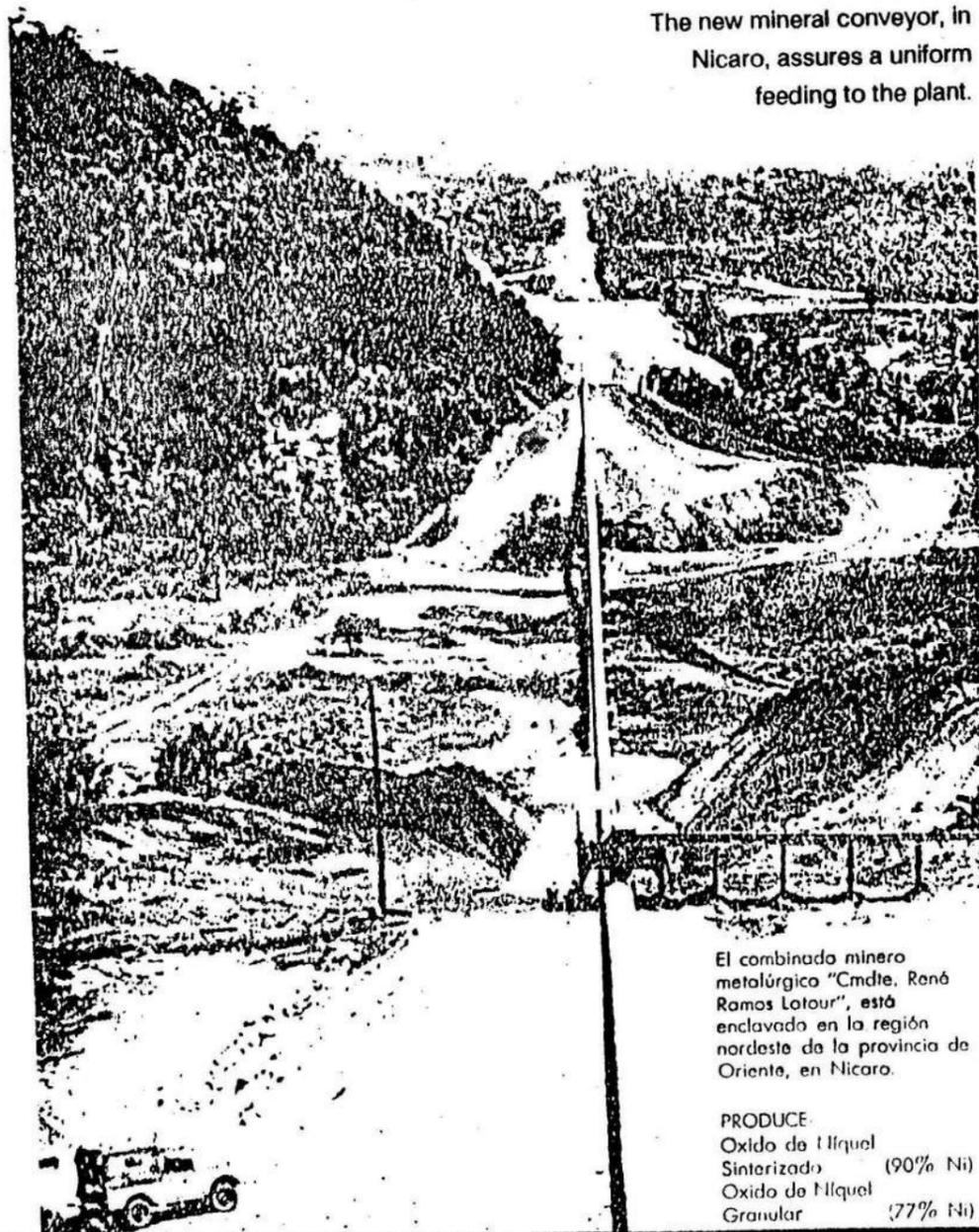


# NIQUEL PARA EL MUNDO

La nueva cinta transportadora de mineral, en Nicaro, asegura una alimentación uniforme a la planta.

The new mineral conveyor, in Nicaro, assures a uniform feeding to the plant.



El combinado minero metalúrgico "Cmdte. René Ramos Latour", está enclavado en la región noreste de la provincia de Oriente, en Nicaro.

PRODUCE:  
Oxido de Niquel Sinterizado (90% Ni)  
Oxido de Niquel Granular (77% Ni)

COMBINADO MINERO METALURGICO "CMDTE. RENE RAMOS LATOUR" NICARO. ORIENTE. CUBA

## SEPARACION DE COBALTO DE LICORES ACIDOS UTILIZANDO EL EXTRAYENTE CYANEX 302

Elizabeth García Liranza  
Roberto Viera Martínez  
Aurora Moreno D.

Centro de Investigaciones de la Laterita

**RESUMEN:** Se estudia la separación de cobalto del níquel en soluciones ácidas de sulfatos de estos metales, a escala de laboratorio, utilizando el extrayente fosfínico CYANEX 302.

Se determina que la concentración óptima en fase orgánica del reactivo de extracción es de 20 % en turbocombustible y el tiempo de extracción de 3 minutos para un pH de equilibrio de 5,5 a 6. Se obtienen altos coeficientes de separación Co/Ni.

Se muestra la efectividad de lavar la fase orgánica cargada con una solución de concentración 25 g/L y pH 5, para eliminar las impurezas coextraídas, fundamentalmente el níquel.

Se comprueba que el CYANEX 302 tiene un factor de separación Co/Ni muy elevado, que este es muy efectivo debido a su selectividad por el cobalto sobre los elementos restantes, exceptuando al zinc, elemento este que debe ser separado de la solución inicial en un proceso previo a la extracción del cobalto, para evitar su reextracción posterior en el circuito de extracción por solventes.

**ABSTRACT:** The use of organic solvents to carry out the separation of nickel and cobalt is one of the most advanced technologies in the world. In this paper are determining the optimum settings for cobalt and nickel separation using the solvent CYANEX 302.

The best reagent concentration in organic phase is found to be 20 % and the extraction time was 3 minutes for pH of 5,5 to 6.

The loaded solvent most effective scrubbing was achieved with a cobalt concentration of 25 g/L and pH approximate of 5, cause that with those settings most of impurities were eliminated.

The CYANEX 302 is particularly more selective than any other known extractant its separation factor is the best with all impurities, but the zinc remains along all the process and then it must be previously eliminated.

### INTRODUCCION

La separación de cobalto del níquel, utilizando los procesos de extracción por solventes ha sido estudiada intensamente en los últimos quince años, conociéndose en la actualidad varias generaciones de solventes, como los extrayentes fosfóricos, fosfónicos y los fosfínicos.

Con la extracción por solventes se alcanzan altos factores de separación Co/Ni y se obtienen productos de estos metales de alta pureza. El factor de separación Co/Ni se incrementa al pasar de una serie a otra de esta forma: fosfórico fosfónico fosfínico. [7]

El CYANEX 302 es un tio-ácido realizado similarmente al CYANEX 301 [5], pero es más estable hidrolíticamente y mucho más selectivo para el cobalto, siendo superado por el catión Zn.

Su nombre químico es bis (2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid y su fórmula química es  $(C_8 H_{17})_2 P(S)OH$ .

Se evaluaron varios reactivos para la extracción del cobalto de los licores de la tecnología ácida y se determinó que el CYANEX 302 es el más selectivo para separar el cobalto de este licor, pero para operar un proceso de extracción por solventes económicamente viable es necesario eliminar las impurezas (Al, Ca, Mg, Mn, Zn) contenidas en el licor antes del circuito de extracción.

La reacción química que caracteriza la extracción de cobalto con este solvente es:



En este trabajo se muestra la posibilidad de extracción de Zn y Co para separar ambos elementos posteriormente mediante una reextracción selectiva y obtener como productos sulfato de zinc y sulfato de cobalto.

### Neutralización de la fase orgánica con $NH_4 OH$

Se determinó de modo experimental la concentración de neutralizante necesario para alcanzar un pH de equilibrio óptimo donde se obtengan las mayores extracciones de cobalto sin que se presenten problemas con la viscosidad de la fase orgánica cargada.

Las corridas se realizaron bajo las siguientes condiciones:

FO: CYANEX 302 al 20 % en termocombustible

FA: 17,19 g/L de cobalto

Tiempo de extracción (min): 5

pH de FA: 2,0  
Fase continua: FO  
Temperatura: 25 °C  
FO/FA: 1:1

Tiempo de reextracción (min): 20

En la Tabla 1 se observa que para alcanzar el pH de equilibrio en el rango de 5,5 a 6,5 que se considera óptimo [1], donde se alcanzan altos porcentos de extracción de cobalto, se requieren por cada mL de fase orgánica a neutralizar entre 0,044 a 0,056 mL de neutralizante (Hidróxido de amonio al 25 %). No es recomendable operar con un pH de equilibrio superior a 6, pues aumenta la viscosidad de la fase orgánica, dificultándose la separación de las fases.

### Selección de la concentración óptima del reactivo en el solvente

Las corridas se realizaron bajo las condiciones siguientes:

FO: CYANEX 302 al 12, 15, 20, 25 % en turbocombustible

FA: 17,08 g/L de cobalto

Tiempo de extracción (min): 5

pH de FA: 2

Temperatura: 25 °C

FO/FA: 1:1

La reextracción de la FO cargada se realizó con solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 150 g/L durante 20 minutos.

Se determinó que la concentración óptima para este extrayente es de 20 % en turbocombustible.

En la Tabla 2 se observa que a concentraciones mayores se alcanzan altos valores de carga para el cobalto

TABLA 1. Neutralización de la Fase Orgánica Cargada

Volumen NaOH (ml)	Separación de fases (seg)	pH Refinado	Conc. Co (g/L)		Extracción (%)
			FA	FO	
0,0	---	1,95	16,32	0,29	1,77
0,5	---	2,98	14,97	2,16	12,60
1,0	---	3,92	12,10	5,01	29,28
1,5	30	3,94	9,04	8,06	47,13
2,0	37	4,35	6,63	10,27	60,75
2,1	30	4,90	5,84	11,41	66,14
2,2	30	5,09	5,31	12,43	70,08
2,5	34	5,11	4,07	13,49	76,79
2,8	32	5,87	0,87	16,28	94,94

(superior al 60 %), pero la viscosidad de la fase orgánica se incrementa, dificultando la separación de las fases.

TABLA 2. Concentración adecuada del reactivo en el solvente

Conc. (%) CYANEX 302	pH Refinado	Separación de fases (seg)	Conc. Co (g/L)		Coef. Distrib.	Extrac. (%)
			FA	FO		
12	5,20	43,2	10,36	6,42	0,619	38,23
15	5,24	47,4	9,820	7,81	0,795	44,29
20	5,17	52,0	6,179	10,44	1,553	60,83
25	5,50	129,0	4,104	12,96	3,157	75,94

Es visible que cuando se trabaja con FO al 12, 15 y 20 %, no existe una marcada diferencia en el tiempo de separación de las fases.

### Isoterma de extracción del cobalto y el níquel

Se estudió la extracción del cobalto y el níquel con CYANEX 302 en las condiciones siguientes:

FO: CYANEX 302 20 % en turbocombustible

FA: 7,415 g/L de cobalto

4,236 g/L de níquel

TABLA 3. Extracción de Co y Ni en un rango de pH de 5,5 a 6.

FO/FA		1/10	1/5	1/3	1/2	1/1	2/1	1/1,5
		Co	FA, g/L	5,367	4,158	2,873	0,018	0,050
	FO, g/L	11,20	12,47	12,36	11,598	6,645	3,491	10,409
	Kp	2,087	2,998	4,302	644,33	132,90	3491	1487
	% Ext.	17,27	37,48	58,91	99,690	99,25	99,98	99,89
Ni	FA, g/L	4,270	4,350	4,281	4,319	0,850	1,790	3,750
	FO, g/L	0,081	0,135	0,083	0,119	3,588	1,837	0,124
	Kp	0,019	0,031	0,014	0,027	4,221	1,026	0,033
	% Ext.	0,190	0,620	0,460	1,330	80,84	67,23	2,150

Cuando se tienen las relaciones de fases 1/2, 1/1, 2/1 y 1/1,5 se logran altas extracciones de cobalto (por encima de 99 %), como se muestra en la Tabla 3, pero en las pruebas donde FO/FA es 1/1 y 2/1 el porcentaje de Ni coextrahido se eleva (80,84 % y 67,23 % respectivamente).

Los mejores resultados se obtienen cuando la relación FO/FA es 1/1,5 donde se llega a un 99,89 % de extracción de cobalto y sólo a un 2,15 % de extracción de níquel, el factor que se logra es de 45 060.

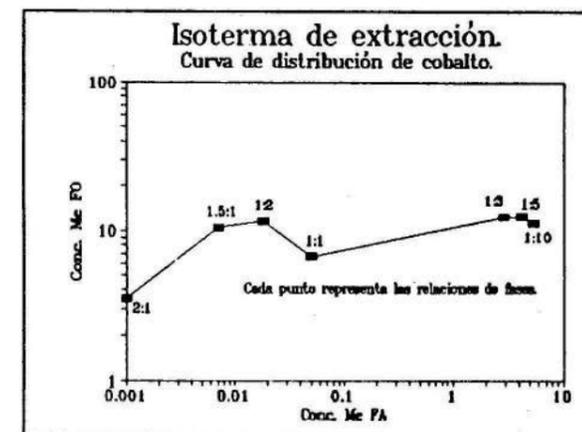


Gráfico 1.

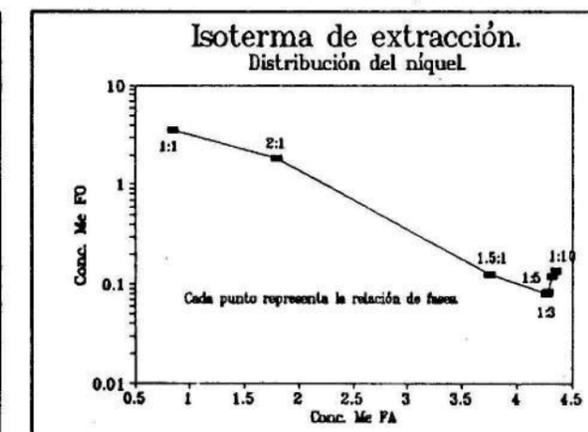


Gráfico 2.

### Cinética de extracción del cobalto y el níquel

Los experimentos realizados para el estudio de la cinética de extracción para el cobalto y el níquel con el CYANEX 302 se efectuaron bajo las siguientes condiciones:

FO: CYANEX 302 al 20 % en turbocombustible

FA: 14,78 g/L de cobalto

Tiempo de extracción (s): 30, 60, 90, 120, 150 y 180

pH de FA: 4

pH de equilibrio: 5,76-6,49

Temperatura: 25 °C

FO/FA: 1:1

La reextracción de la fase orgánica cargada fue realizada con solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 150 g/L durante 20 min.

TABLA 4. Cinética de extracción de Co y Ni.

Tiempo (seg)		30	60	90	120	150	180
pH		6,49	6,22	5,64	5,65	5,79	5,76
Ni	FA (g/L)	17,61	17,03	17,32	18,15	18,66	17,82
	FO (g/L)	0,90	0,97	0,20	0,19	0,25	0,20
	K	0,05	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01
	% Ext.	4,86	5,37	1,13	1,02	1,31	1,11
Co	FA (g/L)	2,50	2,00	2,48	2,28	1,86	1,42
	FO (g/L)	13,09	13,08	12,62	12,81	12,83	12,21
	K	5,23	6,53	5,08	5,63	6,89	5,06
	% Ext.	83,95	86,72	83,57	84,91	87,33	83,48

En la Tabla 4 la cinética muestra que a partir de los 90s se alcanza la máxima extracción de Co, disminuyendo la extracción del níquel, debido a que el cobalto a estos valores de pH de equilibrio desplaza al níquel del solvente cargado. En las pruebas realizadas con un tiempo de

extracción de 30 s la cantidad de neutralizantes superó al necesario, obteniéndose un pH elevado (6,49) que provocó una lenta separación de las fases debido a la alta viscosidad de la fase orgánica cargada.

### ESTUDIO DEL LAVADO DE LA FASE ORGANICA

Las pruebas de lavado de la fase orgánica se realizaron bajo las siguientes condiciones:

FO: CYANEX 302 20 % en turbocombustible

FA: 10,19 g/L de cobalto

0,104 g/L de níquel

Tiempo de lavado (min): 10

pH de FA: 5

Temperatura: 25 °C

FO/FA: 10:1, 5:1, 2:1, 1:1

La fase orgánica fue cargada con solución inicial, su composición aproximada era 10,563 g/L de Co y 15,857 g/L de Ni. El pH de equilibrio, durante la extracción se mantuvo en 5,18. La Tabla 5 muestra los resultados de las pruebas de lavado.

**TABLA 5. Lavado de la Fase Orgánica Cargada**

	FO/FA	10/1	5/1	2/1	1/1
Co	Fase Acuosa (g/L)	30,720	31,155	30,568	32,243
	Fase Orgánica (g/L)	10,920	10,930	10,620	11,737
	Incremento en FO (%)	7,160	7,260	4,220	15,180
Ni	Fase Acuosa (g/L)	0,350	0,230	0,097	0,064
	Fase Orgánica (g/L)	0,005	0,004	0,027	0,030
	% Eliminación de FO	95,190	96,150	74,040	71,150

El lavado del solvente cargado es muy eficiente, eliminándose más del 71 % del níquel coextraído, logrando hasta un 95 % de separación de Ni a medida que se incrementan las relaciones de las fases FA/FO desde 1/1 hasta 10/1. Es significativo notar como a partir de las relaciones FA/FO = 5/1 existe un incremento apreciable del % de eliminación del níquel coextraído. El incremento del cobalto en FO cargada aumenta en 15 % con respecto a la FO cargada inicialmente.

**Reextracción de cobalto de la fase orgánica cargada**

Se estudió el comportamiento de la FO cargada ante una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 150 g/L como agente de reextracción, variando la relación de fases FO/FA (8/1, 6/1, 4/1, 2/1, 1/1). El tiempo de reextracción fue de 20 min. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

La Tabla 6 muestra la composición de el licor producto de la disolución de los sulfuros de la tecnología ácida que se utilizó para cargar la FO. La relación FO/FA para la carga del solvente fue de 3/1. La composición química del refinado obtenido aparece en la Tabla 7.

**TABLA 6. Composición del licor.**

Elemento	Co	Ni	Ca	Zn	Mn	pH
Concentración (g/L)	69,71	5,309	0,62	0,14	0,012	5,13

**TABLA 7. Composición química del refinado.**

Elemento	Co	Ni	Ca	Zn	Mn	pH
Concentración (g/L)	68,71	2,188	0,5	0,002	0,006	5,20

**TABLA 8. Resumen de los resultados de la investigación.**

FO/FA	8/1	6/1	4/1	2/1	1/1
Co	78,58	60,75	41,17	19,82	9,862
Ni	0,57	0,42	0,29	0,16	0,070
Ca	0,11	0,08	0,06	0,03	0,014
Zn	3,23	2,55	1,60	0,83	0,410
Mn	0,25	0,19	0,10	0,07	0,030

Los porcentajes de reextracción para el cobalto y el níquel fueron superiores al 99 %, lográndose 78.58 g/L de Co en el producto de sulfato de cobalto, con una relación de fases FO/FA de 8/1.

El alto contenido de impurezas en el producto final se debe a que la fase orgánica cargada no fue lavada para eliminar las impurezas contraídas.

**CONCLUSIONES**

1. El extrayente CYANEX 302, es muy selectivo para el cobalto por encima de impurezas como: Ca, Mg, Mn y Ni; no siendo así sobre el catión Zn.
2. Se determinó que la concentración óptima del reactivo en el solvente es del 20 %, donde se alcanzan los mejores tiempos de separación de las fases y altos porcentajes de extracción del cobalto.
3. El consumo de NH<sub>4</sub> OH necesario para preequilibrar el solvente (control del pH de equilibrio) es 0,05 L de NH<sub>4</sub> OH/L de FO (CYANEX 302).
4. El pH de equilibrio óptimo se encuentra entre 5,5 y 6, donde se alcanza un E<sub>Co</sub> superior a 95 % sin presentar problemas con la viscosidad de la fase orgánica cargada.
5. El porcentaje de E<sub>Co</sub> máximo se alcanza a partir de los 90 s de tiempo de extracción, donde son bajos los % E<sub>Ni</sub>.
6. Los mejores resultados de separación del Co/Ni a temperatura 25 °C, pH de equilibrio 6,6, se alcanzan con relación de fases 1/1,5.
7. Fueron alcanzados factores de separación de Co/Ni muy elevados a temperatura 25 °C, pH 6,6, FO/FA 1:1,5, concentración del extrayente aproximadamente el 20 %, con valores de 45 060, siendo el E<sub>Co</sub> de más del 99 %.
8. Todos los resultados se obtienen a temperatura ambiente, mostrando la posibilidad de operar con este extrayente sin requerirse incremento de esta, alcanzándose altos valores de separación Co/Ni.
9. El lavado de la fase orgánica cargada con solución de CoSO<sub>4</sub> a 30 g/L de cobalto, fue muy eficiente para la eliminación del níquel coextraído, eliminándose más del 95 % de este.

La Tabla 9 muestra todos los resultados obtenidos durante la investigación.

**TABLA 9. Resumen de los resultados de la investigación.**

Características del CYANEX 302	
1.- Concentración óptima de FO (%)	20
2.- pH de equilibrio	5,5 - 6
3.- Consumo de NH <sub>4</sub> OH (ml/ml FO)	0,050
4.- Tiempo de extracción (min)	3
5.- Relación FO/FA	1/1,5
- % Ext <sub>Co</sub>	99,89
- % Ext <sub>Ni</sub>	2,15
6.- Tiempo de separación de fases	30 - 34
7.- Eliminación de Ni coextraído (%)	96,15

10. El CYANEX 302 extrae el 100 % del catión Zn en un amplio rango de pH, por lo que el licor inicial debe ser purificado antes del circuito de extracción por solventes del cobalto.

11. La reextracción con ácido sulfúrico a 150 g/L de la fase orgánica cargada, con una relación FO/FA 8:1 fue efectiva alcanzándose concentraciones de cobalto en el licor producto superiores a 80 g/L.

**AGRADECIMIENTO**

Se agradece a las técnicas Xiomara Hernández Arias y Addys García Legrá su cooperación para llevar a buen fin este trabajo.

**REFERENCIAS**

1. CYANEX 302. American Cyanamid Co., Phosphine Chemicals Department, Wayne, New Jersey, 1990.
2. FU XUN and A. GOLDING: "Solvent extraction of cobalt and nickel in bis (2,4,4 -trimethylpentyl) phosphinic acid, CYANEX 272". Chemical Engineering Department, University of Ottawa, Canada.
3. ———: "Equilibrium and mass transfer for the extraction of cobalt and nickel from sulfate solutions into bis (2,4,4 -trimethylpentyl) phosphinic acid, CYANEX 272". (T05Solvent Extraction and Ion Exchange)T01, 1988.
4. GUIA, L.E.: Informe técnico sobre la investigación realizada en Sherritt Gordon Limited para la separación de Co-Ni mediante la extracción por solventes", 1991.
5. RICKELTON, W.A.; D.S. FLETT and D.W. WEST: "Cobalt-Nickel separation by solvent extraction with a dialkylphosphinic acid". International Solvent Extraction Conference, Denver, Colorado. American Institute of Chemical Engineer, New York, 1983.
6. ———: "Cobalt-Nickel separation with CYANEX 272 extractant". International Solvent Extraction Conference, Denver, Colorado, 1983.
7. RITCEY, G.M and A.W. ASHBROOK: Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy. Process Metallurgy 1. Part I, ELSEVIER, 1984.
8. RITCEY, G.M.; A.W. ASHBROOK and B.H. LUCAS: "Development of a solvent extraction process for the separation cobalt from nickel. Canadian Dep. of Energy, Mines and Resources, Divisional Report EMA, 1971.
9. ZELIKMAN, A.N.; G.N. VOLDMAN and L.V. BELIAEVSKAYA: Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos. Metalurgia, 1975.

**¡Importante!**

En la amplia red de Clínicas Estomatológicas cubanas, el yeso piedra constituye uno de los materiales de mayor demanda, siendo éste hasta el momento un material importado. Los investigadores Ing. Hernando Legrá Guilarte del Instituto Superior Minero Metalúrgico y la Dra. Teresa Galano Cala del Hospital Clínico Quirúrgico Obstétrico han ideado una forma sencilla y económica para reciclar este producto.

*¡ Al alcance de su mano está conocerla !*



Para ello dirija su correspondencia a:

Revista Minería y Geología  
Instituto Superior Minero Metalúrgico  
Las Coloradas s/n  
Moa 83330  
Holguín, Cuba.