

Investigación a escala de miniplanta de la obtención de nitrato de cobalto

Aurora María Moreno Daudinot
Bernardo Rosales Bárzaga
Elizabeth García Liranza
y colaboradores

Centro de Investigaciones de la Laterita

**EL SERVICIO
ANALÍTICO
DE CALIDAD
PARA LA
INDUSTRIA
MINERO
METALÚRGICA**



El Laboratorio Analítico del Centro de Investigaciones de la Laterita está equipado con las más avanzadas técnicas de análisis, e incluye Espectrómetro de Rayos X Philips PW 1404, Espectrofotómetros de Absorción Atómica de llama con generador de hidruros, Espectrofotómetro UV de Barrido, Espectrofotómetro de Plasma inductivamente acoplado (ICP) y Difractómetro de Rayos X.

LabCil brinda sus servicios y garantiza el adecuado soporte analítico a los proyectos de I+D en la industria minero metalúrgica, proporcionando respuestas rápidas y prácticas a los problemas técnicos.

Extiende los servicios a clientes nacionales y extranjeros en todos los campos de la industria. La calidad de los servicios de **LabCil** está avalada por su participación en numerosos proyectos a partir de los cuales ha alcanzado una gran reputación.

Sus asesores están dispuestos a prestar asistencia técnica in situ en laboratorios y plantas piloto de cualquier parte del mundo.

Por su ubicación, tiene el privilegio de la cercanía a las industrias niqueleras, así como la infraestructura requerida para el manejo y ensayo de materiales.

Si usted está interesado en recibir información más específica sobre cualquiera de las actividades de **LabCil** puede comunicarse por medio de:

Teléfono: (53) 24 6 7092, Fax: (53) 24 6 2202

RESUMEN: La separación del cobalto de la solución de lavado de salida, de una instalación piloto de extracción por solventes que es rica en cobalto y posee bajos niveles de impurezas, se investiga a escala de miniplanta con la utilización del extractante fosfínico CYANEX 272, así como la obtención del nitrato de cobalto a partir del licor producto de la instalación con el objetivo de determinar las condiciones óptimas requeridas para la formación de la sal.

La sal obtenida tiene una pureza de 97,95 % debido a la presencia de manganeso y magnesio, el resto de los elementos presentes se encuentran por debajo de los valores especificados para las sales reactivas. Se muestran los esquemas utilizados para la separación de cobalto y precipitación de la sal, así como los gráficos ilustrativos de la variación del contenido de la sal en función de la densidad de cristalización, influencia de la densidad de formación de la sal sobre la pureza y un gráfico comparativo del contenido de las impurezas en la sal obtenida y en la comercializada internacionalmente.

ABSTRACT: The cobalt separation of the outlet scrubbing solution rich in Co and with low level of impurities of a Solvent Extraction Pilot Plant is carried out at a miniplant scale using Phosphinic Extractant CYANEX 272, as well as Co nitrate obtention from a product liquor of the facility with the objective of determining the optimum parameters of salt formation.

Cobalt Nitrate Crystal obtained has a purity of 97,95 %, due to manganese and magnesium presence, other elements as Ni, Fe, Cu, Zn and Ca are under the specified values for the cobalt nitrate reagent salt. In this paper are shown the cobalt removal and the salt precipitation flowsheet as well as illustrative graphics of the salt content variation according to crystallization density influence on the salt purity and a comparative chart of the impurities salt content of this salt and the International commercial one.

INTRODUCCIÓN

La mayoría de los métodos de recuperación de cobalto son basados en procedimientos hidrometalúrgicos. Procesos como el de Outokumpu Oy, Amax Port Nickel Refinery, Sherritt Gordon, Gecamines, Nippon Mining y Sumitomo realizan la lixiviación a presión o atmosférica de concentrados o matas hasta la obtención de soluciones que contienen cobalto, la separación del cobalto de otros iones metálicos presentes en la solución por métodos químicos o extracción por solventes, y finalmente el logro de polvos o cátodos de cobalto como producto. Las dos últimas compañías procesan específicamente sulfuros mixtos de Ni-Co provenientes de las plantas de procesamiento de lateritas con proceso CARON de Nonoc en Filipinas y Queensland Nickel en Australia respectivamente.

Dos industrias cubanas productoras de óxido de níquel a partir de las lateritas, localizadas en la zona oriental del país, al nordeste de la provincia de Holguín, obtienen como subproducto sulfuro mixto de Ni-Co con una composición química en % de:

Ni	Co	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn
15,2	5,83	10,6	2,97	0,88	0,2	0,02

Este sulfuro obtenido en el proceso de lixiviación carbonato-amoniaco de la laterita es disuelto a temperatura de 90 - 120 °C, presión de aire de 1 a 5 atmósferas, durante 8 horas. Al licor obtenido se le separan el Fe, Cu y parte del Zn, por lo que queda con una composición química en g/L de:

Ni	Co	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn
45,32	11,37	0,001	0,008	0,883	0,02	0,015

El licor purificado es procesado en una instalación de extracción por solventes, donde el níquel permanece en el licor refinado y el cobalto pasa al extracto, que es lavado con una solución de sulfato de cobalto, preparada a partir de la solución producto de la instalación, con el objetivo de eliminar las impurezas coextraídas junto al cobalto. La solución de salida de las etapas de lavado se recircula a la cabeza del proceso para recuperar el cobalto y el níquel. Esta se empleó para la obtención del nitrato de cobalto, incentivados por la necesidad de procesar los sulfuros e incrementar la variedad de productos de níquel y cobalto en la Industria Cubana del Níquel con la aplicación de una tecnología atractiva como la extracción por solventes, con la que la separación Co-Ni de soluciones sulfato dejó de ser un problema clásico, gracias al rápido desarrollo de la síntesis de solventes que ha evolucionado en breve tiempo desde el fosfórico (D2EHPA), fosfónico (PC 88A), hasta el fosfínico (CYANEX 272) con mayor selectividad por el cobalto y factores de separación Co/Ni de 14, 280, 7 000 respectivamente.

El nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con peso molecular 290,9 donde el 20,26 % es cobalto, es de color rojo vino y se usa en la industria química, en la fabricación de cerámica, como suplemento alimenticio, como pigmento, en reacciones catalíticas, en baterías; es además una importante fuente de cobalto de alta pureza para la industria electrónica e industrias relacionadas con esta. [1,5]

Comúnmente la obtención de nitrato de cobalto se realiza por disolución y concentración de soluciones de carbonato u óxido de cobalto en ácido nítrico (Donaldson *et al.*, 1993). En este caso se realiza la extracción por solvente del cobalto de la solución de sulfatos y luego su reextracción con ácido nítrico donde la concentración del ácido y la relación de fases varían en correspondencia con la concentración que se desee obtener en el licor de nitrato de cobalto producto, para estudiar las condiciones más apropiadas de precipitación de la sal de cobalto mediante evaporación y cristalización.

Equipamento y condiciones

La miniplanta de extracción por solventes está formada por diez mezcladores-sedimentadores de acrílico transparente, donde el volumen efectivo del mezclador es 2 791 cm³ y del sedimentador 9 448 cm³.

La fase acuosa utilizada fue la solución de salida de las etapas de lavado del extracto en el circuito de obtención de sulfato de cobalto mediante extracción por solventes, con una composición química en g/L de:

Co	Ni	Fe	Cu	Zn	Ca	Mg	Mn
9,43	0,15	0,000 2	0,015	0,041	0,148	0,97	0,462

TABLA 1. Resultados analíticos promedios de las corridas de extracción por solventes

Muestras	Composición química (g/L)								pH	Co/Ni
	Co	Ni	Fe	Cu	Zn	Ca	Mg	Mn		
FOE	8,26	0,002	0,011	0,008	0,018	0,013	0,147	0,191	7,08	4 130
RF	0,012	0,096	0,000 2	0,000	0,000 4	0,025	0,038	0,000	6,31	0,125
SI	9,32	0,160	0,000 2	0,007	0,027	0,180	1,38	0,344	4,56	58
SLS	6,02	0,093	0,000 4	0,000 5	0,000 3	0,388	3,78	0,045	3,34	65
SP2	60,70	0,002	0,000 7	0,012	0,000 7	0,011	0,081	0,888	2,99	30 350
SIL	12,45	0,012	0,000 2	0,003	0,000 3	0,041	0,931	0,134	8 920	1 038
FOL	8,92	0,001	0,007	0,007	0,015	0,016	0,168	0,168	7 470	273
FOII	0,273	0,001	0,011	0,002	0,004	0,009	0,002	0,027	4,18	7 470
FOI	7,47	0,001	0,006	0,007	0,016	0,008	0,010	0,185		
SPI	14,92	0,008	0,000 4	0,001	0,000 4	0,029	0,809	0,109		1 865

El cobalto es recuperado de la fase acuosa alimentada en tres etapas de extracción, el extracto obtenido se lava en dos etapas con una solución de sulfato de cobalto que se genera en el propio circuito y se reextrae posteriormente con ácido nítrico en 3 etapas.

Los efluentes de cada etapa se muestrean una vez estabilizado el para evaluar íntegramente el proceso de extracción (Tablas 1 y 2).

Durante la corrida para la obtención de la solución de nitrato de cobalto se procesaron 226 L de solución inicial con un contenido de 2,04 kg de cobalto que fueron procesados durante 45 horas con un flujo de 370 mL/min produciéndose 30 L de Co(NO₃)₂ con un contenido de cobalto de 1,56 kg (Tabla 3).

La relación Co/Ni en la solución inicial alimentada a la etapa de extracción fue de 58,25 como promedio, aumentando en el producto hasta 30 350 para un incremento en esta relación de 521 veces, indicando el grado de separación Co/Ni en el proceso.

La fase orgánica fue CYANEX 272 al 20 % en turbocombustible. Los ajustes de pH se efectuaron con hidróxido de amonio (NH₄OH) y para la reextracción se utilizaron los ácidos sulfúrico (H₂SO₄) y nítrico(HNO₃).

Procedimiento experimental

El mezclado de las fases se realiza con un agitador mecánico con control de las revoluciones e indicador digital de estas; las fases son suministradas a los mezcladores con bombas peristálticas, los flujos se miden con rotámetros y se controlan mediante válvulas manuales.

La composición química promedio de las fases durante la corrida se muestra en la Tabla 1 codificadas en la Extracción como: Solución Inicial (SI), Refinado (RF), Extracto (FOE), en el Lavado como: Solución Inicial de Lavado (SIL), encargada de reducir al mínimo el níquel coextraído en la etapa de extracción, Solución de Lavado de Salida (SLS), en la Reextracción como: Fase Orgánica Lavada (FOL), Solución Producto I (SPI), y en la Reextracción del Co Producto como: Fase Orgánica Parcialmente Descargada (FOI), y Solución Producto (SP2).

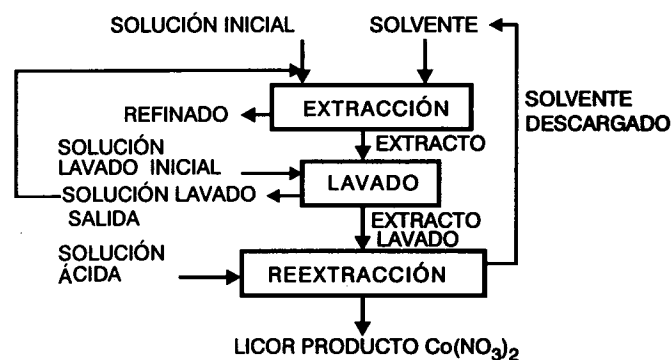


FIGURA 1. Diagrama de flujo del proceso de extracción por solventes del cobalto.

TABLA 2. Índices cuantitativos y cualitativos del proceso de extracción por solventes

Elementos	Co	Ni	Fe	Cu	Zn	Ca	Mg	Mn	
Coefficiente distribución	743,3	0,010	35,0	700	37,5	0,64	4,421	16 800	
Factor separación Co/metál	1	7 136	21,24	1,062	19,82	1 161	168,1	0,044	
Por ciento de extracción	99,85	0,921	96,89	99,84	97,10	36,36	79,79	99,99	
Otros índices de eficiencia	Pureza (%)		Pérdidas (%)		Recuperación (%)		% Col. Reext.	% Coll. Reext.	% Ni Lavado
	RF	SP2	Ni	Co	Ni	Co			
	55,94	98,39	3,125	0,364	96,88	99,64	16,25	96,94	0,5

TABLA 3. Reporte metalúrgico de la corrida

Parámetros	Total	
Volumen licor inicial (L)	226,00	
Concentración Co (g/L)	9,43	
Contenido Co (kg)	2,04	
Flujos (mL/min)	SI	370
	FO	330
	SIL	0,034
	SPI	0,034
	SP2	0,030
Tiempo de operación (h)	45	
Volumen producido Co(NO ₃) ₂ (L)	30	
Composición química (g/L)	Co	52,25
	Ni	0,002
	Fe	0,000 3
	Ca	0,018
	Zn	0,000 7
	Cu	0,002
Contenido Cobalto (kg)	Mg	0,100
	Mn	0,888
		1,567

La superioridad del cobalto y lo ínfimo del contenido de níquel en el producto, comparado con la solución de alimentación, es posible debido a la baja distribución del níquel en la fase orgánica, siendo el coeficiente de distribución del cobalto 74 330 veces superior al de níquel y el factor de separación (FS) Co/Ni 71 360 que indica una buena separación. El manganeso, por el contrario, con un FS < 1 (0,044) no se separa, es extraído junto al cobalto por lo que la extracción de Co es de 99,85 % y la de Mn 99,99 %.

La recuperación en el proceso para una extracción promedio de 99 % del cobalto presente en la solución inicial es de 99,64 %, y la pureza de la solución de nitrato de cobalto producto es 98,39 % como promedio.

Los licores de nitrato de cobalto obtenidos de esta corrida tienen una composición química compósito en g/L de:

Co	Ni	Fe	Cu	Zn	Ca	Mg	Mn
59,68	0,002	0,000 3	0,002	0,000 7	0,018	0,1	0,783

y densidad de 1,14 g/cm³.

En una columna a carbón activado se eliminaron los restos de fase orgánica arrastrada por el licor, luego se evaporó hasta diferentes densidades desde 1,5 g/cm³ hasta 1,73 g/cm³ (Figura 2).

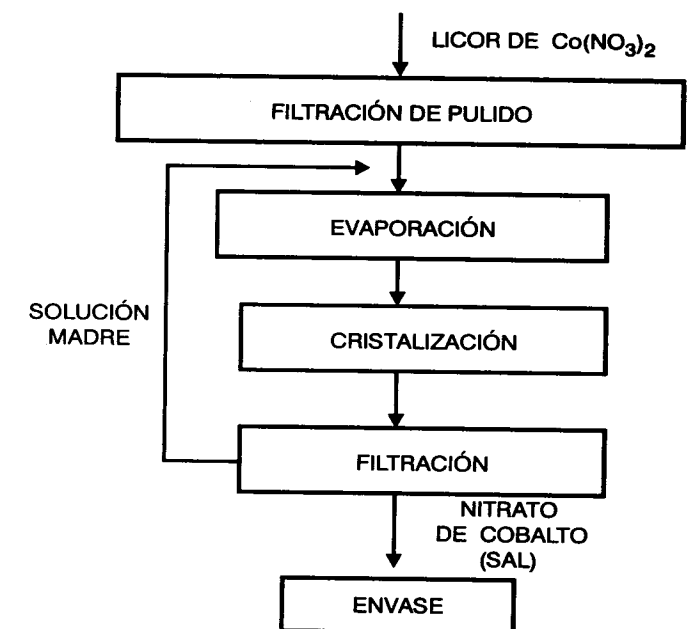


FIGURA 2. Esquema de obtención de la sal de cobalto.

El licor evaporado hasta la densidad estudiada se vierte en un cristizador donde con agitación mecánica y agua de enfriamiento se logra la formación de los cristales, luego se filtra para la separación de los cristales de la solución madre que se recircula al evaporador (Tabla 4).

TABLA 4. Evaluación de la densidad límite de cristalización

Densidad cristalización (g/cm ³)	Composición química (g/L)								Pureza de la sal (%)
	Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg	Ca	
1,60	0,001	18,96	0,00	0,00	0,001	0,430	0,101	0,001	97,95
1,65	0,001	19,56	0,00	0,00	0,001	0,478	0,100	0,001	97,11
1,70	0,002	19,99	0,00	0,001	0,001	0,577	0,089	0,002	96,74
1,73	0,002	20,92	0,00	0,001	0,001	0,737	0,088	0,003	96,18

Se observó que para densidades del licor evaporado entre 1,5 g/cm³ - 1,59 g/cm³ no ocurrió formación de cristales de la sal por lo que comenzó su formación a partir de una densidad igual a 1,6 g/cm³. Los cristales formados a densidades superiores a esta tienen menor pureza (Figuras 3 y 4).

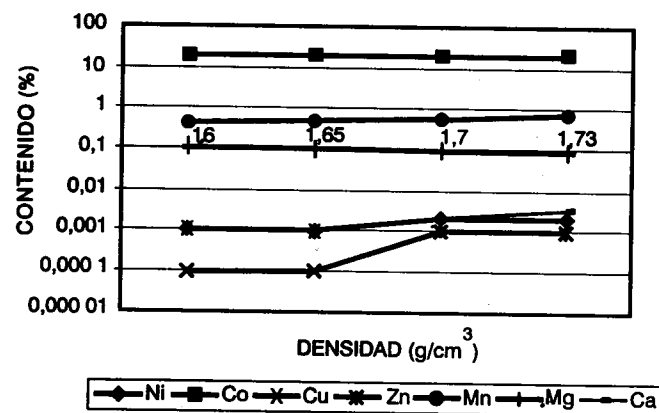


FIGURA 3. Variación del contenido de la sal en función de la densidad de cristalización.

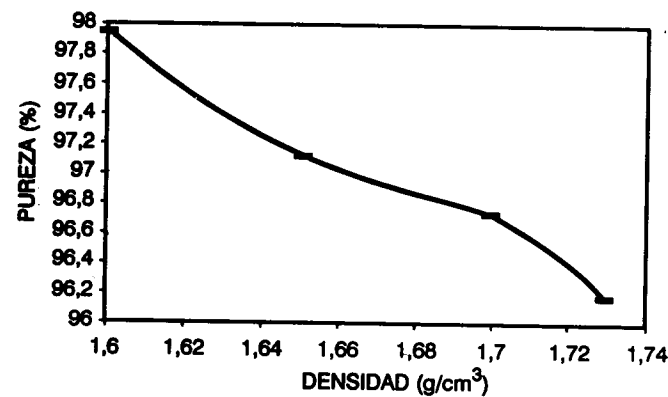


FIGURA 4. Influencia de la densidad de formación de la sal sobre la pureza.

Los cristales que se obtienen para valores de densidad de 1,6 g/cm³ tienen una pureza de 97,95 % y composición química muy cercana a la especificada para el nitrato de cobalto en el catálogo de reactivos de la American Chemical Society:

Contenido (%)						Pureza (%)
Ni	Fe	Cu	Zn	Mg	Ca	
0,15	0,001	0,002	0,01	0,005	0,005	98-102

Elementos como níquel, hierro, cobre, zinc y calcio de la sal obtenida en el CIL se encuentran con valores muy inferiores a los especificados para estos en el catálogo de la ACS; el magnesio se encuentra totalmente fuera de especificaciones. El manganeso no aparece especificado, no debe encontrarse en la sal, por lo que su eliminación debe ser previa al proceso de separación Co-Ni, debido a que el porcentaje de extracción del Mn es superior al de extracción del cobalto (Figura 5).

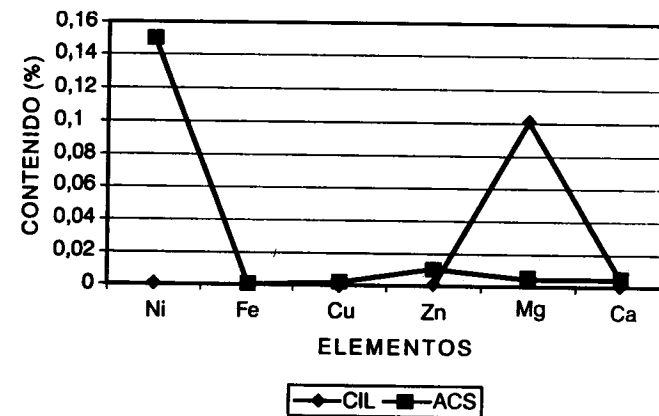


FIGURA 5. Comparación del contenido de las sales.

CONCLUSIONES

- A partir de la densidad de 1,6 g/cm³ comienzan a precipitar junto al cobalto otros elementos que constituyen impurezas.
- El esquema utilizado permite la obtención de una sal con 98 % de pureza que puede ser utilizada con fines cerámicos u otros.
- Si se desea elevar la pureza hasta el grado reactivo deben ser eliminadas, previo al proceso de extracción por solventes, las impurezas de manganeso y magnesio para evitar su extracción y su posterior presencia en la sal.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Xiomara Hernández, a los técnicos del Laboratorio de Extracción por Solventes y a los compañeros del Laboratorio Analítico del CIL.

BIBLIOGRAFÍA

- American Chemical Society.: *Reagents Chemicals*, Seventh edition, New York, 1987.
- ANDO, MOTOO; Mitsuo Takahashi and TAKASHI OGATA: *Separation of cobalt from nickel in NMC Process*, 112th AIME, Annual Meeting, Atlanta, Georgia, march, 1983.
- CDI - Sherritt.: «The next generation», *Cobalt News*, 1995.
- CHOU, E.C.; L.W. BECKSTEAD and J.D. BRUNO: *A study of cobalts extractants in the separation of cobalt and nickel from sulfate solutions*, 114th AIME, Annual Meeting, New York, february, 1985.
- DONALDSON, J.D.; S.J. CLARK and S.M. GRIMES: *Cobalt in Chemicals. The Monograph Series*, London, Strobel & Sons, 1993.
- INAMI, TOMOYUKI; KEIJI TOYABE and TOSHIHARU KANAI: *Cobalt Refining Process at Sumitomo Niihama Nickel Refinery*, Metallurgical Review of MMIJ (The Mining and Metallurgical Institute of Japan), vol. 2, no. 2, september, 1984.
- KASAI, TADAHIKO; HIROSHI NAKAYAMA; KAZUHIKO MOTOKA and EIJI ITOH: *New NMC Process for Winning Nickel and Cobalt from Sulfate Solution*, Fourth Joint Meeting MMIJ - AIME, Tokyo, Japan, 1980.
- KEERFOOT, D.G.E.: *Review of Hydrometallurgical Refining Operations: Responses to Questionnaire*, 25th Annual Conference of Metallurgist, CIM, Toronto, Ontario, Canada, august, 1986.
- KIRK RAYMOND, E. y DONALD F. OTHMER: *Enciclopedia de Tecnología Química*, tomo 4. México, UTEHA, 1962.
- LEIMALA, RAIMO J. and BROR G. NYMAN: *Possibilities for the use of solvent extraction in the Outokumpu Nickel process*, ISEC'77, CIM Special volume 21.
- PRESTON, JOHN S.: «Solvent Extraction of Cobalt and Nickel by organophosphorus acids. I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems», *Hydrometallurgy*, vol. 9, pp. 115 - 133, 1982.
- RICKELTON, W.A.; D.S. FLETT and D.W. WEST: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 2, pp. 815 - 838, 1984.
- SUMITOMO: «Research and Industrialization for Co - Ni Separation and Refining by Solvent Extraction and Electrowining», Article from Research and development in Japan awarded the okochi memorial prize, 1980.
- TAIT, BRIAN K.: «Cobalt - Nickel separation: the extraction of cobalt (II) and nickel (II) by CYANEX 301, CYANEX 302 and CYANEX 272», *Hydrometallurgy*, vol. 32, pp. 365 - 372, 1993.
- TYROLER, G.P. and C.A. LANDOLT: *Extractive Metallurgy of Nickel & Cobalt*, The Metallurgical Society, 117th TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, january, 1988.
- ULLMAN, FRITZ: *Enciclopedia de Química Industrial*, tomo 3, Gustavo Gili, Barcelona, 1932.



Relleno
para pinturas
antiadherentes

ISMM Las Coloradas s/n CP: 383 329 Moa, Holguín, Cuba
Tel.: 6 4476 Fax: (53) (24) 6-2290
E-mail: ACARBALLO @ ISMM.ISPJAM.cu