



UNIVERSIDAD DE MOA
Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ

Departamento de Metalurgia – Química
Facultad de Metalurgia y Electromecánica

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y
Materiales

Ernesto Adonis López Cisnero

Moa, 2019



UNIVERSIDAD DE MOA
Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ

Departamento de Metalurgia – Química
Facultad de Metalurgia y Electromecánica

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y
Materiales

Diplomante: Ernesto Adonis López Cisnero

Tutor: MSc. Aurora María Moreno Daudinot

Dr.C. Mercedes Sosa Martínez

Moa, 2019

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Yo: Ernesto Adonis López Cisnero.

Autor de este Trabajo de Diploma y los tutores MSc. Aurora María Moreno Daudinot y la Dr.C, Mercedes Sosa Martínez certificamos la propiedad intelectual a favor de la Universidad de Moa “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, hacer uso del mismo en la finalidad que estime conveniente.

Diplomante: Ernesto Adonis López Cisnero

MSc, Aurora María Moreno Daudinot

Dr.C, Mercedes Sosa Martínez

DEDICATORIA

- ✓ *Dedico este trabajo de diploma a Dios sobre todas las cosas, por ser mi fortaleza y amigo presente en todos los momentos.*
- ✓ *A mis padres Yanexy Cisnero Soria y Ernesto López Ramírez por desear este triunfo tanto como yo.*
- ✓ *A mi esposa Tatiana Cuenca Quintana por el apoyo, paciencia y amor incondicional.*

AGRADECIMIENTOS

Ofrezco mi más sincero agradecimiento a todos los que han contribuido al desarrollo de este trabajo:

- ✓ A Dios por darme las fuerzas, los deseos y la sabiduría para continuar con este camino.
- ✓ A mis tutoras MSc. Aurora María Moreno Daudinot y Dr.C, Mercedes Sosa Martínez por brindarme su tiempo y conocimientos.
- ✓ A la Revolución Cubana.
- ✓ A nuestro eterno Comandante Fidel Castro Ruz por su empeño en lograr una educación para los niños y jóvenes.
- ✓ A mis padres y a mi esposa por estar conmigo en todo momento, y darme su apoyo ilimitado.
- ✓ Agradecer al resto de mi familia por alentarme siempre a continuar con este sueño.
- ✓ A mis suegros por su ayuda en todo momento.
- ✓ A todos mis compañeros de aula.
- ✓ A todos mis profesores por trasmitirme los conocimientos, sin ellos no habría podido lograr mis metas.

“Muchas gracias”

PENSAMIENTO



“Todos y cada uno de nosotros paga puntualmente su cuota de sacrificio, conscientes de recibir el premio en la satisfacción del deber cumplido, conscientes de avanzar con todos hacia el hombre nuevo que se vislumbra en el horizonte”.

A handwritten signature in black ink, which appears to be 'Che'.

RESUMEN

Se determinan las características de remoción de hierro(III) contenido en el licor de sulfato de níquel concentrado mediante P-204, para reducir su concentración hasta el valor requerido por el niquelado decorativo, así como los valores de los factores que propician el lavado del extracto de hierro. Se emplean métodos teóricos para el análisis de la búsqueda bibliográfica y empíricos para la experimentación de la remoción de hierro(III) por medio del solvente orgánico P-204. Se evalúan a escala de laboratorio en batch y continua: el pH, cinética e isoterma de extracción de hierro(III), se verifican y ajustan los resultados a través de las corridas continuas a escala de laboratorio, se estudia el lavado del extracto de hierro(III) a diferentes pH, cinética de lavado y el lavado a contracorriente del extracto de hierro(III) en dos etapas. Como resultado, se corrobora que los iones hierro(III) pueden ser removidos del licor de sulfato de níquel mediante extracción por solvente hasta 0,003 g/L menor al límite de concentración requerida para el niquelado decorativo. Se define que tres es el número de etapas requeridas para la extracción de los iones hierro(III) contenidos en el licor de sulfato de níquel, a pH de 2,82 a 2,96, temperatura ambiente y O:A 1:1. Se demuestra además mediante corridas continuas de lavado del extracto, que el níquel y cobalto coextraídos, se lavan con solución de lavado de ácido sulfúrico a pH 1,0 en dos etapas, removiendo 92 % del zinc y recuperándose más de 98 % de níquel y cobalto.

Palabras claves: remoción, hierro(III), sulfato, solvente

ABSTRACT

The iron(III) removal characteristics contained in the concentrated nickel sulphate liquor are determined by means of P-204, in order to reduce its concentration to the value required by the decorative nickel plating, as well as the factors values that favor the scrubbing of the iron extract. Theoretical methods are used for the analysis of the bibliographic and empirical search for the experimentation of the iron(III) removal by means P-204 organic solvent. They are evaluated at batch and continuous laboratory scale: the pH, kinetics and of iron(III) extraction isotherm, the results are verified and adjusted through the continuous runs at the laboratory scale, the scrubbing of the iron(III) extract is studied at several pH, scrubbing kinetics and countercurrent scrubbing of the iron(III) extract in two stages. As a result, it is corroborated that the iron (III) can be removed from the nickel sulphate liquor by solvent extraction up to 0,003 g/L lower than the concentration limit required for the decorative nickel plating. It is defined that three is the number of stages required for the extraction of the iron(III) contained in the nickel sulphate liquor, at pH of 2,82 to 2,96, room temperature and A:O 1:1. It is further demonstrated by continuous scrubbing of the extract that the coextracted nickel and cobalt are washed with sulfuric acid scrubbed solution at pH 1,0 in two stages, removing 92 % of the zinc and recovering more than 98 % of nickel and cobalt..

Keywords: removal, iron(III), sulphate, solvent

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN	4
APORTES QUE SE ESPERAN OBTENER DEL TRABAJO.....	4
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL	6
1.1. Antecedentes de la investigación.....	6
1.1.1. Métodos comerciales de remoción de hierro	6
1.1.2. Otros métodos de oxidación y precipitación del hierro(II).....	9
1.1.3. Remoción de hierro por solventes orgánicos	10
1.2. Análisis de la información abordada	12
1.3. Generalidades de la extracción por solventes.....	13
1.4. Teoría en extracción por solventes	14
1.4.1. pH.....	14
1.4.2. Diluyente.....	15
1.4.3. O:A.....	16
1.4.4. Agitación.....	16
1.4.5. Temperatura	18
1.5. P-204.....	19
1.6. Conclusiones del Capítulo 1	20
CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y MATERIALES	22
2.1 Métodos científicos de nivel teórico y empírico	22
2.2 Materiales, reactivos y equipos empleados	23
2.2.1 Materiales.....	23
2.2.2. Reactivos.....	24
2.2.3. Equipos empleados	25

2.3. Indicadores cuantitativos y cualitativos del proceso de extracción	25
2.4. Procedimiento experimental	26
2.4.1. Procedimiento General para los estudios de Extracción por Solvente	27
2.4.2. Condiciones experimentales específicas.....	29
2.5. Técnicas Analíticas para los Ensayos Químicos	34
2.6. Conclusiones del Capítulo 2.....	35
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	37
3.1. pH de extracción de hierro(III).....	37
3.2. Cinética de extracción de hierro(III)	38
3.3. Isoterma de extracción de hierro(III).....	39
3.4. Corridas continuas a escala de laboratorio	41
3.5. Lavado del extracto de hierro(III) a diferentes pH.....	43
3.6. Cinética de lavado del extracto de hierro(III).....	46
3.7. Lavado en dos etapas a contracorriente del extracto de hierro(III)	47
3.8. Análisis de los Resultados	49
3.9. Conclusiones del Capítulo.....	50
CONCLUSIONES GENERALES.....	51
RECOMENDACIONES.....	52
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
ANEXOS	56

INTRODUCCIÓN

En la Empresa Estatal Socialista Ernesto Che Guevara, a partir del reboso de los sedimentadores de carbonato de níquel se obtiene como subproducto del proceso, sulfuro de níquel. En el Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ) mediante disolución atmosférica, en presencia de aire y temperatura, se disuelve 80 % del níquel contenido en este sulfuro, formando un licor sulfato de níquel con impurezas.

Entre los múltiples usos del sulfato de níquel, se encuentra el niquelado decorativo; las impurezas en el licor de sulfato de níquel obtenido, se encuentran en bajas concentraciones, pero para ese fin la concentración de hierro no debe superar los 0,004 g/L, por lo que este debe ser eliminado previamente antes del empleo del licor en el niquelado. La presencia de hierro en concentraciones de 1,5 a 2,0 g/L en las celdas electrolíticas reduce la calidad del cátodo, afecta directamente la eficiencia de corriente, aumentando los requerimientos de energía y, por consiguiente, incrementando los costos de producción.

Diversos métodos se emplean tradicionalmente para la remoción de hierro contenido en los licores industriales, la mayoría tiene como desventaja la generación de grandes volúmenes de residuos en los que queda retenido parte del componente a purificar; por otro lado diversos métodos como: jarosita, goetita y hematita para la remoción y/o concentración de hierro en los licores, métodos convencionales como el empleo de los agentes oxidantes oxígeno y peróxido de hidrógeno a temperaturas entre 60 y 80 °C seguidos por neutralización con hidróxido de sodio, no remueven el hierro(II) en bajas concentraciones, sin embargo la extracción por solvente propicia la total separación del hierro hasta las concentraciones admisibles para el niquelado decorativo sin la generación de residuos ni pérdidas del componente purificado.

Desde la perspectiva de la extracción por solventes hay tres tipos principales de soluciones en la refinación comercial de níquel y cobalto, reflejando los lixiviantes usados para solubilizar los valores de los mismos. Dentro de estas, se encuentran las soluciones sulfatos resultado de la lixiviación con oxígeno a presión y/o ácido sulfúrico de los sulfuros concentrados, precipitados, matas y minerales lateríticos. El sulfuro de níquel obtenido mediante la precipitación con hidrógenosulfuro de amonio desde el licor amoniacal del

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

proceso Caron, queda enmarcado dentro de las materias primas que producen soluciones sulfatos.

Diversos extrayentes ácidos se emplean para la extracción selectiva de componentes contenidos en soluciones en medio sulfato, el di 2-etilhexil ácido fosfórico, conocido comercialmente como P-204, es el más barato entre los extrayente ácidos, los iones hierro(III) se encuentra el primero en su serie de selectividad por lo que puede removerse a pH bajo con el fin de purificar el sulfato de níquel sin pérdidas del mismo ni generación de residuos; aunque la extracción depende de muchos factores a considerar como la composición iónica del licor, concentración del extrayente en el solvente, diluyente empleado, relación fase orgánica:fase acuosa, continuidad de la fase orgánica, pH de extracción, temperatura y agitación.

Problema

Desconocimiento de las características de remoción dlos iones hierro(III) contenido en el licor de sulfato de níquel concentrado mediante P-204.

Objeto de estudio

Remoción de hierro en licores de sulfatos.

Campo de acción

Aspectos y conocimientos sobre la remoción con solventes orgánicos en licores de sulfatos.

Objetivo

Determinar las características del proceso de remoción de hierro(III) en medio sulfato mediante extracción por el solvente orgánico P-204.

Hipótesis

Si se emplea la extracción por solvente con P-204, podrá removerse los iones hierro(III) contenido en el licor concentrado de sulfato de níquel, hasta los niveles admisibles por el niquelado decorativo.

Objetivos específicos

1. Determinar las características de remoción de los iones hierro(III) contenido en el licor de sulfato de níquel concentrado mediante P-204, para reducir su concentración hasta el valor requerido por el niquelado decorativo.
2. Determinar los valores de los factores que propician el lavado del extracto de hierro.

Tareas

1. Análisis y síntesis de la literatura sobre la remoción de hierro contenido en licores de sulfatos, existente hasta la fecha.
2. Determinación de las características físico químicas del licor de sulfato de níquel concentrado.
3. Determinación mediante métodos empíricos de las condiciones que garantizan la remoción de hierro(III) a partir del licor de sulfato de níquel concentrado:
 - pH de extracción de hierro(III)
 - cinética de extracción de hierro(III)
 - número de etapas de extracción de hierro(III)
4. Ejecución de corridas continuas a escala de laboratorio con las condiciones requeridas para la extracción de hierro(III)
5. Determinación de factores que propician el lavado de los elementos coextraídos en el extracto de la remoción de hierro(III):
 - Lavado del extracto de hierro(III) a diferentes pH
 - Cinética de lavado del extracto de hierro(III)
 - Lavado en dos etapas a contracorriente del extracto de hierro(III)
6. Análisis y procesamiento de los resultados analíticos.
7. Confección del informe final

METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

Se realiza el procesamiento de la información fichada durante la búsqueda bibliográfica mediante los métodos teóricos: histórico y lógico, análisis – síntesis, deducción - inducción, hipotético - deductivo. Mediante métodos empíricos con el empleo de procedimientos experimentales se realizará la experimentación para cumplimentar las tareas que tributan al objetivo.

APORTES QUE SE ESPERAN OBTENER DEL TRABAJO

Se espera obtener las características de remoción dlos iones hierro(III) contenido en el licor de sulfato de níquel concentrado mediante el solvente orgánico P-204.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

El sulfato de níquel que contiene hierro como impureza, se obtiene a partir de un subproducto del proceso carbonato amoniacal: sulfuro de níquel, este se forma por adición de hidrógenosulfuro de amonio al licor de reboso de los sedimentadores de carbonato de níquel, con el fin de recuperar el níquel disuelto. La disolución atmosférica del sulfuro de níquel produce un licor que en su naturaleza es una mezcla de sulfatos, compuesto por iones hierro, cobalto y níquel como componente mayoritario.

Con el objetivo de conocer las vías para la remoción de hierro contenido en licores de sulfato de níquel se realiza una búsqueda bibliográfica que se sintetiza en este capítulo.

1.1. Antecedentes de la investigación

La elección de un tratamiento específico para la remoción de hierro en los licores depende de qué proceso origina la solución, características de la misma como su concentración, pH, temperatura y forma en que el hierro se encuentre en la solución.

La producción de sulfato de níquel está dirigida a las industrias del país que emplean la electrodeposición de níquel sobre un acero para mejorar sus características de dureza, resistencia y estética, en instalaciones que producen válvulas diversas, partes y accesorios para bicicletas: timones, parrillas, soporte del sillín, timbres, sujeciones y frenos entre otros.

1.1.1. Métodos comerciales de remoción de hierro

Diversos métodos se emplean para remover el hierro de las aguas o licores industriales. El clásico tratamiento para remover hierro y manganeso, tanto desde agua como de licores, es convertir la forma reducida soluble en un precipitado oxidado o forma insoluble para que puedan ser filtradas (Kovatcheva, y otros, 2002).

Precipitación de goetita, hematita y jarosita

La precipitación de hidróxido de hierro(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) con cal es un proceso muy ineficiente, este genera sulfato de calcio provocando el incremento del volumen del precipitado; debido a esta característica voluminosa una parte de los iones metálicos presentes es ocluida en este precipitado, por consiguiente, ocurren pérdidas durante la operación de precipitación con cal. La precipitación de hierro como goetita, hematita y jarosita son procesos bien explotados en la industria del zinc, pero tiene como limitación principal la parcial remoción del hierro.

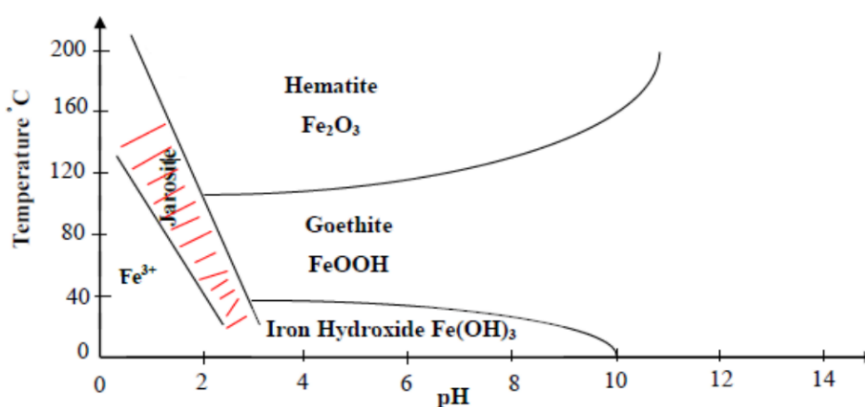


Figura 1. Zonas de estabilidad para óxidos de hierro y jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) como una función del pH y la temperatura para la formación de jarosita desde una solución de 0,50 mol/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ de 20 a 200 °C (Fuente: Babcan, 1971. Tomado de Muzawazi (2013))

Muzawazi (2013), muestra un diagrama de estabilidad de los óxidos de hierro en función del pH y la temperatura (Figura 1), los óxidos de hierro e hidróxido en los licores lixiviados pueden estar en forma de hidróxido de hierro(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), goetita (FeOOH) o hematita (Fe_2O_3), en presencia de azufre y a $\text{pH} < 3$ puede también formar jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$); la temperatura favorece la formación de hematita a expensas de la goetita y valores de pH altos favorecen la estabilidad de la goetita con respecto a la hematita; aunque la figura muestra las regiones de estabilidad de las tres especies, los efectos cinéticos a menudo determinan los productos iniciales.

Chen y otros (1986) observan que a pesar de lo claramente que están definidas las regiones de estabilidad de la jarosita, goetita y hematita como se derivó de los experimentos, en la naturaleza la jarosita está comúnmente asociada con la goetita, la goetita con la hematita y los tres pueden ocurrir conjuntamente.

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

El hidróxido de hierro(III) es más difícil de filtrar que las fases jarosita y goetita. El hidróxido de hierro(III) y la goetita son sólidos amorfos mientras, hematita y jarosita son sólidos cristalinos. La hematita y la goetita son más estables que el hidróxido de hierro(III), elevando el pH de la solución de hierro(III) se produce la precipitación de goetita (Muzawazi, 2013)

Chang y otros (2010), aprovecha las ventajas de la remoción de hierro como goetita, que no necesita presión como el proceso de la hematita ni adición de álcalis como el de la jarosita, además genera un bajo volumen de residuos estables para almacenar. Aprovecha la técnica Viaille Montgane que reduce el hierro contenido en la solución al estado ferroso y entonces es oxidado con aire para precipitar el hierro como goetita. Si el hierro en la solución se encuentra en estado ferroso solo se requiere realizar la oxidación con aire. Encuentra que el pH tiene una marcada influencia sobre las pérdidas de níquel durante la precipitación de la goetita, logra reducir estas pérdidas por debajo del 5 % con un cuidadoso control del pH a valores inferiores a 2,5. Sus intentos por recuperar el níquel desde la goetita lavando el residuo con una solución débil de ácido no tuvieron éxito, sugiriéndole la retención del níquel por la goetita.

Chang (2010), describe la precipitación de hierro como goetita desde un licor de lixiviación de limonita con 14 g/L de níquel y 0,63 g/L de hierro, a valores de pH entre 2,0 y 2,5 para tiempo de 550 min, solo logra reducir la concentración de hierro en el licor a 0,45 g/L.

Bryson y otros (2008), abordan que Anglo Platinum's Base Metals Refinery para minimizar el costo de capital mientras mejora los criterios de operación existentes de lixiviación de níquel, realiza un estudio empleando sus autoclaves de lixiviación primaria para las etapas de lixiviación no oxidante (NOX), añadir a su proceso una etapa de lixiviación atmosférica de níquel (NAL) y una dedicada a la remoción de hierro por hidrólisis a presión (PIR).

La solución de alimentación al circuito PIR es el licor producto de NAL ácido que contiene esencialmente, todo el hierro disuelto desde la mata en las operaciones NAL, NOX y CPL (Lixiviación a Presión de Cu), así como se suma a la refinería de metales base con la solución de lixiviación del concentrado de Metales del Grupo del Platino. El hierro(II), es oxidado con oxígeno e hidrolizado en una autoclave, precipitando como uno u otro, hematita y jarosita. El ácido es neutralizado primero con sosa cáustica y el pH es ajustado para promover la

precipitación de los iones hierro(III) predominantemente como hematita, como el producto preferido. La precipitación de la hematita es favorecida por sobre la jarosita, debido a que la hematita conduce a una remoción del hierro más completa, es una efectiva limpiadora de impurezas tales como arsénico, antimonio y telurio, remueve rutenio, y produce una menor cantidad de sólidos que la jarosita.

1.1.2. Otros métodos de oxidación y precipitación del hierro(II)

Friedrich y otros (2002), abordan la remoción de hierro por neutralización con hidróxido de sodio, para favorecer la posterior separación selectiva del cobre. Las impurezas de níquel, cobalto y cadmio son separadas con hidroxyoximas del grupo LIX.

Herrero y otros (2011), estudia los métodos de remoción de hierro contenido en un licor de sulfato de zinc para electrólisis. Refiere que ninguno de los tres procesos tradicionales para remover el hierro de los licores electrolíticos como: jarosita, goetita y hematita, remueven el hierro(II) en bajas concentraciones; así como que en muchos casos después de la oxidación parcial del hierro(II) a hierro(III) se requiere la neutralización parcial con hidróxido de sodio u otro agente neutralizante que remueva la mayoría del hierro, pero son muy limitadas las concentraciones admisibles de cationes sodio u otro álcali en electrólisis, por lo que no recomienda su adición.

Cita que el agente de oxidación más económico es el oxígeno y con este se pueden lograr rendimientos de alrededor del 99 % de eliminación de hierro, pero que los mejores resultados usando oxígeno se obtienen a 220 °C, con una presión parcial de oxígeno de 7 atm. Aborda la mejora en la productividad de la remoción de hierro con oxígeno a presión atmosférica adicionando dióxido de manganeso, a temperaturas de 60 a 80 °C en un rango de pH entre 4,5 y 5,2.

Herrero (2011) desde un licor con elevadas concentraciones de zinc y 80 mg/L de hierro, remueve el 99,6 % de este último mediante adición de 2 mL de peróxido de hidrógeno y 1,2 g de dióxido de manganeso/L de licor, ajuste de pH a 4,5 con adición de ácido sulfúrico a temperatura y presión atmosférica durante 20 minutos. Considera que la mezcla de peróxido de hidrógeno - dióxido de manganeso tiene el potencial de eliminar eficientemente el hierro

de otros licores hidrometalúrgicos a temperatura ambiente y evitar procesos alternativos de alta temperatura, reduce la concentración de hierro hasta 0,003 g/L.

El método de Herrero (2011) es efectivo, pero la adición de dióxido de manganeso propicia la disolución de manganeso en el licor, incrementando sus niveles en el mismo, convirtiéndose en un contaminante del licor de sulfato de níquel a purificar de hierro, lo que tendría como consecuencia un incremento de los costos de remoción.

1.1.3. Remoción de hierro por solventes orgánicos

Senapati y otros (1994), desde una solución sintética de 7,04 g/L de hierro(III), 2,82 níquel(II), 1,26 manganeso(II), asume que la extracción es llevada a cabo con relación de fases 1:1, decide emplear 0,20 mol/L de extrayente CYANEX 272 con queroseno como diluyente y TBP como modificador para la extracción del hierro, para emplear el mismo extrayente en la remoción de las impurezas: cobre, cobalto, zinc y manganeso.

Senapati (1994), reflexiona que ha sido reportado que la máxima eficiencia de extracción de hierro puede ser alcanzada cerca de tres que es su pH de hidrólisis. Para obtener un equilibrio de pH de alrededor de este valor, el pH de la solución inicial debe ser mayor que tres. Esto se debe a que el equilibrio de pH siempre será menor que el pH inicial debido a la liberación de iones hidrógeno durante la extracción. Sin embargo, el pH inicial no puede ser mantenido en un valor más alto que tres, debido a la hidrólisis del hierro. Para vencer esta dificultad, emplea solvente neutralizado, así el pH inicial y el de equilibrio no varían mucho, por consiguiente, es posible operar la extracción de hierro en un pH inicial de tres.

Senapati (1994), procesa soluciones ácidas de níquel que contienen hierro, cobalto, manganeso, zinc y cobre mediante las técnicas de extracción por solventes y precipitación para obtener una solución de sulfato de níquel pura. Extrae el hierro empleando 0,20 mol/L de CYANEX 272 parcialmente neutralizado. Concluida la extracción el refinado aún contiene 0,25 g/L de hierro que fue cuantitativamente separado con cal. Durante la precipitación de los restos de hierro con cal no hubo pérdidas de cobalto y níquel, pero cobre, manganeso y zinc fueron precipitados en alguna extensión. El proceso solo requiere de cinco etapas, dos para la extracción del hierro y tres para su reextracción. Los iones metálicos desde la fase orgánica se reextrajeron con una solución de 0,50 % (v/v) de ácido sulfúrico.

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

Fittock (2008), describe el proceso de refinación por BHP Billinton Yabulu Refinery; el proceso de extracción por solvente orgánico se lleva a cabo en medio carbonato amoniacal; se emplea en un diluyente alifático 15 % v/v del extrayente LIX 84; este extrae iones cobalto(II), cobre, manganeso y hierro también, el zinc permanece en el refinado formado con el complejo amina cobalto(III). La presencia de la mayoría del cobalto como cobalto(III), se garantiza con oxidación con aire seguida de la adición de peróxido de hidrógeno previo a la extracción por solvente del níquel.

Con el fin de recuperar cobalto del refinado de la extracción por solvente del níquel, este se contacta con hidrógenosulfuro de amonio. El sulfuro de cobalto precipitado se lixivia y se obtiene una solución de sulfato de cobalto cruda que contiene típicamente >50 g/L de cobalto, 2,50 níquel, 5,0 zinc y 0,10 g/L de hierro. Mediante CYANEX 272 en un diluyente alifático, el hierro y zinc contenidos en la solución de sulfato de cobalto son extraídos en cuatro celdas de extracción; el pH es controlado entre 2,5 en la primera celda y 3,5 en la última celda con adición de agua amoniacal. El zinc en el flujo de refinado es <0,001 g/L. El solvente cargado con zinc y hierro es lavado con ácido sulfúrico diluido en dos celdas para reducir la transferencia de cobalto.

Fittock (2008), no especifica que ocurre con el hierro cargado en el solvente. Conociendo que los iones hierro(III) es extraído preferentemente por el CYANEX 272 y que no es descargado con ácido sulfúrico por lo que se acumula en el solvente orgánico; suponemos que como ha sido reportado en la literatura por otros autores, el solvente descargado de zinc periódicamente debe ser purgado y descargado de hierro con ácido clorhídrico.

Sun y otros (2016), investiga la remoción de hierro(III) contenido en soluciones de aluminio. Emplea un nuevo extrayente sinérgico consistente en di-(2-etilhexil ácido fosfórico)¹ y una amina terciaria N235², con keroseno sulfonado SK³ como diluyente, explicado como un número de probables equilibrios químicos en el sistema solvente, formando una asociación molecular, particularmente en una solución orgánica de baja acidez. SK fue elegido por su baja toxicidad y su poder para extraer hierro, entre un total de cuatro diluyentes evaluados para

¹ P-204, Shanghai Aoke Industrial Co., Ltd., China

² Shanghai Rare-Earth Chemical Co., Ltd., China

³ Shanghai Rare-Earth Chemical Co., Ltd., China

la separación del hierro en las mismas condiciones. La formación de un compuesto molecular asociado aumentará la disociación de P-204 a iones hidronios, lo que resulta en un incremento en la extracción de hierro(III) por intercambio catiónico.

Sun (op.cit.), logra remover más del 97 % del hierro en un solo contacto en las condiciones óptimas. Reextrae casi el 99 % del hierro presente fácilmente empleando 1,0 mol/L de ácido sulfúrico. Estos hallazgos indican que comparados con los extrayentes simples, el nuevo extrayente sinérgico muestra ventajas significativas tanto en la extracción como en la reextracción.

1.2. Análisis de la información abordada

Ni los tres procesos tradicionales para remover el hierro de licores electrolíticos: jarosita, goetita y hematita, ni el empleo de agentes oxidantes como oxígeno y peróxido de hidrógeno a temperaturas entre 60 y 80 °C y neutralización con hidróxido de sodio, pueden remover el hierro(II) en bajas concentraciones; por otro lado, tiene como desventaja la generación de residuos en volúmenes que dependen del método de remoción de hierro empleado, estos residuos requieren un sitio para su disposición y generalmente llevan embebido parte del componente útil, por lo que se descartan estos métodos como posibles vías de remoción de hierro contenido en el licor de sulfato de níquel.

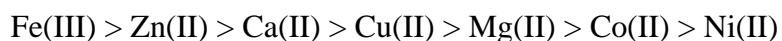
El empleo de CYANEX 272 con TBP neutralizado, para las operaciones: extracción de hierro y remoción de otras impurezas, con pH inicial de extracción de hierro(III) 3,0 en dos etapas, no es efectivo en las condiciones evaluadas, solo se alcanza la remoción de 95 % de hierro(III), quedando 0,25 g/L de hierro en el refinado que es necesario remover con cal.

Se considera que la remoción de hierro mediante adición de peróxido de hidrógeno y dióxido de manganeso a temperatura ambiente y presión atmosférica, es un método sencillo con bajo consumo de energía y reactivos, pero no clasifica como vía para la remoción de hierro desde sulfato de níquel debido a la disolución de parte del manganeso provocando la contaminación de este licor.

El CYANEX 272 en un diluyente alifático, es efectivo para la remoción de hierro(III) y zinc desde el licor de sulfato de cobalto; se considera que también puede ser empleado para la

remoción de estos iones desde los licores de sulfato de níquel debido a las propiedades físico químicas similares de cobalto y níquel; pero tiene como desventaja su precio.

Sobre la base de estas premisas, se reflexiona que la vía apropiada para la remoción del hierro hasta 0,004 g/L, nivel requerido por el niquelado decorativo, es la extracción por solvente, proceso que no genera residuos, ni pérdidas del componente útil. Se requiere la oxidación del hierro(II) a hierro(III). La serie de selectividad del P-204 es:



Y su precio⁴ de 1 a 10 USD/kg muy inferior respecto a 15 a 18 USD/kg de CYANEX 272⁵, por lo que se elige P-204 como el extrayente apropiado para la remoción de hierro(III).

1.3. Generalidades de la extracción por solventes

La extracción por solventes es un proceso químico de intercambio de masa donde se ponen en contacto por agitación dos fases líquidas inmiscibles, una orgánica y otra acuosa, a un pH específico para desde una fase acuosa extraer y concentrar un elemento químico o purificarla de elementos que constituyen impurezas, generándose dos productos, un extracto, que es la fase orgánica que contiene el elemento químico que se desea extraer y un refinado que es la fase acuosa que cede el elemento extraído. La fase orgánica conteniendo el complejo orgánico/metálico, es separada de la fase acuosa. El metal es recuperado desde el complejo y concentrado en otra fase acuosa revirtiendo la reacción química. Kinetics (1996), definen la nomenclatura técnica recomendada para la extracción con solvente y sus definiciones (ANEXO 3).

El pH específico que se establece para propiciar la extracción de un elemento químico desde una fase acuosa y su estabilidad entre esta y la fase orgánica para que no se revierta la reacción es conocido como pH de extracción. Las fases inmiscibles agitadas se separan por la diferencia de densidades existente entre ambas, la fase acuosa desciende y la orgánica asciende.

⁴ <https://spanish.alibaba.com/g/price-d2ehpa.html> (ANEXO 1)

⁵ <https://spanish.alibaba.com/product-detail/eagles-290-extractant-cytec-272-60690968281.html?spm=a2700.8699010.29.11.30e731d8tQEFcI> (ANEXO 2)

Revertir el equilibrio de la reacción por contacto del extracto con una fase acuosa ‘nueva’ permite la transferencia del elemento extraído desde la fase orgánica hacia la fase acuosa, conociéndose esto como reextracción. La fase acuosa producto de la reextracción es conocida como reextracto y la fase orgánica es llamada solvente descargado o regenerado.

La fase orgánica de extracción o solvente orgánico está constituida por un extrayente que contiene un grupo funcional que es capaz de reaccionar con el elemento químico que se desea extraer desde la fase acuosa, un diluyente orgánico que comúnmente es algún tipo de keroseno, un modificador que se utiliza para favorecer la separación de las fases y prevenir la formación de emulsiones estables; en algunos casos se adicionan reactivos aceleradores para incrementar la velocidad de la reacción y reactivos antioxidantes. El diluyente empleado puede incrementar o deprimir la extracción.

1.4. Teoría en extracción por solventes

Ritcey (2006), explica los diversos factores que influyen en la extracción de una especie metálica desde los licores de la lixiviación de los minerales, matas o concentrados sulfurosos; factores como efecto del pH, concentración del extrayente, composición de la fase acuosa, concentración de los iones metálicos, tipo de diluyente, relación entre las fases orgánica y acuosa (O:A), agitación y temperatura tienen influencia significativa en los porcentajes de extracción de las especies metálicas.

Estos son los motivos básicos, por los que cada licor debe ser estudiado, para crear el proceso requerido en particular en correspondencia con sus propias especificidades. De este modo, los resultados cuantitativos y cualitativos en un proceso de extracción por solventes obedecen a todos estos factores diversos.

1.4.1. pH

En los procesos de extracción por solventes todos los extrayentes liberan hidrógeno durante la extracción de un metal, mientras mayor es la cantidad de metal extraído más ión hidrógeno es liberado; esto provoca una disminución del pH y por consiguiente un descenso en la cantidad de metal extraído.

El pH de los sistemas afecta tanto al ión metálico como al extrayente. Si el pH se incrementa, el metal se hidroliza eventualmente y no se extrae. Si el pH disminuye puede resultar la formación de especies metálicas no extraíbles como resultado del acomplejamiento con componentes de la fase acuosa. Por ejemplo, en sistemas que involucran ácido sulfúrico debido al equilibrio entre SO_4^{2-} , HSO_4^- y H_2SO_4 , resulta la formación de complejos de metal con estos iones.

Todos los extrayentes sufren protonación con la disminución del pH del sistema. Si el extrayente es incapaz de ionizarse como resultado de la concentración de iones hidrógeno, no es capaz de formar un complejo con el ión metálico por lo que la extracción no ocurre.

El pH es de importancia fundamental en muchos sistemas de extracción por solventes y afecta otras variables significativamente, pero el pH de equilibrio del sistema es el que tiene importancia clave.

La extracción por solventes de cationes metálicos con extrayentes ácidos involucra la formación de complejos metálicos en la fase orgánica y la liberación del ión intercambiable hacia la fase acuosa. En estos sistemas, el control de pH es determinante para propiciar la necesaria selectividad para la separación efectiva de los metales (COX, 1992).

El control preciso de la acidez es crucial para alcanzar estándares de eficiencias altos en el proceso de separación de los metales mediante extracción por solventes.

1.4.2. Diluyente

La selección de un diluyente es tan importante como la elección de un extrayente para un proceso en particular, porque influye sobre las propiedades físico químicas del sistema de extracción por solventes. Los diluyentes deben reunir requisitos como: ser baratos, de fácil adquisición y disponibilidad, ser solubles en el extrayente e insolubles en la fase acuosa, tener baja volatilidad y alto punto de inflamación.

En la mayoría de los casos los diluyentes constituyen la parte más significativa del solvente y tienen un rol en el éxito de la operación de extracción; estos se utilizan fundamentalmente para disminuir la viscosidad del extrayente y obtener la concentración adecuada, para

disminuir la tendencia a la formación de emulsiones, para mejorar las propiedades de dispersión y coalescencia del solvente.

Un diluyente con una densidad alta tiene efectos negativos sobre la velocidad de separación de fases, así como un diluyente alifático de alto peso molecular en bajas concentraciones puede provocar formación de terceras fases, situación que puede ser mejorada con incremento de la temperatura o empleo de un modificador.

Usualmente, un diluyente es elegido después del trabajo experimental. Pequeños contenidos de un componente aromático en un diluyente alifático pueden ayudar en la extracción de un metal, mientras que el diluyente alifático puro puede brindar más bajas características de extracción.

1.4.3. O:A

Es la relación entre la fase orgánica y la fase acuosa (1), tiene influencia sobre la operación del sistema con fase orgánica o fase acuosa continua y por ende en la transferencia de masa en las etapas de extracción, lavado y reextracción.

Se calcula en base a los volúmenes de una y otra fase (2), teniendo en cuenta la concentración del elemento de interés en la fase acuosa y la capacidad de carga del solvente a la concentración de operación.

$$O : A = \frac{C_{MeO}}{C_{MeA}} \quad (1)$$

Donde: C_{MeO} es la concentración de elemento en la fase orgánica y
 C_{MeA} es la concentración de elemento en la fase acuosa.

$$O : A = \frac{V_A}{V_O} \quad (2)$$

Donde: V_O es el volumen de la fase orgánica y
 V_A es el volumen de la fase acuosa.

1.4.4. Agitación

En un sistema binario la dispersión de un líquido en otro puede ser de dos tipos extremos, uno es temporal, que requiere un tiempo mínimo para la coalescencia de la fase dispersa y el otro es la formación de una emulsión o dispersión estable. El primero puede o no resultar en

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

una velocidad de transferencia de masa del elemento suficientemente alta desde la fase acuosa a la fase orgánica; el último puede hacer a un sistema de extracción por solventes inoperante.

La velocidad de transferencia de masa a través de un límite de fases es una función, entre otras cosas, de la distribución del tamaño de las gotitas o el área de contacto entre las fases.

El tamaño de las gotitas es determinado por la velocidad y el tipo de agitador, la tensión superficial y las densidades de las dos fases; así podría ser asumido que a tamaño de las gotitas más pequeño (mayor dispersión) mayor es la velocidad de transferencia de masa. Generalmente, sin embargo, el incremento del grado de dispersión resulta en un incremento del tiempo para la coalescencia de la fase dispersa. Esto puede tener un efecto considerable sobre el tamaño del área requerida para la sedimentación, especialmente si la agitación es tal que incrementa la estabilidad de la emulsión formada. En la medida que el tamaño de las gotitas de la fase dispersa disminuye ellas se comportan más y más como esferas rígidas, y la transferencia de masa comienza a decrecer.

De este modo, la agitación de las dos fases, afecta la velocidad de transferencia de masa y la coalescencia de la fase dispersada y esta a su vez afecta la tasa de rendimiento de una parte en particular del equipamiento y también las pérdidas de solvente. El tamaño de las gotitas producidas en el mezclado de las fases, resulta de la competencia entre los efectos participantes de la formación de las gotitas y la coalescencia. Velocidades de transferencia de masa altas, las que son usualmente indicadas por altos coeficientes de extracción, solo las puede garantizar una agitación relativamente moderada en el mezclador. Lo contrario es realidad para sistemas con baja velocidad de transferencia de masa. La agitación moderada es la que se obtiene generalmente en las columnas de platos perforados pulsadas, por consiguiente, este contactor requerirá velocidades de transferencia de masa altas. Por otro lado, un mezclador sedimentador es mejor para un sistema que tiene baja velocidad de transferencia de masa porque permite mucho más alta agitación y pueden ser dispuestas grandes áreas de separación.

En el proceso de extracción por solventes una fase es dispersada en la otra y esto determina si la operación se realiza con fase acuosa o fase orgánica continua. En la primera, la fase

orgánica es la fase dispersa (discontinua) y la fase acuosa es la fase coherente (continua), en el segundo caso es a la inversa. En cualquier proceso, cuál de las dos fases es la dispersa dependerá de la relación O:A del sistema y de las condiciones bajo las cuales comenzó la operación. Por ejemplo, si la fase acuosa es colocada en un recipiente y agitada y luego se le adiciona la fase orgánica, el sistema usualmente operará en el modo fase acuosa continua, pues la fase orgánica está siendo dispersada en la fase acuosa.

Dependiendo del sistema, fase acuosa o fase orgánica continua, la elección de uno u otro sistema puede hacer la diferencia entre una operación exitosa o no, porque esta tiene efectos sobre la transferencia de masa, la coalescencia y las pérdidas de solvente. Una elección apropiada de la fase continua lleva a una coalescencia y transferencia de masa mejorada en un contactor particular. Ritcey et al. (2006), señala que en el caso de la separación de cobalto y níquel con el empleo de columnas de platos perforados pulsadas, el mejor modo es la operación con el solvente como fase continua en las etapas de extracción, que proporciona incrementos de la relación cobalto/níquel en el solvente cargado. Por el contrario, se prefiere un sistema con fase acuosa continua para la operación de las etapas de lavado y reextracción del extracto.

Para la mezcla fase orgánica – fase acuosa es necesario que las revoluciones sean suficientes para que a la apreciación visual desaparezca la interfase fase acuosa – fase orgánica y se forme una sola fase, esta condición es garantía de un contacto eficiente entre ambas fases. La estabilidad de la mezcla fase orgánica – fase acuosa solo debe permanecer mientras las fases se encuentran agitadas.

1.4.5. Temperatura

El empleo de la temperatura puede favorecer o disminuir la extracción, tiene influencia sobre la viscosidad del solvente y la separación de fases. Un incremento de la temperatura para un mismo solvente trae consigo una mayor extracción de la especie metálica en cuestión, con la reducción de su concentración en el refinado.

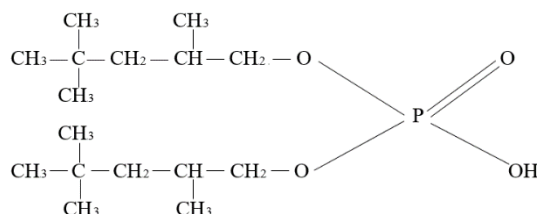
En la operación de los sistemas de extracción por solventes es de importancia primordial la velocidad en la que la fase dispersa se separa de la fase continua. Entre los principales

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

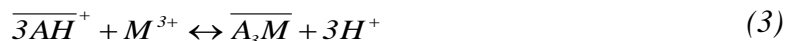
factores que afectan la coalescencia se encuentra la temperatura. Todas las propiedades físicas que afectan la velocidad de coalescencia son afectadas por los cambios en la temperatura, generalmente es observado que un incremento en la temperatura trae consigo una disminución en el tiempo de coalescencia. Los factores más importantes son: reducción de la viscosidad de las fases y el aumento en la probabilidad de ruptura de la película de la fase continua con el incremento de la temperatura del sistema.

1.5. P-204

El P-204 es un ácido fosfórico mediante el que se extraen los elementos químicos a través de un mecanismo de intercambio de cationes. Su estructura química es:



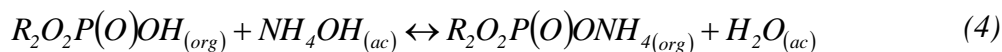
La reacción del extrayente P-204 con elementos químicos trivalentes es (3):



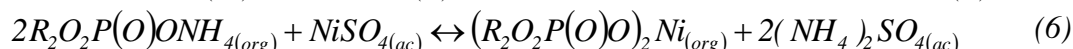
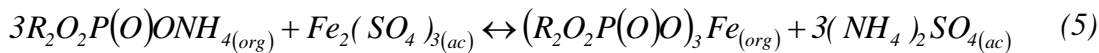
Donde A representa $R_2O_2P(O)O^-$. La barra indica la especie en la fase orgánica.

Durante la extracción es predominante la reacción directa, mientras que para la reextracción la reacción inversa es favorecida debido al principio de Le Chatelier.

Para alcanzar un mejor control del pH la fase orgánica reextraída es contactada con hidróxido de amonio antes de emplearla para la extracción, ocurriendo la salinificación del solvente según la reacción (4):



El extrayente P-204 en un diluyente, puede ser empleado para la remoción de hierro de las soluciones que lo contienen. La reacción de extracción del catión hierro(III) y del níquel desde la solución de sulfatos es (5) y (6):



1.6. Conclusiones del Capítulo 1

- Los tres procesos tradicionales para remover el hierro contenido en los licores electrolíticos como: jarosita, goetita y hematita y los métodos convencionales como el empleo de los agentes oxidantes oxígeno, peróxido de hidrógeno a temperaturas entre 60 y 80 °C y neutralización con hidróxido de sodio, no pueden remover el hierro(II) en bajas concentraciones.
- El proceso de extracción de hierro con CYANEX 272 para soluciones sulfatos de lixiviación tiene buena extracción de hierro, pero su costo en el mercado es de 15 a 18 USD, siendo muy caro para la extracción de hierro.
- El empleo de peróxido de hidrógeno y dióxido de manganeso, a temperatura ambiente y presión atmosférica, no clasifica como vía para la remoción de hierro del sulfato de níquel debido a la disolución de parte del manganeso que provoca la contaminación del licor.
- Se requiere la oxidación del hierro(II) a hierro(III) para emplear la extracción por solvente como vía de remoción de hierro.
- P-204 es el extrayente apropiado para la remoción de hierro(III), debido a su precio de 1 a 10 USD/kg muy inferior respecto a 15 a 18 USD/kg de CYANEX 272.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS Y MATERIALES

CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y MATERIALES

Este capítulo tiene como objetivo mostrar los métodos, materiales, reactivos, equipos y procedimientos empleados para la ejecución de la investigación, desde la búsqueda bibliográfica hasta la experimentación de la remoción de hierro(III) por medio del solvente orgánico P-204.

2.1 Métodos científicos de nivel teórico y empírico

Métodos del nivel teórico y empíricos, posibilitaron el desarrollo de las tareas investigativas y fueron decisivos en la interpretación de la información empírica:

- Histórico y lógico en lo fundamental para la determinación de antecedentes históricos y la lógica interna de la evaluación de los procesos de separación mediante extracción con solventes en el ámbito mundial, las tendencias, en particular de la evaluación de su desarrollo para la remoción de hierro(III) contenido en el sulfato de níquel, mediante el estudio de bibliografía científica relacionada con el problema de la investigación.
- Análisis - síntesis, posibilitó la obtención de información teórica acerca de diferentes conceptos y aspectos metodológicos, en la determinación del contenido, el descubrimiento de las relaciones y características generales de los elementos proporcionados por el análisis, concretados en los resultados de remoción de hierro.
- Deducción - Inducción, fundamentalmente para el análisis de todos los factores que influyen en los procesos de extracción con solventes y el estudio de la influencia de los mismos. sobre la remoción de hierro(III) mediante solvente orgánico en turbocombustible cubano de aviación JET A-1.
- Hipotético - Deductivo, posibilitó el planteamiento de la hipótesis, su comprobación mediante la experimentación, la deducción de las observaciones efectuadas durante el análisis de los resultados del proceso experimental, así como el análisis de los experimentos realizados.
- Método dialéctico, durante la realización del trabajo se empleó para la formulación del problema y proposición de la hipótesis.
- Experimentación y observación de los fenómenos.

2.2 Materiales, reactivos y equipos empleados

El trabajo experimental se lleva a cabo en beakers con agitación mecánica, donde se miden indicadores del proceso de extracción. Durante el desarrollo del mismo se utiliza:

- Licor de sulfato de níquel concentrado: obtenido mediante disolución atmosférica de sulfuro de níquel, en presencia de aire y temperatura, se disuelve 80 % del níquel contenido en este sulfuro, formando un licor sulfato de níquel con impurezas. Para lograr la total extracción de hierro contenido en este licor para todos los experimentos, por medio de la adición de peróxido de hidrógeno, se oxida previamente el hierro(II) a hierro(III).
- Peróxido de hidrógeno para la oxidación de hierro(II) a hierro(III).
- Extrayente orgánico di 2-etilhexil ácido fosfórico (P-204) al 20 % en el diluyente.
- Turbocombustible de aviación JET A-1 obtenido en refinería Hermanos Díaz, Santiago de Cuba, como diluyente.
- Hidróxido de amonio y ácido sulfúrico para garantizar el pH de extracción en todos los experimentos.
- Ácido sulfúrico y clorhídrico para la reextracción del solvente cargado.

2.2.1 Materiales

<u>Pipeta:</u>	Se utiliza para añadir neutralizante a las fases acuosa y orgánica durante la extracción para ajustar pH
<u>Embudos separadores cónicos con llave de teflón:</u>	Para la separación de fases posterior a la extracción y la reextracción
<u>Embudos analíticos:</u>	Para el filtrado y envase de las muestras
<u>Papel de filtro:</u>	Para filtrar las muestras de refinado y reextracto.
<u>Frascos para muestras:</u>	De <u>polipropileno</u> / envase de las muestras filtradas.

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL
MEDIANTE P-204

2.2.2. Reactivos

Características físico químicas del licor de sulfato de níquel concentrado

	Ni	Co	Fe	Zn
Concentración (g/L)	25 a 117,480	2,005	0,378 a 0,748	0,016 a 0,072
Densidad en (kg/m ³):	1118	pH	2,87 a 2,90	

Diluyente orgánico: JET A-1 turbocombustible de aviación

Tipo Genérico: Hidrocarburo aromático

Densidad (kg/m³): 791,00

Punto de inflamación (°C): 50,00

Extrayente orgánico

Di (2-etilhexil) ácido fosfórico (D2EHPA)

Nombre Comercial: P-204

Fórmula molecular: C₈ H₁₇ O₂ P(O)OH

Masa molecular: 322,42 (Tabla de masa atómica internacional, 1987)

Pureza	(%)	≥93
Densidad	(kg/m ³):	973
Viscosidad 25 °C	(Pa·s):	0,142
Punto de inflamación	(°C):	196
Separación de fases	(s)	150

Hidróxido de amonio:

Concentración (%): 25

Ácido sulfúrico:

Densidad (kg/m³): 1 830

Concentración (g/L): 160

Ácido clorhídrico:

Densidad (kg/m³): 1190

Concentración (g/L): 120

Peróxido de hidrógeno:

Concentración (%): 33

Densidad a 20 °C (kg/m³): 1114

2.2.3. Equipos empleados

pH-metro digital con electrodo combinado de pH:	Phillips 9420
Descontador digital de tiempo, con alarma sonora para 99 minutos	
Agitador mecánico con control e indicador de revoluciones digital:	IKA RW20DZM
Balanza Analítica:	BP 221 S

2.3. Indicadores cuantitativos y cualitativos del proceso de extracción

El coeficiente de distribución (D), el factor de separación (FS) y el grado de extracción (GE), son las características cuantitativas y cualitativas principales del proceso de extracción.

La cantidad de metal de interés en el extracto, culminada la extracción bajo condiciones específicas, puede ser determinada si se conoce la concentración inicial del metal en la fase acuosa alimentada y en el refinado.

Coefficiente de Distribución (D): Proporción distribuida de la concentración de un metal en ambas fases, acuosa y orgánica determinadas analíticamente. Conocido también como coeficiente de extracción (7), básico para todos los estudios de extracción con solventes. Es adimensional. Es válida la ley de distribución de Nernst y solo depende de la solubilidad del metal en la fase orgánica.

$$D = \frac{Me_O}{Me_A} \quad (7)$$

Donde: Me_O es la concentración de metal en la fase orgánica.

Me_A es la concentración de metal en la fase acuosa.

Grado de Extracción (GE): Porcentaje de metal extraído (8) que varía con las variaciones de la relación fase orgánica:fase acuosa empleada; en %.

$$GE = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V}{\bar{V}}} \quad (8)$$

Donde: V es el volumen de la fase acuosa.

\bar{V} es el volumen de la fase orgánica.

Con los coeficientes de distribución para dos elementos químicos se puede determinar si es posible o no la separación de estos durante la extracción mediante el factor de separación.

Factor de separación (FS): Relación entre los coeficientes de distribución de dos elementos a separar desde una fase acuosa. Es adimensional.

$$FS = \frac{D_{Me1}}{D_{Me2}} \quad (9)$$

Donde: D_{Me1} y D_{Me2} se refiere a los valores del coeficiente de distribución o extracción para los elementos uno y dos.

Un factor de separación mayor que uno indica que los elementos químicos pueden ser separados, no significa que la separación sea fácil, ni el número de etapas que pueden ser requeridas; entre mayor sea el valor del factor de separación, mayor es la posibilidad de obtener extractos del elemento de interés con menores coextracciones del resto de los elementos químicos presentes en solución. Zelikman y otros (1982), comentan que en la práctica se emplean sistemas de extracción con factores de separación mayor o igual a dos.

2.4. Procedimiento experimental

Se coloca el beaker correspondiente en la base de un soporte, en él se vierte primero el solvente orgánico, se introduce el impelente hasta el fondo del mismo y se comienzan a agitar, luego se añade el neutralizante requerido para alcanzar el pH de extracción y por último el licor para garantizar la continuidad de la fase orgánica durante la extracción; a continuación, se sumerge en la mezcla el electrodo de pH, entre el eje del agitador y la pared del beaker.

Concluido el tiempo de extracción, se detiene la agitación, se separan las fases por gravedad mediante embudos separadores, a continuación, se filtran todos los refinados de la extracción directamente al frasco de muestra, se determina el pH y se anota el valor.

Los extractos se reextraen con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico respectivamente durante el tiempo de reextracción determinado en cada experimento. Concluido el tiempo de

reextracción, se detiene la agitación, se separan las fases y se filtran los reextractos obtenidos directamente al frasco de muestra.

Se emplea un procedimiento general para los estudios de extracción por solventes, a este se le incluyen condiciones específicas y se modifica en correspondencia con el objetivo a alcanzar. El procedimiento general y las operaciones básicas se describen a continuación.

2.4.1. Procedimiento General para los estudios de Extracción por Solvente

1. Codificación de muestras y probetas

- a) Se codifican y se organizan en la meseta de trabajo todos los frascos de muestras que se emplearán en la prueba en cuestión.
- b) Se identifican las probetas para el solvente orgánico, el licor y para los ácidos de reextracción. Se emplearán según están identificadas.

2. Organización y preparación del área de trabajo

- a) Se ubican los soportes universales para el agitador, embudos separadores y frascos de muestras.
- c) Se conecta el agitador y se colocan dentro de la campana los recipientes con el solvente orgánico y el licor a emplear durante la ejecución del experimento, así mismo se introducen los beaker a utilizar.
- d) El frasco de muestra correspondiente al primer refinado se destapa y se pone en su boca un embudo analítico con su papel de filtro listo para filtrar.
- e) El frasco destapado correspondiente al primer refinado con el embudo analítico se colocará sobre y dentro de su tapa debajo del vástago del embudo separador.

3. Calibración

- a) Se calibra el pHmetro.

4. Neutralización para lograr pH de extracción

5. Se añade el neutralizante mediante goteo; una vez que se alcanza el valor del pH deseado, se mide el volumen de neutralizante empleado.

6. Ejecución de prueba en blanco

- a) Se realiza una prueba en blanco con el tiempo y los volúmenes de fases fijados en los experimentos, se adiciona neutralizante hasta alcanzar el valor de pH. Una vez alcanzado este valor se mide el volumen de neutralizante y se calcula la relación neutralizante/solvente.
- b) En todos los experimentos a efectuar, conocida la relación neutralizante/solvente, se añade la cantidad específica requerida para cada uno de los tiempos y relaciones de fases.

7. Extracción con solventes con fase orgánica continua

- a) En la base del soporte universal se coloca el beaker, se le añade el solvente y se introduce la varilla de agitación con el impelente cercano al fondo, se comienza agitar enérgicamente, pero sin que se produzcan salpicaduras.
- b) Se adiciona la fase acuosa en el beaker que contiene el solvente orgánico en agitación para garantizar continuidad de la fase orgánica; se incrementa la velocidad de agitación, para que desaparezcan las diferencias entre una y otra fase.

8. Muestreo de las fases de la extracción

- a) Concluido el tiempo de extracción se detiene el agitador, se toma el beaker y se vierte las fases en un embudo separador.
- b) Separadas las fases, se abre la llave del embudo separador para la salida de la fase acuosa al papel de filtro del embudo analítico y de este al frasco de muestra con código RF-n. Se coloca el frasco de muestra en la misma posición que le corresponde. Este proceder se repite para cada una de los experimentos realizados.

9. Reextracción del extracto

- a) Se vierte en un beaker la solución de reextracción (ácido sulfúrico) en el mismo volumen que el solvente cargado (siempre la reextracción se efectuará con relación fase orgánica: fase acuosa 1:1) y se comienza a agitar.

- b) Se adiciona el solvente cargado sin restos de refinado en el beaker donde se agita la solución de reextracción, incrementando la velocidad de agitación hasta que solo se observe una sola fase. Se mantiene la agitación durante el tiempo de reextracción especificado en cada experimento.
- c) Concluida la reextracción con ácido sulfúrico, la orgánica parcialmente descargada se libera de los restos de solución de reextracción, se mide su volumen exacto en una probeta, se vierte en un beaker y en la misma probeta se mide el ácido clorhídrico para la segunda reextracción a O:A =1:1. Se mantiene la agitación durante el mismo tiempo de reextracción.

10. Muestreo de las fases de la reextracción

- a) Concluido el tiempo de reextracción se detiene el agitador. Se extrae la varilla de agitación del líquido y de inmediato se vierten las fases en el embudo separador.
- b) Separadas las fases, se abre la llave y se extrae la fase acuosa que se filtra y se recoge en el frasco de muestra con código EX-SO-n y EX-Cl-n. Se coloca el frasco de muestra en la misma posición que le corresponde.

Sobre la base de este procedimiento general, se realizaron los experimentos específicos, ajustando las condiciones de cada uno en correspondencia con sus objetivos.

2.4.2. Condiciones experimentales específicas

Las condiciones varían en correspondencia con el experimento del que se trate en específico. En todos los experimentos se empleó extrayente P – 204 al 20 % y se estudian los factores pH, cinética y número de etapas que inciden sobre la extracción de hierro(III), a partir de estos se realizan las corridas continuas; los dos primeros factores se estudian también para el lavado del extracto y con los resultados se ejecuta el lavado en dos etapas a contracorriente del extracto.

Los experimentos se realizan sucesivamente en el orden que aparecen las condiciones del uno al siete. El resultado de cada uno de los experimentos tributa a una de las condiciones del siguiente.

1. Estudio del pH de extracción

Objetivos: Determinar las curvas de selectividad acorde al pH para el solvente P-204

Condiciones

Extrayente: P-204

Diluyente: turbo-combustible de aviación tipo aromático JET A-1

Fase Acuosa: Licor de sulfato de níquel oxidado

O:A extracción: 1:1

Volumen de acuosa: 100 mL

Volumen de orgánica: 100 mL

• pH de extracción: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5

Neutralizante: NH_4OH al 25 %

Tiempo de extracción: 5,0 min

2. Cinética de extracción de hierro(III)

Objetivos: Determinar el tiempo necesario para la total extracción de hierro.

Condiciones:

Extrayente: P-204

Diluyente: Turbo-combustible de aviación tipo aromático JET A-1

Fase acuosa: Licor de sulfatos de níquel oxidado

O:A extracción: 1:1

Volumen de acuosa: 100 mL

Volumen de orgánica: 100 mL

pH de extracción: $\approx 2,88$ (refinado obtenido entre 2,82 y 2,94)

Neutralizante: NH_4OH al 25 %

Tiempo de extracción: 3,0; 6,0; 9,0; 15,0; 20,0 min

O:A reextracción: 1:1

Fase acuosa de reextracción: ácido clorhídrico 160 g/L

Tiempo de reextracción: 25 min

3. Isoterma de extracción de hierro(III)

Objetivos: Determinar el número de etapas requeridas para la extracción de hierro(III).

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

Condiciones:

Fase orgánica: P-204 al 20 % en turbo-combustible de aviación

Fase acuosa: Licor de sulfato de níquel oxidado

pH del licor inicial: 3,0

O:A: (Tabla 1)

pH de extracción: $\approx 2,88$ (refinado obtenido entre 2,82 y 2,94)

Neutralizante: NH_4OH al 25 %

Tiempo de extracción: 9 min (Determinado en cinética)

O:A de reextracción: 1:1

Fase acuosa de reextracción: ácido sulfúrico 160 g/L

Tabla 1. Relaciones de fases a evaluar y volúmenes a emplear.

O:A extracción	10:1	5:1	3:1	1:2	1:3	1:5	1:10
Volumen de la orgánica (mL)	1000	500	300	100	100	100	100
Volumen de la acuosa (mL)	100	100	100	200	300	500	1000
Probeta a emplear/ orgánica (mL)	1000	500	250	100	100	100	100
Probeta a emplear/acuosa (mL)	100	100	100	250	250	250	1000
Capacidad beaker (mL)	2000	1000	600	400	600	1000	2000

Fase acuosa de reextracción: ácido clorhídrico 120 g/L

Tiempo de reextracción: 30 min en ambas reextracciones

4. Corridas continuas a escala de laboratorio

Objetivos: Corroborar condiciones requeridas para la remoción del hierro(III).

Condiciones

Extrayente: P-204

Concentración de extrayente en el solvente: 20 %

Diluyente: turbo-combustible de aviación tipo aromático JET A-1

Fase Acuosa: Licor de sulfato de níquel oxidado

Número de Etapas: 2

O:A extracción: 1:1

pH de extracción: 2,8 a 2,9

Neutralizante: NH_4OH al 25 %

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

Tiempo de extracción: 9,0 min

Estas corridas continuas se realizan siguiendo las instrucciones del procedimiento para la ejecución de las mismas y a la vez siguiendo los esquemas guía (Figura 2), que simulan las diferentes etapas del proceso a contracorriente donde se van marcando los contactos realizados y las muestras generadas hasta llegar a la estabilidad del sistema, en este punto se muestrean todas las corrientes.

Estas pruebas continuas a contracorriente para la remoción de hierro(III) se efectúan en vasos de precipitado con agitación mediante propelas y embudos separadores: la medición de pH realiza mediante un medidor de pH portátil.

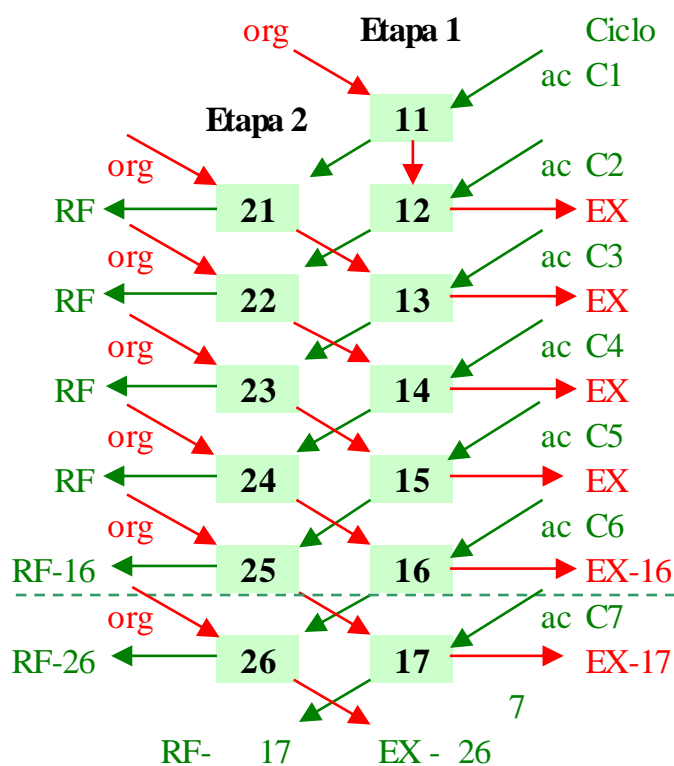


Figura 2. Esquema para corrida a contracorriente continuas a escala de laboratorio

Leyenda

ac es el licor inicial que contiene hierro(III)
org es el solvente P-204

EX es el extracto de hierro(III)
RF es el licor refinado

Cada ciclo comienza con el contacto de una fase acuosa nueva con una orgánica que proviene de un contacto anterior y viceversa cada ciclo concluye con el contacto de una fase orgánica nueva y una acuosa proveniente de un contacto anterior.

Las flechas que parten de la derecha y están identificadas como ac (de color verde), indican la alimentación de la fase acuosa. Las flechas que parten del lado izquierdo y están identificadas como org (de color rojo), indican la alimentación de la orgánica.

Ejemplo: Al iniciar el ciclo de extracción 4, se pone en contacto una acuosa nueva con el extracto 22 proveniente de la segunda etapa de extracción, obteniendo un extracto 14 que sale del sistema y un refinado 14 que se pondrá en contacto en una segunda etapa, con una orgánica nueva, en la extracción 24.

5. Lavado del extracto de hierro(III) a diferentes pH

Objetivo: Establecer el pH requerido para eliminar del extracto los elementos químicos coextraídos

Condiciones

Extracto de P-204 al 20 % en turbo-combustible JET A-1: obtenido a pH 2,85.

Fase acuosa de lavado: ácido sulfúrico a diferentes pH

Fase acuosa de reextracción de control: ácido clorhídrico 160 g/L

O:A lavado: 1:1

Tiempo de lavado: 5,0 min

O:A reextracción: 1:1

6. Cinética de lavado del extracto de hierro

Objetivo: Determinar el tiempo requerido para eliminar del extracto los elementos químicos coextraídos

Condiciones

Extracto de P-204 al 20 % en turbo-combustible JET A-1: obtenido a pH 2,85.

Fase acuosa de lavado: agua acidulada con ácido sulfúrico a pH 1,0

Fase acuosa de reextracción de control: ácido clorhídrico 160 g/L

O:A lavado: 2:1

Tiempo de lavado: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 min

7. Lavado en dos etapas a contracorriente del extracto

Objetivo: Confirmar que en las condiciones de pH y tiempo dos etapas son suficientes para eliminar del extracto los elementos químicos coextraídos

Condiciones

Extracto (orgánica cargada) de la cubeta del banco

Volumen de extracto: 1000 mL

Solución de lavado: agua acidulada con ácido sulfúrico a pH 1,0

O:A durante el lavado: 2:1

Volumen de solución de lavado: 600 mL

Tiempo de lavado: determinado en cinética de lavado

Descarga del extracto

Solución de reextracción: 100 g/L de ácido clorhídrico

Tiempo de descarga con 160 g/L del solvente descargado previamente: 5 min

2.5. Técnicas Analíticas para los Ensayos Químicos

Contra AA Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AA)

Empleado para determinar las concentraciones totales de los elementos químicos de interés. Se realiza la lectura de hierro con el empleo de otro reactivo en la llama.

Genesys 10S Espectrofotómetro Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Empleado para determinar las concentraciones de hierro(II) y total.

Volumetría

Empleado para la determinación de la concentración de níquel, ensayo con el que se obtiene repetibilidad de los resultados.

2.6. Conclusiones del Capítulo 2

- Los métodos de investigación teóricos y empíricos a emplear, permiten elegir las estrategias para alcanzar los objetivos propuestos.
- El procedimiento experimental propuesto para el estudio de las condiciones de extracción con solventes de hierro(III) contenido en el licor de sulfatos y lavado del extracto de hierro(III) es adecuado para su utilización y consecución de los objetivos trazados.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Este capítulo tiene como objetivo mostrar los resultados de la experimentación dirigida a determinar las condiciones requeridas para efectuar la remoción de hierro(III) por medio del solvente orgánico P-204 y como tributan estos al objetivo de la investigación.

Se evalúan el pH, cinética e isoterma de extracción de hierro, se ajustan y confirman los resultados a través de las corridas continuas a escala de laboratorio, se estudia el lavado del extracto de hierro(III) a diferentes pH, su cinética y el lavado en dos etapas a contracorriente del extracto de hierro(III).

3.1. pH de extracción de hierro(III)

Con el fin de precisar el valor del pH de extracción de hierro(III) con el extrayente P-204, se inicia el estudio del pH de extracción desde el licor de sulfato de níquel oxidado. Se evalúan valores de pH de 0,5 a 3,5.

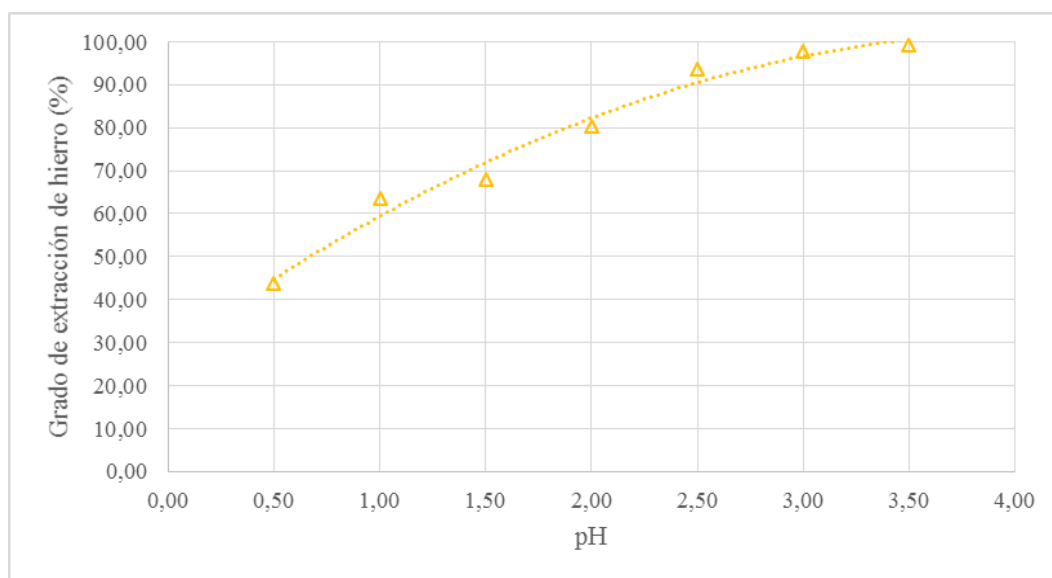


Figura 3. Grado de extracción de hierro en función del pH con el extrayente P-204 al 20 % en turbocombustible de aviación JET A-1. Conc. hierro 0,378, níquel 25,27 g/L, O:A 1:1

La extracción de hierro(III) con P-204 es ascendente alcanzando 97 % a pH 3,0 (Figura 3) donde la coextracción de cobalto es 10 % y baja la extracción de níquel 1,0 % (ANEXO 4); se puede operar a pH entre 2,5 y 3,0 con valores de 94 % de extracción de hierro(III) y la coextracción de cobalto es de 4,6 % y de níquel continúa siendo 1 %.

3.2. Cinética de extracción de hierro(III)

Con el fin de determinar el tiempo requerido para la total extracción los iones hierro(III) de la fase acuosa, se estudia la extracción empleando 20 % de extrayente P-204 diluido en turbocombustible de aviación JET A-1.

La extracción para todos tiempos de tres a 20 minutos se lleva a cabo a pH de 2,88.

Se observa que un incremento del tiempo propicia una mayor extracción de los iones hierro(III) (Figura 4). En los primeros tres minutos el grado de extracción de los iones hierro(III) es de 98,66 % y alcanza 99,90 % al transcurrir nueve; en el minuto seis el grado de extracción es relativamente similar al nueve, pero el coeficiente de distribución para el hierro(III) es 1039,79 y el factor de separación Fe/Ni y Fe/Co es 8695,62 y 1823,15 respectivamente a los nueve minutos, superior a los valores alcanzados para estos indicadores a los seis minutos (ANEXO 5). Se elige nueve como el mejor tiempo de extracción, removiendo solo un 10,68 % de níquel.

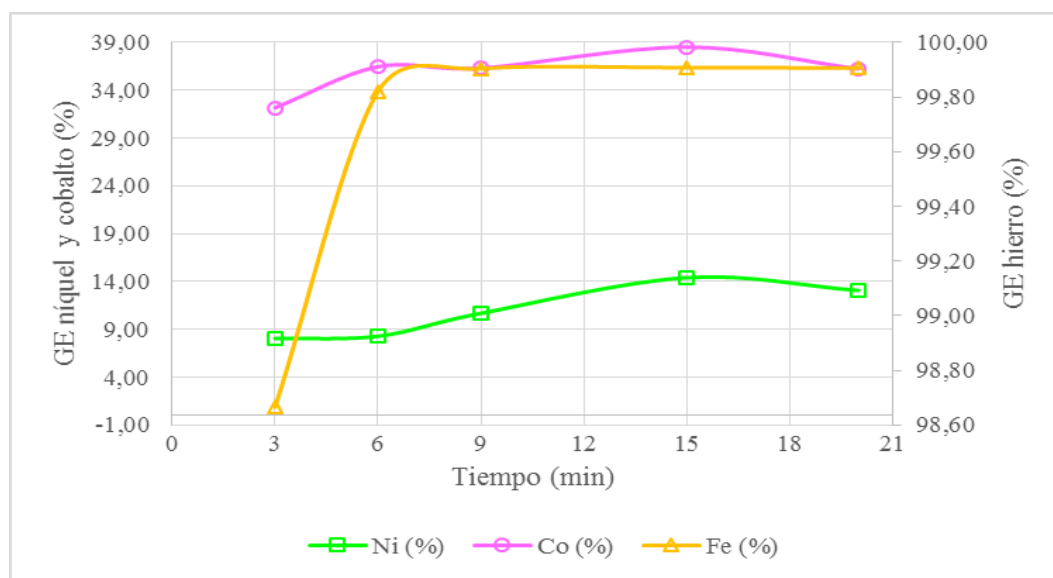


Figura 4. Grado de extracción en función del tiempo de los principales elementos del licor

El grado de extracción 99,91 % es el mismo para los tiempos 15 y 20 minutos, ligeramente mayor que para el tiempo seleccionado, por lo que no se requiere incrementar el tiempo de extracción más allá de los nueve minutos, evitando un incremento futuro de los costos de capital y de producción al requerirse equipamiento de mayor tamaño para garantizar mayores

tiempos de retención en los mezcladores de extracción y mayor consumo de extrayente para poder completar la capacidad de los mismos.

3.3. Isoterma de extracción de hierro(III)

Se construye la isoterma de extracción a pH 2,88 para determinar el número de etapas teóricas de remoción de los iones hierro(III) mediante un diagrama de McCabe-Thiele para la extracción a contracorriente, con relación fase orgánica:fase acuosa 1:2. El licor de sulfatos tiene 115,00 g/L de níquel y 0,748 de hierro(III).

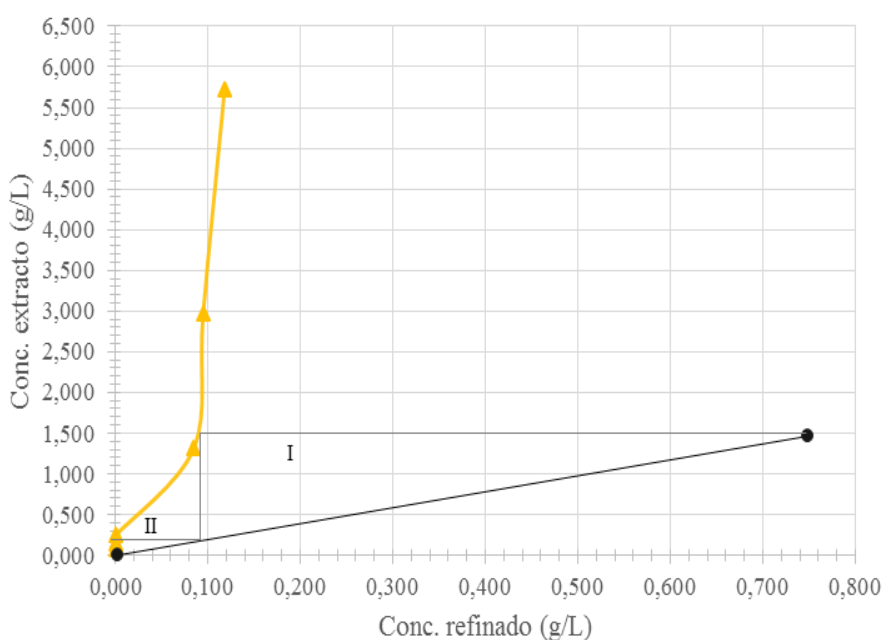


Figura 5. Isoterma de extracción de hierro. Conc. hierro 0,748 g/L. Extrayente P-204 en turbocombustible de aviación JET A-1. pH 3,0 (ANEXO 6)

Se determina mediante el diagrama, que teóricamente se requieren dos etapas de extracción para remover los iones hierro(III) contenidos en el licor de sulfatos (Figura 5).

El coeficiente de distribución (ANEXO 7) y el grado de extracción disminuyen en la medida que disminuye la relación orgánica:acuosa desde 10:1 a 1:10 (Figura 6). Los valores para las relaciones de fases 2:1, 1:1 y 1:3 se calcularon por extrapolación (ANEXO 8).

Para las relaciones 10:1 a 3:1 el grado de extracción de hierro(III) supera el 99 %, pero los procesos que trabajan a contracorriente propician la extracción paulatina del elemento de

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

interés, así como el incremento del mismo en la fase orgánica en la medida que esta avanza de una etapa a la otra, hacia el final de las etapas de extracción, operar para alcanzar más del 99 % de extracción en un contacto implicaría un elevado consumo de extrayente, encareciendo el proceso de remoción.

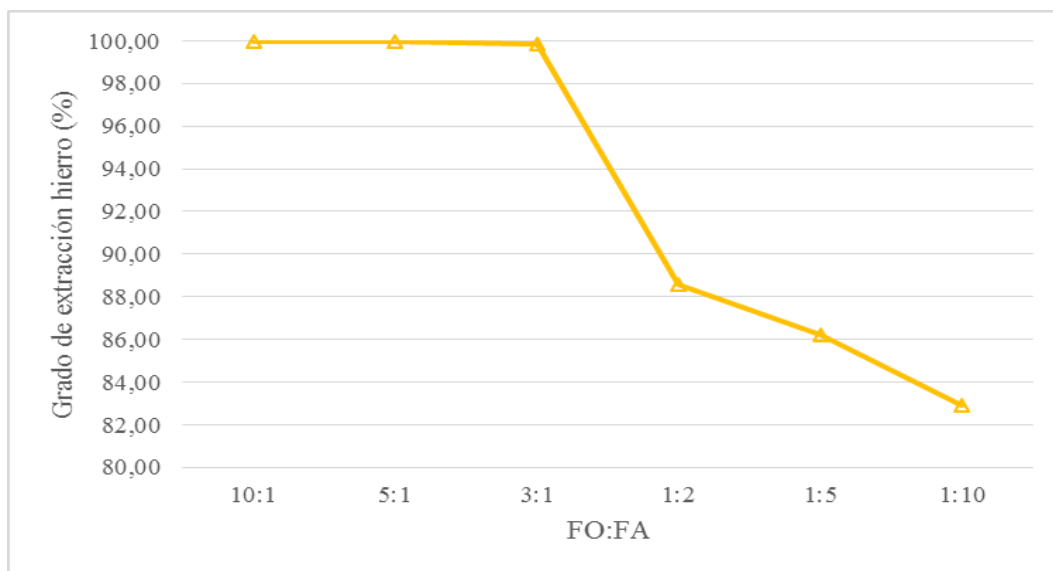


Figura 6. Dependencia del grado de extracción de hierro(III) de la relación de fases a pH 3,0

Para verificar la predicción del diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de hierro, se debe emplear la relación O:A de 1:2 para el sistema de extracción a contracorriente en dos etapas. Sin embargo, emplear una relación de fases 1:2 para las etapas de extracción requiere de la fabricación de un equipo de mayor volumen o en su defecto la reducción de los flujos de operación para mantener el tiempo necesario de contacto. Se decide realizar la corrida continua a escala de laboratorio en dos etapas para la relación 1:1, a sabiendas de que el grado de extracción para la relación O:A 1:1 será mayor (ANEXO 8).

En la corrida continua a contracorriente en dos etapas, a escala de laboratorio, con O:A 1:1 y pH 2,79 a 2,89 se obtiene 68,60 % de extracción de hierro(III) (Tabla 2), valor insuficiente para alcanzar los 0,004 g/L requeridos por el niquelado decorativo, a pesar de que el grado de extracción de hierro(III) obtenido en la isoterma para la relación 1:2, es 88,60 % y para la relación 1:1 es 91,42 % según los resultados en los valores calculados por extrapolación, de este modo dos etapas con una relación de fases mayor ($1:1 > 1:2$) deberían haber sido

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

suficientes. El ANEXO 9 muestra el esquema a contracorriente con las concentraciones alcanzadas en cada etapa.

Tabla 2. Indicadores del proceso de extracción de hierro(III) en el sistema de dos etapas de extracción

		pH	Ni	Co	Fe(III)	Zn
D	E-1	2,79	0,018	0,162	8,518	31,000
	E-2	2,89	0,030	0,229	20,519	16,778
	Total		0,018	0,176	2,185	22,222
GE (%)	E-1	2,79	1,78	13,93	89,49	96,88
	E-2	2,89	2,91	18,61	95,35	94,38
	Total		1,80	14,98	68,60	95,69

Usualmente se requiere una etapa más de extracción que la obtenida en el diagrama de McCabe-Thiele para la relación de fases elegida, por lo que se resuelve realizar una nueva corrida continua a escala de laboratorio con relación 1:1 y tres etapas de contacto.

3.4. Corridas continuas a escala de laboratorio

La corridas continua a contracorriente para la remoción de los iones hierro(III) se efectuó en tres etapas, se llevó a cabo a pH 2,89 a 2,94 y relación de fases orgánica:acuosa 1:1, a temperatura ambiente, mediante un procedimiento específico para este fin y esquema ilustrativo de cada contacto (Figura 2, Capítulo 2).

Tabla 3. Valores del coeficiente de distribución y del grado de extracción de los elementos químicos para tres etapas de extracción

		pH	Ni	Co	Fe	Zn
D	E-1	2,89	0,03	0,15	8,58	16,00
	E-2	2,92	0,03	0,05	41,25	16,00
	E-3	2,94	0,03	0,25	44,67	23,29
	D total		0,03	0,20	237,33	51,43
GE (%)	E-1	2,89	2,63	12,95	89,56	94,12
	E-2	2,92	2,82	4,47	97,63	94,12
	E-3	2,94	2,82	19,92	97,81	95,88
	GE (%) total		2,69	16,57	99,58	98,09

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

Se muestra que el níquel extraído en la primera y segunda etapas es lavado parcialmente en la etapa tres de extracción retornando a la fase acuosa, observe el valor para la etapa 03 (Figura 7, ANEXO 10).

Por otro lado, se alcanza la reducción de la concentración de hierro(III) en el licor de sulfatos 0,003 g/L (Figura 8, ANEXO 10) por debajo del valor máximo admisible para el empleo del sulfato de níquel en el niquelado decorativo, con grado de extracción de hierro(III) de 97,81 %. En tres etapas de extracción a escala de laboratorio ampliada se alcanza el incremento de la distribución del hierro, con incremento del grado de extracción del mismo en las condiciones evaluadas, por encima del resto de los elementos (Tabla 3).

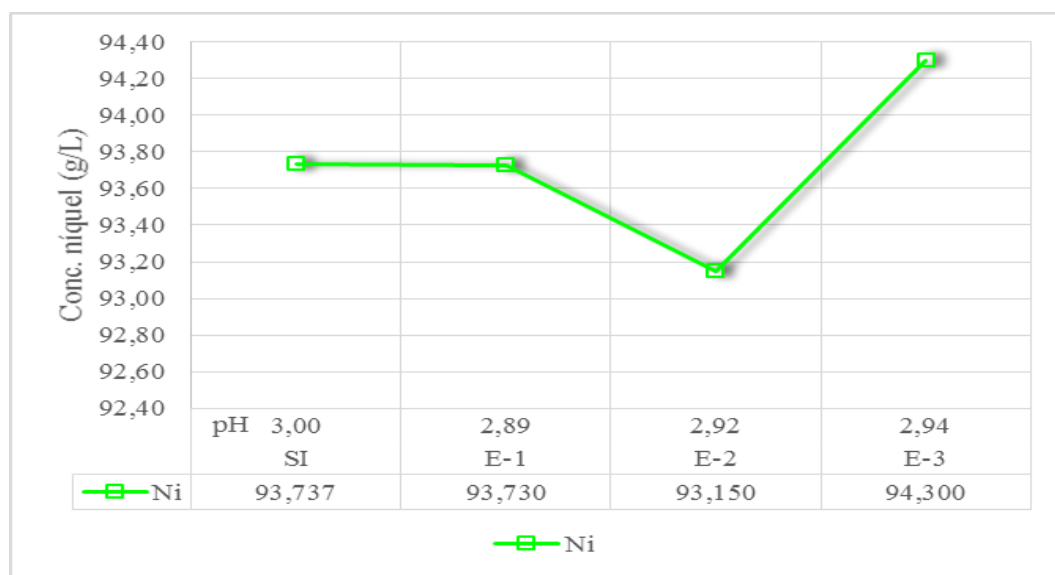


Figura 7. Concentración de níquel en la fase acuosa por etapas

Tabla 4. Perfiles de concentraciones (g/L) e indicadores cualitativos y cuantitativos al concluir las tres etapas de remoción de hierro

	Ni	Co	Fe	Zn	pH
SI	93,74	0,718	0,105	0,017	3,00
E - 1	93,73	0,766	0,083	0,001	2,89
E - 2	93,15	0,684	0,008	0,001	2,92
E - 3	94,3	0,599	0,003	0,001	2,94
D	0,028	0,199	237,33	51,43	
GE (%)	2,689	16,574	99,58	98,09	
FS Fe(III)/Me	8 588	1 194,6	1	4,615	

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

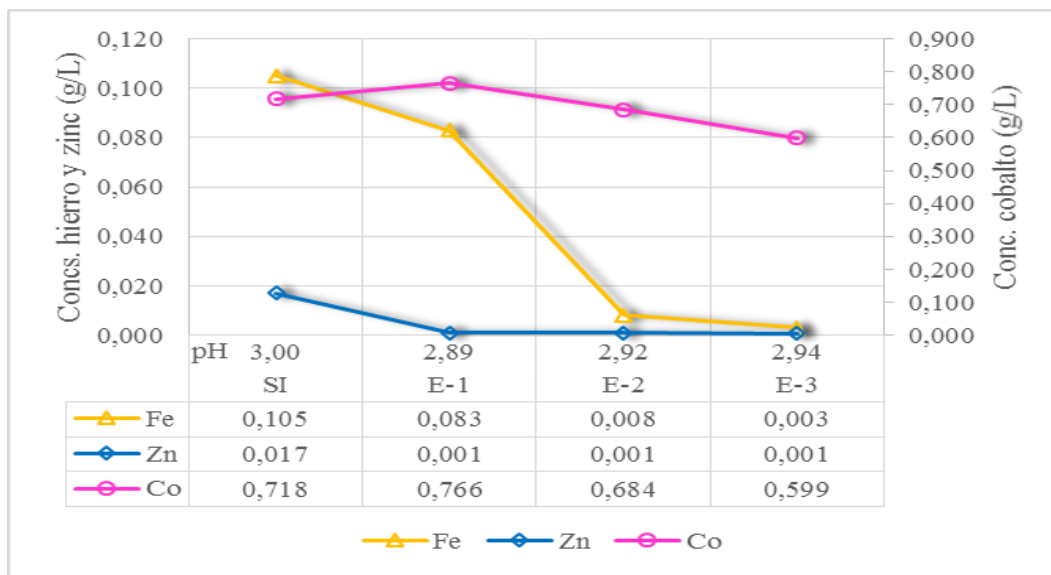


Figura 8. Concentraciones de los elementos en la fase acuosa por etapas.

La Tabla 4 muestra que el grado de extracción total del proceso de remoción de hierro(III) en tres etapas supera el 99 %, con un grado de extracción de zinc muy cercano 98,09 %.

Se requieren tres etapas para alcanzar el máximo grado de extracción de hierro(III) y obtener un licor de sulfato de níquel concentrado con las características específicas para el niquelado decorativo, hierro(III) $0,003 < 0,004$ g/L.

3.5. Lavado del extracto de hierro(III) a diferentes pH

Con el fin de determinar el pH de lavado del extracto de hierro, se emplean soluciones aciduladas con ácido sulfúrico. Se preparan soluciones a pH de 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 y 2,8. Se obtienen las concentraciones de las soluciones aciduladas (Tabla 5) para cada uno de los pH de lavado a estudiar. Y se realiza el lavado del extracto con las mismas. Luego los extractos lavados son reextraídos con ácido clorhídrico 160 g/L.

Tabla 5. Concentraciones de las soluciones aciduladas

pH	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	2,80
Conc. H ₂ SO ₄ (g/L)	149,86	26,31	11,44	2,86	0,57	0,00	0,00

La disminución del pH por incremento de la concentración de iones hidrógeno, aumentará el lavado de los iones hierro(III) desde el extracto; a pH 1,0 se lava 0,003 g/L de hierro(III) del extracto (Figura 9), pero níquel y cobalto son lavados casi totalmente (Figura 10),

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

propiciando su aparición en el reextracto de cloruro de hierro(III) producto (Figura 11), con valores de 0,003 g/L de cobalto y 0,036 de níquel.

El lavado del extracto debe efectuarse con solución acidulada con sulfúrico a pH 1,0.

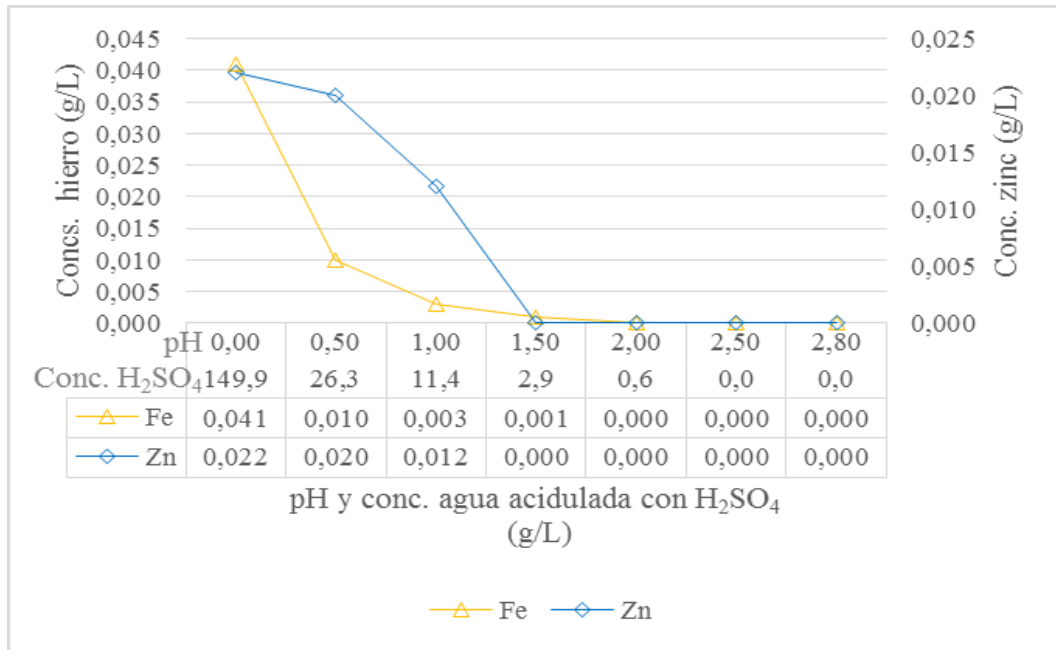


Figura 9. Efecto del pH de lavado sobre los iones hierro(III) y el zinc extraídos

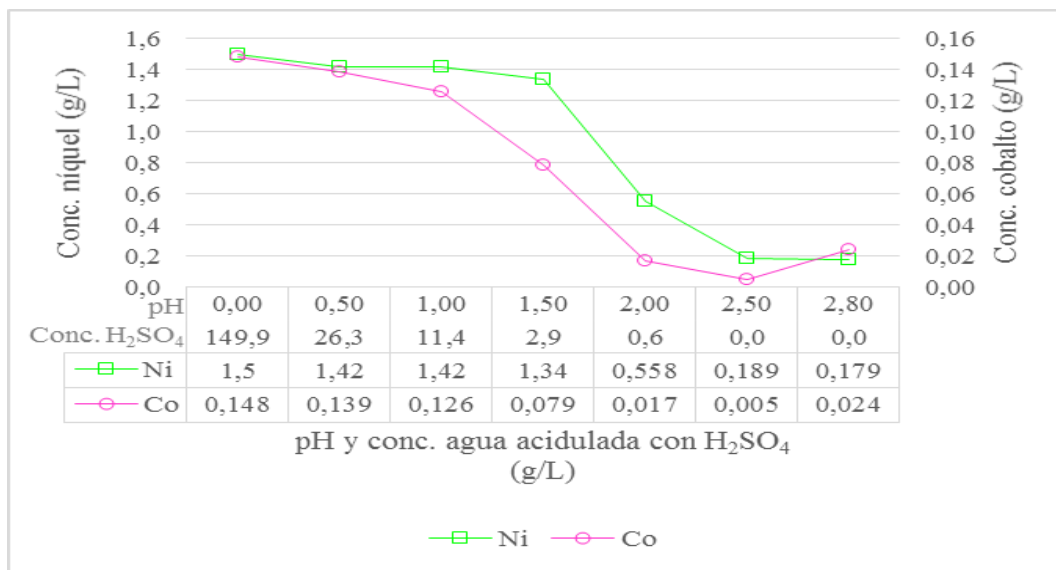


Figura 10. Efecto del pH de lavado sobre el níquel y cobalto coextraídos

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

Se debe lavar el extracto con una solución acidulada de pH 1,0 para garantizar la obtención de un reextracto de hierro/zinc con bajas concentraciones de níquel y cobalto (Figura 11 y Figura 12).

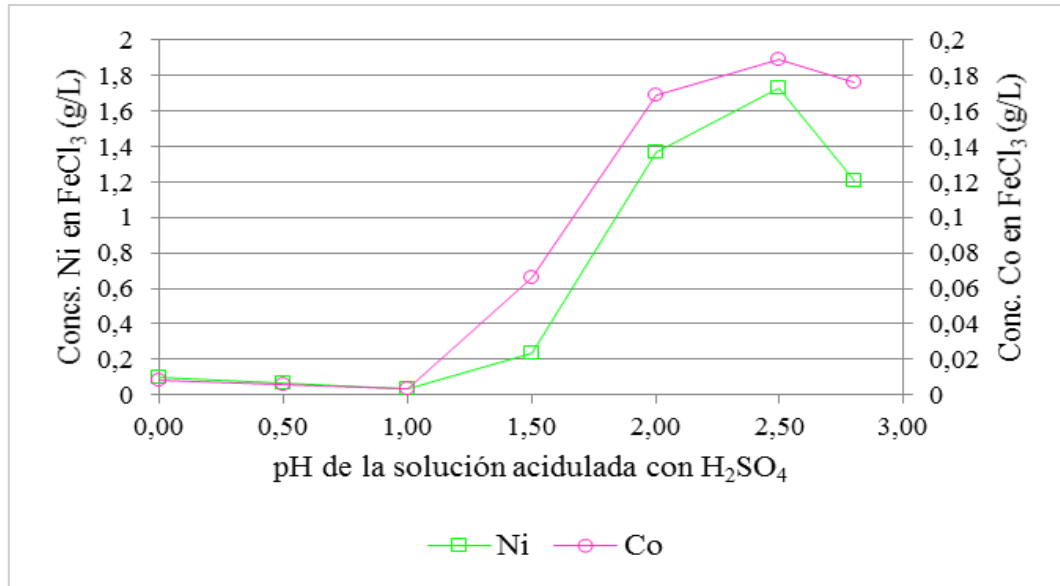


Figura 11. Concentraciones de las soluciones obtenidas por reextracción con HCl de los extractos lavados a los diferentes pH

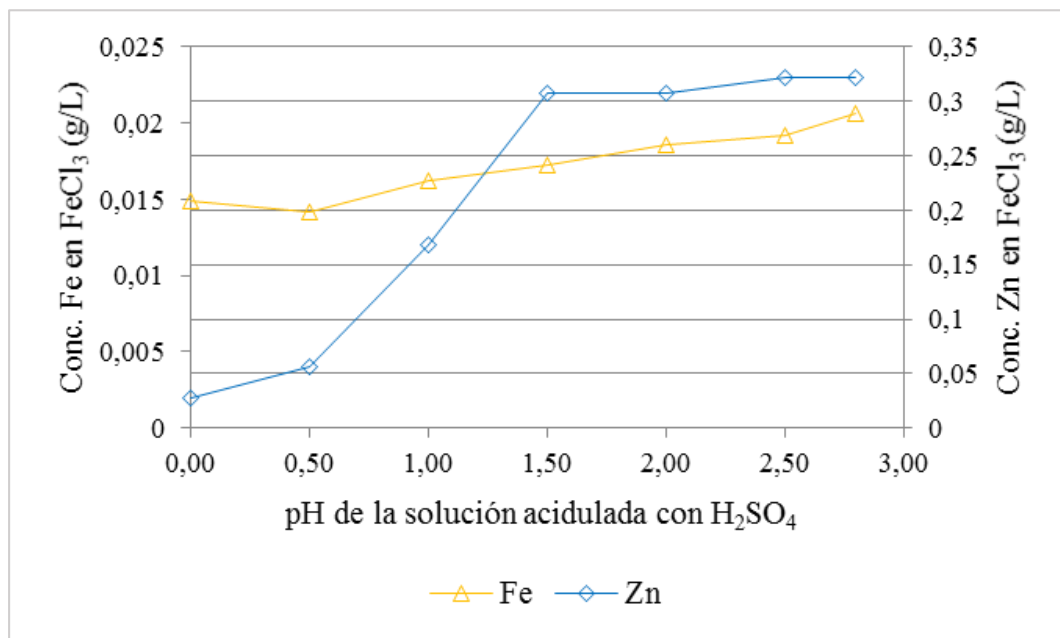


Figura 12. Concentraciones de hierro(III) y zinc en los reextractos obtenidos con HCl de los extractos lavados a los diferentes pH.

3.6. Cinética de lavado del extracto de hierro(III)

Con el fin de determinar el tiempo requerido para desplazar los elementos coextraídos de la fase orgánica. Se estudia el lavado empleando una solución a pH 1,0 de agua acidulada con ácido sulfúrico, con el incremento del tiempo de lavado en cada contacto el pH del mismo se eleva para todos los tiempos en el rango de pH de 1,74 a 1,76.

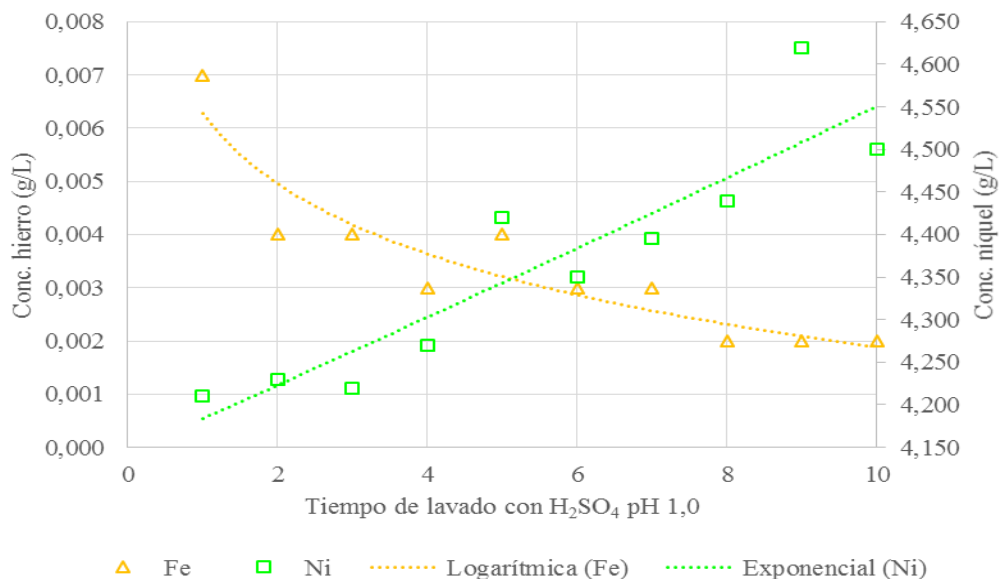


Figura 13. Tiempo de lavado del níquel e iones de hierro(III) con H_2SO_4 a pH 1,0

El grado de lavado para níquel es 96,82; cobalto 98,84; zinc 66,18 e hierro(III) 0,086 % para 10 minutos de contacto entre el extracto y la solución acidulada. (ANEXO 11). El factor de separación hierro(III)/níquel, hierro(III)/cobalto y hierro(III)/zinc son mayores que dos (ANEXO 12), indicando que estos elementos pueden ser removidos del extracto mediante el lavado.

Se observa que un incremento del tiempo propicia un mayor lavado del níquel coextraído (Figura 13), saliendo del extracto 4,21 g/L en el primer minuto y 4,5 al transcurrir diez. También se elimina cobalto y zinc (Figura 14); el valor del primero de 0,33 a 0,34 g/L al concluir los diez minutos y del último, se mantiene de 0,020 a 0,021 g/L, indicando que en estas condiciones el cobalto y el zinc a lavar no dependen del tiempo de lavado, pues para ambos existe un incremento mínimo.

Sin embargo, el comportamiento del hierro(III) (Figura 13) difiere del que ocurre para los otros elementos evaluados. Con el incremento del tiempo se reduce su concentración en la solución de lavado desde 0,007 en el primer minuto hasta 0,002 g/L a los diez, corroborando el resultado, indicando que un incremento del tiempo propicia su permanencia en el extracto al contrario de lo que ocurre con las impurezas níquel, cobalto y zinc presentes en ese. Por lo que se eligen diez minutos como el tiempo necesario para el lavado de las mismas.

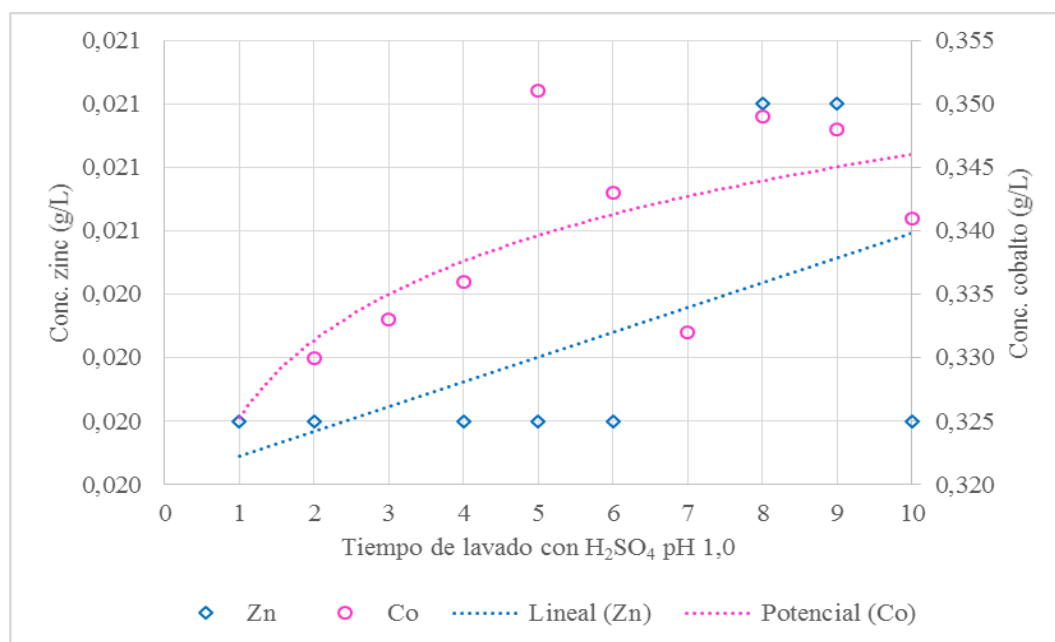


Figura 14. Tiempo de lavado del cobalto y zinc con H₂SO₄ a pH 1,0

3.7. Lavado en dos etapas a contracorriente del extracto de hierro(III)

El lavado continuo a contracorriente a escala de laboratorio (Figura 15), del extracto con solución acidulada de ácido sulfúrico, se realiza en dos etapas, pH 1,0 y relación O:A uno.

Se obtiene un grado de lavado de 98 % del níquel contenido en el extracto, 99 de cobalto, 92 de zinc y sale del extracto un mínimo de 0,02 % de iones hierro(III) (Tabla 6), que es recuperable con posterioridad en las etapas de extracción.

Se considera que dos etapas son suficientes para alcanzar el lavado de más del 92 % de los elementos que constituirán impurezas en el reextracto. Níquel, cobalto, zinc y la pequeña concentración de iones hierro(III) que pasan a la solución de lavado agotada, se unen a la solución inicial, saliendo los tres primeros como componentes del refinado en el sistema

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

continuo de remoción de hierro(III) mediante extracción por solventes y los iones hierro(III) proveniente de la solución de lavado agotada es extraído nuevamente de la solución inicial.

Tabla 6. Indicadores cualitativos y cuantitativos del lavado del extracto para cada etapa

	Ni	Co	Fe	Zn
Etapa 2 (26)	0,02	0,00	6380,00	0,28
D Etapa 1 (17)	1,95	1,00	6240,00	0,29
Total	0,02	0,01	6240,00	0,08
Etapa 2 (26)	98,43	99,63	0,02	78,13
GL Etapa 1 (17)	33,87	50,00	0,02	77,78
Total	98,31	99,25	0,02	92,59

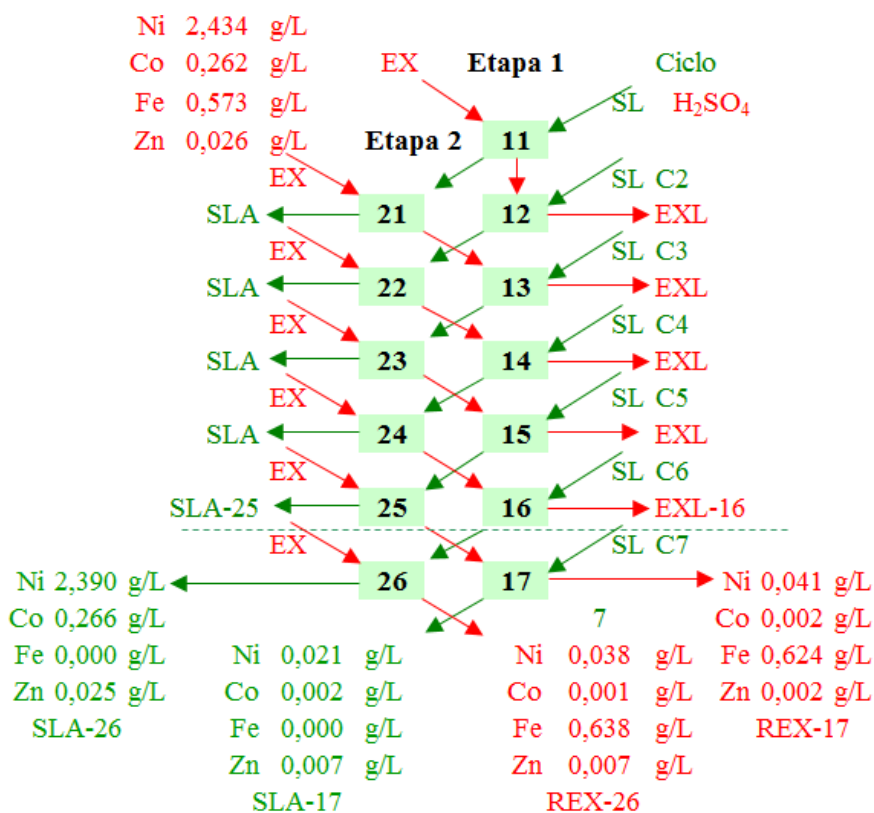


Figura 15. Lavado a contracorriente del extracto en dos etapas

Leyenda

- EX es el extracto de hierro, con níquel, cobalto y zinc coextraídos
- SL es la solución de lavado con pH 1,0
- EXL es el extracto de hierro(III) lavado
- SLA es la solución de lavado agotada con níquel, cobalto y zinc

3.8. Análisis de los Resultados

Se demuestra que los iones hierro(III) pueden ser removidos de la fase acuosa con el extrayente P-204 y se precisa que se requieren tres etapas para la extracción de hierro(III) contenido en el licor de sulfato de níquel con la ventaja de que parte del níquel coextraído se lava durante la extracción, retornando a la fase acuosa y saliendo del sistema como refinado.

Para alcanzar el valor límite $\leq 0,004$ g/L de hierro, específico para el niquelado decorativo, el pH del licor de sulfato de níquel refinado debe encontrarse en el rango de 2,82 a 2,94.

El lavado del extracto con ácido sulfúrico debe efectuarse a pH 1,0 y tiempo de diez minutos, valor para el que es mínima la transferencia de iones hierro(III) desde el extracto a la solución de lavado y se incrementa el lavado del níquel.

Para remover mediante el lavado de 98,31 de níquel, 99,25 de cobalto y 92,59 % del zinc, son suficientes dos etapas.

3.9. Conclusiones del Capítulo

- Se corrobora que los iones hierro(III) pueden ser removidos del licor de sulfato de níquel, mediante extracción por solvente con P-204, hasta la concentración requerida para el niquelado decorativo.
- Por medio de corridas continuas a escala de laboratorio se determinó que dos etapas de extracción no son suficientes para la remoción de hierro, a valores iguales o inferiores a los requeridos por el niquelado decorativo; y que tres etapas son suficientes para la extracción de los iones hierro(III) contenidos en el licor de sulfato de níquel, en las condiciones de pH 2,82 a 2,94, temperatura ambiente, tiempo nueve minutos y O:A 1:1, lográndose reducir la concentración de hierro(III) en el refinado a 0,003 g/L con un grado de extracción de 97,81% del mismo.
- Se demuestra mediante las corridas continuas de lavado del extracto, que se requieren dos etapas a contracorriente de lavado, con solución de lavado de ácido sulfúrico pH 1,0, recuperándose desde el extracto 98,31 de níquel, 99,25 de cobalto y 92,59 % del zinc, son suficientes dos etapas.

CONCLUSIONES GENERALES

Se determinan las características de remoción de hierro(III), contenido en el licor de sulfato de níquel concentrado mediante el solvente P-204, que garantizan concentraciones de iones hierro(III) menores o iguales a 0,004 g/L, requerida por el níquelado decorativo. Los valores que tributan a este resultado son:

- pH de extracción de hierro(III), 2,82 a 2,94
- tiempo de extracción de hierro(III), 9 min
- número de etapas de extracción de hierro(III), tres etapas con FA:FO 1:1

Se determina los valores de los factores que propician el lavado del extracto de hierro, recuperándose más de 98 % del níquel y cobalto contenidos en el extracto y removiendo 92,59 % del zinc, resultando que se requiere:

- una solución de lavado: ácido sulfúrico pH 1,0
- Tiempo 10 min
- Dos etapas de contacto con relación O:A 1:1

RECOMENDACIONES

- Realizar el estudio de la reextracción del extracto de hierro(III) lavado para determinar los valores de los factores que permiten la recuperación del hierro como producto a partir de este extracto lavado

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bryson, L. J., et al. 2008. *New matte leaching developments at Anglo Platinum's Base Metals Refinery. Proceedings of the Sixth International Symposium, Hydrometallurgy 2008.* Edited by Courtney A. Young, Patrick A. Taylor, Corby G. Anderson and Yeonuk Choi. Published for Mining. 2008.

Chang, Y., et al. 2010. *Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate. Hydrometallurgy - Volume 101, Issues 1–2, Pp. 84–87.* 2010.

Chen, T. T. and Cabri, L. J. 1986. <http://fulltext.study/preview/pdf/213279.pdf> Chen, T.T. and Cabri, L.J. 1986.

COX, M. 1992. *Solvent Extraction in Hydrometallurgy.* En J. Rydberg, C. Musikas y G.R. Choppin (Eds.), *Principles and Practices of Solvent Extraction*, (357–412). New York: Marcel Dekker. 1992.

Fittock, J. E. NICKEL AND COBALT REFINING BY BHP BILLITON YABULU. 2008. Pp. 1-29. 2008.

Friedrich, B., Kruger, J. and Mendéz Bernal, G. 2002. *Alternative solution purification in the hydrometallurgical zinc production. SIMJ.* Pp. 85-101. 2002.

Herrero, D., et al. 2011. *Studies on impurity iron removal from zinc electrolyte using MnO₂ - H₂O₂.* *Hydrometallurgy - Volume 105, Issues 3–4, Pp. 370–373.* 2011.

Kinetics, SX. 1996. *TECHNICAL NEWS.* (1996). *Solvent Extraction Technology Applied to Hydrometallurgy.* SX Kinetics. Periodic publication for the clients and associates of SX Kinetics. October. 1996.

Kovatcheva N., V. Nikolova, N. y Marinov, M. 2002. *Investigation the adsorption properties of the natural adsorbents zeolita and bentonita towards copper ions. Annual of the University of Mining and Geology.* V 44-45, Issue 2, pp. 93-97. 2002.

Muzawazi, Caroline. 2013. *Base metal heap and tank leaching of a Platreef flotation concentrate using ammoniacal solutions. University of Cape Town. Thesis of the degree of Master of Science in Chemical Engineering.* 2013.

RITCEY, G.M. 2006. *SOLVENT EXTRACTION. Principles and Applications to Proces Metallurgy. Part I.* Amsterdam: Elsevier. 2006.

Senapati, D., Roy Chaudhury, G. and Baskara Sharma, P.V.R. 1994. *Purification of nickel sulphate solutions containing iron, copper, cobalt, zinc and manganese. Journal of*

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL
MEDIANTE P-204

Chemical Technology and Biotechnology - Wiley Online Library. Volume 59, Issue 4. April 1994. Pp.335–339. 1994.

Sun, X., Sun, Y., Yu, J. 2016. *Removal of ferric ions from aluminum solutions by solvent extraction, part I: Iron removal. Separation and Purification Technology - Volume 159, 8 February 2016, Pages 18–22. 2016.*

ANEXOS

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

ANEXOS

The screenshot shows the Alibaba.com product page for 'Alto rendimiento Venta caliente cobre agente de extracción'. The URL is <https://spanish.alibaba.com/product-detail/high-performance-hot-sale-copper-extracting-agent-60688793973.html?spm=a2700.r>. The product is sold by LUOYANG MINE FRIEND TRADING CO.,LTD. The price is listed as US\$1.00 - US\$10.00 per kilogram, with a minimum order of 1 kilogram. The page includes a search bar, navigation menu, and a 'Contactar Proveedor' button.

ANEXO 1. Precio del P-204 en Alibaba.com

The screenshot shows the Alibaba.com product page for 'Eagles 290 extractante cytec 272'. The URL is <https://spanish.alibaba.com/product-detail/eagles-290-extractant-cytec-272-60690968281.html?spm=a2700.8699010.29.11.30e7:>. The product is sold by LUOYANG MINE FRIEND TRADING CO.,LTD. The price is listed as US\$15.00 - US\$18.00 per kilogram, with a minimum order of 100 kilograms. The page includes a search bar, navigation menu, and a 'Contactar Proveedor' button.

ANEXO 2. Precio del CYANEX 272 en Alibaba.com

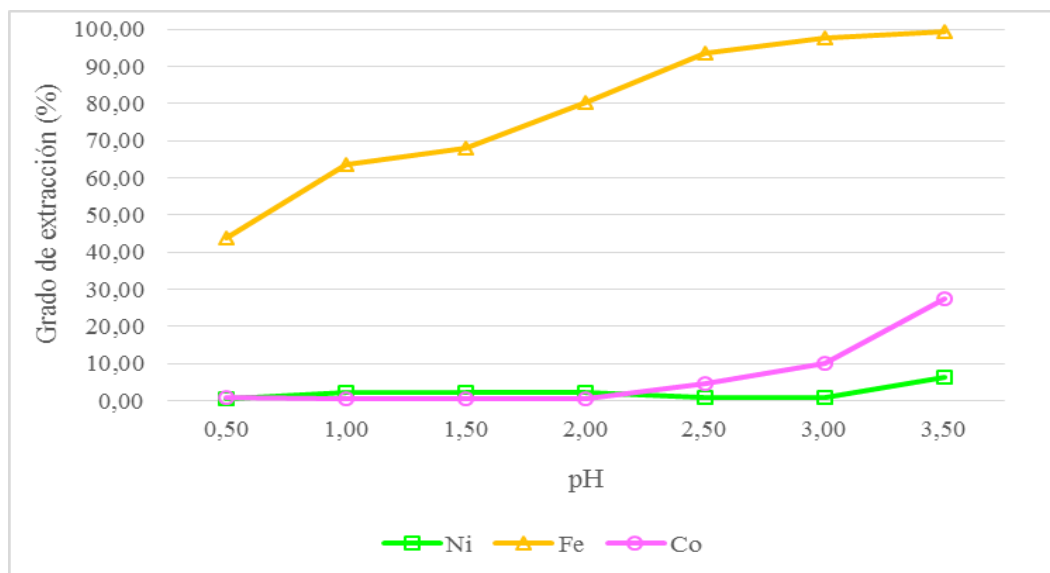
REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

ANEXO 3. Nomenclatura técnica recomendada para la extracción con solvente según Kinetics, 1996

Términos	Definiciones
Extracción con solvente:	Separación de uno o más solutos desde una mezcla por transferencia de masa entre fases inmiscibles en las que por lo menos una fase es un líquido orgánico.
Extrayente:	Es el componente orgánico activo del solvente, primariamente responsable de la extracción del metal.
Solvente:	Mezcla de un extrayente, un diluyente y en algunos casos un modificador y/o antioxidante. Fase orgánica en la que preferencialmente se disuelven las especies metálicas extraíbles desde una solución acuosa.
Extracción:	Operación de transferencia del metal de interés desde la fase acuosa a la fase orgánica. Durante la extracción se obtiene una fase orgánica cargada y una fase acuosa agotada del metal de interés.
Fase orgánica:	Solvente obtenido por la mezcla del extrayente y el diluyente.
Fase acuosa:	Licor que contiene el metal de interés; solución acuosa alimentada a la etapa de extracción.
Carga:	Transferencia del metal desde la fase acuosa a la fase orgánica.
Capacidad de carga:	Límite de saturación de un solvente por un metal o metales.
Extracto:	Orgánica cargada durante la extracción.
Refinado:	Fase acuosa desde la cual ha sido separado el metal de interés por contacto con una fase orgánica durante la extracción.
Contactador:	Dispositivo para dispersar y mezclar las fases acuosa y orgánica inmiscibles. En el laboratorio un beaker con un agitador de propela.
Reextracción:	Proceso de separación del metal de la fase orgánica cargada. Durante la reextracción se produce el solvente descargado y el reextracto. Se realiza normalmente bajo condiciones que propician la obtención de un reextracto con elevada concentración del metal de interés.
Reextracto:	Producto del circuito de extracción con solvente.
Fase dispersa:	En un contactador es la fase que está discontinua; generalmente la fase dispersa está en forma de gotitas en la fase continua.

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

Términos	Definiciones
Orgánica continua:	Condición en la que la fase orgánica no se encuentra dispersa en pequeñas gotitas a través de la fase acuosa.
Coalescencia:	Separación de la fase dispersa de la fase continua.
Crud:	Material resultante de la agitación de una fase orgánica, una fase acuosa y partículas de sólidos finos (polvo u otros) en el sistema de extracción, que forman una mezcla estable y se acumula en la interfase orgánica - acuosa; el <i>crud</i> provoca pérdidas de solvente.
Diluyente:	Consiste en un hidrocarburo alifático o aromático o la mezcla de ambos; es la sustancia orgánica en la que es disuelto el extrayente, el modificador y el antioxidante para formar el solvente.
Extrayente:	Componente activo en la fase orgánica que reacciona químicamente con el metal para formar el complejo orgánico-metálico en la fase orgánica.
FO: FA:	Relación entre el volumen de fase orgánica dividida por el volumen de fase acuosa.
Interfase:	Límite entre la fase acuosa y la fase orgánica.
Modificador:	Impide la formación de emulsiones estables y terceras fases; generalmente es un alcohol.

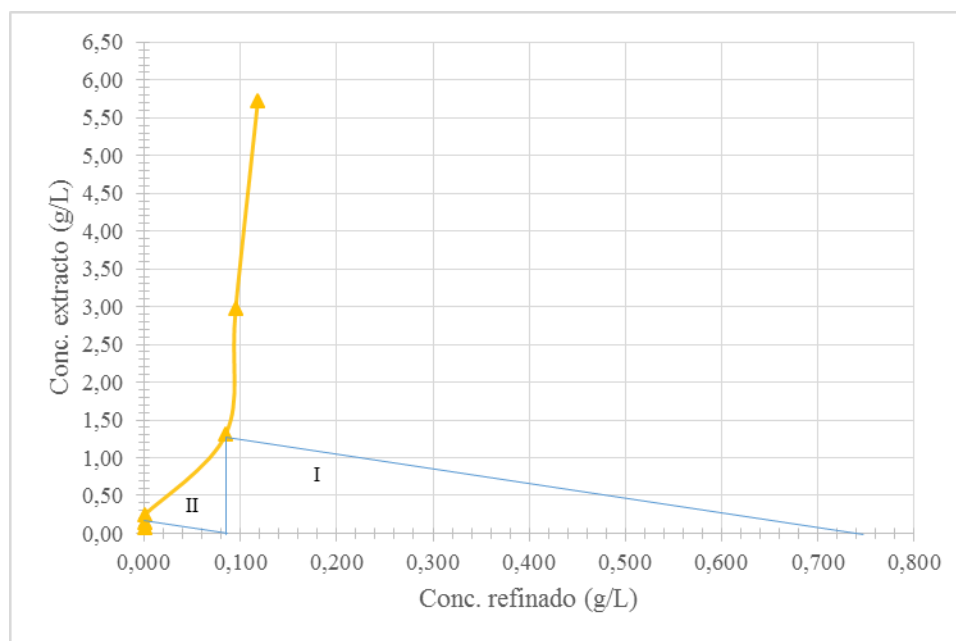


ANEXO 4. Curvas de selectividad del extrayente P-204 al 20 % en turbocombustible de aviación JET A-1. Conc. hierro 0,378, níquel 25,27 g/L

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

ANEXO 5. Indicadores cuantitativos y cualitativos de la cinética de extracción

Tiempo (min)		3	6	9	15	20
Refinado g/L	Ni	108,020	109,950	109,300	109,290	108,640
	Co	1,360	1,300	1,330	1,340	1,360
	Fe(III)	0,008	0,001	0,001	0,001	0,001
Extracto g/L	Ni	9,455	9,922	13,070	18,400	16,333
	Co	0,645	0,746	0,759	0,839	0,773
	Fe(III)	0,592	0,611	0,624	0,651	0,637
D	Ni	0,088	0,090	0,120	0,168	0,150
	Co	0,474	0,574	0,570	0,626	0,568
	Fe(III)	73,938	555,122	1039,799	1085,051	1061,943
GE (%)	Ni	8,05	8,28	10,68	14,41	13,07
	Co	32,17	36,46	36,32	38,51	36,24
	Fe(III)	98,67	99,82	99,90	99,91	99,91
FS	Fe(III)/Ni	844,710	6151,275	8695,624	6444,771	7063,409
	Fe(III)/Co	155,899	967,477	1823,146	1732,259	1868,412

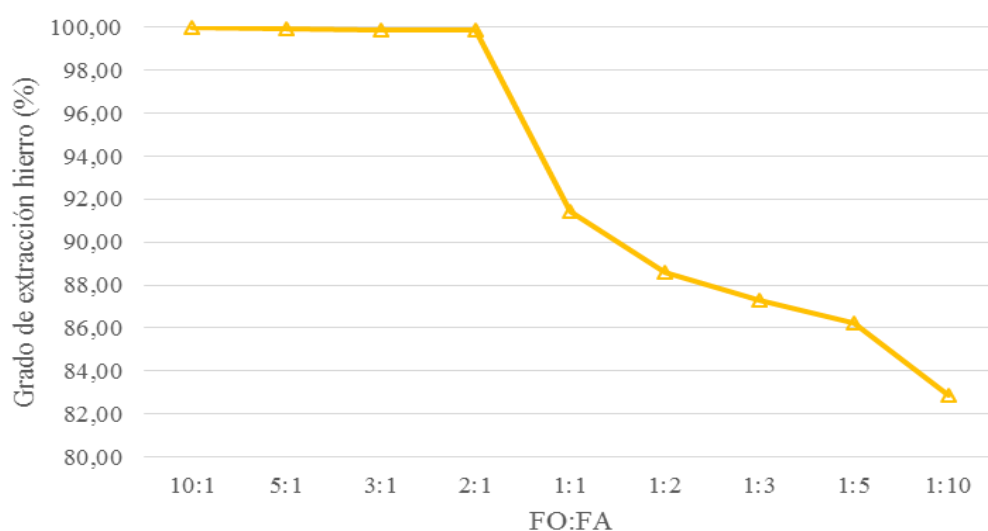


ANEXO 6. Diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de hierro(III). Conc. Fe(III) 0,748 g/L.
Extrayente P-204 en turbocombustible de aviación JET A-1. pH 3,0

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL MEDIANTE P-204

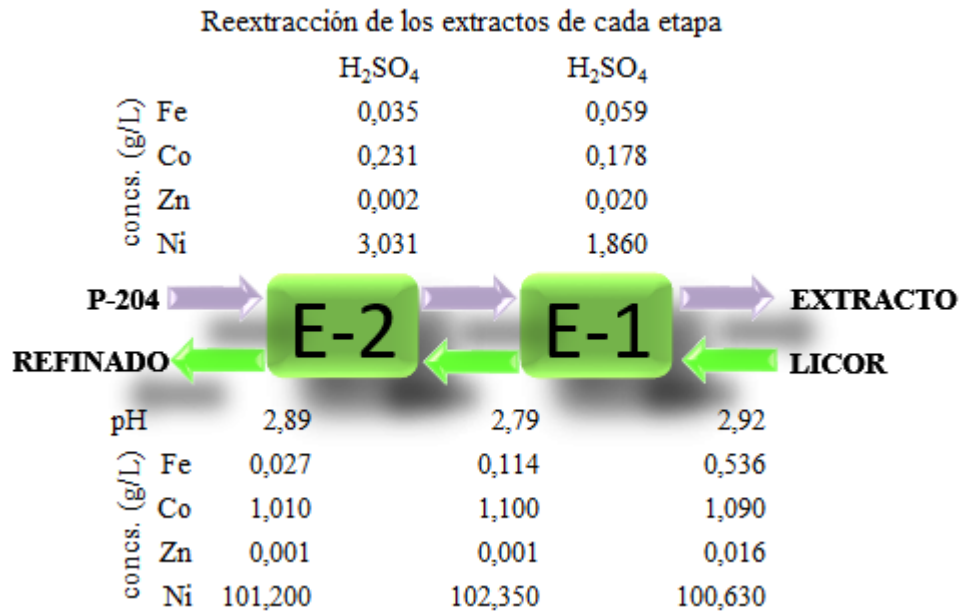
ANEXO 7. Indicadores del proceso de extracción de hierro(III) para diferentes O:A

O:A	10:1	5:1	3:1	1:2	1:5	1:10
refinado /g/L)	0,000	0,001	0,001	0,085	0,095	0,118
extracto /g/L)	0,075	0,150	0,249	1,321	2,975	5,720
D	747,90	300,00	249,00	15,55	31,32	48,47
GE (%)	99,99	99,93	99,87	88,60	86,23	82,90

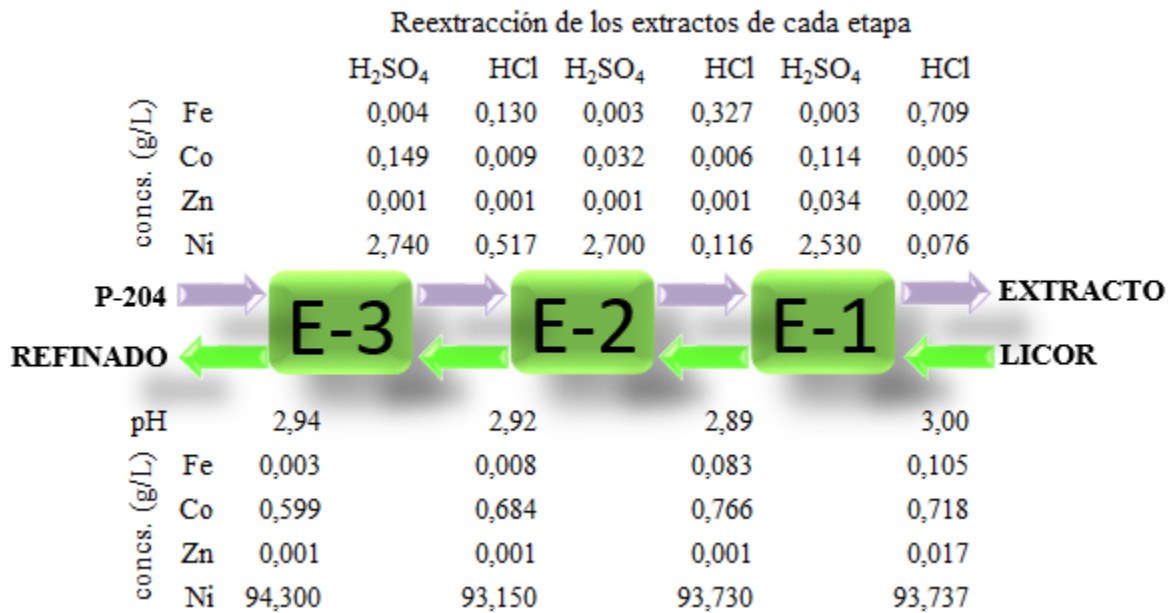


ANEXO 8. Dependencia del grado de extracción de hierro(III) de la relación de fases a pH 3,0

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL
 MEDIANTE P-204



ANEXO 9. Perfiles de concentraciones para acuosas y orgánicas durante la extracción de hierro(III) en dos etapas con P-204 a pH 2,79 a 2,89 desde el licor de sulfato de níquel



ANEXO 10. Perfiles de concentraciones para acuosas y orgánicas durante la extracción de hierro(III) en tres etapas con P-204 a pH 2,89 a 2,94 desde el licor de sulfato de níquel

REMOCIÓN DE HIERRO(III) CONTENIDO EN EL SULFATO DE NÍQUEL
MEDIANTE P-204

ANEXO 11. Grado de Lavado del extracto de hierro(III) (%) vs tiempo

tiempo (min)	Ni	Co	Fe(III)	Zn
1	95,99	97,78	0,320	63,29
2	97,11	98,57	0,191	64,52
3	97,15	98,23	0,182	63,76
4	97,09	98,82	0,130	66,67
5	95,92	97,23	0,177	66,67
6	97,14	98,85	0,130	66,67
7	95,98	97,08	0,132	64,71
8	95,57	95,62	0,085	67,74
9	97,84	99,71	0,083	67,74
10	96,82	98,84	0,086	66,18

ANEXO 12. Factores de separación Fe(III)/Me en la cinética de lavado

tiempo (min)	Fe(III)/Ni	Fe(III)/Co	Fe(III)/Zn
1	7 456	13 754	537
2	17 575	35 991	952
3	18 667	30 442	965
4	25 687	64 680	1 540
5	13 236	19 761	1 126
6	26 009	65 627	1 531
7	18 090	25 143	1 388
8	25 433	25 739	2 478
9	54 217	416 556	2 514
10	35 301	98 975	2 272