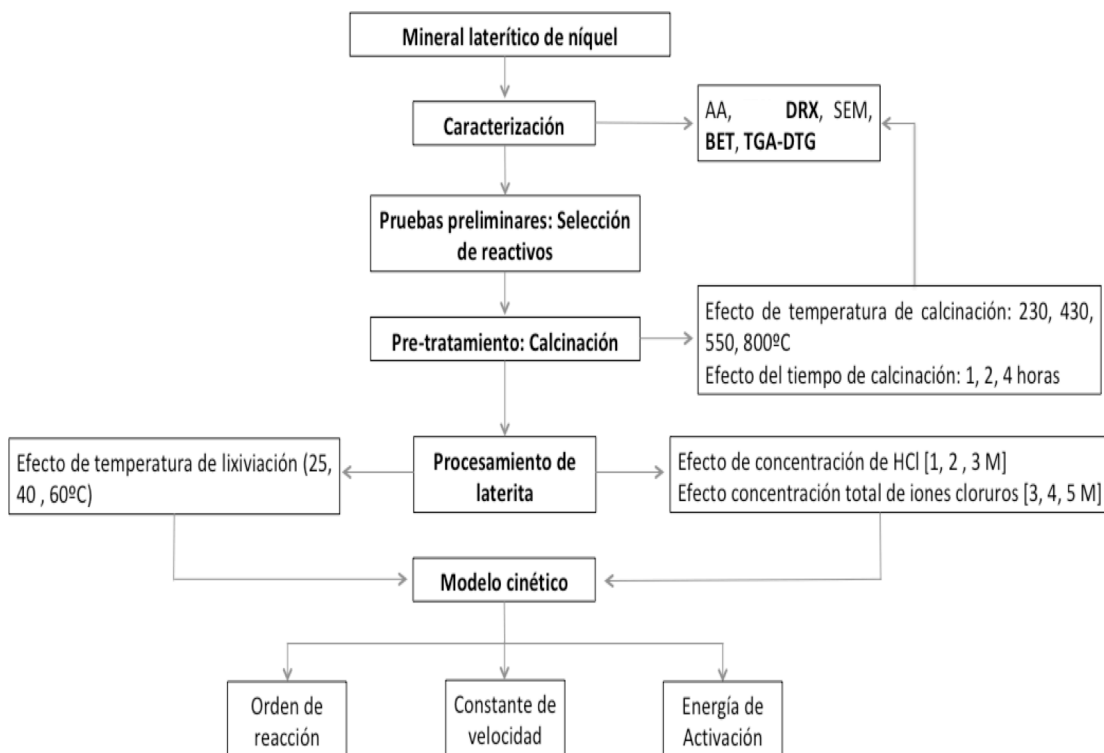


## 2. Desarrollo experimental y materiales

Con el fin de alcanzar el objetivo general de esta investigación, el modelamiento de la cinética de disolución del níquel en un proceso de lixiviación ácida utilizando muestras lateríticas colombianas, se utilizó la metodología basada en el procedimiento experimental que se muestra en la Figura 2-1.



**Figura 2-1.** Metodología empleada para la obtención del modelo cinético.

Varias etapas fueron necesarias para el desarrollo del trabajo. Se inició con la caracterización de la muestra utilizada en la investigación, luego se plantearon dos etapas previas para la determinación de los reactivos a utilizar y una etapa de pretratamiento con el fin de establecer las correlaciones entre las variables del proceso y las características mineralógicas de la laterita.

Finalmente, una vez establecidas las condiciones para el procesamiento de la muestra, se ejecutaron las pruebas de lixiviación definitivas que permitieron identificar las diferentes reacciones que se presentan en el proceso y establecer el mecanismo de disolución del níquel contenido en el mineral obteniendo, adicionalmente, parámetros cinéticos como la constante de velocidad, el orden de la reacción y la energía de activación del proceso.

Por otra parte, y como complemento a la investigación, se evaluaron diferentes reactivos orgánicos como la glicina, el EDTA y el glutamato de sodio.

Para el desarrollo de los experimentos se diseñó una serie de ensayos que permitieron estudiar las variables que se consideraron importantes de acuerdo con el estado del arte y los conceptos teóricos disponibles, dando así cumplimiento a los objetivos planteados en la investigación. Los materiales, equipos y métodos analíticos empleados se describen a continuación.

## 2.1 Materiales y reactivos

A continuación, se describen los materiales y reactivos utilizados en las principales pruebas de lixiviación realizadas en este estudio. Todas las soluciones se prepararon con reactivos de grado analítico y agua desionizada.

Se recibieron alrededor de 16 kg de muestra laterítica proveniente del departamento de Córdoba, Colombia. De esa masa total se realizaron los muestreos respectivos utilizando un cortador tipo carrusel para obtener diferentes lotes de la misma masa. Finalmente, se escogió uno de los lotes para realizar la totalidad de los experimentos subsiguientes.

Dos reactivos en particular fueron de mayor importancia. Por un lado, se utilizó ácido clorhídrico (HCl) para preparar las soluciones lixiviantes a distintas concentraciones de las pruebas cinéticas, empleando volúmenes fijos del ácido concentrado al 36.5% y asumiendo una gravedad específica para éste de 1.19 kg/L. Por otra parte, la fuente de iones cloruro para la variación de la concentración de éstos en los ensayos de lixiviación fue cloruro de sodio (NaCl) de grado analítico (AR) marca J.T Baker. Sin embargo, en la Tabla 2-1 se presentan todos los reactivos utilizados y su función.

Tabla 2-1. Reactivos utilizados.

Reactivo	Formula	Pureza	Uso	
Ácido clorhídrico	HCl	37	Lixivante	
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95-98	Lixivante	
Cloruro de Sodio	NaCl	AR	Adición lixivante	al
Cloruro de Potasio	KCl	AR	Adición lixivante	al
Cloruro de Magnesio	MgCl <sub>2</sub>	AR	Adición lixivante	al

## 2.2 Caracterización de la muestra

La caracterización del concentrado se llevó a cabo mediante técnicas aplicadas como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) (o SEM por sus siglas en inglés) y análisis químico con espectrofotometría de absorción atómica (AAS) para determinar las especies mineralógicas presentes en el concentrado y el contenido de níquel.

### 2.2.1 Distribución de tamaño de partícula

- *Análisis granulométrico por tamizado*

El análisis granulométrico se llevó a cabo en húmedo utilizando 800 g de muestra previamente homogenizada. La muestra se tamizó para distintas fracciones de tamaño: +150 $\mu$ m, (-150 +105)  $\mu$ m, (-105+63) $\mu$ m, (-63+53) $\mu$ m, (-53+37) $\mu$ m y -37  $\mu$ m. El mineral retenido en cada fracción de tamaño se secó, pesó para determinar la distribución de tamaños de la muestra. La realización de este análisis granulométrico, se llevó a cabo en el laboratorio del Instituto de Minerales CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

- *Análisis granulométrico en Mastersizer*

Dada la fineza del mineral se decidió determinar nuevamente la distribución del tamaño de partícula por difracción láser, usando un Mastersizer 2000 (Malvern

Instruments Ltd.), perteneciente al Laboratorio de Sistemas Particulados del Instituto de Minerales CIMEX. La medición del equipo se basa en el principio de medir el grado de luz que dispersa una partícula cuando es iluminada por un haz de luz monocromático. Las mediciones se llevaron a cabo en agua desionizada y a temperatura ambiente y se utilizó una ultrasonicación (~ 2 min) para asegurar la buena dispersión de las partículas.

### **2.2.2 Análisis químico por Espectrofotometría de absorción atómica (AAS)**

Esta técnica fue utilizada para determinar el contenido de níquel, hierro y cobalto en la muestra de cabeza. La muestra homogenizada de la cabeza se sometió a un proceso de digestión ácida utilizando agua regia, con el fin de analizar la solución resultante por medio de espectrofotometría de absorción atómica (AAS), en un equipo Varian SpectrAA 220fs, con llama de aire y acetileno, perteneciente al Laboratorio de Hidrometalurgia de la Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.

De igual forma, la AAS se utilizó para medir el níquel y hierro disueltos en las soluciones de lixiviación de la muestra laterítica bajo diferentes condiciones.

Los patrones de níquel y hierro fueron preparados a partir de un estándar de níquel con concentración 1000 mg/l marca HYCEL®. Se tomó determinado volumen del estándar y se diluyó hasta 5, 10 y 30 mg/L de Ni. Los patrones de hierro fueron preparados utilizando la misma metodología, pero diluidos a distintas concentraciones. Para las longitudes de onda utilizadas de 341.5 nm y 386 nm para la detección de níquel y hierro respectivamente, el límite de detección para todos es de 0,05 mg/L.

### **2.2.3 Composición mineralógica**

- Difracción de rayos X

En el análisis de difracción de Rayos X se utilizó un Difractómetro D8 Advance. Los ensayos se realizaron para la muestra de cabeza con el fin de identificar las especies minerales presentes y en las muestras calcinadas a 250°C, 430°C, 550°C y 800°C, para analizar la transformación de las especies de la muestra inicial después de ser

sometidas a un tratamiento térmico. Los análisis de los difractogramas obtenidos fueron realizados mediante software PANalytical HighScore Plus© (Vers. 3.0.3 2011).

- Microscopia electrónica

Los análisis de microscopía electrónica de barrido fueron realizados con el fin de observar la morfología superficial del mineral de cabeza y su transformación al ser sometida a un proceso de calcinación. Los ensayos se realizaron con un microscopio electrónico de barrido marca PhenomWorld modelo Phenom XL, perteneciente al laboratorio Cecoltec Ltda., adicionalmente, no se requirió ningún recubrimiento conductor en la superficie de las muestras.

Análisis termo

## 2.3 Métodos experimentales

### 2.3.1 Pruebas preliminares: selección de reactivos.

Las pruebas preliminares se realizaron con el objetivo de determinar el reactivo a utilizar, de acuerdo con los porcentajes de extracción obtenidos, además de proporcionar datos preliminares rápidos como tiempo de tratamiento y concentraciones de reactivos.

Las lixiviaciones se ejecutaron en un vaso de precipitado de 250 ml usando agitación magnética como se muestra en la imagen de la Figura 2-2. Para todas las pruebas se utilizó 1 g de muestra y 100 mL de solución ácida en condiciones de operación constantes. La velocidad de agitación se mantuvo a 300 rpm durante un periodo de 24 h y se usaron partículas de tamaño  $-37 \mu\text{m}$ .



**Figura 2-2.** Montaje pruebas de lixiviación preliminares.

Se emplearon dos tipos de ácidos como agente lixivante: ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, además de la adición de distintas sales cloruradas como NaCl, KCl y MgCl<sub>2</sub>. En la Tabla 2-2. se presentan las condiciones empleadas en las lixiviaciones de este capítulo. Todas las lixiviaciones se realizaron por 24 horas tomando muestras a las 2, 4.5, 7 y 24 horas de tratamiento.

**Tabla 2-2.** Condiciones de lixiviación para pruebas preliminares.

Ácido	Concentración ácido [M]	NaCl [M]	KCl [M]	MgCl <sub>2</sub> [M]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4			
HCl	1			
HCl	4			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	4		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2		1	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2			2

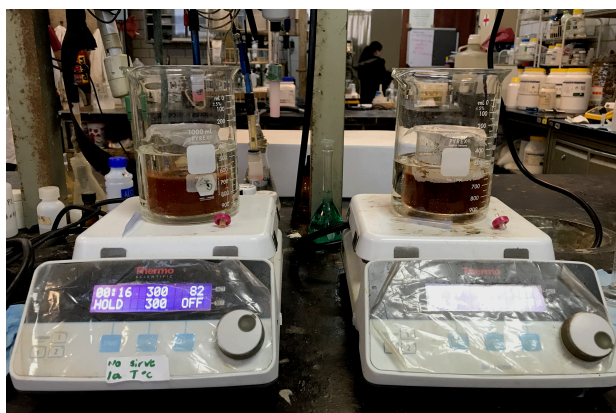
### 2.3.2 Pretratamiento

Una etapa de pretratamiento se hizo necesaria con el fin de mejorar la extracción de níquel en una etapa posterior de lixiviación. Para ello, varias muestras fueron calcinadas en un horno mufla a distintas temperaturas de calcinación: 250°C, 430°C, 550°C y 800°C, previo a la lixiviación ácida. La selección las temperaturas de

calcinación fueron consecuencia de la caracterización termogravimétrica realizada a la muestra.

De acuerdo a los resultados obtenidos, adicionalmente se estudió el efecto del tiempo de calcinación sobre la disolución de níquel, comparando la extracción del metal en la etapa de lixiviación, después de calinar el mineral a una temperatura de 430°C durante 1, 2 y 4 horas.

Para la etapa de lixiviación se utilizó 1 g de muestra y 100 mL de solución 3.2 M HCl en un reactor agitado magnéticamente como se muestra en la Figura 2-3. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y durante 48 horas tomando una muestra de solución a tiempos preestablecidos (1, 3, 5, 7, 9, 12, 24, 36 y 48 horas).



**Figura 2-3.** Montaje pruebas de lixiviación para muestras calcinadas

Finalmente las muestras calcinadas fueron sometidas a ensayos de caracterización por difracción de rayos X y un análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET) en función de determinar la transformación mineralógica que sufrieron las muestras al ser sometidas a la calcinación y la variación en su área superficial.

### 2.3.3 Pruebas de cinéticas de lixiviación

Las pruebas de lixiviación se diseñaron para establecer el efecto que tiene la concentración de ácido, iones cloruro y temperatura en la velocidad de disolución del níquel a partir de lateritas limoníticas. En la Tabla 2-3 se presenta la matriz de experimentos que se llevaron a cabo.

**Tabla 2-3.** Condiciones de lixiviación para pruebas cinéticas

Prueba N°	Concentración HCl (mol/l)	Concentración NaCl (mol/l)	Temperatura de lixiviación (°C)
1	1	0	25
2	2	0	25
3	3	0	25
4	3	1	25
5	3	2	25
6	3	2	40
7	3	2	60

Para las pruebas de lixiviación se utilizaron 2 g de muestra y 200 mL de solución con concentración determinada de ácido en un reactor de vidrio con chaqueta (Pyrex 6957), agitado mecánicamente. El reactor estaba inmerso en un baño termostático con recirculación de una mezcla (isotérmica) comercial de etilenglicol (30% v/v), a la temperatura de ensayo requerida. La velocidad de agitación se mantuvo constante a 300 rpm. Todos los experimentos fueron ejecutados a presión y temperatura ambiente (79 kPa y 25°C), excepto para aquellos en los que el efecto de la temperatura fue estudiado. Todas las pruebas se llevaron a cabo con la fracción de tamaño -37  $\mu\text{m}$  del mineral, previamente calcinada a 430°C durante 1h.

Se evaluó el efecto de la concentración de ácido clorhídrico con 3 concentraciones distintas (1, 2 y 3M HCl) y la adición de cloruro de sodio como potenciador para la extracción de níquel (1 y 2M NaCl), manteniendo constantes la relación sólido/líquido y una temperatura de 25°C. Las variables evaluadas en esta etapa fueron la concentración de HCl y la concentración de NaCl.

Una vez establecida la mejor combinación de ácido y sal (3M HCl y 2M NaCl) para extraer la mayor cantidad de níquel posible en un tiempo determinado, se ejecutaron las pruebas cinéticas, con el fin de obtener la velocidad de lixiviación y modelar la cinética del proceso, además de evaluar el efecto de la temperatura de lixiviación en la extracción de níquel. Se evaluaron tres temperaturas de lixiviación: 25°C, 40°C y 60°C.

Con el fin de establecer el efecto de una sola de las variables del proceso al tiempo, varios métodos de control se tuvieron en cuenta. En la Tabla 2-4 se presentan, en resumen, los métodos utilizados para mitigar o eliminar la influencia de dichas variables en los resultados de las pruebas.



**Tabla 2-4.** Métodos de mitigación para eliminar la influencia de variables en los resultados de las pruebas.

Variable	Método de control
Temperatura	Chaqueta de agua a temperatura controlada alimentada por el baño termostático
Tamaño de partícula	Partículas tamizadas a una fracción de tamaño estrecho -37 $\mu\text{m}$
Composición de la solución	Baja densidad de pulpa de 10 g/l

La solución en cada una de las lixiviaciones se muestreó a tiempos preestablecidos, utilizando un filtro de membrana (tamaño de poro 0.2  $\mu\text{m}$ ) acoplado a una jeringa. Al final de cada lixiviación, el residuo se filtró, se lavó y se secó para finalmente ser pesado. Las concentraciones de níquel y hierro en solución fueron determinadas por espectrofotometría de absorción atómica.

Finalmente, para el cálculo de las extracciones de níquel y hierro se utilizó la siguiente ecuación (K. Liu, Chen, Yin, Hu, & Ding, 2012):

$$X_{M,i} = \frac{(V - \sum_{i=1}^{i-1} v_i)C_{M,i} + \sum_{i=1}^{i-1} v_i C_{M,i}}{m(C_M/100)} \quad (20)$$

Donde X es la disolución del metal, M representa el metal (Ni o Fe), V es el volumen inicial de la solución (mL),  $v_i$  es el volumen de la muestra tomada cada tiempo (mL),  $C_{M,i}$  es la concentración de metal (Ni o Fe) en la muestra i, m es la masa inicial de la muestra de laterita en gramos utilizada en cada ensayo y  $C_M$  es la concentración del metal en la muestra de cabeza.

