

REFERENCIAS

1. ACHAR, B., G.W. BRINDLEY and J.H. SHARP: *Kinetics of solids*. Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem I, 67, 1966.
2. JEREZ, A., E. RAMOS *et al.*: "A method for the kinetic analysis of non-isothermal decomposition reactions of solids". *Thermochimica Acta*. 115, 175, 1987.
3. ROMERO, M.M. y J.C. LLOPIZ: "Kinetic study by mass spectrometry and the calculation of the enthalpy of decomposition of basic nickel carbonate". *Thermochimica Acta*. 152, 329, 1989.
4. ———: "Expresiones analíticas para los modelos de crecimiento por nucleación y nucleación-cristalización". *Revista Cubana de Física*. 1, 1989.
5. ROMERO, M.M.: *Cinética de reacciones topoquímicas y la caracterización de productos intermedios de la industria niquelífera*. Tesis doctoral defendida en mayo 1992.
6. SESTAK, J.: *Thermophysical Property of Solids: their Measurements and Theoretical Thermal Analysis*. Ed. Acad. Praga, 418 pp., 1984.



MOA La
Región Minera
de Cuba

Para asegurarle un suministro uniforme al proceso, el mineral procedente de las minas se descarga en un depósito de reserva de mineral húmedo, donde es homogeneizado por medio de cuatro grúas de pórtigo.

COMPORTAMIENTO DEL EXTRAYENTE CYANEX 301 PARA LA EXTRACCION DEL ZINC DE SOLUCIONES DE SULFATOS

Ing. Aurora María Moreno Daudinot

Centro de Investigaciones de la Laterita

RESUMEN: Se efectúa un estudio preliminar, teniendo como objetivo evaluar a escala de laboratorio el extrayente ácido CYANEX 301 para su posible utilización en la extracción del zinc de las soluciones de sulfatos obtenidas, al disolver los sulfuros producidos en el proceso de lixiviación ácida, donde se encuentra este metal en concentraciones que no superan un g/L.

Se determinan a temperatura ambiente los tiempos óptimos para la extracción y reextracción, la capacidad de carga práctica. Se alcanzaron extracciones de 99 % de Zn a pH 3.

ABSTRACT: There is accomplished a preliminary study to laboratory scale about CYANEX 301 extractant for its possible applications in the zinc extraction of sulphates solutions obtained when dissolving the sulphides produced in the acid leaching process, where this metal appears in the concentration that do not exceed 1 g/L.

The optimum time of extraction and stripping, and the practical load capacity are determined to a 25 °C temperature; 99 % of zinc extractions to pH 3 are achieved.

INTRODUCCION

Los extrayentes fosfóricos, fosfónicos y fosfínicos extraen el zinc en un amplio rango de pH, desde 2 hasta 6. Algunos son muy conocidos como el DP 8R (di 2-etilhexil) ácido fosfórico, PC 88A (2-etilhexil) ácido fosfónico, CYANEX 272 (bis 2,4,4, -trimetilpentil) ácido fosfónico y el CYANEX 302 (bis 2,4,4, -trimetilpentil) monotiofosfónico, [1,2,3,4,5].

El CYANEX 301 fue sintetizado para la extracción del zinc sin calcio en soluciones efluentes del proceso de fabricación del rayón [1].

Todos los reactivos de base fósforo son capaces de extraer el zinc, pero el CYANEX 301 es el primer reactivo que tienen tanta afinidad por este metal, siendo su selectividad muy superior a la de otros reactivos orgánicos del fósforo a pH muy bajos [1].

CARACTERISTICAS DEL REACTIVO DE EXTRACCION

El reactivo CYANEX 301, extrayente ácido de base fósforo, del tipo dialquil ditiofosfónico, es un compuesto que contiene azufre y es más fuerte que su análogo oxiácido CYANEX 272. Es un intercambiador de cationes, cuyo componente activo es el bis (2,4, trimetilpentil) ácido ditiofosfónico.

Entre sus propiedades típicas podemos citar su apariencia, líquido de color verde; su olor, débilmente característico del sulfuro de hidrógeno; pureza, de un 74 a un 80 % del componente activo; gravedad específica, 0,95; viscosidad, 78 cP y solubilidad en agua, 7 mg/L.

Este ácido, como tal, es capaz de extraer muchos metales en pH bajo, menor de 2. El CYANEX 301 no

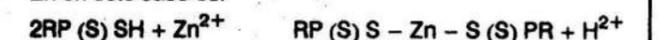
El objetivo principal de este trabajo es estudiar este extrayente para valorar su posible utilización en la purificación de soluciones, específicamente la solución que se obtiene como resultado de la disolución de los sulfuros de la tecnología ácida, donde se encuentra aproximadamente un g/L de zinc. Este zinc constituye la impureza más persistente en el proceso de separación del cobalto mediante la extracción por solventes.

Durante la extracción líquido-líquido del cobalto con los extrayentes del tipo fosfórico (D2EHPA), fosfónico (P 507) y fosfónico (CYANEX 272), el zinc es extraído junto al cobalto, lo mismo ocurre con ambos en la etapa de reextracción. Esta investigación constituye un paso hacia la obtención de soluciones más puras.

distingue entre los metales pesados en este rango de pH; sin embargo, se observa un alto grado de selectividad de extracción de metales pesados sobre las tierras alcalinas [1].

Todos los ácidos de base fósforo pueden ser utilizados para la separación del Zn y el Ca; sin embargo, estos ácidos no exhiben tan alta selectividad por el Zn contra el Ca como el CYANEX 301.

La reacción química que caracteriza la extracción del Zn en este caso es:



CONDICIONES GENERALES DEL TRABAJO.

FO: CYANEX 301 en termocombustible
 FA: solución de sulfatos
 Control del pH: NH₄OH
 Temperatura: 25 °C
 Reextracción de extractos: H₂SO₄ a 150 g/L

Velocidad de agitación: 600 r.p.m.
 Relación FO/FA: 1:1
 Los experimentos fueron realizados según la metodología tradicional.

CONCENTRACION ADECUADA DEL REACTIVO

La concentración del extractante en el solvente depende de la concentración de los iones metálicos en la solución, por lo que el experimento se realizó con tres concentraciones del reactivo.

Condiciones:

FO: concentración del extractante 20, 25, 30 %

pH acuosa: 5,08

Tiempo de contacto (min): 5

pH de la extracción: 1,88-1,92

Composición de la fase acuosa (g/L):

	Ni	Co	Zn	Ca	Mg	Mn
	69,4	5,4	0,12	0,64	0,31	0,004

TABLA 1. Concentraciones de refinados y extractos (g/L)

Conc. del extractante (%)		Conc. del extractante (%)		
		20	25	30
Ni	Refinado	59,52	53,41	50,35
	Extracto	0,009	0,650	0,660
Co	Refinado	4,77	4,77	3,97
	Extracto	0,087	0,064	0,559
Zn	Refinado	0,015	0,017	0,007
	Extracto	0,088	0,086	0,084
Ca	Refinado	0,56	0,52	0,52
	Extracto	0,014	0,040	0,010
Mg	Refinado	0,29	0,29	0,32
	Extracto	0,012	0,012	0,012
Mn	Refinado	0,015	0,014	0,015
	Extracto	0,005	0,001	0,001

Como puede observarse en la Tabla 2, a pH de extracción cercanos a 2, se extraen todos los metales presentes en el licor en mayor o menor medida. El metal más extraído es el zinc, siendo el por ciento de extracción (PE) desde un 85 a un 92 %, las extracciones de calcio, manganeso y magnesio disminuyen al aumentar la concentración del extractante.

El metal mejor distribuido en la interfase solvente-licor es el zinc, superando a todos los metales presentes en la mezcla.

El factor de separación (FS) del zinc es elevado en todos los casos, indicando que el solvente tiende a separar

CAPACIDAD DE CARGA PRACTICA

En las pruebas que aparecen en el catálogo de la Cyanamid, el CYANEX 301 alcanza una capacidad de carga, a pH de 1,5 y temperatura de 50 °C de aproximadamente 6 g/L.

En las Tablas 3 y 4 aparecen los resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones:

Concentración del licor (g/L):

	Ni	Co	Zn
	99,35	6,15	0,14

Concentración de la solución sintética de ZnSO₄ (g/L): 9,31

el zinc ávidamente por encima de otros metales. Un factor de separación mayor que 1 indica que los dos metales pueden ser separados, lo cual no implica que la separación sea más fácil [6].

En la prueba realizada al 30 % precipitaron sales de níquel-amonio de grano fino. Con el aumento de la concentración del solvente disminuye el tiempo de separación de las fases. Para concentraciones de 20, 25 y 30 %, los tiempos transcurridos para la desaparición de la banda emulsionada fueron 57, 45 y 26,5 segundos, respectivamente.

TABLA 2. Coeficientes de separación para diferentes concentraciones

Conc. del extractante (%)		Conc. del extractante (%)		
		20	25	30
Ni	E	0,002	0,012	0,013
	PE (%)	0,010	1,18	1,28
	FS	39066	420	923
Co	E	0,017	0,013	0,0144
	PE (%)	1,67	1,28	12,3
	FS	344	388	85
Zn	E	5,86	5,05	12
	PE (%)	85,4	83,5	92,3
	FS	0,025	0,077	0,019
Ca	E	2,44	7,15	1,86
	PE (%)	234	65	631
	FS	0,041	0,041	0,037
Mg	E	3,94	3,94	3,57
	PE (%)	142	123	324
	FS	0,033	0,070	0,060
Mn	E	24,8	6,54	5,66
	PE (%)	17	72	200
	FS			

Para una concentración de 25 % del extractante en el solvente no se forman sales que puedan arrastrar solvente ni formar crud; trayendo consigo pérdidas de éste. Los porcentajes de níquel y cobalto coextraídos son muy bajos, el tiempo de separación de las fases es pequeño, el coeficiente de distribución es bueno, el factor de separación Zn/Me es elevado y el por ciento de Zn extraído es de 83,5, por lo que se considera ésta la concentración más adecuada.

TABLA 3. Resultados del análisis químico en g/L (refinados, extractos y lavados de control)

pH ext.	Ni			Co			Zn		
	RF	EX	LC	RF	EX	LC	RF	EX	LC
1,55	94,8	0,74	0,187	4,13	1,96	0,05	0,003	0,072	0,058
1,85							4,15	4,00	1,10

El zinc en el licor tiene una concentración muy baja, pero se distribuye en la interfase mejor que el níquel y el cobalto, por lo que es el más extraído (96 % de extracción); en el refinado sólo queda 0,003 g/L del metal.

En contacto con un licor real con FO/FA 1, carga 0,13 g/L de zinc y completa su capacidad en estas condiciones con 2,01 g/L de cobalto y 0,93 g/L de níquel, resultando que su capacidad práctica total se encuentra alrededor de 3 g/L.

CINETICA DE EXTRACCION

Un factor importante en el proceso de extracción es la proporción para la cual se alcanza el equilibrio; una cinética lenta aumentará el tiempo de retención en los equipos refiriendo flujos pequeños, por el contrario si es rápida requerirá equipos en los cuales el tiempo de retención será de algunos segundos. Esta prueba se realizó con el objetivo de determinar cual es el tiempo de extracción en el que se alcanza el equilibrio.

Condiciones:

FO: concentración del extractante 25 %

pH acuosa: 4,74

FO/FA: 1:3

Tiempo de contacto (s): 30, 60, 90, 120, 150, 180, 300

Composición de la fase acuosa (g/L):

	Ni	Co	Zn
	42,0	16,8	0,74

El manganeso y el magnesio se encuentran en esta solución en concentraciones muy bajas, la extracción del calcio es pobre, por lo que no serán analizados en el sucesivo.

TABLA 5. Resultados del análisis químico (g/L)

Tiempo (s)	Níquel			Cobalto			Zinc		
	RF	EX	LC	RF	EX	LC	RF	EX	LC
30	40,7	1,23	0,02	14,5	2,4	1,05	0,250	0,15	0,14
60	41,0	0,39	0,02	15,0	3,0	1,05	0,200	0,23	0,18
90	41,5	0,31	0,02	15,4	2,5	0,78	0,090	0,35	0,23
120	40,0	0,39	0,02	15,4	1,5	0,83	0,060	0,69	0,44
150	40,0	0,63	0,03	15,9	2,1	0,42	0,059	0,95	0,70
180	40,5	0,39	0,02	15,0	2,1	0,38	0,054	1,2	0,76
300	39,3	0,38	0,02	15,1	2,2	0,42	0,056	1,3	0,78

Es posible ver que el cobalto y el níquel son extraídos en menor medida que el zinc, las mayores cantidades de estos dos elementos son extraídos en los primeros segundos de contacto.

Sus coeficientes de extracción son pequeños, para el níquel el más alto valor lo encontramos en los primeros 30 s, corroborando lo dicho anteriormente. Para el cobalto

TABLA 4. Coeficientes de separación

Licor	Coeficientes		
	Ni	Co	Zn
E	0,008	0,475	24,0
	0,79	32,2	96,0
	3000	50,5	
soluc.	E		0,96
	PE (%)		48,9

Para un pH de 1,85, en una solución sintética de 9 g/L se extraen 4,9 g/L de zinc. La capacidad de carga de un extractante está en correspondencia directa con las condiciones en que el mismo sea utilizado. En las condiciones dadas este extractante exhibe una capacidad de carga de 3,5 g/L.

son pequeños los valores de E, pero oscilan alrededor de 0,15 durante los 300 s del experimento.

TABLA 6. Coeficientes de separación para diferentes tiempos

Tiempo (s)	Coeficientes			
	Ni	Co	Zn	
30	E	0,030	0,165	0,60
	PE (%)	8,25	33,1	64,3
	FS Zn/Me	20	3,6	
60	E	0,009	0,199	1,15
	PE (%)	2,63	37,4	77,5
	FS Zn/Me	127	5,7	
90	E	0,007	0,160	3,88
	PE (%)	2,06	32,4	92,1
	FS Zn/Me	554	24	
120	E	0,010	0,097	11,5
	PE (%)	2,91	22,5	97,2
	FS Zn/Me	1150	118	
150	E	0,015	0,133	16,1
	PE (%)	4,31	28,5	97,9
	FS Zn/Me	1073	121	
180	E	0,009	0,138	22,2
	PE (%)	2,79	29,3	98,6
	FS Zn/Me	2312	160	
300	E	0,009	0,142	23,2
	PE (%)	2,79	29,9	98,6
	FS Zn/Me	2416	163	

Teniendo en cuenta que a tiempos inferiores, a 180 s, ocurren las mayores extracciones de Ni y Co en general, que el Zn se distribuye bien en la fase orgánica, extrayéndose el 98 % entre los 150 y 300 s, que el equilibrio se alcanza a los 180 s y que los factores de separación Zn/Co y Zn/Ni se elevan bruscamente (manteniéndose en un rango) se puede llegar a una conclusión.

Los resultados para los dos últimos tiempos son muy similares por lo que no es necesario prolongar las pruebas después de los 180 s, siendo este tiempo suficiente, pues con esta concentración del extractante (25 %) y tiempo de 300 s a temperatura ambiente se extraerá entre 90 y el 98 % del zinc, si se prolonga el período de extracción se corre el riesgo del aumento de la extracción de cobalto junto al zinc a valores no deseados.

LAVADO DEL EXTRACTO

Ningún extrayente es enteramente específico para un metal, por lo que la coextracción de otros metales siempre ocurrirá en alguna extensión [6].

Las pruebas de lavado del OYANEX 301 se realizaron con una solución de agua acidulada a diferentes pH, para eliminar las especies químicamente coextraídas.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

FO: concentración del extrayente 25 %

pH acuosa: 4,71

FO/FA: 1:3

pH de extracción: 2,2

pH de la solución lavadora: 1,5 ; 2,0; 2,5; 3,0

Composición de la fase acuosa (g/L):

	Ni	Co	Zn
	42,0	16,8	0,74

Esta prueba tuvo como objetivo experimentar si con una solución lavadora, agua acidulada con diferentes pH, era posible eliminar del extracto las impurezas coextraídas junto al zinc.

TABLA 7. Resultados del análisis químico en g/L

pH solución lavadora		1,5	2,0	2,5
Ni	RF	39,3	38,5	41,0
	SL	1,98	0,021	0,130
	EX	0,009	0,230	0,028
	LC	0,015	0,012	0,025
Co	RF	15,9	16,9	16,9
	SL	0,40	0,50	0,05
	EX	3,60	4,48	2,83
	LC	1,43	2,45	0,060
Zn	RF	0,023	0,035	0,043
	SL	0,007	0,650	0,001
	EX	0,500	0,560	1,3
	LC	0,500	0,340	0,003

CINETICA DE REEXTRACCION

Para el estudio de la cinética de reextracción se cargó previamente la fase orgánica. Las condiciones empleadas fueron:

FO: concentración del extrayente 25 %

Concentración de la solución de sulfato de zinc (g/L): 4,97

pH acuosa: 5,81

pH extracción: 3,04

El experimento se efectuó en las siguientes condiciones:

FO: cargada

Tiempo de contacto (s): 30, 120, 300, 900, 1020, 1200

Para realizar la reextracción se cargó un volumen de FO en las condiciones expuestas y luego se fueron tomando las diferentes porciones para realizar la reextracción en los diferentes tiempos.

En la Tabla 10 se muestra que la mayor difusión del zinc en el extracto hacia la solución ácida se alcanza cuando han transcurrido 20 min (1 200 s) de intercambio entre las

Los experimentos se realizaron para 4 valores de pH en la solución lavadora; en la Tabla 7 no se incluye el resultado de la cuarta prueba porque a pH 3, con las mismas condiciones, el solvente se emulsionó establemente en la solución lavadora, quedando ésta de un color blanco-lechoso; sólo después de transcurridas 24 horas se hizo visible en forma de pequeñas gotas adheridas a las paredes del frasco para muestra. El solvente emulsionado formó partículas tan pequeñas que atravesaron el papel de filtro sin quedar atrapadas, siendo imperceptibles para el ojo humano.

Se puede observar en la Tabla 7 en los dos primeros casos el lavado del extracto, en mayor o menor medida, incluyendo el zinc. Para lavar con una solución como las probadas, la mejor sería el agua acidulada a pH de 2,5 donde se lava todo el cobalto (ver Tabla 8), sólo el 0,07 % del zinc, y el níquel que es el metal menos extraído se lava 2,6 %, lo cual implica reducir el níquel, ya bajo de por sí, en los extractos. Los resultados obtenidos de E y PE al lavar con esta solución son elevados sobre todo el factor de separación es muy alto.

TABLA 8. Coeficientes de separación para diferentes pH

pH solución lavadora		1,5	2,0	2,5
Ni	E	0,05	0,006	0,004
	PE (%)	13,0	1,77	1,18
	FS Zn/Me	440	5761	7445
	% Lavado	29,3	0,28	1,60
Co	E	0,31	0,29	0,23
	PE (%)	48,2	46,5	40,8
	FS Zn/Me	71,0	119	120
	% Lavado	47,05	100	100
Zn	E	22,04	34,57	29,78
	PE (%)	98,50	99,00	98,90
	% Lavado	0,98	92,20	0,07

fases; aquí se logra el mayor porcentaje de metal reextraído, alrededor de un 48 %.

TABLA 9. Resultados del análisis químico (g/L)

Tiempos (s)		Extracto	Lav. control
Zn	30	1,987	1,531
	120	2,423	1,388
	300	2,544	1,364
	900	2,691	1,508
	1020	2,544	1,364
	1200	1,504	1,452

TABLA 10. Valores de E y PE para diferentes tiempos de reextracción

Tiempos (s)		E	PE (%)
Zn	30	0,77	43,5
	120	0,57	36,3
	300	0,54	35,1
	900	0,56	35,9
	1020	0,54	35,1
	1200	0,96	48,9

Si se comparan los E y los PE en cada etapa (extracción y reextracción), se puede precisar que para el zinc ocurre más fácilmente la extracción debido a una mejor distribución de éste en la interfase en las condiciones

estudiadas, no así en la reextracción donde E es muy bajo, reextrayendo por esta causa como promedio el 38 % del zinc extraído previamente.

CONCLUSIONES

1. La concentración más adecuada del solvente es el 25 % para un licor de sulfatos producto de la disolución de los sulfuros donde la concentración del zinc es menor o igual a 1 g/L.
2. A temperatura ambiente y otras condiciones generales fijadas este solvente muestra una capacidad de carga aproximada de 3,5 g/L en total.
3. El tiempo de contacto óptimo para la extracción del zinc es de 180 s, en las pruebas de cinética.
4. El lavado con agua acidulada ofrece el efecto deseado a pH de 2,5, pues, ésta elimina del extracto el 0,07 % del zinc y el 100 % del cobalto, por lo que puede ser recirculada a la alimentación u otra parte del proceso de

obtención de cobalto por su elevado contenido de este metal.

5. Durante la cinética de extracción el CYANEX 301 a pH 3,0 extrae el 99,6 % del zinc, pero en la reextracción con ácido sulfúrico 150 g/L sólo es capaz de ceder el 38 % del metal extraído. La solución de reextracción debe tener una concentración superior a los 150 g/L, porque al realizar los lavados de control el zinc se encuentra aún presente en el solvente reextraído.

Según los resultados obtenidos es posible reducir notablemente las concentraciones de zinc en la solución de sulfatos, pero teniendo en cuenta que siempre con él va a salir el cobalto; éste puede ser eliminado mediante un lavado con agua acidulada (pH 2,5).

AGRADECIMIENTO

Agradecemos la colaboración de la compañera Mercedes Fuentes así como a los trabajadores de los

Laboratorios Analíticos de la empresa "Pedro Sotto Alba" y del C.I.L.

REFERENCIAS

1. CYANEX 301. American Cyanamid Co., Phosphine Chemicals Department. Wayne, New Jersey, 1989.
2. CYANEX 302. American Cyanamid Co., Phosphine Chemicals Department. Wayne, New Jersey, 1990
3. CYANEX 272. American Cyanamid Co., Industrial Products Division. Phosphine Chemicals Department. Wayne, New Jersey, 1990.
4. MISHIMURA, S.: "Novel hidrometalurgical processing of nickel and cobalt mixed sulphide in Japan". *Extraction Metallurgy* 1981.
5. PRESTRON, JONH S.: "Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids. I. Comparison of phosphoric, phosphonic, phosphinic acids systems". *Hidrometallurgy* 9. Amsterdam, 1982.
6. RITCEY, GORDON M. and A.W. ASHBROOK: *Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy. Process Metallurgy 1. Part I.* Elsevier, 1984.
7. ZELIKMAN, A.N., G.M.VOLDMAN y L.V. BELIAEVSKAYA: "Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos". *Metallurgia*, 1975.
8. KOHNO MICHIIHIRO, T. INAMI, S. ITASAKO y T. KANAI: *Solvent Extraction of Nickel and Cobalt in SMM Process.* MMIJ/Aus IMM Joint Symposium, Sendai, 1983.
9. *Organo-phosphines from Cyanamid.* American Cyanamid Co., Phosphine Chemicals Department. Wayne, New Jersey, 1991.

ACERO
PARA EL DESARROLLO
ENTRE EN CONTACTO
CON NOSOTROS

CUBANIQUEL
Empresa Cubana Exportadora de Minerales
y Metales

CUBANIQUEL
Cuban Mineral and Metal
Exporting Enterprise