

LIXIVIACIÓN DINÁMICA DE Ni Y Co A PRESIÓN ATMOSFÉRICA DE LATERITA UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO Y CÍTRICO CON POSTERIOR PRECIPITACIÓN SELECTIVA

DI YORIO C., RANGEL C., BETANCOURT E., Y RUS J.*

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería,
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.

*Fundación Instituto de Ingeniería, Centro de Tecnología de Materiales.

Recibido: mayo de 2005

Recibido en forma final revisado: marzo de 2006

RESUMEN

El siguiente trabajo se basa en la lixiviación dinámica de lateritas níquelíferas con ácido sulfúrico y cítrico para extraer por vía hidrometalúrgica: níquel y cobalto. Posterior a la lixiviación, se busca la precipitación selectiva de níquel y cobalto en ambas disoluciones ácidas. Al mineral y los precipitados se les caracteriza para saber su morfología y composición química mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis químico cuantitativo. Durante la lixiviación se varía la concentración de los ácidos en 0,5M, 1M y 3M para el ácido sulfúrico; y en 0,1M, 0,2M y 0,5M para el ácido cítrico, con una relación de pulpa del 20% en peso y una variación de temperatura entre ambiente de 60°C y 80°C. Se obtuvo a 80°C una recuperación de níquel de 73,4% en ácido sulfúrico y de 20,29% en ácido cítrico, mientras que en cobalto se obtuvo 46,29% y 38,88% en sulfúrico y cítrico, respectivamente, en 4 horas. También se probó recircular el licor y la pulpa densa hasta tres veces, donde se llegó a obtener 551,2 mg/l de níquel y 96,3 mg/l de cobalto en el licor con recuperaciones acumuladas de hasta 40% Ni y 46 % de Co. En los ensayos de precipitación se varia el pH de la solución por medio de la adición de cal a la disolución de ácido sulfúrico, donde alrededor de un pH de 4 ocurre la precipitación con un 86,45% en níquel y 57,31% en cobalto que precipita; mientras que al licor obtenido por lixiviación con ácido cítrico se adiciona vapor de agua y CO₂ por separado a fin de desplazar el catión metálico asociado al quelato de la solución lixiviada y conservar el ácido en la solución., donde se obtuvo hasta 48,84% de níquel y 62,06% de cobalto que precipita.

Palabras claves: Lixiviación, precipitación, níquel, cobalto, ácido sulfúrico, ácido cítrico, quelato.

DINAMIC LEACHING OF Ni AND Co AT ATMOSPHERIC PRESION OF LATERITE USING SULPHURIC AND CITRIC ACID WITH LATER SELECTIVE PRECIPITATION

ABSTRACT

The following work studies the dynamic leaching of a nickeliferous laterite with sulphuric and citric acid to hydrometallurgically extract nickel and cobalt. After the leaching process, it was investigated the selective precipitation of nickel and cobalt in both acid solutions. The laterite ore and the precipitates were characterized to obtain their particle morphology and chemical composition by means of X rays diffraction, electron microscopy and quantitative chemical analysis. During the leaching process, acids concentration were varied from 0.5M, 1M and 3M for the sulphuric acid and 0.1M, 0.2M y 0.5M for the citric acid, at a 20% of pulp density and a temperature variation between ambient, 60°C and 80°C. At 80°C it was obtained recoveries of nickel of 73.4% in sulphuric acid and 20.29% in citric acid, meanwhile it was achieved recoveries for cobalt in the order of 46.29% and 38.88 in sulphuric and citric respectively (4 hours leaching). Also it was tested to recirculate the liquor and the leached pulp for three times. It was obtained 551.2 mg/l of nickel and 96.3 mg/l of cobalt in the liquor with recoveries up to 40% for Ni and 46% for Co. The precipitation technique was based in lime addition to the sulphuric acid solution where the pH for precipitation occurs around 4, with 86.45% of the nickel and 57.31% of the cobalt reported in the precipitate; meanwhile in citric solution water steam and CO₂ was added separately to displace the metallic cation associate to the quelate in the leaching solution, besides to preserve the citric acid in the solution. The quantity of the nickel and cobalt that precipitate was 48.84% and 62.06% respectively.

Keywords: Leaching, precipitation, nickel, cobalt, sulphuric acid, citric acid, chelate.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevas tecnologías en el ámbito de la lixiviación constituye el pilar fundamental para sustituir a los procesos convencionales de extracción de metales. Principalmente en las menas de bajo tenor, que hacen inviable la rentabilidad económica de las industrias. Sobre la base de lo anterior se decidió realizar este trabajo de investigación acerca de la lixiviación y precipitación de níquel y cobalto en lateritas niquelíferas.

La laterita es un mineral que se encuentra en la cercanía de la superficie con una cantidad apreciable de metales^[1]. En Venezuela existen depósitos importantes de lateritas niquelíferas por lo que resulta útil el estudio tecnológico de los métodos alternativos de extracción.

Ha habido varios trabajos de investigación acerca de la lixiviación de lateritas usando ácido sulfúrico y cítrico^[2,5], con el fin de recuperar níquel y cobalto variando la concentración del ácido, la temperatura y el tiempo de lixiviación. En cuanto a la precipitación, se ha encontrado la aplicación de extracción por solvente de licores provenientes del ácido sulfúrico^[6,7]. Sin embargo, no se han podido obtener técnicas menos costosas para la extracción del níquel y del cobalto tanto en licores de ácido sulfúrico como en licores de ácido cítrico.

En el siguiente trabajo se aplica la lixiviación dinámica a presión atmosférica usando ácido sulfúrico y cítrico a distintas concentraciones y temperaturas para desarrollar una ruta tecnológica que permita la extracción a escala industrial de níquel y cobalto, posteriormente se busca precipitar estos elementos a través de la adición de cal, CO₂ y vapor de agua.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparación del mineral

La preparación del mineral consistió en la reducción de tamaño de los terrones hasta lograr un tamaño de partícula 80% pasante malla 200 (75 micras)^[8].

Ensayos de lixiviación

Los ensayos de lixiviación se dividieron en tres etapas fundamentales, las cuales se describen a continuación:

Ensayos tipo Batch

La pulpa preparada con la solución ácida y el mineral en una relación de 20% es introducida en fiolas de 200ml. El

proceso de lixiviación se realizó a temperatura ambiente, 60°C y 80°C por un tiempo de 4 horas. Adicionalmente se varió la concentración de los 1M y 3M para el ácido sulfúrico, de acuerdo a lo establecido por E. Betancourt^[8] y en 0,1M, 0,2M y 0,5M para el ácido cítrico de acuerdo a P. Tzeferis^[3]. La agitación se realizó en una plancha de agitación magnética para un volumen de ácido 100 ml.

Luego del proceso de lixiviación los licores fueron analizados mediante la técnica de absorción atómica.

Cinética de la lixiviación

De igual forma que en los ensayos tipo Batch, se trabajó con un 20% de dilución de pulpa en fiolas con un volumen de 1 litro. Las alícuotas fueron extraídas a lo largo de 0,5, 1, 2, 4, 8, 12, 16 y 24 horas para ambos agentes lixiviantes. El estudio se realizó para todas las concentraciones en ácido cítrico a la temperatura de 80°C y a 1M para el ácido sulfúrico.

Lixiviación en banco de prueba

Estos ensayos se realizaron para los licores de ácido cítrico solamente. La lixiviación se efectuó de tal forma que simulara un proceso continuo, donde se estudió la interacción entre los licores y la pulpa densa a lo largo de tres pases de recirculación en la lixiviación. Las condiciones del ensayo fueron 2 horas a 80°C con una concentración de 0,1M y un volumen de 1 litro.

Precipitación

La precipitación se enfocó en la aplicación de varios métodos encontrados en la literatura^[6,7], para las condiciones particulares del mineral y de los procesos de lixiviación de este trabajo. En primer lugar se agregó cal a los licores de ácido sulfúrico y cítrico, tanto a temperatura ambiente como a 40°C, para verificar el cambio de pH en el cual ocurría la precipitación. Luego de este paso se procedía a medir los licores mediante absorción atómica.

En segundo lugar, se inyectó CO₂ y vapor de agua, tanto juntos como separados, solamente a los licores de ácido cítrico por un espacio de tiempo de 20 minutos. La medición de pH se realizó antes y después de la inyección de los gases. Cabe destacar que la inyección de CO₂ se hizo a temperatura ambiente y a 60°C, mientras que con vapor de agua y CO₂ la temperatura subió por encima de 80°C.

Análisis por Cromatografía Líquida

Los licores de ácido cítrico sometidos a la precipitación

mediante inyección de CO₂, fueron analizados a través de la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia con la finalidad de determinar que cantidad de ácido cítrico permanecía en la solución luego de la inyección del gas.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Caracterización del mineral

El mineral luego de homogeneizarlo y analizarlo químicamente para conocer su composición resultó con un porcentaje de 30,8 ± 1,5 % de hierro, 1,092 ± 0,123 % de níquel y 0,101 ± 0,020 % de cobalto. Adicionalmente, las fases probables encontradas en el difractograma del composito fueron las siguientes: Willemseita (Ni,Mg)3Si₄O₁₀(OH)₂, la Garnierita (Ni,Mg)3Si₂O₅(OH)₄ y la Trevorita NiFe₂O₄, la hematita Fe₂O₃ y la Goetita Fe₂O₃·H₂O. Esto indica una mena netamente limonítica [8].

Ensayos de lixiviación

Ensayos de lixiviación tipo Batch

Los resultados encontrados para la lixiviación tipo Batch se pueden apreciar en las tablas siguientes, donde primero aparecen los resultados con el ácido sulfúrico y posteriormente los encontrados para el ácido cítrico en 4 horas de lixiviación.

Ácido sulfúrico

Los resultados siguientes muestran la cantidad de ppm extraídos y el porcentaje de recuperación de los elementos estudiados para las condiciones establecidas en la lixiviación.

Tabla I. Porcentaje de recuperación en ácido sulfúrico

| Ensayo | Temp (°C) | Conc (M) | %Rec Fe | %Rec Ni | %Rec Co |
|--------|-----------|----------|---------|---------|---------|
| A | 25 | 0,5 | 0,707 | 7,405 | 1,118 |
| B | | 1 | 1,118 | 8,823 | 1,590 |
| C | | 3 | 2,106 | 12,980 | 1,843 |
| D | 60 | 0,5 | 0,917 | 16,370 | 6,740 |
| E | | 1 | 9,217 | 21,085 | 9,705 |
| F | | 3 | 32,333 | 41,800 | 14,240 |
| G | 80 | 0,5 | 9,700 | 30,050 | 15,625 |
| H | | 1 | 22,733 | 56,025 | 17,590 |
| I | | 3 | 84,950 | 73,400 | 46,288 |

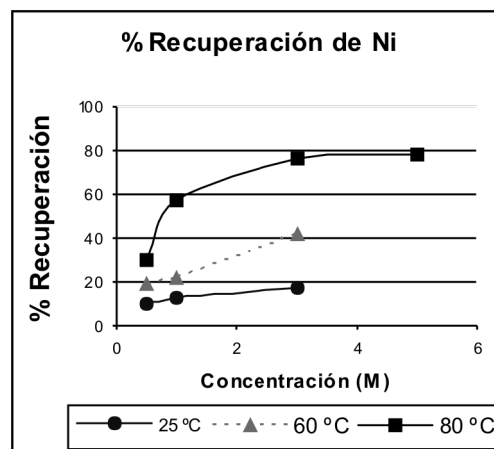


Figura 1. Porcentaje de recuperación del níquel en ácido sulfúrico

El comportamiento general muestra que al llegar a 3M existe un máximo en las curvas de recuperación. Esto se comprobó experimentalmente al realizar ensayos a 5M con el mismo volumen, a 80°C por 4 horas, con resultados de 74,98% de níquel, 36,98% de cobalto y 83,37% de hierro, donde estos resultados son muy cercanos a los encontrados en la Tabla I para 3M a 80°C. Esto demuestra que por encima de 3M no resulta viable la lixiviación con el ácido sulfúrico.

Por otra parte, desde el punto de vista industrial, una concentración de 1M sería la óptima para trabajar ya que la concentración de 3M implica 3 veces más en consumo de ácido que 1M y ninguno de los elementos de interés (Ni y Co) se incrementan en esa proporción.

Ácido cítrico

De igual forma que con el ácido sulfúrico, los resultados a continuación se realizaron a 4 horas, con una densidad de pulpa de 20% en peso y en 100 ml de solución ácida.

De igual forma que con el ácido sulfúrico, la recuperación de los elementos se ve favorecida con un aumento de la temperatura y la concentración hasta los niveles estudiados, donde las más altas recuperaciones se obtuvieron a 0,5M y 80°C, con un 20,29% de níquel y 39,875% de cobalto con una cantidad de 405,80 ppm de níquel y 79,75 ppm de cobalto. Adicionalmente, se realizaron estudios con concentraciones de ácido cítrico por debajo de 0,1M donde se encontraron recuperaciones inferiores al obtenido a 0,1M, con lo cual no sería recomendable trabajar con estas concentraciones a nivel industrial. De igual forma, concentraciones de 0,2M y 0,5M representan un aumento considerable en el consumo del ácido sin que esto represente un aumento en la extracción de los elementos de interés (Ni y Co).

El comportamiento general obtenido durante la lixiviación tipo Batch para el ácido cítrico se puede observar en la

siguiente figura, donde se colocan las tres temperaturas ensayadas con sus concentraciones para el níquel. Sin embargo, el comportamiento de los otros elementos es similar.

Tabla II. Porcentaje de recuperación en ácido cítrico

| Ensayo | Temp (°C) | Conc (M) | %Rec | | |
|--------|-----------|----------|-------|--------|--------|
| | | | Fe | Ni | Co |
| A | 25 | 0,1 | 0,148 | 1,762 | 0,160 |
| B | | 0,2 | 0,220 | 2,576 | 0,400 |
| C | | 0,5 | 0,252 | 3,166 | 0,528 |
| D | 60 | 0,1 | 0,737 | 5,839 | 11,180 |
| E | | 0,2 | 1,432 | 8,625 | 14,950 |
| F | | 0,5 | 2,163 | 9,120 | 16,390 |
| G | 80 | 0,1 | 1,772 | 12,305 | 23,713 |
| H | | 0,2 | 2,973 | 15,580 | 25,600 |
| I | | 0,5 | 3,953 | 20,290 | 39,875 |

Lixiviación tipo Batch

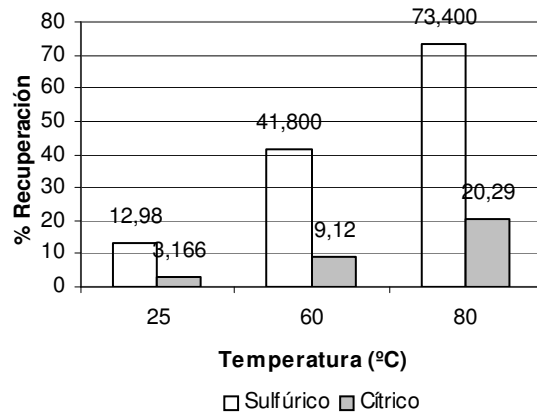


Figura 3. Porcentaje de recuperación del níquel a 3M en sulfúrico y 0,5M en cítrico

En la figura anterior, se colocaron las máximas recuperaciones encontradas para ambos ácidos, donde se puede apreciar que el ácido sulfúrico posee una capacidad de extracción muy superior a lo conseguido por el ácido cítrico. Esto se debe a su carácter de ácido fuerte.

En cuanto al índice de selectividad de los ácidos se obtuvo lo siguiente:

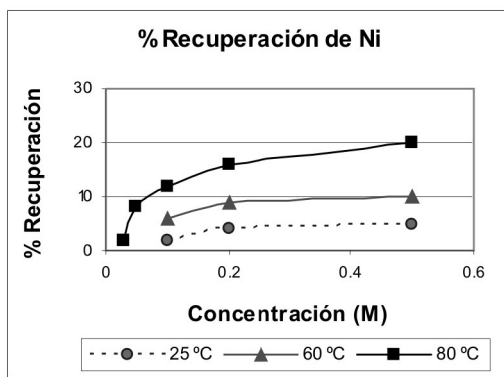


Figura 2. Porcentaje de recuperación del níquel en ácido cítrico

Se puede apreciar en la Fig 2 que el aumento de la concentración hasta 0,5M no trae una mejora considerable en la recuperación de los elementos estudiados. Se puede decir que la concentración óptima de lixiviación es la de 0,1M ya que al aumentar la concentración del ácido ya sea el doble o cinco veces más no se beneficia de manera proporcional la extracción de los elementos de interés Ni y Co.

Por otra parte al comparar la capacidad de recuperación de cada ácido en la lixiviación se tiene lo siguiente:

Selectividad Ni/Fe

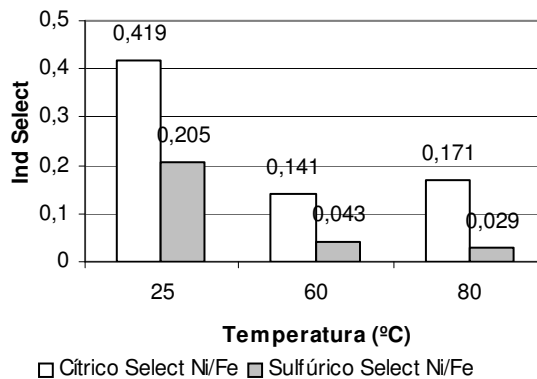


Figura 4. Índice de selectividad Ni/Fe en 0,5M de cítrico y 3M en sulfúrico

Se puede apreciar que la selectividad, por el contrario al porcentaje de recuperación, favorece al ácido cítrico con lo cual se convierte en un agente lixivante de interés a pesar de su bajo poder de lixiviación. Esto se debe a su carácter de ácido débil, con lo cual no es capaz de reducir a los iones Fe^{+3} en Fe^{+2} que son los iones con los que interactúa en el quelato [3]. Adicionalmente, debido a la interacción química que se produce entre el ácido cítrico y los iones metálicos en solución, el cobalto presenta mayor porcentaje

de recuperación que el níquel debido a que el cobalto posee una estructura más estable con una afinidad y grado de covalencia mayor que el níquel en solución formando los quelatos respectivos.

Cinética de la lixiviación

El comportamiento cinético encontrado para la lixiviación con el ácido sulfúrico se puede apreciar en la figura siguiente:

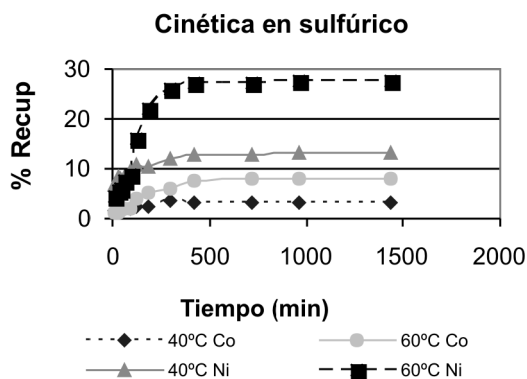


Figura 5. Cinética en ácido sulfúrico 1M.

Se observa que para la concentración estudiada, la temperatura favorece la recuperación de los elementos de interés. Por otro lado existe un incremento notable en la recuperación hasta llegar a 420 minutos (7 horas), donde a partir de ese tiempo permanece constante la recuperación de los elementos estudiados hasta las 24 horas continuas de lixiviación. Por lo tanto, un tiempo óptimo para la realización de un proceso continuo sería entre 5 y 7 horas de lixiviación.

En cuanto al comportamiento cinético encontrado para el ácido cítrico se tiene la siguiente figura:

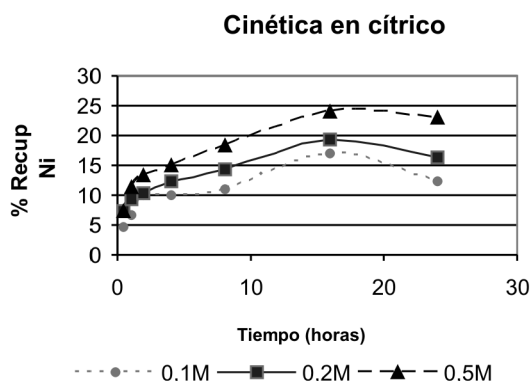


Figura 6. Cinética en cítrico a 80°C para el níquel

Se puede apreciar en la figura anterior que existe un incremento en el porcentaje de recuperación hasta llegar a las 16 horas, donde posteriormente decrece la recuperación para todas las concentraciones estudiadas.

En cuanto al comportamiento de los elementos a 0,1M de ácido cítrico se encontró el siguiente:

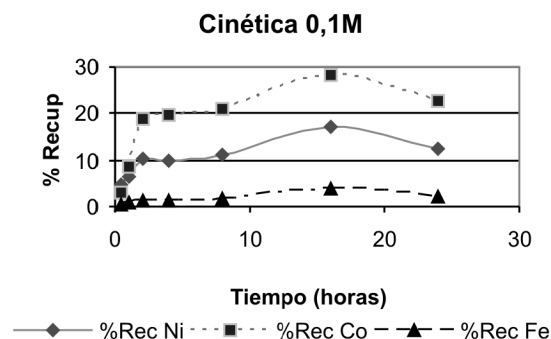


Figura 7. Cinética en cítrico a 0,1M y 80°C

En la figura anterior se puede apreciar que luego de alcanzada las dos horas de lixiviación, el porcentaje de recuperación se incrementa de forma insignificante hasta que luego de 8 horas sufre un aumento considerable. Si se compara la tasa de disolución efectiva, es decir, la cantidad de metal recuperado en el tiempo, se tiene que la relación es mayor para dos horas que para 8 y 16 horas de lixiviación, por ejemplo para el níquel se tiene a 2 horas 50,5mg/h mientras que a 16 horas se tiene 10,7mg/h. Por lo tanto se puede afirmar que un tiempo de 2 horas es un tiempo óptimo para realizar pruebas a escala piloto.

En cuanto al pH registrado durante el proceso cinético se observa el gráfico siguiente:

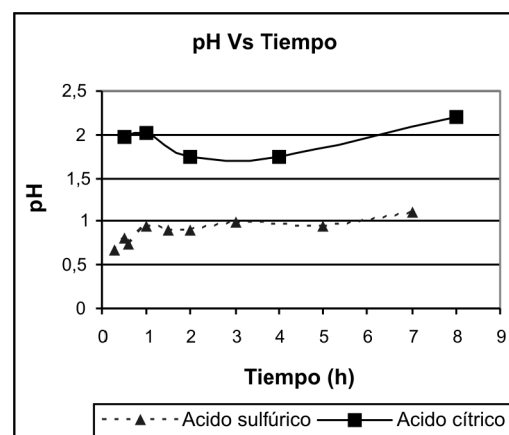


Figura 8. pH para 1M de sulfúrico y 0,5M de cítrico

Se puede apreciar que el pH a medida que se efectúa el proceso de lixiviación va perdiendo acidez debido a la interacción que se produce entre los elementos metálicos presentes y la cantidad de ácido libre en solución. Sin embargo, el rango de variación del pH al final del proceso cinético es bastante poco para ambos ácidos.

Lixiviación en banco de prueba

La finalidad del banco de prueba era lograr a través de la recirculación del licor y la pulpa densa de lixiviación el máximo enriquecimiento y la máxima extracción de los elementos de interés, respectivamente.

La adición de mineral fresco a los licores de lixiviación en cada recirculación mostró los siguientes resultados.

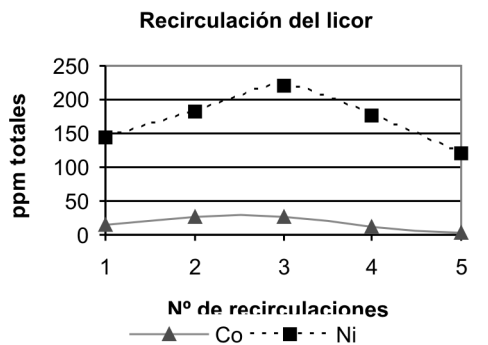


Figura 9. Recirculación del licor a 0,1M en cítrico

Se puede apreciar en la figura anterior que la capacidad que tiene el licor de enriquecerse en solución es hasta una tercera recirculación en la lixiviación donde a partir de ahí, éste disminuye su capacidad de extraer los elementos Ni y Co. Este comportamiento probablemente se puede deber a la interacción que tienen los ácidos orgánicos con las arcillas que están ingresando con el mineral fresco en cada recirculación [9].

Por otro lado, al recircular la pulpa densa con ácido sin lixiviar en cada reactor de lixiviación, se encontró el siguiente comportamiento.

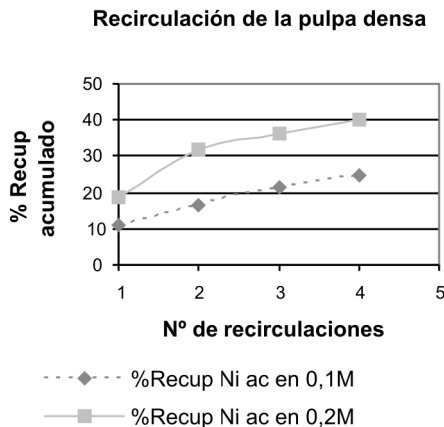


Figura 10. Recuperación acumulada del níquel

Se puede observar en la figura anterior que la recirculación de la pulpa densa de lixiviación permite aumentar la extracción de los elementos de interés en cuanto a su recuperación acumulada. Sin embargo, la cantidad de ácido que se necesita en cada recirculación implica un aumento excesivo en el costo del proceso para aumentos bastante pequeños en la recuperación.

Adicionalmente a las recirculaciones se efectuó un flujograma simulando un proceso continuo para recircular al máximo todos los productos que se obtienen luego del proceso de lixiviación. El flujograma que se realizó se esquematiza a continuación:

Tabla III. Flujograma del banco de prueba

| Pulpa de Entrada | Licor de Salida |
|------------------|-----------------|
| M0 | L1 |
| | L2 |
| | L3 |
| M1 | L1 |
| | L2 |
| | L3 |
| M2 | L1 |
| | L2 |
| | L3 |

El flujograma del proceso continuo se basó en lograr la interacción mutua entre los licores de lixiviación y la pulpa densa de lixiviación con un total de tres recirculaciones para cada pulpa densa de entrada. Donde M0 es el mineral sin lixiviar, M1 es la pulpa densa de lixiviación en un pase y M2 es la pulpa densa de lixiviación luego del segundo pase. Mientras que los licores L1, L2 y L3 son aquellos que fueron lixiviados una, dos y tres veces, respectivamente.

El comportamiento obtenido durante el proceso continuo del banco de prueba se puede observar a continuación:

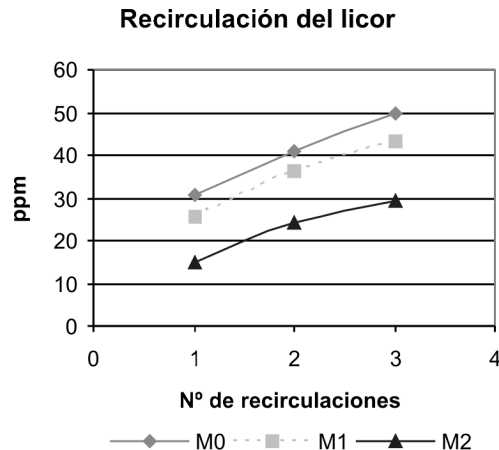


Figura 11. Comportamiento del cobalto en el banco de prueba con cítrico 0,1M.

La mayor cantidad de ppm obtenida durante el banco de prueba, tanto para el níquel como para el cobalto, se encontró para la recirculación con mineral fresco (M0) en la entrada de los reactores de lixiviación. Esto evidencia que la recirculación añadiendo las pulpas densas de lixiviación no resulta óptima para el enriquecimiento del licor de lixiviación en un proceso continuo.

En cuanto a la recirculación de la pulpa densa de lixiviación se obtuvo el siguiente comportamiento:

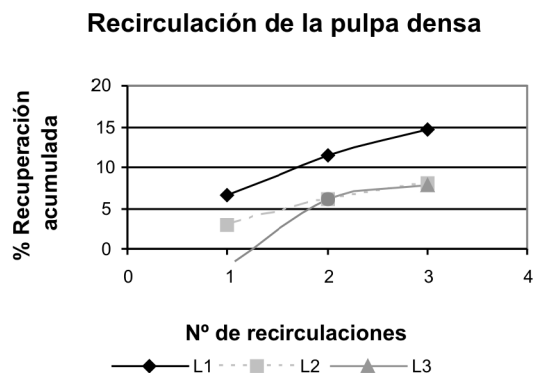


Figura 12. Comportamiento del níquel en el banco de pruebas

Se puede observar en la Fig. 12 que al adicionar a los reactores de lixiviación el ácido sin lixiviar, éste posee una mayor capacidad de extracción de los elementos de interés en el licor de lixiviación L1. Se evidencia que la recirculación con los otros licores de lixiviación no mejora la extracción de los elementos por encima del ácido sin lixiviar lo que lleva a la utilización de éste para lograr los máximos valores durante el proceso de lixiviación con el subsiguiente aumento en el costo del proceso. Sin embargo, con la recirculación de los otros licores de lixiviación se consigue aumentar la recuperación acumulada del níquel y del cobalto aunque en menor proporción.

Precipitación

Precipitación en licores de ácido sulfúrico

A los licores de lixiviación con ácido sulfúrico en el proceso de precipitación se les adicionó cal hasta una proporción de 500g/l, con el fin de cambiar el pH y promover la precipitación, con un cambio de coloración en la solución donde inicialmente era un verde intenso y luego de la adición se tornaba de color crema. Los licores después de la precipitación fueron analizados a través de la técnica de absorción atómica.

Tabla IV. Precipitación en licores de ácido sulfúrico 3M

| Muestra | pH | ppm Fe | ppm Ni | ppm Co |
|------------------------------|------|-----------|----------|--------|
| Inicial | 0,78 | 47200,000 | 1177,400 | 56,225 |
| 1 ^a precipitación | 4,50 | 0,065 | 159,500 | 24,000 |
| 2 ^a precipitación | 9,20 | 0,052 | 0,000 | 0,036 |

Se puede apreciar en la tabla anterior que la primera precipitación ocurre a un pH de 4,50 con un porcentaje de los elementos que precipitaron en 99,99% de hierro, 86,45% de níquel y 57,31% de cobalto. Esto indica que la precipitación resultó efectiva pero no fue selectiva con el hierro ya que fue el elemento que precipitó en mayor proporción. Los precipitados analizados por difracción de rayos X indicaron una alta presencia de yeso debido a la alta cantidad que se necesita agregar de cal. El resto de las fases probables se aprecia a continuación:

Tabla V. Composición de las fases en el precipitado de los licores de ácido sulfúrico

| Nombre | Fórmula química |
|--|---|
| Calcita | CaCO_3 |
| Yeso | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Carbonato hidróxido hidratado de Ni-Co | $\text{NiO} \cdot 0,75\text{CoO} \cdot 0,25(\text{CO}_3) \cdot 0,125(\text{OH})_2 \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$ |
| Comblainita | $(\text{Ni}6 \cdot 10\text{Co}2 \cdot 90)(\text{OH})_{18} \cdot 27(\text{CO}_3)6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| Carbonato hidróxido hidratado de Ni-Fe | $\text{NiO} \cdot 0,75\text{FeO} \cdot 0,25(\text{CO}_3) \cdot 0,125(\text{OH})_2 \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$ |

Precipitación en licores de ácido cítrico

El primer método empleado en la precipitación de licores de ácido cítrico consistió en la adición de cal en una proporción de 800g/l, donde visualmente se presentó un cambio en la coloración de verde claro a un color crema. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla VI. Precipitación en licores de 0,2M en ácido cítrico

| Muestra | pH | ppm Fe | ppm Ni | ppm Co |
|------------------------------|-------|---------|--------|--------|
| Inicial | 2,26 | 632,200 | 54,800 | 2,498 |
| 1 ^o precipitación | 5,25 | 533,900 | 16,520 | 1,200 |
| 2 ^o precipitación | 10,50 | 33,800 | 1,887 | 0,269 |

Se puede notar que la primera precipitación ocurre a un pH 5,25 con un porcentaje de los elementos que precipitaron en 69,85% en níquel, 51,96% en cobalto y 15,55% en hierro. Donde se aprecia que la adición de cal en licores de ácido cítrico mejora la selectividad en la precipitación en cuanto al hierro. Sin embargo, cuando se realizó la difracción de rayos X solamente se encontró calcita como fase existente. Esto se debió a que la cantidad de cal que se agregó en la precipitación fue muy alta y ello produjo la aparición de esta fase opaca a las demás en el difractograma.

El segundo método de precipitación fue la inyección de CO₂ basándose en el método planteado por Richardson ^[10]. El tiempo de inyección fue de 20 minutos a dos temperaturas distintas. Los resultados se aprecian a continuación.

Tabla VII. Cantidad de ppm en los licores de ácido cítrico 0,35M luego de la precipitación

| Muestra | pH | ppm Ni | ppm Co | ppm Fe |
|----------------|------|--------|--------|---------|
| Inicial | 2,18 | 429,40 | 122,70 | 4297,00 |
| Temp. ambiente | 2,13 | 297,70 | 79,30 | 2005,00 |
| 60°C | 2,09 | 266,30 | 66,20 | 2007,50 |

Se puede notar que tanto a temperatura ambiente como a 60°C ocurre una disminución de los ppm que quedan en los licores después de la precipitación. Sin embargo, la cantidad que precipita al inyectar el gas a mayor temperatura es mayor, con un 37,98% en níquel, 46,05% en cobalto y 53,28% en hierro.

Por otro lado, la inyección de CO₂ con vapor de agua arrojó los siguientes resultados:

Tabla VIII. Cantidad de ppm en los licores de ácido cítrico 0,5M en la precipitación

| Muestra | pH | ppm Ni | ppm Co | ppm Fe |
|---------|------|--------|--------|---------|
| Inicial | 2,08 | 443,50 | 63,00 | 6220,00 |
| > 80°C | 2,01 | 226,90 | 23,90 | 2260,00 |

Se puede apreciar que la inyección de ambos gases aumentó la temperatura por encima de 80°C debido al vapor de agua, originando un aumento en la precipitación de los elementos estudiados con un 48,84% en níquel, 62,06% en cobalto y

63,67% en hierro. Al igual que con la inyección de CO₂ sólo, la inyección de ambos gases propicia la nucleación de precipitados de manera conjunta en todos los elementos por lo que no resultó selectiva en cuanto al hierro.

Microscopía electrónica de barrido

A través de esta técnica se analizaron los precipitados con inyección de CO₂ y los resultados se tienen a continuación:

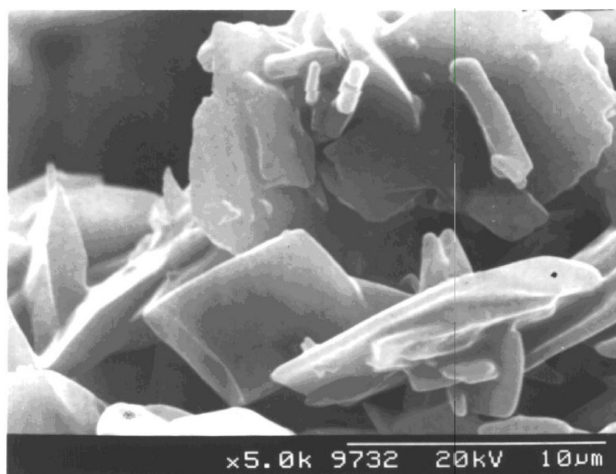


Figura 13. Morfología de los precipitados a temperatura ambiente con CO₂ en ácido cítrico

Los precipitados encontrados a temperatura ambiente presentaron una morfología bastante geométrica con aristas bien definidas y apariencia cristalina. Además, los granos forman un enrejado entre sí. Esta morfología tiene analogía con las encontradas por Habashi ^[11] en hidróxidos, por lo cual se puede decir que a temperatura ambiente se formaron hidróxidos de los elementos estudiados.

Mientras que los precipitados formados a 60°C presentaron la siguiente morfología.

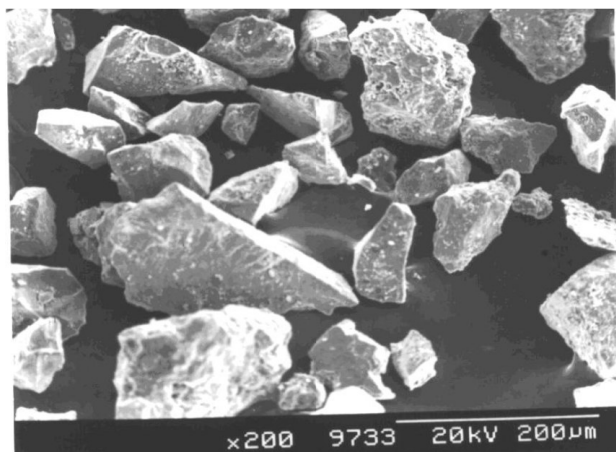


Figura 14. Morfología de los precipitados a 60°C con inyección de CO₂ en ácido cítrico.

Se puede apreciar que los precipitados a 60°C presentan un tamaño mayor que los encontrados a temperatura ambiente. Los mismos presentan una morfología variada con granos de aristas definidas y otros amorfos. Sin embargo, no se ha encontrado analogía con esta morfología en la literatura por lo que no se puede decir con seguridad a que tipo de compuesto pertenece esa morfología.

Cromatografía líquida

Al analizar los licores luego de la precipitación con CO₂ a través de esta técnica, se encontró que existe una pérdida del 52,63% en concentración del ácido cítrico, con lo cual se tiene que la inyección del gas no propicia la regeneración del ácido orgánico en la precipitación.

CONCLUSIONES

1. En los procesos tipo Batch, el ácido sulfúrico presenta mayor capacidad de recuperación de los elementos estudiados que el ácido cítrico. Mientras que el ácido cítrico posee mayor selectividad que el ácido sulfúrico.
2. Al aumentar la temperatura y la concentración durante la lixiviación se favorece la extracción de los elementos de interés, aunque no de manera proporcional.
3. La cinética del ácido cítrico posee un máximo de extracción a las 16 horas.
4. La recirculación tanto del licor como de la pulpa densa de lixiviación favorece el aumento de la extracción de los elementos estudiados.
5. La precipitación mediante la adición de cal en ambos licores ácidos resultó efectiva pero con mayor selectividad en el ácido cítrico.
6. La precipitación mediante la inyección de gases en los licores de ácido cítrico promovió la nucleación de precipitados con mayores porcentajes de los elementos que precipitan a mayor temperatura.
7. La morfología que se origina al inyectar CO₂ a temperatura ambiente es cristalina mientras que al aumentar la temperatura es variada.
8. La inyección de CO₂ no promovió la formación del ácido cítrico luego de la precipitación.

REFERENCIAS

[1] FRIEDMAN G. (1979). *Principles of Sedimentology*. John Wiley & Sons. New York, p. 792.

- [2] OPRATKO V. & BELL J. (1970). Acid leaching of lateritic ore. Candian patent 922903.
- [3] TZEFERIS P. G. & AGATZINI-LEONARDOU S. (1994). Leaching of nickel and iron from Greek non-sulphide nickeliferous ores by organic acids. *Hydrometallurgy*, 36, 345-360.
- [4] TZEFERIS P. (1994). Leaching of a low grade hematitic laterite ore using fungi and biologically produced acid metabolites. *International Journal of Mineral Processing*, 42, 267-283.
- [5] CASTILLO G. & VILLAFANE C. (2003). Recuperación de Ni y Co de Laterita ferruginosa del estado Cojedes a través de la Biolixiviación con cultivos de *Aspergillus Níger*. *Trabajo Especial de Grado*, Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- [6] JONES D. & MOORE R. (2001). The application of the CESL nickel process to laterites. *ALTA 2001 Nickel/Cobalt-7*. Mayo, 15-18.
- [7] ALGUACIL F. J. (2002). Solvent extraction with DP-8R/LIX 860 mixtures for the selective separation of cobalt and nickel. *Revista de Metalurgia*, 38, 205-209.
- [8] BETANCOURT E. & VIVAS R. (2003). Estudio de la Extracción de Ni y Co en Lateritas por medio de Lixiviación Ácida en Columnas. *Trabajo Especial de Grado*, Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- [9] JOSE R. (1998). Clay supported extractants for Hydrometallurgical Applications. *Tesis doctoral*, University of Hertfordshire, England.
- [10] RICHARDSON M., LAWRENCE G. & KHUN M. The recovery of metal values from nickel-bearing laterite ores by reductive roast/ammonia leach technology. *Hydrometallurgy*. Arizona patent 85706.
- [11] HABASHI F. (1993). *A textbook of Hydrometallurgy*. Métallurgie Extractive Québec, Enr. Canadá, p. 689.