

Extracción de cobalto de escombros lateríticos mediante lixiviación ácida

Amaury Palacios-Rodríguez
Evangelia García-Peña

Resumen

A escala de laboratorio se determinaron los efectos de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación ácida del escombros laterítico para extraer el cobalto contenido en este y obtener el modelo cinético. Siguiendo un diseño factorial completo se experimentó con dos niveles y seis variables: temperatura, reactivo lixivante, relación líquido-sólido, contenido de agente reductor, granulometría y agitación. El coeficiente de correlación entre las variables de entrada y la extracción del cobalto fue de 0,99. A los treinta minutos de lixiviación con los niveles máximos de temperatura, reactivo lixivante, relación líquido-sólido, contenido de agente reductor y Reynold y con el nivel mínimo de granulometría se consigue extraer el 93 % de cobalto contenido en el escombros.

Palabras clave: Escombros lateríticos; lixiviación ácida; extracción de cobalto; modelo cinético.

Extracting cobalt from lateritic overburden applying acid leaching technology

Abstract

The effects of main technological parameters of the acid leaching process applied to the lateritic overburden for the extraction of cobalt was determined at laboratory scale to obtain the kinetic model. Following the full factorial design, the experiments were carried out including two levels and six parameters: temperature, leaching reagent, solid-fluid ratio, reducing agent content, particle size and agitation. The correlation coefficient for the input variables and cobalt extraction was 0,99. At maximum temperature, leaching reagent, fluid-solid ratio, reducing agent and Reynold with minimum particle size, 93 % of the cobalt contained in the overburden can be extracted.

Keywords: Lateritic overburden; acid leaching; cobalt extraction; kinetic model.

1. INTRODUCCIÓN

La minería en las empresas cubanas productoras de níquel se realiza de modo que se garantice en la mena laterítica ferruginosa que ingresa al proceso metalúrgico, un contenido mínimo de 0,9 % de níquel, pero no se tienen en cuenta los contenidos de cobalto. Las menas con valores de níquel inferiores a este son desechadas y desde el punto de vista industrial constituyen las lateritas fuera de balance (escombro); las escombreras actualmente alcanzan volúmenes de más de 90×10^6 t.

Estudios realizados por Mustapha (1977) revelan que los principales minerales en los que está contenido el níquel dentro de las lateritas ferruginosas se asocian a los geles de hierro (goetita y hematita); en cambio, el cobalto está mayormente contenido en los minerales de manganeso (asbolanas) y, por tanto, su comportamiento ante determinados reactivos es distinto.

Smirnov (1970) califica como "rocas de hierro" al horizonte superior del perfil laterítico de la corteza de intemperismo desarrollada sobre rocas ultrabásicas y lo denomina hematitas, las que, en ocasiones, están enriquecidas en cobalto; este horizonte es removido como escombro.

Ramírez (2010), con la finalidad de encontrar un uso para este horizonte, realiza una caracterización química, física y mineralógica del escombro laterítico del Sector A de la mina Moa Oriental y propone emplearlo como oxidante en la producción de aceros.

Otros investigadores han focalizado sus estudios en encontrar vías para recuperar el cobalto del escombro (Wang & Zhou 2002; Brugueras 2005; Ventura 2006), atendiendo al alto precio que actualmente tiene este metal en el mercado internacional y a sus variadas aplicaciones.

Se conoce que la tecnología carbonato amoniacal (proceso Caron), por la que se procesan las menas limonítica y serpentinitica en una relación 3:1, no recupera más del 40 % del cobalto de estas menas. En cambio, la tecnología ácida, a elevadas temperaturas, permite extraer el 90 % del cobalto contenido en la mena limonítica (Whittington et al. 2003).

Las tecnologías pirometalúrgicas usadas para procesar las menas serpentiniticas o silicatadas reportan una baja extracción del cobalto, que no supera el 40 % (Whittington et al. 2000; Rubisov et al. 2000).

En la lixiviación en medio orgánico de menas lateríticas cubanas fuera de balance como alternativa para la extracción de cobalto se obtienen valores de extracciones superiores al 90 % (Brugueras, 2005). La dificultad de esta vía radica en lo costoso que resulta la obtención por vía orgánica del ácido empleado en la lixiviación.

Por su parte, Herrera (2006) lixivía, por vía ácida, escombros lateríticos dispuestos en pilas a la intemperie (a temperatura ambiente y presión atmosférica), utilizando ácido sulfúrico y como agente reductor el sulfato de hierro II, con lo que obtiene extracciones de cobalto inferiores al 40 %, lo que pudo estar influenciado por el escaso tiempo empleado en la lixiviación.

El objetivo de esta investigación fue probar nuevas vías de procesamiento ácido con la finalidad de extraer el cobalto. Para ello se lixivió el escombros con ácido sulfúrico en presencia de azufre elemental a elevadas temperaturas

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la experimentación se utilizó una muestra de escombros de una tonelada, tomada del yacimiento Yamanigüey, perteneciente a la mina de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara. La composición química del escombros se muestra en la Tabla 1 (Palacios 2001).

Se utilizó como agente lixivante ácido sulfúrico con 98 % de pureza y como agente reductor, azufre elemental de calidad industrial. La experimentación se desarrolló según un diseño factorial completo, para establecer todas las posibles combinaciones entre las variables de estudio y los niveles escogidos.

Tabla 1. Composición química promedio (en %) de la muestra de escombros

Ni	Co	Mn	Fe	Al	Cr	Mg	Zn	Cu	SiO ₂
0,64	0,09	0,77	45,5	7,6	1,93	0,55	0,022	0,06	3,31

Se estudiaron dos niveles y seis variables, como se muestra en la Tabla 2, con un total de 64 pruebas experimentales y dos réplicas en cada una de ellas, las cuales permitieron determinar la influencia de los parámetros en el rango de estudio, este último se tomó a partir de investigaciones preliminares y experiencias prácticas de la industria. El número de pruebas se determinó según la fórmula:

$$N = n^g$$

Donde:

n - cantidad de niveles

θ - cantidad de factores o variables de estudio

N- número de pruebas.

Tabla 2. Variables y niveles de la investigación

Parámetros	Nivel	Nivel
T -Temperatura (°C)	180	220
a/m - Relación ácido/mineral inicial	0,17	0,21
S/m - Relación azufre elemental/mineral inicial	0,1	0,3
%Sol - Contenido de sólido inicial (%)	42	48
d- Granulometría inicial (mm)	Menores de 0,83	Entre 0,83 y 1,2
Re - Agitación (Re)	5 000	8 000

El experimento se realizó en una autoclave (Figura 1) de dos litros de capacidad en condiciones de alta temperatura y presión, según diseño de experimento.

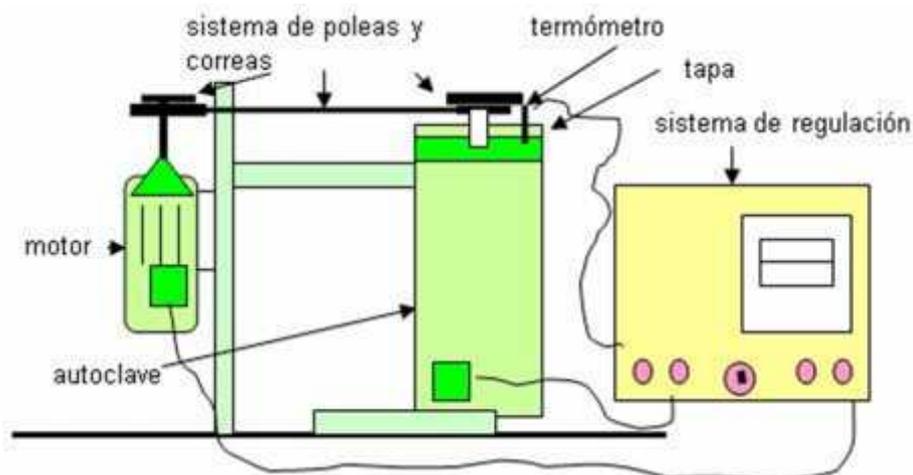


Figura 1. Instalación empleada para la experimentación.

Para conformar la pulpa de alimentación a la autoclave se pesaron las muestras de escombros, el ácido sulfúrico y el azufre. El tiempo medio de experimentación en el reactor (autoclave) fue de dos horas. La pulpa lixiviada se muestreó cada 30 min. Luego se filtraron las muestras de pulpa y el licor se sometió a análisis químico por espectroscopia de absorción atómica mientras el sólido se lavó, se secó en estufa a 65 °C y se determinó su composición química mediante fluorescencia de rayos X.

Los datos se trataron estadísticamente mediante un análisis de regresión y correlación con el software STATGRAPHIC para obtener la ecuación modelo que caracteriza el proceso de lixiviación del cobalto.

Posteriormente, se llevó a cabo la valoración cinética partiendo de la expresión general sobre la cinética de los procesos heterogéneos y complejos:

$$\frac{dc(Me^{n+})}{d} = k * c^a A * c^b B * e^{-\frac{E}{RT}} * Re^q * \%sól^p * d^m$$

Donde:

$\frac{dc(Me^{n+})}{d\ddagger}$ - variación de la concentración de los iones metálicos, con la variación de tiempo

k- constante específica de velocidad

$c^a A, c^b B$ – concentración inicial de los reactivos químicos

e– energía de activación

T – temperatura

R – constante universal de los gases

Re - Número de Reynold

% sólido – contenido de sólido

d – diámetro de partículas

a, b, q, p, m – coeficientes empíricos.

Con los resultados experimentales se determinó la energía de activación y los coeficientes empíricos, según la metodología propuesta a continuación:

$$\frac{dc(Me^{n+})}{d\ddagger} = k * X^a$$

Donde:

X- parámetro de análisis

Tomando del diseño experimental los niveles de estudio se obtiene la expresión siguiente:

$$\frac{\left(\frac{dc(Me^{n+})}{d\ddagger}\right)_1}{\left(\frac{dc(Me^{n+})}{d\ddagger}\right)_2} = \frac{X^a_1}{X^a_2}$$

Aplicando logaritmo se obtiene:

$$\Delta \log \left(\frac{dc(Me^{n+})}{d\ddagger} \right) = a \Delta \log X$$

Por lo que el valor del coeficiente empírico se puede determinar por la expresión resultante:

$$a = \frac{\Delta \log \left(\frac{dc(Me^{n+})}{d\ddagger} \right)}{\Delta \log X}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis estadístico

Se obtuvo el modelo de regresión siguiente:

$$\xi_{\text{Cobalto}} = 90,93 + 1,58 T + 0,13 S:m + 0,14 \% \text{ sól} + 0,49 a:m - 0,19 d + 0,04 Re$$

Es significativa la influencia de las variables estudiadas sobre la extracción de cobalto durante el proceso de lixiviación del escombro laterítico con ácido sulfúrico empleando azufre elemental como agente reductor. Se obtuvo una alta correlación (0,9993) entre las variables de entrada del proceso (temperatura, relación ácido/mineral, cantidad de azufre elemental, contenido de sólido, granulometría de las partículas y el grado de agitación) y los resultados de extracción media del cobalto (variable de salida); el valor medio de extracción fue de 93 %.

Atendiendo a los coeficientes de correlación para cada variable se tiene que el grado de influencia de estas sobre el proceso, en orden descendente, es el siguiente: temperatura, relación ácido/mineral, granulometría inicial de las partículas, contenido inicial de sólido, cantidad inicial de azufre elemental añadido y agitación

3.2 Efecto de la temperatura

La Figura 2 muestra la influencia en el tiempo de la temperatura sobre la extracción de cobalto. A 220 °C las extracciones de cobalto son mayores que a 180 °C, debido a que a mayor temperatura ocurre una mayor ruptura de la estructura cristalina de los minerales portadores de cobalto y a la activación de estos para interactuar con el agente lixivante. Al nivel más alto de esta variable se logra extraer el 93 % del cobalto, mientras que al nivel mínimo promedia valores de 90 %, durante los primeros treinta minutos.

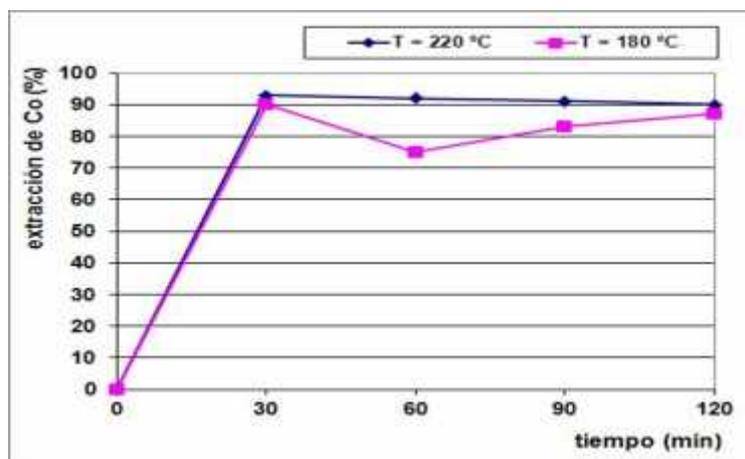


Figura 2. Comportamiento de la extracción de cobalto según la temperatura. El valor de la energía aparente de activación resultante (7 733,48 J/mol) revela que el proceso ocurre en un régimen difusivo, e indica que las temperaturas experimentadas son suficientes y su incremento no determina la velocidad del proceso. En estos casos la reacción fundamental se puede acelerar influyendo sobre las etapas de difusión que participan en el proceso con las cuales están relacionados otros parámetros.

3.3 Efecto de la relación ácido/mineral

Se refleja la variación de la extracción de cobalto, en dependencia de la relación ácido/mineral (Figura 3), pudiéndose apreciar la influencia positiva del aumento de esta relación. El incremento de dicha relación, desde 0,17 hasta 0,21, provoca un aumento en la extracción desde 87% hasta 92%. El valor del coeficiente empírico (a) es 0,3918.

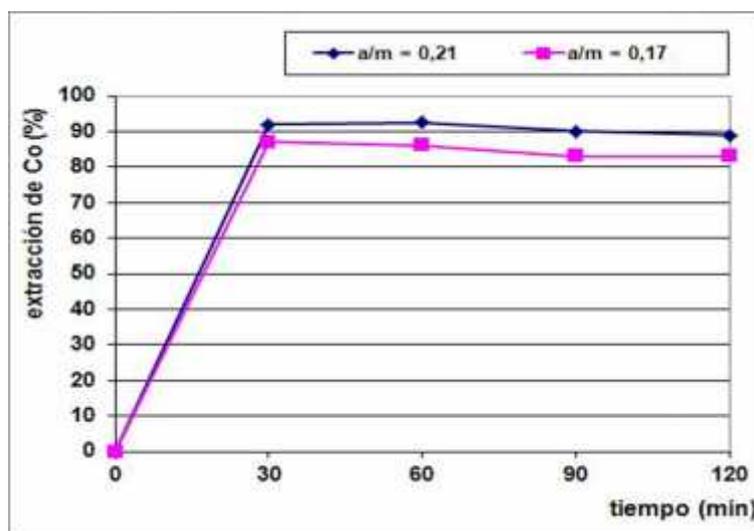


Figura 3. Comportamiento de la extracción de cobalto según la relación ácido/mineral.

3.4 Efecto de la relación azufre/mineral

La Figura 4 muestra que la presencia de azufre elemental durante la lixiviación ácida del escombro laterítico favoreció la extracción de cobalto. Los resultados permiten afirmar que al aumentar el valor de esta relación de 0,1 a 0,3 la extracción de cobalto aumenta después de los 30 min de lixiviación llegando a recuperaciones del 92 %. Cuando no se adiciona azufre elemental la recuperación no supera el 85 %. El valor del coeficiente empírico (b) en función de la cantidad de azufre es 0,0224.

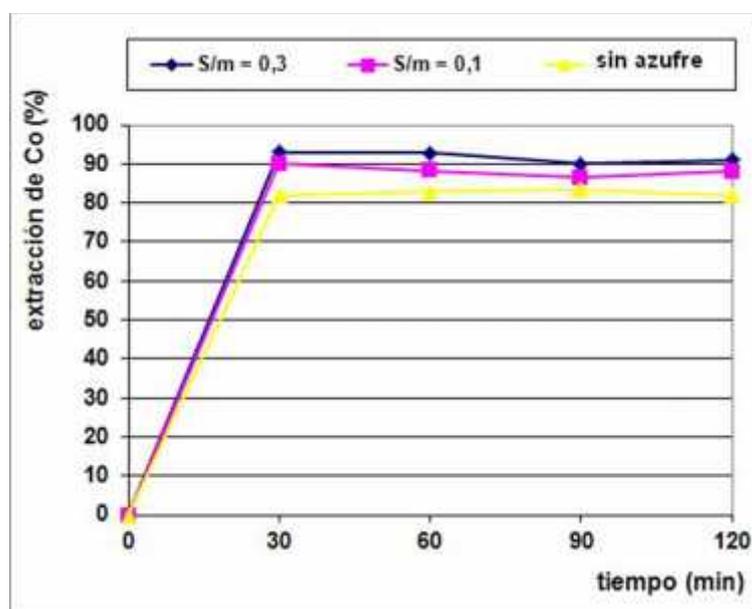


Figura 4. Comportamiento de la extracción de cobalto según el contenido del azufre

3.5 Efecto de la granulometría

Una de las etapas principales en la cinética de la lixiviación del escombro laterítico es el acto de la reacción química que ocurre en la superficie del óxido lixiviable. La magnitud de esta superficie es determinante en la velocidad de la reacción química y la misma depende, en gran medida, de la granulometría del material que se alimenta al proceso.

Las extracciones de cobalto en función de la granulometría de la mena se muestran en la Figura 5, donde se evidencia que a mayores tamaño de partículas, la recuperación del metal es menor debido a que se dificulta la penetración del reactivo lixivante hasta el centro de las partículas, limitando el contacto con los elementos principales a lixiviar, mientras que al disminuir el tamaño de los granos aumenta la interface de contacto, que conlleva un aumento de la recuperación del cobalto

durante el proceso. Los mejores resultados se logran con partículas inferiores a 0,8 mm a los 60 min de lixiviación.

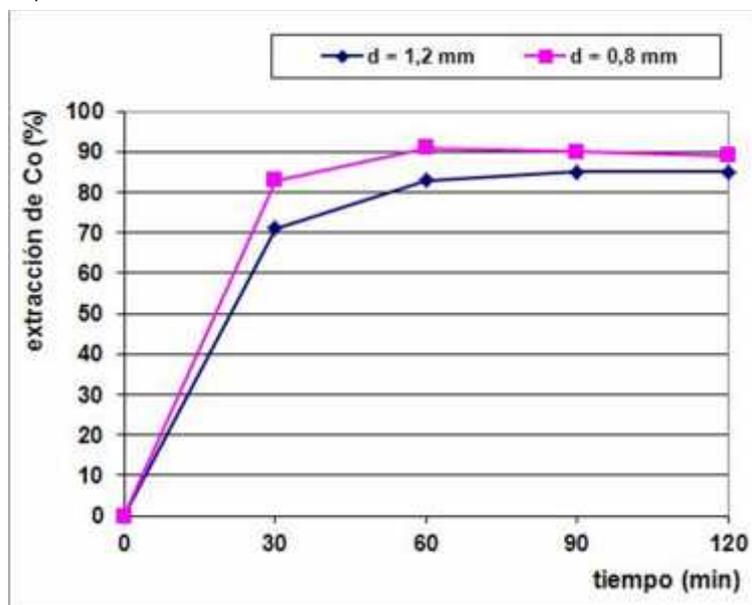


Figura 5. Comportamiento de la extracción de cobalto según fracciones granulométricas.

Despejando y sustituyendo en la ecuación cinética general los valores obtenidos, se determina el valor del exponente de la expresión de estudio, considerando que la totalidad de las partículas son esféricas.

$$m = - 0,0156$$

3.6 Efecto del contenido de sólido inicial

Un alto contenido de sólido en la pulpa (mayor del 50 %) aumenta considerablemente la viscosidad de esta y a la vez dificulta la difusión del reactivo lixivante hasta el sólido, además de hacerse más difícil el proceso de agitación. Por el contrario, si el contenido de sólido es bajo (inferior al 30 %) existe una elevada dilución del reactivo lixivante, lo que disminuye la concentración necesaria del reactivo para lixiviar el producto sólido.

Las mejores condiciones de lixiviación se logran cuando los contenidos de sólido son de 42 %, alcanzando extracciones de cobalto de 90,5 %. El incremento del sólido hasta 48 % no favorece la recuperación de cobalto, lo que puede estar dado por un déficit de reactivo lixivante o un empeoramiento de las condiciones hidrodinámicas de la pulpa. Los resultados se muestran en la Figura 6.

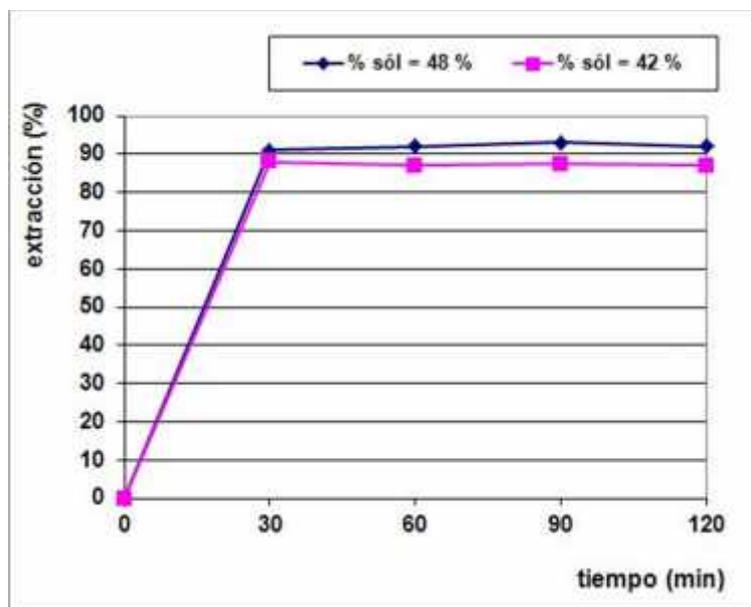


Figura 6. Comportamiento de la extracción de cobalto según el contenido de sólido en la pulpa.

De acuerdo con los resultados de este estudio puede llegarse a la conclusión de que la cantidad de sólido adecuada para garantizar elevadas extracciones de cobalto durante la lixiviación del escombros laterítico es de 42 % de la masa de pulpa

3.7 Efecto de la agitación

La función principal de la agitación durante el proceso de lixiviación es homogenizar la pulpa alimentada en el reactor con los reactivos añadidos, evitar las sobresaturaciones de reactivos en determinadas zonas, así como la uniformidad de la temperatura en el sistema y la no sedimentación del sólido en el fondo del reactor.

Como muestra la Figura 7, no es significativa la influencia de la agitación sobre la recuperación de cobalto durante la lixiviación de los escombros lateríticos en el rango del Re estudiado. Esto puede estar dado por el hecho de que los valores del criterio de Re alcanzados en la instalación de investigación se mantenían en el rango pequeño de un régimen hidrodinámico de transición. Se obtuvo un valor de q de 0,01514.

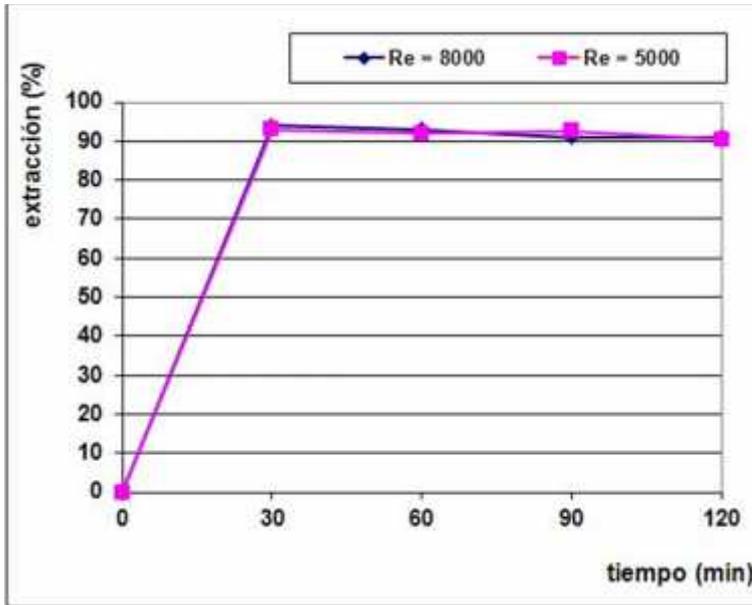


Figura 7. Comportamiento de las extracciones de cobalto según valores de Re.

3.8 Modelo cinético del proceso de lixiviación de cobalto

La ecuación cinética del proceso de lixiviación ácida del escombros laterítico para extraer cobalto es la siguiente:

$$\frac{dc(Co)}{d} = (c(Co)_e - c(Co)) \cdot K$$

$$K = 0,019 \cdot C_{H_2SO_4}^{0,3918} \cdot Q_s^{0,0224} \cdot e^{\frac{7733,48}{RT}} \cdot sol^{0,3535} \cdot D^{-0,056} \cdot Re^{0,01514} \cdot \int_0^d$$

Integrando se obtiene:

$$\int_{C_0}^C \frac{dc(Co)}{(c(Co)_e - c(Co))} = K \int_0^d$$

Resolviendo:

$$\ln \frac{(c(Co)_e - c(Co)_2)}{(c(Co)_e - c(Co)_1)} = K(t_2 - t_1)$$

Y considerando que $t_1 = 0$ y $c(Co)_{t_1} = 0$; se obtiene:

$$\frac{\ln(c(Co)_e - c(Co)_2)}{c(Co)_e} = K \cdot t$$

Aplicando exponencial:

$$C(\text{Co})_e - c(\text{Co})_t / c(\text{Co})_e = e^{k \cdot t}$$

Transponiendo

$$C(\text{Co})_e - c(\text{Co})_t = c(\text{Co})_e \cdot e^{k \cdot t}$$

Se deduce que:

$$C(\text{Co})_t = c(\text{Co})_e \cdot (1 - e^{k \cdot t})$$

Entonces, el modelo final queda como sigue

$$C_o = \left[c(\text{Co})_e (1 - e^{k \cdot t}) \right] \frac{V_{soluc}}{m \text{Co}_{esc}} \cdot 100$$

4. CONCLUSIONES

Mediante la lixiviación ácida del escombros laterítico es posible extraer hasta 93 % del cobalto, en un tiempo de lixiviación de treinta minutos, a la temperatura de 220 °C; relación ácido/mineral de 0,21; 48 % de sólido; relación azufre/mineral de 0,3; a un valor de Reynold de 8 000, para una granulometría de las partículas menor de 0,8 mm. El valor de la energía de activación de 7 733,48 J/mol sugiere un mecanismo controlado difusivo.

5. REFERENCIAS

- BRUGUERAS, N. 2005: Evaluación del proceso de recuperación del cobalto mediante la lixiviación con ácidos orgánicos de las menas lateríticas fuera de balance. Tesis doctoral. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Cuba.
- HERRERA, V. 2006: Recuperación de cobalto mediante lixiviación ácida, en condiciones ambientales empleando el sulfato de hierro II como agente reductor. Informe Técnico. Centro de Investigaciones de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, Cuba.
- MUSTAPHA, C. 1977: Contribución a la valoración de las ferralitas niquelíferas de Nueva Caledonia (Informe) CIPIMM, La Habana.
- PALACIOS, A. 2001: Extracción de cobalto mediante lixiviación ácida de los escombros lateríticos. Tesis doctoral. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Cuba.
- RAMÍREZ, M. 2010: Utilización de los escombros lateríticos de zona A, yacimiento Moa Occidental, en el proceso de descarburización del acero ACI HK-40. Tesis doctoral. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Cuba.
- RUBISOV, D. H.; KROWINKEL, J. M. & PAPANGELAKIS, V. G. 2000: Sulphuric acid pressure leaching of laterites- Universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends. Hydrometallurgy 58: 1–11.

- SMIRNOV, V. Y. 1970: Extracción de cobalto de los minerales y el concentrado. Editorial Metalurgia, Moscú.
- WANG, Y. & ZHOU, C. 2002: Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue. *Hydrometallurgy* 63(3): 225-234.
- WHITTINGTON, B. I. & MUIR, S. M. 2000: Pressure acid leaching of nickel laterites. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Reviews* 21: 527-600.
- WHITTINGTON, B. I.; JOHNSON, J. A.; QUAN, L. P.; McDONALD, R. G. & MUIR, D. M. 2003: Pressure acid leaching of Bulong nickel laterites ores. Part II: Effect of ore type. *Hidrometallurgy* 70: 47-62.

Amaury Palacios-Rodríguez. apalacios@ismm.edu.cu

Doctor en Ciencias Técnicas. Profesor Auxiliar.
Departamento de Metalurgia-Química ISMM, Moa, Cuba.

Evangelia García-Peña. egpena@ismm.edu.cu

Máster en Metalurgia Extractiva. Profesora Asistente.
Departamento de Metalurgia-Química ISMM, Moa, Cuba.