



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Lixiviación atmosférica de minerales lateríticos colombianos de bajo tenor de níquel, en medios clorurados

Adriana del Pilar Garcés Granda

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2017

Lixiviación atmosférica de minerales lateríticos colombianos de bajo tenor de níquel, en medios clorurados

Adriana del Pilar Garcés Granda

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales

Director:
Dr. Oscar Jaime Restrepo Baena

Línea de Investigación:
Metalurgia Extractiva

Grupo de Investigación:
Instituto de Minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2017

A quien me motiva todos los días de mi vida a no desfallecer, a creer en mi y en mis capacidades, me motiva a seguir creciendo como profesional y como persona. A quien, sin importar cuan lejos está, se esfuerza siempre por hacerme feliz. Esto es para ti Juan Esteban, mi esposo.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer en primer lugar a Dios, por todas las oportunidades maravillosas que coloca en mi vida.

Al Dr. Oscar Jaime Restrepo, mi tutor, por todas sus enseñanzas y apoyo incondicional, pero sobre todo por su infinita paciencia. Su positivismo y motivación me sirvieron de aliento para llevar a cabo y completar esta investigación.

De igual forma, manifiesto mi especial gratitud a la Dra. Gretchen Lapidus, quien sin reserva alguna permitió mi estancia en su laboratorio. Gracias por entregarme sin límites sus conocimientos y por todo el apoyo. Sus valiosos aportes enriquecieron el tema de investigación y mis conocimientos.

Al Instituto de Minerales CIMEX y a mi grupo de Seminario doctoral por brindarme un espacio académico clave en el desarrollo de mi tesis doctoral. Sus comentarios y apreciaciones fueron tenidas en cuenta.

A mis amigos y compañeros del Doctorado Sandra Díaz y Dairo Chaverra, por su grata compañía, por su apoyo moral y por compartir conmigo todos sus conocimientos. Tuvimos grandes discusiones académicas que también aportaron en este trabajo.

Agradezco también a toda mi familia por estar siempre pendientes de mi, de mi progreso y de mis logros.

Y finalmente, agradezco de manera especial a Colciencias por la financiación de mis estudios doctorales, a través, de la Convocatoria Nacional para la formación de capital humano.

Resumen

En este estudio una laterita colombiana con un contenido de Ni del 1.15%, 0.12% de Co y 41.1% de Fe se utilizó para evaluar el comportamiento cinético de dicha muestra en un proceso de lixiviación atmosférica usando ácido clorhídrico con adición de una sal de cloruro de sodio. Adicionalmente, se planteó la aplicación de una etapa de pretratamiento térmico con el fin de exponer el níquel a la interfaz de reacción. Su extracción, en una etapa subsiguiente de lixiviación, se incrementó de 16% a 98% cuando la muestra se calcinó a 430°C por 1 horas. De acuerdo a los resultados, el níquel está incorporado uniformemente en los óxidos de hierro y por tal razón, se requiere una disolución completa de las partículas del óxido para lograr una alta extracción de níquel. La concentración de HCl, concentración total de iones cloruro y la temperatura de lixiviación también mostraron tener un efecto directo en la extracción del metal. La disolución de níquel se ajustó a un modelo de núcleo recesivo de control por reacción química, con energías de activación del orden de 103.2 kJ/mol y 97.9 kJ/mol para la muestra sin calcinar y calcinada, respectivamente.

Palabras clave: Níquel, Lateritas Colombianas, Lixiviación Ácida, Lixiviación Atmosférica, Calcinación.

Abstract

In this study, a Colombian nickel laterite with 1.15% Ni, 0.12% Co and 41.1% Fe was used to evaluate its kinetic behavior during an atmospheric leaching process using hydrochloric acid with the addition of sodium chloride. Additionally, the application of a thermal pre-treatment step was proposed in order to expose the nickel to the surface reaction. During the leaching stage, nickel extraction was increased from 16% to 98% when the sample was calcined at 430°C for 1 hour. According to the results, a complete dissolution of the oxide particles is required to achieve a high nickel extraction because the metal is uniformly incorporated in the iron oxides. Hydrochloric acid concentration, total chloride ions concentration and the leaching temperature also showed to have a direct effect on nickel extraction. Nickel dissolution was adjusted to a chemical control shrinking core model with activation energies about to 103.2 kJ/mol and 97.9 kJ/mol for the raw and calcined sample, respectively.

Key words: Nickel, Colombian Lateritas, Acid Leaching, Atmospheric Leaching, Calcination.

Contenido

	Pág.
Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Abstract	X
Contenido	XI
Lista de Figuras	XIII
Lista de Tablas	XVI
Introducción	1
1. Estado del arte	7
1.1 Minerales lateríticos.....	7
1.2 Procesamiento de minerales lateríticos.....	9
1.3 Procesos de pretratamiento: pretratamiento térmico.....	12
1.4 Lixiviación de lateritas en soluciones cloruradas.....	14
1.4.1 Química de soluciones cloruradas.....	16
1.4.2 Termodinámica de la disolución de níquel en soluciones cloruradas	19
1.4.3 Cinética de disolución de níquel en soluciones cloruradas.....	23
1.4.4 Mecanismo de disolución de níquel en soluciones cloruradas.....	26
1.5 Conclusiones de la revisión del estado del arte.....	30
2. Desarrollo experimental y materiales	33
2.1 Materiales y reactivos.....	34
2.2 Caracterización de la muestra.....	35
2.2.1 Distribución de tamaño de partícula.....	35
2.2.2 Análisis químico por Espectrofotometría de absorción atómica (AAS)	36
2.2.3 Composición mineralógica.....	36
2.3 Métodos experimentales.....	37
2.3.1 Pruebas preliminares: selección de reactivos.....	37
2.3.2 Pretratamiento.....	38
2.3.3 Pruebas de cinéticas de lixiviación.....	39
3. Resultados y discusión	43

3.1	Caracterización de muestras	43
3.2	Selección de reactivos	47
3.3	Pre tratamiento	49
3.3.1	Efecto de la temperatura de calcinación.....	52
3.3.2	Efecto del tiempo de calcinación.....	56
3.3.3	Congruencia de disolución.....	57
3.4	Lixiviación de níquel.....	61
3.4.1	Efecto de la concentración de ácido.....	61
3.4.2	Efecto de la concentración total de cloruro.....	62
3.4.3	Efecto de la temperatura de lixiviación	64
3.5	Cinética de disolución del níquel	65
3.5.1	Modelamiento cinético	66
3.5.2	Energía de activación	73
3.5.3	Orden de reacción	74
3.6	Resumen de resultados	78
4.	Alcance de objetivos.....	81
4.1	Cinética	81
4.2	Mecanismo.....	82
4.3	Reacciones.....	83
5.	Conclusiones y recomendaciones	85
5.1	Conclusiones.....	85
5.2	Recomendaciones	87
	Bibliografía.....	89
A.	Anexo: Lixiviación alcalina de lateritas de níquel con glicina	97

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1-1. Perfil típico de una laterita de níquel con sus opciones de procesamiento (Oxley & Barcza, 2013).	8
Figura 1-2. Actividad del HCl en función de la concentraciones de sales cloruradas (Majima & Awakura, 1981).	17
Figura 1-3. Efecto de la concentración de NaCl sobre la actividad del protón H ⁺ en soluciones de HCl (Jansz, 1983).	18
Figura 1-4. Distribución de especies del sistema Fe ⁺³ /Cl ⁻ a 25°C. [Fe ⁺³]=9.3x10 ⁻² mol/L	21
Figura 1-5. Distribución de especies del sistema Ni ⁺² /Cl ⁻ a 25°C. [Ni ⁺²]=2.3x10 ⁻³ mol/L	22
Figura 1-6. Esquemas de diferentes mecanismos de lixiviación (Safari, Arzpeyma, Rashchi, & Mostoufi, 2009).....	23
Figura 1-7. Esquema de mecanismos de lixiviación para las fases minerales predominantes que hospedan al níquel en las lateritas.....	27
Figura 2-1. Metodología empleada para la obtención del modelo cinético.	33
Figura 2-2. Montaje pruebas de lixiviación preliminares.....	38
Figura 2-3. Montaje pruebas de lixiviación para muestras calcinadas	39
Figura 3-1. Distribución de tamaño de partícula determinado por Mastersizer 2000.....	44
Figura 3-2. Difractograma correspondiente al mineral de cabeza (sin pre tratamiento).	45
Figura 3-3. Análisis de microscopía electrónica de barrido y EDS para la muestra laterítica antes de su procesamiento.....	45
Figura 3-4. Imagen MEB de los mapas de distribución química para la muestra de cabeza... ..	46
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.	48
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.....	48
Figura 3-7. Imagen de muestra antes y después del proceso de calcinación.....	50
Figura 3-8. Curvas TG y DTA para la muestra laterítica sin calcinar.....	50
Figura 3-9. Difractograma de rayos X correspondiente para las muestras antes y después de calcinar.	52

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.....	53
Figura 3-11. Área superficial para las muestras sin calcinar y calcinadas a diferentes temperaturas.....	54
Figura 3-12. Análisis de microscopia electrónica de barrido para la muestra calcinada a 430°C por 2 horas.	55
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	56
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.....	58
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.....	61
Figura 3-16. Efecto de la concentración total de 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.	62
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.....	64
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.....	67
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	68
Figura 3-20. Imagen MEB de residuos de lixiviación a 2 h (superior) y 24 h (inferior) de tratamiento.....	69
Figura 3-21. Residuos sólidos obtenidos de la lixiviación a 25°C (a) y la lixiviación a 60°C (b).	70
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.....	71
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.....	72
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.....	72

Figura 3-25. Gráfica de Arrhenius para la disolución de níquel a partir de la muestra calcinada y sin calcinar.....	74
Figura 3-26. Ajuste lineal del modelo de control por reacción química para distintas concentraciones de HCl.....	75
Figura 3-27. Dependencia de la velocidad de disolución de níquel con la actividad del H^+	76
Figura 3-28. Ajuste lineal del modelo de control por reacción química para distintas concentraciones de Cl^- total.....	77
Figura 3-29. Dependencia de la velocidad de disolución de níquel con la actividad del Cl^-	78

Lista de Tablas

	<u>Pág.</u>
Tabla 2-1. Reactivos utilizados.....	35
Tabla 2-2. Condiciones de lixiviación para pruebas preliminares.	38
Tabla 2-3. Condiciones de lixiviación para pruebas cinéticas.....	40
Tabla 2-4. Métodos de mitigación para eliminar la influencia de variables en los resultados de las pruebas.	41
Tabla 3-1. Análisis químico de las muestras por Espectrometría de Absorción Atómica.....	43
Tabla 3-2. Distribución de tamaño de partícula determinado por tamizado.....	43
Tabla 3-3. Área superficial específica de las muestras calcinadas a 430°C a distintos tiempos	57
Tabla 3-4. Pendientes e interceptos de los gráficos de congruencia de disolución para Ni vs Fe.	59
Tabla 3-5. Coeficientes de correlación para el ajuste de los modelos de control por difusión y reacción en la superficie.	66
Tabla 3-6. Constantes aparentes de velocidad para diferentes temperaturas de lixiviación...	73
Tabla 3-7. Parámetros de ajuste para el modelo de control por reacción (Ecuación 9) para diferentes concentraciones de ácido y cloruro.	75

Introducción

El níquel puede encontrarse contenido en la naturaleza en sulfuros o en lateritas. Según el U.S. Geological Survey (2017), de los recursos mundiales de níquel cerca del 60% corresponde a lateritas, mientras que el 40% restante a sulfuros. Para el 2008 la producción total de níquel a partir de los minerales de laterita aumentó al 46% de la oferta mundial y superó el 50% en 2010 (Butt & Cluzel, 2013). Ahora bien, este tipo de depósitos ha cobrado un valor importante como fuente de obtención de níquel y se han centrado los esfuerzos por estudiar los procesos de extracción del metal a partir de minerales lateríticos, que pueden llegar a tener contenidos de níquel menores al 1.5% (Dalvi, Bacon, & Osborne, 2004).

Para el 2010 la mayoría de las operaciones industriales utilizaban procesos pirometalúrgicos para la extracción de níquel, principalmente en las regiones con depósitos saprolíticos de mayores contenidos del metal. Sin embargo, estos depósitos se han vuelto más difíciles de encontrar por lo que la industria ha tenido que estudiar nuevas tecnologías que sean capaces de procesar aquellas lateritas de níquel con baja ley por procesos hidrometalúrgicos (Oxley & Barcza, 2013). Dichas tecnologías incluyen, lixiviación ácida a presión, lixiviación atmosférica en pilas o tanques agitados y lixiviación con microorganismos, permitiendo que la extracción y recuperación hidrometalúrgica del níquel y el cobalto sean económicamente viables. Su aplicación depende de la evaluación económica, la localización de la mena y su mineralogía, la disponibilidad de la tecnología y sus ventajas y desventajas (McDonald & Whittington, 2008a; Wang et al., 2012).

La lixiviación ácida a presión era considerada la opción más promisoría ya que se consideraba el único proceso industrial válido para la extracción de níquel a partir de lateritas, con el cual se podía conseguir una alta recuperación de níquel y cobalto, permitiendo consumos de ácido aceptables y produciendo baja cantidad de hierro en solución (Oxley & Barcza, 2013; Rubisov, Krowinkel, & Papangelakis, 2000). Ahora bien, el estado de funcionamiento de las plantas está lejos de ser satisfactoria debido a las duras condiciones de lixiviación (~250 °C, ~4 MPa) y numerosos problemas de ingeniería (Wang et al., 2012; Zhu, Cui, Hapugoda, Vining, & Pan, 2012); adicionalmente los altos costos de capital y problemas de operación resultantes de la

utilización de autoclaves para el tratamiento de las lateritas, vuelca la atención a otros procesos hidrometalúrgicos, como es el caso de la lixiviación ácida a presión atmosférica.

La lixiviación ácida a presión atmosférica y a temperaturas moderadas se convierte, entonces, en una alternativa atractiva para la extracción de níquel, dado que se pueden extraer altas cantidades del metal sin el uso de autoclaves para la lixiviación ácida a presión lo cual puede resultar mucho más costoso, aunque se aumenta el tiempo de operación y el consumo de reactivos (McDonald & Whittington, 2008a; Senanayake, Childs, Akerstrom, & Pugaev, 2011). El ácido sulfúrico es el reactivo que se ha utilizado industrialmente debido a su abundancia, costo y química conocida, sin embargo, se han estudiado y desarrollado tecnologías alternativas que sugieren la utilización del ácido clorhídrico para tratar este tipo de menas (McDonald & Whittington, 2008).

En Colombia, históricamente, el níquel se ha obtenido por procesos pirometalúrgicos. Sin embargo, por la transformación y agotamiento de los depósitos asociados a su explotación y por la disminución de las leyes contenidas en éstos, se hace necesario buscar procesos alternativos o mejorar los existentes. Dentro de estos procesos se plantea la lixiviación atmosférica en medios clorurados, que, si bien ha sido estudiada en diferentes partes del mundo, en Colombia, a pesar de ser el primer productor de níquel en Suramérica y el tercero en Centroamérica y el Caribe (Wilman et al., 2009) no existe evidencia de estudios sobre la extracción de dicho metal por estos procesos. Lo anterior implica que no se conozcan los parámetros termodinámicos y cinéticos que permitan entender su funcionamiento.

Por tanto, este trabajo de investigación doctoral pretende hacer énfasis en la lixiviación ácida a presión atmosférica y en medios clorurados de lateritas de níquel colombianas con bajos contenidos metálicos (< 1.5% Ni), teniendo como objetivo general modelar el comportamiento cinético del proceso de lixiviación, utilizando la adición de sales de cloruro a una solución de ácido clorhídrico para promover la actividad del protón. Adicionalmente, dentro de los alcances se plantea, establecer correlaciones entre las variables del proceso de lixiviación atmosférica y las características mineralógicas de las lateritas, determinar las diferentes reacciones que se presentan en el proceso y establecer el mecanismo de disolución del níquel como objetivos específicos.

Para alcanzar estos objetivos se planteó una metodología experimental que incluyó varias etapas, empezando por la caracterización de la muestra utilizada en la investigación. Seguido a la caracterización se planteó una etapa previa para la

determinación de los reactivos a utilizar, en función de proporcionar datos preliminares rápidos como tiempo de tratamiento y concentraciones de reactivos.

De acuerdo a los resultados preliminares, también se requirió de una etapa de calcinación previa a la lixiviación, con el fin de mejorar la extracción de níquel, para finalmente llegar a las pruebas de lixiviación definitivas que permitieron evaluar el efecto de la concentración de ácido clorhídrico, la adición de cloruro de sodio como potenciador para la extracción de níquel y la temperatura de lixiviación, además de modelar la cinética y establecer parámetros como la constante de velocidad, el orden de la reacción y la energía de activación del proceso. Como trabajo adicional, diferentes reactivos orgánicos como la glicina, el EDTA y el glutamato de sodio se evaluaron para complementar la investigación.

Con el desarrollo de esta tesis doctoral se buscaba generar nuevos conocimientos fundamentales sobre la obtención de níquel a partir de lateritas colombianas de bajo tenor, utilizando procesos hidrometalúrgicos como la lixiviación atmosférica. El estudio se enfocó en un análisis fenomenológico con la suficiente rigurosidad científica, que permitiera una mayor comprensión de los mecanismos y el comportamiento cinético del proceso con el fin de identificar los aspectos más importantes del proceso y facilitar su optimización.

Por otra parte, el trabajo de investigación también le dio valor a los recursos colombianos que han venido disminuyendo sus tenores. En estas condiciones sería prácticamente inaceptable emplear métodos pirometalúrgicos, dada la enorme cantidad de energía y desechos que se ven involucrados en ese tipo de procesamiento, lo que permite aprovechar las ventajas de los procesos hidrometalúrgicos para el tratamiento de menas cuyos contenidos de metal de interés sean muy bajos.

Finalmente, dada la importancia del níquel como elemento fundamental en la fabricación de aceros inoxidables y otras aleaciones mejorando propiedades tales como durabilidad, resistencia a la corrosión, ductilidad, conductividad térmica y eléctrica, entre otras, debe seguir siendo motivo de estudio en el área de la metalurgia extractiva. Esta tesis doctoral plantea la posibilidad de extraer níquel a partir de lateritas colombianas mediante una lixiviación con ácido clorhídrico a temperatura ambiente, la necesidad de un pretratamiento térmico para mejorar la extracción del metal y el entendimiento del mecanismo de reacción que ocurre en el proceso. Adicionalmente se presenta un aporte bibliográfico y académico importante como se enuncia en los productos obtenidos listados a continuación.

PRODUCTOS OBTENIDOS

Publicaciones internacionales

Garces-Granda, G.T. Lapidus, O.J. Restrepo-Baena (2018). The effect of calcination as pre treatment to enhance the nickel extraction from low-grade laterites. *Minerals Engineering* 120 (2018) 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.02.019>

Garces, A., Lapidus, G., y Restrepo, O. (2017). Leaching Behaviour of a Colombian Nickel Laterite in Aqueous Alkaline Glycine Solutions. *Proceedings of the Nickel-Cobalt 2017 (4th International Conference) - Hydrometallurgy of Nickel-Cobalt symposium. 2017, Vancouver – Canadá. ISBN: 978-1-926872-36-0. Paper No. 9472*

Díaz, S.C., Garcés, A., Restrepo, O.J., Lara, M.A., Camporredondo, J.E. (2015). “Thermodynamic analysis of the reduction process of Colombian lateritic nickel ore”. *Rev. Metal.* 51(4): e057. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.057>

Ponencias internacionales

S.C. Diaz, A. Garcés, O.J. Restrepo. (2014). Estudio de lateritas níquelíferas colombianas para su procesamiento metalúrgico. *3th Euro-America Seminar on: Expanding Knowledge of Blast Furnace to New and Hostile Scenarios, Madrid, 29-30 April 2014.*

S.C. Diaz, A. Garcés, O.J. Restrepo, A. Forero. (2014). Extracción metalúrgica de níquel a partir de minerales lateríticos colombianos. *II Simposio de Materiales, Saltillo (Mexico) 26-28 de noviembre de 2014.*

Garces, A., Lapidus, G., y Restrepo, O. (2017). Leaching behaviour of a Colombian Nickel Laterite in aqueous alkaline glycine solutions. *Nickel-Cobalt 2017 (4th International Conference) - Hydrometallurgy of Nickel-Cobalt symposium, Vancouver (Canadá) 27-30 de Agosto de 2017.*

Posters

S.C. Diaz, A. Garcés, O.J. Restrepo. (2015). Metallurgical processing of Colombian nickel laterites. TMS 2015, Orlando, FL.

A. Garcés y O. J. Restrepo (2017). Extracción de níquel a partir de lateritas colombianas de baja ley mediante lixiviación atmosférica. IX Congreso Internacional de Materiales, Barranquilla, Colombia.

Cursos

Treatment of Nickel/Cobalt Laterites Short Course en ALTA 2015, Perth, Australia, del 23- 30 de mayo de 2015.

Pasantías

Año de intercambio académico Universidad de Concepción. Marzo a diciembre de 2015, Concepción, Chile.

Pasantía Internacional Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. Del 05 de septiembre al 09 de diciembre de 2016 / 04 de septiembre al 27 de septiembre del 2017, Ciudad de México, México.

Pasantía Internacional DST-Mintek NAM S&T Centre Training Programme on Minerals Processing and Beneficiation 2017. Del 15 de mayo al 04 de agosto de 2017, Johannesburgo, Sudáfrica.

Proyectos

Aglomeración de minerales lateríticos de níquel para su procesamiento por vía pirometalúrgica” 2015-2016. Convocatoria programa nacional de proyectos para el fortalecimiento de la investigación, la creación y la innovación en posgrados de la Universidad Nacional de Colombia 2013-2015.

1. Estado del arte

En este capítulo se describen los depósitos lateríticos y se presentan las principales tecnologías de procesamiento utilizadas para la obtención de níquel a partir de este tipo de depósitos (procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos). Adicionalmente, se revisan los principios del proceso de lixiviación atmosférica en medios clorurados y los parámetros que afectan el proceso, además de los diferentes mecanismos de disolución del níquel y los conceptos termodinámicos y cinéticos del proceso que sirven de base para el planteamiento del desarrollo experimental y el análisis de los resultados. Finalmente, se proporciona un resumen general de la revisión de la literatura.

1.1 Minerales lateríticos

Las lateritas níquelíferas son resultado de la degradación de suelos generada por los cambios climáticos, filtración de aguas y demás factores (Wilman, Cruz, & Rojas, 2009) y donde el contenido de níquel aumenta, al aumentar la profundidad del depósito (Girgin, Obut, & Üçyildiz, 2011). Pueden ser clasificadas en limonitas o saprolitas en función del contenido de hierro y magnesio (Dalvi et al., 2004; Oxley & Barcza, 2013; Thubakgale, Mbaya, & Kabongo, 2013) y se tratan de formas distintas (procesos piro o hidrometalúrgicos) para extraer el níquel contenido, dependiendo de su composición química. En la Figura 1-1 se muestra un perfil clásico de este tipo de depósitos.

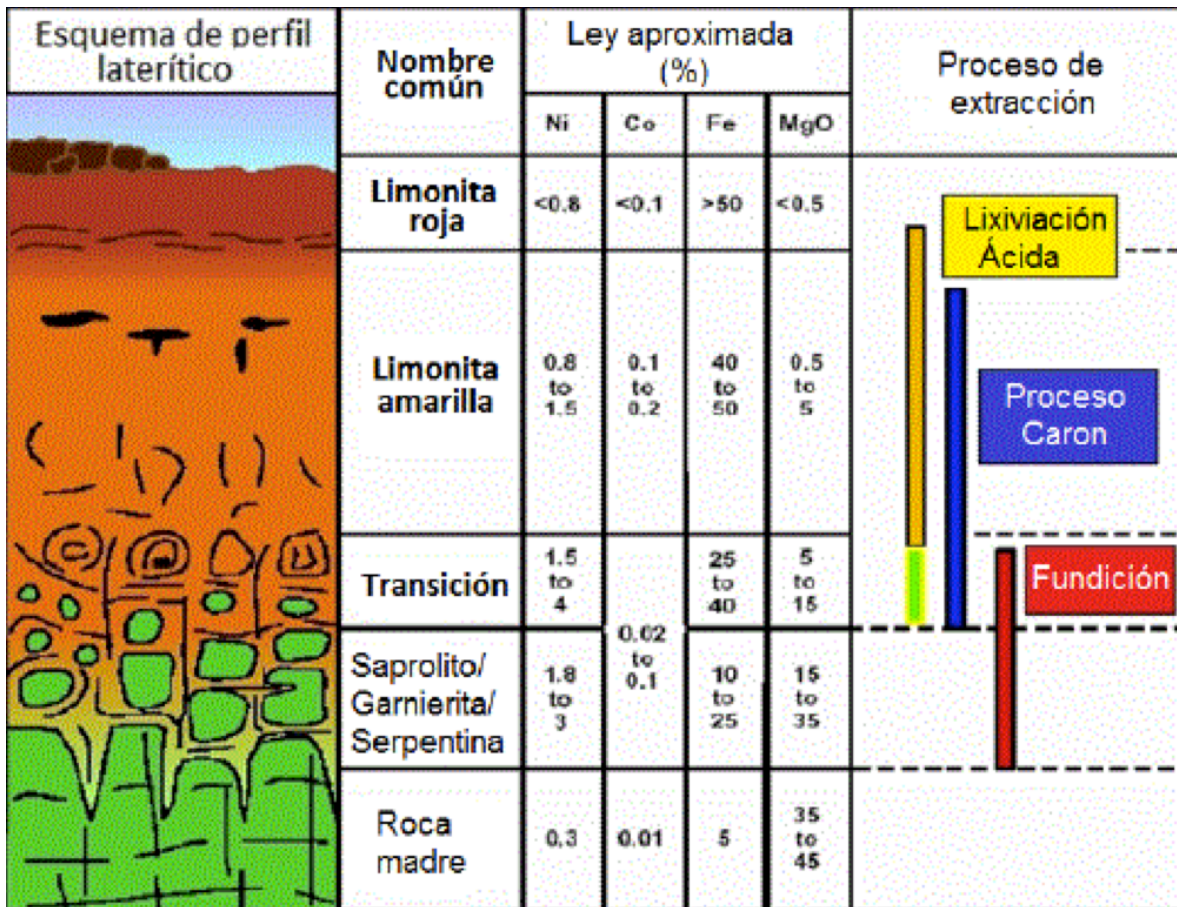


Figura 1-1. Perfil típico de una laterita de níquel con sus opciones de procesamiento (Oxley & Barcza, 2013).

La capa más superficial y la base del depósito tienen los contenidos más bajos de níquel (<0,8 %), la primera está compuesta principalmente por hematita y la segunda, la base del depósito, corresponde a la roca sin meteorizar. Las zonas de limonitas y saprolitas y su transición son las que presentan mayor potencial para la extracción de níquel por su contenido metálico, menor a 1,5 % de Ni para las limonitas y superior a 1,5 % en las saprolitas (Girgin et al., 2011).

Las saprolitas, que están a mayor profundidad, se caracterizan por un alto contenido de níquel, bajos porcentajes de hierro (hasta 25 %), pero altos contenidos de magnesio. Las limonitas, por su parte, se refieren a lateritas con altos contenidos de hierro (al menos 40 % en peso) y bajos contenidos de magnesio (0,5 – 5 %). En esta zona, el níquel está contenido principalmente en óxidos de hierro hidratados, alcanzando contenidos de hasta el 1,5% (Apostolidis, 1974).

1.2 Procesamiento de minerales lateríticos

La revisión de las tecnologías existentes para la producción de níquel y cobalto pueden ser resumidas en dos grandes categorías: procesos pirometalúrgicos y procesos hidrometalúrgicos. Un número de tecnologías se han implementado a lo largo de varias décadas a escala industrial, mientras que algunas otras están recién salidas de estudios a escala laboratorio y piloto, pero que muestran ser alternativas que reemplazaran las tecnologías existentes.

Por su alto contenido de níquel, bajos porcentajes de hierro (hasta 25 %), pero altos contenidos de magnesio, las saprolitas se tratan comúnmente por procesos pirometalúrgicos. Dos procesos pirometalúrgicos han sido comercializados para tratar este tipo de lateritas: una reducción-fusión obteniendo como producto final ferroníquel y una fusión en presencia de compuestos sulfurados para producir una mata de níquel (Girgin et al., 2011).

Los procesos hidrometalúrgicos pueden aplicarse a este tipo de mineral, sin embargo el alto contenido de magnesio presente en estos hace que los consumos de ácido sean elevados o se requiera una etapa previa para eliminar este elemento, lo cual los convierte en procesos no rentables económicamente (Arroyo & Neudorf, 2001; Girgin et al., 2011; Kyle, 2010; Rubisov et al., 2000).

Por su parte, las limonitas se tratan generalmente por vía hidrometalúrgica con procesos como lixiviación ácida a presión, lixiviación atmosférica (en pilas o en tanques agitados), biolixiviación y lixiviación electroquímica (Girgin et al., 2011). La homogeneidad química y mineralógica de este tipo de lateritas, en conjunto con el gran valor de sus subproductos potenciales como el cobalto, el cromo y el hierro, lo convierte en un material ideal para ser tratado por procesos hidrometalúrgicos.

Los procesos pirometalúrgicos no son una opción para este tipo de menas debido a la alta cantidad de energía requerida para tener una separación eficiente de la fase metálica de la escoria (Agatzini-Leonardou & Zafiratos, 2004).

Existen principalmente dos procesos hidrometalúrgicos para el tratamiento de minerales lateríticos utilizados a escala industrial: el proceso Caron y la lixiviación a presión o HPAL por sus siglas en inglés.

El proceso Caron es usado para menas limoníticas o una mezcla de limonitas y saprolitas. El proceso involucra una etapa previa de secado de la mena y una reducción selectiva del níquel, seguido de una lixiviación en medio amoniacal, para

pasar los metales a solución que serán recuperados en una etapa posterior. El proceso Caron presenta varias desventajas, entre ellas se destaca que la etapa inicial del proceso es pirometalúrgica y requiere secado, calcinación y reducción, pasos que requieren un alto consumo energético. La etapa final, por el contrario, es hidrometalúrgica y requiere varios reactivos. En cuanto a las recuperaciones de níquel y cobalto, éstas son menores en comparación a aquellas en los procesos de fundición o los procesos de lixiviación ácida a alta presión utilizados individualmente (Göveli, 2006).

Por su parte, la lixiviación a presión involucra altas presiones y temperaturas y la utilización de autoclaves para lixiviar el níquel y otros elementos de interés y luego precipitarlos en una etapa posterior (Lakshmanan et al., 2013). Este tipo de procesos requieren menas que sean predominantemente limoníticas con bajo contenido de magnesio (< 4%), y aluminio ya que son altos consumidores de ácido. Estos procesos se llevan a cabo en tanques Pachuca o en autoclaves de titanio utilizando rangos de temperatura que varían entre 245 y 270°C, donde la disolución de níquel se da a partir de la goethita previo a una precipitación del hierro como hematita (Ergin Büyükkakinci, 2008; Dalvi et al., 2004; Göveli, 2006). La mayor desventaja de esta tecnología es el alto costo inicial de inversión por los autoclaves de titanio utilizados en el proceso y su mantenimiento durante todo el ciclo de vida, además de la corrosión de las válvulas y tuberías que se utilizan en el montaje del proceso (Ergin Büyükkakinci, 2008).

Ahora bien, también se han evaluado diferentes procesos alternativos a la lixiviación a presión. La lixiviación de lateritas a presión atmosférica ha sido propuesta como la tecnología principal para procesar los depósitos lateríticos ya que pueden recuperarse cantidades importantes de níquel, cobalto, hierro y magnesio (K. Liu, Chen, & Hu, 2009). El proceso de lixiviación propuesto incluye lixiviación directa de lateritas con ácidos inorgánicos y orgánicos mediante lixiviación agitada o en pilas.

Durante las últimas décadas, la lixiviación ácida a presión atmosférica en tanques agitados ha sido un punto de investigación relevante ya que cuando se trata de minerales con bajos contenidos de níquel (0,95 a 1%) los procesos pirometalúrgicos y la lixiviación a alta presión se vuelven económicamente marginales debido a los altos consumos de energía requeridos para su procesamiento (Agatzini-Leonardou & Zafiratos, 2004; Wang et al., 2012).

La lixiviación atmosférica en tanques implica poner en contacto una suspensión del mineral finamente molido con ácido concentrado (por ejemplo, H₂SO₄ o HCl) para disolver las especies metálicas a una fase acuosa. El proceso, que no es selectivo, se

lleva a cabo a temperaturas por debajo del punto de ebullición del agua ($< 100^{\circ}\text{C}$) y a presión atmosférica utilizando recipientes o reactores agitados. La principal ventaja de la lixiviación en tanque sobre la lixiviación en pilas es lograr una mayor extracción ($> 90\%$ de Ni y $> 80\%$ de Co) en tiempos de proceso más cortos.

Estudios previos del comportamiento de diferentes minerales lateríticos de níquel en una lixiviación atmosférica agitada, han indicado que la extracción de níquel y cobalto varía de mineral a mineral debido a las diferencias en su composición mineralógica y la forma cómo se asocia el níquel en la matriz (Agatzini-Leonardou & Zafiratos, 2004; E. Büyükakinci & Topkaya, 2009; Das & De Lange, 2011; Luo, Feng, Ou, Zhang, & Chen, 2010; Luo, Feng, Ou, Zhang, & Lu, 2009; McDonald & Whittington, 2008a; Senanayake et al., 2011; Senanayake & Das, 2004).

De acuerdo a MacCarthy (2014), el níquel se extrae más fácilmente de las arcillas que lo contienen, por ejemplo de la clorita, que de los óxidos de hierro como la goethita. La reactividad de los minerales varía significativamente de un depósito a otro e incluso dentro del mismo cuerpo mineral. La diferencia se atribuye al hecho de que la mineralización del níquel en las estructuras de silicatos está débilmente enlazada, por lo tanto, se libera más rápidamente en una solución ácida. Por su parte, el enlace del níquel dentro de los minerales limoníticos es difícil de romper debido a la naturaleza refractaria de las fases minerales de los óxidos.

Büyükakinci & Topkaya (2009) llevaron a cabo experimentos de lixiviación por agitación con dos muestras lateríticas distintas, provenientes de Gördes, Turquía a partir de las cuales se pudo extraer 96 % de níquel y 63,4 % de cobalto de una y 93.1 % y 75.0 % respectivamente para la otra después de 24 horas de tratamiento a 95°C ; sin embargo, Girgin et al., (2011) requirieron sólo 2 horas para alcanzar un 98,6 % de extracción de níquel a partir de muestras del mismo país, pero de otra zona, lixivando a presión atmosférica con una solución al 45% de ácido sulfúrico y 95°C .

Por otra parte, lateritas provenientes de Irán también fueron tratadas por lixiviación atmosférica mostrando que el níquel podía ser recuperado y alcanzando una extracción de níquel del 83% bajo condiciones óptimas de trabajo (95°C de temperatura, solución de ácido sulfúrico de 5N y 1000 rpm de agitación) (Mohammadreza, Mohammad, & Ziaeddin, 2014).

Las referencias consultadas para la elaboración del estado del arte, si bien difieren en los resultados de extracción de níquel, coinciden en que, en la lixiviación ácida de lateritas, el control del hierro en solución y el consumo de ácido son problemas persistentes. El hierro no puede ser controlado debido a la poca selectividad de los reactivos utilizados comúnmente que lo disuelve al igual que los metales de interés

(Ni y Co) y la compleja mineralogía hace que los consumos de ácido sean excesivos, cerca de 700 kg de ácido por tonelada de mineral, para el caso del ácido sulfúrico (E. Büyükkakinci & Topkaya, 2009).

Se establece que variables como el tamaño de partícula, la concentración de ácido y el tiempo de tratamiento juegan un papel importante en la extracción del níquel (E. Büyükkakinci & Topkaya, 2009; Girgin et al., 2011; Thubakgale et al., 2013). La composición mineralógica también tiene un efecto significativo ya que dependiendo de ésta aspectos como cuál agente lixivante que se emplea, la utilización o no de una etapa de pretratamiento o la mejora en la recuperación del níquel en una etapa posterior pueden ser resueltos con mayor facilidad.

El ácido sulfúrico se convirtió en uno de los principales agentes lixiviantes en la industria del níquel, sin embargo, estudios fundamentales han demostrado que el ácido clorhídrico es más eficaz que el ácido sulfúrico para la extracción de menas de laterita de níquel bajo condiciones atmosféricas (McDonald & Whittington, 2008). Sin embargo, por razones económicas principalmente, el ácido sulfúrico es el preferido, pudiendo mejorarse la cinética y los mecanismos de lixiviación de estos minerales, mediante la modificación de las condiciones de lixiviación o la utilización de pretratamientos como la tostación de las menas (McDonald & Whittington, 2008a). La escogencia de un reactivo u otro depende de la mineralogía de las lateritas y el comportamiento que presenten éstas ante cada uno de ellos.

1.3 Procesos de pretratamiento: pretratamiento térmico

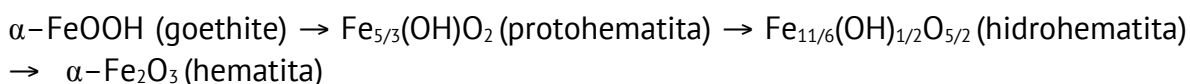
Diferentes investigaciones han descrito una mejora significativa de la extracción de níquel a partir de menas lateríticas durante una lixiviación ácida atmosférica, después de un calentamiento de las muestras a distintas temperaturas (Landers & Gilkes, 2007; Landers, Gilkes, & Wells, 2009a; J. Li, Bunney, Watling, & Robinson, 2013; Jinhui Li et al., 2009; O'Connor, Cheung, & Valix, 2006). Dicho tratamiento térmico con el fin de convertir los óxidos de hierro hidratados en hematita, evitando así la necesidad de una costosa tecnología de autoclave.

Las limonitas se refieren a lateritas con altos contenido de hierro (al menos 40%) y bajos contenidos de magnesio (0.5 – 5 %). En esta zona, el hierro divalente (Fe^{+2}) ha sido oxidado y precipitado como oxi-hidróxidos férricos microcristalinos (predominantemente goethita [α -FeOOH] con menor cantidad de hematita [α -Fe₂O₃]),

que en conjunto comprenden los minerales huéspedes dominantes para el Ni, alcanzando contenidos hasta de 1.5% del metal.

Debido a la eliminación de la humedad libre y combinada y al colapso parcial de la estructura de la fase, una etapa de calcinación puede alterar la composición mineralógica del mineral e incrementar la superficie y porosidad en las partículas del mineral original, lo cual lo hace más susceptible a la lixiviación (Landers & Gilkes, 2007; Jinhui Li et al., 2009; Olanipekun, 2000). De acuerdo a Watari, Delavignette, Van Landuty, & Amelinckx (1983), la transformación de la goetita a hematita ocurre primero en la superficie de la goetita para luego seguir hacia adentro promoviendo la formación de poros.

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 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, Gilkes, & Colin, 2006; Wolska & Schwertmann, 1989).

Estos mismos autores también postulan que durante la deshidroxilación progresiva de la goethita, algunos de los metales asociados pueden no ser compatibles con las diversas estructuras de tipo hematita y pueden ser expulsados desde la red cristalina hacia los abundantes vacíos o poros que se forman o sobre la superficie del cristal. En estas zonas los metales son más accesibles y por tanto se disuelven mucho más fácilmente en soluciones ácidas.

De acuerdo a Landers & Gilkes (2007) y Watari et al. (1983), este incremento en la extracción de níquel está asociado al desarrollo de microporos y a un desorden estructural producto de esa transformación de goethita a hematita a temperaturas intermedias (230 – 400°C). Por su parte, el desorden interno estructural aumenta la densidad superficial de los sitios defectuosos en los que se inicia la disolución, mientras que el desarrollo de microporos aumenta el área superficial de los cristales y, por lo tanto, el número de sitios disponibles para que el ataque con ácido pueda ocurrir.

Por otra parte, Cornell & Giovanoli, (1993) plantean que la hematita disuelve 10 veces más rápido que la goethita que es el componente principal en las muestras de lateritas limoníticas y disminuye su contenido en las muestras calcinadas. Las velocidades de disolución van en el siguiente orden: lepidocrocita > magnetita > akaganeíta > maghemita > hematita > goethita, secuencia que debe ser el resultado de las diferencias en la composición química y la estructura cristalina de cada mineral.

Se tiene entonces, que la rapidez en la velocidad de lixiviación de las lateritas que han sido sometidas a un pretratamiento térmico se atribuye a un incremento en la porosidad y el área superficial de las partículas, además de un cambio en la reactividad de la mena como consecuencia de la deshidratación y deshidroxilación de los diferentes óxidos de hierro que hospedan al níquel principalmente (Landers, Gilkes, & Wells, 2009a).

1.4 Lixiviación de lateritas en soluciones cloruradas

La lixiviación selectiva de níquel y cobalto se vuelve difícil a presión atmosférica, pero la utilización de ácido clorhídrico como agente lixivante, seguido de una hidrólisis selectiva de la solución cargada ofrece una opción promisoriosa para extraer económicamente níquel y cobalto de las lateritas y recuperar el hierro presente en éstas (Bryn Harris, White, Dry, & Evans, 2009).

El procesamiento de lateritas níquelíferas en soluciones cloruradas ha sido un concepto promovido en los últimos años como método viable para el tratamiento metalúrgico de este tipo de depósitos, tanto de la zona de limonitas como la zona de saprolitas y que tiene como base la recuperación y regeneración del cloruro y el control y eliminación del hierro que se genera en el proceso (Bryn Harris & White, 2011).

Aunque por décadas han existido aplicaciones a pequeña escala, todavía no existen plantas que operen con esta tecnología. Algunos ejemplos recientes de empresas que la han probado incluyen a Neomet en Canadá, Anglo Research en Suráfrica, Nichromet en Canadá, Process Research Ortech en Canadá y SMS Siemag en Austria, pero la necesidad de usar materiales resistentes a la corrosión y controlar la emisión del cloruro de hidrógeno gaseoso se convierten en un problema con el que tienen que lidiar las empresas (McDonald & Whittington, 2008; Taylor, 2013).

Algunas de las ventajas que ofrece la lixiviación en medios clorurados son la posibilidad de operar a condiciones atmosféricas y temperaturas moderadas (< 100°C), una mayor facilidad para la filtración de los residuos de lixiviación y la posibilidad de generar subproductos con valores económicos importantes. Dentro de las desventajas se encuentra la necesidad de reciclar el ácido, lo cual implica un proceso altamente energético y materiales de construcción más costosos (Bryn Harris et al., 2009; Taylor, 2013).

En su investigación, Wang et al., (2012) estudiaron la lixiviación atmosférica con ácido clorhídrico de una laterita limonítica proveniente de Indonesia. Determinaron que las condiciones óptimas para alcanzar el 95.1 %, 99.0 %, y 94.6 % de extracción de Ni, Co y Fe respectivamente eran: relación ácido/mineral de 1,25, relación sólido/líquido de 4, temperatura de 80 °C y 2 horas de tratamiento. Adicionalmente, plantean que a condiciones tales que el NiCl_2 y CoCl_2 no hidrolicen, es posible recuperar óxidos de hierro y ácido clorhídrico en altas concentraciones a partir de la mezcla de cloruros en solución, usando una pequeña cantidad de agua a una temperatura moderada (~180 °C).

Por otra parte, Li et al. (2009), evaluaron la disolución de níquel a partir de una muestra laterítica calcinada en una solución 4M HCl a 50°C, extrayendo cerca del 93 % del metal en 1 hora. Igualmente Steyl et al. (2008), requirieron una mayor concentración de HCl y un aumento en la temperatura y tiempo de lixiviación hasta 85°C y 6 horas respectivamente, para alcanzar el mismo porcentaje de níquel extraído. La diferencia está ligada específicamente a que utilizaron muestras lateríticas de composición mineralógica distinta. Los primeros utilizaron una muestra garnierítica, mientras que los últimos utilizaron una muestra con altos contenidos de óxidos de hierro.

Adicionalmente, Jinhui Li, Xiong, Chen, Wang, & Liang, (2012) estudiaron el efecto de factores fisicoquímicos y mineralógicos sobre la lixiviación de una laterita en una solución 8M de HCl, a 80°C extrayendo cerca del 92% de níquel.

Es importante anotar que los iones cloruro no se generan únicamente con la utilización del ácido clorhídrico directamente, también es posible obtenerlos mediante la adición de sales de cloruro a una solución de ácido sulfúrico o mediante la utilización directa de cloruro férrico como agente lixivante (McDonald & Whittington, 2008b; A. J. Moyes, 2005; J. Moyes, Houllis, & Tong, 2012; Munroe, 1997.

Munroe (1997) investigó la extracción de níquel a partir de lateritas usando soluciones de cloruro férrico en función de la densidad de pulpa, la composición de la

pulpa y la temperatura, pudiendo extraer el 96 % de níquel contenido en la muestra. Además estableció que la extracción del metal dependía más de la concentración del cloruro férrico que de la concentración del ácido clorhídrico.

Dos procesos recientes fueron desarrollados usando sales de cloruro. En primera instancia se conoce el proceso de lixiviación atmosférica clorurada (ACLP por sus siglas en inglés) o también conocido como el proceso Jaguar que utiliza una sal de cloruro de magnesio concentrada como agente lixivante, siendo selectivo para el níquel y el cobalto y que requiere de una etapa de pirohidrólisis para regenerar el ácido clorhídrico (McDonald & Whittington, 2008b).

Por otra parte, se conoce el proceso INTEC que fue desarrollado para evitar la etapa de pirohidrólisis de las soluciones concentradas de cloruro de magnesio para la regeneración del ácido clorhídrico. En este proceso la solución lixivante se genera mediante la adición de ácido sulfúrico a una solución clorurada en sus formas de sales ya sea de sodio, calcio o magnesio (Moyes, 2005; Moyes et al., 2012).

1.4.1 Química de soluciones cloruradas

El efecto positivo que tiene la utilización de soluciones cloruradas para la lixiviación de lateritas de níquel puede explicarse por los cambios en las propiedades fisicoquímicas de este tipo de soluciones. Por ejemplo, en soluciones altamente concentradas, una cinética de lixiviación más rápida en condiciones atmosféricas se atribuye al aumento de la actividad de los protones, y por su parte, el efecto potenciador de los iones de cloruro se atribuye a la formación de complejos estables metal-cloruro.

Durante mucho tiempo se ha reconocido el aumento en la actividad del HCl cuando se agregan sales como NaCl, CaCl₂ o MgCl₂ a una solución diluida de HCl (Jansz, 1983 y Majima & Awakura, 1981). Estos últimos reportaron que la actividad de 1M de HCl es 3 veces más grande en 1M de NaCl y 20 veces más grande en 3M NaCl que en ausencia de las sales agregadas. De forma similar, la actividad de 2M de HCl crece a 50 en 3M de NaCl o 1,5M de CaCl₂, tal como se muestra en la Figura 1-2.

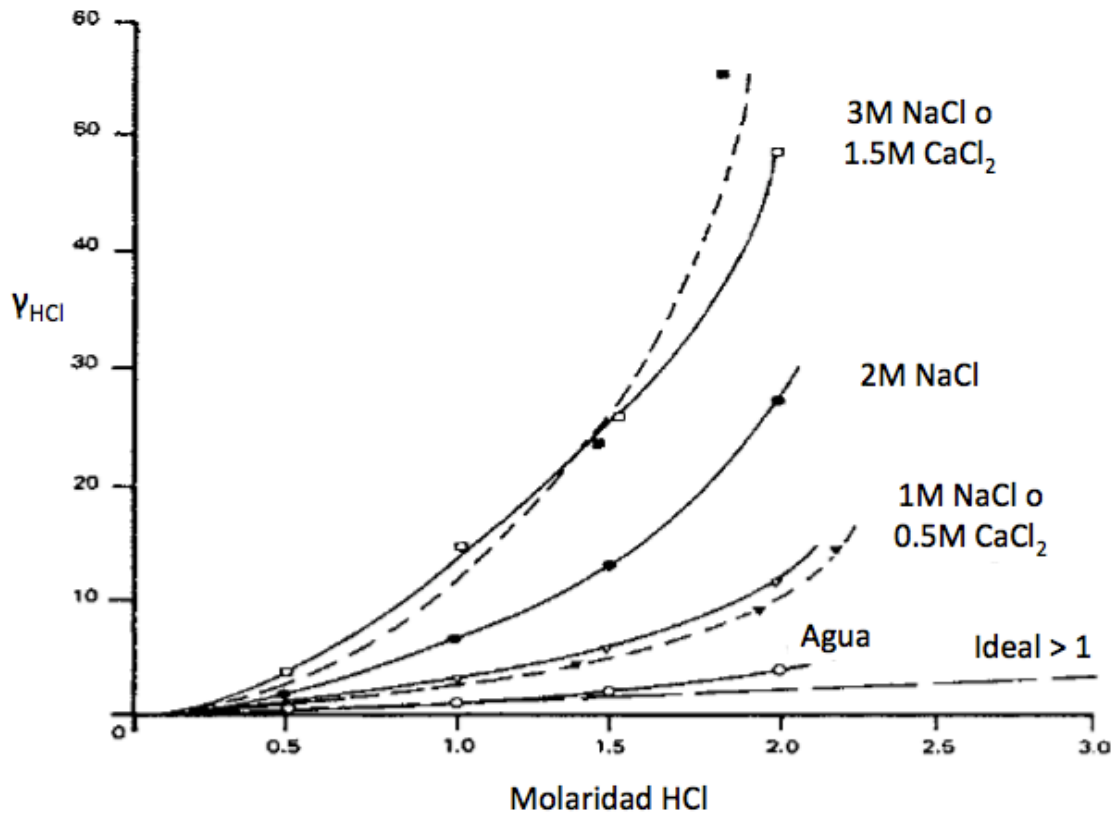


Figura 1-2. Actividad del HCl en función de la concentraciones de sales cloruradas (Majima & Awakura, 1981).

Jansz (1983) plantea que la actividad del protón H^+ aumenta con un aumento en la concentración de NaCl, y que un incremento en la concentración de HCl contribuye aún más al aumento en la actividad del ion H^+ . El efecto de la adición de NaCl a una solución de HCl se muestra en la Figura 1-3, donde la concentración de NaCl se traza contra la actividad del protón H^+ (o, más correctamente, de H_3O^+).

Dicha figura (Figura 1-3) también muestra que, a una concentración dada de HCl y NaCl, un aumento en la temperatura disminuye la actividad del ion H^+ , sin embargo, esta disminución no es tan grande como lo es el efecto de la disminución de la concentración total de cloruro.

En los sistemas clorurados se hace uso, entonces, de la elevada actividad de los protones proporcionada por una fuerte matriz clorurada para llevar a cabo una lixiviación eficiente y se maximice la recuperación de los metales de interés, sin embargo, esto también implica la co-disolución significativa de hierro y en menor proporción de magnesio y aluminio en algunos casos, que deben ser tratados posteriormente (Harris et al., 2009).

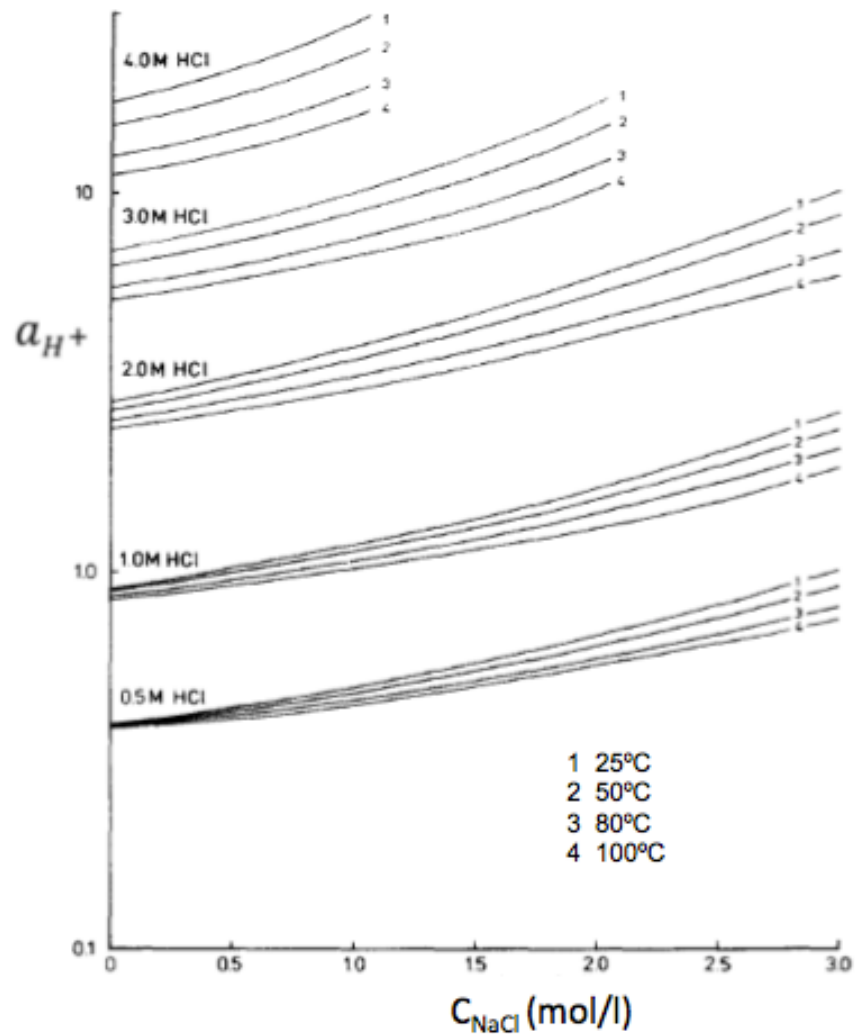


Figura 1-3. Efecto de la concentración de NaCl sobre la actividad del protón H^+ en soluciones de HCl (Jansz, 1983).

Esta breve discusión sobre el concepto de la actividad química busca demostrar que la adición de sales para generar soluciones cloruradas altamente concentradas, tiene un efecto significativo ya que, incluso, pequeñas cantidades de ácido pueden actuar como si estuvieran altamente concentradas. Esto, por lo tanto, significa que la fuerza motriz en las reacciones de lixiviación es muy alta, lo que lleva a mayores niveles de extracción y a una cinética más rápida.

1.4.2 Termodinámica de la disolución de níquel en soluciones cloruradas

En los procesos de lixiviación de lateritas limoníticas iones de Ni^{+2} y Fe^{+3} son obtenidos por la disolución de los óxidos de hierro presentes en el mineral, en adición a otros iones como Co^{+2} , Al^{+3} , Mg^{+2} y Cr^{+3} , asociados a otras fases minerales como los silicatos. Siendo de mayor importancia para este estudio los dos primeros.

En el mineral, el níquel está presente en su forma iónica como Ni^{2+} , asociado en la mayoría de los casos a los óxidos de hierro, por su parte, este último que en una laterita, es predominantemente férrico Fe^{+3} , no requiere de una oxidación (Cornell & Schwertmann, 2003; B. Harris, 2014). En sistemas clorurados, ambos iones pueden formar complejos con los iones cloruro, cuya estabilidad depende de la composición y la temperatura de la solución.

Adicionalmente es importante recalcar que, como se verá más adelante, la disolución del níquel a partir de los óxidos de hierro como hematitas y goethitas es netamente química y no se requiere un intercambio de electrones para que ocurran las reacciones, por lo cual la variable potencial no es protagonista en el análisis termodinámico, por el contrario la formación de complejos si.

Una vez que se conocen los estados de oxidación de los elementos, es importante estudiar la información relativa a la estabilidad y abundancia de los complejos de cloro. En general, se forma un ion complejo metálico mediante la adición sucesiva de un ligando complejo y se describe mediante la siguiente reacción general (Arahamian & Demopoulos, 1995):



Y sus constantes de formación global se definen como:

$$\beta_n = \frac{a_{MCl_n^{(+z-n)}}}{a_{M^{+z}} a_{Cl^{-}}^n} \quad (2)$$

Donde β_n representa la constante de estabilidad de un complejo en particular, n es el número de ligandos que puede variar de 0 a 6 y z la valencia del metal.

Para el caso del níquel las reacciones de formación de complejos se plantean en las Ecuaciones (3) a (6), siendo posible utilizar el mismo procedimiento para describir la formación de cloro-complejos de hierro.



Y sus respectivas constantes globales de formación están dadas por:

$$\beta_1 = \frac{(NiCl^{+})}{(Ni^{+2})(Cl^{-})} \quad (7)$$

$$\beta_2 = \frac{(NiCl_{2(ac)})}{(Ni^{+2})(Cl^{-})^2} \quad (8)$$

$$\beta_3 = \frac{(NiCl_{3}^{-})}{(Ni^{+2})(Cl^{-})^3} \quad (9)$$

$$\beta_4 = \frac{(NiCl_{4}^{-2})}{(Ni^{+2})(Cl^{-})^4} \quad (10)$$

La mayor parte de los metales de transición tienen una fuerte tendencia a formar complejos con los iones cloruro, sin embargo esta puede variar y ser mayor en menor en algunos casos. En el trabajo de (Winand, 1991), se presenta un orden para las sales de cloruro, según su fuerza como aceptores de Cl⁻:

← (Aceptores de Cl⁻) AgCl > CuCl > PbCl₂ > ZnCl₂ > CuCl₂ > FeCl₃ > FeCl₂ > NiCl₂ > HCl, NaCl, KCl (Donantes de Cl⁻) →

Las sales que son aceptores son aquellos cuyos cationes tienden a formar complejos con el ión cloruro, mientras que las sales donantes son aquellas cuyos cationes no tienen tendencia a formar iones complejos con cloruro. Por su posición en esta escala se ve que el níquel no tiene gran tendencia a formar complejos, mientras que la complejación del hierro férrico es un poco mayor.

En la literatura, la relativa abundancia de la especie se representa gráficamente en forma de diagramas de especiación. Estos muestran el dominio de estabilidad de cada complejo en función de la concentración de iones cloruro y son construidos usando

datos termodinámicos apropiados (Aproharian & Demopoulos, 1995; Smith & Martell, 1976).

Las Figuras 1-4 y 1-5 presentan ejemplos de los diagramas de especiación construidos con el Software HYDRA/MEDUSA, para el hierro y el níquel, respectivamente, bajo una de las condiciones experimentales utilizadas en esta investigación.

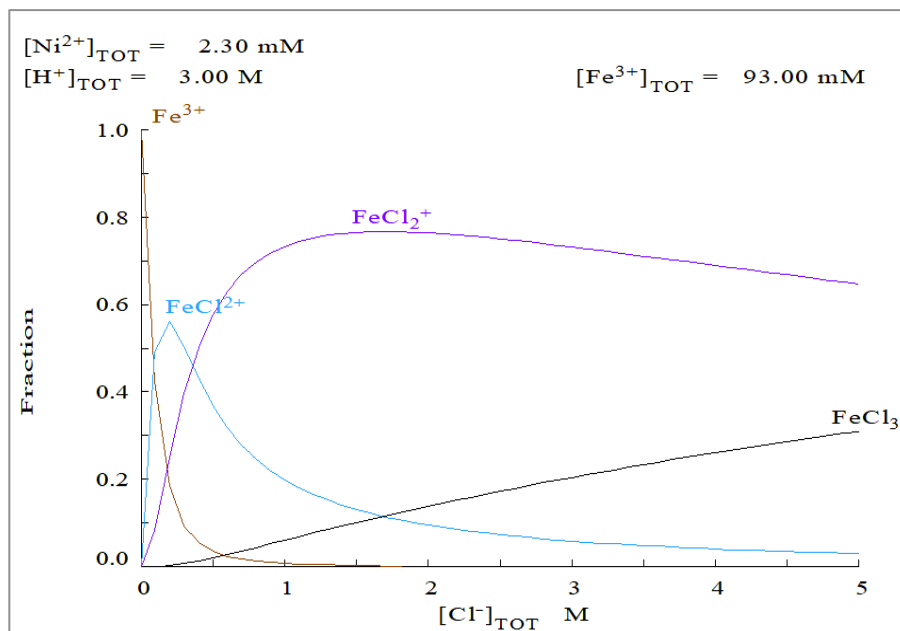


Figura 1-4. Distribución de especies del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Cl}^-$ a 25°C . $[\text{Fe}^{3+}] = 9.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

La Figura 1-4 muestra que para estas condiciones del sistema férrico-cloruro, es posible la formación del FeCl_3 , que aumenta su fracción con el aumento de la concentración de Cl^- .

Por su parte, en el sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Cl}^-$ (Figura 1-5), la especie predominante para la mayoría del rango de concentraciones de cloruro es NiCl_2 .

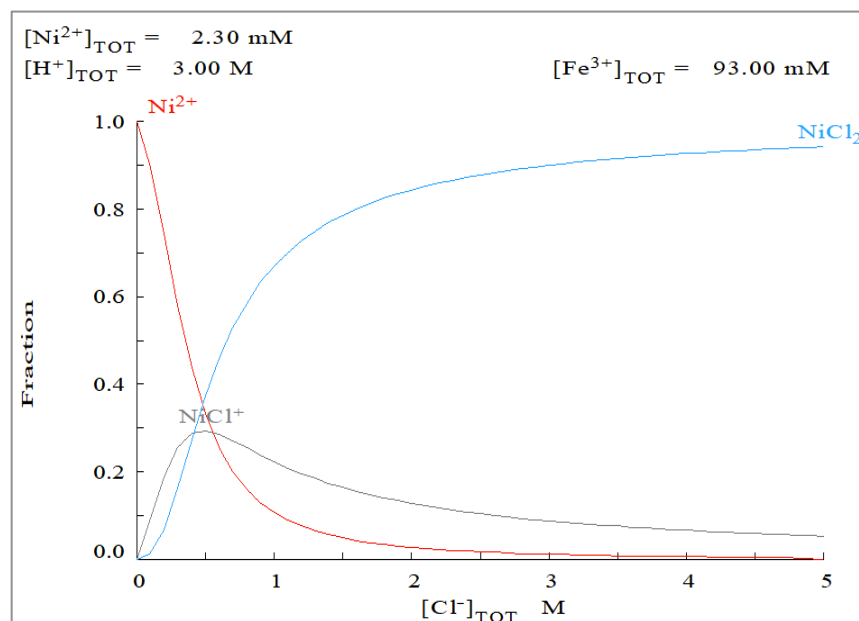


Figura 1-5. Distribución de especies del sistema Ni^{2+}/Cl^- a $25^\circ C$. $[Ni^{2+}] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

En contradicción con el diagrama, diversos autores han planteado que en la especiación del níquel, en soluciones cloruradas, la mayoría del metal está presente como Ni^{2+} y $NiCl^+$, debido sobre todo, a la baja tendencia que tiene a formar cloro-complejos (Aprahamian & Demopoulos, 1995; Ji & Cooper, 1996; Lee & Oh, 2005; W. Liu, Migdisov, & Williams-Jones, 2012; Winand, 1991; Zhang, Brugger, Etschmann, Ngothai, & Zeng, 2015) e incluso no formar ninguno (B. Harris, 2014).

Por su parte, (W. Liu et al., 2012), plantean el efecto de la temperatura y la concentración de cloruro en la formación de los cloro-complejos de níquel. Los resultados de su investigación mostraron que la especie predominante en soluciones de baja temperatura y bajo contenido de Cl^- es el Ni^{2+} , mientras que las especies $NiCl^+$, $NiCl_{2(aq)}$, y $NiCl_3^-$ se vuelven cada vez más importante a medida que la temperatura y la concentración de cloruro aumentan.

Desde el punto de vista práctico, un aspecto positivo sobre esta baja tendencia de formación de cloro-complejos que tiene el níquel, es que su diferencia en comportamiento, comparado con el cobalto que puede formar $CoCl^+$, $CoCl_2$, $CoCl_3^-$ y $CoCl_4^{2-}$, permite la separación de estos metales en una etapa de concentración de soluciones, por ejemplo, extracción por solventes o líquidos iónicos (Aprahamian & Demopoulos, 1995; B. Harris, 2014; Lee & Oh, 2005).

1.4.3 Cinética de disolución de níquel en soluciones cloruradas

La cinética de reacción analiza las velocidades con las que ocurren los procesos químicos y el efecto de las variables del proceso, como la concentración y la temperatura en la velocidad de reacción. El estudio de la cinética de un proceso se hace para los sistemas lejos del equilibrio y en la coordenada tiempo. No solo es útil en diseño, sino también en la investigación de los mecanismos de reacción. Si se conocen las etapas a través de las cuales se verifica una reacción, se tienen las condiciones para favorecerla o inhibirla (Ballester, Verdeja & Sancho, 2000).

El modelo más realista para representar la mayoría de las reacciones sólido-líquido es el modelo del núcleo recesivo, conocido también como el modelo del núcleo decreciente o SCM por sus siglas en inglés (Shrinking Core Model), que está basado en la formación progresiva de un sólido producto de reacción alrededor de la partícula que reacciona (Levenspiel, 2012). Sin embargo, de acuerdo a (Burkin, 2001; Havlík, 2008; Izquierdo Torres, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004) existen casos en los que estos productos de reacción pueden disolverse o ser separados del núcleo sin reaccionar. La Figura 1-6 ilustra los tres modelos más comunes considerados en lixiviación, que esquematizan los casos antes mencionados.

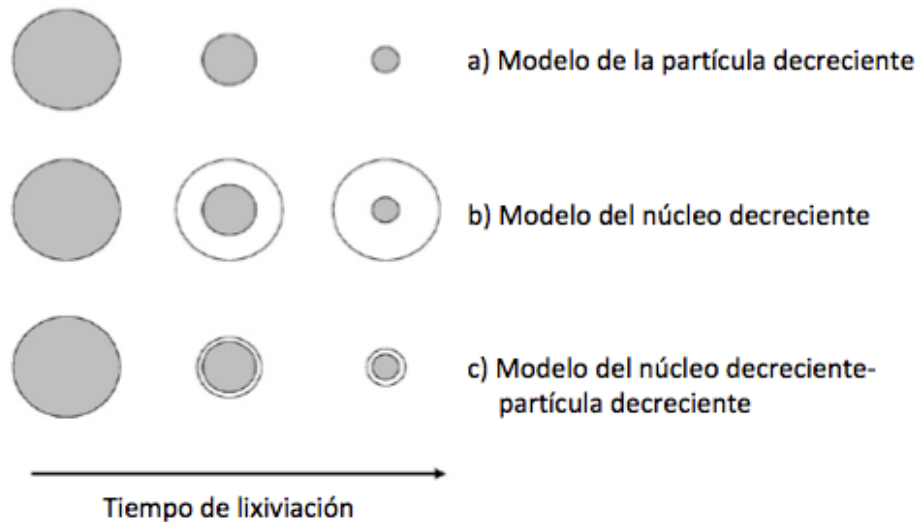


Figura 1-6. Esquemas de diferentes mecanismos de lixiviación (Safari, Arzpeyma, Rashchi, & Mostoufi, 2009)

El primero de ellos (Figura 1-6a) corresponde al caso cuando la reacción toma lugar sobre la superficie expuesta de la partícula y el producto de la reacción se disuelve completamente en la solución. Este modelo se conoce como el modelo de la partícula decreciente o SPM por sus siglas en inglés (Shrinking Particle Model).

El segundo modelo, ilustrado en la Figura 1-6b, es el modelo del núcleo decreciente o SCM. Plantea que si el producto no se disuelve en la solución, se crea una capa de producto que mantiene el tamaño de la partícula, pero en su interior, el núcleo sin reaccionar va disminuyendo su tamaño a medida que transcurre la reacción.

Finalmente, la Figura 1-6c muestra el esquema del modelo llamado núcleo decreciente-partícula decreciente, en donde una capa gelatinosa de sílice se forma alrededor del núcleo, mientras éste aún sin reaccionar va disminuyendo su tamaño. Sin embargo debido a que esta capa es suave, se rompe cuando la partícula colisiona, no obstante una capa delgada de este material se mantiene alrededor del núcleo, creando resistencia durante la transferencia del ácido desde la solución hasta la superficie del núcleo sin reaccionar.

Para estudiar la cinética del proceso es necesario establecer la velocidad de reacción que corresponde a una expresión cuantitativa del cambio de composición de un sistema en función del tiempo. Dicha velocidad puede estar controlada por una de las siguientes etapas (Ballester et. al, 2000 & MacCarthy, 2014):

- ✓ Difusión (transporte de masa) a través de la capa fluida
- ✓ Difusión a través de la capa de productos sólidos
- ✓ Reacción química en la superficie de la partícula o del núcleo sin reaccionar

Para el caso del modelo de la partícula decreciente (SPM), no tiene sentido considerar la etapa de difusión a través de la capa de productos dado que no existirá dicha capa, debido a la disolución de los productos de reacción en la solución, y por tanto solamente las etapas de difusión a través de la capa fluida y la reacción química podrían provocar resistencia al proceso (Izquierdo Torres et al., 2004).

Los diferentes autores referenciados (Burkin, 2001; Havlík, 2008; Izquierdo Torres et al., 2004; Levenspiel, 2012; Othusitse & Muzenda, 2015) plantean además que, si durante la lixiviación se evidencia la formación de un producto sólido de reacción de igual tamaño, la velocidad de lixiviación puede estar controlada por una difusión a través de la capa porosa de productos y la siguiente ecuación puede ser utilizada:

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

Por el contrario, si la velocidad de lixiviación es controlada por la reacción química en la superficie de la partícula o sobre el núcleo sin reaccionar se utiliza la ecuación:

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

Donde α corresponde al grado de conversión del elemento de interés, t es el tiempo y k_d y k_c son las constantes de velocidad.

Para el caso específico de las lateritas de níquel, se han realizado varios estudios cinéticos sobre la lixiviación atmosférica en diferentes medios (Büyükakinci & Topkaya, 2009; Fan et al., 2011; Luo et al., 2010; Olanipekun, 2000; Rubisov et al., 2000; C.K. Thubakgale et al., 2013; Thubakgale, Mbaya, & Kabongo, 2012). En dichas investigaciones se encuentran diferencias en los resultados obtenidos, estableciéndose para algunas lateritas control por difusión en la capa sólida de producto y en otras, control por reacción química.

Por ejemplo, Agacayak et al. (2011), investigaron la lixiviación de una laterita proveniente de Turquía con HCl, aplicando el modelo del núcleo decreciente a sus resultados que indicaron que la velocidad de lixiviación del níquel estaba controlada por una difusión a través de una capa sólida de producto.

Ayanda, Adekola, Baba, Fatoki, & Ximba, (2011) y Olanipekun (2000), también modelaron la cinética de disolución de lateritas en HCl. Los primeros utilizaron una muestra proveniente de Nigeria y encontraron que el mecanismo de disolución de la laterita seguía perfectamente la difusión a través de una capa de producto semi permeable. Olanipekun (2000), por su parte utilizó muestras de laterita con y sin pretratamiento térmico y determinó que la velocidad estaba controlada por la difusión para ambas muestras y más rápida para el mineral pretratado. Sin embargo, en ambos casos, los valores de energía de activación determinados fueron superiores a los que comúnmente se conocen para este tipo de control: 60.23 kJ/mol y 71.1 kJ/mol respectivamente.

Ahora bien, como en los minerales lateríticos el mecanismo y cinética de disolución del níquel está directamente relacionado con la disolución de su mineral huésped, algunos autores han modelado la cinética de algunas de las fases minerales predominantes, que para el caso de lateritas limoníticas, corresponden a óxidos de hierro, principalmente goethita.

Bath (1968) y Surana (1969) estudiaron la disolución de hematita y goethita, respectivamente, en medios clorurados. Ambos establecen que la etapa controlante es la reacción del protón con el complejo Fe-Cl que se forma en la superficie de la partícula. De igual forma (Sidhu, Gilkes, Cornell, Posner, & Quirk, 1981) estudió la cinética de lixiviación de diferentes óxidos de hierro y oxihidróxidos de hierro en una solución 0.5N HCl, determinando que el control era por reacción química.

Las diferencias antes mencionadas pueden explicarse por las variaciones en las condiciones de la experimentación y sobre todo de la composición mineralógica de las muestras y a qué especie mineralógica está asociado el níquel, ya que aunque algunos de los minerales altamente reactivos con ácido, como los silicatos de magnesio y esmectitas, se lixivian relativamente rápido; otros minerales, por ejemplo, cuarzo y óxidos de hierro) son más refractarios.

1.4.4 Mecanismo de disolución de níquel en soluciones cloruradas

Dada la variación mineralógica en los depósitos lateríticos y la asociación del níquel en éstos, se han propuesto diferentes mecanismos de disolución dependiendo de la naturaleza de las muestras (Cornell, Posner, & Quirk, 1976; Luo et al., 2010; McDonald & Whittington, 2008a; Sidhu et al., 1981). En la Figura 1-7 se resumen los mecanismos de lixiviación de algunas de las fases minerales predominantes que hospedan al níquel en lateritas.

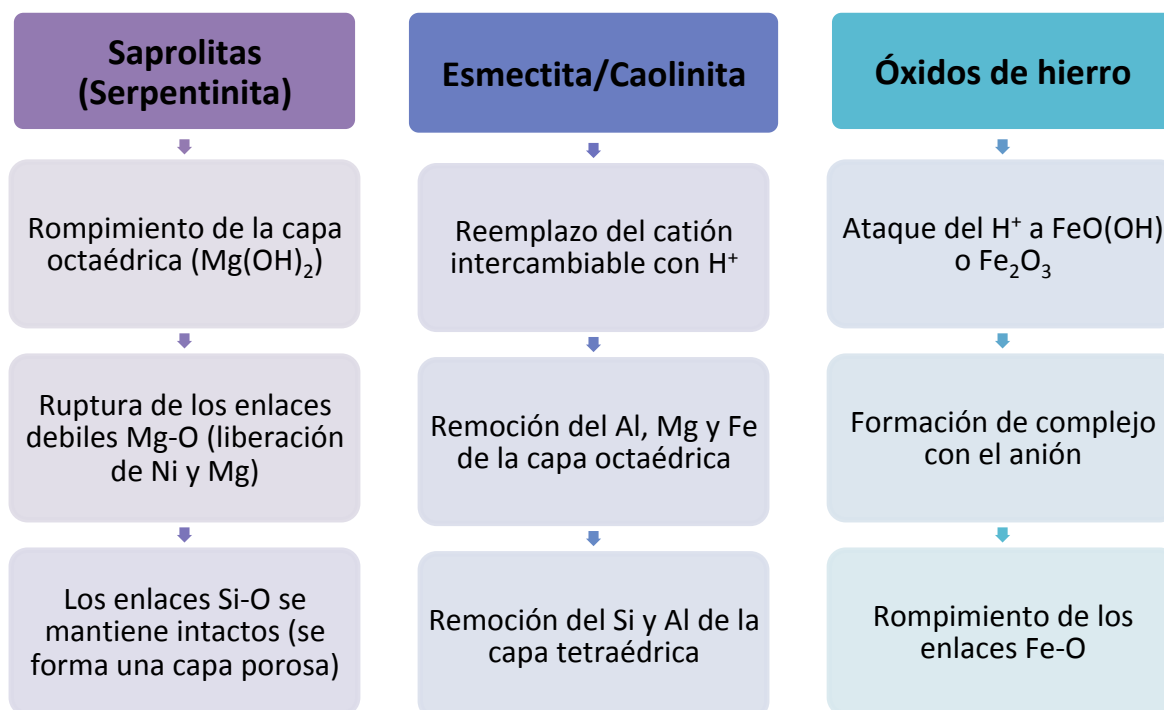


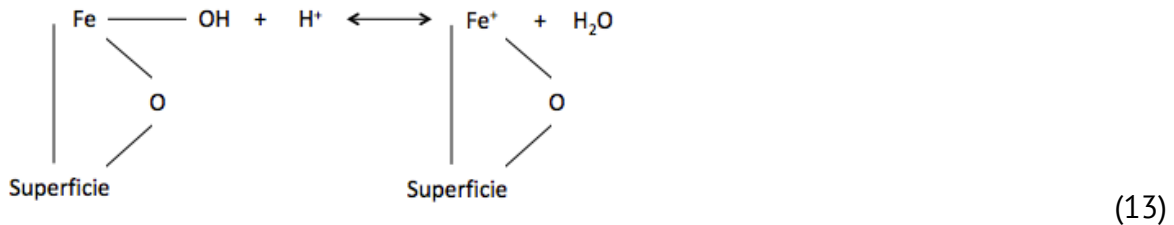
Figura 1-7. Esquema de mecanismos de lixiviación para las fases minerales predominantes que hospedan al níquel en las lateritas.

Como este trabajo está enfocado en la lixiviación de lateritas limoníticas que están principalmente compuestas por óxidos de hierro, a continuación se describe con mayor detalle el mecanismo de disolución de níquel a partir de óxidos de hierro, en medios clorurados.

El mecanismo de liberación de los metales durante la disolución ácida de óxidos de hierro se relaciona directamente con la disolución de metales a partir de minerales lateríticos, por ejemplo, la extracción de níquel a partir de lateritas limoníticas con altos contenidos de goethita (Matthew Landers et al., 2009a).

En soluciones acuosas la capa superficial de los óxidos, incluyendo la goethita, está constituida por grupos hidroxilos que están en coordinación con los átomos de hierro. Teniendo en cuenta esto, varios autores (Bath, 1968; Cornell et al., 1976; Surana, 1969) proponen dos posibles mecanismos operando en la disolución de goethita en HCl.

El primero consiste en un ataque directo del protón (H^+) donde, en primer lugar, ocurre el proceso de carga sobre la superficie de la goethita como se observa en la siguiente reacción:



Como es posible conseguir un rápido equilibrio entre la superficie del mineral y la solución, una nueva reacción procede inmediatamente después, correspondiendo a la etapa controlante de velocidad.

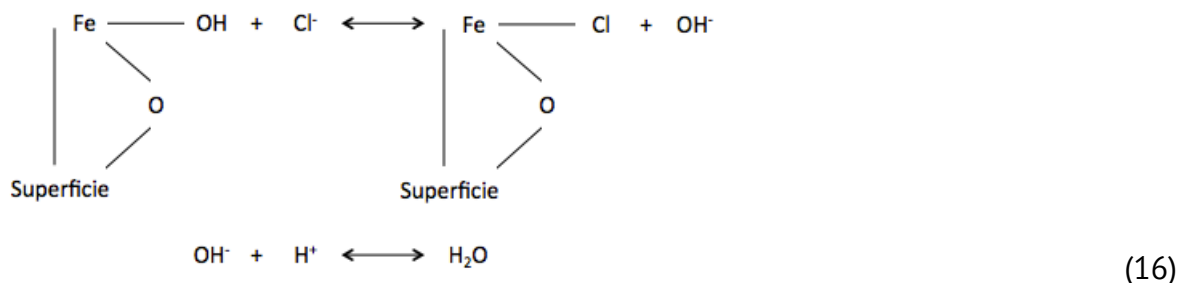


Finalmente, el ion $\text{Fe(OH)}^{+2}_{(ac)}$ reacciona nuevamente con el H^+ para obtener Fe^{+3} y agua, de acuerdo con la siguiente reacción:

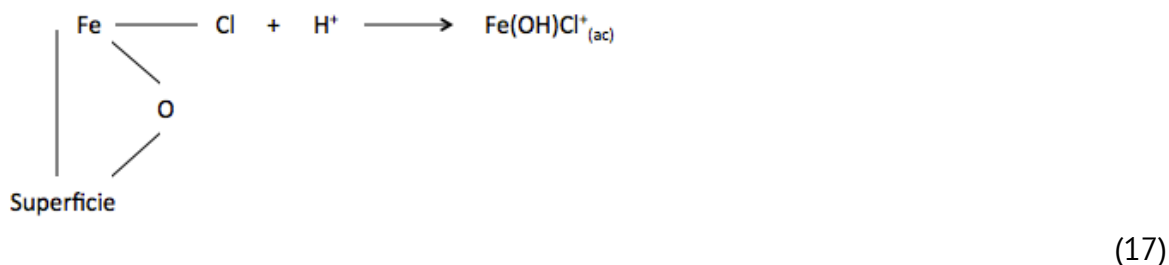


Por su parte el segundo mecanismo consiste en un ataque del protón (H^+) asistido por el ion cloruro (Cl^-), donde el ion cloruro puede reemplazar el grupo hidroxilo de la superficie de la goethita y acomplejar con los átomos de hierro.

La reacción de disolución implica un rápido establecimiento del equilibrio entre la superficie de la goethita y el ion cloruro que se adsorbe de la solución y está representado por la siguiente reacción:



Seguido a esto, los iones de cloruro forman un complejo de coordinación con el átomo de hierro en la superficie de la goethita que reaccionan lentamente con un protón y determinan la etapa controlante de la velocidad.



Por último, el ion $\text{Fe(OH)Cl}^+_{(\text{ac})}$ reacciona nuevamente con el H^+ para obtener $\text{FeCl}^{+2}_{(\text{ac})}$ y agua, de acuerdo a la siguiente reacción:



Finalmente se plantea que la ecuación global estequiométrica para la disolución de la goethita es:



Según (Cornell et al., 1976; Sidhu et al., 1981) la formación del complejo Fe-Cl en la superficie mejora la velocidad de reacción, probablemente, por dos razones principales. En primer lugar, en medio ácido la goethita tiene una carga superficial positiva, lo cual implica que la formación de complejos con un ion cloruro cargado negativamente puede reducir esta carga superficial lo suficiente como para disminuir la repulsión entre los protones y la nueva superficie del óxido y por lo tanto la reacción se dé más fácilmente. En segundo lugar, la formación de un complejo entre el ion férrico de la superficie y el ion cloruro puede permitir que el ion férrico abandone la red cristalina más fácilmente al debilitar la fuerza de atracción entre éste y los iones vecinos.

1.5 Conclusiones de la revisión del estado del arte

Con la elaboración del estado del arte es posible apreciar que el intento cada vez mayor de la industria productora de níquel por satisfacer la creciente demanda del mercado y el rápido agotamiento de las reservas de depósitos de alta ley seguirán motivando nuevas investigaciones sobre el procesamiento de minerales lateríticos con bajos contenidos de níquel. Un número pequeño de tecnologías han sido puestas en marcha a escala industrial, mientras que otras son solo ideas recién salidas de estudios de laboratorio o escala piloto, pero que muestran un futuro promisorio para reemplazar las tecnologías existentes, siendo una de ellas la lixiviación atmosférica.

Como se revisó anteriormente, los principios que rigen la lixiviación generalmente están bien establecidos. Temperatura, concentración de reactivos, tiempo de tratamiento, tipo de agente lixivante, entre otros, son algunas de las variables con mayor efecto sobre la extracción del níquel. La gran mayoría de las investigaciones se han centrado en el estudio del comportamiento de lixiviación de los minerales lateríticos en función de mejorar la extracción de níquel, sin embargo, las condiciones de operación son extremas, utilizando altas concentraciones de ácido (mayores al 30%) y temperaturas muy por encima de la temperatura ambiente.

El uso de soluciones cloruradas se plantea como una opción para el tratamiento de minerales lateríticos de baja ley por su favorable poder lixivante, el cual aumenta la cinética de lixiviación y por ende, permite reducir tamaños de equipo y temperaturas de operación, al igual que ampliar el rango para las condiciones en las cuales puede operar el proceso. Las ventajas se le atribuyen al aumento en la actividad del protón, la formación estable de complejos y el incremento en la solubilidad.

Las investigaciones recopiladas, adicionalmente concuerdan en que el mecanismo para lixiviar minerales de lateritas níquelíferas implica la descomposición de las fases minerales que hospedan al metal con el fin de romper la estructura y liberar los iones de níquel sustituidos en la estructura cristalina. Sin embargo, dichos mecanismos de disolución y el comportamiento cinético pueden variar debido a la complejidad de la mineralogía y la química de los depósitos lateríticos, que dependen, en gran medida, de la fase mineral predominante. Lo anterior hace que su procesamiento sea un desafío y, a veces, económicamente inviable; así, la presencia de arcillas con un alto

contenido de aluminio y magnesio en el mineral es un factor limitante para el uso de un proceso de lixiviación atmosférica debido al alto consumo de ácido.

Basados entonces, en la recopilación de la información sobre la extracción de níquel a partir de depósitos lateríticos, este trabajo de investigación doctoral pretende hacer énfasis en la lixiviación a presión atmosférica y en medios clorurados de lateritas de níquel colombianas con bajos contenidos metálicos (< 1.5% Ni). Se utilizará la adición de sales de cloruro a una solución de ácido clorhídrico para promover la actividad del protón, con el fin de modelar el comportamiento cinético del proceso y establecer el mecanismo de disolución del níquel y las correlaciones entre las variables del proceso y las características mineralógicas de la laterita.

