

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización de muestras

La muestra laterítica contiene 1.15% de Ni, 0.122% de Co y 41.1% de Fe como elementos de mayor interés, de acuerdo con el análisis químico que se presenta en la Tabla 3-1.

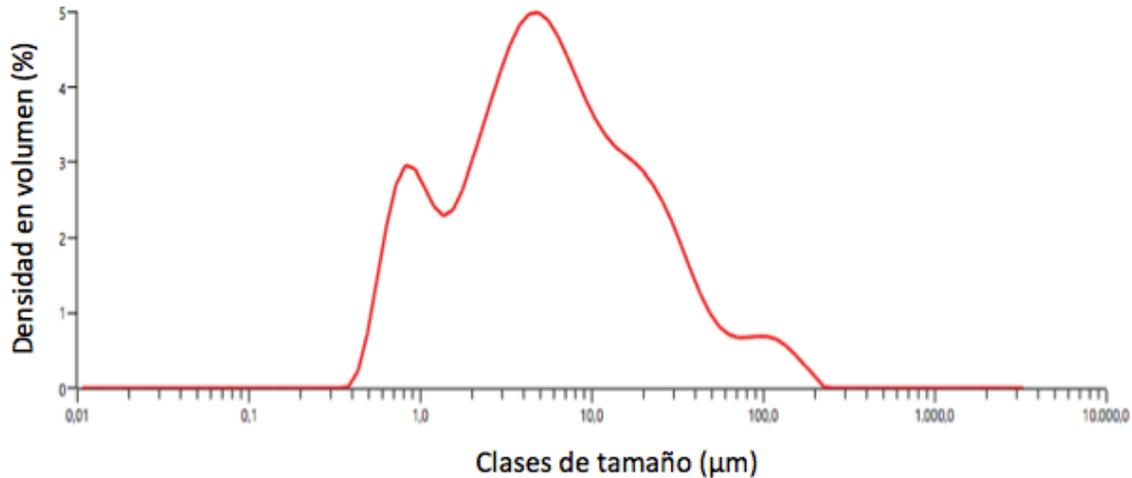
**Tabla 3-1.** Análisis químico de las muestras por Espectrometría de Absorción Atómica

%Ni	%Fe	%MgO	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Co	SiO <sub>2</sub> /MgO
1.15	41.1	1.51	14.29	6.9	0.122	9.45

Adicionalmente, de acuerdo con los resultados de los análisis de distribución granulométrica tanto por tamizado (Tabla 3-2) como por Mastersizer (Figura 3-1), es posible inferir que la muestra naturalmente, es de tamaño muy fino, presentando un  $d_{90}$  de 31.4  $\mu\text{m}$  y un  $d_{50}$  de 5.29  $\mu\text{m}$ , sin que fuera necesario entonces, una etapa de reducción de tamaño.

**Tabla 3-2.** Distribución de tamaño de partícula determinado por tamizado

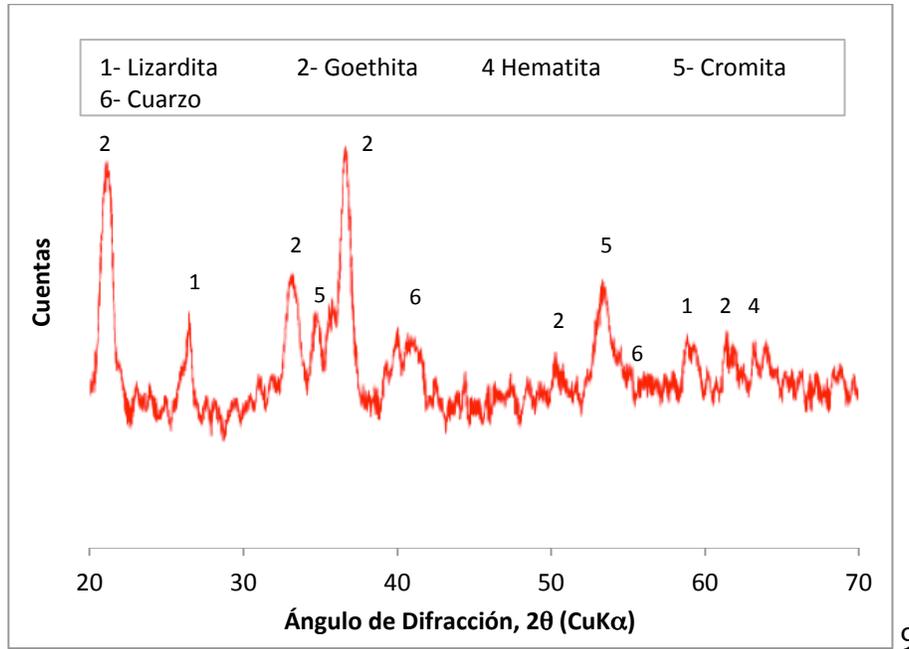
Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Peso Retenido (%)
+150	2.4
-150 +105	1.3
-105 +63	2.5
-63 +53	1.6
-53 +37	2.3
-37	89.9
<b>Total</b>	<b>100</b>



**Figura 3-1.** Distribución de tamaño de partícula determinado por Mastersizer 2000

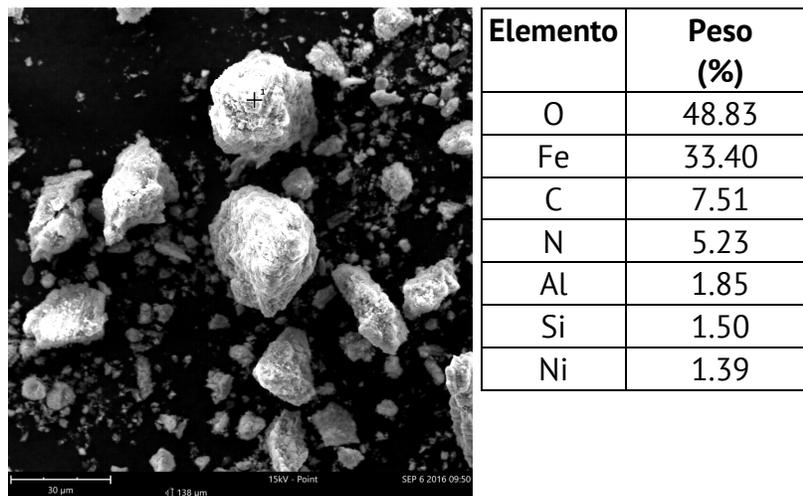
Por esta misma razón, la muestra se sometió a una clasificación por tamaño en húmedo, utilizando la malla 400 de la serie Tayler, para obtener finalmente una muestra de material 100 % pasante – 37 µm con el fin de minimizar la aglomeración, y obtener un tamaño de partícula homogéneo para el resto de las pruebas de lixiviación.

El difractograma de la Figura 3-2, determina que la muestra del mineral de cabeza contiene hierro en forma de goethita ( $\text{FeOOH}$ ), hematita y cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), también silicatos de magnesio en forma de lizardita ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) y contenidos de sílice como cuarzo, entre otros. Además, fue posible determinar que el níquel, en la mayoría de los casos, está asociado con óxidos de hierro y no hay evidencia de la existencia de una única fase de níquel.



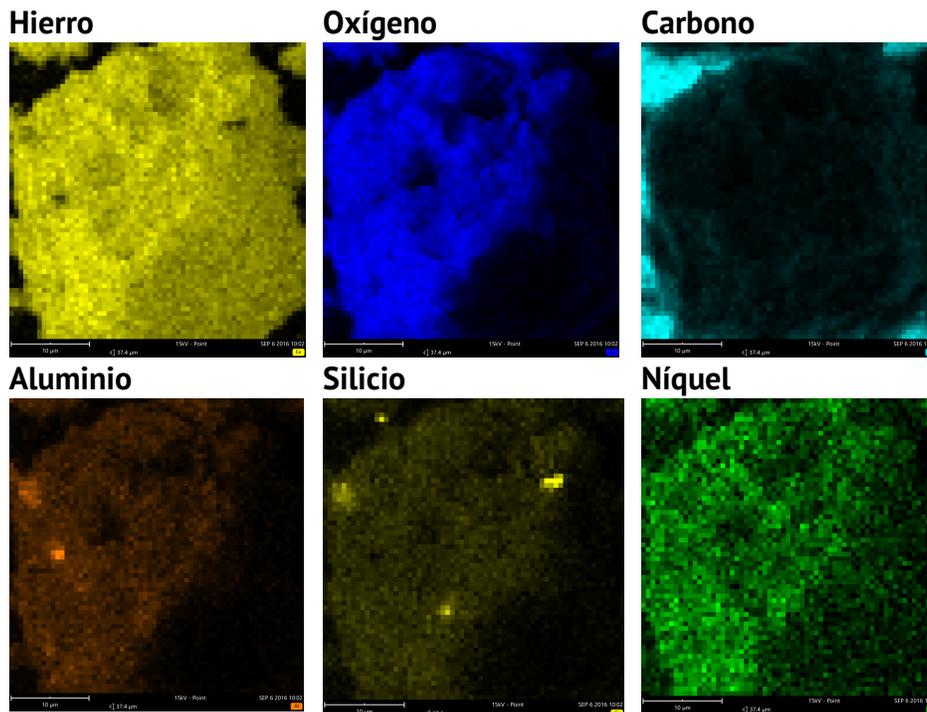
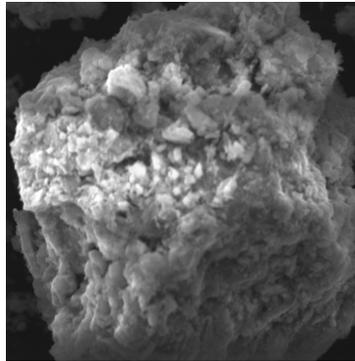
**Figura 3-2.** Diffractograma correspondiente al mineral de cabeza (sin pre tratamiento).

En la Figura 3-3 se observa la imagen y el análisis microquímico de la muestra laterítica antes de su procesamiento, obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido y EDS. Se pudo observar que la matriz en la que se encuentra asociado el níquel es dominada por la presencia de óxidos de hierro, tal como se determinó por DRX, incluyendo algunos otros elementos como el cromo y el aluminio. Cerca del 33% de los elementos presentes en el área analizada corresponde a hierro y 48% a oxígeno.



**Figura 3-3.** Análisis de microscopía electrónica de barrido y EDS para la muestra laterítica antes de su procesamiento.

De la imagen SEM, también es posible apreciar el rango de tamaños de partículas de la muestra. Algunos de los granos tienen más de 10  $\mu\text{m}$ , mientras que otros son más finos con menos de 5  $\mu\text{m}$ , lo cual es consistente con los resultados del análisis del tamaño de partícula (Tabla 3-2 y Figura 3-2). Por otra parte, también fue posible observar una morfología variable en los diferentes granos, además del bajo grado de esfericidad en algunas de ellas.



**Figura 3-4.** Imagen MEB de los mapas de distribución química para la muestra de cabeza

Ahora bien, con el fin de observar la distribución del níquel en la muestra se realizó un mapeo por microscopía electrónica de barrido, obteniendo la Figura 3-4, donde se

aprecia que el níquel está distribuido a lo largo de la partícula, sin embargo, no hay una evidencia clara que exista una fase única que lo contenga; tampoco una zona en particular donde se concentre dicho metal. Con base en esto, el níquel puede estar asociado a óxidos de hierro o a los silicatos de aluminio y magnesio, entre otros.

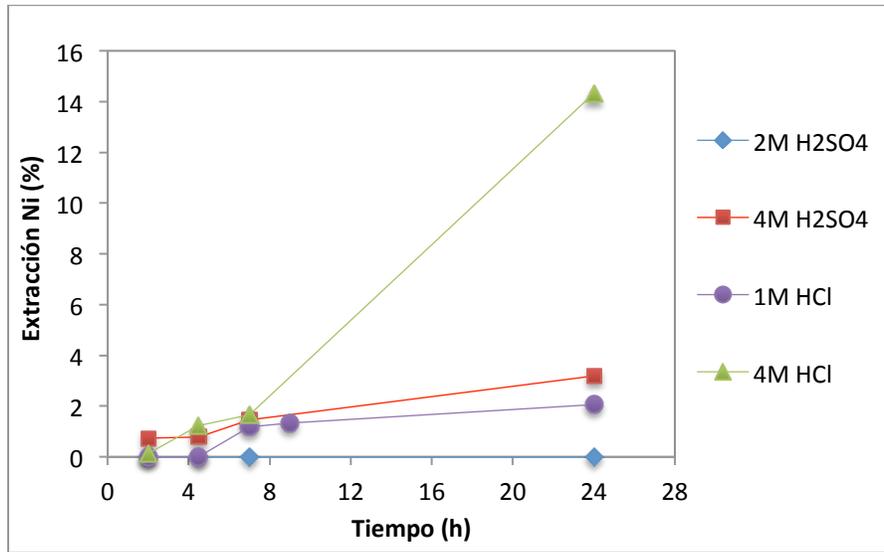
Teniendo en cuenta los resultados de los ensayos de caracterización efectuados sobre la muestra utilizada es posible concluir que el níquel no aparece como una fase mineralógica particular. Por el contrario está presente en la muestra asociado a otros minerales como los óxidos de hierro y silicatos, donde puede estar reemplazando a otros cationes metálicos en la estructura cristalina (Pickles, Harris, Peacey, & Forster, 2013).

Adicionalmente se estableció que la muestra del mineral utilizado consiste principalmente en una laterita limonítica debido a su tamaño de partícula tan fino, la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  que da noción de un bajo contenido de magnesio y su alto contenido de hierro, que tal como se planteó en el capítulo 1, son las características principales de este tipo de lateritas.

Finalmente, una vez se entendió cómo se encontraba el níquel en la laterita, se procedió a la selección de los reactivos tal como se describió en el apartado 2.3.1.

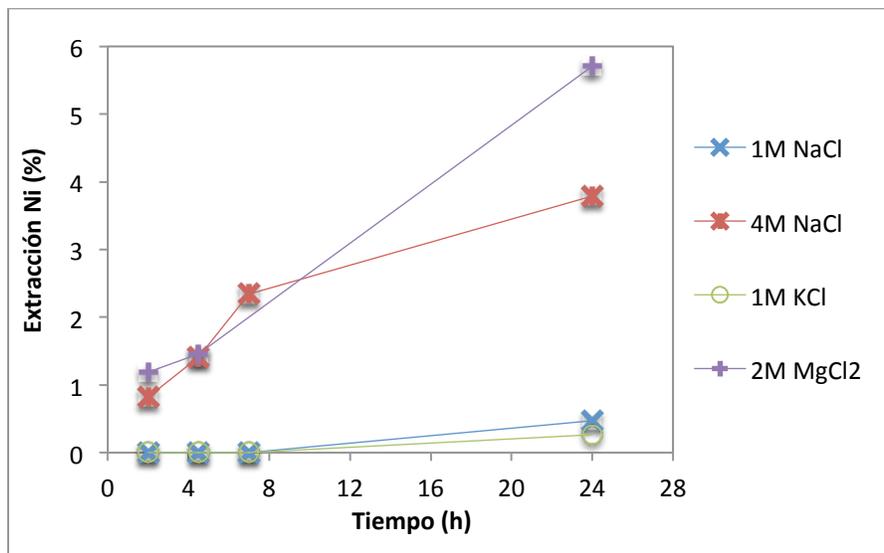
## 3.2 Selección de reactivos

Teniendo en cuenta las condiciones de operación que se presentan en la Tabla 2-2, se encontró que para 24 horas de tratamiento la máxima extracción alcanzada fue aproximadamente del 14%, correspondiente a una lixiviación en una solución 4M HCl tal como se muestra en la Figura 3-5. Adicionalmente se observa que, independiente del ácido que se utilice, un aumento en su concentración mejora la extracción, teniéndose que en la mayor acidez se obtienen las extracciones más altas. Sin embargo, este efecto es mucho mayor cuando se utiliza ácido clorhídrico.



**Figura 3-3-5.** Efecto del tipo de ácido y su concentración en la extracción de níquel. Condiciones de operación: 1 g de muestra y 100 ml de solución ácida; agitación magnética a 300 rpm y temperatura de lixiviación 25°C.

Por otra parte, en la Figura 3-6 se observa que la presencia del ion cloruro adicionado también ayuda a mejorar la extracción del níquel, pasando así de no obtener ninguna extracción en 24 horas utilizando una solución 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a extraer el 3.8% de níquel cuando se adicionan 4M NaCl a la solución en el mismo tiempo de lixiviación.



**Figura 3-6.** Efecto de la adición de sales cloruradas en la extracción de níquel. Condiciones de operación: 1 g de muestra y 100 ml de solución ácida; agitación magnética a 300 rpm y temperatura de lixiviación 25°C.

Otro resultado que se obtiene de este experimento y que se visualiza en la Figura 3-6 es que para de las sales cloruradas monovalentes, el catión no tiene un efecto significativo sobre la extracción. Sin embargo, se aprecian diferencias con el catión divalente  $Mg^{+2}$  debido a que sales de cationes divalentes son más efectivas en el incremento de la actividad del protón tal como lo muestra (Demopoulos et al., 2008) en su trabajo. No obstante lo anterior, se decidió utilizar NaCl para las pruebas siguientes por dos razones fundamentalmente:

- Desde el punto de vista económico la utilización de la sal  $MgCl_2$  es más costosa, debido a que su precio es notablemente más alto que el NaCl.
- Desde el punto de vista técnico la utilización de  $MgCl_2$  implica una disminución en la solubilidad del níquel debido principalmente a la presencia del ión común  $Mg^{+2}$  presente en las fases minerales a las que está asociada dicho metal (Bryn Harris, 2006).

Finalmente cabe destacar que el aumento en la concentración de la sal adicionada también tiene un efecto significativo sobre la extracción del níquel.

### 3.3 Pre tratamiento

Teniendo en cuenta los bajos porcentajes de extracción obtenidos en las pruebas preliminares de lixiviación, se asume que existe un problema en la estructura del mineral que contiene el níquel. La estructura es extremadamente compacta, lo que inhibe al agente de lixiviación para entrar en contacto con el níquel y poder llevarlo a solución. Por esta razón se buscó un proceso adicional que permitiera alcanzar este objetivo y para ello se procedió a calcinar la muestra con el fin de modificar la estructura del mineral y la superficie de las partículas antes de realizar la etapa de lixiviación. Lo anterior permite la liberación del níquel o una mayor exposición a la interfaz de reacción, haciéndola más susceptible al ataque.

En las imágenes presentadas en la Figura 3-7 se puede observar un cambio en el color de la muestra al ser sometida al proceso de calcinación, lo cual sugiere que hubo una transformación en el mineral a causa del calentamiento en el horno. De esta manera, a través del análisis por difracción de rayos X, fue posible determinar la nueva composición mineralógica del mineral después de realizar el tratamiento térmico.

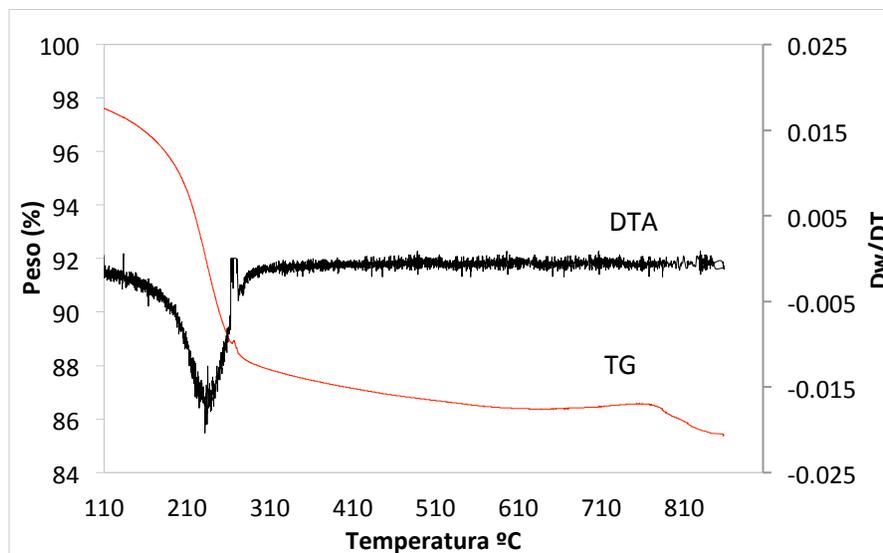


**Figura 3-7.** Imagen de muestra antes y después del proceso de calcinación.

Los análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) se utilizaron para examinar la naturaleza térmica de la laterita.

A partir de los resultados mostrados en las curvas de la Figura 3-8, sólo se aprecia un pico intenso a aproximadamente 230°C, el cual es el resultado de un cambio en la estructura de la goethita y corresponde a una pérdida de peso del 5% aproximadamente.

Ahora bien, las mediciones de pérdida de peso a partir del TG, en el rango de temperatura de 105 a 400°C, son alrededor del 12% y representan principalmente la pérdida de agua estructural (es decir, los enlaces de OH-) de la goethita.

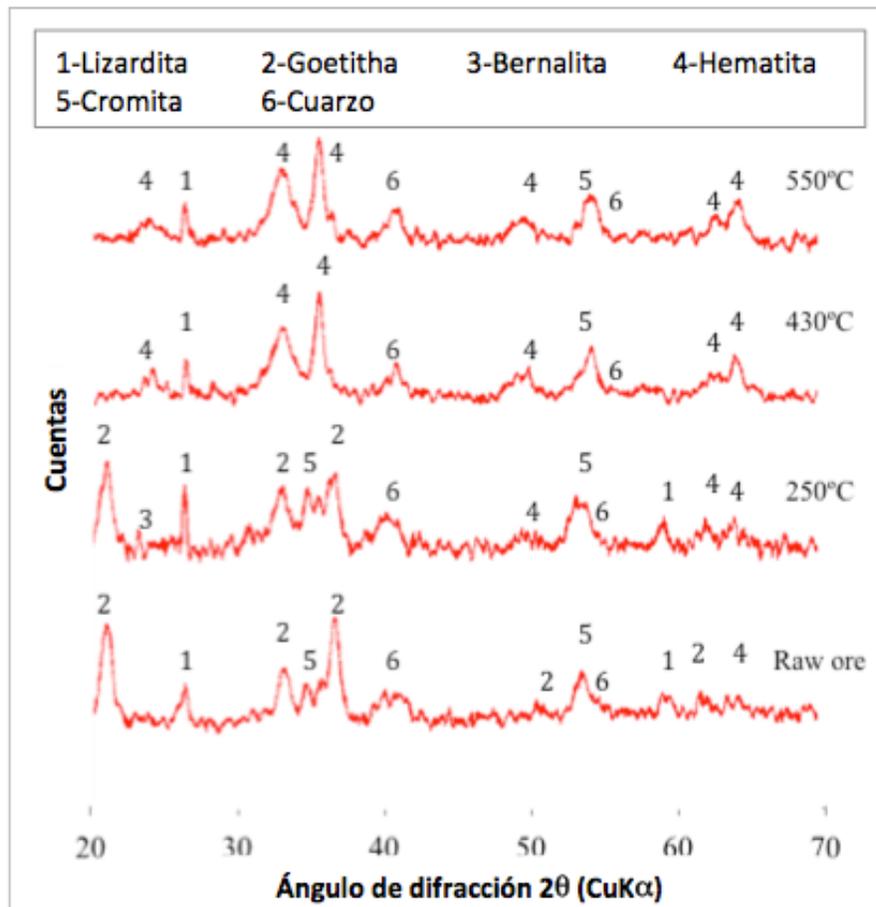


**Figura 3-8.** Curvas TG y DTA para la muestra laterítica sin calcinar.

Cuando se calienta más allá de 400°C se observa una pérdida de peso adicional del 2.3%, asociada con la deshidroxilación completa de este mismo mineral. Esta pérdida de peso adicional, también puede deberse a la pérdida de exceso de OH<sup>-</sup> estructural asociado con impurezas menores tales como los silicatos de magnesio (Landers, Gilkes, & Wells, 2009b).

Para comprender mejor los resultados de las curvas TG/DTA, también se llevó a cabo un análisis de DRX de las muestras calcinadas a 250°C, 430°C y 550°C. El objetivo era observar la evolución de la estructura del mineral en función de la temperatura de calcinación. El efecto de la calcinación en la transformación mineral de los minerales de laterita a diferentes temperaturas se presenta en la Figura 3-9.

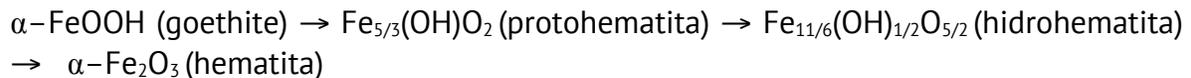
Los resultados de difracción de rayos X indican que, al calentar la muestra a 250°C durante 2 h, la goethita comienza a alterarse a hematita, lo cual es consistente con los resultados del análisis térmico (Figura 3-8), en donde la deshidroxilación de la goethita se describe por un solo pico endotérmico alrededor de los 230°C, lo cual indica una única reacción.



**Figura 3-9.** Difractograma de rayos X correspondiente para las muestras antes y después de calcinar.

En la Figura 3-9 también se muestra que la transformación de la goethita a hematita ocurre al elevar la temperatura de calcinación; los picos de goethita desaparecen por completo cuando la muestra es calcinada a 430°C, hasta alcanzar su transformación completa a hematita. De acuerdo con Kim et al., (2010) esta transición es casi completa a 800°C.

De igual forma, Landers & Gilkes (2007) y sus referencias plantean que la transformación de goethita a una hematita bien formada puede involucrar la formación de una o dos fases intermedias de hematita como se muestra en la siguiente secuencia:

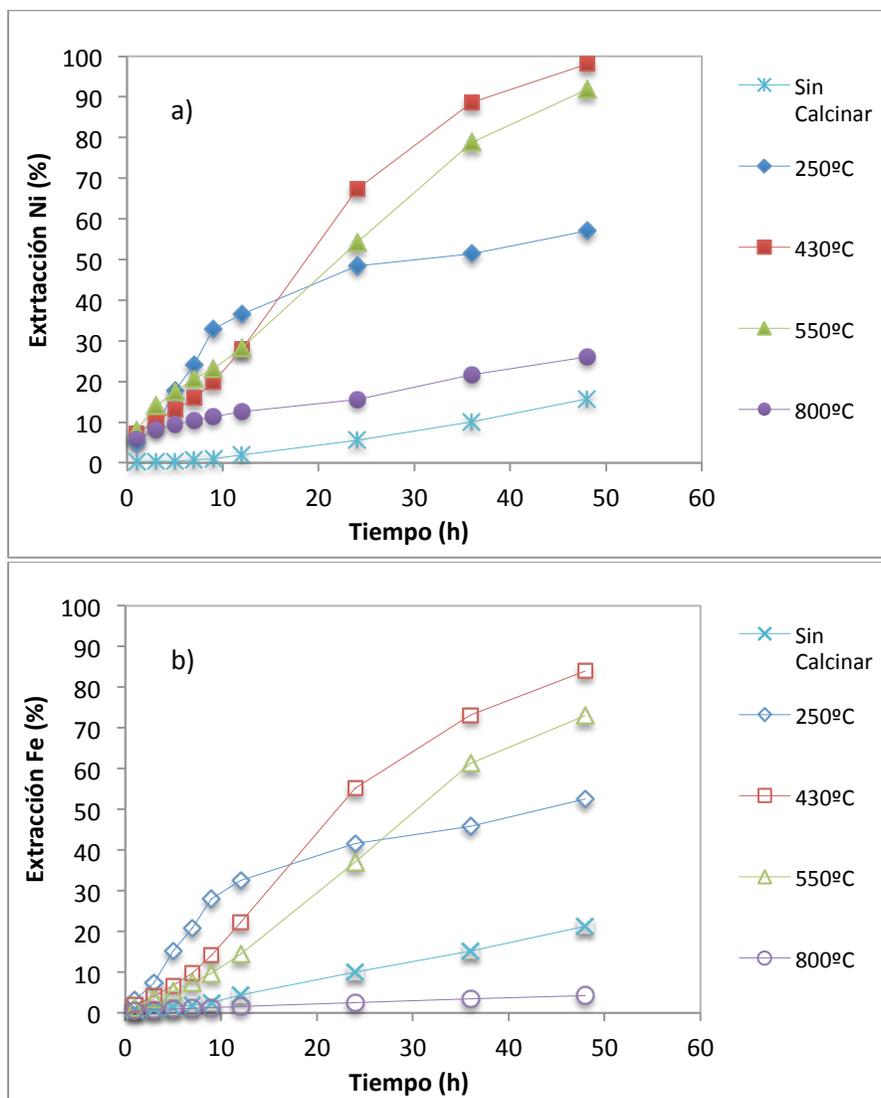


La primera fase similar a la hematita denominada "protohematita" se forma al calentar entre 250°C y 400°C, mientras que al calentar por encima de 430°C puede ocurrir la formación de una segunda fase intermedia "hidrohematita". Finalmente, al calentar a 800°C, la hidrohematita se transforma en una hematita bien ordenada (Gualtieri & Venturelli, 1999; Perrier et al., 2006; Wolska & Schwertmann, 1989).

### 3.3.1 Efecto de la temperatura de calcinación

Las muestras después de ser calcinadas se lixiviaron y los resultados se presentan en la Figura 3-10. Para efectos de comparación, la muestra sin calcinar también se lixivió en las mismas condiciones.

En la Figura 3-10 es posible apreciar diferencias en la forma de las curvas de extracción de níquel y hierro para las diferentes temperaturas de calcinación. Estas diferencias reflejan cambios en la mineralogía, orden estructural, morfología y área superficial de los cristales debido al calentamiento, que pueden afectar la naturaleza y la abundancia de los sitios activos para el ataque ácido (Cornell et al., 1976).



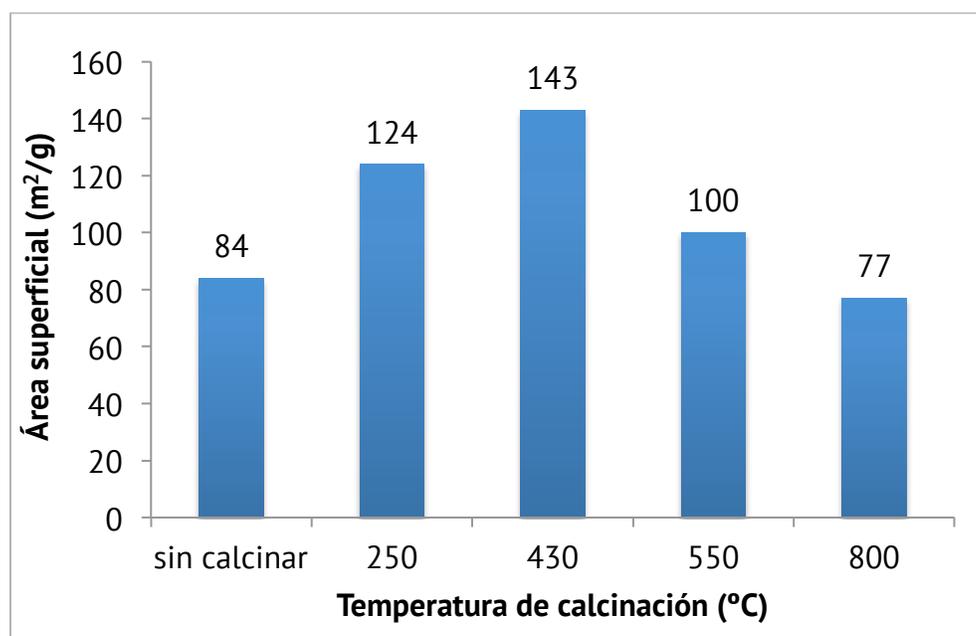
**Figura 3-10.** Extracción de níquel (a) y hierro (b) en función del tiempo de lixiviación para las muestras calcinadas y sin calcinar. Condiciones de operación: 1 g de muestra y 100 ml de solución 3.2 M HCl; agitación magnética a 300 rpm y temperatura de lixiviación 25°C

La muestra sin calcinar y calcinada a 800°C presentan, respectivamente, goethitas y hermatitas bien ordenadas como fases predominantes, mostrando una linealidad en las curvas de extracción. Por su parte, las muestras calcinadas a 250°C, 430°C y 550°C están conformadas por una mezcla de protohematitas, hidrohematitas y goethitas (Landers et al., 2009) lo que conlleva a una forma sigmoideal en las curvas.

Ahora bien, cuando la muestra se calienta en un horno a las distintas tempearturas por 2 horas, la extracción de níquel, en la etapa subsiguiente de lixiviación, se

incrementa significativamente después de 48h. Este incremento se puede atribuir al aumento del área superficial en las partículas, reflejando el desarrollo de microporos, además del cambio en la reactividad del mineral debido a la alta densidad de defectos estructurales en la hematita recién transformada y mal ordenada, volviendo la muestra más susceptible a la lixiviación (Landers & Gilkes, 2007; Li et al., 2009; Olanipekun, 2000).

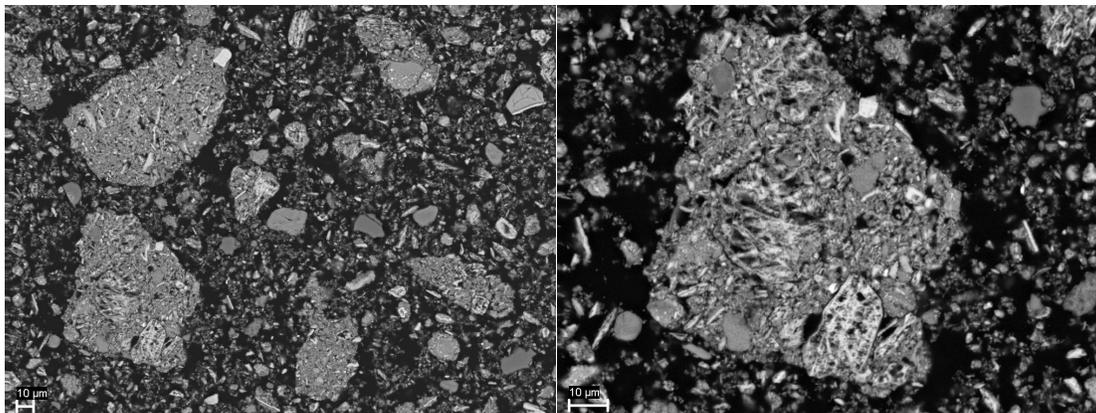
Con el fin de verificar dicha suposición muestras del mineral calcinadas y no calcinadas se sometieron a un análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Figura 3-11). Como se puede observar allí, el área superficial específica casi se duplicó cuando la muestra se calcinó a 430°C, pasando de 84 m<sup>2</sup>/g a 154 m<sup>2</sup>/g, pero cuando la muestra se calcinó a 800°C su área superficial disminuyó hasta 77 m<sup>2</sup>/g.



**Figura 3-11.** Área superficial para las muestras sin calcinar y calcinadas a diferentes temperaturas.

De acuerdo a Li et al., (2009), Olanipekun, (2000) y Palacios, De Los Santos Valladares, Bustamante, & González, (2012), este aumento en el área superficial puede explicarse por la transformación de fase que sufre el mineral y la adición de porosidad a las partículas, debido a la deshidratación extensa y la deshidroxilación de los minerales de óxido hidratados, tal como se observa en la curva TG de la Figura 3-8 con una pérdida de peso adicional de 2.3% aproximadamente.

Como complemento al análisis BET, se tomaron imágenes con microscopia electrónica de barrido de una sección pulida de la muestra calcinada (Figura 3-12). Dicha imagen permite observar el grado de porosidad que alcanzan las partículas cuando se someten a una calcinación a 430°C por 2 hora. Además, al compararse con la imagen de la Figura 3-3, es posible apreciar que la forma y el tamaño de las partículas no se ven afectados con el tratamiento térmico, por tanto, pueden seguir siendo consideradas como partículas esféricas.



**Figura 3-12.** Análisis de microscopia electrónica de barrido para la muestra calcinada a 430°C por 2 horas.

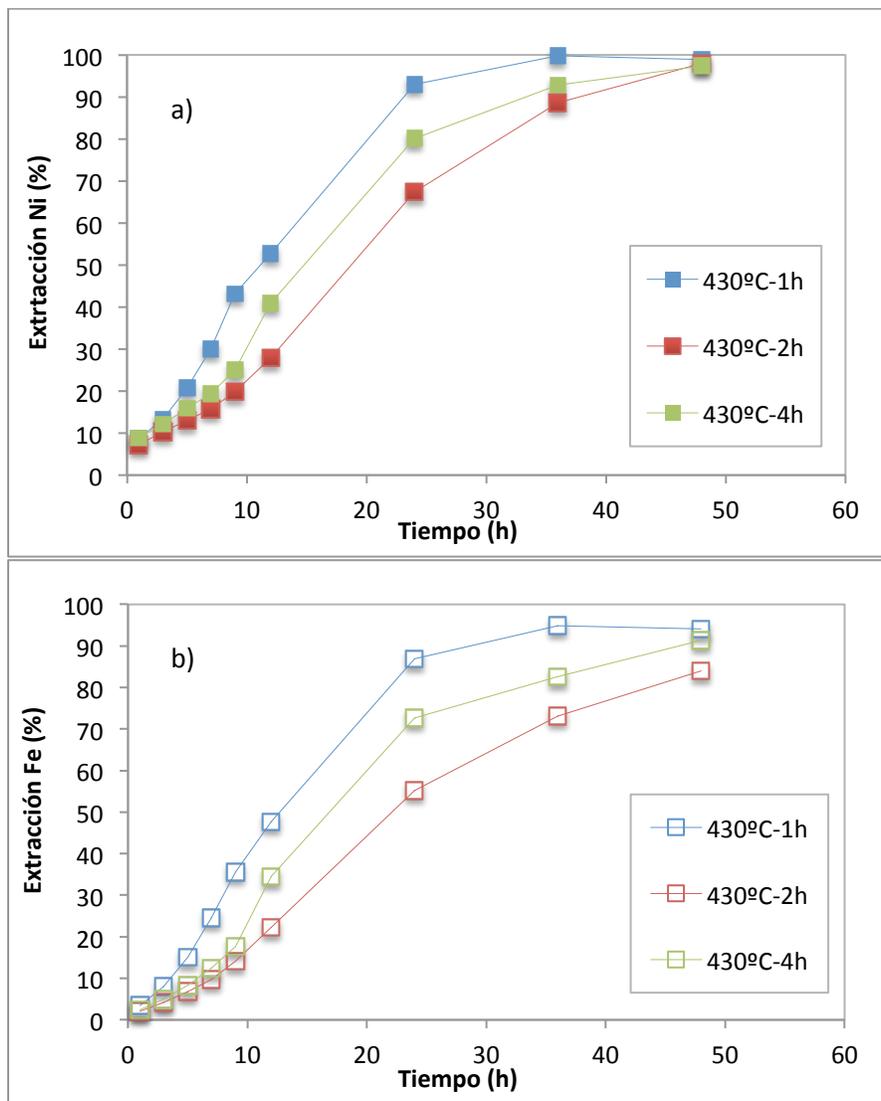
Adicionalmente, si se compara el resultado de la lixiviación del mineral sin calcinar y el calcinado a diferentes temperaturas, se aprecia que el aumento de la temperatura de calcinación hasta 430°C proporciona la mejor extracción de níquel en la etapa de lixiviación y un calentamiento adicional resulta ser perjudicial para la extracción del metal, debido a que la estructura de la hematita empieza a ordenarse hasta su completa transformación.

Se tiene entonces que, al calentarse a 800°C, la (hidro)hematita ( $\text{Fe}_{11/6}(\text{OH})_{1/2}\text{O}_{5/2}$ ) se transforma en una hematita bien ordenada, caracterizada por la eliminación completa del OH<sup>-</sup> y la consecución de una estequiometría definida ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Landers, Gilkes, & Wells, 2009b), que disminuye el área superficial de las partículas y el número de sitios disponibles para que el ataque del níquel con el ácido pueda ocurrir.

Como puede observarse en la Figura 3-10a, la extracción de níquel a partir del mineral calcinado a 430°C es máxima debido a que la calcinación modifica la estructura principal de la matriz de la goethita, generando la mayor área superficial y permitiendo una rápida interacción entre el agente lixivante y el níquel durante la lixiviación. Por esta razón, los experimentos futuros se realizaron con esta temperatura de calcinación.

### 3.3.2 Efecto del tiempo de calcinación

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente, se juzgó oportuno analizar el efecto del tiempo de calcinación en la extracción de níquel. Como se aprecia en la Figura 3-13 se fijó la temperatura de calcinación a 430°C y se evaluaron 3 tiempos de calcinación: 1, 2 y 4 horas. La extracción de níquel para los tres tiempos de calcinación presenta un comportamiento similar.



**Figura 3-13.** Extracción de níquel (a) y hierro (b) en función del tiempo de lixiviación para la muestra calcinada a 430°C a diferentes tiempos. Condiciones de operación: 1

g de muestra y 100 ml de solución 3.2 M HCl; agitación magnética a 300 rpm y temperatura de lixiviación 25°C

Después de 48 horas de lixiviación es posible extraer el máximo porcentaje de níquel (aproximadamente 95%). Sin embargo, entre 1, 2 y 4 horas de pretratamiento se aprecia una diferencia en las velocidades de lixiviación, es posible disolver mayor cantidad de níquel en menor tiempo cuando se calcina la muestra a 430°C por una hora. Por esta razón, este tiempo de calcinación se consideró suficiente para obtener más del 93% de extracción de níquel durante las primeras 24 horas en la etapa de lixiviación.

Lo anterior está relacionado nuevamente con el área superficial específica de las partículas. Es posible observar en la Tabla 3-3 la leve disminución en el área superficial cuando se incrementa el tiempo de calcinación. La disolución ocurre ya que el ataque del ácido se da preferiblemente a lo largo de las fracturas y zonas de debilidad, tales como microporos y dislocaciones (Cornell et al., 1976).

**Tabla 3-3.** Área superficial específica de las muestras calcinadas a 430°C a distintos tiempos

Temperatura de Calcinación (°C)	Tiempo (h)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
430	1	154
430	2	143
430	4	143

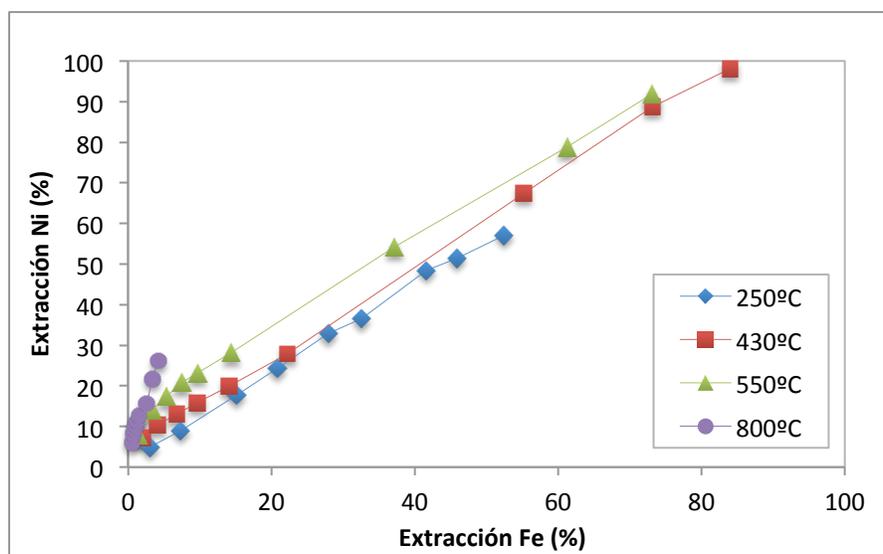
Esta diferencia también se puede atribuir a la estabilidad de la fase; mientras más tiempo se le da a la estructura para estabilizarse, mayor es la probabilidad de que el níquel se incluya nuevamente en el óxido de hierro durante su recristalización (O'Connor, Cheung, & Valix, 2006).

### 3.3.3 Congruencia de disolución

Diferentes autores han usado la congruencia de la disolución de distintos metales para proporcionar información sobre la ubicación de los metales sustitutos en los

cristales de óxido de hierro. Como se mencionó anteriormente, en la mayoría de los casos el níquel está asociado a óxidos de hierro en las lateritas limoníticas. Si el hierro y el níquel se disuelven a tasas idénticas, es posible sugerir que el metal se distribuye uniformemente a través de los minerales oxidados de hierro (Landers & Gilkes, 2007; Li, Bunney, Watling, & Robinson, 2013; O'Connor et al., 2006; Perrier, Gilkes, & Colin, 2006; Singh & Gilkes, 1992). El análisis de la solución para hierro y el níquel durante la lixiviación ácida se llevó a cabo para proporcionar información sobre la uniformidad en la asociación del níquel dentro de los cristales de los óxidos de hierro.

De acuerdo a Landers & Gilkes, 2007 y Perrier et al., 2006, si las gráficas del porcentaje de níquel disuelto versus el porcentaje de hierro disuelto presentan un comportamiento lineal con pendiente = 1 entonces, el metal está uniformemente distribuido en los cristales de óxido de hierro y existe una congruencia en la disolución. Si la disolución no congruente es evidente (pendiente  $\neq$  1) entonces, la distribución del metal no es uniforme o el hierro y el níquel no están presentes en un sólo mineral. Como se observa en la Figura 3-14, durante la lixiviación ácida, el níquel muestra una disolución cercana a congruente con el hierro.



**Figura 3-14.** Correlación de disolución entre el níquel y el hierro para muestras calcinadas a 250°C, 430°C, 550°C and 800°C. Condiciones de operación: 1 g de muestra y 100 ml de solución 3.2 M HCl; agitación magnética a 300 rpm y temperatura de lixiviación 25°C.

Las pendientes de las gráficas de disolución son aproximadamente iguales a 1 para cada temperatura de calcinación, excepto para 800°C (aproximadamente igual a 5) (Ver Tabla 3-4). Este último valor confirma que la mayor parte del níquel está asociado a los óxidos de hierro (principalmente goethita), la cual se convierte en una hematita bien formada a esta temperatura, reduciendo su área superficial a 77 m<sup>2</sup>/g, tal como se observa en la Figura 3-11 y atrapando nuevamente el níquel en la estructura, lo que inhibe el ataque del ácido.

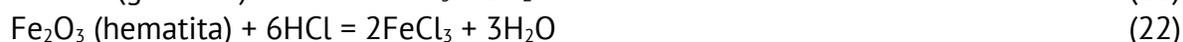
**Tabla 3-4.** Pendientes e interceptos de los gráficos de congruencia de disolución para Ni vs Fe.

Temperatura de Calcinación (°C)	Pendiente	Intercepto
250	1.09	1.54
430	1.12	4.80
550	1.12	10.85
800	5.07	4.17

Por su parte, los interceptos varían entre 1.5% y 10.8% (Ver Tabla 3-4), lo cual puede deberse a la existencia de una mayor proporción de níquel en o cerca a la superficie de los minerales oxidados de hierro, ya que durante la conversión térmica de la goethita a hematita, parte del níquel presente en el mineral puede migrar hacia la superficie de la hematita formada (Perrier et al., 2006). De igual forma, este valor en la pendiente puede deberse a que una porción del níquel está presente en una fase fácilmente lixiviable como los silicatos.

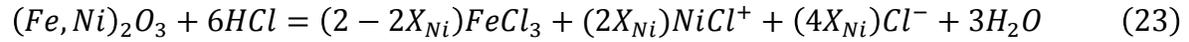
A partir del análisis de la Figura 3-14, se concluye entonces que generalmente se requiere una disolución completa de las partículas de goethita para lograr una alta extracción de níquel (Senanayake & Das, 2004).

De acuerdo a los resultados obtenidos en este apartado, se plantean las posibles reacciones que ocurren en el sistema, tomando como base que, según (Bath, 1968; Cornell et al., 1976; Surana, 1969), la lixiviación de óxidos de hierro como goethita y hematita en ácido clorhídrico está descrita por las siguientes reacciones:



Para la presente investigación se estableció que el níquel está sustituyendo al hierro en la estructura cristalina de minerales como la goethita o la hematita. Teniendo en cuenta lo anterior y lo planteado por los diferentes autores referenciados en el

capítulo 1 sobre la formación de cloro-complejos, se propone que la disolución del níquel a partir de las muestras calcinadas está descrita por la siguiente reacción:



Donde  $X_{Ni}$  representa el grado de sustitución del níquel en los óxidos y puede ser definida como:

$$X_{Ni} = \frac{Ni}{Ni + Fe} \quad [mol \cdot mol^{-1}] \quad (24)$$

Donde se establece la relación entre los moles totales sustituidos sobre las moles totales (Cornell & Schwertmann, 2003).

o

$$X_{Ni} = \frac{Ni_t - Ni_a}{(Ni_t - Ni_a) + (Fe_t - Fe_a)} \quad (25)$$

Donde  $Ni_t$  es la cantidad níquel total y  $Ni_a$  es la cantidad de níquel que no está sustituyendo al hierro, determinados mediante la disolución del óxido sustituido (Cornell, Schneider, & Giovanoli, 2007).

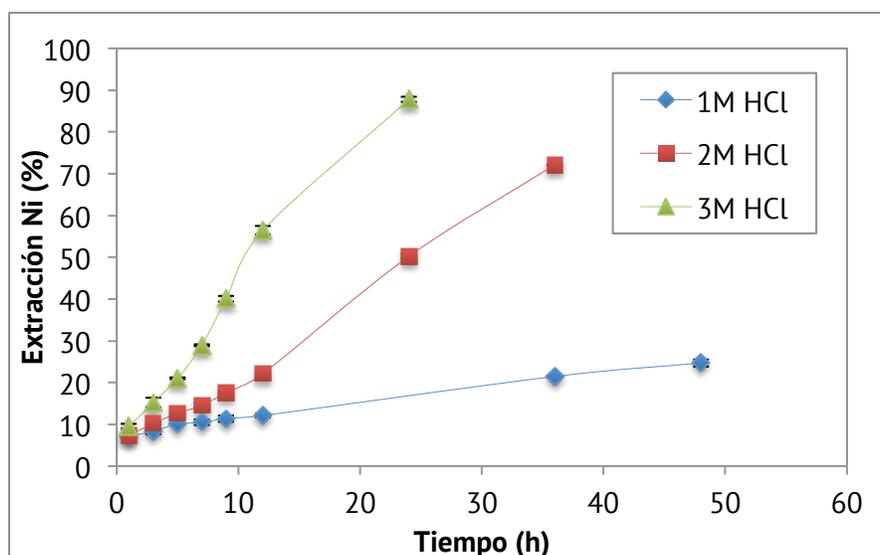
Siguiendo las mismas consideraciones es posible establecer la reacción para las muestras sin calcinar.

Es importante anotar que la verificación de la reacción planteada, depende de el conocimiento que se tenga sobre los parámetros de la red cristalina de los óxidos de hierro presentes en la muestra y el grado de sustitución del níquel en estos, además de la evidencia de la formación de los complejos clorurados con el níquel. Para efectos de esta investigación, dicha verificación no se realiza, abriendo una ventana a una nueva propuesta de investigación.

## 3.4 Lixiviación de níquel

### 3.4.1 Efecto de la concentración de ácido

En esta investigación se estudió el efecto de la concentración del ácido en la disolución de níquel desde 1 a 3 M a 25°C. Los resultados se presentan en la Figura 3-15 y de ellos se concluye que aumentar la concentración del ácido afecta positivamente la extracción del níquel; a mayor concentración de ácido mayor es la extracción del metal en el mismo periodo de tiempo, lo cual se debe al incremento en la actividad del ion  $H^+$  y permite la disolución del níquel contenido en las lateritas (Astuti, Hirajima, Sasaki, & Okibe, 2016).



**Figura 3-15.** Efecto de la concentración de HCl en la disolución de níquel a 25°C. Condiciones de operación: 2 g de muestra y 200 ml de solución; agitación mecánica a 300 rpm.

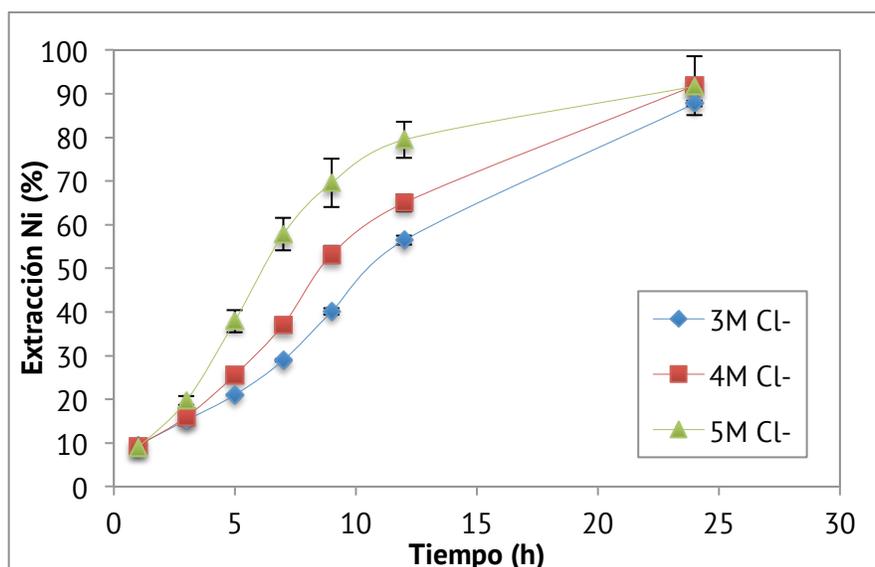
Durante las primeras 12 horas de lixiviación, se obtuvieron extracciones de níquel del orden de 12%, 22% y 56% a concentraciones de 1M, 2M y 3M de ácido clorhídrico, respectivamente. Se evidencia entonces que la mayor extracción de níquel se alcanza con mayor rapidez cuando se utiliza una mayor concentración de ácido clorhídrico, en este caso de 3M.

### 3.4.2 Efecto de la concentración total de cloruro

Como desarrollo metodológico de este estudio se evaluó el efecto de la concentración total de  $\text{Cl}^-$ , ajustado con  $\text{NaCl}$  y a una concentración de ácido constante (3M). En la Figura 3-16 se observa que la adición de los iones cloruro a la solución de ácido clorhídrico acelera la disolución del níquel, siendo posible alcanzar la máxima extracción de níquel en menor tiempo.

Es importante anotar que las curvas de la Figura 3-16 convergen al mismo porcentaje de extracción debido a que después de 24 horas de lixiviación, la máxima fracción de níquel que puede ser disuelta ya ha pasado a solución, bajo las condiciones a las que se realizan las pruebas. Ahora bien, como no se graficaron las extracciones de níquel entre 12 y 24 horas no se aprecia en cuál de las condiciones se alcanza primero la máxima extracción, por tanto el análisis fue hecho para un tiempo de lixiviación de 12 horas.

Con la adición del cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) en las distintas concentraciones a la solución de  $\text{HCl}$ , se obtuvieron extracciones de níquel del orden de 65% y 79%, las cuales corresponden a un incremento del 8% y 23% respectivamente en comparación a la extracción de níquel obtenida con una solución 3M de  $\text{HCl}$  sin adición de  $\text{NaCl}$ , después de 12 horas de lixiviación.



**Figura 3-16.** Efecto de la concentración total de  $\text{Cl}^-$  en la disolución de níquel a 25°C. Condiciones de operación: 2 g de muestra y 200 ml de solución; agitación mecánica a 300 rpm y 24 horas de lixiviación.

Se observa entonces, que el aumento en la concentración de  $\text{Cl}^-$  agregando NaCl tiene un efecto similar al aumento de la concentración de ácido sobre la extracción de níquel, aunque no tan marcado. Cuando se aumenta la concentración de iones cloruros, se aumenta el porcentaje de extracción de níquel para ciertos períodos de tiempo de lixiviación, ya que, en la Figura 3-16, también es posible notar que después de 20 horas de lixiviación, cuando ha sido posible alcanzar más del 85% de extracción, la adición de NaCl no tiene un efecto significativo. De acuerdo a (Cornell et al., 1976) esta situación se debe a que la superficie del mineral está saturada con iones cloruro adsorbidos y por tanto ya no hay disponibilidad para formar más complejos.

Con estos resultados es posible concluir entonces, que se requiere menor tiempo de lixiviación para extraer la mayor cantidad de níquel cuando se adiciona una sal a la solución de HCl, por tal motivo se decidió que la mejor condición para la solución de lixiviación corresponde a 3 M HCl con adición de 2 M NaCl.

Los resultados de las Figuras 3-15 y 3-16 muestran que se requiere la presencia de protones ( $\text{H}^+$ ) para la disolución de los óxidos de hierro y que la adición de iones de cloruro puede acelerar significativamente la disolución de níquel, cuando se está en un medio ácido, sin embargo, su presencia no es esencial para la reacción, ya que incluso sin NaCl agregado, la disolución se dio a un ritmo notable. En su estudio Cornell et al., (1976) encontró que en ausencia de protones, los iones de cloruro son incapaces de atacar la goethita, cuando suspensiones de este mineral en NaCl a su pH natural ( $\sim 5.8$ ) permanecieron por varios meses sin mostrar ninguna señal de liberación de  $\text{Fe}^{+3}$ .

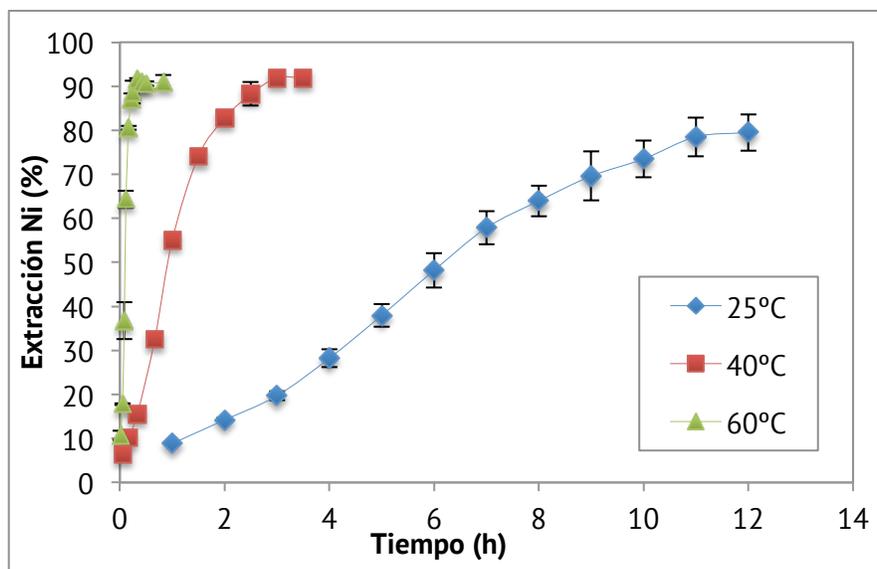
Como se mencionó en el capítulo 1, cuando se lixivian óxidos de hierro en presencia de iones cloruro, (Bath, 1968; Cornell et al., 1976; Sidhu et al., 1981; Surana, 1969) sugieren la formación de un complejo ( $\text{Fe}-\text{Cl}$ ) en la superficie del mineral. La formación de este complejo con un ion cloruro cargado negativamente sobre una superficie de goethita cargada positivamente puede reducir su carga lo suficientemente como para que la reacción entre la nueva superficie y el protón cargado positivamente ocurra más fácilmente. Adicionalmente esta formación del complejo también puede debilitar la fuerza de atracción entre la superficie  $\text{Fe}^{+3}$  o  $\text{Fe}^{+2}$  y los iones vecinos  $\text{O}^{-2}$  y, por lo tanto, facilitar la ruptura de los enlaces  $\text{Fe}-\text{O}$ .

Finalmente, Cornell et al., (1976) plantea que la disolución de un óxido se potencia por la presencia de un anión que forma complejos con el catión del óxido, pudiéndose correlacionar la efectividad del anión con respecto a la disolución, con su capacidad de complejación.

### 3.4.3 Efecto de la temperatura de lixiviación

De la revisión de literatura se concluye que la temperatura es uno de los factores más importantes que afectan el proceso de lixiviación. Con el fin de estudiar la extracción de níquel a diferentes temperaturas, se llevaron a cabo pruebas de lixiviación a 25°C, 40°C y 60°C a la mejor combinación ácido-sal determinada en los experimentos anteriores: 3M HCl y 2M NaCl. Los resultados se presentan en la Figura 3-17.

De estos resultados se puede concluir que un incremento en la temperatura de lixiviación aumenta significativamente la extracción de níquel. La extracción aumentó desde 9 % a 25°C hasta 55 % y 91 % a 40°C y 60°C respectivamente después de 1 hora de tratamiento. Además es posible apreciar que la velocidad de lixiviación aumenta significativamente, es decir, se requiere menor tiempo para alcanzar la máxima extracción, cuando se aumenta la temperatura. Por ejemplo, mientras que a 25°C se requieren más de 12 h para alcanzar la máxima extracción de Ni (~ 92 %), a 60°C sólo se requieren 25 minutos aproximadamente.



**Figura 3-17.** Efecto de la temperatura de lixiviación en la disolución de níquel en una solución 3M HCl y 2M NaCl. Condiciones de operación: 2 g de muestra y 200 ml de solución; agitación mecánica a 300 rpm.

Ahora bien, este aumento considerable en la extracción de níquel, da noción de un control por reacción química. De acuerdo a (Havlik, 2008), los procesos controlados por difusión no se ven muy afectados por la temperatura, pero aquellos en los que el control es químico, dependen fuertemente de la temperatura. La razón para esto radica en que el coeficiente de difusión  $D$  es, de acuerdo a la ecuación Stokes-Einstein, linealmente dependiente con la temperatura, mientras que la constante de velocidad de la reacción química depende exponencialmente de esta, como es expresado por la ecuación de Arrhenius. En otras palabras, con el incremento de la temperatura el valor del coeficiente  $D$  incrementa en unidades, mientras que el coeficiente  $k$  incrementa en ordenes de magnitud.

Por otra parte, la forma de las curvas de la Figura 3-17, también muestra que la velocidad de lixiviación del níquel es inicialmente alta ya que el reactivo ataca directamente al metal que ha sido expuesto por el pre tratamiento, pero con el tiempo va disminuyendo porque el níquel, que no ha sido disuelto aún, se encuentra en una fase que no es soluble a las condiciones de trabajo del sistema, lo que disminuye el ataque del ácido y por ende se produce ese comportamiento asintótico en los últimos tiempos. Efecto que es mucho mayor para las temperaturas de lixiviación de 45°C y 60°C.

### 3.5 Cinética de disolución del níquel

Los resultados obtenidos de la lixiviación con la solución 3M HCl y 2M NaCl a varias temperaturas se usaron para evaluar la cinética de lixiviación de la laterita calcinada y sin calcinar con el fin de determinar la energía de activación para el níquel.

Ahora bien, cuando se pretende elegir el modelo cinético apropiado en cada proceso de lixiviación, se deben hacer algunas consideraciones. Para esta investigación se consideró que:

- a) El proceso se desarrolla a temperatura constante.
- b) Se considera que las partículas de mineral son monotamaño, dada la utilización de la fracción -37  $\mu\text{m}$  (pasante malla 400 de la serie Tyler), que ha sido utilizado por distintos autores por considerarse un rango estrecho de tamaños.
- c) Todas las partículas tienen forma isométrica, con un alto grado de esfericidad en muchas de ellas. De acuerdo a Burkin, (2001), Núñez, Cruells, & García-Soto, (1994) y Safari et al., (2009), en el planteamiento de los diferentes modelos, las

partículas fueron consideradas esféricas, pero la ecuación final puede ser aplicada a cualquier partícula con forma isométrica.

- d) Las partículas que corresponden a compósitos donde se agrupan distintas fases mineralógicas (silicatos y óxidos), permiten la difusión de los reactivos a través de ellas.
- e) Las superficies de reacción corresponden a las superficies de los óxidos de hierro en los que está contenido el níquel.

Adicionalmente se consideró que durante la totalidad del proceso de lixiviación la concentración de ácido y iones cloruro permanecieron constantes y que todos los productos formados son solubles. Condición que se garantizó por la utilización de altas cocentraciones de reactivos y la relación muestra sólida-volumen de solución.

### 3.5.1 Modelamiento cinético

Como se mencionó en el Capítulo 1, la disolución de níquel puede explicarse por el modelo del núcleo recesivo y sus derivaciones. Por lo tanto, se investigaron los modelos de control por difusión en la capa porosa del producto (Ecuación 11) y reacción química en la superficie (Ecuación 12), en función de determinar la etapa controlante en la lixiviación del níquel a partir de la muestra de laterita limonítica.

$$1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_d \tag{11}$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_r t \tag{12}$$

Se aplicaron ambas ecuaciones a los resultados experimentales obtenidos para la muestra calcinada a 430°C durante 1h, obteniéndose los coeficientes de correlación para cada temperatura, las cuales se muestran en la Tabla 3-6.

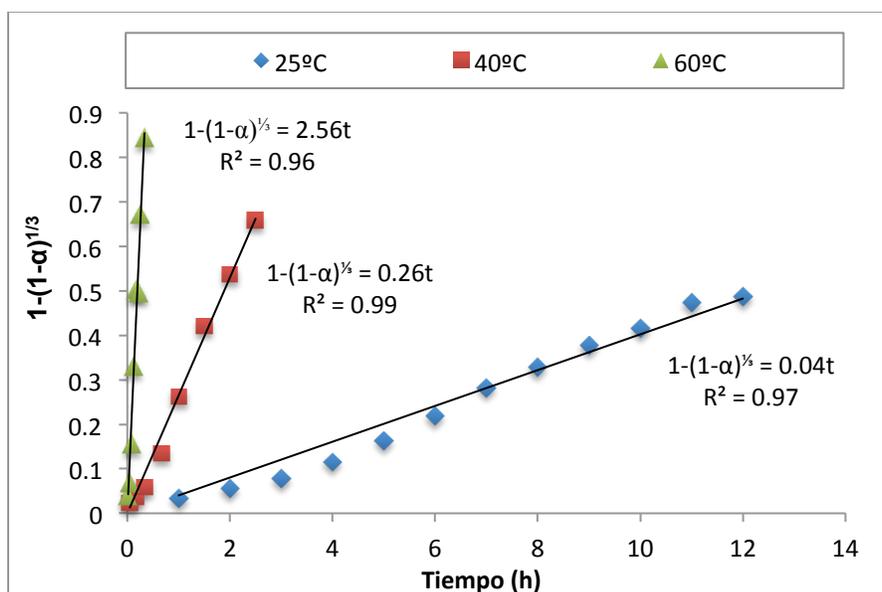
**Tabla 3-5.** Coeficientes de correlación para el ajuste de los modelos de control por difusión y reacción en la superficie.

Mineral	Temperatura de lixiviación (°C)	[Difusión] R <sup>2</sup>	[Reacción química] R <sup>2</sup>
Calcina	25	0.84	0.97
Calcina	40	0.91	0.99
Calcina	60	0.55	0.96

Se encontró entonces que el mejor ajuste para la extracción de níquel a diversas temperaturas se da para la Ecuación 12, indicando que la etapa controlante para la velocidad de disolución del níquel es la reacción química en la superficie de la partícula del mineral. Y confirmando el porqué del efecto tan notorio de la temperatura sobre la velocidad de extracción del níquel de la Figura 3-17.

En la Figura 3-18 se muestra el ajuste del modelo de control químico aplicado a los datos experimentales obtenidos a partir de las pruebas de lixiviación. Para la prueba a 40°C se eliminó al punto correspondiente al último tiempo (3.5 horas) debido a que la máxima extracción pudo alcanzarse antes, a las 3 horas de lixiviación. De igual forma, utilizando el mismo criterio, se eliminaron los 3 últimos puntos para la prueba a 60°C.

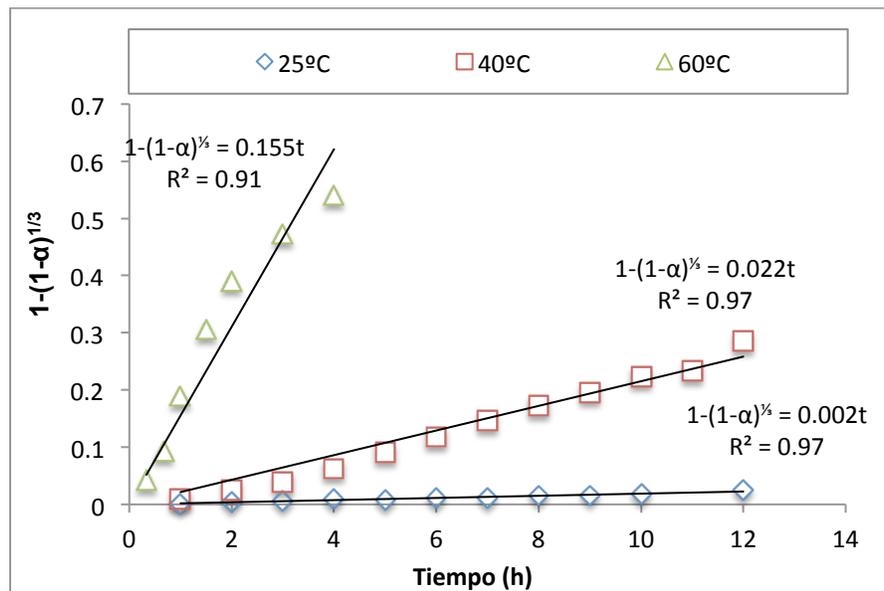
De la Figura 3-18, se observa que la velocidad de disolución del níquel se aumenta aproximadamente 60 veces con el aumento de la temperatura de lixiviación de 25°C a 60°C. Estos resultados corroboran que la velocidad de reacción está controlada por la reacción química, ya que por lo general, un proceso controlado por la difusión es ligeramente dependiente de la temperatura, mientras que el proceso controlado químicamente es muy sensible a ésta (Havlík, 2008; Izquierdo Torres et al., 2004; K. Liu et al., 2012).



**Figura 3-18.** Ajuste lineal del modelo de control por reacción química para la disolución de níquel a distintas temperaturas, a partir de la lixiviación de la muestra calcinada a 430°C durante 1 hora.

Para efectos de comparación también se modeló la cinética de disolución del níquel a partir de la muestra sin calcinar y se determinó su energía de activación.

En la Figura 3-19 se presenta el ajuste lineal del modelo de control por reacción, indicando que la etapa controlante para la velocidad de disolución del níquel es la reacción química en la superficie de la partícula del mineral y en donde se puede apreciar un aumento significativo de la velocidad al aumentarse la temperatura de lixiviación. Por otra parte, se demuestra que una etapa de pretratamiento térmico no afecta el mecanismo de reacción para la disolución de níquel en medios clorurados.



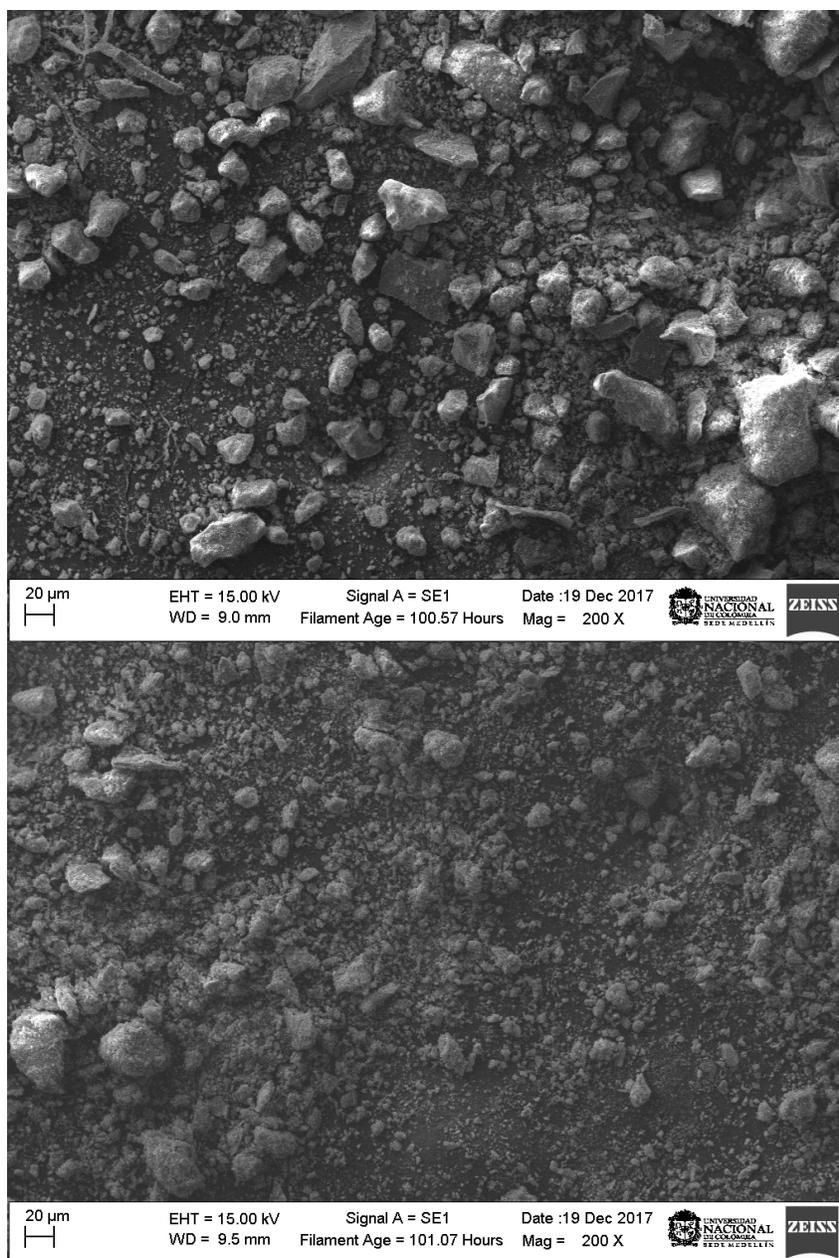
**Figura 3-19.** Ajuste lineal del modelo de control por reacción química para la disolución de níquel a distintas temperaturas, a partir de la lixiviación de la muestra sin calcinar

Ahora bien, el ajuste de los resultados de extracción de níquel a la ecuación de control químico sólo da noción de la etapa que pone mayor resistencia en la disolución, que puede ser utilizado desde el punto de vista práctico para efectos de diseño en función de la determinación de tiempos de residencia y tamaño equipos, etc., además de la determinación de variables operacionales como temperatura de operación o la necesidad de etapas previas de pretratamiento que puedan favorecer la reacción y disminuir su condición controlante.

Sin embargo, no es posible inferir cuál de los mecanismos planteados en el capítulo 1 es el que ocurre, ya que esta ecuación puede ser aplicada a todos ellos, como se mencionó anteriormente. Por tal motivo, se realizó un análisis de microscopía

electrónica de barrido a los residuos de lixiviación a distintos tiempos, con el fin de observar la evolución de las partículas a lo largo del proceso y verificar, por ejemplo, la formación de una capa de productos, la conservación del tamaño de partícula o por el contrario su disminución.

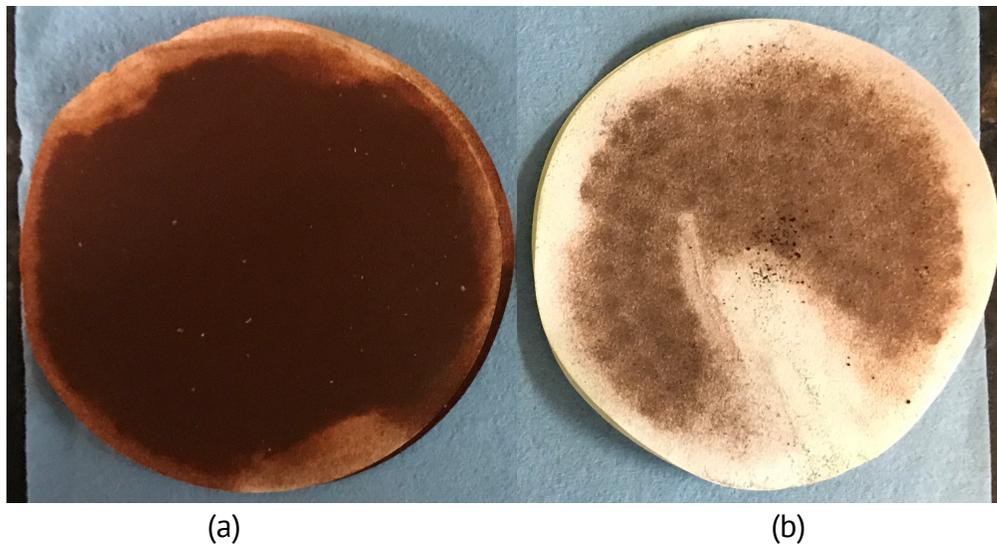
La Figura 3-20 corresponde a las micrografías obtenidas por MEB, para los residuos sólidos después de 2 y 24 horas de lixiviación.



**Figura 3-20.** Imagen MEB de residuos de lixiviación a 2 h (superior) y 24 h (inferior) de tratamiento.

En la Figura 3-20 se aprecia una disminución en el tamaño de las partículas, a partir de lo cual es posible concluir que la disolución del níquel corresponde al caso en el que la reacción toma lugar sobre la superficie expuesta de la partícula, que para esta investigación se consideró la superficie de los óxidos de hierro (hematita para la muestra calcinada y goethitas para la muestra sin calcinar). Y además, el producto de la reacción se disuelve completamente en la solución. En otras palabras, corresponde al caso del modelo de la partícula decreciente o SPM.

La anterior situación también está en concordancia con la pérdida de masa que se aprecia al obtener los residuos de lixiviación (ver Figura 3-21), que pueden alcanzar hasta un 70% cuando se consiguen las mayores extracciones del níquel.



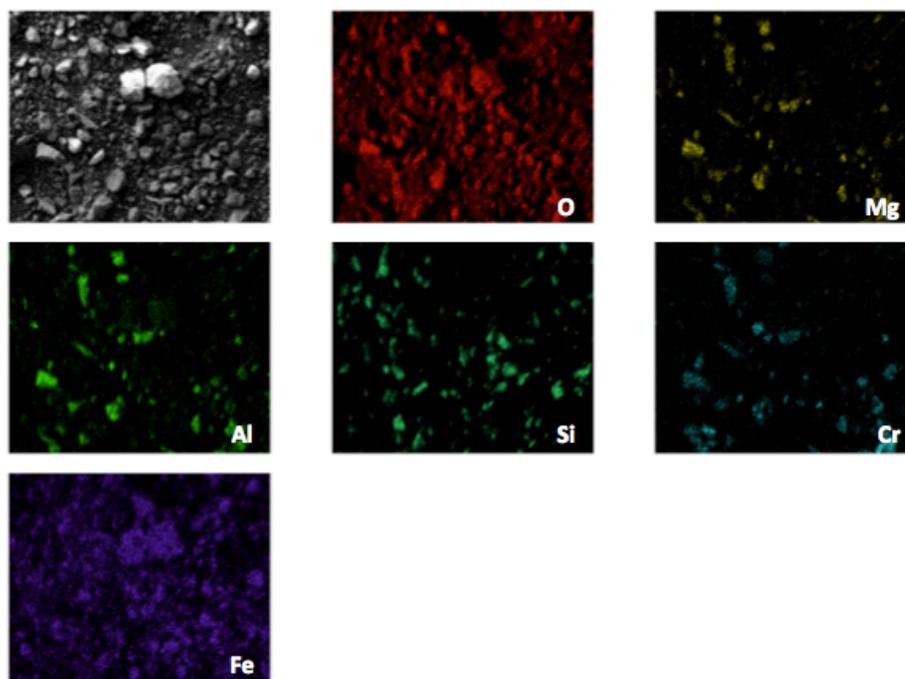
**Figura 3-21.** Residuos sólidos obtenidos de la lixiviación a 25°C (a) y la lixiviación a 60°C (b).

Finalmente, se realizó un mapeo a las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (Figura 3-22, Figura 3-23 y figura 3-24), con el fin de identificar cualitativamente la posible secuencia de disolución de las especies presentes en la muestra.

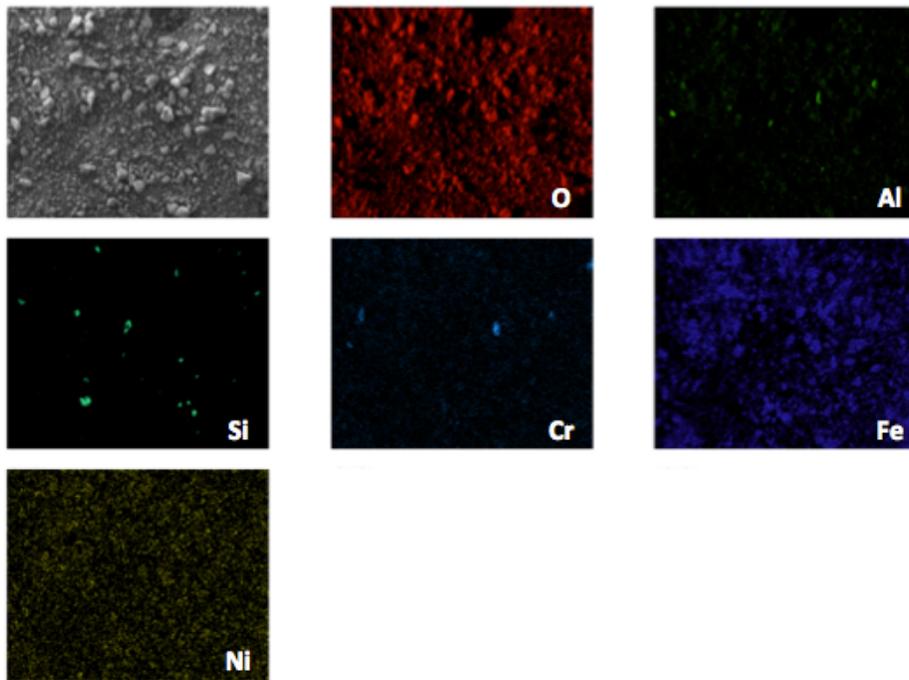
En la Figura 3-22, que corresponde al sólido obtenido después de 2 horas de lixiviación, se observa una alta presencia de elementos como el silicio, magnesio, aluminio y cromo, en el área analizada, sin embargo, cuando el tiempo de lixiviación se aumenta hasta 6 horas y 24 horas, su presencia empieza a disminuir considerablemente como se aprecia en la Figura 3-23 y Figura 3-24, respectivamente.

De esta situación es posible establecer que las fases que primero se disuelven corresponden a aquellas asociadas a silicatos de aluminio y magnesio, para luego continuar disolviendo los óxidos de hierro. En otras palabras, el níquel que primero se disuelve proviene de la fase más fácilmente lixiviable, como los silicatos de magnesio, mientras que los óxidos de hierro oponen mayor resistencia a la disolución, controlando entonces la velocidad de reacción para el níquel.

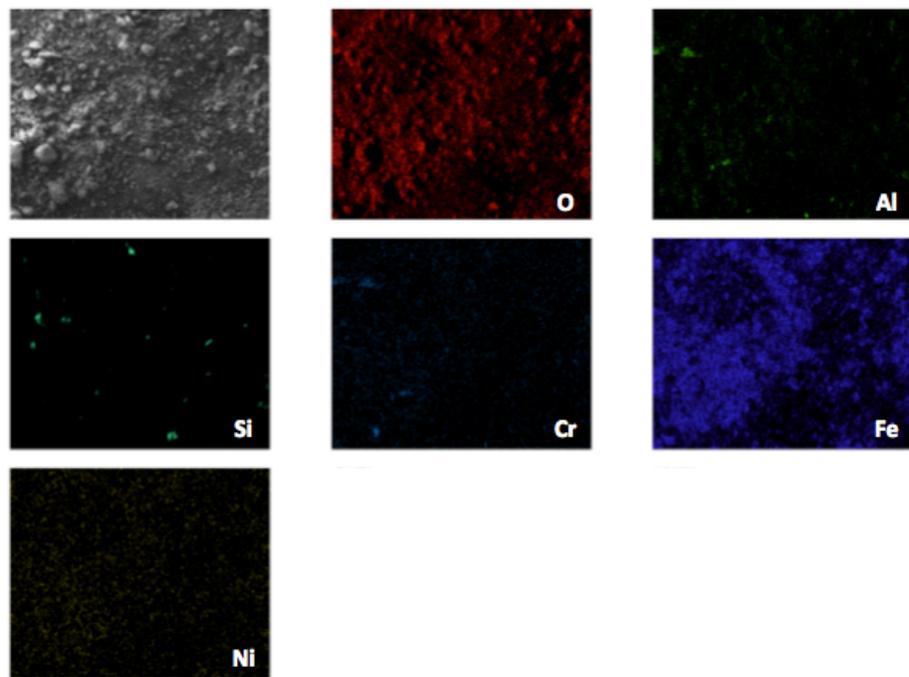
Es importante anotar también, que estos resultados están en total concordancia con los obtenidos a partir de la congruencia de disolución en el apartado 3.3.3 (Figura 3-14), donde se establece que es necesario disolver los óxidos de hierro para poder aumentar la extracción de níquel.



**Figura 3-22.** Mapas de distribución química para los residuos obtenidos después de 2 horas de lixiviación en una solución 3M HCl, 2M NaCl a 25°C.



**Figura 3-23.** Mapas de distribución química para los residuos obtenidos después de 6 horas de lixiviación en una solución 3M HCl, 2M NaCl a 25°C



**Figura 3-24.** Mapas de distribución química para los residuos obtenidos después de 24 horas de lixiviación en una solución 3M HCl, 2M NaCl a 25°C.

### 3.5.2 Energía de activación

La energía de activación  $E_a$  (kJ/mol), es la energía mínima requerida para que la reacción ocurra. Para procesos controlados por difusión, se esperan valores de  $E_a$  que varían entre 4-20 kJ/mol. Por su parte, procesos controlados por reacción química reportan valores de  $E_a$  más altos (> 40 kJ / mol) (Olanipekun, 2000).

La energía de activación para la disolución de níquel a partir de la muestra calcinada y sin calcinar se determinó con la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Para ello se construyó un gráfico usando los valores de las constantes de velocidad aparente determinadas a partir de las pendientes de las líneas de las Figuras 3-17 y 3-18 respectivamente (Tabla 3-7), como función del inverso de las temperaturas (1/T).

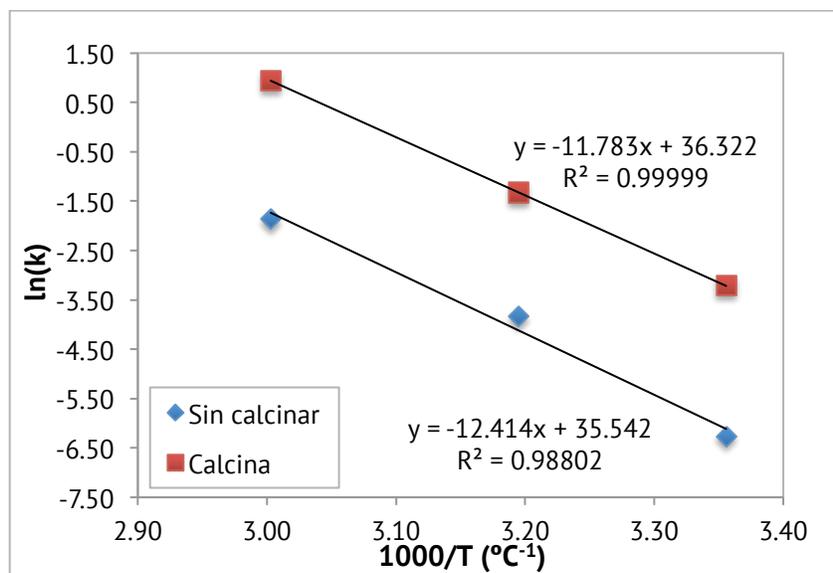
**Tabla 3-6.** Constantes aparentes de velocidad para diferentes temperaturas de lixiviación.

Temperatura de lixiviación (°C)	$K_c$ (h <sup>-1</sup> ) Muestra calcinada	$K_c$ (h <sup>-1</sup> ) Muestra sin calcinar
25	$4.02 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-3}$
40	$2.65 \times 10^{-1}$	$2.15 \times 10^{-2}$
60	2.56	$1.55 \times 10^{-1}$

Las Figuras 3-19 y 3-20 muestran la linealidad de las curvas a lo largo del rango de temperaturas empleadas. A partir de ésta fue posible determinar que la energía de activación para la muestra calcinada es de 97.9 kJ/mol, mientras que para la muestra sin calcinar es de 103.2 kJ/mol.

Estos valores de energía de activación tan altos confirman que la velocidad de disolución del níquel está controlada por la velocidad de la reacción química bajo las condiciones de estos experimentos. Esto está en concordancia con los valores de 90 kJ/mol, 96 kJ/mol, 87.5 kJ/mol y 94 kJ/mol, obtenidos por Bath, (1968), Cornell et al.,

(1976), Sidhu et al., (1981) y Surana, (1969) respectivamente, cuando investigaron la disolución de distintos óxidos de hierro en HCl.



**Figura 3-25.** Gráfica de Arrhenius para la disolución de níquel a partir de la muestra calcinada y sin calcinar.

Por otra parte, Ayanda et al. (2011) y Olanipekun (2000) determinaron valores para su energía de activación del orden de 60.2 kJ/mol y 71.1 kJ/mol respectivamente, cuando estudiaron la cinética de disolución de muestras de lateritas de distinto tipo.

Estas diferencias en las energías de activación, tanto para las investigaciones realizadas por otros autores, como las obtenidas en esta investigación, generalmente están relacionadas con las fuerzas de enlace, la concentración de ácido, el número de sitios reactivos en el mineral, la sustitución elemental por ejemplo aluminio por hierro, las impurezas asociadas con cada muestra y sobre todo al hecho de que una muestra esté calcinada y la otra no (Abdu-Salam & Adekola, 2006).

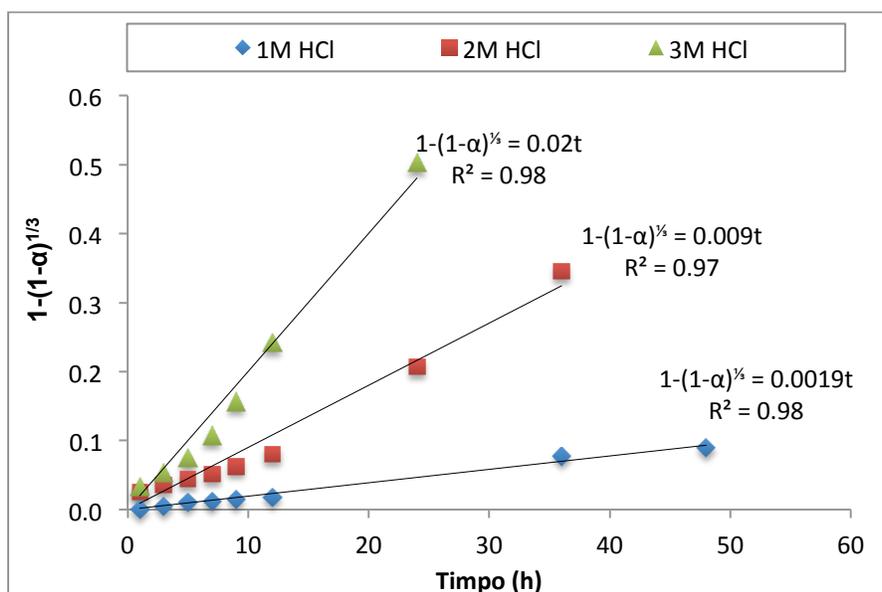
### 3.5.3 Orden de reacción

Este número (entero o fraccionario) se obtiene experimentalmente y describe la forma en que la velocidad depende de la concentración del reactante.

Con el fin de estudiar el orden de reacción con respecto a la concentración de ácido y la concentración total de cloruro, los resultados presentados en las Figuras 3-14 y 3-15 se ajustaron a la ecuación del modelo de control por reacción química. Los valores de las constantes de velocidad aparente a partir de las pendientes de las líneas de ajuste de las Figuras 3-27 y 3-29 se muestran en la Tabla 3-7.

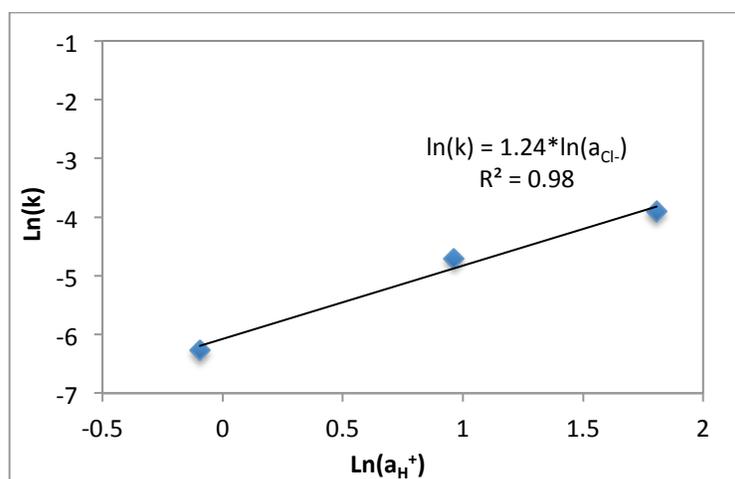
**Tabla 3-7.** Parámetros de ajuste para el modelo de control por reacción (Ecuación 9) para diferentes concentraciones de ácido y cloruro.

	Constante de velocidad aparente $k_c$ ( $h^{-1}$ )	Coefficiente de correlación $R^2$
Concentración de ácido HCl (mol/L)		
1	$1.9 \times 10^{-3}$	0.98
2	$9.0 \times 10^{-3}$	0.97
3	$2.0 \times 10^{-2}$	0.98
Concentración total de cloruro (mol/L)		
3	$1.83 \times 10^{-2}$	0.95
4	$2.36 \times 10^{-2}$	0.97
5	$3.43 \times 10^{-2}$	0.98



**Figura 3-26.** Ajuste lineal del modelo de control por reacción química para distintas concentraciones de HCl.

A partir de los valores de  $k_c$  presentados en la Tabla 3-8 y la concentración de ácido correspondiente, se obtuvo un gráfico  $\ln k_c$  frente a  $\ln(a_{H^+})$ , con el fin de determinar el orden de la reacción a partir de la ecuación de la recta que se forma. Los valores para el cálculo de la actividad del protón en una solución de HCl puro se tomaron de Jansz (1983).

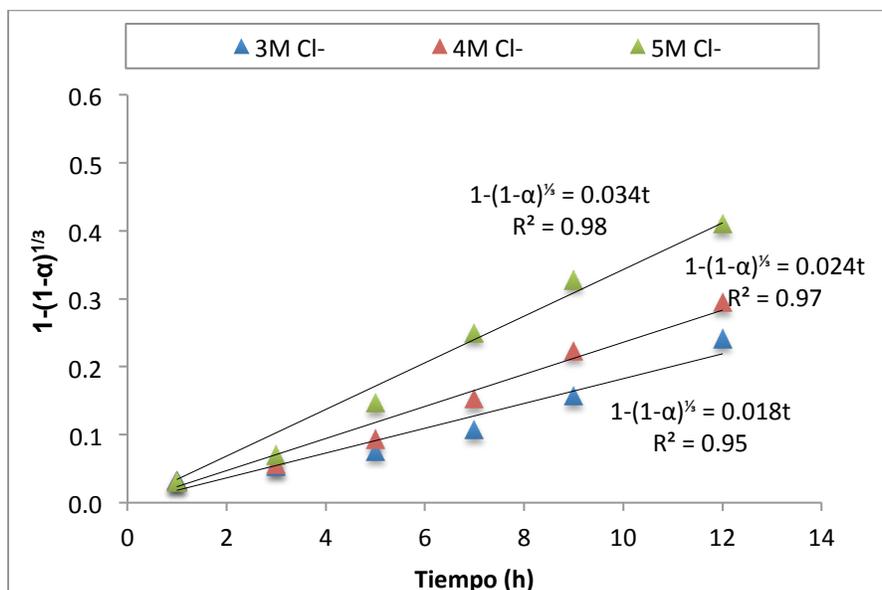


**Figura 3-27.** Dependencia de la velocidad de disolución de níquel con la actividad del  $H^+$

De la pendiente de la recta de la Figura 3-28, se determinó que el orden de reacción con respecto a la concentración de ácido es 1.24 ( $\sim 1$ ), siendo la expresión 13 una aproximación de la ecuación de velocidad de lixiviación del níquel.

$$\frac{d[Ni]}{dt} = k[a_{H^+}] \quad (13)$$

El mismo procedimiento se llevó a cabo para las tres concentraciones totales de iones cloruro utilizadas en el estudio (Figura 3-29). Por su parte, los valores para el cálculo de la actividad del ion  $Cl^-$  en una solución de HCl-NaCl se tomaron de (Majima & Awakura, 1981).



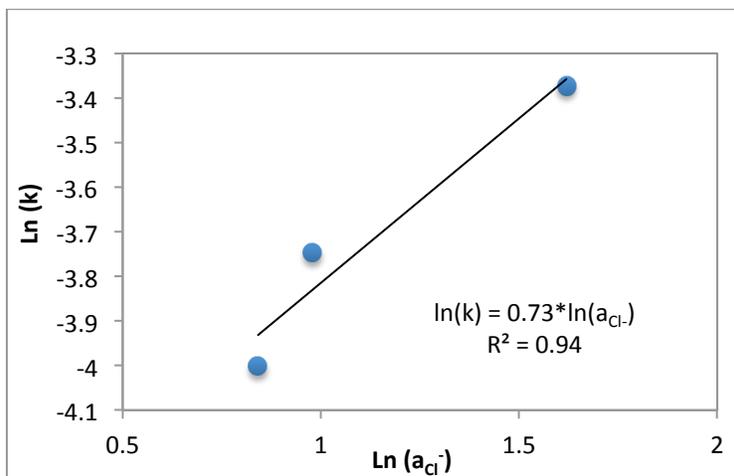
**Figura 3-28.** Ajuste lineal del modelo de control por reacción química para distintas concentraciones de Cl<sup>-</sup> total.

Como conclusión de los valores presentados en la Figura 3-29, es importante anotar que el notable incremento en la velocidad de disolución que se dió con el aumento de la concentración de ácido (Figura 3-27), no se observó cuando se eleva la concentración total de iones cloruro. Por lo tanto, se puede inferir que la concentración de iones de hidrógeno influye más en la velocidad de disolución del níquel, que los iones cloruro.

Ahora bien, como se observa en la Figura 3-30 al trazar una gráfica de  $\ln k_c$  versus  $\ln(a_{Cl^-})$  se obtiene un ajuste lineal con un coeficiente de correlación de 0.94 y la ecuación de dicha recta indica que el orden de reacción empírica con respecto a la concentración total de iones cloruros es aproximadamente 0.7.

Pudiendose obtener una expresión para velocidad de lixiviación del níquel de la siguiente forma:

$$r_{Ni} = \frac{d[Ni]}{dt} = k[a_{H^+}]^{1.2}[a_{Cl^-}]^{0.7}$$



**Figura 3-29.** Dependencia de la velocidad de disolución de níquel con la actividad del  $Cl^-$ .

Estos resultados que coinciden con lo propuesto por Cornell et al., (1976) y Surana, (1969) quienes establecen que la reacción es de orden 1 con respecto a  $[H^+]$  y con respecto a  $[Cl^-]$  es  $< 1$ .

Estos autores plantean además que una posible razón por la cual el orden de reacción con respecto a la concentración de iones cloruro es menor a 1, está relacionada a la saturación de la superficie del óxido con el complejo  $Fe - Cl$ . La razón es que cuando hay suficientes aniones presentes que activen todos los sitios disponibles en la superficie, la velocidad depende únicamente de la actividad del ion hidrógeno y el aumento en la concentración total de iones cloruros no afecta significativamente dicha velocidad.

Este efecto se puede observar en la Figura 3-16, la cual sugiere que a altos niveles de ion cloruro, cualquier incremento adicional en la concentración de  $Cl^-$  tendría poco efecto sobre la velocidad de reacción.

### 3.6 Resumen de resultados

Con el desarrollo experimental planteado en esta tesis doctoral fue posible la obtención de datos fundamentales para establecer el papel de los parámetros más importantes en la velocidad de dilución del níquel a partir de lateritas colombianas de baja ley, en un proceso de lixiviación atmosférica. A continuación, se resumen los resultados más relevantes.

La laterita seleccionada para la investigación es de tipo limonítica y el níquel está contenido principalmente en los óxidos de hierro. Además, presenta un tamaño de partícula muy fino ( $d_{90} = 31.4 \mu\text{m}$ ), por lo cual no fue necesaria la utilización de una etapa de disminución de tamaño.

Dados los resultados de las pruebas preliminares y los bajos porcentajes de extracción obtenidos en la lixiviación, se decidió utilizar ácido clorhídrico con una adición de cloruro de sodio y una etapa de pretratamiento térmico (calcinación) para aumentar la cinética de la extracción del níquel. Una calcinación a  $430^{\circ}\text{C}$  por 1 hora y una solución lixivante 3M de HCl y 2M NaCl, fueron necesarias para obtener la mayor cantidad de níquel disuelto, sin embargo, un incremento en la temperatura de calcinación o la adición de una mayor concentración de cloruro de sodio mostraron no favorecer la extracción de éste.

Adicionalmente, se encontró que el incremento de la temperatura de lixiviación favoreció notoriamente la extracción del níquel y su velocidad de disolución. Después de 1 hora de lixiviación, se pasó de una extracción del 9% al 55% y 91% cuando la temperatura se aumentó de  $25^{\circ}\text{C}$  hasta  $40^{\circ}\text{C}$  y  $60^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

El modelo del núcleo recesivo se ajustó a la disolución del níquel tanto para la muestra calcinada como la muestra sin calcinar y se demostró que la velocidad estaba controlada por la reacción química en la superficie de la partícula. Se determinó que las energías de activación son del orden de  $97.9 \text{ kJ/mol}$  y  $103.2 \text{ kJ/mol}$ , para la muestra calcinada y sin calcinar, respectivamente. Estos valores corroboran el control del proceso y que difieren, básicamente por el cambio en la estructura del mineral predominante que contiene al níquel y que lo expuso para ser atacado con mayor facilidad.

De la evaluación del efecto de la concentración de ácido y la concentración total de iones cloruro sobre la extracción de níquel fue posible inferir que la concentración de iones de hidrógeno parece influir más en la velocidad de disolución que los iones cloruro ya que, que el aumento notable en la velocidad de disolución que se dio con el aumento de la concentración de ácido; este efecto tan pronunciado no se observó con el aumento en la concentración total de iones cloruro. Se determinó, además, que el orden de reacción con respecto a la concentración de ácido es 1.24 ( $\sim 1$ ) y con respecto a la concentración total de iones cloruros es 0.73.

