disminución de la temperatura y de la concentración del níquel en la solución carbonato-amoniacal.

METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

La investigación se desarrolló en una instalación experimental a escala de laboratorio, formada por un reactor discontinuo de un litro de capacidad con agitación, deflectores y camisa de calentamiento, acoplados a un termostato y a una bomba de recirculación del medio calefactor.

La experimentación se realizó acorde a la planificación matemática de experimentos (Mitrofanov, S. I. y otros, 1974) aplicando el método factorial completo, siendo las variables de entrada: temperatura (X_1), tiempo (X_2), agitación (X_3) y porcentaje de sulfuro precipitado en calidad de semilla recirculada (X_4). Estas variables fueron seleccionadas a partir de los parámetros controlados industrialmente y de los resultados de investigaciones precedentes (Capote, Fiffe y Acosta, 1998; Suárez, 1998). Los niveles seleccionados para las va-

riables (Tabla 1) se determinaron a partir del estudio estadístico de las mismas a nivel industrial. Como variables de salida se tomaron los porcentajes de precipitación de níquel y los de cobalto.

Se utilizó licor y semilla procedentes de la planta de precipitación de sulfuros, la composición química de los cuales se muestra en la Tabla 2.

ETAPA DE ENSEMILLAMIENTO

Resultados experimentales

Estudios desarrollados en el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (Samalea, G., 1978) y en el Instituto Superior Minero Metalúrgico (Muñoz, A., 1996) analizan la influencia de la recirculación de sulfuros al proceso, y se obtiene un incremento de la recuperación del cobalto y la disminución del consumo de agente precipitante, lo que se atribuye a la reacción de intercambio entre el níquel precipitado en forma de sulfuro y el cobalto en la solución amoniacal.

La investigación de las transformaciones químico-físicas en la etapa de ensemillamiento, representadas en la figura 4, muestran que no existen variaciones

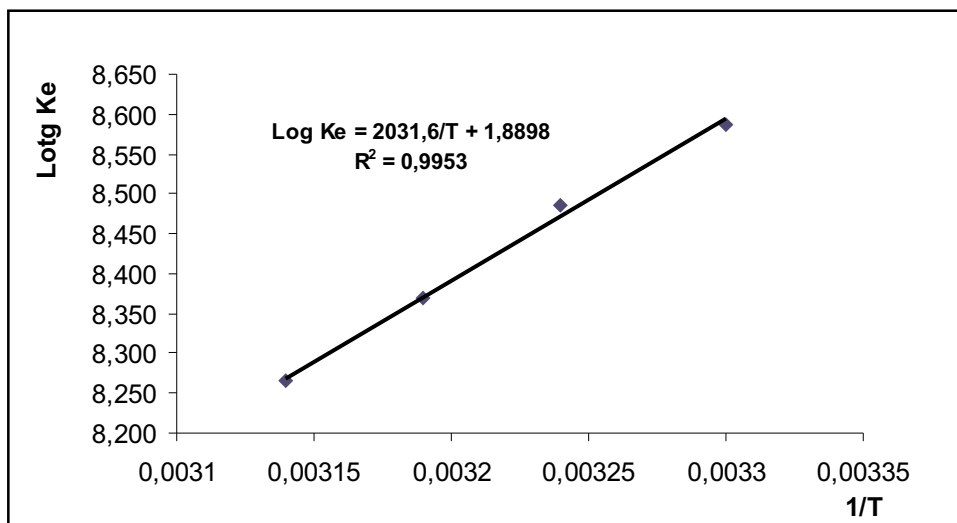


Figura 3. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura para la reacción de intercambio.

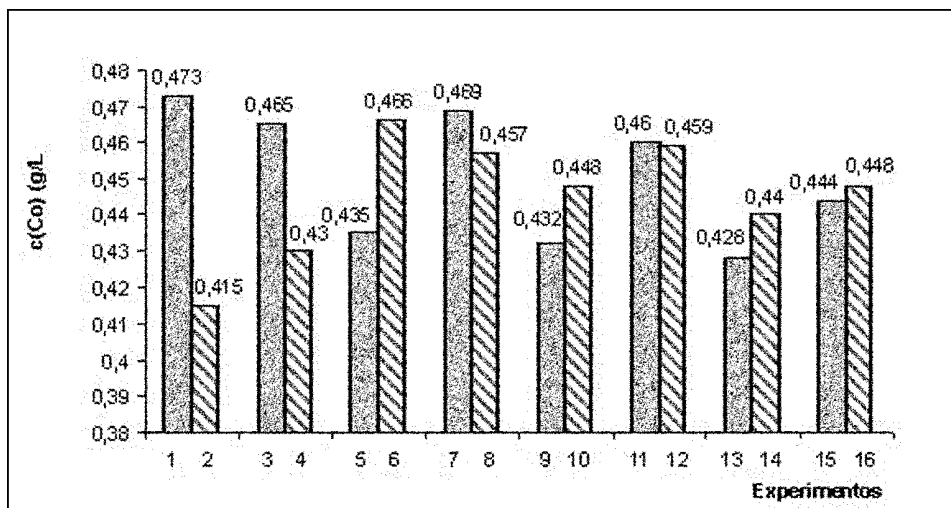


Figura 4. Concentración del cobalto en la etapa de ensemillamiento.

significativas de la concentración de cobalto con respecto a su concentración inicial (0,473 g/L) en la solución carbonato amoniacal industrial, al obtenerse como mínima concentración 0,415 g/L. Además, se observa que las concentraciones finales de cobalto en la solución son similares, lo que indica que las variables experimentales en los niveles estudiados no influyen significativamente.

Tampoco se producen durante esta etapa variaciones significativas de la concentración de níquel en la solución carbonato-amoniaca con respecto a su concentración inicial (11,04 g/L) y se logra como concentración mínima en la solución 10,04 g/L. Se obtienen concentraciones de níquel similares (Fig. 5) con independencia de las condiciones experimentales, por lo que se indica que las variables analizadas no influyen significativamente en la concentración de níquel en la etapa de ensemillamiento.

Hay que destacar que durante esta etapa, aunque se

observa una ligera disminución de las concentraciones de ambos metales, no hay variaciones considerables de las concentraciones de estos elementos en la solución carbonato-amoniaca

Se analizó la cinética del proceso de ensemillamiento en el desarrollo de la reacción de intercambio, se mantuvieron constantes la masa de semilla en un 150 % y dos niveles de temperatura: 325 y 315 K, tomando muestras cada 1,5 hora. Las concentraciones del cobalto en la solución son menores en el nivel mínimo de temperatura (Fig. 6), lo que demuestra la influencia de la temperatura en este proceso y corrobora los resultados del análisis termodinámico para la reacción de intercambio entre el níquel en forma de sulfuro y el cobalto (II) en la solución.

El comportamiento de la concentración del níquel en función del tiempo muestra poca variación (Fig. 7) y es, en todos los casos, superior en el nivel máximo de la temperatura.

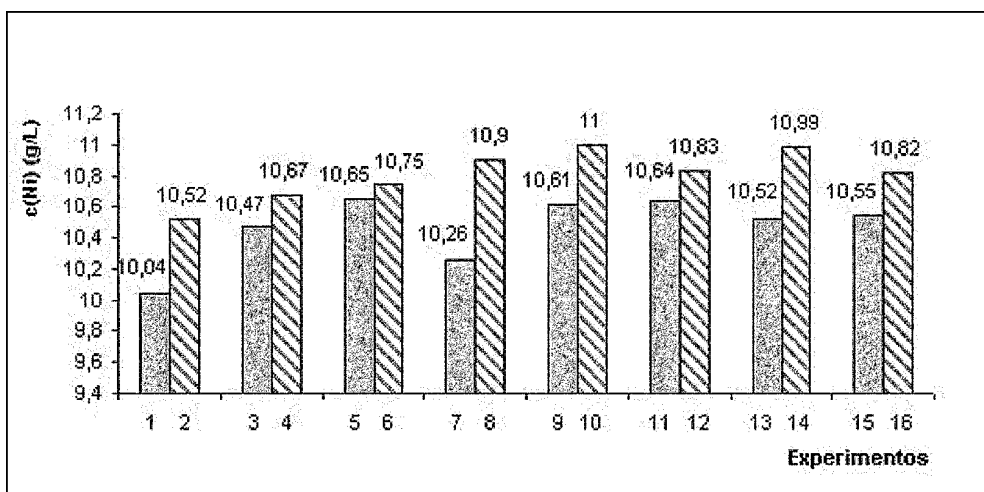


Figura 5. Concentración del níquel en la etapa de ensemillamiento.

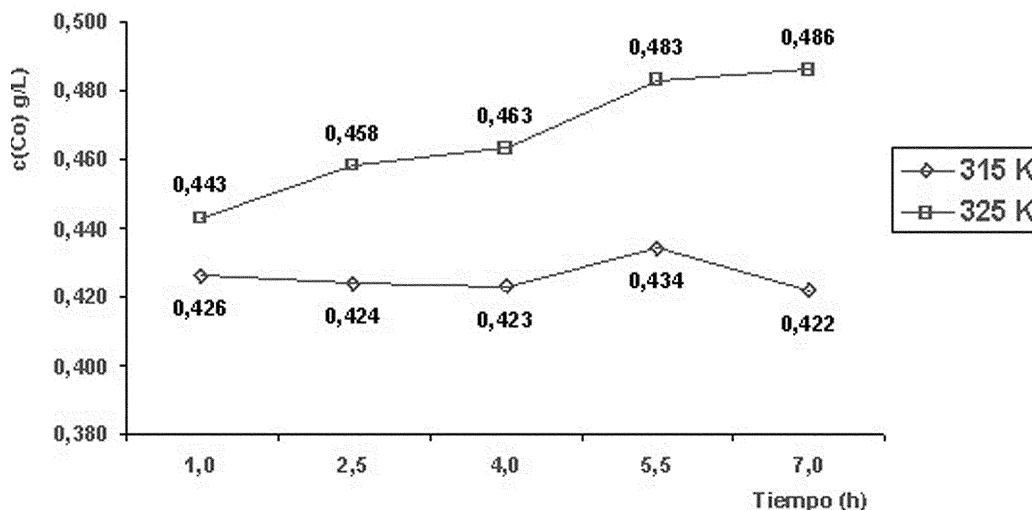


Figura 6. Comportamiento de la concentración de cobalto.

El hecho de que durante la experimentación, las variaciones de las concentraciones de cobalto y níquel no fueran significativas, permitió comprobar que la reacción de intercambio entre el níquel en forma de sulfuro presente en la semilla y el cobalto (II) en el licor amoniacal, así como las reacciones de precipitación, no tienen lugar en la etapa de ensemillamiento.

ETAPA DE PRECIPITACIÓN DE SULFUROS

Resultados experimentales

La etapa de precipitación se realizó a continuación del proceso de ensemillamiento, utilizando como agente precipitante hidrógeno sulfuro de amonio con concentración de 138 g/L, similar a la empleada en el proceso de precipitación industrial. La experimentación se realizó basándose en la planificación matemática de experimentos, usando el método factorial completo y una

relación másica entre el hidrógeno sulfuro de amonio y el cobalto igual a 2. Las variables: tiempo de precipitación, agitación, porcentaje de semilla y temperatura, tomaron los mismos valores que en el proceso de ensemillamiento.

En todas las pruebas realizadas la precipitación de cobalto supera el 70 %. Estos resultados se representan en la figura 8 donde es evidente que el mejor resultado se logra en el experimento 3, en el que se alcanza un 86,24 % de precipitación del cobalto para el nivel máximo de porcentaje de semilla recirculada (250 %), de tiempo (35 minutos) y de agitación (250 rpm), y para el nivel mínimo de temperatura (315 K).

Los resultados de la precipitación del níquel se representan en la figura 9. La precipitación mínima de este elemento ocurre en los niveles máximos de recirculación de semilla y temperatura, mientras que las variables agi-

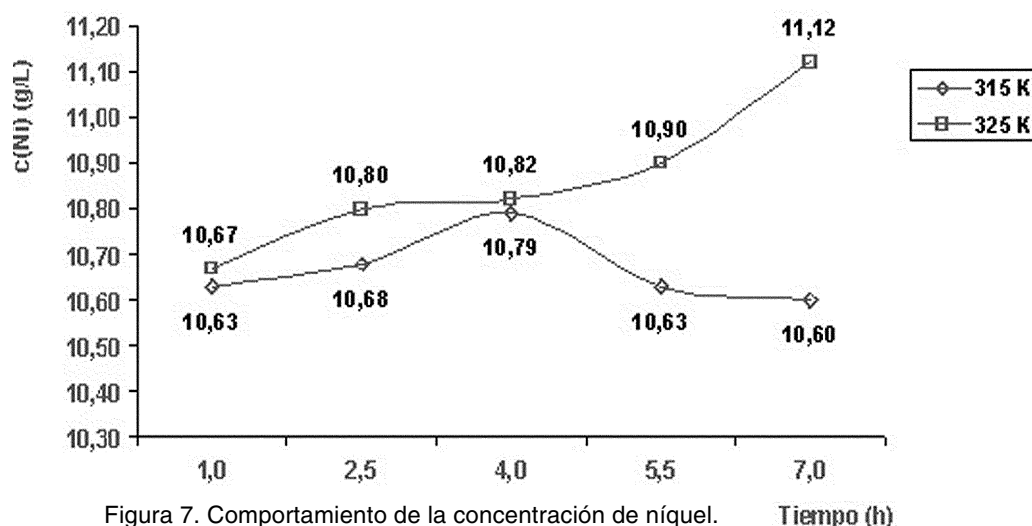


Figura 7. Comportamiento de la concentración de níquel.

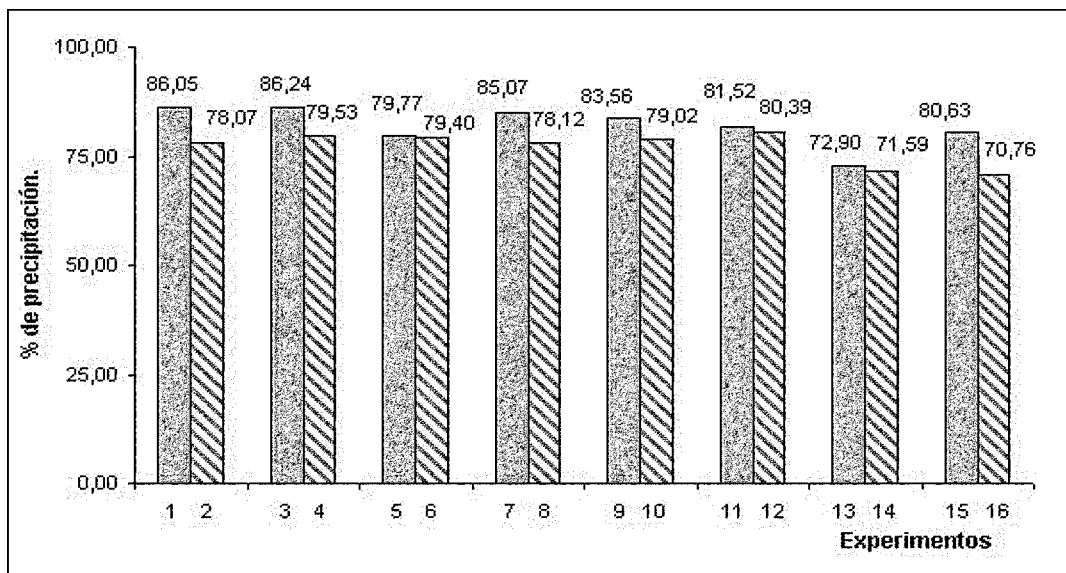


Figura 8. Precipitación de cobalto

tación y tiempo de experimentación no tienen un efecto uniforme en el porcentaje de precipitación de este elemento.

El experimento 14 arrojó el mejor resultado para las condiciones experimentales siguientes: temperatura 315 K, agitación 145 rpm, tiempo 15 minutos y 250 % de semilla recirculada.

Mediante el análisis de regresión se determinaron los modelos estadísticos matemáticos para la precipitación del cobalto y níquel, que permiten establecer la dependencia del porcentaje de precipitación con las variables de entrada: temperatura (X_1), tiempo de retención (X_2), agitación (X_3) y porcentaje de semilla recirculada (X_4). Los modelos son los siguientes:

Modelo para la precipitación del cobalto

$$\begin{aligned} \% \text{ Co} = & 79,54 - 2,43X_1 - 0,99X_2 + 2,14X_3 + 0,9X_4 + \\ & + 0,32X_1X_2 - 1,21X_1X_4 + 1,43X_2X_3 - 0,54X_3X_4 + \\ & + 0,676X_1X_2X_3 + 0,813X_1X_3X_4 - 0,29X_1X_2X_4 - \\ & - 0,24 X_2X_3X_4 \end{aligned}$$

Modelo para la precipitación del níquel

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} = & 10,82 - 0,9 X_1 - X_2 + 0,17X_3 + 0,09X_4 + \\ & + 0,30X_1X_2 - 0,21X_1X_3 - 0,12X_1X_4 + 0,061X_2X_3 - \\ & + 0,12X_2X_4 + 0,33X_3X_4 + 0,48X_1X_2X_3 - 0,44X_1X_3X_4 + \\ & + 0,24X_1X_2X_4 - 0,867X_2X_3X_4 \end{aligned}$$

Se puede apreciar en el modelo de precipitación del cobalto que la temperatura es la variable que mayor influencia ejerce en la eficiencia de precipitación de este elemento. Estos resultados coinciden con los obtenidos

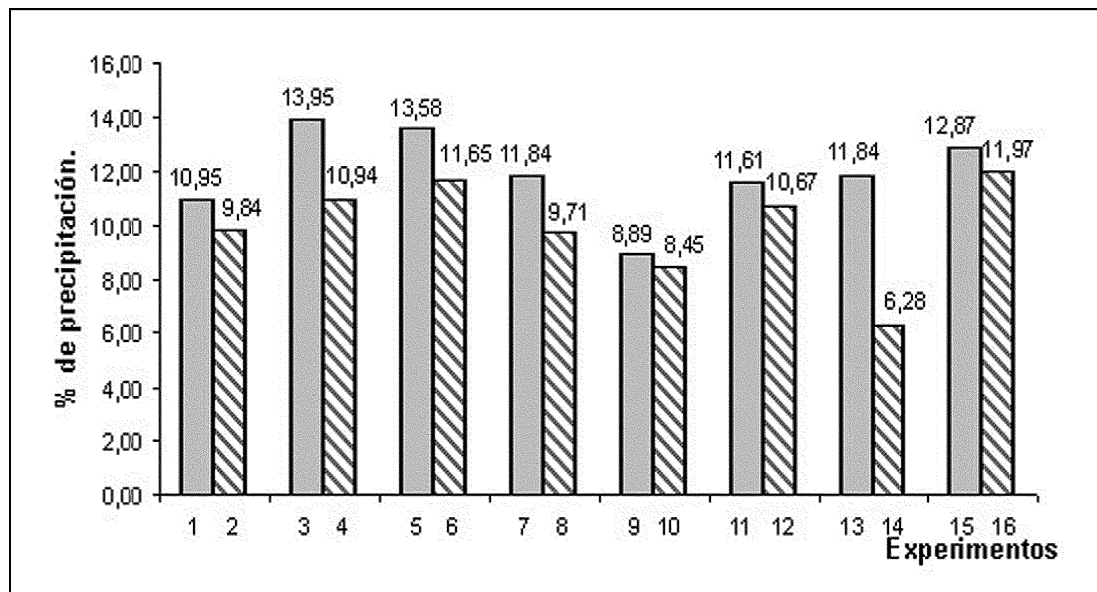


Figura 9. Precipitación de níquel.

en el análisis termodinámico de la reacción de precipitación. Para el caso del níquel las variables de mayor influencia son la temperatura y el tiempo.

El índice de correlación múltiple, en ambos modelos estadísticos matemáticos es 0,99, lo que corrobora una alta correlación lineal entre las variables de salida y las de entrada.

CONCLUSIONES

El estudio termodinámico del proceso de precipitación del níquel y cobalto, partiendo de soluciones carbonato-amoniacaes, permitió comprobar que la temperatura constituye uno de los parámetros más importantes en la eficiencia del proceso de precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato-amoniacaes. La disminución de este parámetro favorece las reacciones de precipitación del cobalto y la reacción de intercambio entre el níquel en forma de sulfuros y el cobalto en solución. Esto permitió obtener el sistema de ecuaciones que indica la dependencia existente entre la constante de equilibrio de estas reacciones y la temperatura.

El análisis de las transformaciones químico-físicas en la etapa de recirculación de sulfuros, corrobora que en las mismas no ocurren las reacciones de precipitación ni de intercambio entre el níquel en forma de sulfuros y el cobalto (II) en la solución carbonato-amoniacaal.

Los modelos estadísticos matemáticos confirman la influencia de las variables de entrada en la eficiencia de la precipitación selectiva del cobalto y el níquel.

BIBLIOGRAFÍA

- CAPOTE, N., J. FIFFE Y R. ACOSTA: "Aspectos de la termodinámica de la precipitación-oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto", *Minería y Geología (Moa)* XV (1) : 43-47, 1998.
- FIFFE, J.: "Cinética de la disolución del níquel y el cobalto metálicos en soluciones carbonato-amoniacaes", Tesis de Doctorado, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1985.
- GARRIDO, M.: "Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes", Tesis de Maestría, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 2000.
- LOBAINA, O. y otros: "Pruebas a escala de banco para analizar el uso del sulfuro de sodio en la precipitación de sulfuros", Informe de investigación, Centro de Investigaciones de las Lateritas, Moa, 1998.
- MITROFÁNOV, S. I., L.A.BARSKY Y V.D.SAMYGIN: Análisis de la capacidad de enriquecimiento de los minerales, Ed. Mir, Moscú, 1974.
- MUÑOZ, A., D. GUZMÁN Y A. COLUMBIÉ: "Evaluación experimental del proceso de separación de níquel y cobalto", *Minería y Geología, Moa*, XII, (2): 35-41, 1995.
- REYES, E. Y M. ÁLVAREZ: "Comportamiento estadístico de la oxidación de Co (II) en licores industriales empleando óxido de níquel", Informe técnico, Universidad de Oriente, 1989.
- SAMALEA, G.: "Separación de cobalto en soluciones amoniacaes con H₂S", *La Minería en Cuba*, IV (4): 3-11, 1978.
- SHERRIT, G.: "Caron process study", Informe técnico, Centro de Investigaciones de las Lateritas, 1992.
- SUÁREZ, A.: "Análisis del proceso de precipitación de sulfuros a partir de los licores carbonato-amoniacaes", Tesis de Maestría, Universidad de Oriente, 1998.