



**MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO  
“DR. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”  
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA**

**TRABAJO DE DIPLOMA  
EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO**

# **LIXIVIACIÓN ÁCIDA DE ESCOMBROS LATERÍTICOS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA**

**YUNIO RODRÍGUEZ ABREU**

**MOA, 2012**



**MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO  
“DR. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”  
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA**

**TRABAJO DE DIPLOMA  
EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO**

# **LIXIVIACIÓN ÁCIDA DE ESCOMBROS LATERÍTICOS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA**

**TUTOR: MSc. PEDRO MIGUEL PELEGRÍN RODRÍGUEZ**

**AUTOR: YUNIO RODRÍGUEZ ABREU**

**MOA, 2012**



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco de forma sincera la colaboración de todos aquellos que han contribuido a la realización de este trabajo, en especial:

A la Revolución Cubana por brindarme la oportunidad de obtener el título de ingeniero.

A mi familia por brindarme todo el apoyo en la realización de este trabajo.

A mi tutor **Msc. Pedro Miguel Pelegrín Rodríguez** y a todos los profesores que de alguna forma u otra me ayudaron en la realización de esta investigación.

A mis compañeros de aula y trabajo que me brindaron su apoyo.

A todo el personal de los cuatro turnos del laboratorio de la empresa Ernesto Che Guevara.

A todos muchas gracias.



## DEDICATORIA

A la memoria de mi padre, Laudelino Rodríguez Leyva y a mi madre, María Laudelina Abreu Peña por la educación, valores y ejemplo, que me han permitido alcanzar esta meta.

A mi esposa, Aliannis Matos Peña que tanto empeño ha puesto en que mis resultados.

A mis tres hijos que son mi mayor fuente de inspiración.

A mi familia en general.

A todos mis amigos y compañeros.



## RESUMEN

Esta investigación se realizó con el objetivo de evaluar de forma preliminar la influencia de diferentes factores en la extracción del Ni, Co y Fe al lixiviar los escombros lateríticos con ácido sulfúrico a presión atmosférica, utilizando melaza azucarera como agente reductor.

Las corridas experimentales se efectuaron a escala de laboratorio, según un diseño factorial completo del tipo  $2^n$ . Se estudiaron cinco factores: las relaciones en peso Acido/Mineral, Melaza/Mineral y Permanganato de potasio/Mineral, la relación Líquido/Sólido y el Tiempo de residencia del mineral.

Se obtuvo un modelo estadístico – matemático que define la dependencia entre el Grado de Extracción de cada elemento objeto de estudio con respecto a cada factor estudiado y sus interacciones. Se comprobó que las extracciones de estos metales serán más elevadas mientras mayor sea la cantidad de ácido y de melaza, siendo negativa la presencia del oxidante permanganato de potasio. Las mejores extracciones del níquel y el cobalto oscilaron entre 86 y 90 %, las cuales se obtienen al cabo de 20 días de preparación del mineral para la lixiviación con una relación Acido/Mineral de 0,25 y Melaza/Mineral de 0,1. En estas condiciones se extrae aproximadamente el 90 % del hierro contenido en los escombros. Estos resultados abren la posibilidad de desarrollar una nueva forma para recuperar el níquel y el cobalto contenidos en los escombros lateríticos.

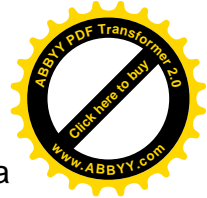


## ABSTRACT

This research paper was carried out aimed at evaluating preliminarily the influence of different factors on the extraction of Ni, Co and Fe for leaching lateritic overburden with sulfuric acid at atmospheric pressure, using sugar molasses as a reducing agent.

The experiment runs were carried out at laboratory scale, as per a complete factorial design of type  $2^n$ . Five factors were studied: Acid /ore, molasses /ore and Potassium permanganate /ore, liquid /solid weight ratios were examined as well as ore preparation time for leaching were taken into consideration.

The statistical mathematical model was obtained defining dependency between the extraction index of each element under study regarding each factor studied and its interactions. It was tested that the greatest quantity of acid and molasses increased these metal extractions, with the negative influence of the oxidizing agent potassium permanganate. The best results obtained were as follows: Extraction of Ni and extraction of Co = 86 – 90 %. These results are obtained under an acid /ore ratio of 0, 25; molasses /ore of 0,1 and with 20 days of ore preparation for leaching. Under these conditions about 90 % of the iron content in the overburdens is extracted. These results contributes to the possibility of developing a new way to recover the useful metals (Ni y Co) contained in the lateritic overburdens.



<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y MATERIALES.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Toma, preparación y caracterización de la muestra.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Diseño de experimentos.....</b>	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Composición química de la muestra de escombros.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2 Resultados de las corridas experimentales.....</b>	<b>24</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>32</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>33</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>34</b>



## INTRODUCCIÓN

Una enorme riqueza de minerales se encuentra distribuida en los grandes depósitos de lateritas localizados en varias regiones de Cuba, fundamentalmente en el nordeste de la provincia de Holguín.

Estos son yacimientos superficiales, muy húmedos y heterogéneos, en los cuales durante su formación el níquel y el cobalto emigraron hacia zonas relativamente profundas, mientras que el hierro, por tener gran afinidad con el oxígeno, se concentró en las capas superiores.

Para procesar las lateritas se utilizan tecnologías hidrometalúrgicas que sólo son rentables cuando el contenido de níquel oscila entre 0,9 y 1,5 %, característico de la capa limonítica y de la llamada serpentina blanda o descompuesta. Mediante la tecnología de lixiviación ácida a presión se procesa sólo la capa limonítica debido a su bajo contenido de magnesio, mientras la tecnología Caron asimila tanto la capa limonítica como la serpentinitica, con una relación aproximada de 3:1. Por lo tanto, para extraer el mineral con las exigencias requeridas se elimina la capa "pobre" superior del yacimiento, denominada capa de escombros. La misma contiene entre 45 y 48 % de hierro y de 0,4 a 0,9 % de níquel.

La explotación minera de las lateritas ha conducido a una gran acumulación de escombros. Estos materiales, además de constituir un foco importante de contaminación ambiental, pueden convertirse en una importante fuente de níquel y cobalto. Por tal motivo se han realizado varias investigaciones orientadas a definir un procedimiento económico para convertir estos recursos en menas explotables. Los estudios realizados sólo han tenido un carácter preliminar.

Debido a la naturaleza química y mineralógica de los escombros, todos los estudios han estado orientados al uso de diferentes variantes de lixiviación con ácido sulfúrico, tanto en forma directa como con previa tostación sulfatante.

La tostación preliminar no parece tener perspectivas de desarrollo e implementación porque requiere de un alto consumo de petróleo para el secado y la tostación. La lixiviación ácida a presión, que es un proceso que presenta buena cinética, logra alta eficiencia en la extracción del níquel y el cobalto, y es muy selectivo con respecto al hierro mayoritario, tampoco hoy es viable con los actuales precios del níquel y el cobalto.





La biolixiviación, que se utiliza con efectividad para procesar minerales sulfurosos pobres, no ha encontrado aún aplicación para tratar los escombros lateríticos debido a las dificultades para desarrollar, al nivel deseado, el cultivo de las bacterias u hongos para este proceso.

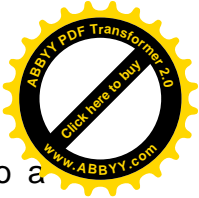
Ante este panorama, la lixiviación a presión atmosférica, tanto la agitada como la estática, parece ser la ruta más conveniente para el procesamiento de estos materiales, a pesar de su lenta cinética y la ausencia de selectividad con respecto al hierro.

Para aumentar la efectividad de la lixiviación a presión atmosférica con ácido sulfúrico se requiere la presencia de algún reactivo reductor, ya que tanto el níquel como el cobalto se encuentran ocluidos dentro de las estructuras de las fases mineralógicas fuertemente oxidadas de hierro (goethita), manganeso (asbolanas) y en las cromoespinelas.

Se ha investigado el uso del dióxido de azufre, sulfato ferroso y ácido piroleñoso. El dióxido de azufre, por ser un gas muy activo y tóxico, sólo puede ser utilizado si la lixiviación se realiza en reactores agitados y herméticos. Con la presencia de ácido piroleñoso se puede lograr una extracción de cobalto de hasta 80 %, Sin embargo, este es un reactivo que se obtiene desde residuos agrícolas y forestales, por lo que es elevado su costo de producción. La influencia del sulfato ferroso se encuentra en estos momentos en estudio por otros investigadores.

Por lo tanto, la enorme acumulación de escombros lateríticos con contenidos importantes de metales útiles (Ni y Co) continúa siendo hoy, y lo será más en el futuro, **una problemática situación** que debe ser solucionada. De aquí que **el problema** a resolver consistió en definir un procedimiento sencillo a través del cual estos materiales puedan ser procesados sin necesidad de utilizar los reactivos y las condiciones no favorables mencionadas anteriormente. Para ello se parte de **la hipótesis** de que si los escombros lateríticos se mezclan previamente en un medio “semiacuoso”, con el ácido sulfúrico y melaza azucarera, entonces al cabo de un tiempo determinado (tiempo de lixiviación) ocurrirán transformaciones físico – químicas que harán solubles y fácilmente lixiviables al níquel y al cobalto.

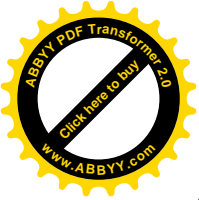
Por lo tanto, **el objetivo general** del trabajo consistió en realizar una investigación preliminar para evaluar la influencia de diferentes factores en la extracción del



níquel, cobalto y hierro al lixiviar los escombros lateríticos con ácido sulfúrico a presión atmosférica en presencia de la melaza azucarera.

Para cumplir este objetivo general se utilizó como método de investigación el diseño factorial de experimentos y se definieron los siguientes **objetivos específicos**:

- Seleccionar, preparar y caracterizar una muestra de escombros.
- Ejecutar y evaluar el diseño experimental.



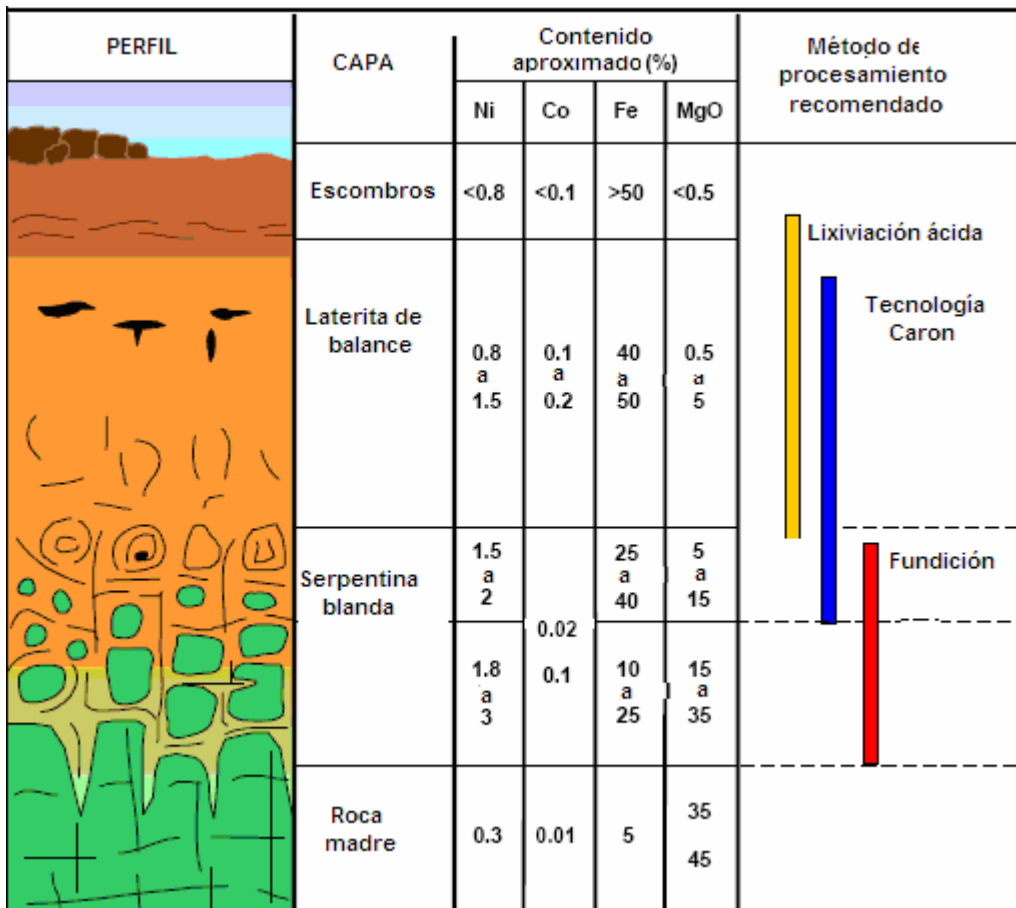
## CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Las menas lateríticas constituyeron la primera materia prima utilizada para producir níquel a escala comercial. Los ricos depósitos de lateritas de Nueva Caledonia se comenzaron a explotar desde finales del siglo XIX para producir el llamado metal blanco ("Alliage blanc"). Sin embargo, el descubrimiento durante los primeros años del siglo XX, de los grandes yacimientos de sulfuros cuproniquelíferos de Sudbury (Canadá), con sus características polimetálicas y fácil beneficiabilidad, cambió a su favor el predominio de ellos como materia prima para producir este metal.

Actualmente, aunque alrededor del 70% de los recursos mundiales de níquel son de origen oxidado (incluyendo las lateritas), sólo aproximadamente el 40% de este metal se obtiene a partir de estos yacimientos. No obstante, su explotación se ha incrementado notablemente, en la medida que las menas sulfurosas se agotan rápidamente. Por ejemplo, desde 1950 hasta el año 2003 la producción de níquel por esta vía creció alrededor de ocho veces /1/.

Los yacimientos lateríticos son muy húmedos, heterogéneos y abundantes en regiones tropicales. Se formaron como resultado de la meteorización que sufrió la roca de serpentina original (roca madre), la cual contiene aproximadamente 0,2% de níquel. La acción de los agentes atmosféricos provocó la lixiviación natural de este material. El níquel y el cobalto primero pasaron a la solución y luego se precipitaron y concentraron en lugares un poco más profundos. Este mismo fenómeno ocurrió con otros elementos, pero en el caso de hierro, al disolverse inmediatamente se oxidó y se precipitó, por eso no avanzó hacia las zonas más profundas y se mantiene concentrado en las capas superiores de los yacimientos /6/.

Un perfil típico de un yacimiento laterítico se muestra en la Figura. 1.



**Figura. 1. Perfil típico de un yacimiento laterítico.**

Desde las lateritas la extracción y recuperación hidrometalúrgica del níquel y el cobalto está basada en dos procesos: la lixiviación ácida a presión y la tostación reductora seguida de la lixiviación carbonato – amoniacal (proceso Caron). Para garantizar una materia prima con la calidad requerida para estos procesos industriales se practica una minería selectiva, es decir, sólo se explotan las capas superiores del yacimiento cuyo contenido de níquel oscilan entre 0,9 y 1,5 %. No se toma en consideración el contenido del cobalto, el cual puede alcanzar hasta 0,2 %. Aunque estas menas se procesan por medio de los esquemas hidrometalúrgicos mencionados anteriormente, Sin embargo, a partir de los años ochenta /10/ se empezaron a buscar otras alternativas tecnológicas que contemplan la tostación sulfatante y el uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, como fuente de azufre /10/. Más tarde, a inicios de la década del 2000, fueron explorados otros procesos de tostación sulfatante - lixiviación agitada, pero esta vez empleando el SO<sub>2</sub> y aire /11/. Estos procesos tienen con desventaja fundamental que se requiere mucho combustible para efectuar el secado y la tostación de un material que es muy húmedo. Para esa



misma fecha Rubison et al. (2000) /17,18/, también lixiviaron lateritas a altas presiones, logrando mejoras y nuevos conocimientos sobre estos procesos.

La explotación intensiva de las menas lateríticas ha traído consigo la acumulación de enormes cantidades de escombros, los cuales constituyen la capa superior del yacimiento. La composición promedio de las escombreras cubanas es la siguiente, %: Ni - 0,75; Co - 0,074; Cu - 0,02; Fe - 47,4; Cr - 3,35; SiO<sub>2</sub> - 3,66; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 8,6; MnO<sub>2</sub> - 0,51 y MgO - 0,82 Palacios (2001) /14/ planteó que los minerales oxidados de manganeso (asbolanas), contenidos en estos materiales, contienen la mayor parte del cobalto (80 - 90 %) y entre el 10 y el 20 % de todo el níquel y, por el contrario, los minerales de hierro del tipo goethita contienen la mayor parte del níquel (58 - 90 %) y cierta cantidad de cobalto (5 - 6 %). Las fases mineralógicas predominantes son la goethita (60 %), la gibbsita (15 %), que es un mineral de aluminio, y las asbolanas (2,5 - 3 %).

El procesamiento de los escombros lateríticos en estos momentos no resulta factible por medio de los esquemas clásicos mencionados anteriormente debido a la baja ley de níquel (menos de 0,9%). Sin embargo, en la medida en que disminuyan las reservas de menas lateríticas actuales, estos materiales adquirirán cada vez mayor interés como fuente de metales, principalmente de níquel y cobalto.

Varios investigadores han dirigido sus estudios a encontrar rutas tecnológicas para convertir estos recursos en menas explotables. Entre los primeros estudios realizados se encuentran los de Krause et al. (1997) /8/, Agatzini y Dimaki (1991) /2/ y Agatzini et al. (1997) /3/. Las características de este material es tal que sólo la lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> parece ser la alternativa más perspectiva.

Agatzini et al. (1997) /3/ evaluó la posibilidad de tratar estos minerales en columnas (pilas), logrando recuperar el 85 % del níquel al cabo de cuarenta días de lixiviación, mientras que la del aluminio fue de aproximadamente 70 %.

Palacios et al. (1997, 2001) /14,15/, lixivió una muestra de escombros con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en presencia de un reductor (FeSO<sub>4</sub>). La lixiviación se realizó a 180 °C, logrando recuperar más de 95 % del cobalto y cerca del 50 % del níquel. Aunque este proceso tiene buena cinética y es elevada la recuperación del cobalto, Sin embargo, la lixiviación en autoclaves, a escala comercial, es una tecnología cara desde el punto de vista del costo capital y de mantenimiento.



Para esta misma fecha, Das et al. (1997) /8/ logró lixiviar materiales con características propias de los escombros lateríticos. Utilizó la lixiviación con ácido sulfúrico a presión atmosférica. Se pudo comprobar que en presencia del gas reductor  $\text{SO}_2$  y de iones de  $\text{Cu (II)}$ , en calidad de catalizador, el proceso ocurre de manera más rápida y efectiva.

Más tarde, Bruguera (2003) /4/ lixivió escombros con distintos ácidos orgánicos, que son similares a los que producen las bacterias en diferentes condiciones: ácido acético, oxálico, tartárico, cítrico, tánico y salicílico. Comprobó que entre ellos, el ácido tartárico es el reactivo más efectivo. Con el mismo se logran extracciones de alrededor de 90 %, a determinadas condiciones del proceso. A pesar de estos positivos resultados, para el caso de los escombros lateríticos la introducción de la biolixiviación se ha visto limitada por una serie de factores. Según Capote et al. (2004) /7/ entre estos factores se encuentran los siguientes: reacciones muy lentas, obtención de soluciones muy diluidas, generación de grandes volúmenes de soluciones ácidas de desecho y desinterés de las industrias en la recuperación del níquel y cobalto a partir de estos materiales.

En una fecha más reciente, Di Yorio et al. (2006) /9/ estudió la lixiviación ácida de las lateritas de relativa baja ley ( $\text{Ni} - 1,09 \%$ ;  $\text{Co} - 0,1 \%$  y  $\text{Fe} - 31 \%$ ), aplicando el método de lixiviación en columnas (pilas), previa mezcla del material con ácido sulfúrico, aglomeración y tostación. Logró establecer las condiciones de selectividad para las cuales el níquel y el cobalto se hacen muy solubles con respecto al hierro en las primeras 24 horas de lixiviación. A pesar de estas ventajas, el proceso presenta como desventaja principal la necesidad de tostar el material, lo cual implicaría a escala industrial un importante gasto de combustible.

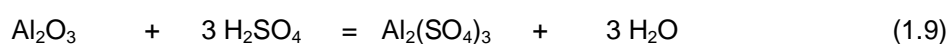
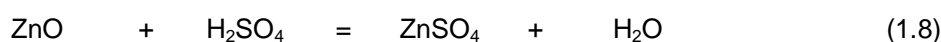
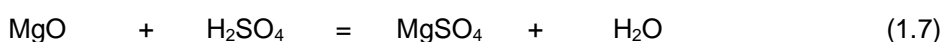
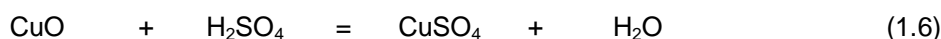
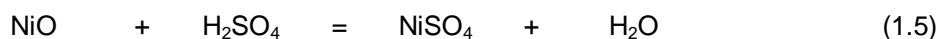
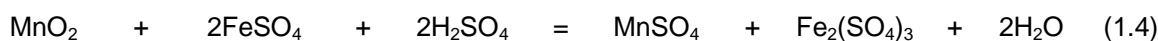
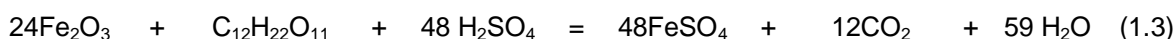
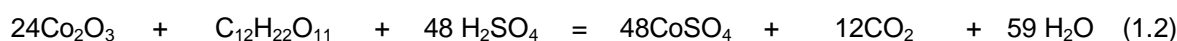
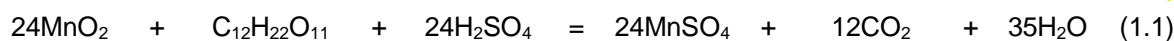
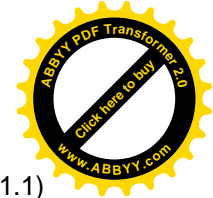
Una variante interesante fue investigada por Beltrán y Perera (2010) /5/, quienes estudiaron la lixiviación a presión atmosférica de los escombros lateríticos con mezclas de ácido sulfúrico y ácido piroleñoso. Para relaciones 1/1 en volumen de ácido sulfúrico y ácido piroleñoso la extracción del cobalto osciló entre 55 y 80 %, mientras que la del manganeso fue de 45 a 65 %. En todos los casos la extracción del hierro no fue superior a 20%. Aunque el ácido piroleñoso se puede obtener desde diversos residuos agrícolas y forestales, tales como el bagazo de caña, Sin embargo, resulta elevado su costo de producción.



Los trabajos efectuados por Palacios et al. (2001) /14/, Das et al. (1997) /8, demostraron que la presencia de algún reactivo reductor ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , etc.) acelera los procesos de lixiviación de estos tipos de materiales, trayendo consigo un aumento de la recuperación de los metales de interés (Ni y Co). La influencia positiva de la presencia de un reactivo reductor también fue confirmada por Pelegrín (2010) /16/ al lixiviar con ácido sulfúrico una muestra de nódulos marinos polimetálicos. Este es también un mineral oxidado donde predominan las fases mineralógicas de  $\text{MnO}_2$  (muy parecidas a las asbolanas de las lateritas) y de goethita ( $\text{FeOOH}$ ). En calidad de material portador de reactivos reductores en medio ácido utilizó la melaza resultante de la producción de azúcar. También se pueden utilizar dos derivados más de la producción azucarera: el azúcar y mosto. No es recomendable el uso del azúcar para la lixiviación por ser un alimento básico. Por el contrario, el mosto parece ser muy перспекivo para esta finalidad ya que es un producto de desecho derivado de la destilación alcohólica de la melaza y es muy contaminante en la zona agroindustrial donde se produce.

La acción positiva de la presencia de reactivos reductores se basa en que ellos al reaccionar con las fases de los óxidos superiores de Mn (IV) y Fe (III), los reducen e y provocan la ruptura de sus estructuras cristalinas. Al romperse esas estructuras, entonces el reactivo lixivante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) reacciona con los óxidos de los otros elementos (Ni, Co, etc), contenidos en el interior de esas estructuras.

Según Pelegrín (2010) /16/, las reacciones que tienen lugar en el proceso de lixiviación en presencia de estos carbohidratos (melaza, azúcar, mosto), son las siguientes:

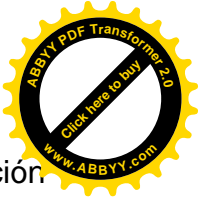


Según Carlson y Simons /6/, la etapa crítica del cualquier método de procesamiento de materiales lateríticos, es la lixiviación selectiva del níquel y el cobalto con respecto al hierro predominante. Tal selectividad no existe en los procesos que se realizan a temperaturas inferiores a 200 °C. Por lo tanto, la búsqueda de alguna alternativa que posibilite la oxidación del hierro ferroso hasta férrico, y la posterior hidrólisis de éste, será de gran importancia práctica. En este caso, tal alternativa no puede ser otra que el uso de algún reactivo químico fuertemente oxidante, preferentemente que no introduzca un anión extraño en el sistema.

### Conclusiones parciales:

1. Los escombros lateríticos constituyen una potencial fuente de metales, principalmente de níquel y cobalto.
2. El procesamiento en la actualidad de estos escombros por las tecnologías de lixiviación acida a presión y la Caron no resulta viable, por eso se desechan.
3. Se han realizado varios estudios para tratar de recuperar el níquel y el cobalto desde los escombros lateríticos por un método económico. Todas estas tecnologías contemplan distintas variantes de lixiviación ácida.
4. La lixiviación ácida se puede realizar a presión atmosférica o a altas presiones. Esta última es un proceso capitalmente caro, aunque muy efectivo





y rápido, a diferencia de la lixiviación a presión atmosférica. Con la lixiviación a presión atmosférica no se logra selectividad con respecto al mayoritario hierro.

5. Para acelerar los procesos de lixiviación e incrementar la extracción del níquel y el cobalto es recomendable realizar el proceso en presencia de algún reactivo reductor.
6. En el estudio bibliográfico realizado no se encuentra ningún trabajo que se haya realizado con el uso de carbohidratos (melaza, azúcar, mosto) en la lixiviación de los escombros lateríticos.
7. Debido al alto contenido de hierro presente en los escombros lateríticos y la falta de selectividad del níquel y el cobalto es una necesidad el uso de algún reactivo químico fuertemente oxidante que posibilite la oxidación del hierro ferroso hasta férrico y la posterior hidrólisis de éste.

## CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y MATERIALES

### 2.1 Toma, preparación y caracterización de la muestra.

La muestra fue tomada desde una escombrera fresca del yacimiento de la empresa Ernesto Che Guevara. Una pared de la misma, de dos metros de altura fue seccionada en cinco partes, cada una con 40 cm de longitud. Desde el centro de cada sección se tomó una muestra de tres kilogramos (ver Figura. 2).



**Figura. 2. Toma de la muestra en la escombrera.**

La muestra fue secada en una estufa a 105 °C durante ocho horas con el fin de eliminar el agua superficial y disponer de un material de peso constante y sin humedad. Luego fue tamizada en un tamiz de abertura 0,83 mm. Tanto el retenido como el cernido fueron pesados y luego homogenizados por separado.

Para la homogenización, el material tamizado fue colocado en capas (pastel) en una bandeja y utilizando el método de la diagonal fue introducido al homogeneizador (ver Figura. 3).



**Figura. 3. Homogeneizador.**

Una vez homogenizado el material, una pequeña muestra de cada fracción fue molida hasta hacer pasar todas las partículas por el tamiz de 0,15 mm. La muestra tamizada fue dividida en tres porciones para analizar en cada una de ellas el contenido de Ni, Co, Fe. Esta determinación se efectuó por el método de espectrofotometría de absorción atómica.

Para las investigaciones de lixiviación sólo se utilizó la muestra homogenizada de granulometría inferior a 0,83 mm, la cual se conservó herméticamente cerrada para evitar su contaminación y cierta adsorción de humedad.



## 2.2 Diseño de experimentos

### Concepción de las corridas experimentales

El proceso se concibió en dos etapas:

Proceso de lixiviación.

Proceso de disolución.

La lixiviación es la acción de los reactivos sobre el mineral durante una determinada cantidad de días, es decir, es la preparación del mineral para la lixiviación a presión atmosférica posterior.

Al terminar el período de lixiviación se procedió a la disolución con agua.

Como se evaluó la influencia de cinco parámetros (variables), el diseño factorial completo fue del tipo  $2^5$ . Se realizó una réplica en cada punto experimental, incluyendo en el punto medio de los niveles. En la Tabla 1 se muestran las variables estudiadas y sus respectivos niveles.

En la Tabla 1. Se muestran las variables estudiadas y sus niveles.

**Tabla 1. Variables y sus niveles.**

Variable	Nivel inferior	Nivel superior
Relación en peso Acido/Mineral	0,15	0,25
Relación en peso Melaza/Mineral	0,0	0,10
Relación en peso Permanganato de Potasio/Mineral	0,0	0,10
Relación en peso Líquido/Sólido	1,0	2,0
Tiempo, días	5,0	20,0

La planificación y evaluación de los resultados experimentales se realizó por medio del software Statgraphics Centurion XV. La cantidad de experimentos efectuados fue de 66, además del cálculo de las concentraciones. Ver Tabla del Anexo 1.

A continuación se explica el por qué de la elección estas variables y sus niveles.



### **Acido sulfúrico**

Como se expresó en la Introducción, este ha sido el reactivo más utilizado por los investigadores para tratar este tipo de material, debido a su fuerte acción química sobre todo con compuestos oxidados que no han sido sometidos a una preparación química previa. Además es un reactivo relativamente barato y ampliamente utilizado en la hidrometalurgia. El nivel superior (relación en peso Acido/Mineral = 0,25) se escogió sobre la base de la experiencia de la Planta Pedro Sotto Alba, que lo define como el nivel para el cual resulta económica la explotación de las lateritas, según el precio actual del reactivo y del níquel y el cobalto.

### **Melaza azucarera**

Es un desecho de la producción de azúcar de caña. Contiene aproximadamente 62,5 % de azúcares (sacarosa, glucosa y fructuosa). Estos compuestos en medio ácido poseen propiedades reductoras, lo cual ya ha sido probada con efectividad en investigaciones de lixiviación ácida de los nódulos marinos polimetálicos. Como la melaza se utiliza para la alimentación animal y para producir alcohol, entonces en su lugar se puede utilizar un material similar, si se concentra, que es el mosto derivado de la destilación alcohólica de la misma. El mosto es un desecho muy dañino al medio ambiente agroindustrial.

En la Tabla 2 se muestran las características de la melaza utilizada en estas investigaciones y en la Figura. 4 se ilustra la muestra empleada.

**Tabla 2. Característica de la melaza.**

Propiedad	Contenido
Viscosidad, °Brix:	84,85
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	1,39
Contenido de sacarosa, glucosa y fructosa, %	62,5
pH	5,76



**Figura. 4. Muestra de melaza azucarera.**

### **Permanganato de potasio ( $KMnO_4$ )**

Se concibió valorar el efecto de la presencia de este reactivo debido a sus fuertes propiedades oxidantes, con el objetivo de oxidar el hierro que pasa el estado de sulfato de Fe (II) al lixiviarse los escombros, lo cual posibilitaría su precipitación como hidróxido.

Este reactivo fue utilizado por Matkovic et al (2004) /13/ para purificar de hierro la solución que se obtuvo al lixiviar a presión con ácido sulfúrico una muestra de mineral oxidado de níquel de Serbia.

### **Relación Líquido / Sólido**

Para lograr un mejor contacto entre el ácido, la melaza y el permanganato con el mineral en la etapa de lixiviación se hace necesario que estos reactivos se encuentren diluidos en agua, para que la solución “moje” las partículas sólidas y sean más efectivas las transformaciones químicas que se requieren en esta etapa. El nivel superior se escogió sobre la base de no obtener una pulpa fluida, si no semifluida.

### **Tiempo**

Los trabajos a presión atmosférica indican que bajo estas condiciones la cinética de este proceso es muy lenta, por tal motivo se adoptaron 20 días para evaluar cómo se logran las transformaciones deseadas.



Cada experimento se realizó con 10 g de mineral seco.

Para estas corridas experimentales todas las muestras se comenzaron el mismo día. Los experimentos se efectuaron en pomos plásticos abiertos, los cuales se mantuvieron protegidos contra la contaminación durante el tiempo previsto.

La forma de mezclar los componentes fue la siguiente:

En el recipiente correspondiente se vertió la cantidad medida de melaza, ácido, permanganato, agua y, por último la muestra de mineral. Todos estos ingredientes fueron mezclados convenientemente. A partir de ese momento se comenzó a contabilizar el tiempo de la corrida experimental.

Una vez terminado el tiempo de lixiviación previsto en cada experimento, el mineral fue disuelto mediante agitación mecánica con 100 mL de agua durante 15 minutos a 75 °C. Para mantener esta temperatura, la disolución se realizó en una plancha eléctrica con regulación de temperatura.

La pulpa formada fue filtrada con papel de filtración lenta y lavada con exceso de agua destilada caliente (75 °C).

El residuo junto con el papel de filtro fue secado en la estufa a 105 °C durante cuatro horas. Luego de secado y enfriado en una desecadora, el residuo fue pesado y analizado. El análisis de los elementos de interés se efectuó por el método de la espectrofotometría de absorción atómica.

La eficiencia de lixiviación se determinó por el contenido de los elementos objeto de estudio y la masa inicial y final de los sólidos (muestra inicial de escombros y residuo de la disolución).



## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para una mejor comprensión de los resultados obtenidos y reflejados en el anexo 1 en cuanto a la eficiencia de extracción y concentraciones de níquel, cobalto y hierro en solución, se muestra en la Tabla 3 el rango en que se comportaron estos elementos.

**Tabla 3 Eficiencia de extracción y concentración del níquel, cobalto y hierro.**

Rango	ENi, %	ECo, %	EFe, %	CNi, g/L	CCo, g/L	CFe, g/L
Máximo	89,031	88,500	90,240	0,430	0,020	39,890
Mínimo	0,000	15,574	54,312	0,000	0,000	24,280

### 3.1 La composición química de la muestra de escombros.

La composición química se muestra en la Tabla 4

**Tabla 4. Composición química de la muestra de escombros lateríticos.**

Fracción	Muestras	Contenido, %		
		Ni	Co	Fe
100% de la fracción inferior a 0,83 mm	1	0,48	0,027	44,4
	2	0,49	0,026	44,6
	3	0,48	0,028	44,5
	Promedio	0,48	0,027	44,5
100 % de la fracción superior a 0,83 mm	1	0,53	0,025	45,8
	2	0,52	0,026	45,6
	3	0,53	0,026	45,7
	Promedio	0,53	0,026	45,7





Estos resultados indican que no existen diferencias notables en cuanto al contenido de los elementos objeto de estudio, tanto en la fracción más gruesa de los escombros como en la más fina (- 0,83 mm). Esta composición química se corresponde con la composición reportada en la literatura para este tipo de material. Como se observa, el mayor contenido corresponde al hierro.

### 3.2 Resultados de las corridas experimentales.

**Los resultados de la extracción de cada elemento objeto de estudio se muestra a continuación.**

El análisis incluye:

Análisis del estadístico R – cuadrado.

Análisis de Pareto.

Gráficas de los efectos principales.

Pronóstico de la superficie de respuesta estimada (grado de extracción estimada) al variar los dos parámetros más influyentes.

Ecuación de regresión (modelo matemático – estadístico).

El estadístico R-cuadrado indica el nivel de variabilidad de la respuesta (EMe) en el modelo ajustado.

El Análisis de Pareto resalta los valores de datos que se presentan con mayor frecuencia y muestra en una gráfica de barras el nivel de significación de cada parámetro principal y de sus interacciones.

La gráfica de los efectos principales indica cómo se comportaría la extracción de cada metal (variable de respuesta) en dependencia de la variación de ese efecto o parámetro principal.

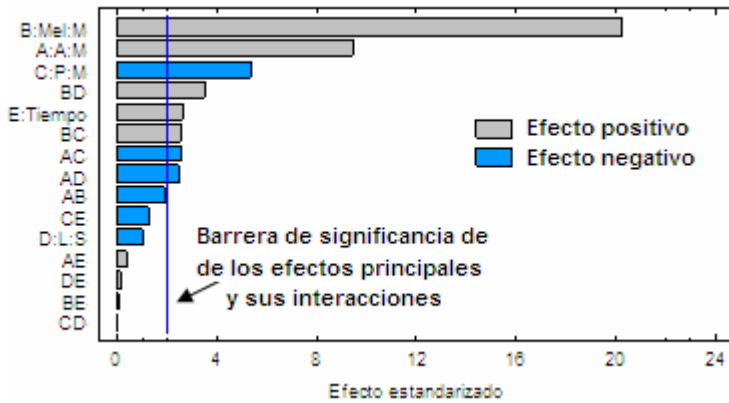
El gráfico de la superficie de respuesta estimada (grado de extracción estimada) permite pronosticar cómo se comportaría esta respuesta al variar los dos parámetros más influyentes.

La ecuación de regresión (modelo) indica la dependencia matemática entre la variable de respuesta y todos los parámetros o variables independientes, tanto los principales como sus interacciones.

## Extracción del níquel

El estadístico R – cuadrado para este elemento fue de 91,2 %, lo que indica un alto nivel de ajuste de los resultados con el modelo que lo predice.

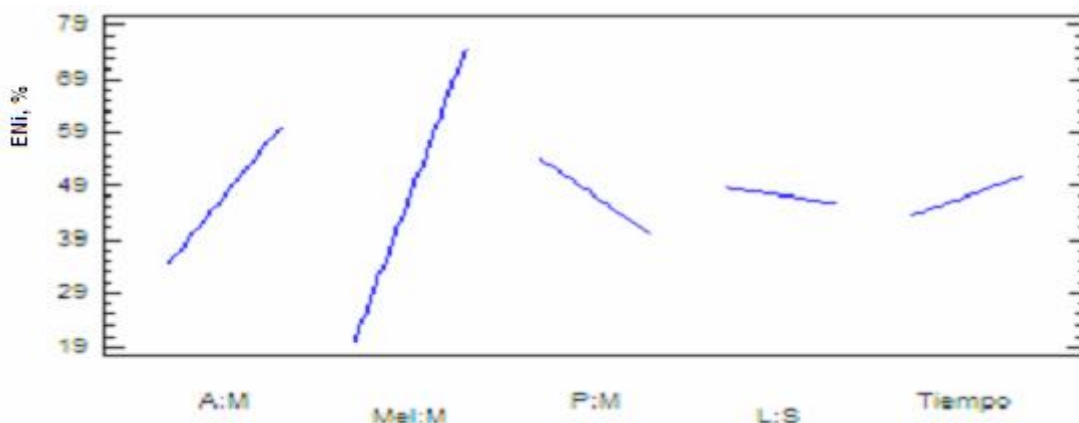
El análisis de Pareto se muestra en la Figura. 5.



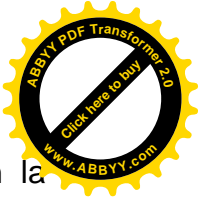
**Figura. 5. Diagramas de Pareto estandarizada para la extracción del Ni (ENi).**

Como puede observarse, de manera significativa y positiva influyen, en primer lugar, la relación melaza/mineral, en segundo lugar, la relación ácido/mineral y, en tercer lugar, el tiempo de residencia. La presencia de permanganato de potasio perjudica significativamente la extracción de este metal, mientras que la combinación entre las variables no presenta significación notable, excepto la combinación entre las relaciones Melaza/Mineral y Líquido/Sólido.

La gráfica de los efectos principales se muestra en la Figura. 6.

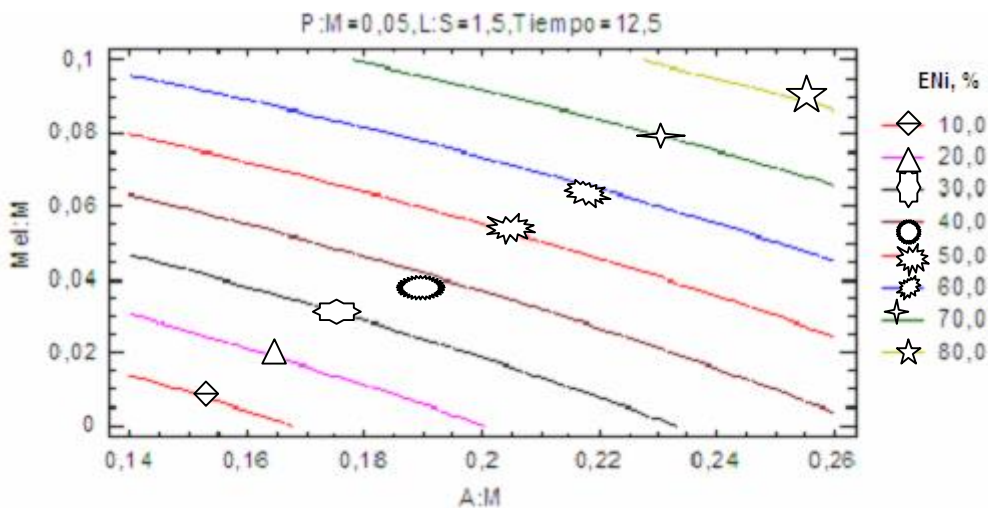


**Figura. 6. Gráficas de los efectos (variables) principales (ENi).**



Como se observa, la relación Melaza/Mineral presenta el mayor efecto en la extracción del níquel, seguido de la relación Acido/Mineral. Toda la información contenida en estas gráficas es congruente con la aportada por los diagramas de Pareto.

El pronóstico de la extracción del níquel considerando los dos parámetros más influyentes en este proceso se muestra en la Figura 7.



**Figura. 7. Pronóstico de la superficie de respuesta estimada (grado de extracción estimada) al variar los dos parámetros más influyentes.**

De estas gráficas se concluye que es previsible extraer más del 80 % del níquel si la relación Acido/Mineral oscila 0,23 y 0,26; y la relación Melaza/Mineral entre 0,08 y 0,1. En estos intervalos, para lograr el mismo resultado, si se aumenta la relación Acido/Mineral puede disminuirse la relación Melaza/Mineral y viceversa. El aumento de los dos parámetros conllevaría al aumento de la extracción del metal.

El modelo (ecuación de regresión) para la extracción del níquel (ENi) es el siguiente:

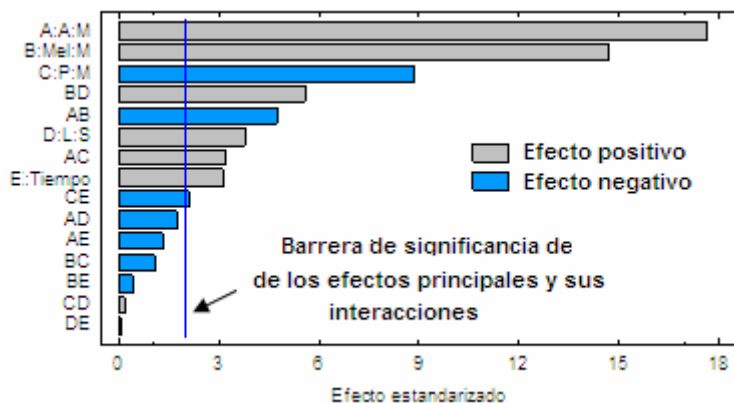
$$ENi = 47,4 + 54,6 \text{ Mel/M} + 25,3 \text{ A/M} - 14,4 \text{ P/M} + 7,2 t - 2,9 \text{ L/S} + 9,4 \text{ Mel/M} \cdot \text{L/S} \quad (3.1)$$



### Extracción del cobalto

El estadístico R – cuadrado para este elemento fue de 95,5 %, lo que indica un alto ajuste de los resultados con el modelo que lo predice. El ajuste fue superior al del níquel.

El análisis de Pareto se muestra en la Figura. 8.

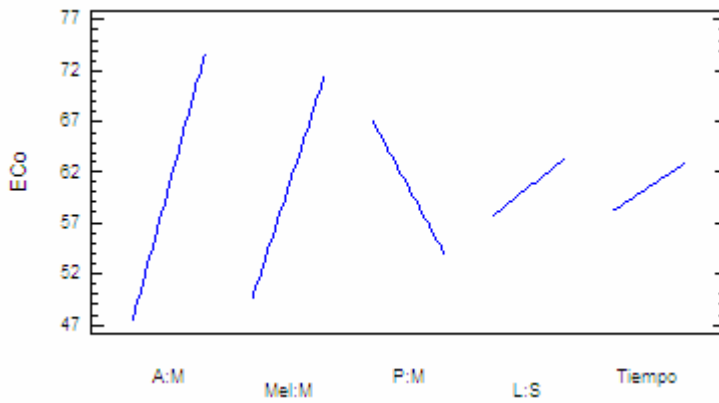


**Figura. 8. Diagramas de Pareto estandarizada para la extracción del Co (ECo).**

Como puede observarse, de manera significativa y positiva influyen, en primer lugar, la relación Acido/Mineral, en segundo lugar la relación Melaza/Mineral, en tercer lugar, la interacción entre la relación Melaza/Mineral y la relación L/S.

También el tiempo de preparación del mineral tiene un efecto positivo significativo, pero con menor intensidad. La adición de permanganato resultó muy negativa en la extracción de este metal.

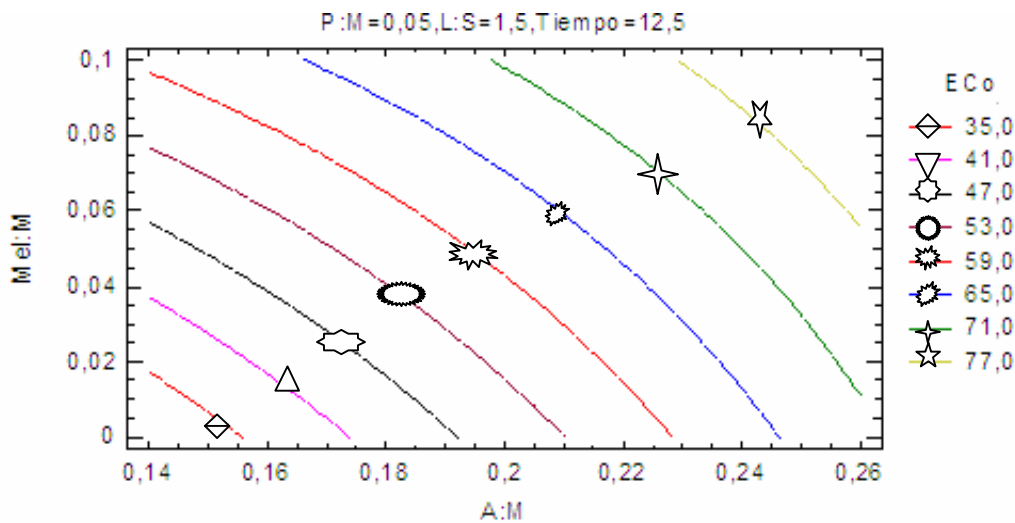
La gráfica de los efectos principales se muestra en la Figura. 9.



**Figura. 9. Gráficas del efecto de los efectos (variables) principales (ECo).**

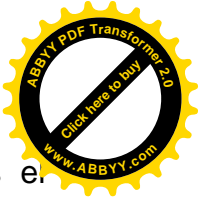
Como se observa, las relaciones Acido/Mineral y Melaza/Mineral presentan el mayor efecto positivo en la extracción del cobalto. La relación Permanganato/Mineral tiene un efecto muy negativo.

El pronóstico de la extracción del cobalto considerando los dos parámetros más influyentes en este proceso se muestra en la Figura. 10.



**Figura. 10. Pronóstico de la superficie de respuesta estimada (grado de extracción estimada) al variar los dos parámetros más influyentes.**

De estas gráficas se concluye que es previsible extraer más del 77 % del cobalto si la relación Acido/Mineral oscila 0,23 y 0,26; y la relación Melaza/Mineral entre 0,055 y 0,1. En estos intervalos, para lograr el mismo resultado, si se aumenta la relación Acido/Mineral puede disminuirse la relación Melaza/Mineral y viceversa. El aumento de los dos parámetros conllevaría al aumento de la extracción del metal.



El modelo (ecuación de regresión) para la extracción del cobalto (ECo) es el siguiente:

$$ECo = 60,54 + 26,1A/M + 21,8Mel/M + 5,63L/S + 4,64t - 13,1P/M + 8,2Mel/M*L/S \quad (3.2)$$

### Extracción del hierro

El estadístico R – cuadrado para este elemento fue de 93,2 %, lo que indica un alto ajuste de los resultados con el modelo que lo predice. El ajuste fue superior al del níquel.

El análisis de Pareto se muestra en la Figura. 11.

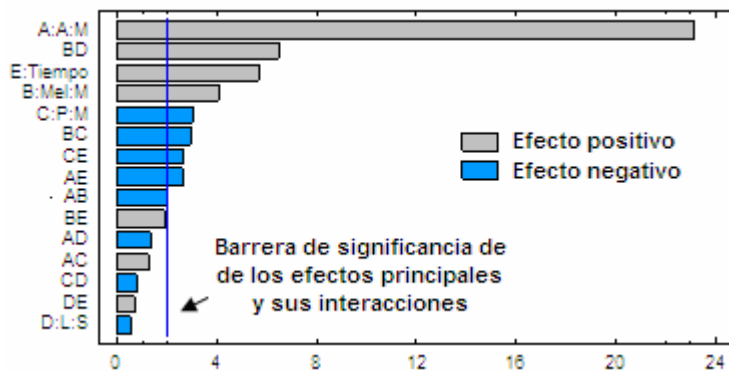
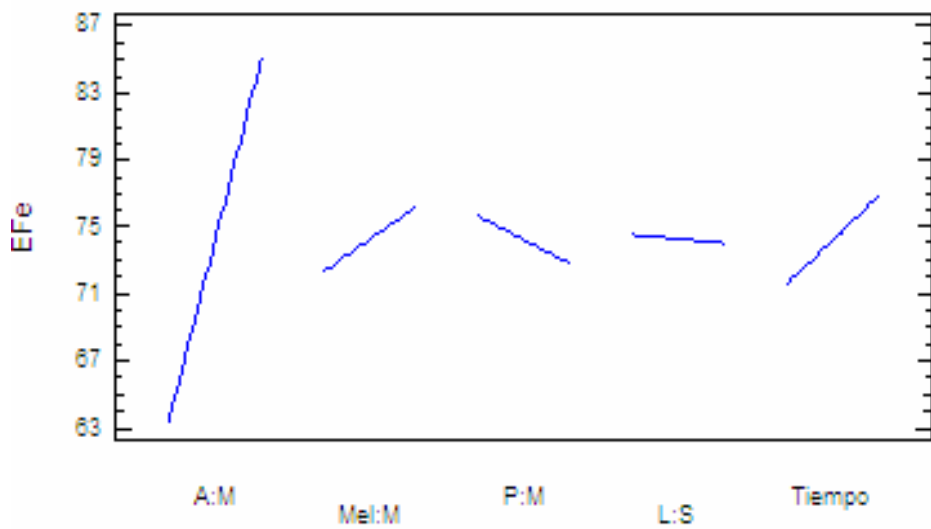


Figura. 11. Diagramas de Pareto estandarizada para la extracción del Fe (EFe).

Como puede observarse, de manera significativa y positiva influyen, en primer lugar, la relación Acido/Mineral, en segundo lugar combinación entre las relaciones Melaza/Mineral y L/S, en tercer lugar, el tiempo y por último la relación Melaza/Mineral.

La adición de permanganato resultó negativa en la extracción de este metal, lo cual resulta conveniente.

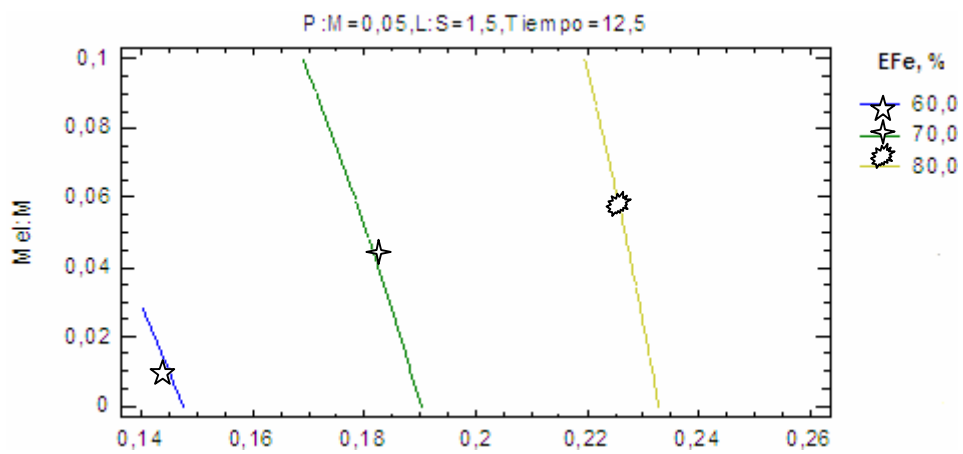
La gráfica de los efectos principales se muestra en la Figura. 12.



**Figura. 12. Gráfica de los efectos (variables) principales.**

Como se observa, la relación Acido/Mineral presenta el mayor efecto positivo en la extracción del hierro.

El pronóstico de la extracción del hierro, considerando los dos parámetros más influyentes en la extracción del Ni y el Co, este proceso se muestra en la Figura. 13.



**Figura. 13. Pronóstico de la superficie de respuesta estimada (grado de extracción estimada) al variar los dos parámetros más influyentes.**

Una baja extracción del hierro se logra con poco ácido ( $A/M < 0,15$ ) y con poca melaza ( $Mel/M < 0,03$ ), pero en este caso disminuye notablemente la extracción de los metales de interés (Ni y Co).



La Relación L / S en el níquel y el hierro muestra un efecto contrario a lo que se reporta en la literatura para este tipo de procesos por lo que se debe realizar un análisis más profundo en investigaciones posteriores.

Como se observa en los resultados mostrados en la tabla del Anexo 1, la cantidad de hierro en la solución es alta. Para disminuir las extracciones de este elemento podría recircularse esta solución para lixiviar mineral fresco, para que el sulfato de hierro bivalente pueda comportarse como reactivo reductor, lo cual beneficiaría al proceso disminuyendo la cantidad necesaria de melaza. Además el hierro que se encuentra en forma de sulfato trivalente se precipitaría por el efecto neutralizante del mineral fresco. Lo anterior ayudaría a mejorar la selectividad del proceso con respecto al hierro.

El modelo (ecuación de regresión) para la extracción del hierro (EFe) es el siguiente:

$$EFe = 74,23 + 21,6A/M + 6,06MeI/M * L/S + 5,3t + 3,8MeI/M \quad (3.3)$$





## CONCLUSIONES

1. En las condiciones en que se ejecutaron los experimentos los parámetros que más influyen de manera positiva en la extracción del Ni, Co y Fe son la relación Acido:Mineral (A:M) y la relación Melaza:Mineral (Mel:M).
2. El tiempo tiene una influencia positiva más discreta que los parámetros anteriores.
3. La adición de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) en ningún caso favorece la extracción de estos metales.
4. La relación Líquido:Sólido es un factor influyente de forma positiva sólo en la disolución del cobalto.
5. Los resultados obtenidos indican que los escombros lateríticos se pueden procesar de manera sencilla realizando la lixiviación con ácido sulfúrico a presión atmosférica en presencia de melaza. Se pueden lograr extracciones superiores a 80 % del Ni y superiores a 77 % del Co, con las relaciones Líquido:Sólido inicial de 1,5; Melaza:Mineral entre 0,083 y 0,1; Acido:Mineral entre 0,21 y 0,25 y tiempo de de 12,5 días.
6. Las altas extracciones del hierro es un factor negativo en este proceso, por ser éste un metal impureza en la solución.
7. Se obtuvo el modelo estadístico – matemático que relaciona la extracción de los metales con los parámetros más influyentes y sus interacciones.



## RECOMENDACIONES

1. Realizar una investigación más detallada, hasta la optimización, con los parámetros más influyentes del proceso.
2. Efectuar investigaciones de lixiviación estática (en pilas) del mineral a escala de banco.
3. Valorar la posible utilización del sulfato ferroso contenido en la solución de la lixiviación como complemento del reactivo reductor (melaza).



## BIBLIOGRAFÍA

1. Ashok D, *et. al.*: El pasado y el futuro de las lateritas de níquel. Trabajo presentado en la PDAC 2004 International Convention (Feria de Intercambio y los inversores 07 al 10 marzo 2004, Ontario, Canadá).
2. Agatzini, S, D. Dimaki. Recovery of Ni and Co from Low – grade Ni oxide ores by Sulphuric acid at room temperature/Greek Patent, No 910100234, 31 mayo. 1991.
3. Agatzini, S, D. Dimaki; E. Boskos. Extraction of Ni and Co from Greek Low /grade Nickel oxide/ Proceeding of the Nickel and Cobalt: International Symposium. Canada (Vol.1), August 17- 20; p. 489- 503. 1997.
4. Bruguera, A. N. y M. Y., Evaluación experimental de la recuperación de cobalto y níquel a partir de lateritas fuera de balance, mediante lixiviación orgánica, Informe técnico, ISMM, Moa, Mayo, 2001.
5. Beltrán, y. *et al.*: Análisis de la extracción y selectividad en la lixiviación de lateritas fuera de balance con ácido piroleñoso y sus mezclas con ácido sulfúrico. En: Tecnología Química. Vol. XXX, No. 1.2010
6. Carlson, E.T, Simons, C. S. Lixiviación a presión de lateritas niquelíferas con ácido sulfúrico. En: Metalurgia Extractiva de los minerales oxidados de níquel. (colectivo de autores del CIPIMM). Instituto cubano del Libro. Editorial Organismos. La Habana, 1974.
7. Capote, N. *et al.*: Panorama y estado actual de la biolixiviación de minerales oxidados para la extracción de níquel y cobalto. En: Tecnología Química. Vol. XXIV, No. 2. 2004
8. Das, G. *et al.*: Acid leaching of nickel laterites in the presence of sulphur dioxide at atmospheric pressure. In: Hydrometallurgy and Refining of nickel and cobalto. Edited by W.C. Cooper and I. Mikailov. 27 Annual Hydrometallurgical Meeting.1997.
9. Di Yorio, C *et al.*: Estudio de la extracción de Ni, Co y Fe en lateritas por medio de lixiviación ácida en columnas. En: Revista Metalurgia, 42 (1). Venezuela. 2006.



10. Gómez, R. y Miranda, S.: Revista Latinoamericana de Metalurgia y materiales. No. 4. 1984.
11. Kar, B. y Swamy, Y.: *Trans. Inst. Min. Metall. C.2001*
12. Krause, E.; A. Singhal; B.C. Blakey; V.G. Papangelakis; D. Georgiou. Sulphuric Acid Leaching of Nickeliferous Laterites/ Proceeding of the Nickel and Cobalt. International Symposium; Canada (Vol.1). August 17-20; p. 441 458.1997.
13. Matkovic, V. *et al.* Investigation of the processing possibilities of nickel silicate ore by acid pressure leaching. In; Act Metallurgical Slovakia, 10, 2004.
14. Palacios, A.: Recuperación de cobalto por medio de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos. Tesis en opción al título de doctor en ciencias. ISMM. 2001.
15. Palacios R., A. Hernández, F. Osorio. Estudio de la influencia de varios parámetros durante la recuperación de cobalto a través de la lixiviación ácida de concentrados de escombros de los depósitos lateríticos. Informe técnico ISMM. 1997.
16. Pelegrín, M.: Lixiviación ácida de los nódulos marinos en presencia de melaza de caña. Informe Técnico. CEINNIQ. 2010.
17. Rubison, D. y Papangelakis, V.: *Hydrometallurgy*, 58, 13 – 26. 2000.
18. Rubison, D. y Papangelakis, V.: *Hydrometallurgy*, 58, 1 – 11. 2000.