

3. _____ : Light absorption spectrometry. in Analytical Chemistry. Vol. 42, No. 5, p. 152, 1970.
4. _____ : Light absorption spectrometry. in Analytical Chemistry. Vol. 44, No. 5, p. 300, 1972.
5. _____ : Light absorption spectrometry. in Analytical Chemistry. Vol. 44, No. 5, p. 227, 1974.
6. _____ : Light absorption spectrometry. in Analytical Chemistry. Vol. 48, No. 5, p. 216, 1976.
7. CHERNAYA N., V.; G. MATYASHEV V. and A. OMELCHENKO Y.: Use of nitroso R-salt for photometric determination of iron" in Analytical Abstracts. Vol. 46, No. 4, 1984.
8. DIXON W., J. y J. MASSEY F.: Introducción al Análisis Estadístico. Ediciones del Castillo S.A., Madrid, 1974.
9. HOWELL J., A. and H. HARGIS L.: Ultraviolet and light absorption spectrometry. Analytical Chemistry. Vol. 54, p. 171
10. _____ : Ultraviolet and light absorption spectrometry. Analytical Chemistry. Vol. 54, p. 171, 1982.
11. MEITES, L.: Handbook of Analytical Chemistry. New York, McGraw Hill Book Company INC, 1963.
12. NEMORI S., M. and T. KONDO: Spectrophotometric determination of iron with thioglycolic acid. Analytical Abstracts. Vol. 46, No. 7, Abstract 78-116, 1984.
13. NS 01-99-01: Soluciones de concentraciones aproximadas M. M. G., 1974.
14. NS 44-10-03: Determinación volumétrica de hierro en mineral laterítico. M.M. G., 1974.
15. NS 44-19-07: Determinación fotométrica de hierro. Método del ácido sulfosalicílico. M. M. G., 1976.
16. PRICE W., J.: Analytical Atomic Absorption Spectrometry. Heyden and Sons Ltd., London, 1974.
17. STRAUB W., A. and K. HURWITZ J.: "Ferrous Analysis". Analytical Chemistry. Vol. 55, No. 5, p. 214 R-232 R, 1983.
18. _____ : "Ferrous Analysis". in Analytical Chemistry. Vol. 57, No. 5, p. 54, 1983.
19. SMIRNOV V., I.: Geología de yacimientos metálicos. Moscú, Editorial MIR, 1982.
20. ZOLOTOV, YU. A.: "Tendencias actuales del análisis espectrofotométrico. Zh. Khim. Vol. 19, No. 14, 1984.

CDU : 669.253.2

INFLUENCIA DEL REGIMEN DE AERACION SOBRE LAS EXTRACCIONES DE COBALTO EN LA PRIMERA ETAPA DE LIXIVIACION CARBONATO-AMONIACAL DE LOS MINERALES REDUCIDOS DE NIQUEL

Ing. Antonio Chang C.; Instituto Superior Minero Metalúrgico; Dr. Drobojotov Grigori N. ; Instituto de Minas de Leningrado; Ing. José I. Rodríguez; Ing. Armin Mariño P.; Instituto Superior Minero Metalúrgico

RESUMEN

En el presente trabajo se demuestra de forma teórico experimental, en una escala de laboratorio confiable, la posibilidad de alcanzar elevadas extracciones de cobalto en la primera etapa de lixiviación bajo el control de la oxidación del Fe(II) a velocidades específicas de aire menores o iguales a $1,4 - 1,8 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$, determinando el cambio en la concepción del objetivo tecnológico de esta operación, siempre y cuando las composiciones de los licores se mantengan entre $1,5 - 1,7$ de $\text{C}_{\text{NH}_3} / \text{C}_{\text{CO}_2}$ cuando la C_{NH_3} es alrededor de $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

ABSTRACT

In the present work, it is theoretical and experimentally proved at a reliable lab scale, the possibility of achieving high cobalt extractions in the first leaching stage controlling the Fe II oxidation at aeration-determined speeds lower or equal to $1,4 - 1,8 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$, determining a change in the conceptions of the technological objective of this operation providing that liquor compositions range between $1,5-1,7 \text{ C}_{\text{NH}_3} / \text{C}_{\text{CO}_2}$ when C_{NH_3} is about $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Numerosos trabajos [2, 5, 9, 10, 11] han mostrado la necesidad de investigar la influencia de la velocidad de aereación sobre las extracciones de cobalto, en especial, en la primera etapa de la lixiviación carbonato-amoniaca de los minerales reducidos de níquel, con el objetivo de disminuir las pérdidas de cobalto y níquel por ferritización y coprecipitación con la mezcla de óxidos e hidróxidos del Fe(II) y el Fe(III).

Sin embargo, el nivel de conocimiento teórico-experimental sobre esta, aplicado al complejo sistema LICOR-AIRE-MINERAL REDUCIDO es insuficiente, lo que ha limitado su introducción en la práctica industrial, a pesar de los logros alcanzados a escala semi-industrial [10].

En el presente trabajo, las investigaciones experimentales se efectuaron con diferentes muestras de minerales reducidos de la empresa "Cmde René Ramos Latour" en Nicaro, cuyas composiciones necesarias para la discusión se representan en la tabla 1. La escala seleccionada para el experimento periódico fue de 25 dm³ de pulpa, acorde con la teoría del modelado de los reactores y reacciones hidrometalúrgicas [3].

La composición de los licores lixiviantes por NH₃ y CO₂ se mantuvo en la región establecida en el trabajo [2]. La relación másica L:S y temperatura de la pulpa se mantuvieron en el rango de operación de la planta en Nicaro para tanques de contacto y primera etapa de lixiviación. Los flujos de aire medidos por varios rotámetros oscilaron entre 370 y 2 000 dm³/h para las 12 pruebas realizadas.

Durante la lixiviación se midieron los potenciales electroquímicos con un pH/M V-metro MV 88 PRAZICIONS de la firma alemana PRACITRONIC en el sistema de electrodos Pt-calomel saturado.

Se emplearon dos variantes de lixiviación; la primera consistió en el mezclado del licor caliente con el mineral reducido durante la carga del turboaerador seguido de

la aereación de la pulpa; en la segunda, a diferencia de la primera se efectúa una activación química del mineral reducido durante 10 min antes de la aereación. En ambos casos, las extracciones de cobalto en la primera etapa se evalúan por el incremento de las mismas a partir del comienzo de la aereación hasta el tiempo correspondiente a las máximas extracciones para cada flujo investigado (ΔE , %). Los resultados finales después del procesamiento de los datos por la ley de los cubos y de la raíz cúbica se ofrecen en las figuras 1 y 2.

Tabla 1 Composición de los minerales de Ni utilizados en los experimentos

No. MR	Mineral reducido (MR), %		S en licor por GT %		
	Ni°	Co°	Fe°	S	
1	0,95	0,053	2,2	0,27	0,190
2	1,14	0,084	3,1	0,45	0,373
3	1,15	0,050	3,0	0,072	0,050

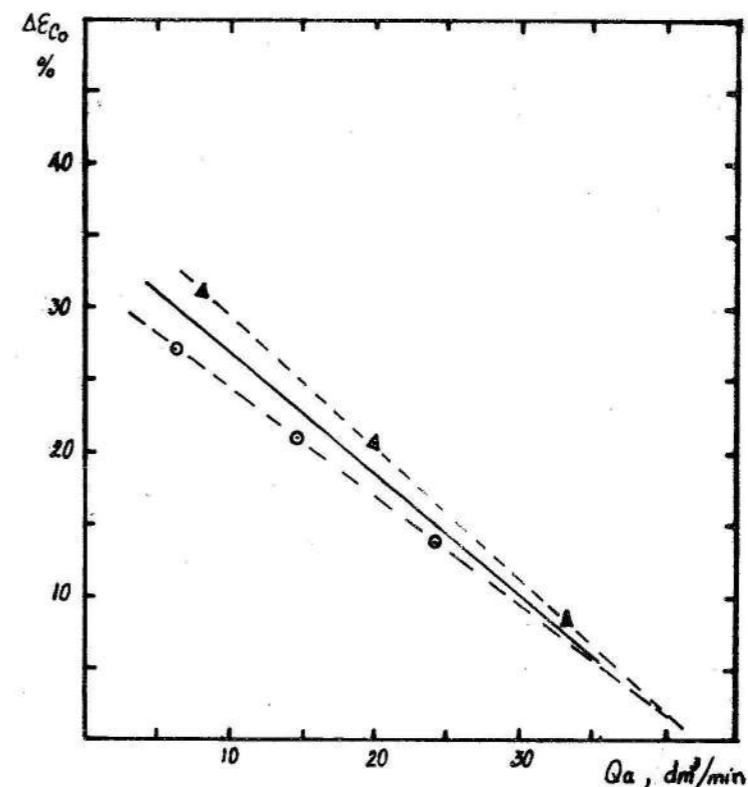


Figura 1 Influencia de la velocidad de aereación sobre la extracción del cobalto en la primera etapa de lixiviación de los minerales reducidos de Ni con licores carbonato-amoniacaes.

- ▲ Lixiviación oxidante con activación química previa
- Lixiviación oxidante sin activación química previa

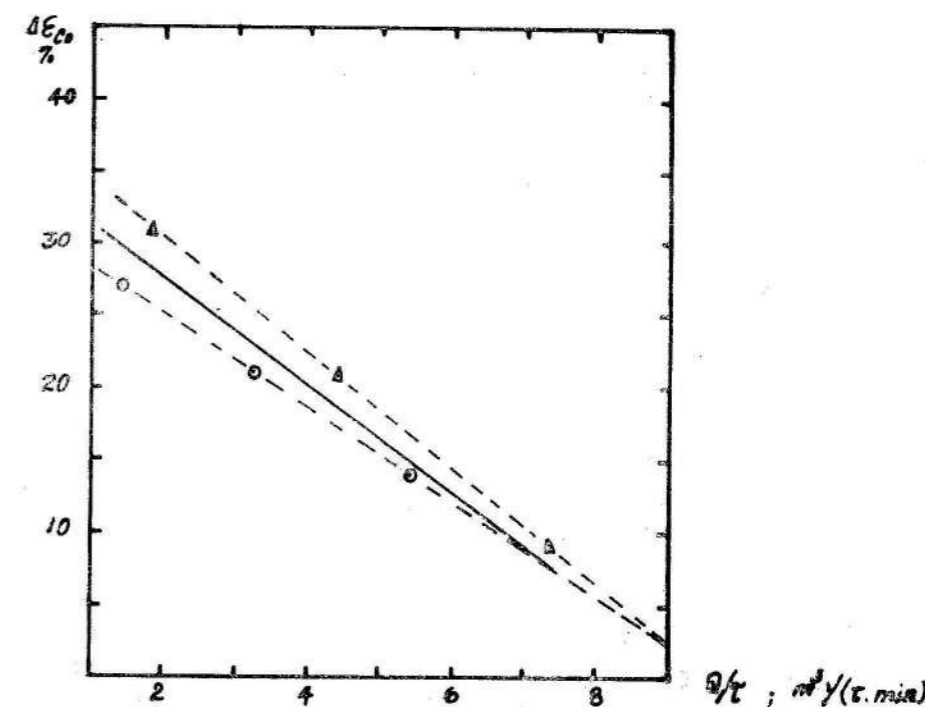


Figura 2 Valoración de las extracciones de cobalto en la primera etapa de lixiviación de minerales reducidos de Ni con licores carbonato-amoniacaes, en dependencia de la velocidad específica de aire

- ▲ Lixiviación oxidante con activación química previa
- Lixiviación oxidante sin activación química previa

En estas figuras se refleja de forma evidente, que para alcanzar extracciones superiores al 25 % de cobalto con relación a su contenido metálico en los minerales reducidos sólo es posible a velocidades específicas de aire iguales o inferiores a 1,4 - 1,8 m³/t.min, las cuales se logran en el presente trabajo entre los 40 - 50 min de lixiviación, modelando 92 r.p.m. de las turbinas del turboaerador industrial (264 r.p.m. en modelo de laboratorio). Al mismo tiempo, la activación química de los minerales reducidos incrementan las extracciones de cobalto, siendo

menos significativas a medida que se eleva la velocidad específica de aereación.

En los últimos años se ha dado un salto notable en la tecnología de obtención de magnetita y ferrita por vía hidrometalúrgica a partir de los licores de rechazo de la industria ferrosa, gracias a los avances en el conocimiento de la cinética y mecanismo de la hidrólisis del hierro [12, 13], lo cual puede ser aplicado en cierta medida a las condiciones específicas de la primera etapa de lixiviación.

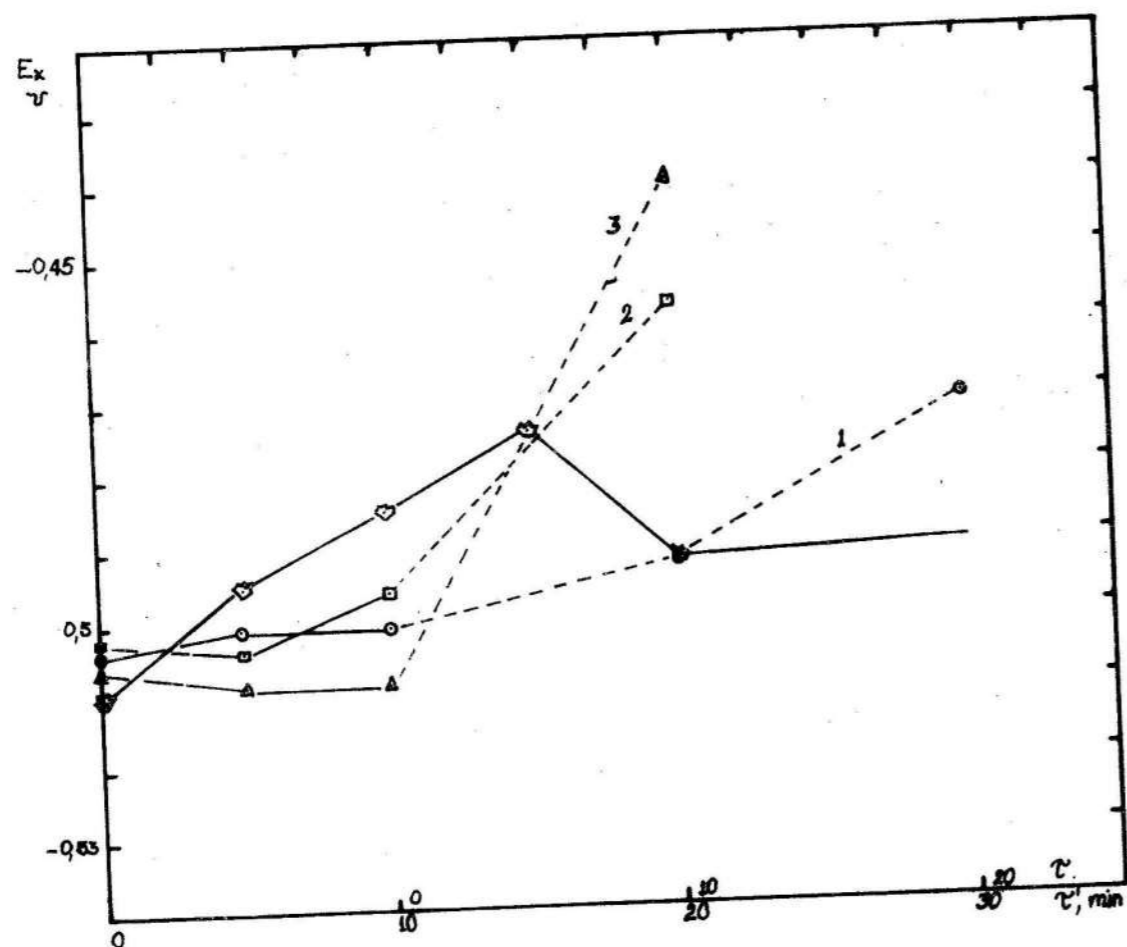


Figura 3 Variación de la f.e.m. durante el tiempo de oxidación del Fe(II), e hidrólisis del Fe(II) y Fe(III) en las operaciones de activación química y primera etapa de lixiviación de los minerales reducidos de Ni

- Lixiviación sin aereación (hidrólisis del Fe(II) y Fe(III))
- - - Tiempo de aereación de la pulpa (τ), min
- 1. Flujo de aire 500 dm³/h ; 2. flujo de aire 1 200 dm³/h
- 3. flujo de aire 2 000 dm³/h , τ' — tiempo total de lixiv.

Entre los aspectos teórico-experimentales más adecuados en este sentido, tenemos la correlación entre las velocidades de formación del embrión de la nueva fase de magnetita y la de oxidación del Fe(II), lo cual conllevará, en el caso que la primera sea mayor que la segunda a la disminución de las pérdidas de cobalto. Para su demostración en los experimentos anteriores se incluyó una prueba sin aereación durante 4 h comparándose con diferentes regímenes de aereación, evaluándose la velocidad de oxidación del Fe(II) por la variación del potencial electroquímico durante el tiempo recorrido por la primera zona de hidrólisis del hierro (sin aereación), como se representa en la figura 3, referido a los primeros 20 min de aereación (30 min de lixiviación total).

Para respaldar científicamente los resultados obtenidos se efectuaron una serie de experimentos en el sistema puro Fe-NH₃-H₂O-CO₂ a 20 °C con las composiciones de los licores carbonato-amoniacaes en la región de optimización en un volumen de 0,4 - 0,45 dm³ de licor.

La hidrólisis se efectuó en un reactor de cristal con agitación magnética en un régimen moderado.

Se controlaron las concentraciones de hierro iniciales y finales por los valores estabilizados del potencial electroquímico más negativo y más positivo respectivamente al añadirse diferentes volúmenes de solución concentrada de FeSO₄ a la mezcla carbonato-amoniacal que se encuentra en el reactor. Al término de la hidrólisis, se filtró la pulpa en corriente de gas inerte (N₂, Ar) al vacío, secándose posteriormente durante 2 - 3 días a temperaturas menores de 60 °C para evitar las transformaciones de fases, aislando el precipitado de hierro del aire circundante los cuales (en total 21) se analizaron cuantitativamente y cualitativamente, esta última por difracción de rayos x, confirmando en todos los casos la presencia de magnetita como fase principal.

Entre los resultados obtenidos, uno de los cuales se representa en la figura 4, puede afirmarse, que el contenido de magnetita en el precipitado aumenta con el incremento de las concentraciones iniciales de hierro en la solución antes de la hidrólisis, y por tanto de acuerdo con las características de sus concentraciones en la industria es probable la formación

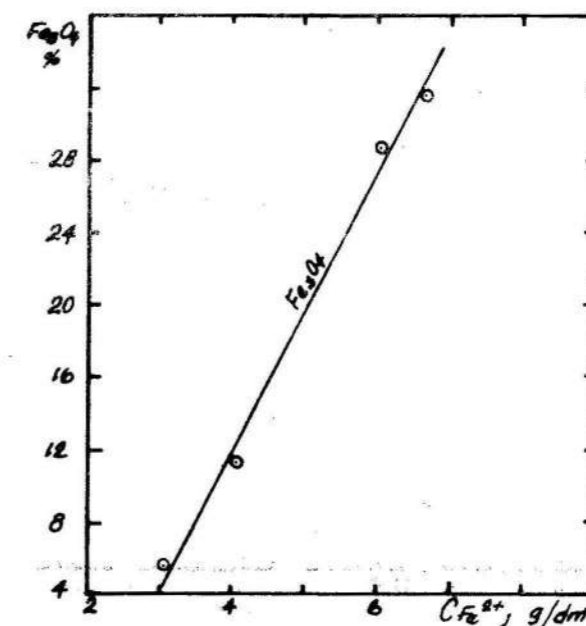


Figura 4 Dependencia del contenido de Fe₃O₄ en el precipitado de hierro de la concentración inicial de Fe(II) en los licores carbonato-amoniacaes a 20 °C para el sistema puro Fe - NH₃ - H₂O - CO₂.

de Fe_3O_4 en la primera etapa de lixiviación en una cantidad menor al 6 % en relación al precipitado de hierro producto de la oxidación e hidrólisis. No obstante, por cuanto al mecanismo de formación de los diferentes óxidos e hidróxidos de Fe(II) y Fe(III) tiene un carácter complejo [12], parte de los hidroxocomplejos del Fe(III) pueden ser reducidos por los diferentes tipos de aniones del azufre presentes en los licores industriales conllevando a una acumulación de $Fe(OH)_2(S)$ y por tanto, al posterior aumento del contenido de magnetita en el producto de la hidrólisis.

Estos experimentos se realizaron para el sistema puro, antes mencionado, con la adición de pequeñas cantidades de aniones del azufre producto de la disolución del FeS puro en los licores carbonato-amoniacaes, su posterior filtrado y mezcla con diferentes volúmenes de solución de $FeSO_4$. Para ilustrar la influencia de la cantidad de iones de azufre valorados por el anión sulfuro (S_c^{2-}) sobre el contenido de magnetita en el producto de la

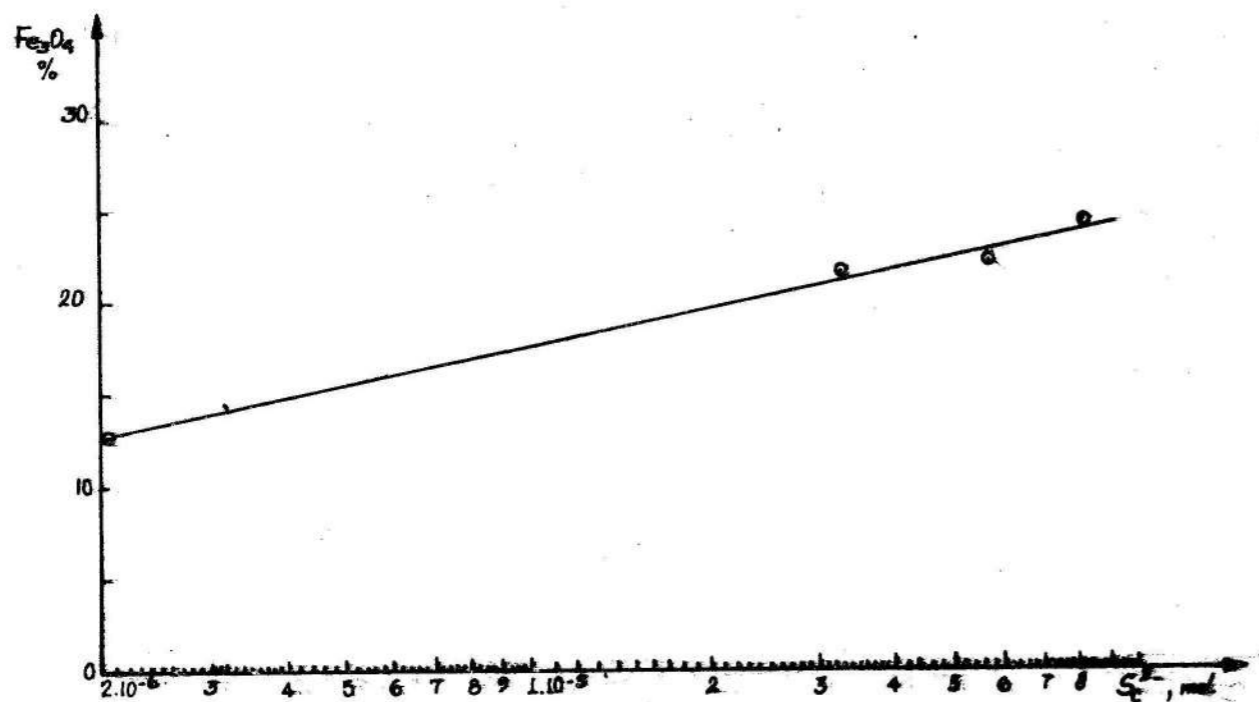


Figura 5 Influencia de la cantidad de iones de azufre sobre el contenido de magnetita en el precipitado de hierro para el sistema $Fe - NH_3 - H_2O - CO_3$ a $20^\circ C$.

$$C_{NH_3} \text{ total} = 4,0 - 5,1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

hidrólisis para una misma concentración inicial de hierro y aproximadamente iguales concentraciones finales se construyó la figura 5.

Para confirmar los resultados anteriores, se efectuaron 6 experimentos para una misma concentración inicial aparente de hierro en presencia de contenidos parecidos de iones de azufre (0,006 % S en licor), comparándose, que como promedio, el contenido de magnetita crece en un 5 % en relación con el promedio de tres experimentos que no contenían iones de azufre. Al mismo tiempo, los potenciales electroquímicos promediados son más negativos cuando están presentes los aniones del azufre en la magnitud de su diferencia de $-0,055 V$.

Conjuntamente con lo antes planteado, es necesario considerar las mediciones de los potenciales electroquímicos (calculados en relación con el electrodo de H_2) realizadas para el sistema puro sin iones del azufre, cuya dependencia de la concentración del hierro en

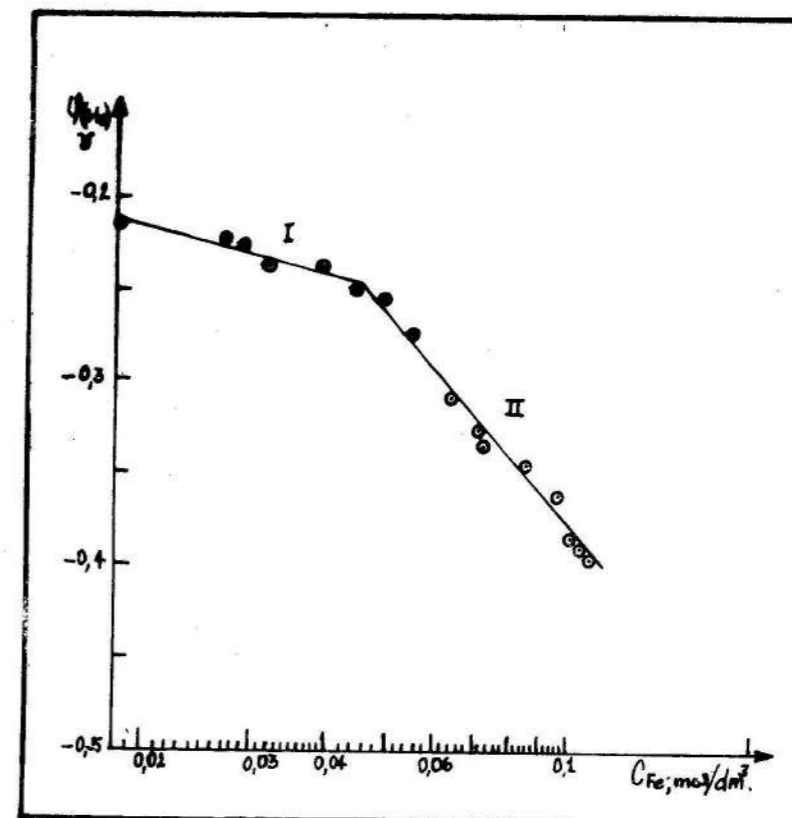
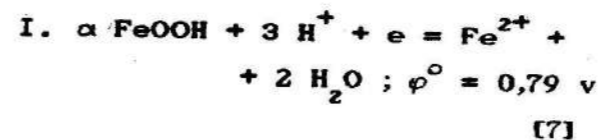


Figura 6 Dependencia del potencial electroquímico de la concentración de hierro total en los licores carbonato-amoniacaes para el sistema $Fe - NH_3 - H_2O - CO_3$ a $20^\circ C$

I. Zona de predominio de la precipitación de mezclas de óxidos e hidróxidos de Fe(III), II. zona de predominio de la precipitación del $Fe(OH)_2$.

solución al inicio de la hidrólisis (zona II) y al final de la misma (zona I) se representa en la figura 6. Esta figura puede ser empleada como medio auxiliar para valorar los tipos de óxidos e hidróxidos de hierro que predominan al comienzo y término de la hidrólisis, así como sus diferencias con las pulpas reales (con mineral reducido). Con este objetivo se construyó la figura 7 fundamentada en el cálculo directo por la ecuación de Nernst, tomando los datos ofrecidos en los manuales para las siguientes reacciones (no romanos):



Por las condiciones experimentales; $pH = 9,8$; C_{NH_3} libre es aproximadamente $3,5 \text{ mol.dm}^{-3}$. Además para el análisis por la fase líquida según el trabajo [1], la $C_{Fe^{2+}}$ está determinada por la expresión de la constante de estabilidad (K_x) del tetraamoniato de Fe(II);

$$C_{Fe^{2+}} = K_x^{-1} \cdot [Fe(NH_3)_4]^{2+} \cdot C_{NH_3}^{-4}$$

donde:

$$K_x = 10^{3,7} \quad [6]$$

Por tanto, los valores del potencial electroquímico dependiente de la concentración del Fe(II) en la mezcla

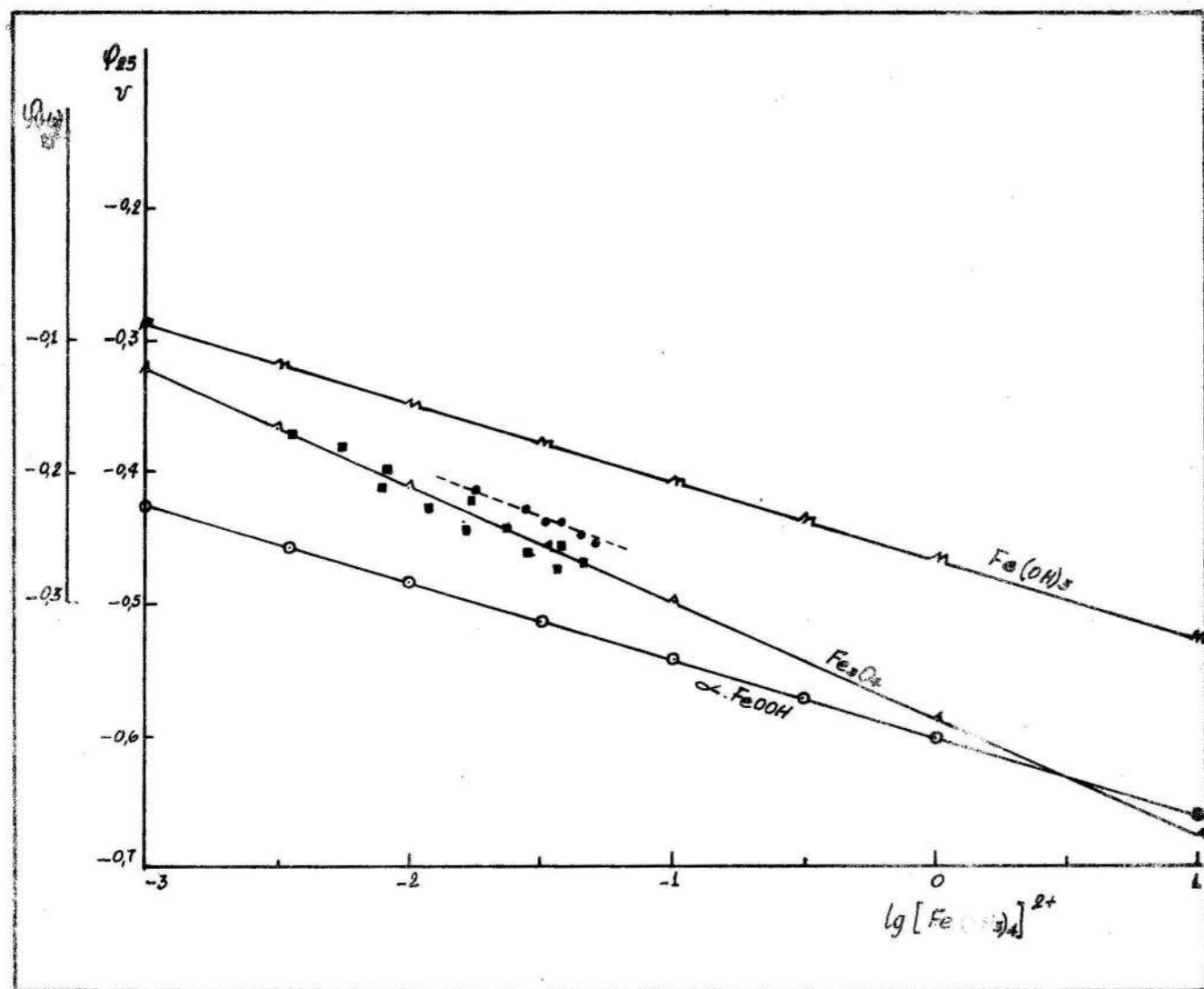


Figura 7 Influencia de la concentración de hierro en los licores carbonato-amoniacaes sobre el potencial electroquímico para los sistemas electródicos $\text{Fe}^{3+}/\text{nFe}^{2+}$

ϕ_{25} Potencial electroquímico analítico para los sistemas puros $\alpha\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 25°C , $\text{pH} = 9,8$ y $C_{\text{NH}_3 \text{ libre}} \approx 3,5 \text{ mol.dm}^{-3}$.

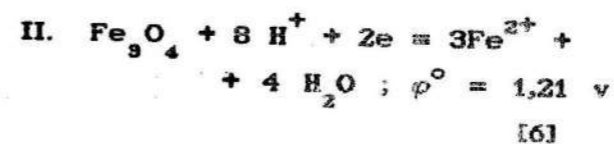
$\phi_{(\text{H}_2)}$ Potencial electroquímico experimental con relación al potencial del electrodo de H_2 :

• valores experimentales para el sistema $\text{Fe} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_3$ a 20°C y $\text{pH} = 9,8$

■ valores experimentales medidos durante la lixiviación oxidante de los minerales reducidos de Ni con licores carbonato-amoniacaes a $45 - 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9,8$, $C_{\text{NH}_3 \text{ libre}} \approx 3,5 \text{ mol.dm}^{-3}$.

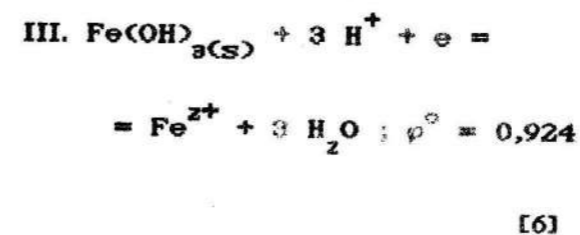
carbonato-amoniacaes son caracterizados por la siguiente expresión:

$$\phi_{25} = - 0,063 - 0,059 \cdot 2 \log [\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad [1]$$



Para las mismas condiciones anteriores:

$$\phi_{25} = - 0,589 - 0,088 \cdot 8 \log [\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad [2]$$



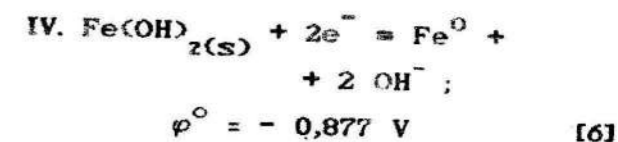
$$\phi_{25} = - 0,468 - 0,059 \cdot 2 \log [\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad [3]$$

De esta forma, la función analítica obtenida (figura 7) posee un valor práctico al superponer los resultados de las mediciones en el sistema puro (puntos negros) y en el sistema real LICOR-AIRE-MINERAL REDUCIDO (cuadros negros), observándose que la inclinación de la línea de puntos no se acerca a ninguno de los tres sistemas sólidos puros, por lo cual en la zona I de la figura 6 predomina la mezcla de óxidos e hidróxidos de $\text{Fe}(\text{III})$.

También puede notarse que los potenciales electroquímicos para el sistema industrial son más negativos que para el puro con mayor tendencia a regirse por la ley de precipitación de la magnetita, lo que confirma en ambos casos la hipótesis sobre el papel reductor de los iones del azufre, cuyas magnitudes en la práctica son superiores a las experimentales (ver tabla 1). No obstante, para el sistema real le es característico la formación de mezclas de óxidos e hidróxidos de $\text{Fe}(\text{III})$, a pesar de que los puntos trazados, responden a las concentraciones de hierro logradas hasta el momento de obtención de los máximos de extracción de cobalto.

Las evidencias hasta aquí expuestas, sugieren la necesidad de valorar la probabilidad y prioridad de formación de los diferentes óxidos e hidróxidos en el sistema industrial considerando, en cierta medida, las complejidades en los mecanismos de sus hidrólisis [12].

En este caso es recomendable la discusión partiendo de los datos termodinámicos de las fases sólidas, a diferencia del trabajo [1], en el cual se empleó el cálculo directo, al igual que para el análisis por la fase líquida.



Considerando que $C_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{C_{\text{H}^+}}$ y

$$\text{pH} = 9,246 + \log \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_3}}$$

que en la zona II (figura 6) es posible el predominio de la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ y ferroferritas ($\text{FeOH} - \text{O} - \text{Fe}(\text{OH})_2$), estas últimas basadas en la información [12], las cuales conllevan a un aumento posterior del contenido de magnetita en los productos de la hidrólisis (ver figura 4).

Los resultados del presente trabajo representados en las figuras 7 y 8 entran en cierta contradicción con algunos aspectos del diagrama de PURBE para el sistema, $\text{Fe} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, publicado por Osseo - Asare [8] las cuales consisten en lo esencial en los datos termodinámicos relacionados con el estado cristalino de los óxidos de hierro y fundamentalmente de la magnetita y concentraciones de $\text{Fe}(\text{II})$ seleccionados para el cálculo.

En resumen el presente trabajo demuestra de forma teórico-experimental, en una escala confiable de laboratorio, la posibilidad de alcanzar elevadas extracciones de cobalto en la primera etapa de lixiviación bajo el control de la oxidación del $\text{Fe}(\text{II})$, a velocidades específicas de aire menores o iguales a $1,4 - 1,8 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$, lo que determina un cambio de concepción en los objetivos de esta operación, siempre y cuando las composiciones de los licores lixiviantes se mantengan en la región de optimización por NH_3 y CO_2 .

Un estudio más amplio sobre la cinética de la oxidación del $\text{Fe}(\text{II})$ y su influencia sobre las velocidades de disolución del Ni y el Co en todas las etapas de lixiviación permitiría valorar con acierto sus posibilidades prácticas, lo cual será tratado en próximos artículos.

REFERENCIAS

1. CHANG, A. y OTROS: "Consideraciones sobre la termodinámica del proceso de lixiviación carbonato-amoniaca". Segunda

Parte", en *Minería y Geología* Vol. 5, No. 1, p. 41-58, 1987.

2. CHANG, A. y OTROS: "Optimización de licores carbonato-amoniaca por NH_3 y CO_2 para la lixiviación de minerales reducidos de Ni", en *Minería y Geología* (en proceso editorial).
3. DOBROJOTOV, N.: "Modelirovanie gidrometallurgicheskij reaccii y reaktorov", *Izv. Vuz. Zvetnaia Metallurgia*. No. 3, p. 68-73, 1979.
4. DOBROJOTOV, N.: "Vezhestvennii sostar ammiachnij rastvorov", *Izv. Vuz. Zvetnaia Metallurgia*, No. 6, p. 71-75, 1985.
5. KAZHERININOV, O.: "Povedenie cheleza v ammiachnij rastvorax pri vizhelachirani cobalta iz rud" *Zh. P. J.*, XXXIII, No. 6, op. 1223-1239, 1960.
6. LURIE, Y.: *Spravochnik po analiticheskoj khimii*. Moscú, Jimia, 1979.
7. NAUMOV, G. y OTROS: *Spravochnik termodinamicheskij velichin (dlia geologov)*. Moscú, Atomizdat, 1971.
8. OSSEO-ASARE, K.: "Application of activity-activity diagrams to ammonia hydrometallurgy: 4 - $\text{Fe} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, and $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4$ systems at 25 C". *Trans. Inst. Min. Metall. Section C*. Vol. 90, p. 159-163, 1981.
9. PEDLIK, M.: "Kinetika louzeni kobaltu pri amoniakalnim proceso zpacovani lateritickych zelezoniklovych rud". *Nezelezna Kovy*. Vol. 22, No. 10, p. 295-298, 1981.
10. REZVANOV, G. y OTROS: "Izvlечение cobalta iz buruktalskij rud s primenien gidrometallurgicheskoi tehnologii", *Zvetnie Metally*. No. 1, p. 9-14, 1985.

11. VAINZHTEIN, A. y OTROS: "Vlianie solevogo sostara na kinetiku obrazovania magnetita, ego magnitnyo vospriimzhirost y mejanicheskoi obezvochivanie", *Zh. P. J.*, No. 1, p. 133-137, 1982.

12. VAINSHTEIN, A.: *Ochistka y ispolzovanie stochnij vod travilnij otdelenii (pererabolka rastorov solei zheleza)*. Moscú, Metallurgia, 1986.



ACERO

PARA EL DESARROLLO
ENTRE EN CONTACTO
CON NOSOTROS

EMPRESA IMPORTADORA
DE METALES, COMBUSTIBLES Y LUBRICANTES



STEEL

FOR DEVELOPMENT
GET IN TOUCH
WITH US

METAL, FUEL AND LUBRICANT
IMPORTING ENTERPRISE



EMPRESA CUBANA IMPORTADORA
DE METALES, COMBUSTIBLES
Y LUBRICANTES
CUBAN METALS, FUELS AND
LUBRICANTS IMPORTING
ENTERPRISE

Infanta No. 16, Ciudad de La Habana, Cuba
P.O. Box 6917 Tel: (Phone): 70-2561
Telex: 51-1452 CUMET