



Revista Cubana de Química

ISSN: 0258-5995

revcubanaquimica@cnt.uo.edu.cu

Universidad de Oriente

Cuba

Bustamante Sánchez, M.; Samalea Martínez, G.; Jiménez Chacón, J.
Estudio preliminar de la lixiviación de las colas de Nicaro con disoluciones ácidas de HCl
y H₂SO₄

Revista Cubana de Química, vol. XIX, núm. 3, 2007, pp. 3-9

Universidad de Oriente

Santiago de Cuba, Cuba

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=443543708001>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Estudio preliminar de la lixiviación de las colas de Nicaro con disoluciones ácidas de HCl y H₂SO₄

M. Bustamante Sánchez*; G. Samalea Martínez*; J. Jiménez Chacón**



*Laboratorio de Química de Materiales, IMRE. UH, **Laboratorio de Investigaciones y Servicios en Química Analítica, IMRE. UH

● Resumen

En el presente estudio, se muestran los resultados de la lixiviación de las colas de Nicaro con disoluciones de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Mediante diseño factorial 2³, se analiza la influencia de las variables: concentración del ácido (X₁), temperatura (X₂) y tiempo (X₃), en el porcentaje de lixiviación del hierro total, Mg (II), SiO₂, Ni (II), Co(II) y Mn(II), que componen el material de partida. En el caso de la lixiviación con ácido sulfúrico hasta el 88 % del níquel, y el 94 % del cobalto son disueltos. El incremento de cualquiera de las variables produce un aumento del grado de lixiviación de casi todas las especies estudiadas. La magnetita es la fase principal contenida en los residuos de la lixiviación. En el caso de la lixiviación con ácido clorhídrico, la disolución del níquel y el cobalto es casi completa, el aumento de X₁ y X₂ produce un aumento en el grado de lixiviación del hierro total, Mg (II) y Mn(II). La magnetita es la fase principal en los residuos de la lixiviación con baja acidez. En el resto de los experimentos, los residuos son amorfos a los rayos X, lo que indica la precipitación de la sílice hidratada.

Palabras clave: colas de Nicaro, lixiviación ácida, lixiviación con ácido sulfúrico, lixiviación con ácido clorhídrico.

● Abstract

The present study shows the results of leaching the Nicaro tailings with solutions of sulfuric and hydrochloric acids. A factorial design 2³ is used to analyze the influence of the different variables: acid concentration (X₁), temperature (X₂) and leaching time (X₃), on the degree of leaching of total iron, Mg(II), SiO₂, Ni(II), Co(II) and Mn(II) present in the tailings. In the case of sulfuric acid leaching, up to 88 % Ni and 94 % Co are dissolved. The rise of any variables produces an increase in the leaching degree of almost studied species. Magnetite is the principal phase contained in the residues of leaching. In the case of hydrochloric acid leaching, the dissolution of nickel and cobalt are almost complete, while the rise of X₁ and X₂ produces an increase in the leaching degree of total iron, Mg(II) and Mn(II). Magnetite is the main phase in the residues of leaching with low acidity. In the rest of the experiments the residues are amorphous to X-ray, which indicates the presence of precipitated hydrated silica.

Key words: Nicaro tailings, acid leaching, sulfuric acid leaching, hydrochloric acid leaching.

● Introducción

Dada la baja recuperación de níquel y cobalto del proceso Caron para las lateritas: 75-80 % de Ni y 40-50 % de Co /1/; las colas de la planta de níquel de Nicaro, constituyen un verdadero yacimiento artificial de níquel y, sobre todo, de cobalto. Este yacimiento se encuentra situado en la parte sureste de la ensenada

Arroyo Blanco de la bahía de Nipe, al oeste, y en las cercanías de la planta. Su depósito data desde el 1º de enero de 1958, y se estima que asciende a más de 80 millones de toneladas depositadas. Otro aspecto favorable del mismo es su fina granulometría y la facilidad de acceso. La composición mineralógica de estos residuos, es bastante homogénea. Predomina el mineral magnético, Fe₃O₄; le siguen en orden los

minerales del grupo de la serpentina, el olivino y las cromoespinelas /2/.

Es conocido el uso de los ácidos HCl y H₂SO₄ en la lixiviación de las lateritas, residuos de éstas /3-5/, otros minerales /6/, nódulos marinos /7/ y residuos industriales /8-10/.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la lixiviación de las colas con disoluciones de los ácidos clorhídrico y sulfúrico, y evaluar el grado de extracción o solubilización de los diferentes metales que las integran, planificado según diseño factorial 2³. En ambos casos, se analiza la influencia de las variables:

concentración del ácido (X₁), temperatura (X₂) y tiempo (X₃), en el % de lixiviación del: hierro total, Mg (II), SiO₂, Ni (II), Co(II) y Mn(II), que componen el material de partida, con vistas al posterior análisis de la separación de los mismos, mediante procedimientos que permitan recuperarlos.

● Métodos experimentales

La composición de las colas empleada, se muestra en la tabla 1. Se selecciona para el trabajo la fracción < 0,071mm. Las disoluciones ácidas se preparan a partir de reactivos puros para análisis de la Merck y agua destilada.

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA DE COLAS EMPLEADA

Componente	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	CoO	MnO	H ₂ O
%	44,69	19,57	13,31	12,17	2,38	4,99	0,43	0,22	0,67	3,8

La lixiviación del material de partida se planificó mediante dos diseños factoriales 2³, uno para cada ácido utilizado. En todos los experimentos, se trabajó con una muestra de 100 g de material. La temperatura se controló con un termostato. Las variables seleccionadas y sus niveles se muestran en la tabla 2.

En ambos diseños, el error experimental o varianza del error puro se estima en todo el espacio que se analiza, haciendo una réplica completa de cada uno. En total, se realizan 16 experimentos por diseño. Los resultados se procesan mediante el paquete de programas Statgraphics Plus 5.1.

TABLA 2. NIVELES DE LAS VARIABLES SELECCIONADAS DE LOS DISEÑOS 2³; X₁: CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO [MOL/L], X₂: TEMPERATURA ± 2°C, X₃: TIEMPO [MIN]

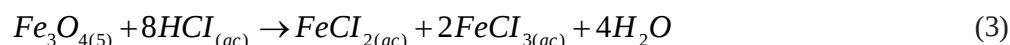
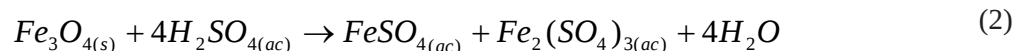
I-Lixiviación CN- H ₂ SO ₄				II-Lixiviación CN-HCl			
Nivel	X ₁	X ₂	X ₃	Nivel	X ₁	X ₂	X ₃
-1	3.5	30	10	-1	3	30	5
+1	7	80	40	+1	9	60	30

La expresión del modelo lineal que se evalúa es la siguiente:

$$\text{Respuesta} = a_0 + AX_1 + BX_2 + CX_3 + ABX_1X_2 + BCX_2X_3 + ACX_1X_3 + ABCX_1X_2X_3 \quad (1)$$

El valor del coeficiente y el signo indican la mayor o menor incidencia de los efectos sobre la respuesta que se analiza. La extracción o solubilización de cada metal, fue valorada a partir del análisis de los residuos sólidos, obtenidos

después de la lixiviación (previo lavado y secado), contra el contenido de los mismos en el sólido inicial. El consumo de ácido empleado fue de 1,2 veces el estequiométrico en cada caso, de acuerdo con las reacciones (2) y (3):



El Fe(II) y el Fe total se determinan por valoración de una muestra con disolución de K_2CrO_7 0,01 Equivalentes·L⁻¹, el Fe(III) se calcula por diferencia; el silicio por gravimetría. El resto de los elementos, se determinan por Espectroscopia de Absorción Atómica con Llama.

Los termogramas de las colas y de los residuos de la lixiviación ácida con sulfúrico se obtuvieron en un derivatógrafo Q-1500D, bajo las condiciones de registro: Tg: 200 mg, DTG: 1mV, ATD: 250 μV, T: 1 000 °C, velocidad de calentamiento de 20 °C/min y autoreferencia. Los registros de rayos X se obtuvieron en un difractómetro DROM 3 con monocromador a 36 kV, 36 mA y empleando la Kα del Fe.

● Resultados y discusión

El análisis de rayos X de las colas permitió detectar como única fase la magnetita; sin embargo, en otros trabajos aparecen reportados además el olivino y el cuarzo /2/.

En la tabla 3 se reflejan las condiciones de cada experimento, y los valores promedios, en por ciento del grado de solubilización de los diferentes elementos.

El termograma presenta tres efectos, uno endotérmico entre 100 y 120 °C, correspondiente a la pérdida de humedad del material, con una pérdida de peso asociada en la curva Tg, del 3,5 %; y dos efectos exotérmicos: el primero comprendido entre 500 y 600, y el segundo cercano a los 800 °C, ambos debidos a la oxidación de la magnetita.

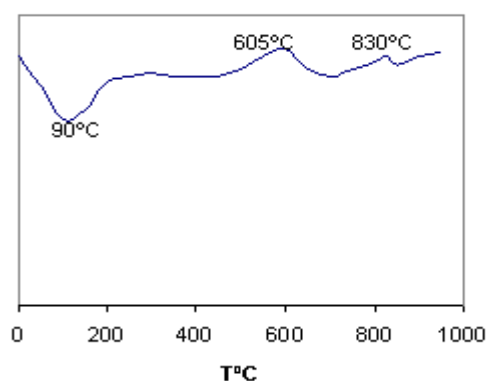


Fig. 1 Termograma de la muestra de colas.

TABLA 3. MATRIZ Y RESULTADOS DEL DISEÑO I, POR CIENTO DE EXTRACCIÓN CON H_2SO_4

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	Fe	Mn	Mg	Ni	Co	SiO ₂
1	-	-	-	42	68	56	64	89	8
2	+	-	-	79	81	79	78	90.4	16
3	-	+	-	80	83	79	82	92.1	24
4	+	+	-	88	88	86	86	93.9	30
5	-	-	+	74	81	77	79	90.7	29
6	+	-	+	84	84	82	82	92.6	28
7	-	+	+	85	87	85	85	93.2	27
8	+	+	+	92	89	90	88	94.4	29

La tabla 4 contiene los valores de los coeficientes significativos, de las variables codificadas, que da el modelo para cada respuesta analizada. En todos los

casos, el modelo lineal explica adecuadamente los resultados experimentales, para un nivel de significación del 95 %.

TABLA 4. COEFICIENTES DEL MODELO LINEAL AJUSTADO PARA EL POR CIENTO DE EXTRACCIÓN SEGÚN DISEÑO I

Coeficientes	Fe	Mn	Mg	Ni	Co	SiO ₂
a ₀	78	77	83	81	92	23
A	8	12	3	6	1.6	4
B	8	13	4	9	2.7	8
C	ns	10	3	5	1.4	9
AB	-4	-5	-1	-3	ns	ns
AC	-4	-6	-1	-3	ns	-3
BC	-3	-4	-1	-4	-0.6	-8
ABC	ns	4	ns	2	ns	ns

ns: no significativo

TABLA 5. MATRIZ Y RESULTADOS DEL DISEÑO II, % DE EXTRACCIÓN CON HCL

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	Fe	Mn	Mg	Ni	Co	SiO ₂
1	-	-	-	34,9	74,4	75,1	64,8	87,8	50,8
2	+	-	-	94,4	93,9	86,7	77,6	89,2	38,2
3	-	+	-	80,7	90,8	88,4	78,2	90,3	59,5
4	+	+	-	98,4	96,3	89,8	92,5	95	24,9
5	-	-	+	42,3	76,2	79,1	75,1	91,7	44,9
6	+	-	+	97,9	97,2	92,3	91,4	96,2	25,8
7	-	+	+	85,3	99,8	86,6	78,2	90,9	57,9
8	+	+	+	98,0	97,5	88,1	92,1	96,5	16,9

En la lixiviación de las colas con ácido sulfúrico, las tres variables resultaron significativas, excepto para el hierro total. Los coeficientes son positivos, lo que indica que un aumento o una disminución del valor de las variables produce el mismo efecto en la concentración de cada especie en disolución. Se

observa, que la temperatura es la que mayor incidencia tiene sobre las respuestas, aunque no muy marcada. En el caso de la extracción de hierro, manganeso, magnesio, níquel y SiO_2 , los coeficientes de las interacciones son negativos. Esto resulta contradictorio al comportamiento de los efectos principales.

TABLA 6. COEFICIENTES DEL MODELO LINEAL AJUSTADO PARA EL % DE EXTRACCIÓN SEGÚN DISEÑO II

Coeficientes	Fe	Mn	Mg	SiO_2
a_0	79	89	86	40
A	18	7	3	-13
B	11	4	2	ns
C	2	ns	ns	ns
AB	-11	-3	ns	-5
AC	-1	ns	ns	ns
BC	-1	ns	-2	ns
ABC	ns	ns	ns	ns

ns: no significativo

La marcada diferencia entre los por cientos de extracción de los experimentos 1 y 8 para estos elementos, sugiere que el espacio factorial explorado resultó muy amplio. En estos casos, la función

respuesta puede presentar cierta curvatura. En la lixiviación con HCl las tres variables son significativas para el hierro y sólo dos para los restantes elementos.

TABLA 7. COMPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS DE LA LIXIVIACIÓN CON H_2SO_4 (%)

Experimento	Fe_3O_4	SiO_2	MgO	Cr_2O_3	Al_2O_3	NiO	CoO	PPI
1	57,2	18,7	8,2	3,1	4,99	0,24	0,04	7,8
2	26,9	22,1	5,1	2,6	5,7	0,19	0,04	30,5
3	33,1	25,9	6,6	2,3	3,3	0,20	0,04	25
4	21,8	26,2	4,8	3,5	5,9	0,17	0,04	29,5
5	37,7	21,2	6,3	2,8	5,8	0,20	0,05	24
6	25,2	23,4	5,3	3,2	5,4	0,19	0,04	25,4
7	24,8	24,9	4,7	2,3	3,2	0,17	0,04	-
8	13,8	25,2	3,2	2,9	5,6	0,14	0,03	28

PPI: Pérdidas por incineración a 1 000 °C.

En el caso de la sílice, el modelo indica que su extracción depende sólo de la concentración del ácido. Esa dependencia es negativa ($A=-13$), y puede ser debida a que al aumentar la acidez, se favorece la formación de la sílice hidratada,

que precipita y queda retenida en el filtro. Nótese en la tabla 8, que los por cientos de SiO_2 y P.P.I de los residuos, son superiores en los experimentos pares, los que resultaron amorfos a los rayos X.

TABLA 8. COMPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS DE LA LIXIVIACIÓN CON HCL (%)

Experimento	Fe_3O_4	SiO_2	MgO	Cr_2O_3	Al_2O_3	NiO	CoO	PPI
1	63,5	9,9	4,6	-	7,3	0,23	0,04	3,4
2	7,1	16,1	3,2	4,4	-	0,19	0,05	31,7
3	31,6	13,7	3,6	4,1	8,2	0,24	0,05	9,4
4	2,9	27,9	3,5	4,8	12,2	0,09	0,03	33,4
5	-	16,3	5,7	3,5	7,0	0,24	0,04	5,8
6	3,3	23,8	2,3	1,5	-	0,09	0,02	28,1
7	24,1	14,2	4,1	4,7	3,2	0,24	0,05	9,4
8	3,4	29,2	3,8	3,4	5,0	0,09	0,02	31,5

En este diseño los efectos secundarios en la extracción de hierro, manifiestan un comportamiento semejante al del diseño I. Los termogramas de los residuos de la lixiviación ácida, para ambos diseños

presentan los mismos efectos que el material de partida, pero con mayor nitidez, lo que indica que el tratamiento ácido del material activa la magnetita y facilita su descomposición térmica.

Cola		H_2SO_4				HCl		Fe_3O_4	
		Experimento 1		Experimento 7		Experimento 1			
d	I/Io	d	I/Io	d	I/Io	d	I/Io	d	I/Io
2,92	60	2,97	30	2,48	100	2,92	43	2,96	70
2,53	100	2,53	100	2,11	30	2,50	100	2,53	100
2,08	70	2,09	25	1,62	25	2,07	60	2,09	70
1,61	75	1,61	30	1,48	27	1,76	40	1,71	60
1,47	77	1,47	40	1,09	10	1,66	50	1,61	85
1,08	40	1,09	20	1,04	12	1,46	50	1,48	85
1,04	40	1,04	15			1,27	30	1,09	60
		0,98	10			1,08	50	1,04	40
						1,03	20		

En la tabla 9 se muestran las líneas de los difractogramas de las colas y de los residuos de la lixiviación con H_2SO_4 y HCl , así como las principales reportadas para el patrón de rayos X de la Fe_3O_4 . Se seleccionaron los residuos obtenidos en las condiciones de los experimentos 1 y 7 de la tabla 3, y 1 de la tabla 5, respectivamente. En los tres, sólo se aprecian las líneas correspondientes al patrón de difracción de la magnetita.



Conclusión

Se comprobó, que durante la lixiviación de las colas de Nicaro, con disoluciones de ácido sulfúrico 3,5 y 7 mol · L⁻¹, en las condiciones de los experimentos 1 y 8; se lixivia el 42-92 % del hierro total, 56-90 % de Mg (II), 68-89 % de Mn(II) y 8-29 % del SiO₂ respectivamente, así como el 64-88 % Ni (II) y del 89-94 % Co(II) contenidos en el material de partida. En este caso, la extracción de Ni(II) resultó semejante a la de Mg(II).

El aumento de las tres variables incrementa el por ciento de extracción de casi todas las especies evaluadas. Los residuos de la lixiviación presenta como fase principal la magnetita.

En la lixiviación de las colas de Nicaro con disoluciones de ácido clorhídrico 3 y 9 mol · L⁻¹, en las condiciones de los experimentos 1 y 8, se lixivia el 34-98 % del hierro total, 75-88 % de Mg (II), 74-97 % de Mn(II), 64 al 92 % de Ni(II), 87 a 96 % de Co(II) y hasta el 50 % del SiO₂. El aumento de las tres variables incide significativamente en el por ciento de

extracción de hierro total, para el Mn, Mg y SiO₂ el tiempo no resultó significativo.

Los residuos de la lixiviación, en los experimentos impares presentan, como fase principal, la magnetita, mientras que los restantes resultaron amorfos a los rayos X, lo que indica la precipitación de la sílice hidratada.



Bibliografía

1. M. Mackenzie, M. Virning "SX Technology for the Extraction of Ni, Using LIX 84-I. An Update and Circuits Comparisons", International Laterite Nickel Symposium TMS: págs. 457-475, 2004.
2. N. Ponce "Mineralogía y composición sustancial del yacimiento artificial Colas de Nicaro" La Minería en Cuba 5/3, págs. 30-36 1979.
3. C. I. Apostolidis, P.A. Distin "The kinetic of the sulphuric acid leaching of nickel and magnesium from reduction roasted serpentine" Hydrometallurgy 3, págs. 181-196, 1978.
4. D. H. Rubisov, J. M. Krowinkel, V. G. Papangelakis "Sulphuric Acid Pressure Leaching of Laterites Universal Kinetics of Nickel Dissolution for Limonites and Limonitic/saprolitic Blends" Hydrometallurgy 58, págs. 1-11, 2000.
5. E. Stamboliadis, G. Alevizos, J. Zafiratos "Leaching Residue of Nickeliferous Laterites as a Source of Iron Concentrate" Minerals Engineering 17, págs. 245-252, 2004.
6. R. Hirasawa, H. Horita "Disolution of Nickel and Magnesium from Garnierite ore in Acid Solution" Int. J. Mineral Processing 19, págs. 273-284, 1987.
7. S. B. Kanungo, P. K. Jena "Reduction Leaching of Manganese nodules of Indian Ocean origin in dilute hydrochloric acid" Hydrometallurgy 21/ 1, págs. 41-58, 1988.
8. G. Fagherazzi "Materiali di base per la produzione di ferriti esagonali" Ceramurgia VI/1, págs. 26-32, 1976.
9. H.N. Sinha "Hydrochloric Acid Leaching of Ilmenite" Symposium on Extractive Metallurgy, págs. 163-168, 1984.
10. Š. Langová, J. Riplová, S. Vallová "Atmospheric Leaching of Steel-Making Wastes and the Precipitation of Goethite from the Ferric Sulphate Solution" International J. Engineering (en imprenta).