

Lixiviación ácida de residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal

Evangelia García-Peña
Amaury Palacios-Rodríguez
Miriam Rodríguez-Torres
Yoandrys Hernández-Cordero

Resumen

Esta investigación se enfoca al tratamiento de los residuales sólidos (colas) de la industria cubana del níquel. El propósito fue estudiar la posibilidad de recuperar, mediante el proceso de lixiviación ácida, metales contenidos en las colas del proceso carbonato-amoniacoal. Se buscaron correlaciones entre la recuperación de cobalto, níquel y manganeso del residuo amoniacoal y cinco variables de entrada (temperatura, concentración inicial de agente lixivante y de agente reductor, contenido inicial de sólido y flujo de alimentación). Se observó una alta correlación media (0,953) entre las variables de entrada y las variables de salida, y se obtuvo el modelo estadístico que permitió determinar la significación de los parámetros de estudio y adecuar la ecuación de regresión. Los resultados indican que es posible extraer el 72,78 % del cobalto, el 62,53 % del níquel y el 60,61 % del manganeso de las colas utilizando el nivel máximo ensayado para las variables de entrada: flujo de alimentación, temperatura, concentración inicial de sulfato de hierro (II) y concentración inicial del ácido sulfúrico.

Palabras clave

Lixiviación ácida; colas carbonato-amoniacoales; modelos estadísticos; cobalto; manganeso; níquel; residuales industriales.

Acid leaching of carbonate-ammoniacal tailings

Abstract

The investigation focuses on the treatment of tailings in the Cuban Nickel Industry. The objective was to analyze the options to recover the metals contained in the tailings from the carbonate-ammonia process through acid leaching. An analysis was conducted to determine the correlations between the recovery of cobalt, nickel and manganese from the ammonia waste solids and five inlet variables (temperature, initial concentration of the leaching agent and of the reducing agent, initial solids content and feed flow). It was observed that the average correlation between the inlet and outlet variables was (0,953); which is high. With the statistical model obtained, the significance of the studied parameters and the adequacy of the regression equation were determined. The results indicate that it is possible to extract 72.78% cobalt, 62.53% nickel and 60.61% manganese from the tailings using the maximum level tested for inlet variables: initial concentration of ferrous sulfate; initial concentration of sulfuric acid; feed flow and temperature.

Keywords

Acid leaching; ammoniacal carbonate tailings; statistical models; cobalt; manganese; nickel; industrial waste.

1. INTRODUCCIÓN

Las menas lateríticas ferroniquelíferas a nivel mundial son tratadas mediante tecnologías pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas. Las primeras recuperan aproximadamente el 70 % del níquel en forma de ferroníquel y matas de níquel, pero la mayor parte del cobalto se pierde con la escoria.

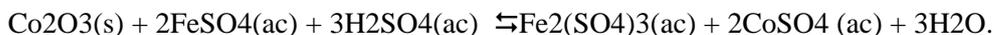
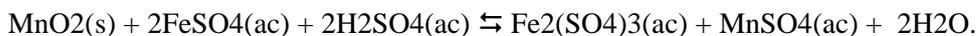
Por vía hidrometalúrgica, cuando se utiliza la tecnología de lixiviación ácida a elevadas temperaturas, se recupera el 95 % de níquel y algo más del 90 % de cobalto (Carlson & Simons 1961; Wang & Zhou 2002).

En Cuba, con la apertura en 1944 de la planta niquelera René Ramos Latour en Nicaro, la puesta en funcionamiento en Moa de la empresa Pedro Sotto Alba en 1959 y, posteriormente, la empresa Comandante Ernesto Che Guevara en 1986, se inició en las industrias del níquel el proceso de generación de residuales sólidos (colas), los que son depositados en presas de colas conteniendo aún una importante reserva de elementos valiosos.

Las colas de la tecnología carbonato-amoniaca son un yacimiento de baja ley de níquel (0,36 %) pero con un alto contenido de cobalto (0,08 %), por lo que pueden ser consideradas como reserva de este metal, el cual se encuentra contenido fundamentalmente en las asbolanas, máximo portador de manganeso. Sin embargo, en las lateritas ferroniquelíferas, las investigaciones se han dirigido principalmente a la extracción del níquel, siendo muy escasas las dedicadas a la extracción de cobalto como elemento principal.

Se conoce que la extracción de cobalto de las lateritas requiere del uso de un agente reductor. Mustapha (1977) plantea que, ante determinados reactivos, los minerales que contienen níquel y cobalto se comportan de manera diferente, lo que lleva a plantear que el origen de los minerales contenedores de níquel es totalmente distinto del de los minerales contenedores de cobalto.

Uno de los principales agentes reductores de los óxidos superiores de cobalto y manganeso es el sulfato de hierro II, que puede generarse durante el proceso de lixiviación ácida, o adicionarse como reactivo. En cualquier caso pueden ocurrir las interacciones siguientes (Das *et al.* 1982):



Samalea, con fines de extracción de cobalto, lixivia en 1996 las primeras colas generadas por la empresa René Ramos Latour ; para ello utiliza como agentes reductores el ácido sulfuroso y el dióxido de azufre y evalúa el efecto de la temperatura y del agente reductor. Obtiene una eficiencia de extracción del 90 %.

Del Toro (2001) estudia el efecto de la temperatura, del agente reductor y del agente lixivante durante la lixiviación ácida de las colas de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara para la extracción de cobalto, y logra una eficiencia de extracción de 95 %. Veglió *et al.* (2001) obtienen los modelos cinéticos y estadísticos del proceso de lixiviación ácida de menas de manganeso empleando, como agente reductor, la glucosa en medio acuoso. Trabajos similares fueron realizados por Tong *et al.* (2008) utilizando como reductor la melaza de caña de azúcar. Todas las investigaciones referidas anteriormente tuvieron como objetivo la extracción del cobalto y reportan valores de eficiencia de extracción superiores al 70 %.

Considerando que los volúmenes de colas son cada vez mayores se han ideado distintas maneras de darle algún uso a las mismas; una alternativa ha sido la recuperación de los elementos metálicos contenidos en estas, con lo cual se consigue incluso un beneficio ambiental al eliminar de las colas los elementos pesados que contaminan el suelo y el aire y posibilitar la utilización de estos metales con otros fines.

El proceso extractivo mediante lixiviación ácida ha demostrado ser más eficiente que el amoniacal, por lo que la investigación tuvo el propósito de evaluar la posibilidad de recuperar, mediante el primero, metales contenidos en las colas del segundo; para ello se determinó la influencia de cinco parámetros tecnológicos (temperatura, concentración inicial de ácido sulfúrico, concentración inicial de sulfato de hierro II, contenido inicial de sólido y flujo de alimentación) del proceso de lixiviación ácida sobre la extracción del cobalto, el níquel y el manganeso contenidos en colas carbonato-amoniacaes.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación se realizó a escala de banco partiendo de una muestra tecnológica de dos toneladas, procedente del depósito de la empresa niquelera Comandante Ernesto Che Guevara. Se utilizó como reactivo lixivante el ácido sulfúrico, con 98 % de pureza, y como agente reductor, el sulfato de hierro II con calidad industrial. Las colas tenían un contenido de humedad de 22 %. La composición química de la muestra aparece en la Tabla 1 (García 2011).

Tabla 1. Composición química media de las colas, en %

Ni	Co	Mn	Fe	Al	Cr	Mg	Zn	Cu	SiO ₂
0,36	0,08	0,70	43,70	5,53	2,83	3,45	0,02	0,01	9,89

Para diseñar de la matriz de experimentación se utilizó el diseño factorial completo. Se estudiaron dos niveles y cinco variables (Tabla 2), para un total de 32 pruebas experimentales y dos réplicas. Los niveles de las variables se tomaron a partir de la experiencia práctica de la industria y de investigaciones previas. Para el procesamiento de la información se empleó el programa Microsoft Excel.

Tabla 2. Parámetros y niveles de estudio

Parámetros	Nivel mínimo	Nivel máximo
X ₁ .- Temperatura, °C	85	100
X ₂ .- Concentración inicial de ácido sulfúrico, g/L	20	40
X ₃ .- Concentración inicial de sulfato de hierro, g/L	1	3
X ₄ .- Contenido inicial de sólido, %	20	40
X ₅ .- Flujo de alimentación, L/min	5	10

Se empleó un reactor de acero inoxidable con una capacidad de 72 L y camisa de calentamiento, a través de la cual se hizo circular vapor para lograr los valores de temperatura establecidos en el diseño del experimento. Para lograr hermeticidad, el reactor tiene en su parte superior una tapa sobre la que va instalado el motor con el impelente (Figura 1).

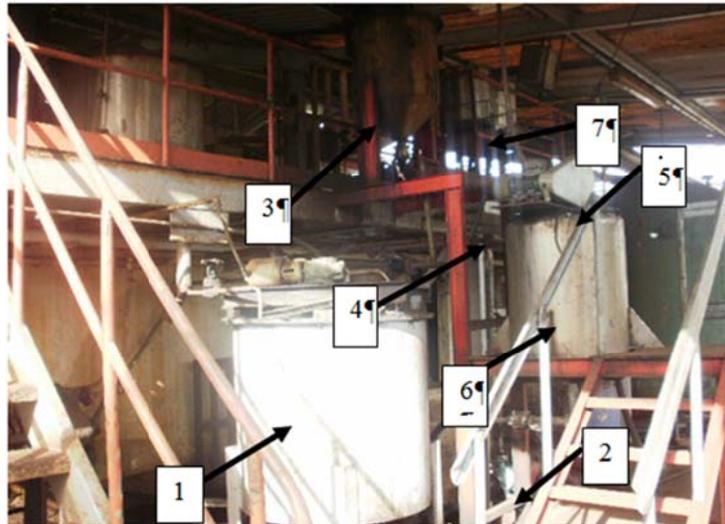


Figura 1. Instalación empleada en la investigación.

Leyenda: 1- tanque de preparación de pulpa; 2- bomba centrífuga; 3- tanque de alimentación; 4- precalentador; 5- Motor con impelente; 6- reactor de lixiviación; 7- tanques para la preparación de reactivos.

La pulpa de alimentación al reactor se preparó siguiendo el diseño de experimentos, haciendo pesadas de la muestra de cola y de los reactivos (ácido sulfúrico y sulfato de hierro II). El tiempo medio de lixiviación fue de 45 min; una vez lixiviada la pulpa fue muestreada cada 5 min. Las muestras se filtraron y la composición química del licor resultante se analizó mediante la técnica de plasma inductivamente acoplado (ICP). El sólido se lavó, se secó en estufa a 65 °C y se analizó por fluorescencia de rayos X. La agitación fue constante con un valor de Reynolds de 10 500, sugerido en los estudios de Tong *et al.* 2008. Para mantener el volumen de pulpa dentro del reactor la alimentación se hizo de forma continua.

Para obtener la ecuación modelo de cada elemento que caracteriza el proceso de lixiviación, los datos fueron tratados estadísticamente mediante un análisis de regresión y posteriormente analizados para mostrar el efecto de los parámetros de estudio.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Modelación estadística

Para la extracción se obtuvieron los modelos de regresión siguientes:

$$\xi_{Co} = 33,409 + 2,644x_1 + 2,035x_2 - 3,000x_4 + 4,171x_5 + 1,883x_3 + 2,792x_{14} + 5,318x_{35} - 2,667x_{123} + 3,169x_{125} - 2,000x_{134} - 3,723x_{145} + 2,401x_{345} - 2,000x_{1235} + 5,000x_{124} - 2,488x_{12345}$$

$$\xi_{Ni} = 19,449 + 3,000x_1 + 6,347x_5 + 2,168x_3 + 1,911x_{13} - 2,426x_{15} + 2,000x_{24} - 2,077x_{34} - 4,459x_{145} - 2,439x_{235} + 2,048x_{245} + 2,000x_{1245}$$

$$\xi_{Mn} = 21,736 + 3,916x_1 + 2,115x_3 + 4,117x_5 - 1,963x_{12} + 2,000x_{24} + 1,848x_{34} + 2,735x_{35} - 3,000x_{134} - 1,918x_{145} + 3,445x_{345} + 3,000x_{1245} - 2,263x_{1345}$$

Los modelos indican valores promedios de extracción de 33,4 % de cobalto; 19,4 % de níquel y 21,7 % de manganeso. Los coeficientes de las variables dan idea de cómo cada factor afecta la extracción. En todos los modelos la variable más influyente es el flujo de alimentación (x_5), al provocar la mayor diferencia en la recuperación de las especies metálicas. En segundo lugar, la variación de temperatura (x_1), de 85 a 100 °C, provoca un mayor contraste en la eficiencia de extracción. El tercer parámetro que más influye es la concentración inicial de ácido sulfúrico (reactivo lixivante, x_2). La concentración de 1,0 g/L de sulfato de hierro II (x_3) aumenta la extracción. La variación del contenido inicial de sólido solo afectó la extracción del cobalto, pero en proporción inversa.

Según estos resultados, para extraer mediante proceso de lixiviación ácida conjuntamente los tres metales de los residuales sólidos de la tecnología carbonato-amoniacal, es necesario dirigir los principales ajustes del proceso tecnológico, en primer orden, hacia el flujo de alimentación, seguido de la temperatura, la concentración inicial de ácido sulfúrico y la concentración inicial del sulfato de hierro II. Se recomienda no utilizar cantidades de sólidos superiores al 40 % cuando se requiera extraer de forma aislada el cobalto de las colas.

La interpretación del efecto de las variables estudiadas sobre la extracción de los metales debe considerar además la influencia de las interacciones entre ellas. Se plantea que existe interacción cuando el efecto de un factor es diferente a distintos niveles de otro(s) factor(es). Esto se puede comprender si se evalúa el efecto de cada factor para cada nivel.

Para el cobalto tienen influencia positiva las interacciones x_{14} , x_{35} , x_{125} , x_{345} y x_{124} , mientras que x_{123} , x_{134} , x_{145} , x_{1235} , x_{12345} influyen de forma negativa; para el níquel, las interacciones x_{13} , x_{24} , x_{245} y x_{1245} son positivas y x_{15} , x_{34} , x_{145} y x_{235} influyen negativamente. En el caso del manganeso las interacciones x_{24} , x_{34} , x_{35} , x_{345} y x_{1245} influyen de forma positiva mientras lo hacen de forma negativa x_{12} , x_{134} , x_{145} y x_{1345} .

3.2. Efecto de la temperatura

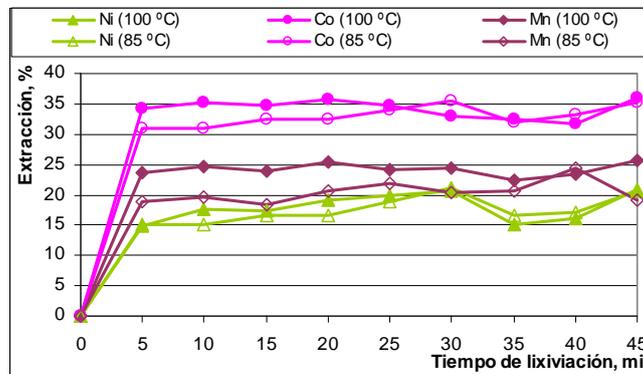


Figura 2. Comportamiento de la extracción promedio de cobalto, níquel y manganeso según la variación de temperatura.

La gráfica indica que el efecto de la temperatura fue mayor en la extracción del manganeso y que de los tres metales los mayores valores de extracción se obtuvieron para el cobalto, seguido por el manganeso y por último el níquel en ambos niveles de temperatura.

Para las condiciones de estudio, al variar la temperatura de 85 a 100 °C la diferencia de los promedios de las extracciones entre ambos niveles fue de 1,0 % para el cobalto y de 4,0 % para el manganeso.

Es evidente el efecto beneficioso en la reacción del aumento de la temperatura sobre la rápida disolución del cobalto y del manganeso, dado que a los cinco minutos ya se alcanza una disolución elevada de los metales.

3.3 Efecto de la concentración inicial del agente lixivante

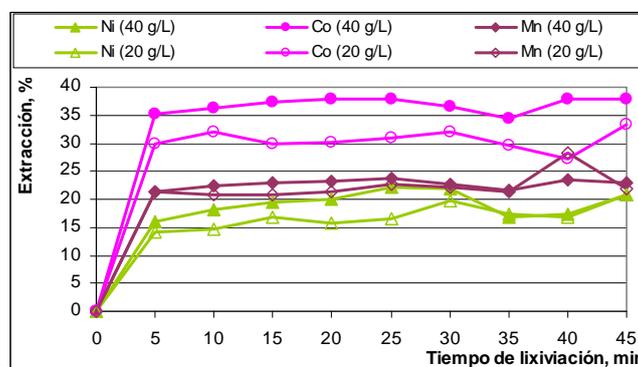


Figura 3. Comportamiento de la extracción de los metales según la concentración del ácido sulfúrico.

Al variar la concentración inicial de ácido sulfúrico, de 20 a 40 g/L, la diferencia de los promedios de las extracciones fue de 2 % para el níquel y 6 % para el cobalto, es decir, pasó mayor cantidad de metal a la solución en el nivel máximo de concentración inicial de ácido sulfúrico. Esta variable tuvo mayor efecto sobre la extracción de cobalto, aunque hasta los 25 min aumentó también ligeramente la extracción para los metales restantes.

3.4. Efecto de la concentración inicial del agente reductor

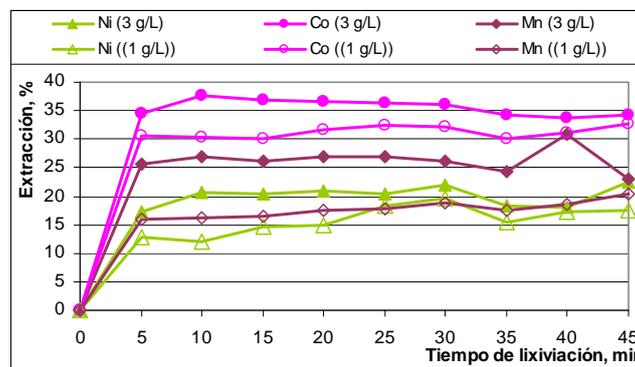


Figura 4. Comportamiento de la extracción promedio de cobalto, níquel y manganeso según la concentración inicial de sulfato de hierro II.

La variación de la concentración del agente reductor, de 1 a 3 g/L, produjo diferencias en las extracciones: de 9 % para el manganeso y de 4 % para el níquel y el cobalto, mostrando la gran actividad del agente reductor en las reacciones de oxidación-reducción. El mayor efecto de esta variable sobre la extracción se observó para el manganeso, seguido del cobalto y luego del níquel.

3.5. Efecto del contenido inicial de sólido

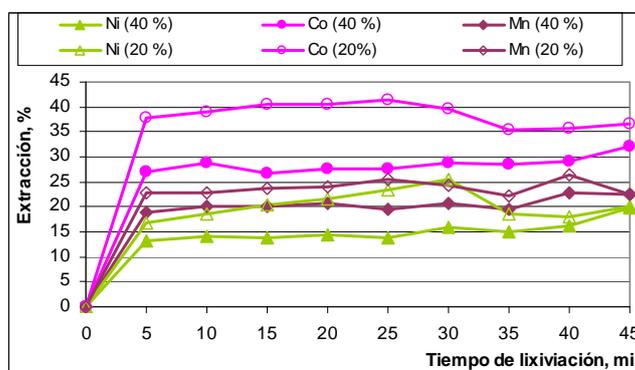


Figura 5. Comportamiento de la extracción de los metales según el contenido inicial de sólido.

Las mayores extracciones se obtuvieron al emplear menor contenido de sólido, es decir, esta variable ejerce un efecto inversamente proporcional sobre la extracción, siendo las diferencias entre ambos niveles ensayados de 5 % para el níquel, 10 % para el cobalto y 3 % para el manganeso. Pudo comprobarse, además, lo referido por Zelitman *et al.* (1975) acerca de la difusión de los reactivos (agente lixivante y agente reductor) a través del seno de la solución acuosa.

3.6. Efecto del flujo de alimentación

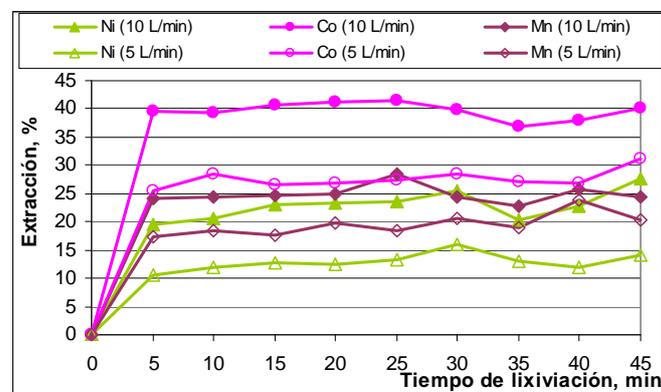


Figura 6. Comportamiento de la extracción de los metales según el flujo de alimentación.

Para las condiciones investigadas, cuando se varió de 5 a 10 L/min el flujo de alimentación de la pulpa a lixiviar, la diferencia de los promedios de las extracciones fue de 10 % para el cobalto, 8 % el níquel y 3 % para el manganeso. Es notable el efecto de la variación del flujo de alimentación sobre la extracción de los tres metales, pero principalmente sobre el cobalto, para el que se observó la mayor diferencia.

4. CONCLUSIONES

1. Se encontró un efecto estadísticamente significativo de las variables estudiadas sobre la extracción del cobalto, el níquel y el manganeso contenidos en las colas carbonato-amoniacaes al lixiviar estas con ácido sulfúrico, utilizando como agente reductor el sulfato de hierro II.
2. Se obtuvo una correlación de 0,953 entre las variables de entrada del proceso (flujo de alimentación, temperatura, concentración inicial de ácido sulfúrico, contenido inicial de sólido, concentración inicial de sulfato de hierro II) y las extracciones del cobalto, manganeso y níquel (variables de salida).

3. Quedaron establecidas las ecuaciones de regresión que modelan el proceso de extracción de cobalto, níquel y manganeso durante la lixiviación de las colas carbonato-amoniacaes.

4. Es posible extraer el 72,78 % del cobalto, el 62,53 % del níquel y el 60,61% del manganeso de las colas utilizando el nivel máximo ensayado para las variables de entrada: flujo de alimentación, temperatura, concentración inicial de sulfato de hierro (II) y concentración inicial del ácido sulfúrico.

5. REFERENCIAS

- CARLSON, E. T. & SIMONS, C. S. 1961: *Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulphuric acid. Extractive Metallurgy of nickel and cobalt* (ed. P. Queneau) Intersciencie, New. York.
- DAS, S. C.; SAHOO, P. K. & RAO, P. K. 1982: Extraction of manganese from low grade manganese ores by FeSO_4 leaching. *Hydrometallurgy* 8: 35-47.
- DEL TORO, A. 2001: Lixiviación de residuales sólidos de la empresa "Comandante Ernesto Che Guevara" utilizando el sulfato de hierro II como agente reductor y ácido sulfúrico para lixiviar. Trabajo de diploma. Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa.
- GARCÍA, E. 2011: Extracción de cobalto por lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal. Tesis de maestría. Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa.
- MUSTAPHA, C. 1977: Contribución a la valoración de las ferralitas níquelíferas de Nueva Caledonia. Informe de investigación. CIPIMM, La Habana.
- SAMALEA, G. 1996: Lixiviación de las colas viejas de la tecnología carbonato amoniacal en medio ácido con SO_2 y H_2SO_3 . Informe técnico. Nicaro, Cuba.
- TONG, Z.; SUN, Y.; WANG, F.; WEN, Y. & SU, H. 2008: Reductive leaching of manganese from low grade manganese ore in H_2SO_4 using cane molasses as reductant. *Hydrometallurgy* 93(3-4): 136-139.
- VEGLIÓ, F.; TRIFONI, M. & TORO, L. 2001: Leaching of manganiferous ores by glucose in a sulphuric acid solution: kinetic modeling and related statistical analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40(18): 3 895-3 901.
- WANG, Y. & ZHOU, C. 2002: Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue. *Hydrometallurgy* 63(3): 225-234.
- ZELITMAN, A.; VOLDMAN, G. & BELIAEVSKAYA, L. 1975: *Teoría de los procesos hidrometalúrgicos*. Metalurgia, Moscú.

Evangelia García-Peña

Ing. Metalúrgica. Profesora Asistente. Master en Metalurgia
Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, Cuba

egpena@ismm.edu.cu

Amaury Palacios-Rodríguez

Ing. Metalúrgico. Profesor Auxiliar. Doctor en Ciencias Técnicas
Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, Cuba

apalacios@ismm.edu.cu

Miriam Rodríguez-Torres

Téc. Químico. Tecnólogo B de Procesos Metalúrgicos
Centro de Investigaciones del Níquel, Moa, Cuba

mrodriguez@cil.moa.minbas.cu

Yoandrys Hernández-Cordero

Ing. Eléctrico. Técnico B en Procesos Metalúrgicos
Centro de Investigaciones del Níquel, Moa, Cuba

yhernandez@cil.moa.minbas.cu