

## 4. Alcance de objetivos

A manera de sintetizar los alcances de la investigación doctoral, se presenta este apartado donde se describe la consecución de la cada uno de los objetivos planteados en el trabajo.

### 4.1 Cinética

La cinética de disolución del níquel, en la lixiviación de una laterita colombiana de tipo limonita, se ajustó a una ecuación del MODELO DEL NÚCLEO RECESIVO CON TAMAÑO DE PARTÍCULA DECRECIENTE, a partir de lo cual fue posible establecer que tanto para la muestra calcinada como la muestra sin calcinar, la reacción en la superficie de los óxidos de hierro, es la etapa que pone mayor resistencia en el proceso. Por tanto un aumento en la temperatura de lixiviación puede acelerar notablemente la velocidad de disolución del níquel.

La ecuación ajustada para la lixiviación de una laterita limonítica con tamaño de partícula inicial  $-37 \mu\text{m}$ , en una solución 3M HCl /2M NaCl a 25°C, 40°C y 60°C se expresa, respectivamente como:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 4.02 \times 10^{-2} t$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.27 t$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 2.56 t$$

Adicionalmente se planteó una ecuación de velocidad de disolución para el níquel en función de las concentraciones de los reactivos utilizados que tiene la siguiente forma:

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

Desde el punto de vista cinético, haber obtenido un orden de reacción de 1 implica que la velocidad de disolución del níquel en el sistema, dependerá únicamente de la concentración de un reactivo, que para este caso corresponde a la concentración del ácido o en su defecto a la actividad del protón. Por el contrario, haber obtenido un orden menor a 1, como en el caso de la concentración total de cloruros, implica que su efecto sobre la velocidad de disolución no es tan pronunciado y que puede llegar a ser independiente de esta. Por ello, sería más efectivo aumentar la concentración del ácido, que aumentar la concentración de la sal, debido a la relación directa y proporcional que existe entre la velocidad de disolución y la concentración del ácido.

Ahora bien, la velocidad no dependerá totalmente de la concentración de cloruros, pero sí podría depender de la concentración o la cantidad de sitios activos sobre la superficie de los óxidos donde se favorece la formación de los cloro-complejos que ayudan en el mecanismo de disolución del níquel.

## 4.2 Mecanismo

La sustitución del  $Ni^{+2}$  por el  $Fe^{+3}$  en la estructura cristalina de los óxidos de hierro, implica que el mecanismo de disolución del níquel sea análogo al mecanismo de disolución de los óxidos de hierro y de igual forma, que la descomposición de dicha fase sea necesaria. Por tanto se requiere una total disolución de los óxidos de hierro para obtener la mayor extracción posible.

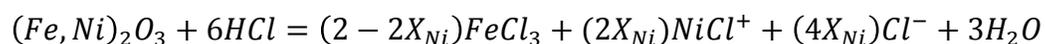
Se plantea entonces que la reacción tiene lugar sobre la superficie de los óxidos de hierro y que el producto de dicha reacción no forma un sólido que pueda oponerse a la difusión de los reactivos o productos solubles de la reacción a través de él. Por ello, es posible apreciar una disminución en el tamaño de partícula al final de la reacción.

Adicionalmente, se establece que la reacción es netamente química y que requiere, principalmente el ataque del protón, pero que puede estar asistida por el ión  $Cl^-$ , en cuanto este último permite reducir la carga superficial de las partículas (positiva para óxidos de hierro) o volverlas más negativas, aumentando la atracción de éstas con el protón  $H^+$ . Además la formación del cloro-complejo debilita las interacciones del metal con sus vecinos (oxígeno, grupos hidroxilos) y permite el abandono de la red cristalina más fácilmente.

### 4.3 Reacciones

Para establecer las posibles reacciones que se dan en el sistema y su verificación es necesario el conocimiento del grado de la sustitución del  $Ni^{+2}$  por el  $Fe^{+3}$  en la estructura cristalina de los óxidos de hierro.

Se planteó una reacción para la disolución del níquel como se expresa a continuación, basada en las reacciones de disolución de óxidos de hierro sin sustitución y teniendo en cuenta la incertidumbre que representa no tener valoración de los complejos que se forman bajo las condiciones de trabajo.





## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

Esta tesis ha descrito los resultados de un estudio fundamental del proceso de lixiviación atmosférica, utilizando ácido clorhídrico y cloruro de sodio, para la extracción de níquel a partir de una laterita limonítica colombiana. Por medio del desarrollo experimental propuesto se buscó guardar la suficiente rigurosidad científica, con el fin de dar cumplimiento a los objetivos propuestos.

La extracción de níquel en medios clorurados, a partir de una laterita colombiana de bajo tenor ya sea sometida a un pre tratamiento térmico o no, se ajusta a la ecuación  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_r t$ , indicando que la etapa controlante en la velocidad de disolución del níquel es la reacción química en la superficie de la partícula del mineral. Las constantes aparentes de velocidad son del orden de  $1.9 \times 10^{-3}$  y  $4.02 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  para la muestra sin calcinar y calcinada, respectivamente y pueden aumentar su magnitud considerablemente al aumentar la temperatura de lixiviación hasta  $60^\circ\text{C}$ .

La velocidad de reacción es aproximadamente de orden 1 con respecto a la concentración del ácido, mientras que orden 0.73 con respecto a la concentración total de iones cloruros, tal como se muestra en la ecuación, lo que indica una marcada dependencia de la velocidad con respecto a la concentración del ácido.

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

Las energías de activación observadas en una solución 3M HCl y 2M NaCl son del orden de 103.2 kJ/mol y 97.9 kJ/mol para las muestras sin calcinar y calcinada, respectivamente, las cuales corroboran que la velocidad de disolución está controlada por una reacción en la superficie de la partícula más que por una difusión.

El alcance del objetivo general de esta investigación se logró como consecuencia del cumplimiento de los objetivos específicos tal como se muestra a continuación.

Variables como el tipo de ácido y su concentración, la adición de iones cloruro al sistema y la temperatura de lixiviación muestran tener un efecto significativo sobre la extracción de níquel. Por tanto, el incremento en la concentración de ácido clorhídrico y la concentración total de iones cloruro, al igual que el aumento de la temperatura, aumentan la extracción del metal notoriamente. En igual proporción, la composición mineralógica de la laterita también afecta su procesamiento. Por ello, distintas mineralogías resultan en distintos mecanismos y velocidades de lixiviación y distintos porcentajes de extracción de níquel.

Los bajos porcentajes de extracción de níquel obtenidos a partir de la lixiviación de la laterita limonítica utilizada para esta investigación, incluso aumentando la concentración de ácido, dan razón, del problema que representa tener como fase predominante óxidos de hierro como la goethita, que por su estructura no permite el acceso hasta el níquel.

Al establecer las correlaciones entre las variables del proceso de lixiviación atmosférica en medios clorurados y las características mineralógicas de la laterita utilizada en este estudio, se encuentra que, el uso de una calcinación como pretratamiento, mejora notablemente la extracción de níquel y disminuye significativamente el tiempo requerido para la etapa de lixiviación ácida atmosférica. El procedimiento anterior puede representar una alternativa con un gran potencial para la extracción de níquel a partir de lateritas colombianas de baja ley, las cuales actualmente no están siendo procesadas debido a múltiples factores, entre ellos las bajas tasas de recuperación.

Los resultados sugieren que la temperatura y tiempo de esa calcinación, tienen un efecto significativo sobre la extracción del níquel en una etapa de lixiviación ácida, aumentando el metal disuelto en la solución, en parte, debido al desorden interno estructural que aumenta la densidad superficial de los sitios defectuosos en los que se inicia la disolución y al incremento en el área superficial de las partículas debido a una mayor porosidad producto del calentamiento a diferentes temperaturas. El aumento de la temperatura de calcinación hasta 430°C proporciona la máxima extracción de níquel, sin embargo, un calentamiento adicional parece ser perjudicial para ello.

La velocidad de lixiviación en ácido clorhídrico es lenta y depende de la reacción en la superficie de las partículas, ya que el mecanismo implica la descomposición del

mineral huésped antes de la liberación del níquel. Esta situación que refuerza la necesidad de un pretratamiento térmico.

Como el níquel, en su gran mayoría, está incorporado uniformemente en los óxidos de hierro dentro de la laterita, es posible hacer una analogía entre el mecanismo de disolución de este tipo de minerales con el mecanismo de disolución del níquel, ya que, el mecanismo para lixiviar minerales lateríticos de níquel implica la descomposición de la fase predominante que hospeda el metal. De esta forma se plantea que el ataque del protón  $H^+$  asistido por el ion  $Cl^-$  y el ataque de  $H^+$  solo, son los mecanismos que operan durante la disolución de níquel en medios clorurados. Sin embargo, el  $H^+$  solo, es más eficaz.

Se establece, entonces, que se requiere la presencia de protones ( $H^+$ ) para que la disolución de los óxidos de hierro ocurra. La adición de iones de cloruro no es esencial, ya que incluso sin NaCl agregado, la disolución del níquel sucede a un ritmo notable. Ahora bien, su presencia puede acelerar significativamente la disolución de níquel, cuando se está en un medio ácido.

Por otra parte, con la tesis doctoral, se propone un sistema de lixiviación alcalina con glicina para la extracción de níquel y cobalto a partir de un mineral laterítico, en presencia de cloruro de sodio e hidracina. Este método demuestra tener un potencial importante para la extracción selectiva de níquel y cobalto sobre el hierro, ampliando el panorama de la utilización de una lixiviación atmosférica para el tratamiento de minerales lateríticos.

Finalmente, como conclusión general, el desarrollo de esta tesis doctoral es un abre bocas para la investigación sobre la utilización de procesos hidrometalúrgicos para el tratamiento de minerales lateríticos colombianos de bajos contenidos de níquel. La posibilidad de utilizar ácido clorhídrico en una operación a escala industrial y la búsqueda de agentes lixiviantes alternativos significa el desarrollo de nuevas líneas de investigación en metalurgia extractiva para el país, tema fundamental para el desarrollo académico y científico nacional.

## 5.2 Recomendaciones

Si bien, al concluir la investigación se logró comprender una buena parte del problema de investigación, a medida que se fueron encontrando los resultados, nuevas preguntas iban apareciendo para complementar el problema inicial. Por ello, a

continuación se plantean algunas recomendaciones que generan nuevas posibilidades para trabajos futuros para emprender investigaciones similares o fortalecer la investigación realizada.

- Identificar la aplicabilidad de la metodología propuesta a otro tipo de lateritas colombianas.
- Evaluar el proceso con un enfoque técnico en función de optimizar las condiciones de operación, buscando la posibilidad de reducir la concentración de reactivos a utilizar o disminuir la temperatura de lixiviación para obtener la mayor extracción de níquel en el menor tiempo posible.
- Evaluar el comportamiento de otros elementos presentes en las lateritas de níquel que también son de interés económico como el cobalto o de interés técnico como el magnesio.
- Estudiar en detalle la posibilidad de la recirculación de la solución lixivante o la regeneración del ácido bajo las condiciones de trabajo establecidas.
- Optimizar el proceso de lixiviación alcalina con glicina, ya que en este trabajo, no se analizó desde el punto de vista fenomenológico y solo se evaluó una concentración de reactivos.

Dada la importancia del níquel por sus aplicaciones en la industria del acero, se hace necesario seguir investigando sobre sus procesos de extracción, que permitan el óptimo aprovechamiento de las menas que lo contengan.

## Bibliografía

- Abdu-Salam, N., & Adekola, F. A. (2006). Comparative dissolution of natural goethite samples in HCl and HNO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, *10*(2).
- Agatzini-Leonardou, S., & Zafiratos, I. G. (2004). Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching. *Hydrometallurgy*, *74*(3–4), 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.05.006>
- Apostolidis, C. (1974). *Sulfuric acid leaching of nickel-bearing serpentine from a laterite ore*. McGill University, Montreal, Canada.
- Aprahamian, V. H., & Demopoulos, G. P. (1995). The Solution Chemistry and Solvent Extraction Behaviour of Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Sn, Ag, As, Sb, Bi, Se and Te in Acid Chloride Solutions Reviewed from the Standpoint of PGM Refining. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *14*(3–4), 143–167. <https://doi.org/10.1080/08827509508914122>
- Arroyo, J. C., & Neudorf, D. A. (2001). Atmospheric leach process for the recovery of nickel and cobalt from limonite and saprolite ores.
- Astuti, W., Hirajima, T., Sasaki, K., & Okibe, N. (2016). Hydrometallurgy Comparison of atmospheric citric acid leaching kinetics of nickel from different Indonesian saprolitic ores. *Hydrometallurgy*, *161*, 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.015>
- Ayanda, O. S., Adekola, F. A., Baba, A. A., Fatoki, O. S., & Ximba, B. J. (2011). Comparative Study of the Kinetics of Dissolution of Laterite in some Acidic Media. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, *10*(15), 1457–1472. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2011.1015113>
- Bath, M. D. (1968). *Some aspects of the acid dissolution of hematite*. University of British Columbia, Canada.
- Burkin, A. R. (2001). *Chemical hydrometallurgy: theory and principles*. London : River Edge, NJ: Imperial College Press : distributed by World Scientific Pub. Co.
- Butt, C. R. M., & Cluzel, D. (2013). Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinites. *Elements*, *9*(2), 123–128. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.123>
- Büyükkakinci, E., & Topkaya, Y. a. (2009). Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching. *Hydrometallurgy*, *97*(1–2),

- 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.12.014>
- Büyükakinci, Ergin. (2008). *Extraction Of Nickel From Lateritic Ores*. Middle East Technical University.
  - Cornell, R. M., & Giovanoli, R. (1993). Acid dissolution of hematites of different morphologies. *Clay Minerals*, 28, 223–223.
  - Cornell, R. M., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1976). Kinetics and mechanisms of the acid dissolution of goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 38(3), 563–567. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80305-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80305-3)
  - Cornell, R. M., Schneider, W., & Giovanoli, R. (2007). The Effect of Nickel on the Conversion of Amorphous Iron(III) Hydroxide into more Crystalline Iron Oxides in Alkaline Media. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 53(1), 73–79. <https://doi.org/10.1002/jctb.280530111>
  - Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses* (2nd, completely rev. and extended ed ed.). Weinheim: Wiley-VCH.
  - Dalvi, A., Bacon, W., & Osborne, R. (2004). The past and the future of nickel laterites. Presented at the PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange, Toronto, Canada.
  - Das, G. K., & De Lange, J. a B. (2011). Reductive atmospheric acid leaching of West Australian smectitic nickel laterite in the presence of sulphur dioxide and copper(II). *Hydrometallurgy*, 105(3–4), 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.10.016>
  - Demopoulos, G. P., Li, Z., Becze, L., Moldoveanu, G., Cheng, T. C., & Harris, B. (2008). New Technologies for HCl Regeneration in Chloride Hydrometallurgy. *World of Metallurgy*, (2), 11.
  - Girgin, İ., Obut, A., & Üçyıldız, A. (2011). Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore. *Minerals Engineering*, 24(7), 603–609. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.10.009>
  - Göveli, A. (2006). *Nickel Extraction From Gördes Laterites By Hydrochloric Acid Leaching*. MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.
  - Gualtieri, A. F., & Venturelli, P. (1999). In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *American Mineralogist*, 84(5–6), 895–904.
  - Harris, B. (2014). Making use of Chloride Chemistry for Improved Metals Extraction Processes. In *Hydrometallurgy 2014* (Vol. I, pp. 171–184).
  - Harris, Bryn. (2006). A NEW APPROACH TO THE HIGH CONCENTRATION CHLORIDE Presented at ALTA Ni / Co 11. In *ALTA Ni/Co* (pp. 1–20).
  - Harris, Bryn, & White, C. (2011). RECENT DEVELOPMENTS IN THE CHLORIDE PROCESSING OF NICKEL LATERITES. In *ALTA 2011* (pp. 1–13).
  - Harris, Bryn, White, C., Dry, M., & Evans, P. (2009). TREATMENT OF NICKEL

- LATERITES BY CHLORIDE AND HYBRID CHLORIDE-SULPHATE PROCESSES  
Paper Presented at 48 th CIM Annual Conference of Metallurgists 39 th  
Annual Hydrometallurgy Meeting. In *Nickel & Cobalt 2009*.
- Havlík, T. (2008). *Hydrometallurgy: principles and applications*. Cambridge: Cambridge International Science Publ. [u.a.].
  - Izquierdo Torres, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. Barcelona: Edicions de la Universitat de Barcelona.
  - Jansz, J. J. C. (1983). Estimation of ionic activities in chloride systems at ambient and elevated temperatures. *Hydrometallurgy*, *11*(1), 13–31.
  - Ji, J., & Cooper, W. C. (1996). Nickel speciation in aqueous chloride solutions. *Electrochimica Acta*, *41*(9), 1549–1560. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00407-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00407-6)
  - Kim, J., Dodbiba, G., Tanno, H., Okaya, K., Matsuo, S., & Fujita, T. (2010). Calcination of low-grade laterite for concentration of Ni by magnetic separation. *Minerals Engineering*, *23*(4), 282–288. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.01.005>
  - Kyle, J. (2010). Nickel laterite processing technologies – where to next? In *ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference*.
  - Lakshmanan, V. I., Sridhar, R., DeLaat, R., Chen, J., Halim, M. A., & Roy, R. (2013). EXTRACTION OF NICKEL, COBALT AND IRON FROM LATERITE ORES BY MIXED CHLORIDE LEACH PROCESS. In *Ni-Co 2013* (pp. 97–106).
  - Landers, M., & Gilkes, R. (2007). Dehydroxylation and dissolution of nickeliferous goethite in New Caledonian lateritic Ni ore. *Applied Clay Science*, *35*(3–4), 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.08.012>
  - Landers, Matthew, Gilkes, R. J., & Wells, M. (2009a). Dissolution kinetics of dehydroxylated nickeliferous goethite from limonitic lateritic nickel ore. *Applied Clay Science*, *42*(3–4), 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.05.002>
  - Landers, Matthew, Gilkes, R. J., & Wells, M. A. (2009b). Rapid dehydroxylation of nickeliferous goethite in lateritic nickel ore: X-ray diffraction and TEM investigation. *Clays and Clay Minerals*, *57*(6), 751–770. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570608>
  - Lee, M.-S., & Oh, Y.-J. (2005). Chemical Equilibria in a Mixed Solution of Nickel and Cobalt Chloride. *MATERIALS TRANSACTIONS*, *46*(1), 59–63. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.59>
  - Levenspiel, O. (2012). *Ingeniería de las reacciones químicas*. México: Limusa.
  - Li, J., Bunney, K., Watling, H. R., & Robinson, D. J. (2013). Thermal pre-treatment of refractory limonite ores to enhance the extraction of nickel and cobalt under heap leaching conditions. *Minerals Engineering*, *41*, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.11.002>
  - Li, Jinhui, Li, X., Hu, Q., Wang, Z., Zhou, Y., Zheng, J., ... Li, L. (2009). Effect of

- pre-roasting on leaching of laterite. *Hydrometallurgy*, 99(1–2), 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.07.006>
- Li, Jinhui, Xiong, D., Chen, H., Wang, R., & Liang, Y. (2012). Physicochemical factors affecting leaching of laterite ore in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, 129–130, 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.08.001>
  - Liu, K., Chen, Q., & Hu, H. (2009). Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore. *Hydrometallurgy*, 98(3–4), 281–286. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.05.015>
  - Liu, K., Chen, Q., Yin, Z., Hu, H., & Ding, Z. (2012). Kinetics of leaching of a Chinese laterite containing maghemite and magnetite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 125–126, 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.001>
  - Liu, W., Migdisov, A., & Williams-Jones, A. (2012). The stability of aqueous nickel(II) chloride complexes in hydrothermal solutions: Results of UV–Visible spectroscopic experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 94, 276–290. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.055>
  - Luo, W., Feng, Q., Ou, L., Zhang, G., & Chen, Y. (2010). Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure. *Minerals Engineering*, 23(6), 458–462. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.10.006>
  - Luo, W., Feng, Q., Ou, L., Zhang, G., & Lu, Y. (2009). Fast dissolution of nickel from a lizardite-rich saprolitic laterite by sulphuric acid at atmospheric pressure. *Hydrometallurgy*, 96(1–2), 171–175. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.08.001>
  - MacCarthy, J. (2014). *Improving the processability of complex low grade nickel laterite dispersions*. The University of South Australia.
  - Majima, H., & Awakura, Y. (1981). Measurement of the activity of electrolytes and the application of activity to hydrometallurgical studies. *Metallurgical Transactions B*, 12(1), 141–147.
  - McDonald, R. G., & Whittington, B. I. (2008a). Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*, 91(1–4), 35–55. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.009>
  - McDonald, R. G., & Whittington, B. I. (2008). Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies. *Hydrometallurgy*, 91(1–4), 56–69. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.010>
  - Mohammadreza, F., Mohammad, N., & Ziaeddin, S. S. (2014). Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure. *International Journal of Mining Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2014.05.019>
  - Nayaka, G. P., Pai, K. V., Santhosh, G., & Manjanna, J. (2016). Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching

- agent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2378–2383. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.016>
- Ntumba Malenga, E., Mulaba-Bafubiandi, A. F., & Nheta, W. (2015). Alkaline leaching of nickel bearing ammonium jarosite precipitate using KOH, NaOH and NH<sub>4</sub>OH in the presence of EDTA and Na<sub>2</sub>S. *Hydrometallurgy*, 155, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.004>
  - Núñez, C., Cruells, M., & García-Soto, L. (1994). A general shrinking-particle model for the chemical dissolution of all types of cylinders and discs. *Hydrometallurgy*, 36(3), 285–294. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)90027-2)
  - O'Connor, F., Cheung, W. H., & Valix, M. (2006). Reduction roasting of limonite ores: effect of dehydroxylation. *International Journal of Mineral Processing*, 80(2–4), 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.05.003>
  - Olanipekun, E. O. (2000). Kinetics of leaching laterite. *International Journal of Mineral Processing*, 60, 9–14.
  - Othusitse, N., & Muzenda, E. (2015). Predictive Models of Leaching Processes: A Critical Review. Presented at the 7th International Conference on Latest Trends in Engineering & Technology (ICLTET'2015), Pretoria: International Institute of Engineers. <https://doi.org/10.15242/IIIE.E1115039>
  - Oxley, A., & Barcza, N. (2013). Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites. *Minerals Engineering*.
  - Palacios, P. R., De Los Santos Valladares, L., Bustamante, A., & González, J. C. (2012). Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 78(3), 198–207.
  - Perrier, N., Gilkes, R. J., & Colin, F. (2006). Heating Fe oxide-rich soils increases the dissolution rate of metals. *Clays and Clay Minerals*, 54(2), 165–175. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540203>
  - Pickles, C. a., Harris, C. T., Peacey, J., & Forster, J. (2013). Thermodynamic analysis of the Fe-Ni-Co-Mg-Si-O-H-S-C-Cl system for selective sulphidation of a nickeliferous limonitic laterite ore. *Minerals Engineering*, 54, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.03.029>
  - Rubisov, D. H., Krowinkel, J. M., & Papangelakis, V. G. (2000). Sulphuric acid pressure leaching of laterites - universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends. *Hydrometallurgy*, 58(1), 1–11.
  - Safari, V., Arzpeyma, G., Rashchi, F., & Mostoufi, N. (2009). A shrinking particle–shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica. *International Journal of Mineral Processing*, 93(1), 79–83. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.06.003>
  - Senanayake, G., Childs, J., Akerstrom, B. D., & Pugaev, D. (2011). Reductive acid leaching of laterite and metal oxides - A review with new data for

- Fe(Ni,Co)OOH and a limonitic ore. *Hydrometallurgy*, 110(1–4), 13–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.07.011>
- Senanayake, G., & Das, G. K. (2004). A comparative study of leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulfuric acid containing sulfur dioxide. *Hydrometallurgy*, 72(1–2), 59–72. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00132-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00132-4)
  - Sidhu, P. ., Gilkes, R. J., Cornell, R. M., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1981). Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. *Clays and Clay Minerals*, 29(4), 269–276.
  - Singh, B., & Gilkes, R. J. (1992). Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *European Journal of Soil Science*, 43(1), 77–98.
  - Smith, R. M., & Martell, A. E. (1976). *Critical stability constants: inorganic complexes*. (Vol. 4). New York: Springer-Verlag New York.
  - Surana, V. S. (1969). *Leaching of goethite in acid solutions*. University of British Columbia, Canada.
  - Tanda, B. C., Eksteen, J. J., & Oraby, E. A. (2017). An investigation into the leaching behaviour of copper oxide minerals in aqueous alkaline glycine solutions. *Hydrometallurgy*, 167, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.011>
  - Taylor, A. (2013). Laterites – still a frontier of nickel process development. In *TMS 2013 Annual Meeting & Exhibition*.
  - Thubakgale, C. K., Mbaya, R. K. K., & Kabongo, K. (2013). A study of atmospheric acid leaching of a South African nickel laterite. *Minerals Engineering*, 54, 79–81. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.006>
  - U.S. Geological Survey. (2017). *Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey* (p. 202).
  - Wang, B., Guo, Q., Wei, G., Zhang, P., Qu, J., & Qi, T. (2012). Characterization and atmospheric hydrochloric acid leaching of a limonitic laterite from Indonesia. *Hydrometallurgy*, 129–130, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.017>
  - Watari, F., Delavignette, P., Van Landuyt, J., & Amelinckx, S. (1983). Electron microscopic study of dehydration transformations. Part III: High resolution observation of the reaction process  $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 48(1), 49–64.
  - Wilman, F., Cruz, R., & Rojas, I. F. (2009). *Níquel en Colombia* (No. 9789588363073) (pp. 45–45). Unidad de Planeación Minero energética.
  - Winand, R. (1991). Chloride hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 27(3), 285–316. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90055-Q](https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90055-Q)
  - Wolska, E., & Schwertmann, U. (1989). Nonstoichiometric structures during

- dehydroxylation of goethite. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 189, 223–237. <https://doi.org/10.1524/zkri.1989.189.3-4.223>
- Zhang, N., Brugger, J., Etschmann, B., Ngothai, Y., & Zeng, D. (2015). Thermodynamic Modeling of Poorly Complexing Metals in Concentrated Electrolyte Solutions: An X-Ray Absorption and UV-Vis Spectroscopic Study of Ni(II) in the NiCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System. *PLOS ONE*, 10(4), e0119805. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0119805>
  - Zhu, D. Q., Cui, Y., Hapugoda, S., Vining, K., & Pan, J. (2012). Mineralogy and crystal chemistry of a low grade nickel laterite ore. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 22(4), 907–916. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61264-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61264-8)
  -



## **A. Anexo: Lixiviación alcalina de lateritas de níquel con glicina**

Como se mencionó en el Capítulo 1, diferentes reactivos orgánicos como la glicina, el EDTA y el glutamato de sodio se evaluaron en función de complementar la investigación, lo cual puede considerarse un punto de partida para estudios posteriores de alternativas de agentes lixiviantes o etapas adicionales en el procesamiento hidrometalúrgico de lateritas níquelíferas de baja ley. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para dicho estudio.

En presencia de depósitos lateríticos de mineral de níquel que contienen materiales que consumen mucho ácido, un medio de lixiviación alcalino se convierte en una alternativa ventajosa en comparación a un medio ácido, debido al aumento de la selectividad y la disminución de la corrosividad y el consumo de reactivos (Tanda, Eksteen, & Oraby, 2017). A diferencia de los reactivos ácidos convencionales utilizados para la recuperación de metales, los reactivos alcalinos pueden disolver selectivamente el metal deseado, dejando en el residuo sólido otros elementos como hierro, magnesio y aluminio, que son problemáticos en etapas posteriores de separación y recuperación de metales. Además, no hay problemas de corrosión graves asociados con la lixiviación alcalina, mayores concentraciones de reactivos, así como una temperatura y presión elevadas (Ntumba Malenga, Mulaba-Bafubiandi, & Nheta, 2015).

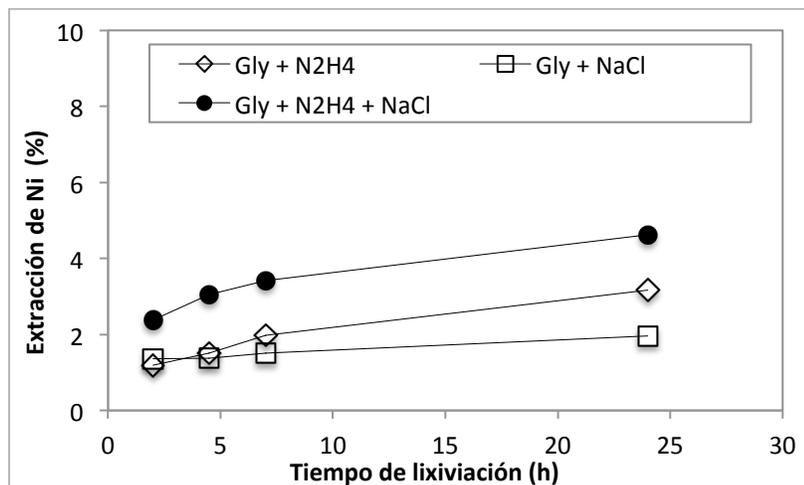
En este estudio una solución alcalina de glicina se utilizó para evaluar el comportamiento de la muestra laterítica en la lixiviación. La glicina fue escogida debido a su bajo costo y su capacidad para la formación selectiva de complejos con zinc, níquel y cobalto. También se usaron iones cloruro y un agente reductor para mejorar la disolución del níquel. Adicionalmente, se aplicaron dos tipos de pretratamiento a la muestra con el fin de evaluar su efecto en la extracción de los metales.

Para todos los experimentos se utilizó 1 g de muestra con tamaño de partícula 100 % menor a 37  $\mu\text{m}$  y 100 mL de solución alcalina en un reactor agitado magnéticamente durante 24 h de tratamiento.

## A-1. Efecto de aditivos en la lixiviación alcalina

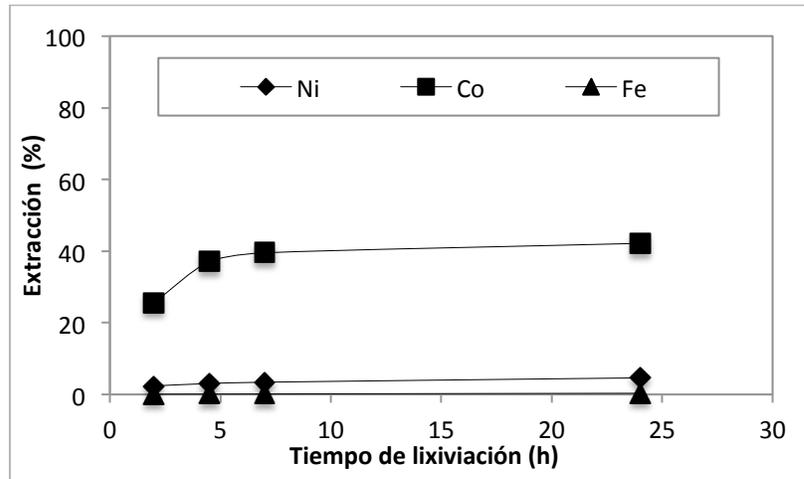
En la lixiviación con glicina, la hidracina actúa como agente reductor de los óxidos de hierro asociados al níquel y el cobalto, mientras que los iones de cloruro actúan como un agente complejante para el níquel, aumentando la extracción del metal por el aumento de la concentración de ligandos disponibles para formar dichos complejos.

Como se observa en la Figura A-1, cuando se agrega, por separado, cloruro de sodio o hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) a la solución de glicina, las extracciones de níquel obtenidas son menores que las obtenidas cuando se combinan los tres agentes. Por esta razón, los otros próximos experimentos emplearon cloruro de sodio e hidracina.



**Figura A-1.** Efecto de la adición de iones de cloruro y agente reductor. Condiciones de lixiviación: 1 M glicina, 4 M NaCl y 0.32 M hidrato de hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a 25 ° C y pH 9 durante 24 h de tratamiento.

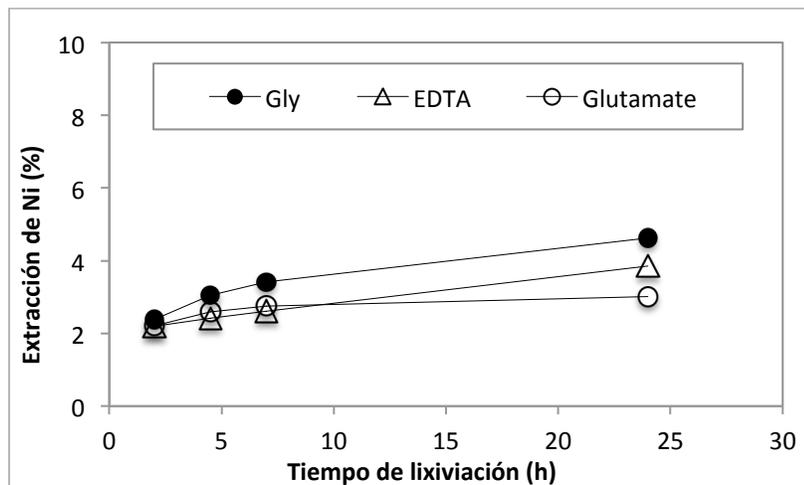
Por otro lado, la Figura A-2 muestra que se obtuvieron extracciones del orden de 5 % de Ni, 42 % de Co y 0.3 % Fe usando una solución 1 M de glicina a pH 9, con la adición de 4 M NaCl y 0.32 M hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), mostrando así el comportamiento selectivo de la glicina.



**Figura A-2.** Extracción de níquel, cobalto y hierro. Condiciones de lixiviación: 1 M glicina, 4 M NaCl y 0.32 M hidracina ( $N_2H_4$ ) a 25 ° C y pH 9 durante 24 h de tratamiento.

## A-2. Efecto del tipo de agente lixivante

Comparando el uso de diferentes agentes de lixiviación bajo las mismas condiciones de trabajo, se observó que es posible lograr porcentajes similares de extracción de níquel (Figura A-3) cuando se usan glicina, EDTA o glutamato como lixiviantes. Sin embargo, la glicina muestra el mejor rendimiento. Además, se observa que el uso de EDTA aumenta la disolución del hierro, disminuyendo la selectividad de la lixiviación (Ntumba Malenga et al., 2015). Adicionalmente, debido a la elevada constante de estabilidad del EDTA con iones metálicos, como  $Co(III) - EDTA$  ( $\log K = 41.4$ ) y  $Fe(III) - EDTA$  ( $\log K = 25.1$ ), se requiere la separación y precipitación de metales en una etapa posterior de tratamiento (Nayaka, Pai, Santhosh, & Manjanna, 2016).

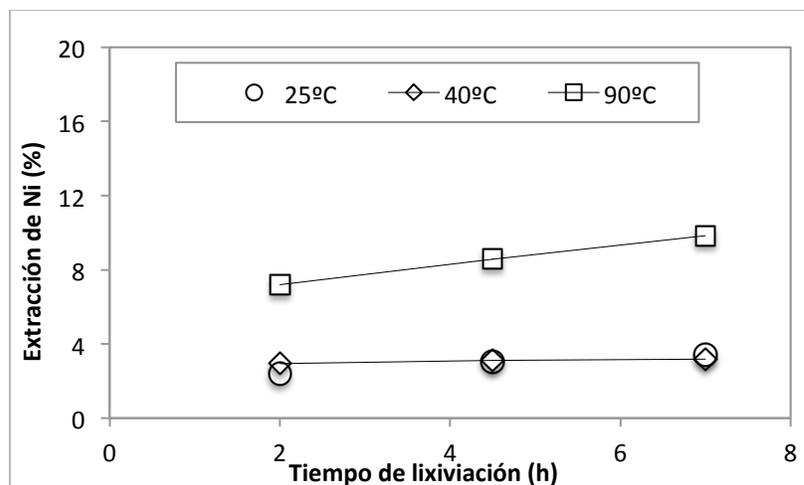


**Figura A-3.** Disolución de níquel en diferentes soluciones alcalinas. Condiciones de lixiviación: 1 M glicina, 1M EDTA y 1M glutamato de sodio, 4 M NaCl y 0.32 M hidracina ( $N_2H_4$ ) a 25 ° C y pH 9 durante 24 h de tratamiento.

Finalmente, se seleccionó la glicina para realizar las pruebas restantes, debido a su afinidad por el níquel y el cobalto sobre el hierro, lo que resulta en una mayor selectividad.

### A-3. Efecto de la temperatura de lixiviación alcalina

Como la temperatura tiene un efecto cinético y termodinámico directo sobre la disolución del níquel en diferentes medios alcalinos, se estudió el efecto de ésta sobre el comportamiento de lixiviación de la muestra durante las primeras 7 horas de tratamiento a 40°C y 90°C. Los resultados se muestran en la Figura A-4.



**Figura A-4.** Efecto de la temperatura de lixiviación sobre la extracción de níquel. Condiciones de lixiviación: 1 M glicina, 4 M NaCl y 0.32 M hidracina ( $N_2H_4$ ) a 25 ° C y pH 9 durante 24 h de tratamiento.

Se encontró que la proporción de níquel extraído a partir del mineral laterítico aumentó de 3 a 10 % aproximadamente, ya que la temperatura de lixiviación aumentó de 40 a 90 °C. Estos resultados se pueden atribuir a un aumento en la extracción de hierro, ya que los minerales de níquel y hierro están asociados en el mismo mineral; la cantidad de hierro extraída aumenta gradualmente con la temperatura de lixiviación. De igual forma, la Figura A-4 muestra que no hay un aumento en la extracción de níquel cuando se lixivía a 40 °C, en comparación con la lixiviación a temperatura ambiente.

#### A-4. Efecto de pretratamientos en la lixiviación alcalina

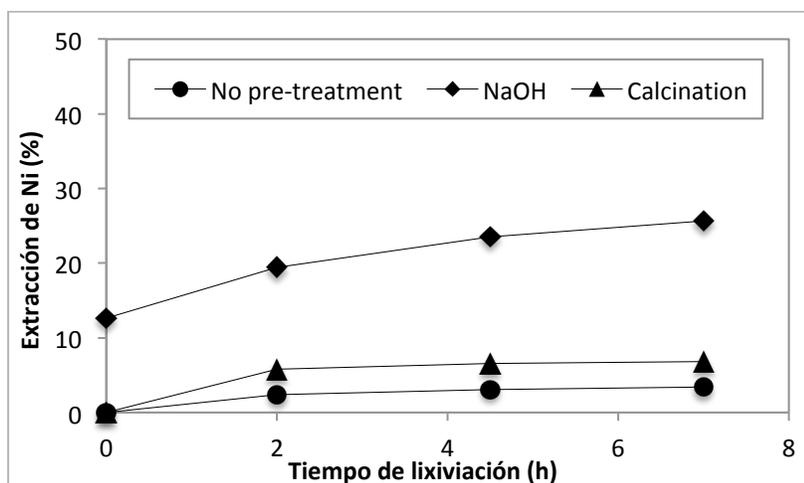
Debido a los bajos porcentajes de extracción obtenidos, se supuso que la estructura del mineral era extremadamente compacta, lo que inhibía la formación de complejos del agente de lixiviación con el níquel. Por esa razón, se planteó la necesidad de un proceso de pretratamiento antes de la etapa de lixiviación, para modificar la estructura del mineral que contiene al níquel y mejorar la extracción de éste.

Se aplicaron dos tipos de pretratamiento a la muestra: el primero consistió en calentar el mineral en una solución de 4 M NaOH en una parrilla de calentamiento ajustada a 350 °C durante 1 hora (no se midió la temperatura alcanzada por la solución). Una vez transcurrido el tiempo de calentamiento, se añadió un volumen

fijo de solución de 3 M HCl para ajustar la concentración de ion cloruro requerida y para alcanzar la relación sólido/líquido establecida. Finalmente, se agregó la cantidad necesaria del agente de lixiviación.

El segundo pretratamiento consistió en una etapa de calcinación previa a la lixiviación alcalina. La muestra se colocó en un horno precalentado a 430 °C durante 1 hora. Después de eso, la muestra se retiró del horno y se enfrió a temperatura ambiente antes de la lixiviación.

La Figura A-5 muestra el efecto de los dos pretratamientos aplicados a la muestra antes de la lixiviación alcalina con glicina. Por un lado, se logró un aumento significativo en la extracción de níquel, del 5 % al 26 %, cuando el mineral se calentó en una solución concentrada de NaOH. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que este proceso se requiere un alto consumo de reactivos y energía; por lo tanto, se considera económicamente inviable para su aplicación a escala industrial.



**Figura A-5.** Efecto del uso de un pretratamiento sobre la extracción de níquel. Condiciones de lixiviación: 1 M glicina, 4 M NaCl y 0.32 M hidracina ( $N_2H_4$ ) a 25 ° C y pH 9 durante 24 h de tratamiento.

Por otro lado, la Figura A-5 también muestra que cuando la muestra se calienta en un horno a 430 °C durante 1 hora, la extracción de níquel se duplica, aumentando del 3% al 7 % aproximadamente. Este aumento puede asociarse con un aumento en la porosidad de la muestra cuando se calcina. De acuerdo con los resultados del análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Figura 3-11) se verificó que el área superficial específica de la muestra aumenta desde 84  $m^2/g$  a 154  $m^2/g$ , cuando se calcina a 430 °C por 1 hora. La aplicación de este tipo de pretratamiento puede ser

factible a escala industrial. Sin embargo, como se ha visto anteriormente, como la extracción de níquel está asociada con la del hierro, siendo baja esta última en el medio alcalino, afecta negativamente a la lixiviación del níquel.



