



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
"CUAUTITLAN"**

**" ESTUDIO DE LOS PROCESOS INDUSTRIALES  
DE RECUPERACION DE COBALTO "**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

***INGENIERO QUIMICO***

**P R E S E N T A N:**

*Javier Ulises Alvarez Sánchez.*

*Luis Alberto Hernández Lua*

**Director de Tesis. Arnulfo Germán Romero Uscanga**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## C O N T E N I D O

### CAPITULO I.

Introducción	2
Bibliografía	9

### CAPITULO II.

Generalidades	
2.1 Antecedentes Históricos	11
2.2 Abundancia	12
2.3 Demanda	16
2.4 Propiedades	20
2.5 Usos y Aplicaciones	20
2.6 Producción Mundial	23
Literatura Citada	28

### CAPITULO III.

Métodos a Escala Piloto e Industriales para Separar y Recuperar Cobalto.	29
3.1.1 Proceso de Flotación	31
- Katanga	31
- Chibuluma	32
- Idaho	33
3.1.2 Procesos Pirometalúrgicos, Hidrometalúrgicos y Electrometalúrgicos	35
- Proceso Katanga	37
- Proceso Corporación Rhokana, Ltd.	41
- Proceso Hoboken	43
- Proceso Compañía Deloro, Ltd.	47
- Proceso Minas Sherrit Gordon, Ltd.	50
- Proceso Compañía Minera de Calera	60
- Proceso Sill	61
- Proceso Compañía Internacional del Niquel de Canadá, Ltd.	62
- Proceso Falconbridge, Ltd.	64
- Proceso Compañía Piritas, Inc.	69
- Proceso Disburgo Kupferhütte	72
3.2.1 Sistemas con Acido Sulfúrico	76
- Proceso Eldorado	77
- Proceso Compañía Internacional de Niquel INCO	91
- Proceso Tratamiento de Desechos	94
- Proceso J. E. Magner de la Compañía Dow Chemical	96

3.2.2.	Sistemas con Cloruros	96
	-Proceso P.T. Brooks y G.M. Potter de la Oficina de Minas de Estados Unidos	98
	-Proceso para la Separación y Recuperación de Hierro, Cobalto y Níquel de Aleaciones	104
	-Proceso Baggott-Fletcher-Kirkwood	107
	-Proceso para la Recuperación de Níquel y Cobalto de Desperdicios Metalúrgicos. Proceso SLN.	110
	-Proceso Deepsea Ventures	113
3.2.3	Sistemas Alcalinos de Sulfato o Carbonato de Amonio.	115
	-Proceso Ritcey	119
	-Proceso Ritcey-Ashbrook	121
3.3	Publicaciones Recientes (Patentes, Procesos y Reportes de Investigaciones)	122
	-Extracción por Solventes de Cobalto de Licores Amoniacales Provenientes de la Lixiviación de Laterita	125
	-Proceso para Extraer Cobre, Cobalto y Níquel de una Solución Acuosa conteniendo Iones, Amonio.	148
	-Proceso de Extracción de Cobre, Níquel y Cobalto de Módulos Marinos.	158
	-Proceso Kennecott.	174
	-Proceso para Extraer Cobalto y Níquel mediante un Solvente que contiene un Mercapturo Alcalino.	182
	-Procedimiento para efectuar la Separación Completa de Cobre y Cobalto mediante Extracción por Solventes con Triisocetilamina (TIAO).	193
	-Proceso para Extraer Cobalto de las Escorias de un Convertidor de Cobre.	205
	Literatura Citada	217

#### CAPITULO IV.

	Métodos para Separar Cobalto a Nivel Laboratorio.	
	-Separación de Cobalto y Zinc mediante Extracción Líquido-Líquido.	277
	-Método para Separar Microgramos de Cobalto de Metal de Níquel por Tributillfosfato (TBP)	232
	-Método para Extraer Iones Metálicos Selectos con Aminas de Alto Peso Molecular.	234
	-Proceso B. G. Nyman-L. Hummelstedt.	237
	-Proceso Brooks-Potter-Martin	238
	-Tratamiento de un Oxido Mineral de Cobre-Cobalto .	243
	-Literatura Citada	251

CAPITULO V.

Conclusiones

253

## PREFACIO

Nuestro país posee una enorme riqueza minera, no obstante aún no posee la tecnología apropiada para la debida explotación de éstos -- recursos naturales, de los cuales se pueden extraer elementos de gran valor comercial.

El cobalto es uno de estos elementos que se encuentra asociado en pequeñas cantidades a minerales que contienen cobre o níquel, pero para este tipo de minerales en México se carece de la metodología necesaria para separarlo y recuperarlo.

Debido a lo anterior, en este trabajo de tesis se pretende dar a conocer de forma somera los diferentes métodos y procesos industriales desarrollados a nivel mundial que actualmente existen para la separación y recuperación de cobalto de diferentes fuentes.

El trabajo se divide en cinco capítulos. El primero trata de justificar el tema que se quiere desarrollar en base a las reservas con que México cuenta de cobalto y a las necesidades que tiene del mismo, a las consideraciones hechas hacia este elemento por los países desarrollados y a estadísticas que nos orientan principalmente hacia la demanda y precio del cobalto hasta la fecha.

En el segundo capítulo se presentan los antecedentes históricos del cobalto, su abundancia, su demanda, sus propiedades, sus usos, sus aplicaciones y su producción, los seis últimos puntos se refuerzan por tablas. En el caso de la demanda se hace una extrapolación estadística para Estados Unidos y el resto del mundo hasta el año 2000. El capítulo se concluye con unas -- tablas que mencionan el nombre comercial para las aleaciones de cobalto, sus formas comerciales y su composición en las mismas y un listado de los principales productores y refinadores de cobalto en el mundo.

En el capítulo tres se presenta una recopilación de los procesos experimentales a escala piloto y otros que se encuentran en operación a nivel industrial, tales procesos se describen y clasifican en base a:

I.- Tratamientos pirometalúrgicos y/o hidrometalúrgicos, con o sin electrodeposición.

II.- Procesos desarrollados hasta 1979, en base al medio acuoso del --  
cual se extrae el cobalto.

III.- Presentación Cronológica de publicaciones recientes.

En el capítulo cuatro se presentan una serie de métodos desarrollados a nivel laboratorio en forma cronológica para la separación de cobalto, para - que posteriormente los procesos que actualmente se operan puedan mejorarse.

En el capítulo final se presentan las conclusiones, en éstas se selec-- cionan cuatro métodos como fundamentales en la elaboración de este trabajo y se sugiere un estudio a fondo de cada uno de estos cuatro procesos para ele- gir el mejor de éstos.

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCION

Después del petróleo, el potencial minero constituye el rubro más importante por concepto de exportación en México. La Dra. Laura Palomares Esquivel, Coordinadora del Area de Minería del proyecto Lázaro Cárdenas, de la Facultad de Ciencias Políticas y Sociales de la UNAM, indicó que las cifras preliminares de 1978, muestran que el valor de la producción minera fue de 24,700 millones de pesos, de los cuales un 93% correspondió sólo a ocho productos. Al mismo tiempo reveló que el Departamento de Estudios Económicos de Banamex dio a conocer que en ese mismo año la producción minera sólo representó el 2.5% de la producción industrial, a pesar de lo cual contribuyó a compensar el déficit de la Balanza Comercial del país (1,2).

Debido a la actual situación por la que atraviesan los países en vías de desarrollo, es imprescindible dar importancia al valor real que poseen estos recursos naturales que en México existen, ya que constituyen un aspecto relevante de carácter económico.

Nuestro país se encuentra indirectamente involucrado en la industria bélica internacional mediante la exportación de sus recursos minerales; éstos, además de contribuir al incremento de la reserva bélica mundial, son utilizados por los países desarrollados en la fabricación de armamento, razón por la cual la explotación de minerales es actualmente un fenómeno de

primordial importancia en cuanto a la utilización que se hace de estos recursos no renovables, cuya extracción e industrialización se ha orientado más a la producción de armamento, que a contribuir al desarrollo económico y social de la humanidad (3).

Actualmente México ocupa, a nivel mundial, el primer lugar en la producción de plata, fluorita y arsénico; el segundo en celestita y sulfato de sodio; el tercero en bismuto y antimonio; el cuarto en mercurio, grafito y diatomita; y el quinto en plomo, zinc, feldespato y azufre. No basta saber que el país es rico en minerales, es necesario resaltar la importancia que tienen estos recursos dentro del marco histórico actual, ya que se trata de un asunto que comprende aspectos tan importantes como el desarrollo industrial, la geopolítica y la transnacionalización.

Entre 1977 y 1982 se invirtieron alrededor de 86,000 millones de pesos en la minería nacional para la ampliación e incremento de la explotación de yacimientos. Las obras realizadas durante este periodo comprenden, fundamentalmente, la construcción de nuevas plantas de zinc, concentradoras de minerales de hierro, la expansión de minas y plantas de azufre y metales no ferrosos, y la ampliación de refinерías de cobre. No obstante, México carece de una infraestructura tecnológica suficiente para optimizar el proceso de separación de minerales de acuerdo a las necesidades e intereses nacionales. El cobalto es un ejemplo de la serie de limitaciones que se presentan en beneficio de los minerales del país.

Según fuentes europeas (2), el cobre extraído de los yacimientos de La Caridad, en el estado de Sonora, se exporta a Alemania para su refinación. En este sentido, existen diversos minerales que contienen sustancias asociadas con el molibdeno o, en nuestro caso, con el cobalto, que una vez exportados se utilizan para producir aceros con propiedades especiales, para la fabricación de armamento, submarinos, carros blindados, satélites y una extensa gama de productos.

En el presente trabajo, se analizan los diferentes métodos de extracción y separación de cobalto, los cuales son principalmente:

- Flotación.
- Métodos Pirometalúrgicos, Hidrometalúrgicos y de Electrodeposición.
- Extracción Líquido-Líquido.

Los métodos que aquí se presentan tienden a lograr separaciones de los elementos a nivel industrial, esto quiere decir que los métodos de intercambio iónico, que también se utilizan para este propósito, no serán discutidos ya que su uso en la industria es mínimo. En cada uno de los métodos se señalan las condiciones óptimas de la extracción, el extractante utilizado y el solvente empleado en la remoción del ion de la fase orgánica (en caso de que la separación se realice por extracción Líquido-Líquido), ventajas y desventajas, porcentajes de extracción y diagrama de flujo del proceso.

Los diferentes métodos de separación de cobalto que aquí se presentan, son los más recientes con los que hasta ahora se puede contar. Sin embargo, se trató el mayor número de ellos, considerando los más representativos y tratando de no caer en el análisis de publicaciones similares. En algunos casos, el estudio de diversos artículos se hace únicamente en base a sus resúmenes, debido a la dificultad para obtener las fuentes originales, lo cual trae consigo el problema de una revisión demasiado superflua del escrito que se trata de revisar. Por otra parte, se recapitularon artículos y patentes provenientes de Bélgica, Canadá, Estados Unidos, Holanda, Inglaterra, Polonia y Zambia, además de los disponibles en México (los cuales nos dan una vaga información de lo que actualmente se realiza en el país dentro de esta área de investigación y que, a su vez, es escasa).

De lo anterior podemos constatar que el problema básico de México, referente al cobalto, es su excesiva dependencia de fuentes extranjeras de abastecimiento, debido a la falta de tecnología adecuada para su recuperación. De esta manera el país tiene que importar cobalto refinado, sus sales, óxidos e hidróxidos.

La tabla 1.1 muestra las importaciones realizadas por México en relación al cobalto metálico.

La tabla 1.2 muestra la importación de cobalto radiactivo.

La tabla 1.3 muestra la importación de sulfato de cobalto.

Estas tablas comprenden el periodo de enero de 1982 a septiembre de 1983 (1,4).

Por lo que respecta a hidróxidos y óxidos, en 1976 se importaron 126 toneladas con un costo promedio de 126 pesos/Kg (5).

Como se observa en la tabla 1.4, datos recientes del precio del cobal-

to, muestran una ruta ascendente (6). Por lo que respecta a México, el 28 de febrero de 1984 tenía un precio de 7 dólares por libra, mientras que para marzo del mismo año era de 12.50 dólares por libra (7). El consumo aparente en toneladas de contenido metálico y los precios de cobalto en dólares hasta septiembre de 1984 en Estados Unidos, se muestran en la tabla 1.5 (8).

La cantidad de cobalto disponible depende de un número de factores claves, uno de los cuales es la obtención de este elemento como subproducto de la extracción de níquel y cobre; sin embargo, con el desarrollo potencial de nuevas zonas mineras, tales como nódulos de manganeso, conteniendo cobalto en el fondo de la Bahía de Banderas, localizada en el Océano Pacífico entre los estados de Jalisco y Nayarit (9), y algunos depósitos de cobre y níquel, los cuales también contienen cobalto (10), la independencia puede ser substancialmente incrementada en un futuro cercano.

TABLA 1.1 COBALTO METALICO

PAIS	VOLUMEN (Kg)		PRECIO (Dólares)	
	1982	1983	1982	1983
Alemania Federal	182	-	9420	-
Bélgica	23867	14550	706582	209077
Canadá	4612	1997	107897	26677
España	13	-	602	-
Estados Unidos	40805	36077	1136568	573966
Francia	216	-	12796	-
Holanda	2500	-	62821	-
Italia	260	143	13768	7772
Reino Unido	227	-	6352	-
Suecia	1492	-	69328	-
TOTAL	74174	52767	2126114	817492

TABLA 1.2 COBALTO RADIATIVO

PAIS	VOLUMEN (Kg)		PRECIO (Dólares)	
	1982	1983	1982	1983
Alemania Federal	435	-	2552	-
Estados Unidos	8313	-	40694	-
Francia	-	1907	-	11191
TOTAL	8648	1907	43246	11191

TABLA 1.3 SULFATO DE COBALTO

PAIS	VOLUMEN (Kg)		PRECIO (Dólares)	
	1982	1983	1982	1983
Luxemburgo (Bélgica)	4504	-	31433	-
Estados Unidos	3241	5	31221	251
TOTAL	7745	5	62654	251

TABLA 1.4

PRECIO PROMEDIO ANUAL POR UNIDAD DE PRODUCCION

AÑO	PRECIO ACTUAL <sup>1</sup> (Dols./Lb)	PRECIO EN DOLARES (1981) (Dols./Lb)
1960	1.54	4.34
1961	1.50	4.18
1962	1.50	4.12
1963	1.50	4.06
1964	1.50	3.99
1965	1.62	4.22
1966	1.65	4.16
1967	1.85	4.53
1968	1.85	4.34
1969	1.89	4.22
1970	2.20	4.66
1971	2.20	4.44
1972	2.45	4.75
1973	3.00	5.50
1974	3.46	5.83
1975	3.98	6.14
1976	4.44	6.51
1977	5.58	7.73
1978	11.53	14.89
1979	24.58	29.25
1980	25.00	27.31
1981	19.73	19.73
1982	12.89	12.17

1.- Los precios están promediados por año.

TABLA 1.5

MES-AÑO	CONSUMO APARENTE	CONSUMO REPORTADO	PRODUCCION PRIMARIA	PRODUCCION DE DESECHOS	IMPORTACION	EXPORTACION	PRECIO Dols/Lb.
1983							
Febrero	596	404	0	38	563	38	12.00
Marzo	965	450	0	30	966	19	12.00
Abril	780	402	0	35	1043	72	12.00
Mayo	1020	430	0	34	910	21	12.00
Junio	984	527	0	18	1011	27	12.00
Julio	596	415	0	21	485	32	12.00
Agosto	944	456	0	23	881	37	12.00
Septiembre	272	392	0	24	399	29	12.00
Octubre	585	468	0	37	502	44	12.00
Noviembre	831	464	0	20	677	12	12.00
Diciembre	256	422	0	50	302	24	12.00
1984							
Enero	939	534	0	38	756	12	12.50
Febrero	887	578	0	22	946	27	12.50
Marzo	451	658	0	37	558	23	12.50
Abril	793	579	0	36	943	56	12.50
Mayo	525	518	0	31	515	38	12.50
Junio	1943	495	0	47	1544	49	12.50
Julio	322	451	0	41	9	28	12.50
Agosto	728	300	0	30	800	40	12.50
Septiembre	790	500	0	30	800	40	12.50

LITERATURA CITADA

- (1) Vázquez, Lara Juana y., y Porfirio A. Herrera Alvarez, "Estudio de Sistemas de Extracción de Cobalto II", -- Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, 1984, pp 39-43.
- (2) Palomares, Laura, "La Riqueza Minera de México es Saqueada por el Capital Extranjero", Gaceta UNAM, febrero, 1983, Vol. 11, No. 16, pp 1-4.
- (3) Palomares, Laura, "La Minería en México: Fuga de una Riqueza", Gaceta UNAM, agosto, 1984, Vol. 11, No. 61, pp 1, 10-11.
- (4) Instituto Mexicano de Comercio Exterior, Importaciones Comparativas por Producto-País, México, 1983.
- (5) Giral, B. J., S. Gonzalez, y E. Montaña, "La Industria Química en México", Editorial Redacta, México, 1978.
- (6) Kirk, W. S., U.S. Bureau of Mines, Cobalt, 1983.
- (7) Información Personal, Harshaw Juárez de México, S.A.
- (8) U.S. Bureau of Mines, Minerals and Materials (a bimonthly survey), Aug/Sep, 1984.
- (9) Research and Development CONACYT, México, noviembre, 1980, pp 28-29.
- (10) Instituto de Geología UNAM: Cartas Metalogenéticas de la Republica Mexicana, Cobalto, Bismuto y Vanadio, M-1 Esc. 1:2000000, 1968.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES

GENERALIDADES

1.- ANTECEDENTES HISTORICOS.

El nombre de cobalto proviene de la palabra alemana "kobold" que significa "Espiritu del Mal".

El conocimiento del cobalto data de aproximadamente 2500 años a. E. cuando se utilizó en Persia para colorear vidrios; los egipcios también lo emplearon en el siglo XV a. C. y la historia desde entonces ha sido aproximadamente el año 300 o 400 d. C. no es clara, perdiéndose aparentemente, el conocimiento de la existencia de este elemento durante ciertos periodos. Los colores del cobalto pueden verse en objetos de esta antigüedad del Egipto Oriental y el azul del cobalto puede reconocerse en trabajos de arte bizantino y Renacentista.

En 1742 el científico sueco George Brandt descubrió el cobalto como metal y, en 1780, Bergman lo catalogó como elemento. El uso del cobalto en los metales empezó por 1900, cuando Elwood Haynes, además de desarrollar el electro depósito, registró una patente sobre una serie de aleaciones con cobalto, que él llamó "Stellites". Estas aleaciones de las superaleaciones en nuestros días, tuvieron un gran uso en municiones de alta temperatura durante la Primera Guerra Mundial, y por lo tanto, el consumo de cobalto aumentó en

la Segunda Guerra Mundial. Al cabo de algunos años se incrementó su cantidad en aleaciones, en cerámica y tintes. Desde 1920, más del 75% del cobalto consumido en Estados Unidos ha sido usado en la manufactura de aleaciones de cobalto.

En Japón, Honda, K. y S. Saito, publicaron los primeros reportes en -- 1920 sobre las propiedades magnéticas de herramientas con gran contenido de cobalto. En 1930, Mishima descubrió que ciertas aleaciones de hierro, aluminio y níquel, se habfan distinguido con propiedades magnéticas permanentes. Sin embargo, la adición posterior de cobalto realzó estas propiedades.

El uso de cobalto ha estado en función de la necesidad de materiales de alta temperatura, incrementándose en tiempos de guerra y nivelándose en pe-- ríodos de paz, pero no obstante, manteniendo una ruta ascendente.

El descubrimiento y producción de cobalto empezó en Nueva Caledonia con la extracción de níquel en 1869; en Canadá con la extracción de cobre en -- 1914, y en Rhodesia del Norte con scuterudita (arseniuro de cobalto-níquel) - en 1933. La primera producción significativa de cobalto en Estados Unidos - fue a partir de pirita en 1940 (1,2).

## 2.- ABUNDANCIA.

La mayoría de las reservas identificadas en el mundo son:

- 1) Cobre conteniendo cobalto.
- 2) Lateritas.
- 3) Sulfuros magnéticos.
- 4) Yacimientos geotérmicos.

La mayor parte de la producción de cobalto proviene de los depósitos de cobre que lo contienen. El mayor depósito de este tipo contiene de 1 a 2% de cobalto y se encuentra localizado en Zaire - Zambia.

Los depósitos lateríticos están formados por rocas ígneas en climas -- tropicales. El contenido de cobalto es generalmente de 0.1%. Estos depósitos se encuentran en Australia, Cuba, Nueva Caledonia, Indonesia, Filipinas y - Estados Unidos.

Los depósitos de sulfuros magnéticos se forman por la cristalización de magmas básicos y ultrabásicos conteniendo azufre. La concentración de cobalto es de 0.01 a 0.2%. Estos depósitos se localizan principalmente en Canadá, Rusia, Australia, Sudáfrica, Estados Unidos y Alaska.

Los depósitos geotérmicos se forman por la acción de soluciones acuosas a altas temperaturas; éstos contienen una extensa gama de minerales de cobalto, por ejemplo, el depósito de arseniuro de plata en Canadá y el depósito de plomo-zinc en Estados Unidos y Marruecos.

Otra fuente potencial de cobalto se encuentra en los nódulos marinos. El área más promisoría de este tipo hasta ahora conocida, se localiza en el Pacífico Ecuatorial, estimándose con un contenido de cobalto de 8,000 millones de libras (3).

En la tabla 2.1 se muestran las reservas mundiales de cobalto (3) y en la tabla 2.2 se indican las reservas identificadas de cobalto en el mundo (1,2).

TABLA 2.1

RESERVAS Y RESERVAS BASE MUNDIALES DE COBALTO  
(MILLONES DE LIBRAS)

	RESERVAS	RESERVAS BASE
Norteamérica y el Caribe:		
Estados Unidos	0	1900
Canadá	100	570
Cuba	400	2000
TOTAL	500	4470
Sudamérica:		
Brasil	0	60
Guatemala	0	100
Perú	0	200
TOTAL	0	360
Europa:		
Finlandia	50	75
Grecia	30	275
URSS	300	500
Yugoslavia	20	100
TOTAL	400	950
Africa:		
Bostwana	20	60
Marruecos	0	10
Rep. Sudáfrica	40	150
Uganda	0	40
Zaire	3000	4600
Zambia	800	1200
Zimbabwe	5	10
TOTAL	3865	5970
Asia:		
India	40	90
Indonesia	400	1200
Filipinas	300	880
TOTAL	740	2170
Oceanía:		
Australia	50	200
Nueva Caledonia	500	1900
TOTAL	550	2100

TABLA 2.2

RESERVAS IDENTIFICADAS DE COBALTO EN EL MUNDO EN 1975  
(MILLONES DE LIBRAS)

	RESERVAS ESTIMADAS	OTROS	TOTAL
Norteamérica y el Caribe:			
Estados Unidos	0	1684	1684
Canadá	386	164	550
Cuba	784	1568	2312
TOTAL	1330	3416	4546
Africa:			
Congo	1500	-	1500
Marruecos	28	-	28
Zaire	1500	160	1660
Zambia	766	-	766
TOTAL	3794	160	3954
Oceanía:	1480	460	1940
Europa:			
URSS	450	-	450
Finlandia	50	-	50
TOTAL	500	-	500
TOTAL MUNDIAL	7104	4636	9440

### 3.-DEMANDA.

La demanda mundial de cobalto se pronostica entre 46,000 y 68,000 millones de libras para el año 2000. Esta predicción se fundamenta por la acelerada expansión de la industria japonesa con alta tecnología, por el creciente uso de superaleaciones, por el desarrollo de industrias eléctricas y por la expansión de la aeronáutica europea.

En la tabla 2.3 se señala la demanda de cobalto pronosticada para Estados Unidos y el resto del mundo desde 1973 hasta el año 2000, en millones de libras (2,3). En la tabla 2.4 se muestran datos referentes a la producción y demanda de cobalto desde 1970 hasta el año 2000 para Estados Unidos, en millones de libra (3). En la tabla 2.5 se publica la demanda de cobalto en sus aplicaciones finales pronosticada para el año 2000 en Estados Unidos (3).

TABLA 2.3

DEMANDA PRONOSTICADA DE COBALTO EN ESTADOS UNIDOS Y EN EL RESTO DEL MUNDO.

	1973	1981	INTERVALO PRONOSTICADO		PROBABLE	
			2000		1990	2000
			BAJO	ALTO		
Estados Unidos:						
Primaria	21772	11560	19000	33500	21600	26500
Secundaria	454	972	3000	8000	2100	5000
TOTAL	22176	12532	22000	41500	23700	31500
Resto del Mundo:						
Primaria	37309	23500	46000	68000	46000	59000
Secundaria	2600	1500	4000	7000	4000	6000
TOTAL	39909	25000	50000	75000	50000	65000

TABLA 2.4

PRODUCCION Y DEMANDA EN ESTADOS UNIDOS  
DESDE 1970 a 1981, 1990 y 2000

AÑO	DEMANDA PRIMARIA	PRODUCCION PRIMARIA
1960	8930	2062
1961	10462	1121
1962	13622	721
1963	12002	1075
1964	13831	1174
1965	14297	1184
1966	17900	1214
1967	15220	1168
1968	14441	1184
1969	19184	516
1970	16193	274
1971	13418	356
1972	19268	-
1973	21759	-
1974	23427	-
1975	13714	-
1976	19509	-
1977	17803	-
1978	19328	-
1979	17635	-
1980	15870	-
1981	11560	-
1990	21600	6000
2000	26500	10000

TABLA 2.5

PROYECCION Y PRONOSTICO DE LA DEMANDA DE COBALTO EN ESTADOS UNIDOS EN SU APLICACION FINAL  
(MILES DE LIBRAS)

	1981	PROYECCION ESTADISTICA	PRONOSTICO EVENTUAL PARA ESTADOS UNIDOS		
			INTERVALO DE PRONOSTICO PARA EL AÑO 2000		
			BAJO	ALTO	PROBABLE
<b>METALICO:</b>					
Transporte aéreo	4501	9200	9000	12000	10000
Electrónico	1810	1400	2000	6000	4000
<b>MAQUINARIA</b>					
Instrumentos mecánicos	1337	2500	2000	4000	3000
Maquinaria P/construccion	947	2300	1500	3500	2500
Otros	222	830	500	2000	1000
<b>Total</b>	<b>8817</b>	—	<b>15000</b>	<b>27500</b>	<b>20500</b>
<b>NO METALICO:</b>					
Pintura	2305	6200	3000	6000	5000
Químicos	1410	4100	4000	8000	6000
<b>Total</b>	<b>3715</b>	—	<b>7000</b>	<b>14000</b>	<b>11000</b>
<b>Gran total</b>	<b>12532</b>	—	<b>22000</b>	<b>41500</b>	<b>31500</b>

#### 4.- PROPIEDADES.

El cobalto es un metal plateado, de peso atómico 58.9, número atómico 27, densidad 8.9 g/ml, y un punto de fusión de 1495°C. Imparte dureza y resistencia al calor y a la corrosión en aleaciones. Es uno de los elementos magnéticos más fuertes y tiene el más alto punto de Curie (temperatura a la cual pierde sus propiedades ferromagnéticas), además de ser el mejor compuesto conocido para formar carburos metálicos (3).

#### 5.- USOS Y APLICACIONES.

El cobalto se utiliza principalmente en materiales resistentes al calor y a la corrosión, en materiales de alta dureza y en magnetos permanentes. Algunas herramientas tales como: máquinas de corte, troqueles y aceros de alta velocidad, son revestidos con este material para resistir a la abrasión y al desgaste. Sus sales y óxidos se emplean en pinturas, decolorantes pigmentos, tintes y secadores. Gran parte del cobalto se usa en motores para Jet debido a su alta resistencia a la temperatura. Las aleaciones y las formas comerciales del cobalto se presentan en las tablas 2.6 y 2.7 respectivamente (3).

Su uso químico principal es como catalizador en hidrogenación; también se utiliza en la hidratación-desulfuración. Este compuesto se adiciona a los suelos como fertilizante.

El isótopo de cobalto 60 provee una fuente barata en radiaciones gamma y se emplea en física, química, radiografía industrial y como esterilizador de productos farmacéuticos. El cobalto también tiene la capacidad de retener neutrones para formar isótopos radiactivos utilizados en tecnología nuclear, y en la medicina para irradiar tejidos enfermos.

TABLA 2.6

SUPERALEACIONES CONTENIENDO COBALTO

DESIGNACION	CONTENIDO DE COBALTO (%)
Cobalto Base:	
Labrado:	
Haynes 26 (L605)	53.4
Haynes 188	41.3
MP 35N	35.3
Fundido:	
Stellite 21	64.5
Stellite 31	56.0
WI-52	63.8
MAR-M 302	57.4
MAR-M 509	54.8
X-40	54.0
FSX-414	52.0
Haynes Alloy 1002	47.0
Níquel Base:	
Labrado no maleable:	
Hastelloy X	1.5
Labrado maleable:	
Waspalloy	13.5
Astroloy	17.0
Udiment 700	18.5
Inconel 100	15.0
MOD IN 100	18.5
Fundido:	
Hastelloy X	1.5
Waspalloy	13.5
Udiment 700	15.3
IN 100	15.0
MAR-M 200 2HF	10.0
B-1900	10.0
Inconel 738	8.5
Inconel 792	9.0
FA 375	10.0
CH-71	7.5
Udiment 500	18.0

TABLA 2.7

FORMAS COMERCIALES DEL COBALTO

	COMPOSICION (%)				
	Cobalto	Níquel	Hierro	Manganeso	Cobre
<b>Cobalto puro no labrado:</b>					
Gránulos	99.50	0.15	0.14	0.013	0.015
Cátodos	99.90	0.040	0.004	0.0007	0.0015
Polvos Extrafinos	99.85	0.045	0.020	0.001	0.002
<b>Oxido de Cobalto (negro)<sup>1</sup></b>	73	0.1	0.08	0.02	0.003
<b>Carbonato de Cobalto</b>	45-47	0.12	0.02	0.01	0.001
<b>Sulfato de Cobalto</b>	21	0.05	0.001	0.002	0.001
<b>Nitrato de Cobalto</b>	20	0.03	0.001	0.001	0.001
<b>Acetato de Cobalto</b>	24	0.08	0.001	0.003	0.001
<b>Cloruro de Cobalto</b>	24-25	0.01	0.005	0.001	0.001
<b>Hidróxido de Cobalto</b>	61	0.2	0.01	0.02	0.001

1.- Aproximadamente.

## 6.- PRODUCCION MUNDIAL.

Los cinco productores principales de cobalto en términos de rendimiento (contenido del metal) en 1974 fueron: Zaire, Zambia, Canadá, Cuba y la URSS. Los mayores productores de cobalto metálico producido por refinación fueron: Zaire, Zambia, Noruega, Canadá y Finlandia.

En 1974 la producción mundial de cobalto fue de 67 millones de libras, de las cuales, 38.7 millones provenían de Zaire, 7 millones de Zambia, 4.2 millones de Canadá, 3.9 millones de Marruecos y 3.8 millones de la URSS.

Bélgica refina la mayor parte del cobalto exportado por Zaire, lo mismo sucede en Francia con el cobalto exportado de Marruecos.

En la tabla 2.8 se muestra la producción minera de cobalto en el mundo (2,3).

En la tabla 2.9 y en la figura 2.1 se presenta la producción mundial de cobalto metálico y de compuestos químicos (3).

En la tabla 2.10 están indicados los principales productores y refinadores mundiales de cobalto (3).

TABLA 2.8

PRODUCCION MINERA DE COBALTO EN EL MUNDO EN 1973, 1981 Y CAPACIDAD DE PRODUCCION EN 1973, 1974, 1980, 1981, 1982 y 1985 (MILLONES DE LIBRAS)

	PRODUCCION EN		CAPACIDAD EN					
	1973	1981	1973	1974	1980	1981	1982	1985
<b>América:</b>								
Canadá	3946	5000	3946	4300	4500	5500	5500	4000
Cuba	3600	3940	3600	4000	7200	4000	4000	4200
TOTAL	7546	8940	7546	8300	13700	9500	9500	8200
<b>Europa:</b>								
Finlandia	N/R	2280	N/R	N/R	N/R	3000	3000	3500
URSS	N/R	4960	N/R	N/R	N/R	5000	5000	5000
TOTAL	6500	7240	7700	8000	9500	8000	8000	8500
<b>África:</b>								
Botswana	N/R	550	N/R	N/R	N/R	600	700	1000
Marruecos	3134	1658	3134	4000	4000	2500	2500	2500
Rep. Sudafrica	N/R	475	N/R	N/R	N/R	500	500	500
Zaire	33250	3860	34000	39000	42000	35500	35000	40000
Zambia	4440	9920	7000	7500	9000	10000	10000	12000
Zimbabwe	N/R	180	N/R	N/R	N/R	100	200	200
TOTAL	40784	16643	44134	50500	55000	48800	48900	56200
<b>Oceania:</b>								
Australia	N/R	3520	N/R	N/R	N/R	3700	3700	4000
Nueva Caledonia	N/R	310	N/R	N/R	N/R	500	500	500
Filipinas	N/R	2400	N/R	N/R	N/R	2800	2800	3000
TOTAL	1680	6230	1700	5000	6700	7000	7000	7500
<b>TOTAL MUNDIAL</b>	<b>56510</b>	<b>39053</b>	<b>61080</b>	<b>71800</b>	<b>82900</b>	<b>73300</b>	<b>72400</b>	<b>80400</b>

TABLA 2.9

COBALTO: PRODUCCION DE COMPUESTOS QUIMICOS Y DEL METAL EN EL MUNDO POR PAISES. (MILLONES DE LIBRAS)

PAIS	1980	1981
Canadá	1036	1400
Finlandia	2538	2710
Francia	2278	2200
Alemania Federal	880	880
Japón	6320	5338
Noruega	2810	3184
Sudáfrica	170	200
URSS	8040	8260
Reino Unido	1600	1600
Estados Unidos	1000	894
Zaire	32400	28660
Zambia	7290	7280
Zimbabwe	254	150
TOTAL	66000	62800

FIGURA 2.1

DISTRIBUCION MUNDIAL ESTIMADA DE COBALTO METALICO REFINADO Y PRODUCCION DE COMPUESTOS QUIMICOS EN 1981

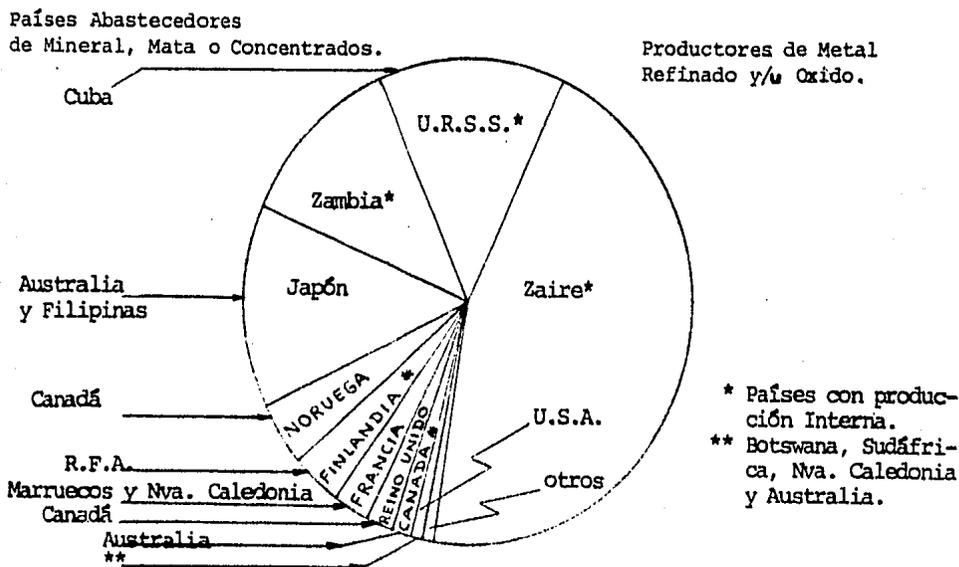


TABLA 2.10

PRINCIPALES PRODUCTORES Y REFINADORES DE COBALTO EN EL MUNDO

PAIS	COMPANIA
Norteamérica y el Caribe:	
Canadá	Minas Sherritt Gordon, Ltd. Inco, Ltd. Falconbridge, Ltd.
Cuba	Cubaniquel.
Estados Unidos	AMAX, Inc.
<u>Europa:</u>	
Bélgica	Métallurgie Hoboken-Overpelt, S.A.
Finlandia	Outokumpu Oy.
Francia	Sociedad de Níquel.
Alemania Federal	Disburgo Kupferhutte. Gesellschaft für Electrometallurgie. Herman C. Starck.
Noruega	Falconbridge Nikkelverk A/S.
URSS	Touva (Khozuaksy) Norilsk y Verkni-Oujalei
Reino Unido (Gales)	Níquel Internacional, Ltd.
<u>Africa:</u>	
Botswana	Botswana, RST, Ltd.
Marruecos	Compagnie of Tifnout Tiranimine.
Sudáfrica	Minas de Platino de Rustenberg, Ltd. Impala Platinum Holdings, Ltd.
Zaire	Generale des Carrières et des Mines.
Zambia	Minas de Cobre en Zambia, Ltd.
Zimbabwe	Corporación de Níquel de Bindura.

CONTINUA...

TABLA 2.10  
(CONTINUACION)

PAIS	COMPANIA
<u>Asia:</u> Japón	Compañía Minera de Japón. Compañía Minera Sumitomo, Ltd.
<u>Oceanía:</u> Australia	Queensland Nickel Pty, Ltd. Metals Exploration Queensland Pty. Corporación Minera del Oeste, Ltd. Greenvale Nickel Pty.
Nueva Caledonia	Sociedad de Níquel (SLN)
Filipinas	Corporación Industrial y Minera de Marinduque.

LITERATURA CITADA

- (1) Horace, T. Reno, U.S. Bureau of Mines, Cobalt, 1970.
- (2) Scott, F. Sibley, U.S. Bureau of Mines, Cobalt, 1975.
- (3) Kirk, W. S., Bureau of Mines, Cobalt, 1983.

## CAPITULO III

MÉTODOS A ESCALA PILOTO E INDUSTRIAL PARA SEPARAR Y RECUPERAR COBALTO

## INTRODUCCION

En este capítulo se presentan diferentes métodos empleados a nivel industrial o a escala piloto en la separación y recuperación de cobalto. Debido a la dificultad que se presenta al querer clasificarlos en base a una característica particular del proceso, el análisis que aquí se desarrolla se lleva a cabo en tres secciones.

En la primera parte, los métodos se mencionan y se clasifican en base a tratamientos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos y de electrodeposición. La clasificación que se da en esta sección inicial se basa principalmente en publicaciones efectuadas hasta 1960.

La segunda parte del capítulo muestra los procesos desarrollados hasta 1979; éstos se clasifican en base al medio del cual se extrae el cobalto.

Por último, se hace una presentación cronológica de las publicaciones recientes.

En esta primera parte se mencionan algunos métodos para obtener cobalto a partir de los concentrados, ya que sólo una parte de su producción proviene directamente de los minerales fundidos. La separación de cobalto de los minerales que lo contienen en la ganga se lleva a cabo principalmente por flotación<sup>1</sup>, concentración por gravedad y concentración magnética.

La concentración de cobalto por flotación se analiza únicamente para:

- I) La Union Minera de Haut-Katanga, por ser la más grande del mundo en producción de cobalto<sup>2</sup>.
- II) Para el Mineral de Chibuluma, mina situada al norte de Rhodesia.
- III) Para el Mineral de Idaho, Estados Unidos (1).

La información recopilada para estas tres regiones es difusa, razón por la cual se hace mención de una manera somera.

## I) PROCESO DE FLOTACION REALIZADO EN KATANGA.

En Katanga se tratan los tres siguientes tipos de minerales:

- 1) Oxidos Minerales de cobre con bajo contenido de cobalto. Este mineral contiene de 5 a 6% de cobre y de 0.2 a 0.3% de cobalto. Se flota con aceite de palma hidrolizado, agregando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sodio) y silicato de sodio como agentes acondicionadores. El concentrado llega a tener de 26 a 27% de cobre y 1% de cobalto.
- 2) Oxidos de Minerales conteniendo cantidades iguales, tanto de cobre como de cobalto. La composición del mineral es mayor de 1% de cobalto y menor de 3.5% de cobre. Esta alimentación se trata en el concentrador en forma de "lotes". Después de moler finamente la pulpa, se trata con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y silicato de sodio para dispersar la ganga. La flotación se lleva a cabo utilizando aceite de palma hidrolizado al 60% para formar la espuma recolectora. Una alimentación típica conteniendo 2.31% cobre y 2.06% de cobalto, da un concentrado con 10.4% de cobre y 7.9% de cobalto.

- 1.- En esta tesis se analiza este tipo de separación en un artículo posterior. El artículo se publicó en Bruselas, Bélgica, en noviembre de 1981, bajo el título de "Tratamiento de un Oxido Mineral Cobre-Cobalto".
- 2.- En base a reportes dados a conocer en 1960.

3) Mezcla de Minerales conteniendo tanto óxidos como sulfuros de cobre y cobalto. Estos minerales promedian de 4 a 5% de cobre y de 0.2 a 0.3% de cobalto, este último generalmente aparece en forma de óxidos. Para tratar esta mezcla de minerales se emplea el siguiente proceso:

a) Molienda del mineral.

b) Flotación de la chalcocita (sulfuros) (3) con xantatos<sup>3</sup> y agentes espumantes.

c) Flotación de la malaquita ( óxidos) (3) por sulfhidración superficial mediante un sulfhidrato alcalino y recolección con xantatos.

El tratamiento de la porción óxida del mineral seguido de la flotación con sulfuros es complicado, por lo que es necesario añadir el sulfhidrato alcalino a cada celda de flotación, así como xantatos de alto peso molecular (amilxantato). Para crear el espumante se debe añadir una emulsión compuesta por gasolinas y aceites de palma. El sulfuro concentrado (46% de cobre y de 0.4 a 2.5% de cobalto) se trata en un horno antes de ser lixiviado y el óxido concentrado (20% de cobre y 1.7% de cobalto) se trata mediante procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos.

## (I) PROCESO DE FLOTACION EMPLEADO EN CHIBULUMA.

El mineral de Chibuluma (no arsenical) contiene 4.7% de cobre y 0.38% de cobalto. El cobre aparece como chalcopirita (3) y el cobalto como linaeita (3) y pirita cobaltífera (3).

En el circuito de flotación de cobre los minerales de cobalto se precipitan con cal o cianuro de sodio, siendo subsecuentemente activados por  $\text{CuSO}_4$  (sulfato de cobre) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) y recuperados en una concentración de 3.5% de cobre y 3.7% de cobalto.

3.- Sales de ácidos xánticos, usualmente de sodio o potasio. Son sólidos amarillos con un olor picante y totalmente solubles en agua. En la industria minera se usan como agentes colectores en la flotación de minerales de sulfuro, elementos metálicos tales como cobre, plata y oro, y bastantes óxidos minerales de plomo y cobre (2).

### III) PROCESO DE FLOTACION DESARROLLADO EN IDAHO.

En el estado de Idaho, Estados Unidos, se encuentran minerales de cobalto en forma de cobaltita (3) y chalcopirita (3), con un contenido de este mineral de 0.5 a 0.8 % .

Se utiliza un proceso de flotación diferencial, pero la separación es complicada ya que bajo condiciones normales, la flotación de la cobaltita es casi la misma que la de los sulfuros de hierro no valiosos. Después de granular el mineral, la flotación de todos los minerales se lleva a cabo en forma de sulfuros. El concentrado se limpia y se condensa para ajustarse posteriormente a un tratamiento con pulpa de cal (pH=11) a 60°C por un tiempo de una hora y media. Este tratamiento abarca a la cobaltita en forma tal que la chalcopirita y posteriormente los sulfuros de hierro pueden flotarse por colectores normales, dejando al mineral de cobalto en las colas de la flotación diferencial, siendo éstas el concentrado de cobalto (conteniendo de 14 a 16% de este mineral). A pesar de este tratamiento especial de flotación, existe una pérdida considerable de cobalto en los concentrados de hierro y cobre.

A continuación se describen los procesos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y electrometalúrgicos; estos tres encuentran su aplicación en la extracción de cobalto de los concentrados, y, en algunas instancias, directamente del mineral.

Los procesos pirometalúrgicos se emplean con óxidos minerales y óxidos no minerales para reducirlos a metal o a aleaciones conteniendo cobalto; también se emplean para reducirlos a mata<sup>4</sup> o speiss. Después de que el cobalto se obtiene en forma de carbonato o hidróxido de alta pureza por métodos hidrometalúrgicos, los tratamientos pirometalúrgicos se utilizan para la obtención de óxidos de cobalto o para la reducción de cobalto a cobalto metálico. Los procesos pirometalúrgicos también se utilizan para refinar el cobalto metálico obtenido por los diferentes métodos.

Los procesos hidrometalúrgicos se aplican al mismo tipo de óxidos (minerales o no minerales) para lixiviarlos, precipitarlos y separarlos, y para reducirlos a metal. También se emplean en el tratamiento de mata y speiss, además de emplearse en la purificación de materiales antes de la electrólisis.

Los procesos electrometalúrgicos se utilizan en el electrodepósito de cobalto metálico y en el electrorefinado del metal producido por los procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos.

Los procesos empleados por los productores de cobalto hasta 1960 se resumen a continuación (4):

- 4.- Producto de los hornos, impuro y parcialmente metálico, que contiene sulfuros metálicos; se obtiene durante una de las operaciones de fundición de minerales de sulfuro, especialmente los de cobre y de níquel (3).

## PROCESOS PIROMETALURGICOS:

-Unión Minera de Haut-Katanga (Congo Belga). Fundición de concentrados de cobalto (de 7 a 8%) obtenido de los óxidos minerales. Refinado del cobalto obtenido electrolíticamente de concentrados de cobre.

-Corporación Rhokana, Ltd.<sup>5</sup> (Rhodesia del Norte). Tostado del sulfato anterior a los pasos hidrometalúrgicos y de electrodeposición. Antes de 1952 la producción entera se obtenía por la fundición de concentrados de cobalto en un horno de reverbero, la mata obtenida de cobre-cobalto se trataba en un convertidor para proporcionar cobre metálico y una escoria enriquecida con cobalto. Esta escoria se reducía, produciéndose una aleación blanca conteniendo 40% de cobalto.

-Minas de Chibuluma, Ltd. (Rhodesia del Norte). Tostado y fundido a mata.

-Compañía de Fundición y Refinado Deloro, Ltd. (Canadá). Producción de speiss y mata de minerales de cobalto arsenical y de minerales de plata-cobalto, provenientes del Distrito de Cobalto.

-Disburgo Kupferhütte (Alemania Federal). Tostado en medio de cloruros del residuo proveniente de la producción de ácido sulfúrico de pirita. Calcinado del lodo de cobalto-manganeso obtenido del proceso anterior por tratamientos hidrometalúrgicos y fundición del óxido de cobalto-manganeso para producir cobalto metálico y escorias de manganeso.

-Gebrüder Amberg Borchers A.G. (Alemania Federal). Fundición de speiss y desechos óxidos en un horno.

5.- La extracción de cobalto de las escorias del convertidor de cobre en Rhokana se analiza en un artículo posterior. Este artículo fue publicado en Bruselas, Bélgica, en noviembre de 1981, con el título de "Extracción de Cobalto de las Escorias del Convertidor de cobre".

## PROCESOS HIDROMETALURGICOS Y ELECTROMETALURGICOS.

- Unión Minera de Haut-Katanga. Recuperación de cobalto y cobre de concentrados conteniendo 1% de cobalto y 28% de cobre.
- Corporación Rhokana, Ltd. Obtención de cobalto de los concentrados de sulfato tostados obtenidos por flotación.
- Sociedad Electroquímica, Electrometalúrgica y Aceros de Ugine (Francia). Tratamiento de minerales de cobalto y concentrado producidos por Marruecos.

## PROCESOS HIDROMETALURGICOS.

- Sociedad Metalúrgica General de Hoboken (Olen, Bélgica), filial de la Unión Minera. Tratamiento de la "Aleación Blanca".
- Compañía Deloro de Fundición y Refinado, Ltd. (Canadá). Tratamiento de speiss y mata producidos en un alto horno.
- Minas Sherrit Gordon, Ltd. (Canadá). Lixiviación amoniacal a presión con hidrógeno de sulfuros concentrados y precipitación de cobalto.
- Compañía de Fundición y Refinado en San Luis, división de la Compañía Nacional de Plomo (Estados Unidos). Lixiviación ácida a presión de sulfuros minerales y reducción con hidrógeno (proceso Químico).
- Compañía Minera de Calera (Estados Unidos). El proceso Químico se aplica al concentrado arsenical. En enero de 1958, la reducción con hidrógeno fue parcialmente substituída por una operación electrolítica más convencional.
- Compañía de Níquel Freeport (Estados Unidos). Lixiviación a presión y reducción con hidrógeno aplicada a desperdicios y a sulfuros de níquel-cobalto.
- Recursos Metalúrgicos, Inc. (Estados Unidos). Lixiviación alcalina a presión (proceso Sill) aplicada a minerales arsenicales.
- Compañía Internacional de Níquel, Ltd. (Canadá). Separación hidrometalúrgica de cobalto del electrodepósito de níquel en el electrorefinado del mismo. Parte del óxido de cobalto obtenido se reduce a metal y se refina por electrólisis.
- Compañía de Níquel Mond, Ltd. (Gales, Inglaterra). Recuperación del óxido de cobalto de los residuos de las operaciones de níquel.
- Falconbridge Nikkelverk A.S. (Noruega), filial de Minas Falconbridge, Ltd. -

(Canadá). La precipitación de óxido cobáltico del electrolito en la electrólisis de ánodos impuros de níquel procesados de la mata níquel-cobre canadiense; el cobalto se recupera electrolíticamente.

-Compañía Piritas, Inc. (Estados Unidos). Recuperación de cobalto de residuos tostados de pirita después de la manufactura de ácido sulfúrico.

-Disburgo Kupferhütte (Alemania Federal). Separación de los lodos de cobalto-manganeso de la solución conteniendo cobre, después del tostado de los residuos de pirita en medio de cloruros.

-Gebrüder Amberg Borchers A.G. (Alemania Federal). Desde 1903 el cobalto se recupera de speiss y mata tostados, así como de desechos óxidos y metálicos. De acuerdo a su naturaleza, el material se concentra en un horno o en un convertidor y el arsénico se elimina por el tostado. El tratamiento se lleva a cabo por métodos hidrometalúrgicos y electrometalúrgicos.

En seguida se analizan algunos de los procesos mencionados en las clasificaciones anteriores siguiendo el mismo orden en que en ellas aparecen:

**-PROCESO KATANGA** (Oxidos Minerales de cobre-cobalto libres de arsénico)  
TRATAMIENTO PIROMETALURGICO (4):

Los concentrados de óxido de cobalto se funden en hornos eléctricos; -- posteriormente se añade cal y carbón. La carga se funde en una atmósfera reductora obteniéndose cobalto, cobre y hierro en estado metálico. Se producen dos aleaciones que contienen 93% del cobre y del cobalto de la carga, junto con parte del hierro y algo de silicón; éstas se depositan en recipientes donde se separan en dos capas por diferencia de densidad. La "aleación roja" (89% de cobre y 4.5% de cobalto) más pesada, se refina a cobre en un fundidor; la escoria obtenida conteniendo 15% de cobalto se regresa a los hornos eléctricos. La "aleación blanca" (42% de cobalto, 15% de cobre y 34% de hierro) se funde en lingotes y se envía a Bélgica para la recuperación de cobalto y cobre.

TRATAMIENTO HIDROMETALURGICO Y DE ELECTRODEPOSITO:

Los óxidos concentrados de hierro-cobre que forman la alimentación de la sección de lixiviación de cobre de las plantas hidrometalúrgicas en la Unión Minera, también contienen cobalto. Puesto que los óxidos minerales que contienen cobalto se minan únicamente en el Congo Belga, el proceso descrito a continuación es único para esta Unión Minera.

### Lixiviación, Decantación y Clarificación.

Para disolver el metal de los concentrados en una solución de ácido sulfúrico se requiere de la agitación. Al contrario de los óxidos de cobre, los óxidos de cobalto son ligeramente solubles en tales soluciones cuando no está presente un agente reductor. El sulfato ferroso contenido en las soluciones que regresan del circuito de electrolisis, provee el reductor necesario. Las condiciones para la electrolisis del cobre mantienen en esas soluciones un equilibrio ferroso-férrico que resulta en la casi completa disolución del cobalto. La naturaleza de los productos hace necesario sujetar la pulpa que proviene de la planta de lixiviación al tratamiento siguiente:

- 1.- Remoción de la arena
- 2.- Decantación y lavado a contracorriente.
- 3.- Clarificación demasiado cuidadosa para obtener una solución tan libre como sea posible de partículas en suspensión.

La condensación se mejora con el uso de reactivos orgánicos floculantes naturales o artificiales. La acción de los condensadores clarificantes debe completarse por el paso de la solución a través de camas de filtros formados por capas de grava. Este último procedimiento se adoptó finalmente después de pruebas infructuosas con otros métodos. Actualmente el contenido de sodio de la solución alimentada al tanque electrolítico es de 0.1 a 0.15 g/l. Dado que la eficiencia en el proceso de electrodeposición se redujo por la presencia del hierro en la solución, el contenido de sulfato ferroso se mantiene justamente al nivel requerido para la disolución de cobalto. La remoción del exceso de hierro se realiza fijando el pH de la solución entre 2 y 2.5 con la adición de hidratos de cobre, un producto disponible de la planta de cobalto.

El cobalto no se deposita con el cobre durante el proceso de electrodeposición de este último, puesto que las soluciones agotadas se regresan al circuito de lixiviación, así el electrolito llega gradualmente a enriquecerse en cobalto. Para recuperar este metal y mantener el equilibrio adecuado, se purgan del circuito de cobre volúmenes medidos de la solución. El balance volumétrico de este proceso se debe mantener y esta purga permite la introducción de mayores cantidades de agua de lavado, propiciando un lavado más efectivo de los residuos de la lixiviación.

### Purificación Química y Electrolítica:

La solución purgada a la salida de las celdas electrolíticas de cobre y de los condensadores, conteniendo de 20 a 25 g/l de cobre y de 15 a 25 g/l de cobalto, pasa a través de una primera etapa electrolítica para eliminarle el cobre, y se trata entonces en un circuito separado para lixiviar minerales de cobre-cobalto. La producción de cobalto por esta práctica se regula fácilmente. La disolución de cobalto contenida en estos minerales se mejora mediante la adición de algo de cobre pulverizado (obtenido por electrólisis) como agente reductor.

La solución pasa entonces a través de una segunda etapa electrolítica para eliminarle el cobre y se neutraliza subsecuentemente con cal precipitando hierro y aluminio. La solución clarificada resultante se somete nuevamente para eliminarle el cobre en una operación de dos etapas con cal. Los hidróxidos de cobre producidos en la primera etapa se usan para la purificación de hierro en el circuito principal de cobre. Después de la segunda etapa, la pulpa se condensa, el precipitado se regresa al circuito de neutralización de cobalto y a la sección de precipitación de hierro. La solución pasa posteriormente sobre camas de gránulos de cobalto metálico donde se remueven por sedimentación las últimas trazas de cobre.

En este punto, la solución contiene además de cobalto, algo de níquel, zinc, magnesio y manganeso. Un segundo tratamiento con agua de cal en recipientes agitados produce un precipitado que contiene cobalto, dejando a la magnesia en solución. El hidróxido de cobalto filtrado se redisuelve en una solución ácida, y la mezcla se alimenta a un tanque electrolítico.

### Electrodepósito:

El depósito electrolítico del metal es sólo posible en una solución neutra, esto se lleva a cabo electrolizando una pulpa que contiene un exceso de hidróxido de cobalto en suspensión (el contenido de sólidos de esta pulpa es de 70 g/l). El hidróxido de cobalto actúa como un agente que neutraliza el ácido generado en el ánodo. El efecto dañino de los sólidos en el electrolito se evita por medio de una intensa agitación proporcionada por corrientes de aire a través de los ánodos especialmente diseñados. El consumo de energía de la electrólisis es de 6.5 KWH/Kg de cobalto a una densidad de corriente de 500 Amp/m<sup>2</sup>. Antes de su recirculación, se trata parte del electrolito para eliminarle el níquel por el proceso De Merre, M., de sedimentación-sul-

hidratación, que se desarrolla en la planta de la Sociedad General Metalúrgica de Hoboken (SGM), en Bélgica (5,6).

La composición final de los cátodos de cobalto es:

Cobalto	92.00 - 94.00%
Níquel	0.25 - 0.30
Hierro	0.05 - 0.08
Cobre	0.01 - 0.03
Manganeso	0.01 - 0.03
Zinc	1.00 - 2.50
Azufre	0.10 - 0.30

Refinado:

Los cátodos de cobalto se refinan en un horno eléctrico eliminándose así el manganeso. La desulfuración se asegura por medio de una escoria reductora con alto contenido de cal. Una gran parte de zinc se volatiliza a los inicios de la operación. El cobalto fundido se granula entonces en agua y se pule para exportación. El procedimiento arriba descrito produce un cobalto metálico de alta pureza con un bajo contenido de azufre y carbón.

Por otro lado, los sulfuros concentrados de cobalto-cobre se tratan en un horno fluo-sólido (7,8,9), donde se transforman en sulfatos solubles; la temperatura es de 675°C y la mayor parte del hierro se deja como óxido insoluble. El sulfato calcinado se repulpa con una solución ácida y se lleva junto con los óxidos concentrados al proceso de lixiviación-electrólisis descrito anteriormente.

## **-PROCESO DESARROLLADO POR LA CORPORACION RHOKANA, LTD., EN RODESIA DEL NORTE.**

### **TRATAMIENTO PIROMETALURGICO:**

Antes de 1952 (4), toda la producción de cobalto en Rhokana involucró - la fundición. Esta operación se ha reemplazado por un tratamiento que comprende el tostado de sulfatos, el lixiviado y el electrodepósito. Las minas de Chibuluma, Ltd., funden sus concentrados de cobalto obtenidos por flotación después de un tostado preliminar. La mata cobaltífera obtenida se envía a Bélgica para la recuperación de cobalto.

### **TRATAMIENTO HIDROMETALURGICO Y DE ELECTRODEPOSITO:**

#### Tostado.

El concentrado de cobalto de Rhokana, conteniendo de 3 a 5% de este metal y un porcentaje variado pero mayor de cobre, se trata mecánicamente en un tren de tostadores de ocho chimeneas, con el objeto de convertir la máxima cantidad de cobalto a la forma soluble en agua al mismo tiempo de solubilizar un mínimo de hierro y cobre. La primera chimenea es esencialmente un - secador, y en la segunda se requieren condiciones especiales de atmósfera y temperatura del gas (éstas se mejoran controlando el flujo de gas y la admisión de aire frío). La temperatura del gas de las chimeneas 4 a 7 es aproximadamente de 600°C. La cantidad que se trata de concentrado es de 30 a 40 - Ton/día, y el tiempo de retención en los tostadores es de 13 hrs.

#### Lixiviación, Filtración y Purificación.

El concentrado tostado, junto con el polvo que se recupera de los gases agotados, se hace pulpa con agua y se agita a 80°C durante un tiempo suficiente para disolver las sales solubles. Mediante un control cuidadoso de las - condiciones de lixiviación en esta etapa, se precipita en forma de hidróxido la mayor parte del cobre soluble. La pulpa lixiviada se filtra, se repulpa - con agua y se refiltra. El precipitado final, con un alto contenido de cobre, pasa al fundidor para incorporarlo a la carga del horno de reverbero.

El filtrado primario contiene cerca de 10 g/l de cobalto, 8 g/l de cobre y 0.02 g/l de hierro. El cobre y el hierro se precipitan con agua de cal bajo condiciones de vigorosa agitación con aire. Al final de esta operación, el pH se establece automáticamente en 6.4. La separación del licor y del precipitado se efectúa por condensación. El precipitado se redissuelve en  $H_2SO_4$  a un pH de 2.5 y se reprecipita con agua de cal a un pH de 4.2. La pulpa se -

condensa, antes de filtrarse junto con la pulpa lixiviada del inicio.

El cobalto contenido en la solución purificada se precipita con agua de cal a un pH de 8.3, y la pulpa en forma de hidróxido se condensa para remover la mayor parte de la solución estéril. El subflujo del condensador se filtra y el precipitado se redissuelve en el electrolito agotado, al cual se añade  $H_2SO_4$  para dar un pH final de 5.9. La separación de la solución alimentada al circuito de electrólisis se realiza en dos etapas: condensación y filtrado del subflujo del condensador. El precipitado final de  $CaSO_4$  (sulfato de calcio) se repulpa con agua y la pulpa se añade al circuito de retratamiento de los precipitados de hierro y cobre. La solución final para electrólisis contiene de 20 a 30 g/l de cobalto.

#### Electrólisis.

La electrólisis se realiza a 60°C en celdas de plomo equipadas con ánodos de grafito y cátodos de acero templado pretratados con una solución para disminuir la adherencia del metal depositado. La densidad de corriente catódica es de 180 Amp/m<sup>2</sup> y en un ciclo catódico de 5 días se produce un depósito de 50 lb de cobalto metálico/cátodo.

La pureza del cobalto metálico electrolítico es de 99%.

#### Productos.

El cobalto metálico electrolítico puede comercializarse como cátodos de sacrificio o, si se requiere en una forma diferente, puede fundirse y granularse. La única diferencia significativa en composición en estas dos formas, es que en la segunda se volatiliza la mayor parte del zinc durante la refundición, así como la presencia de agentes oxidantes, tales como siliciuros de calcio y de aluminio, en los gránulos.

Cuando es necesario, parte de la solución de cobalto, de donde el cobre y el hierro se han removido, puede ser desviada para una preparación por lotes de carbonato de cobalto. La solución se calienta a ebullición y se añade una solución de  $Na_2CO_3$  diluida bajo condiciones muy controladas para asegurar un mínimo de coprecipitación de impurezas. Después de esto, de la pulpa se elimina el agua por ebullición y por filtrado a presión, siendo posteriormente secado con vapor.

### -PROCESO DESARROLLADO POR LA SOCIEDAD METALÚRGICA GENERAL DE HOBOKEN.

Una de las sociedades mineras más importantes hasta 1960 (4), es la sociedad metalúrgica de Hoboken (Olen, Bélgica); ésta desarrolla procesos hidrometalúrgicos sin electrodepósito, y se encarga de tratar la "aleación -- blanca" proveniente del Proceso Katanga.

#### Producción del Oxido.

El tratamiento de la "aleación blanca" se lleva a cabo en Hoboken y comprende los siguientes pasos:

- 1.- Disolución de la "aleación blanca" en  $H_2SO_4$ .
- 2.- Purificación de la solución.
- 3.- Precipitación de cobalto como carbonato de cobalto.
- 4.- Tostado de carbonato a óxido.
- 5.- Purificación del ácido.
- 6.- Reducción del óxido a metal.

Aunque es posible disolver los lingotes de la aleación blanca a temperatura ambiente, éstos son más quebradizos a elevadas temperaturas, y por lo tanto, se llevan al rojo vivo antes de ser pulverizados en un molino. El polvo se trata con  $H_2SO_4$  diluido, el cual disuelve al cobalto pero no al cobre. Sin embargo, algo del óxido de cobre presente en pequeñas cantidades en la aleación pasa a la solución y se sedimenta sobre el polvo metálico de la alimentación, con lo cual, evita que la operación se lleve a cabo completamente. La parte no disuelta de la alimentación, que es rica en cobalto, se muele y se disuelve en  $H_2SO_4$  diluido. La solución se neutraliza con  $CoCO_3$  (carbonato de cobalto) impuro que se recircula para disminuir la concentración de  $H_2SO_4$  hasta 5 g/l. La solución filtrada contiene 98% del cobalto presente en la aleación, además de 10 g/l y 3 g/l de hierro y cobre, respectivamente.

El hierro disuelto se oxida al estado férrico en torres donde la solución se pone en contacto con un flujo de aire y se precipita entonces como hidróxido férrico por adición de cal. La precipitación se lleva a cabo en dos etapas para prevenir una pérdida de cobalto. El precipitado que se obtiene en la primera etapa está libre de cobalto; y en la segunda, donde se lleva a cabo la remoción completa de hierro y cobre, contiene del 10 al 14%, y por lo tanto se recircula. La solución libre de hierro y cobre se trata entonces con hipoclorito de sodio para precipitar al manganeso como  $MnO_2$ .

Por adición de  $Na_2CO_3$  a la solución filtrada, el cobalto se precipita como  $CoCO_3$  en tanques provistos con agitadores mecánicos, obteniéndose así un

producto puro. Sin embargo, algo de cobalto que permanece en solución, se precipita en una segunda serie de tanques a un pH de 8.4, y el  $\text{CoCO}_3$  impuro resultante se recircula para neutralizar las soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

El  $\text{CoCO}_3$  puro resultante de la primera precipitación se tuesta en un horno rotatorio calentado con aceite. De acuerdo a la temperatura de salida, que puede ser de 780 o 650°C, se puede producir un óxido gris o negro, respectivamente. Después de un molido fino, cada óxido se purifica con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; las impurezas y las pequeñas cantidades de cobalto disueltas, se recirculan al circuito. El óxido gris puro contiene de 75 a 76% de cobalto, mientras que el óxido negro contiene de 72,5 a 73,5%.

#### Producción de "Rondelles".

Solamente el óxido gris se usa para la manufactura de cobalto metálico. El material purificado se amasa en caliente, se seca a 650°C y se comprime en pequeños cilindros; éstos se alimentan junto con carbón vegetal en un horno de reducción vertical (9). La carga se lleva a 1000°C por medio de calentadores localizados en chaquetas adyacentes. Los gases de los quemadores pasan a través de un pequeño generador de gas donde su oxígeno se remueve con carbón vegetal y se llevan entonces al horno, donde son puestos en contacto a contracorriente con la carga. Los cilindros de cobalto metálico reducidos ("Rondelles") se separan del carbón vegetal en exceso; la pureza del metal (obtenido por el proceso) excede el 99%. Se producen dos clases: una de grado estándar, con un contenido de carbón de 0.05%, y otra de grado descarbonizado, con un contenido máximo de carbón de 0.02%.

Fijando la temperatura en el horno a 925°C, los cilindros reducidos tienen un alto contenido de oxígeno, pero se pueden moler fácilmente, produciendo un polvo muy útil en la manufactura de compuestos químicos de cobalto.

El polvo de cobalto comercial se produce de la misma manera; pero, antes de molerse, se somete a una reducción adicional en un horno cuya atmósfera es de hidrógeno.

Empezando con una solución de cobalto purificada, la planta "Olen" produce varias sales de cobalto; éstas pueden estar en forma cristalina (sulfato, asetato, nitrato y cloruro), o en forma de polvo (sulfato, hidróxido y carbonato). Se produce un polvo extrafino de cobalto de alta pureza, mediante un tratamiento especial de oxalato de cobalto bajo una atmósfera de hidrógeno en un horno de reducción.

El proceso desarrollado por esta misma compañía hasta 1979 (10), se muestra a continuación.

Los trozos de las aleaciones níquel-cobalto se disuelven en una solución de cloruros (10,11) seguida de la oxidación y la adición de cal para precipitar hierro y cromo. El cobre se remueve por sedimentación sobre cobalto metálico y, posteriormente, se precipitan el plomo y el magnesio con ácido crómico y óxido de cobalto, respectivamente. Se emplean dos pasos sucesivos de extracción por solventes, utilizando una amina terciaria; en un paso se remueve el zinc a una concentración baja de cloruros (de 5 a 10 g/l de ácido clorhídrico); en el otro, se extrae el cobalto a una concentración alta de cloruros (110 g/l de ácido clorhídrico). El zinc se recupera del solvente como hidróxido de zinc por precipitación con NaOH (hidróxido de sodio), seguida por la filtración de la fase orgánica. Tanto los polvos de cobalto y níquel, como el óxido de cobalto, se producen por varias rutas de reducción.

El diagrama de flujo del proceso de recuperación de níquel-cobalto para La Sociedad Metalúrgica General, en Bélgica, se muestra en la figura 3-1.

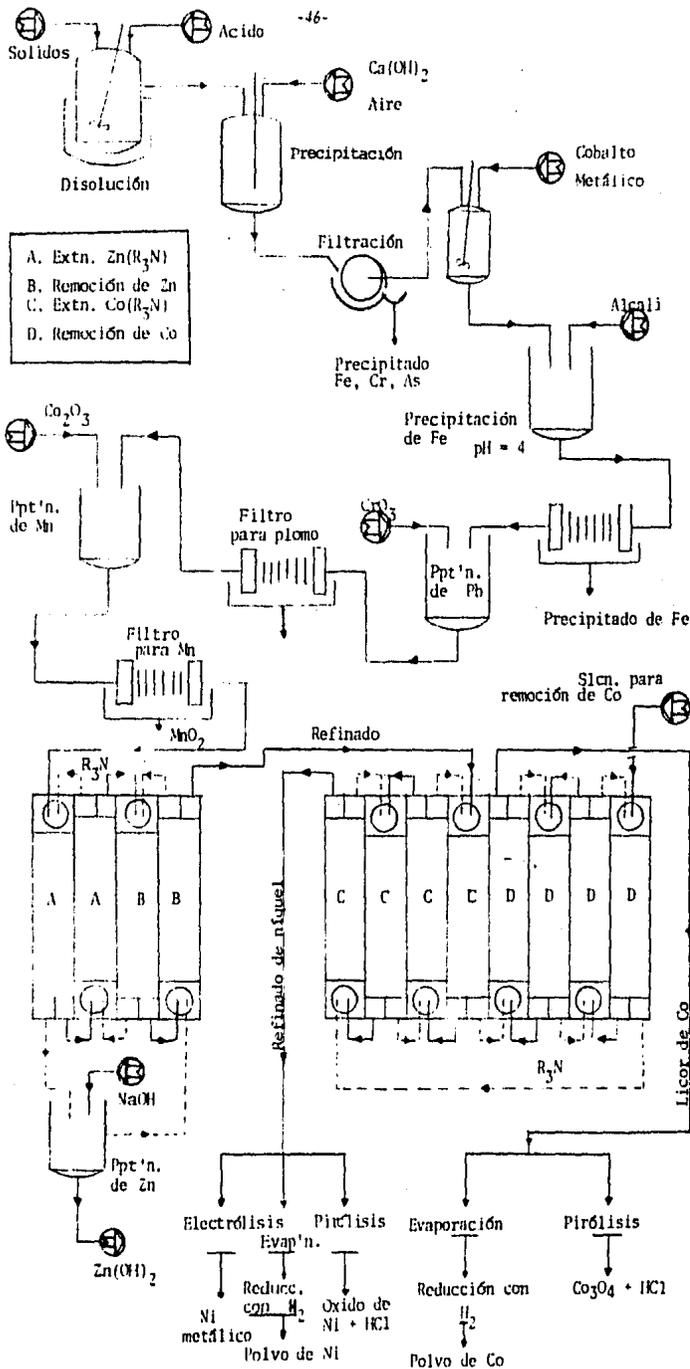


Fig 3-1 Proceso para recuperar Ni-Co en la Sociedad Metalúrgica General de Ioboken (Bélgica).

**-PROCESO DESARROLLADO POR LA COMPAÑÍA DELORO, LTD.**  
**TRATAMIENTO PIROMETALURGICO (4) :**

El fundidor de la Compañía Deloro, Ltd., trata minerales concentrados de cobalto y de plata-cobalto, así como metales de desecho y residuos. El análisis parcial de la materia prima de origen canadiense que contiene cobalto es:

	Concentrados de cobalto.	Minerales de plata.
Cobalto	11.3 %	5.6 %
Níquel	9.0	0.9
Cobre	0.9	0.13
Hierro	6.0	20.8
Arsénico	31.0	11.5
Azufre	10.0	3.0
Silica	10.7	19.4
Magnesio	2.6	2.25
Cal	3.5	9.3
Plata	100-900 onzas/Ton.	900-6000 onzas/Ton.

Los concentrados de cobalto se tuestan parcialmente y se mezclan con las cenizas de la chimenea del alto horno para ser molidos. El mineral molido, junto con escorias y coque, se cargan en un alto horno. El óxido de arsénico de los tostadores, al igual que el gas de la chimenea del alto horno, se recupera. El alto horno produce lingotes de plata-oro, "speiss", mata y escorias, en proporciones que dependen de la composición de la carga. La escoria que contiene menos del 1% de cobalto más níquel, se envía al desperdicio. La mata y speiss así como los lingotes, si hay, son puestos en recipientes, se enfrían, y se separan en capas. La mata se encuentra en la superficie, seguida por speiss, y los lingotes en el fondo. Al enfriarse las capas, se rompen y se separan manualmente. La speiss se tuesta y se trata por medios hidrometalúrgicos para la recuperación de cobalto. Este procedimiento se describe a continuación.

**TRATAMIENTO HIDROMETALURGICO.**

**Tostado y Lixiviación.**

La speiss y la pequeña cantidad de mata producida por la fundición de minerales arsenicales en Deloro, se muelen y tuestan para eliminar la mayor cantidad de arsénico y azufre, y para oxidar el hierro. La speiss tostada, -

que contiene de 10 a 12% de arsénico como arseniato, 2.5% de cobre, 23% de cobalto, 9% de níquel, 21.5% de hierro, de 2 a 8% de azufre, y de 500 a 900 onzas por toneladas de plata, se mezcla con agua y ácido sulfúrico en un molino y se calcina para convertir al cobalto, níquel, plata, cobre y hierro, a sulfatos solubles en agua. Los nódulos de la speiss sulfatada se descargan directamente del horno a un agitador mecánico que contiene agua, la cual puede ser ligeramente ácida. El contenido del agitador se descarga a un clasificador donde se separan las partículas grandes no disueltas y se regresan al tostador de speiss. La solución pasa a través de condensadores donde el subflujo se recircula al molino hasta que su análisis justifique su filtrado y su tratamiento en el alto horno para recuperación de plomo, bismuto y plata.

#### Purificación.

El efluente de los condensadores que contiene el cobalto se filtra y el precipitado se envía al alto horno, mientras que la solución limpia que contiene el metal fluye hacia el tanque de acondicionamiento de plata. En éste se añade suficiente NaCl para precipitar y filtrar el AgCl. Después de la remoción de la plata, se añade clorato sódico a la solución del sulfato para oxidar a hierro ferroso (Fe III), el cual se precipita como arseniato e hidróxido férrico con la adición de cal. Aproximadamente el 1% de Fe (III) permanece en solución para asegurar que no se precipiten y se pierdan, en el fango de hierro, tanto cobre como cobalto y níquel. A continuación se remueve el cobre por sedimentación sobre desechos de hierro.

En un paso de purificación final, se añade clorato para oxidar el hierro, y éste al igual que el cobre, se precipita con agua de cal. Puesto que también precipitan algo de cobalto y níquel, el precipitado se regresa a los neutralizadores primarios de hierro.

#### Precipitación de Cobalto.

La solución de níquel-cobalto que ahora contiene aproximadamente 10 g/l de cobalto y 3 g/l de níquel, se carga en tanques agitados con aire. Se añade suficiente hipoclorito de sodio para precipitar el 90% de cobalto como hidróxido cobáltico ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ). La solución entonces se decanta y el precipitado se deja en el tanque, el cual se carga nuevamente con una solución fresca

de níquel-cobalto. El cobalto se precipita nuevamente en un 85%. La solución se decanta nuevamente y una tercera carga de solución fresca se añade para precipitar al cobalto en un 80%. La solución se decanta una vez más y estas soluciones, que contienen cobalto remanente y de 3 a 8% de níquel se precipitan por adición de NaCl. Después de filtrarse, la solución se bombea a la planta de recuperación del níquel y el precipitado se recircula.

El precipitado de  $\text{Co}(\text{OH})_3$  se filtra y se convierte a  $\text{Co}_2\text{O}_3$  por calentamiento a  $800^\circ\text{C}$  en un horno giratorio. Antes del calentamiento, el precipitado del  $\text{Co}(\text{OH})_3$  se mezcla con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  del 5 al 7%, el cual solubiliza el azufre presente para removerse posteriormente en una lixiviación con agua fría.

#### Productos.

El óxido lixiviado se puede quemar a: óxido negro, óxido gris o ser reducido a cobalto metálico.

-Óxido de Cobalto Negro ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ).- El óxido lixiviado se seca en una mufla de  $500$  a  $600^\circ\text{C}$  y se pulveriza; este polvo contiene de 71 a 71.5% de cobalto.

-Óxido de Cobalto Gris ( $\text{CoO}$ ).- Una cualidad de este óxido requerida por el mercado es uniformidad con el color y 95% de solubilidad en ácido acético. Esta característica se obtiene por un control estricto del tiempo y la temperatura de horneado, la cual debe de estar entre  $1100$  y  $1150^\circ\text{C}$ ; el contenido mínimo de cobalto en el óxido gris resultante es 76%.

-Cobalto Metálico.- El  $\text{Co}_2\text{O}_3$  lavado junto con carbón vegetal, se cargan en un horno giratorio calentado con aceite de  $1000$  a  $1100^\circ\text{C}$  en una operación por lotes con una duración de ocho horas. El óxido se convierte en pequeños gránulos metálicos. El carbón vegetal se carga periódicamente para mantener una atmósfera reductora. Los gránulos y el carbón vegetal se raspan del horno, se enfrían y se separan magnéticamente. Los primeros se funden y se refinan en un horno eléctrico.

### -MINAS SHERRIT GORDON, LTD.

Las Minas Sherrit Gordon, Ltd., en Canadá, así como la Compañía Minera de Calera y la Compañía Nacional de Plomo, tratan minerales que contienen -- cobalto por medio de los procesos de lixiviación a presión y reducción con -- hidrógeno (4). Las mismas operaciones se utilizan en la refinería de níquel de Freeport, en Puerto Níquel (Louisiana). Estos procesos se emplean en Sherrit Gordon para tratar sulfuros minerales, mientras que en Calera se usan -- para procesar materiales arsenicales.

Los sulfuros concentrados de níquel-cobalto que se producen en el molino de Sherrit Gordon y que además se tratan en la refinería de Fuerte Saskatchewan, presentan el siguiente análisis (4):

Níquel	13.2 %
Cobre	1.8
Cobalto	0.4
Hierro	36.2
Azufre	29.5
Metales preciosos	-
Ganga de Minerales Silíceos	-

El concentrado se somete a lixiviación con amoníaco y aire comprimido -- en un circuito continuo de dos etapas a contracorriente, a 82°C y una pre-- sión total de 110 psig. La mayoría del azufre en el concentrado se oxida de las formas tiosulfato y politionato a sulfato y sulfamato, y el níquel, el cobre y el cobalto se llevan en la solución como complejos metálicos amina-- dos. Parte del hierro en los minerales sulfúricos se oxida a hidróxido férrico que, junto con los sulfuros de hierro no lixiviados y los silicatos se se-- paran por condensación y filtración para eliminarse después del lavado. Du-- rante una etapa de destilación subsecuente proyectada para la recirculación de una parte del amoníaco de lixiviación, el cobre se precipita y se filtra como un sulfuro de cobre de alto grado. Las trazas de cobre remanente se -- remueven de la solución por tratamiento con ácido sulfhídrico o azufre.

La solución libre de cobre se purifica en una operación combinada de -- oxidación e hidrólisis, en donde los compuestos de azufre no saturados y el

sulfamato oxidan e hidrolizan respectivamente para producir sulfatos.

La solución purificada que contiene 45 g/l de níquel y 0.8 g/l de cobalto, se reduce con hidrógeno a presiones y temperaturas elevadas usando dos catalizadores, uno de sulfato ferroso en la reducción inicial (de nucleación), y otro de polvo de níquel en las reducciones subsecuentes (de densificación). El proceso continúa en cada lote hasta que la concentración de níquel en la solución es de 0.8 g/l. En este punto sólo el 6% del cobalto presente en solución se ha reducido y el polvo de níquel contiene un mínimo de 99.8% de este metal y un 0.08% de cobalto.

La solución que ahora contiene 0.8 g/l de níquel y de cobalto, se trata con  $H_2S$  para precipitar los metales. Los sulfuros metálicos se filtran de la solución que se evapora, para recuperar el producto secundario de sulfato de amonio cristalino.

Los sulfuros metálicos mezclados, que contienen 20% tanto de níquel como de cobalto, se someten a lixiviación con  $H_2SO_4$  y aire a  $121^\circ C$  y una presión total de 100 psig. Más del 95% de níquel y de cobalto se mezclan y se oxidan a sulfato soluble. Una pequeña cantidad de hierro presente en los sulfuros se remueve, aumentando el pH de la solución de 2 a 5 mediante la adición de amoníaco anhidro y por oxidación de Fe (II) a Fe (III) con aire a presión atmosférica y  $82^\circ C$ . El precipitado de hidróxido férrico se filtra. La solución resultante contiene 30 g/l de níquel y 30 g/l de cobalto.

Los dos procedimientos empleados en Sherrit Gordon para separar y recuperar níquel y cobalto de la solución libre de hierro son:

- 1.- Esquema de reducción preferencial de níquel (12,13,14).
- 2.- Esquema de amina cobáltica soluble (15,16).

La diferencia entre los dos procesos es pequeña; sin embargo, el segundo produce un cobalto más puro.

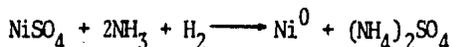
1.- Esquema de Reducción Preferencial de Níquel:

Con este método, el níquel se precipita por reacción de la solución -- con hidrógeno bajo condiciones muy controladas de pH, temperatura y presión en autoclaves horizontales (9) agitados. La separación se lleva a cabo en una serie de operaciones por lotes agrupadas en ciclos; los pasos esenciales de cualquier ciclo son:

a) Lixiviación-Nucleación, en donde un polvo de níquel puro se somete a lixiviación en una solución de sulfato amónico amoniacal con aire a 100 psig y 93°C.

b) Reducción-Nucleación. La solución anterior se reduce con hidrógeno a una presión total de 500 psig y 177°C, usando un catalizador de sulfato ferroso.

c) De 12 a 15 Reducciones de Densificación. La solución libre de hierro se reduce con hidrógeno a 500 psig y 177°C, utilizando un catalizador de polvo de níquel (proveniente de la reducción anterior o de la densificación precedente) y ácido esteárico<sup>6</sup> para prevenir la aglomeración sobre las paredes del polvo de níquel. Una adición continua de amoníaco acuoso se lleva a cabo durante la operación hasta que todo el níquel en solución se reduce de acuerdo a:



El níquel reducido cubre las partículas en suspensión aumentando su tamaño y densidad aparente, de aquí el uso del término "densificación". Cuando todo el níquel se remueve de la solución, se permite que el polvo se asiente y la solución de cobalto libre de níquel, se extrae y se reduce posteriormente. El polvo metálico que se produce y que contiene más del 20% de cobalto se recircula a la refinería o se lava, se seca y se trata para venderse como producto terminado.

d) El metal reducido en forma de escamas duras sobre las paredes del autoclave (5% del metal total reducido), se somete a lixiviación bajo las condiciones mencionadas en el inciso a). La solución que así se obtiene se recircula a la etapa de lixiviación de los sulfuros metálicos. La solución final libre de níquel de la reducción preferencial se reduce con hidrógeno para producir un polvo metálico de cobalto. El equipo que se emplea, la secuencia de operaciones y las condiciones de separación, son similares a las descritas para la reducción preferencial de níquel, con las siguientes excepciones:

-Se utiliza una mezcla de sulfuro de sodio y de cianuro de sodio como catalizador en la nucleación.

-Se usa una solución de poliacrilato amónico amoniacal como agente antiaglomerante durante las reducciones de densificación.

6.- Se han publicado artículos posteriores que tratan del uso de ácidos...

-Se añade un exceso de amoniaco al autoclave para asegurar la completa reducción de cobalto.

-El número de densificaciones desarrolladas por ciclo es mayor, fluctuando entre 25 y 30.

-La lixiviación final (inciso d) se lleva a cabo usando una solución de sulfato amónico que contiene amoniaco. La solución lixiviada se recircula al circuito de reducción de cobalto.

La solución final de la reducción de cobalto, que contiene 0.8 g/l de cobalto residual y 250 g/l de sulfato de amonio, se transfiere a la planta de sulfato de amonio.

El polvo de cobalto metálico se filtra, se lava con agua y se seca con nitrógeno precalentado en una atmósfera inerte. El polvo de cobalto seco contiene un mínimo de 99.8% de níquel más cobalto con un promedio de 0.4% de níquel.

## 2.- Esquema de Amina Cobáltica Soluble:

En este esquema el níquel se separa como un precipitado de sulfato de amonio-níquel por ajuste del pH y de la concentración de sulfato de amonio; esto se hace después de que un sulfato de pentamina cobáltico soluble se ha formado por la oxidación de iones cobaltosos a cobálticos. El proceso, opera do continuamente, consiste de los pasos siguientes:

a) La solución lixiviada, libre de hierro, que contiene los sulfuros metálicos mezclados, se oxida con aire a una presión total de 100 psig y a 74°C en presencia de un ligero exceso de amoniaco. Mientras que el sulfato cobaltoso presente forma un sulfato de pentamina cobáltico soluble, el níquel permanece en la forma divalente como un sulfato de amina de níquel.

b) Se precipita el sulfato amónico de níquel por acidificación con  $H_2SO_4$  a un pH entre 2.5 y 3. El sulfato de pentamina cobáltico que permanece en la solución se separa de la sal cristalina de níquel por medio del filtrado.

c) Una segunda etapa de precipitación es necesaria para completar la reducción del níquel de la solución, de donde la concentración de sales se incrementa por evaporación. Se añade una pequeña cantidad de polvo de cobalto para reducir parte de la sal cobáltica en solución al estado cobaltoso; el

6.- ...grasos conteniendo de 7 a 9 carbonos en la extracción de metales divalentes (17-24)

crystal de sulfato amónico cobaltoso contiene níquel remanente. La adición de una pequeña cantidad de  $H_2SO_4$  es necesaria en esta etapa para mantener el pH en 2.5. Las sales precipitadas se filtran nuevamente.

Mediante esta separación en dos etapas se alcanza una razón Co/Ni de 1500 a 1.

d) La solución de pentamina cobáltica libre de níquel se convierte en una solución del complejo de amina cobaltosa por agitación con polvo de cobalto puro a presión atmosférica y 82°C.

e) La solución de sulfato de amina cobaltosa se reduce siguiendo el mismo procedimiento descrito en el esquema de reducción preferencial de níquel.

Mientras que el sulfato amónico de níquel de la primera etapa de precipitación se disuelve con amoníaco acuoso y se regresa a la refinera de níquel, el sulfato amónico de níquel-cobalto de la segunda etapa de precipitación se recircula a la solución libre de hierro anterior a la oxidación.

El polvo de cobalto que aquí se produce, contiene un mínimo de 98.8% de níquel más cobalto, pero el promedio del contenido de níquel es de 0.1%.

En un reporte publicado en 1979 (10,20) el níquel de las Minas Sherrit Gordon, Ltd., se recupera por precipitación mediante reducción con hidrógeno a 176°C (10,21,22). La solución resultante, que contiene 1 g/l de cobalto, 1 g/l de níquel y 500 g/l de sulfato de amonio, se pone en contacto con  $H_2S$  a presión atmosférica para precipitar los residuos de cobalto y níquel. El cobalto se recupera de esta mezcla de sulfuros en varias etapas (10,21):

Primero, los sulfuros se disuelven en  $H_2SO_4$  (dil) bajo condiciones oxidantes. El níquel se remueve posteriormente como sulfato amónico de níquel por precipitación, y el cobalto se recupera de la solución como polvo metálico por reducción con hidrógeno a temperaturas y presiones elevadas. Para eliminar equipo y algunos pasos del proceso, se desarrolla un método alternativo que utiliza extracción por solventes. El proceso para la separación de cobalto y níquel de soluciones amoniacaes se muestra en la figura 3-2 (10).

Después del contacto de la solución lixiviada a un pH de 8 con Versatic 911, el solvente cargado se purifica mediante lavado con una solución de sulfato de amina de cobalto al mismo pH para remover pequeñas cantidades de níquel coextraído. Una purga de la corriente de reciclaje del lavador se regresa al circuito de extracción cuando el contenido de níquel aumenta debido al

lavado. Al solvente lavado que contiene al cobalto se le puede remover este último por varios ácidos minerales. El diagrama de flujo de la remoción con  $H_2SO_4$  se muestra en la figura 3-2. La solución de sulfato de cobalto resultante se reduce con hidrógeno en la manera convencional (23) y el sulfato de amonio residual se recupera por cristalización. Una porción de la solución de sulfato de cobalto se regresa al circuito de lavado para mantener el balance de cobalto necesario en ese circuito.

En años recientes se han publicado trabajos referentes a la reducción directa del solvente cargado para producir polvos metálicos (24,25). Esta ruta se puede aplicar a la recuperación, tanto de cobalto como de níquel de el carboxilato metálico sin la necesidad de un circuito de remoción.

Como se observa en las figuras 3-3 y 3-4, la extracción de cobalto y la separación de níquel usando Versatic 911 es muy dependiente del pH y muy sensible a la concentración de sulfato de amonio. También se prefiere que el cobalto esté como  $Co^{2+}$ , aunque el  $Co^{3+}$  también se extrae, pero a una menor extensión.

La saturación del Versatic 911 se obtiene con una alimentación de 20 g/l de cobalto, requiriéndose dos moles de Versatic 911 por mol de  $Co^{2+}$  para alcanzar la saturación (figura 3-5).

La variación en la razón Co/Ni de la alimentación indica un efecto significativo sobre esta misma razón pero en el solvente cargado (figura 3-6).

La figura 3-7 muestra que el solvente cargado puede lavarse para removerle el níquel coextraído. El cobalto se recupera del solvente con  $H_2SO_4$  al 10%, produciéndose una solución de 50 g/l de cobalto en una etapa de remoción.

La extracción y separación de cobalto de níquel puede llevarse a cabo en varios tipos de soluciones, observándose los siguientes órdenes de separación de Co/Ni y de la carga total del metal:

Medio Empleado

Orden de separación de Co/Ni:  $NO_3^- > Cl^- \quad SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$

Orden de carga total del metal:  $NO_3^- > SO_4^{2-} > CO_3^{2-} > Cl^-$

La pérdida del solvente en el sistema depende del pH de equilibrio y de

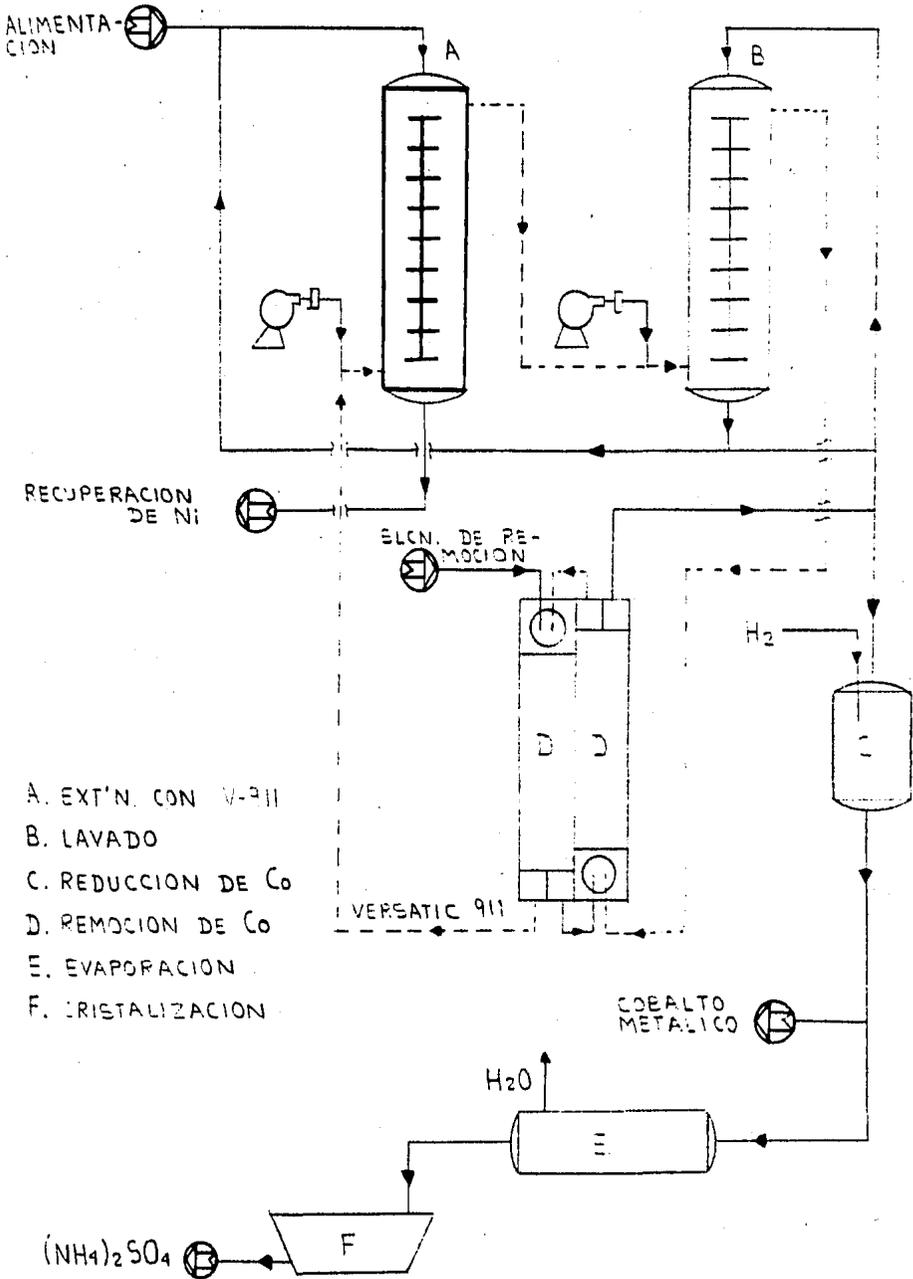


Fig. 3-2 Separación de Co y Ni de soluciones amoniacales.

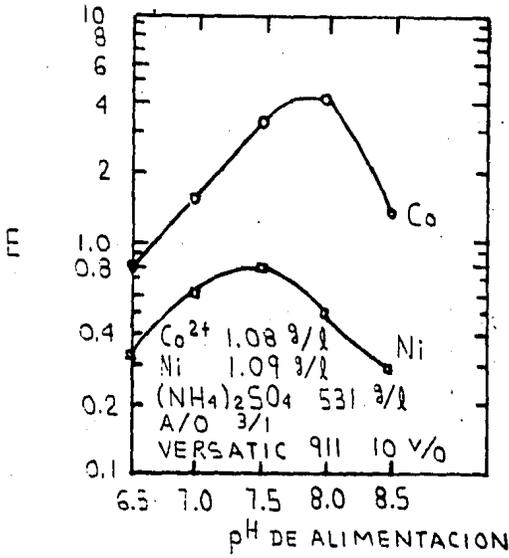


Fig. 3-3 Efecto del pH de alimentación sobre la separación de Co y Ni.

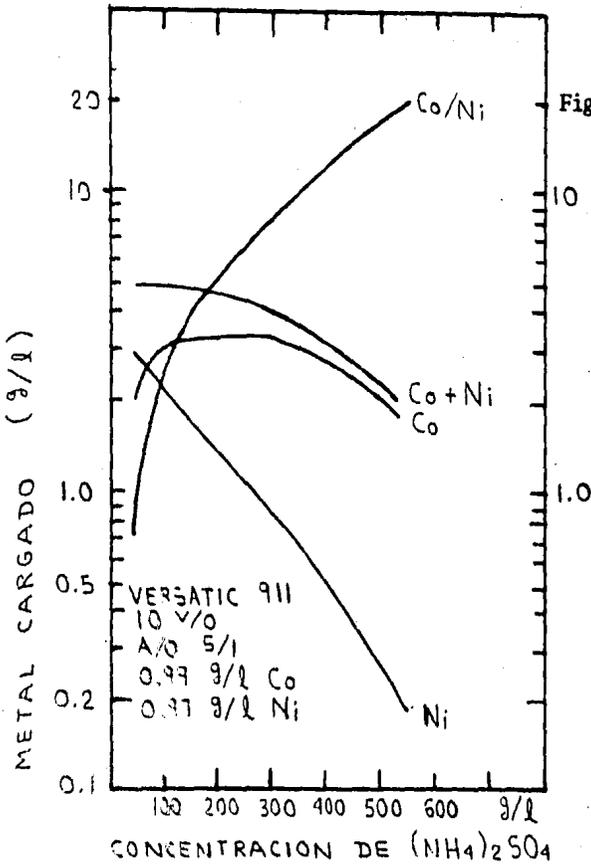


Fig. 3-4 Efecto de la concentración de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la separación de Co y Ni.

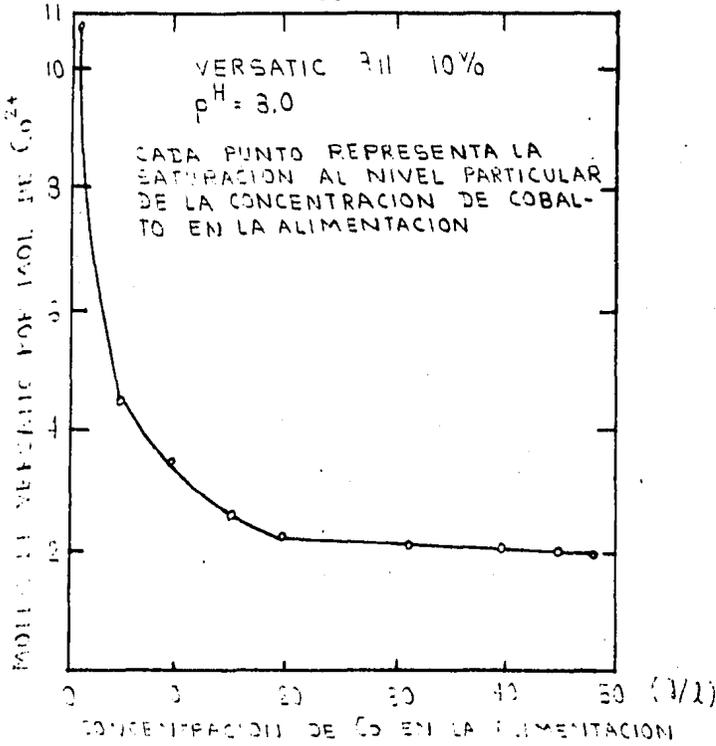


Fig. 3-5 Efecto de la concentración de cobalto en la alimentación, sobre la carga del mismo en Versatic 911.

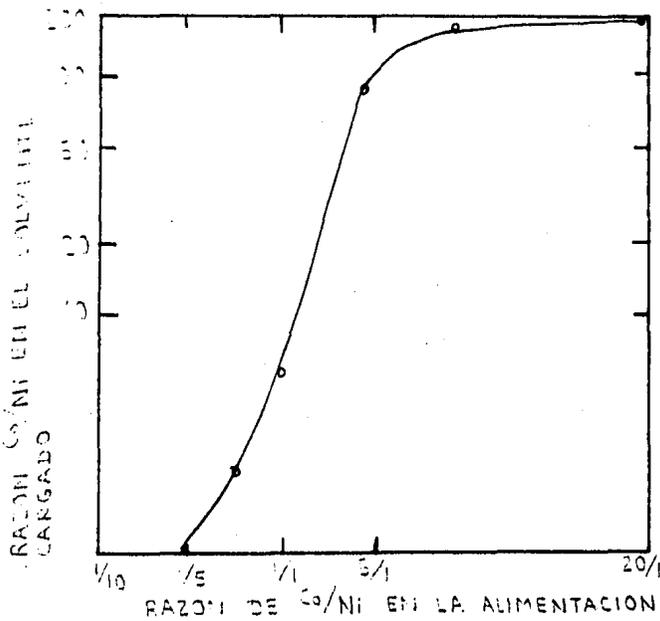


Fig 3-6 Efecto de la razón Co/Ni, en la alimentación, sobre la misma razón en el solvente cargado.

la concentración de sulfato de amonio. Un incremento en la solubilidad es consecuencia de un incremento de pH a más de 8 y de un descenso en la concentración del sulfato de amonio a menos de 4 M. Para las condiciones del diagrama de flujo, a un pH de 8 y una concentración de sulfato de amonio de 4 M la pérdida de Versatic 911 es de 10 ppm.

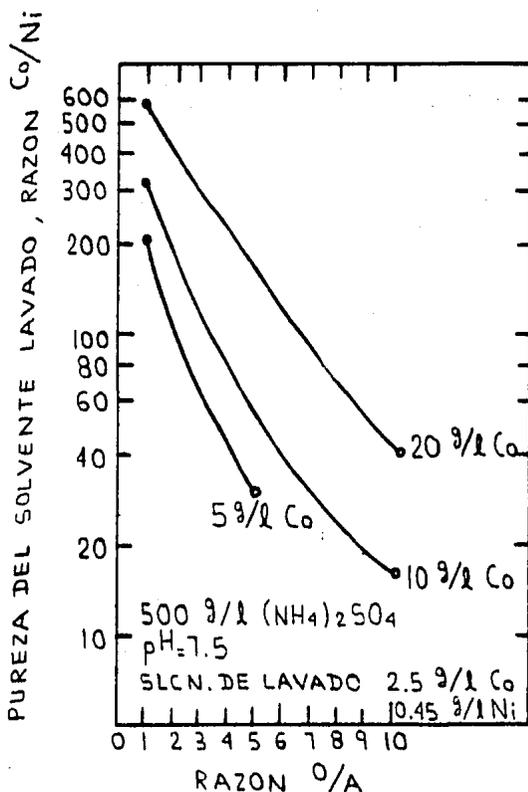


Fig. 3-7 Efecto de la concentración de cobalto en la solución de lavado sobre la eficiencia del mismo

#### -PROCESO EMPLEADO POR LA COMPAÑÍA MINERA DE CALERA (4).

Esta Compañía utiliza el proceso Químico (lixiviación ácida a presión) para tratar el concentrado de cobaltita arsenical (26); éste se mezcla con solución de lavado y se alimenta continuamente a un autoclave que se encuentra operando entre 177 y 218°C a una presión total de 600 psig. Aquí, una reacción de oxidación fuertemente exotérmica descompone todos los sulfuros minerales, los metales se convierten a sulfatos y el exceso de azufre a ácido. Cuando las sales de hierro y arsénico llegan a oxidarse se combinan para formar arseniato de hierro que va en los residuos insolubles del autoclave. Esta es la causa por la cual una razón apropiada de hierro a arsénico se debe mantener en el concentrado. El contenido del autoclave se filtra y el precipitado se lava antes de enviarse al desperdicio. La solución de cobalto resultante se sujeta a purificación por métodos convencionales (adiciones de caliza para ajuste de pH y cementación) para remover las pequeñas cantidades remanentes de arsénico, hierro y cobre.

Hasta 1958, todo el cobalto producido se recuperó de la solución purificada de sulfato por medio de reducción con hidrógeno. Desde este año la Compañía cambió parcialmente a la recuperación del metal por electrólisis. En la operación por reducción con hidrógeno, la solución se hace alcalina con amoníaco, entonces se trata en autoclaves calentados entre 177 y 218°C. Se inyecta hidrógeno gaseoso para dar una presión total de 800 psig y se añade un catalizador para promover la formación de un núcleo sobre el cual el metal de cobalto se deposita. Este metal de cobalto se separa de la solución, se lava y se funde en un horno de arco para remover el azufre y granular el metal.

La pureza del metal que se produce se mejora en la planta electrolítica, en donde se utilizan ánodos de plomo insoluble y cátodos de acero inoxidable, los cuales se limpian después de siete días de depósito.

~~PROCESO SILL DE LIXIVIACIÓN A PRESIÓN (4).~~

Este proceso (27) se ha aplicado a escala piloto por recursos Metalúrgicos, Inc., Newburg, N. Y., a los concentrados con alto contenido de arsénico provenientes del Distrito de Cobalto, en Ontario Canadá.

Durante el tostado de este material no se puede remover completamente el arsénico que se presenta como el mayor contaminante en la recuperación del metal. Harley Sill ha desarrollado una técnica basada sobre la oxidación del metal y el lixiviado alcalino de un autoclave para solubilizar y remover el arsénico y el azufre de los metales valiosos. El residuo de la lixiviación se puede procesar por métodos convencionales para producir cobalto no contaminado (u otros metales de acuerdo al tipo de mineral tratado). Arsenato cálcico y sulfato de sodio se recuperan como productos secundarios del extracto de la lixiviación.

**-PROCESO UTILIZADO POR LA COMPAÑÍA INTERNACIONAL DE NÍQUEL DE CANADÁ, LTD. (4).**

La separación de cobalto del electrolito de níquel y la producción del óxido de cobalto se ha practicado en la refinería de Puerto Colborne de Inco, Ontario Canadá, desde 1947. La producción de cobalto electrolítico de alta pureza empezó ahí en 1954.

El cobalto acompaña al níquel en las operaciones de concentración, tostado, fundición, separación de la mata y en el tratamiento de los minerales de níquel de Sudbury (28,29). La recuperación de cobalto empieza con las operaciones de refinado de níquel en Puerto Colborne y Clydach, Gales.

Durante el curso normal de la electrólisis de níquel en Ontario, tanto el níquel como el cobalto, así como las impurezas de hierro y cobre, se disuelven en los ánodos, en los cuales la razón de cobalto a níquel es de 1 a 100. El electrolito se mantiene a 50 g/l de níquel y 0.1 g/l de cobalto. Mientras que la mayor parte del hierro se precipita de la solución por aireación e hidrólisis y se remueve por filtración, el cobalto se precipita de la solución resultante, junto con el hierro remanente y algo de cobre por tratamiento del electrolito con cloro y carbonato de níquel ( $\text{NiCO}_3$ ), a un pH de 4. Los lodos de níquel-cobalto impuros se separan y se tratan para recuperar el cobalto de la manera descrita a continuación (4,30).

Los lodos en suspensión se tratan con dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) para reducir al cobalto y al níquel junto con algo de hierro y cobre al estado divalente. De esta forma los metales se solubilizan, se añade suficiente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para disolver completamente los lodos, entonces se añade fango fresco para reoxidar al hierro y precipitarlo como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . El cobre se remueve de la solución libre de hierro por cementación con polvo de níquel, y el cobalto se separa del níquel por tratamiento con hipoclorito de sodio. El hidróxido cobáltico crudo se redisuelve con  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  repitiéndose el tratamiento con hipoclorito de sodio para reducir aun más el contenido de níquel que acompaña al hidróxido cobáltico, el cual se tuesta a óxido y se lava para removerle las sales de azufre solubles en agua, resultando así un óxido de cobalto negro que contiene aproximadamente 70% de cobalto y 0.8% de níquel. Una gran parte de este óxido se refina electrolíticamente. Para esto, el óxido se reduce a metal, se funde y se deposita en ánodos. La electrólisis

sis se lleva a cabo en celdas de diafragma de una manera similar a la realizada en la refinación de níquel. La purificación del electrolito se continúa para producir cobalto de la más alta calidad.

### -PROCESO FALCONBRIDGE, LTD.

En sus operaciones (4) de fundición de níquel y cobre, produce una mata de estos metales que se refina en Noruega. Además de un contenido variable de metales preciosos, algo de cobalto pasa en la mata junto con níquel, hierro y cobre, a razón de: 0.5 a 0.8%, 49 a 52%, menos de 1% y 27 a 30% - respectivamente. Su contenido de azufre es del 20%.

En la refinería, la mata se procesa en ánodos impuros de níquel, el electrolito impuro de níquel se purifica en tres pasos: precipitación de hierro por oxidación, cementación de cobre mediante polvo de níquel reducido y precipitación de óxido cobáltico usando cloro gaseoso.

El precipitado de cobalto resultante contiene del 15 al 18% de cobalto, de 25 a 32% de níquel y un porcentaje considerable de hierro y otras impurezas. El precipitado se disuelve en ácido, la solución se purifica por etapas en la refinería de cobalto para removerle el hierro, el cobre y el níquel seguido de un precipitado final de óxido cobáltico. Este se lleva a una solución ácida que llega a ser el electrolito para el electrodeposición de cobalto. El cobalto electrolítico que se produce contiene un mínimo de 99.75% de cobalto, más níquel.

El diagrama de flujo del proceso Falconbridge (en su planta de lixiviación de la mata), se muestra en la figura 3-8 (10.31,32). Esta refinería tiene una producción anual de 20 millones de libras de níquel y 10 mil libras de cobalto.

La mata que contiene 48% de níquel, 28% de cobre y 21% de azufre se muele y se somete a cuatro etapas de lixiviación con HCl durante 16 horas a 70°C.

El filtrado de la lixiviación se oxida con un exceso de oxígeno a 65°C. para convertir el  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$ . El azufre se filtra y se lava para removerle el cobre antes de enviarlo al desperdicio. El filtrado se enfría a temperatura ambiente antes de la extracción por solventes. La alimentación a esta última operación es de 10 m<sup>3</sup>/h y contiene 120 g/l de níquel, 165 g/l de HCl y 2 g/l de hierro, cobalto y cobre. Después de la oxidación con oxígeno, el hierro se extrae primero en dos etapas, empleando tributilfosfato (TBP) al 4%, seguidas por tres etapas de remoción con agua.

El cobalto y el cobre se extraen en tres etapas con triisocetilamina

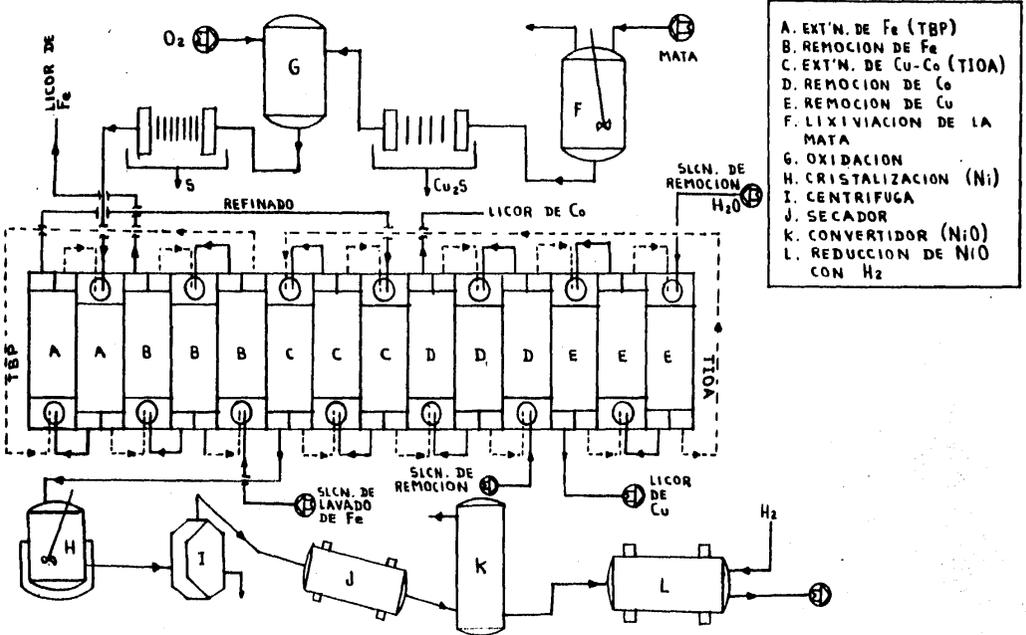


Fig 3-8 Proceso Falconbridge Nikkilverk de lixiviación de mata.

(TIOA)<sup>8</sup> al 10% en Ashland 383, seguidas por tres etapas de remoción con agua (primero para remover al cobalto a una razón de fases orgánica/acuosa (O/A) de 31/1 y después para remover al cobre a una razón O/A de 20/1). Cualquier cantidad de hierro remanente se remueve con agua en una etapa adicional. El Solvesso 100 es el diluyente a través de toda la planta.

Mientras que el cobre removido se recircula al circuito principal de la refinera, el cobalto removido se refina posteriormente y el cloruro de níquel (en el refinado de la extracción) se manda a cristalización.

Acido clorhídrico gaseoso pasa a través del cristizador hasta alcanzar un nivel de 350 g/l de HCl. Se usa agua para enfriar la reacción. El  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  que cristaliza continuamente de las aguas madres que contienen 28 g/l de níquel y 330 g/l de HCl se enfría con una centrífuga. Los cristales se secan a cloruro de níquel ( $\text{Ni}_2\text{Cl}$ ) y se convierte a óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) en un convertidor de cama fluidizada (9), empleando gas nafta a 850°C.

La reducción con hidrógeno a polvo metálico de níquel se realiza en un horno rotatorio a 600°C.

En cuanto a la recuperación de HCl, todas las corrientes se regresan a un sistema de lavado para remover el HCl con una eficiencia del 99.8%.

Un análisis típico de esta planta se muestra en la tabla 3.1 (10).

En la figura 3-9 se presentan las curvas de equilibrio para el hierro, cobre y cobalto en el Proceso Falconbridge.

7,8.- Posteriormente se presentan trabajos donde se emplean estos extractantes.

TABLA 3.1

Análisis de la Planta Falconbridge de Lixiviación de la Mata

Producto	Ni	Co	Cu	Fe	S	HCl	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>
Mata	50.5	1.1	23.5	1.3	23.2			
Acido alimentado	29.7					280		
Resido Lixiviado	5.3	0.1	73.0	0.70	19.9			
Solución impregnada	118.0	2.0	2.2	1.6		165		
Solución purificada	118.0	0.001	0.006	0.005		160		
Fe recuperado	0.05	0.003	0.016	32.8		25.4		
Co recuperado		49.5	13.4	0.003		48.6		
Cu recuperado		0.5	23.4	0.005		6.1		
Cristal alimentado	157.0	0.001	0.005	0.005		160.0		
Agua madre	26.0					330.0		
Solución Aseotrópica	29.0					205.0		
Cristales de NiCl	27					0.3	35	
Solución adiabática	45					105.0		
Alimentación al convertidor	39						12	
Producto del convertidor	78							22
Níquel producido	99.7	0.0001	0.0005	0.005	0.0004			0.25

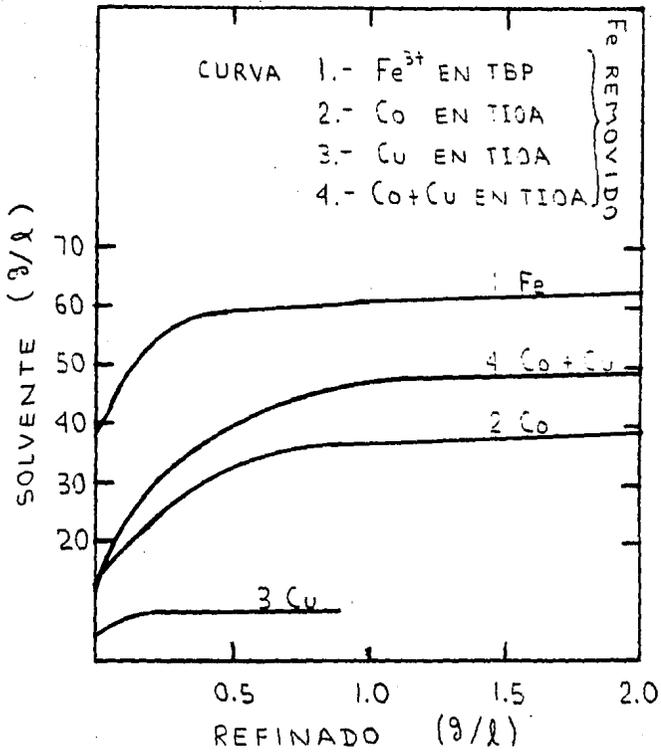


Fig. 3-9 Curvas de equilibrio para TBP al 5% y TIOA al 10%.

### -PROCESO DESARROLLADO POR LA COMPAÑÍA PIRITAS, INC.

El concentrado de pirita (4) producido por flotación de las escorias -- obtenidas en la separación magnética del mineral de magnetita de hierro en - Cornwall, Pensilvania, se usa para la producción de  $H_2SO_4$  por tostado en reactores fluo-solid. Los reactores producen sulfato de cobalto y cobre, así - como una cantidad mínima de sulfato ferroso; esto se logra mediante un cuidadoso control de la temperatura y del flujo de aire, además de la adición de ceniza de sosa. Un análisis típico del calcinado es: 2% de cobalto, 0.38% de cobre y 55.1% de hierro. Los metales valiosos solubles en ácido clorhídrico al 2% promedian los siguientes porcentajes: 1.8% de cobalto, 0.36% de cobre, y 0.48% de hierro; por lo tanto, el 90% de cobalto en el calcinado pasa a esta solución de ácido diluido.

La Compañía Piritas recupera el cobalto de las cenizas tostadas en los reactores fluo-solid y el metal se extrae de las cenizas por lixiviación. Quizá este proceso es lento, ya que requiere de 248 horas para el ciclo promedio pero es muy eficiente, dejando menos del 1% de cobalto en el residuo. Para reforzar la impregnación de la solución a la concentración más alta posible, se emplea un lixiviado cíclico.

El proceso no requiere un control estricto; sin embargo, el pH de la solución se debe de obtener cercano a 3 para prevenir que el hierro precipite, ya que, debido a la finura de las cenizas, el hierro que precipita interfiere en la lixiviación. Por su parte, el cobalto no requiere condiciones ácidas para lixivarse, ya que esto se puede realizar únicamente con agua.

La solución de cobalto contiene cantidades apreciables de hierro, cobre y pequeñas cantidades de manganeso, níquel y zinc.

En tanto que el hierro y el cobre se precipitan con cenizas de sosa, el manganeso se precipita con estas mismas cenizas, además de cloro. Al mismo tiempo que la mayor parte del hierro se oxida, los compuestos cobálticos que coprecipitan con el manganeso se redissuelven por medio de un tratamiento con una solución cruda.

El cobalto se precipita con cloro y cenizas de sosa, permaneciendo el níquel y el zinc en el filtrado. El hidróxido cobáltico (conteniendo siempre algo de sulfatos insolubles) se separa de las aguas madres por filtración; posteriormente, el precipitado se calcina a óxido conteniendo de 70 a 70.5% de cobalto o se reduce a cobalto metálico con carbón vegetal. Los gránulos de cobalto y el metal de cobalto contienen de 98 a 99% de este elemento.

En los últimos años (10) la Compañía Piritas ha estado utilizando un proceso de extracción por solventes para la remoción de impurezas en solución, - antes de recuperar el cobalto por precipitación como hidróxido o carbonato (10,33). La alimentación está formada por cenizas de piritas, residuos de catalizadores agotados y lodos que se lixivian en ácido sulfurico.

Se utiliza una solución alcalina de D2EHPA (ácido 2-dietilhexilfosfórico) para controlar el pH en la separación de cobalto y níquel (10,34). La alimentación al proceso de extracción por solventes, después de la remoción de cobre por electrodeposición y de hierro por precipitación a un pH de 4.5 - con caliza, tiene la siguiente composición, en g/l: 0.13 de cobre, 0.03 de hierro, 0.1 de manganeso, 11.0 de zinc y 11.0 de cobalto.

La planta está formada de 13 etapas de mezcladores "Settler"<sup>9</sup>: 5 para extracción, 3 para lavado, 2 para remoción, 1 para tratamiento del solvente y 2 para su lavado. Además de isodecanol al 3%, el solvente está formado de D2EHPA al 12% en un diluyente alifático, shell 140. El refinado de los circuitos de extracción contiene en g/l: 0.006 de cobre, 0.006 de hierro, -- 0.008 de manganeso, el zinc no es detectado y 10.9 de cobalto.

El cobalto extraído se lava con una solución de HCl, cuya concentración es de 180 g/l, y de igual forma a la misma concentración de ácido, el cobre, el zinc y el manganeso se remueven del solvente. El hierro extraído no se remueve por el lavado con HCl y tiene que removerse con una solución que contiene 8% de NaOH y 3% de azufre. De esta forma se elimina el hierro, al mismo tiempo que el D2EHPA se convierte a la sal de sodio. Pruebas independientes muestran una pobre separación de las fases en esta última extracción (10,35). Una solución de lavado con NaCl al 3% remueve cualquier exceso de azúcar y de NaOH del extractante antes de que este último se recircule. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la figura 3-10.

9.- G. M. Ritcey, and A. W. Ashbrook, "Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy". Elsevier Scientific Publishing, - 1979, Vol. II, pp 49-71.

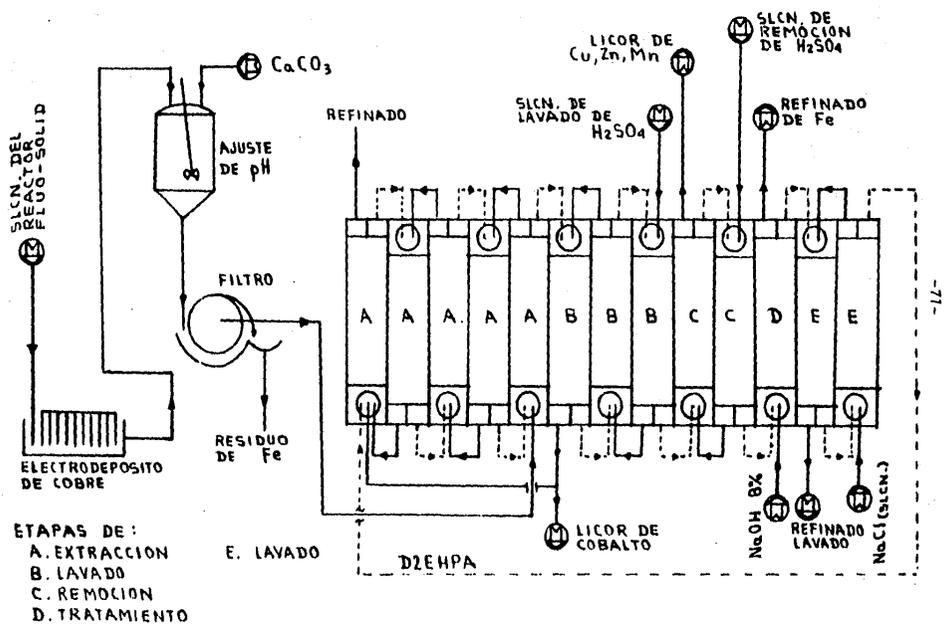


Fig. 3-10 Proceso Piritas para la separación de Cobalto.

#### -PROCESO DISBURGO KUPFERHÜTTE (4).

Este es un proceso diferente, empleado en la recuperación de cobalto de residuos tostados remanentes después de la producción de ácido sulfúrico de piratas minadas en Finlandia, Chipre, Portugal, España, Noruega, Turquía, - Cuba y Canadá. La composición de la alimentación es:

	§
Hierro	54 - 58
Ganga (óxido de silicio, aluminio y calcio)	6 - 10
Cobre	0.8 - 1.5
Zinc	2 - 3.5
Azufre	8.5 - 4
Plomo	0.3 - 0.7
Cobalto	300 - 1500 g/Ton.
Plata	25 - 50
Oro	0.5 - 1.5
Cadmio	40 - 100
Talio	15 - 45

El método para obtener cobalto mediante un tostado en medio de cloruros<sup>10</sup>, se continúa por la extracción de los metales valiosos no ferrosos - (Cu, Ag, Au, Co, Zn, Cd, Tl, In y Mn), así como de las sales solubles de -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y de NaCl. El cobalto se recupera de la solución gastada en la operación de zinc, en las últimas etapas del proceso.

El residuo de la pirita tostada se mezcla con cloruro de sodio y se trata continuamente en tostadores de chimenea múltiple. El proceso de tostado en medio de cloruros se diseñó para recuperar el azufre de los gases del - tostador en forma de ácido gaseoso, para transformar el contenido total de hierro en óxido insoluble y para transformar el contenido total de metal no ferroso y de azufre remanente en compuestos solubles en agua y ácido. Los compuestos solubles se remueven del calcinado por lixiviación primero con - una solución pobre de un lote anterior a la cual se añade ácido y finalmente con agua templada. Cada lote requiere dos días aproximadamente para la - lixiviación. La solución concentrada lixiviada que se obtiene de las primeras 15 a 20 horas se envía a la sección de depósito de cobre, mientras que la obtenida subsecuentemente (con bajo contenido de metal) se recircula. El re-

10.- Posteriormente se analiza este método mediante la presentación de un artículo recientemente publicado bajo el título de "Extracción de Cobalto del Convertidor de Escorias de Cobre".

siduo, llamado mineral púrpura, que posee un alto contenido de hierro, se utiliza en la manufactura de acero.

La primera etapa en el tratamiento de la solución lixiviada es el depósito de cobre por cementación sobre trozos de hierro. Para utilizar una menor cantidad de hierro y para evitar que cantidades apreciables de este metal pasen a la solución que contiene zinc y cobalto, dicha solución lixiviada se preprocesa de la siguiente manera: el lodo de cobre obtenido por cementación se añade a la solución fresca. Después de 1/2 hora, el color de la solución cambia de gris azulado a rosa, esto significa que las sales de cobre divalentes (gris azulosas) se transforman por medio del lodo de cobre en las sales de cobre y monovalente (incoloras), el rosa se debe a los compuestos de cobalto presentes en solución. La mayor parte de las ahora sales de cobre monovalente precipitan como  $\text{CuCl}$  debido a la poca solubilidad de este compuesto. Después de filtrar esta solución, sólo la porción remanente de cobre debe ahora separarse por cementación, necesitando una pequeña cantidad de trozos de hierro.

La solución lixiviada sin cobre (llamada solución lixiviada de zinc) contiene cantidades considerables de Co, Zn, Cd y Tl, además de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaCl}$ . Sin embargo, antes de que estos metales puedan obtenerse se debe cristalizar la mayor parte del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como sal de Glauber ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), la cual se procesa subsecuentemente a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro.

La recuperación de los metales valiosos de la solución lixiviada de zinc, después de la remoción de la mayor parte del sulfato de sodio, es complicada. Además de los metales mencionados, la solución contiene compuestos de hierro que se introducen por los trozos empleados para cementar parte del cobre, así como las sales de níquel y manganeso. Las sales de hierro divalente se oxidan al estado trivalente con aire y cloro gaseoso, precipitando al hierro por medio de un ajuste del pH con cal. Simultáneamente, las pequeñas cantidades de sulfato no removido como sal de Glauber precipitan como  $\text{CaSO}_4$ . Después del condensado y del filtrado para remover los lodos de  $\text{CaSO}_4$  - Fe, el camino está limpio para la recuperación del cobalto. Sin embargo se necesita una técnica cuidadosa para separar el cobalto de níquel que está presente en la solución lixiviada. Oxidando la solución con cloro gaseoso y con hidróxido de zinc, es posible precipitar al cobalto de tal for

ma que el níquel no lo haga. No obstante, esta primera precipitación de cobalto produce un producto contaminado por sales de zinc y manganeso, así como pequeñas cantidades de hierro y sales de cobre. Por lo tanto, es necesaria una reprecipitación para obtener el hidróxido de cobalto enriquecido (en la forma de un lodo verde) que, después de calcinado, produce un óxido de cobalto y manganeso que se funde en un horno eléctrico para producir cobalto metálico. El manganeso pasa a las escorias junto con algo de cobalto. En cuanto a la escoria, ésta se trata en un alto horno para dar un cobalto metálico crudo, el cual es posteriormente refinado en un horno eléctrico y éste produce un cobalto de grado menor que contiene 10% de hierro. Para propósitos especiales, cantidades limitadas de cobalto electrolítico puro están también disponibles.

Después de la precipitación del cobalto, las trazas de cadmio, talio y pequeñas cantidades de indio, se recuperan de la solución por un paso de cementación con un polvo de zinc. Subsecuentemente, el zinc se recupera en forma de hidróxido por precipitación con cal.

En esta segunda parte se analizan métodos recientes para separar y recuperar al cobalto, éstos se clasifican de acuerdo al medio del cual el metal se va a extraer, y son (10):

I.- SISTEMAS CON ACIDO SULFÚRICO.

II.- SISTEMAS CON CLORUROS.

III.- SISTEMAS ALCALINOS CON SULFATO O CARBONATO DE AMONIO.

Los minerales de cobalto-níquel y sus concentrados se pueden lixiviar con amoníaco (23,36) o con ácido (37,38). Dentro del proceso de lixiviado amoniacal, la separación de níquel y cobalto de una solución de carbonato de amonio, conteniendo las aminas de estos metales puede realizarse por destilación (36,39), por precipitación con carbonato básico (39,40,41) o por electrólisis (39). El níquel y el cobalto han sido recuperados separadamente como metales, a partir de soluciones de sulfato de amonio mediante reducción con hidrógeno bajo presión (21,23). Tanto Eldorado Nuclear, Ltd., como las Minas Branch, han reportado la recuperación de cobalto y su separación del níquel en soluciones alcalinas empleando extracción por solventes (42, 43).

En los procesos de lixiviación con ácido, los desperdicios de la lixiviación o el filtrado conteniendo el metal generalmente se neutralizan para remover metales tales como hierro o arsénico (37,44). El cobre presente se cementa con polvo de cobalto (44) y se recupera por filtración. El filtrado libre de cobre y conteniendo cobalto y níquel se neutraliza con amoníaco para formar aminas de cobalto y níquel. El cobalto se recupera por reducción con hidrógeno bajo presión (44) o, alternativamente, el níquel y el cobalto pueden depositarse por electrólisis de la solución con sulfatos o cloruros (45) o mediante precipitación con una solución alcalina de hipoclorito (46). Tanto el níquel como el cobalto se separan por extracción con disolventes a partir de soluciones de lixiviación con HCl (31,47), seguido por el electrorefinado de cada metal (47).

A continuación se analizan diversos tipos de procesos:

## 1.- SISTEMAS CON ACIDO SULFURICO

Con respecto a los sistemas de  $H_2SO_4$ , los extractantes útiles para la extracción de níquel y/o cobalto actúan mejor dentro de un pH de 4 a 6. De esta manera, en el caso de LIX 64N, el cobre tiene que ser el primero en removerse antes de que el níquel o el cobalto puedan ser extraídos. También el hierro presente requiere una remoción previa. Similarmente, con el extractante kelex 100, el cobre y el hierro deben estar ausentes.

Las características de extracción de los dos quelatos extractantes son similares y dependientes del pH, por lo tanto dan resultados semejantes en sistemas de HCl (dil),  $HNO_3$  (dil) o  $H_2SO_4$  (dil). Lo que la industria necesita es un extractante específico para el níquel o cobalto que permita la extracción a partir de soluciones de lixiviación en el intervalo de pH de 0.5 a 1.5; mientras éste se desarrolla, las soluciones alimentadas requerirán ajustar su pH.

Si el pH se ajusta de 5.0 a 6.5, el cobalto puede extraerse y separarse del níquel usando D2EHPA (ácido di 2-etil-hexil fosfórico). En las mismas condiciones, usando un ácido carboxílico, el níquel se extrae y se separa del cobalto (48). A continuación damos algunos detalles del proceso que emplea D2EHPA como extractante. La extracción de cobalto para separarlo del níquel en medio de sulfato, es posiblemente más difícil que de otros medios.

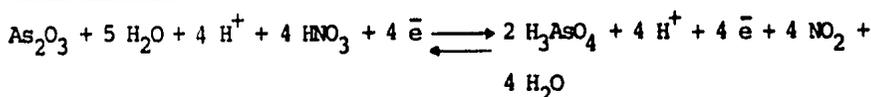
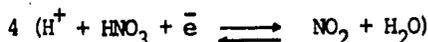
**-PROCESO ELDORADO.**

Eldorado Nuclear pilotea un proceso desarrollado por Ritcey y Ashbrook (34) para la recuperación de cobre, níquel, cobalto y plata. El material que se alimenta está constituido de residuos, precipitados químicos, minerales, concentrados y speiss de arseniuro de cobalto de alto grado, conteniendo cantidades apreciables de plata y otros metales.

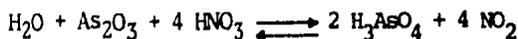
Controlando las condiciones de lixiviación (mezcla de  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ) y la fuerza electromotriz, se puede separar a la plata nativa del resto de los metales (los cuales continúan en solución), así como impedir el desprendimiento de vapores de  $\text{NO}_2$ .

Al enfriar el refinado se produce  $\text{As}_2\text{O}_3$  cristalino (con 75% de arsénico) que se recupera por filtración. El arsénico remanente se precipita como arseniato férrico,  $\text{FeAsO}_4$ , después de la oxidación con  $\text{HNO}_3$  (a una fem mayor de 750 mV) y la neutralización con caliza (pH=35) del filtrado a temperatura ambiente mediante la adición del sulfato férrico,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (como Floc-Férrico, 5% del hierro total se encuentra como  $\text{Fe}^{2+}$ ).

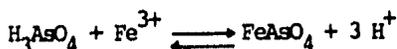
Las reacciones que se efectúan en esta parte del proceso son:



Eliminando términos comunes:



La reacción de precipitación del arseniato férrico es:



Entretanto el cobalto y el níquel se recuperan del precipitado por medio de un repulpado a un pH de 2.8 y esta solución se recircula, la interferencia del calcio y magnesio se eliminan por la adición de un 10% en exceso de bifluoruro de amonio. El cobre se remueve por cementación sobre polvo de cobalto o mediante extracción con solventes utilizando un quelato como extractante, tal como una mezcla de LIX-64 y D2EHPA (49).

El proceso de lixiviación y la subsecuente purificación en etapas para producir los diversos metales se muestran en la figura 3-11.

Para la extracción y separación de cobalto, el D2EHPA es el mejor de los diversos extractantes empleados, usualmente de 10 a 30% de D2EHPA en un diluyente alifático y conteniendo ya sea TBP o isodecanol. La extracción empleando el D2EHPA depende del pH y el orden de extracción de algunos metales es:  $Fe^{3+} > Zn > Cu > Co > Ni > Mn^{2+} > Mg > Ca$ . Debido a las características similares de extracción de estos metales y a su dependencia de pH durante la extracción de cobalto y níquel, éste debe ser mantenido a un nivel específico. Un trabajo anterior (50) de los mismos autores para mantener al pH de equilibrio de un sistema de extracción amoniacaal (pH=11), muestra que el empleo de una sal alcalina del extractante D2EHPA puede mantener el pH deseado para una extracción y separación óptima de cobalto y níquel.

La separación de cobalto y níquel, particularmente en medio de sulfatos, ha sido un problema durante muchos años. Debido a los diversos nuevos avances, la descripción del siguiente proceso de separación empleando extracción por solventes se describe en detalle (34,51). El proceso es probablemente diferente de muchos otros, debido a las siguientes tres razones:

- 1) El solvente se preequilibra con un álcali para proveer el pH deseado durante la extracción.
- 2) La impureza de níquel se remueve por lavado con una solución conteniendo una alta concentración de cobalto.
- 3) Se utilizan columnas de contacto diferencial.

En las pruebas iniciales utilizando D2EHPA (solvente) en keroseno (disolvente), se encontraron problemas para mantener el pH de equilibrio deseado para la máxima extracción de cobalto (pH=5-6); esto resulta del intercambio entre el cobalto y los protones del solvente. Para vencer este problema, se usan sales de amonio o sodio de D2EHPA, las cuales producen una fase acuosa a un pH constante entre 5 y 6. En la tabla 3.2 se muestran los valores del pH inicial y de equilibrio para las soluciones de alimentación y refina-

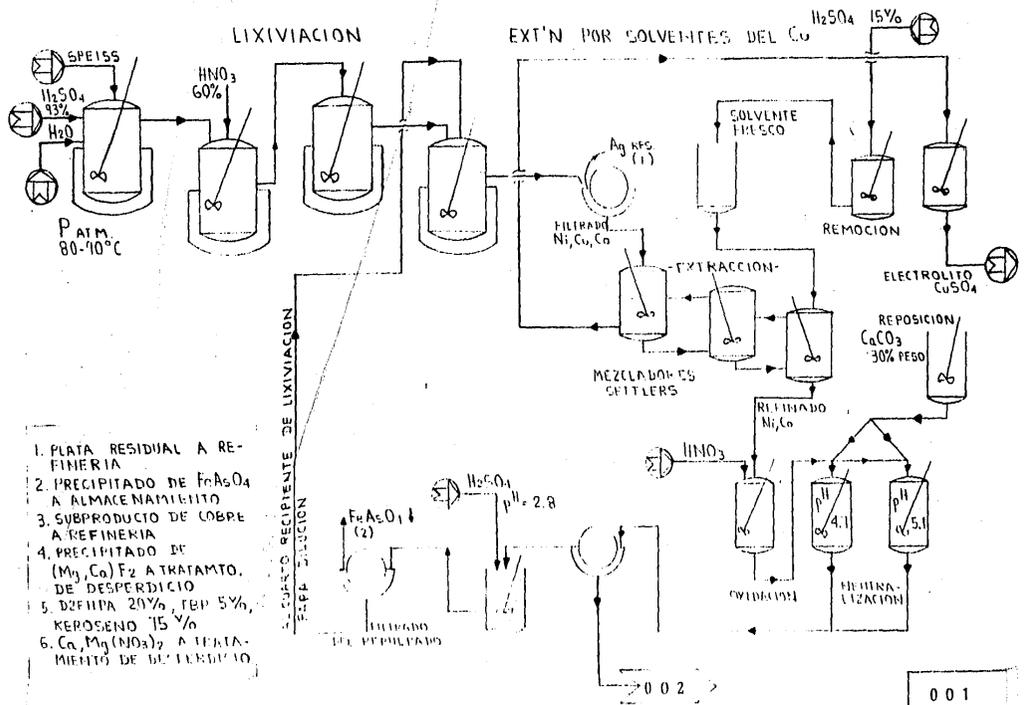
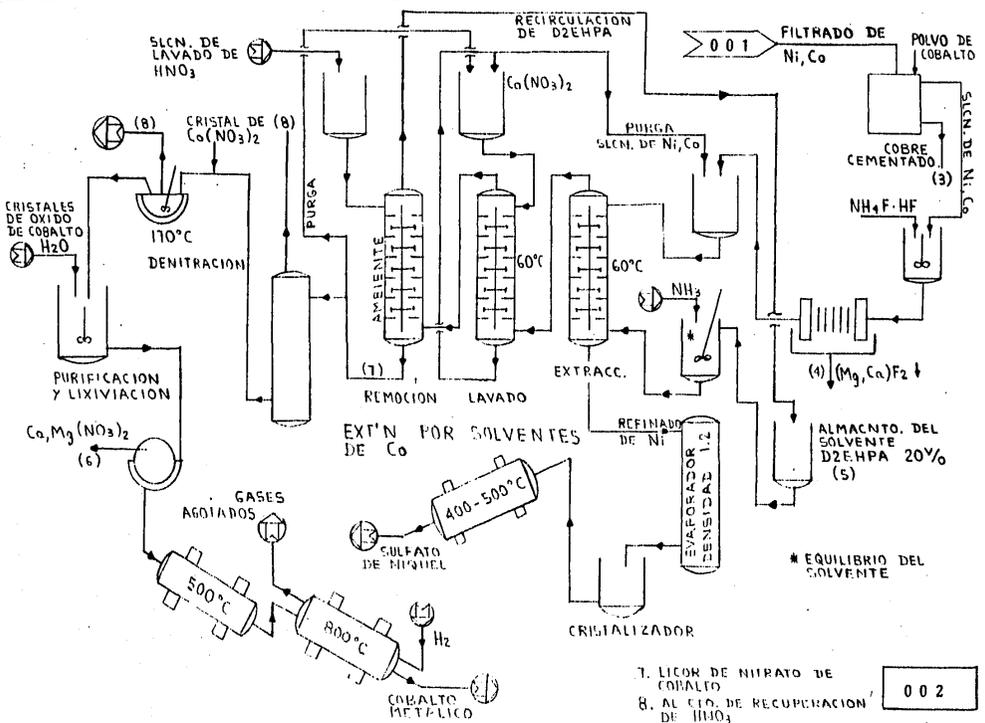


Fig 3-11 Diagrama de flujo integrado.



do.

TABLA 3.2  
Efecto del Tipo de Solvente sobre el pH Equilibrio en la Extracción

Solvente	pH de la Fase Acuosa		Razón A/O
	Inicial	Final	
D2EHPA/ Keroseno	1.5	1.5	1/1
	3.5	3.1	1/1
	5.0	3.3	1/1
	6.0	3.4	1/1
	7.0	3.4	1/1
D2EHPA (Na)/ Keroseno	3.0	5.5	1/1
	4.0	5.7	1/1
	4.0	5.7	2/1
	5.0	5.9	1/1

La formación de la sal sodio de una solución de D2EHPA/Keroseno puede realizarse por la adición estequiométrica de una solución de NaOH al 50% en peso. Similarmente, la adición estequiométrica de una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% en peso) o amoníaco anhidro también produce un sistema de una fase. El método anterior es conveniente, puesto que la formación de un sistema de dos fases (orgánica-acuosa) en el equilibrio del solvente presenta problemas de separación.

En la tabla 3.3 se muestra el efecto de la cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$  empleada para preequilibrar el solvente.

Si el pH de la alimentación difiere de 4, se requerirán mayores o menores cantidades de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Las isotermas de la extracción de cobalto a un pH de equilibrio de 6, empleando la sal de sodio de D2EHPA, se muestran en la figura 3-12.

Las pruebas indican que la extracción de níquel es menor que la del cobalto en el sistema de D2EHPA- $\text{SO}_4$ . Se seleccionó un extractor diferencial --

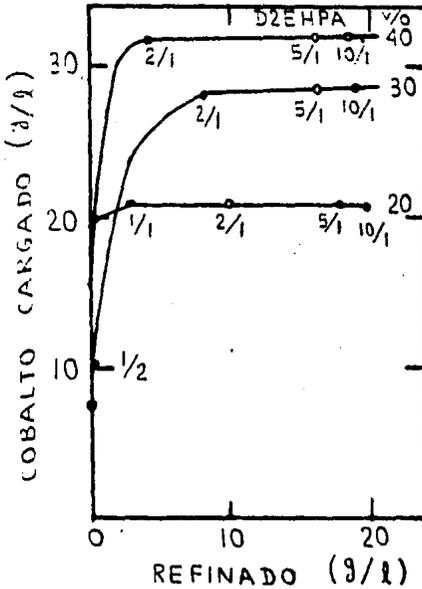
TABLA 3.3

Efecto de la Cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$  Empleada para Preequilibrar el Solvente sobre el pH del Refinado

(pH de Alimentación = 4.0)

Amoniaco Empleada para Preequilibrar el Solvente (Lb $\text{NH}_4\text{OH}/100$ gal)	pH del Refinado
15	3.29
25	3.90
35	4.45
45	5.27
55	6.18

Fig. 3-12 Isotermas de Extracción para Cobalto, a pH 6, usando como Solvente D2EHPA(Na).



constituido por una columna de pulsos\*.

El arranque de la planta piloto utilizó una columna de 2 pulgadas de diámetro y 40 pies de alto. La concentración de cobalto fue variando de 7 a 20 g/l. Y la razón Co/Ni varió en 1:3, 1:1 y 2:1. El solvente consistió de D2EHPA-NH<sub>4</sub> del 20 al 30% más TBP al 5%, disueltos en keroseno Shell 140. Se mantuvo un pH de 5 a 6 a una temperatura de 60°C. El flujo de ambas fases fue continuo.

Bajo estas condiciones de equilibrio en tal columna, la fase acuosa en el fondo de ésta (refinado libre de cobalto) es rica en níquel. Debido a que el solvente fresco entra por el fondo de la columna, éste se pone en contacto en primer lugar, con esta fase enriquecida en níquel. Al ascender el solvente, encuentra una fase rica en cobalto y debido a que éste tiene un coeficiente de extracción ligeramente mayor que el níquel, reemplaza a este último del solvente. De esta manera, el solvente empieza a enriquecerse en cobalto.

Se requieren 40 pies de columna para obtener una máxima carga de cobalto con una mínima cantidad de níquel. La alimentación acuosa a la columna contiene, en la mayoría de los casos, una mayor cantidad de níquel con respecto al cobalto; por lo tanto, la máxima separación de estos metales no puede llevarse a cabo en una columna simple. Por esta razón se incluye una etapa extra de lavado.

El efecto de la extracción y lavado en la columna es independiente del diámetro de ésta. De esta forma se lleva a cabo la misma separación de níquel y cobalto en una columna con 2 pulgadas que en una con 22 pulgadas si la altura es la misma. Sin embargo, la longitud de la columna requerida varía en función de la temperatura de extracción. Esto es, la altura disminuye al incrementar la temperatura a más de 60°C.

El diagrama de flujo del proceso se muestra en la figura 3-13. Después del contacto de la solución alimentada a un pH de 5.0 a 5.5 con D2EHPA al 20% previamente equilibrado con NH<sub>4</sub>OH, el solvente cargado se lava con una solución de sulfato de cobalto a un pH de 5.0 a 5.5. Una purga de la corriente --

\* G. M. Ritcey, and A. W. Ashbrook, "Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy". Elsevier Scientific Publishing, 1979, Vol. II, pp 77-79.

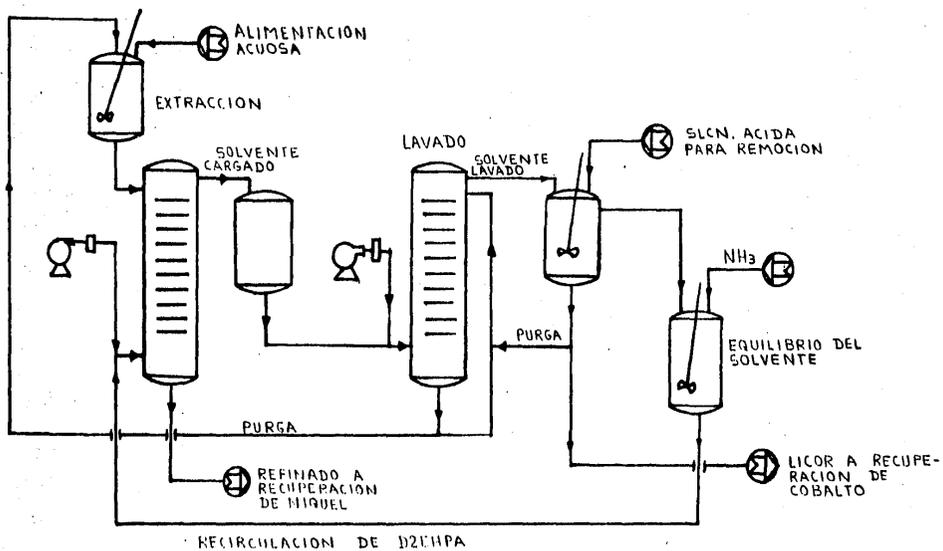


Fig. 3-13 Separación de Co y Ni usando D2EHPA como extractante.

que se recircula al lavador regresa al circuito de extracción para permitir que el contenido de níquel se incremente por el lavado mismo. El cobalto contenido en el solvente después de lavado se remueve por HCl, HNO<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Si se utiliza H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la solución resultante de sulfato de cobalto puede reducirse con hidrógeno de la manera convencional (38). Una porción de la solución de sulfato de cobalto, se regresa al circuito de lavado para mantener el balance de cobalto necesario en el circuito. Si se emplea HNO<sub>3</sub> para la remoción, la solución de nitrato de cobalto que se produce se evapora para eliminar el nitrógeno (nitratos), produciéndose un óxido de cobalto que finalmente se reduce a cobalto metálico bajo una atmósfera de hidrógeno. El óxido nitroso de la denitración se recupera y se convierte a HNO<sub>3</sub> para ser regresado al circuito de remoción.

Inicialmente se emplearon columnas para las etapas de extracción, lavado y remoción; más tarde fueron reemplazadas por mezcladores Settler en la etapa de remoción por ser éstos más baratos, puesto que el contacto de multitud de etapas para el circuito no era necesario. También se usó un mezclador Settler para realizar el equilibrio del solvente.

Aunque el D2EHPA al 30% proporciona una carga mayor comparada con el 20% y, consecuentemente, resulta en equipos más pequeños; pruebas continuas en la columna indican una disminución en el factor de separación Co/Ni de 458 a 300 con un incremento en la concentración del solvente de 20 a 30%. La temperatura de extracción fue de 60°C y el solvente fue la fase continua.

La selección de la fase continua durante la extracción, lavado y remoción puede jugar un papel importante en la determinación de la máxima separación de cobalto-níquel. Los resultados de la tabla 3.4 muestran que para una solución que contiene 9.38 g/l de Co y 8.63 g/l de Ni en contacto con D2EHPA al 20% y TBP al 5%, se prefiere el sistema de una fase orgánica continua sobre el de la fase acuosa continua. En el tratamiento de la solución alimentada conteniendo una alta razón Co/Ni (tal como 3), se encuentra que una u otra fase continua eran igualmente efectivas. En una relación Ni/Co (igual a 3), sólo el sistema continuo de la fase orgánica es efectivo para la extracción y separación de cobalto del níquel. En la figura 3-14 se muestra un perfil de la columna conteniendo a la fase orgánica continua.

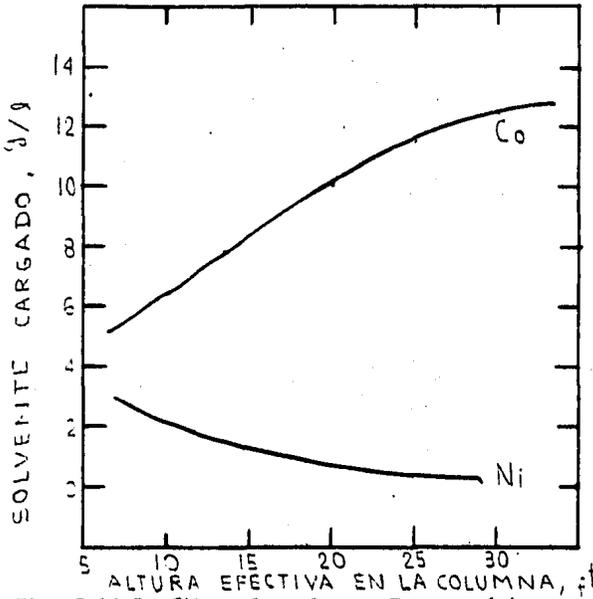


Fig. 3-14 Perfil en la columna. Fase orgánica continua.

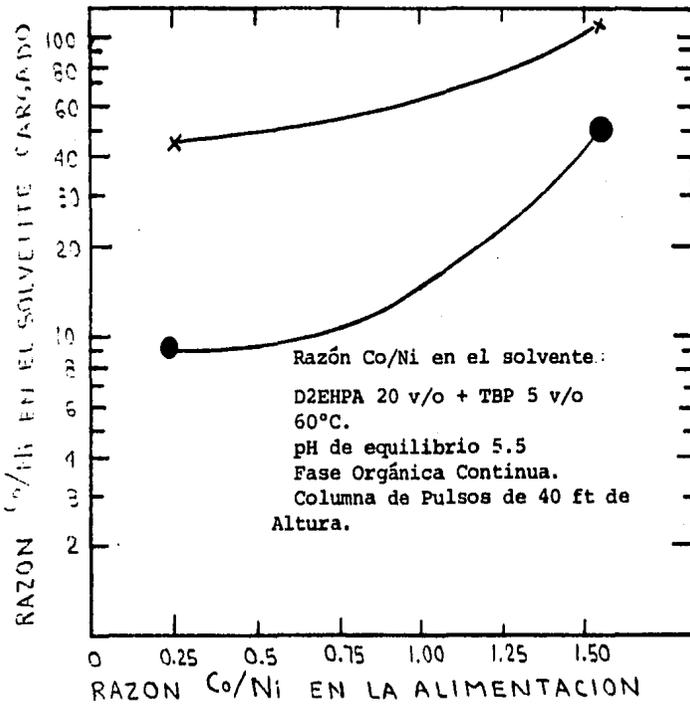


Fig. 3-15 Efecto de la razón Co/Ni en la alimentación sobre la separación de níquel y cobalto.

También se realizan pruebas para ver el efecto de la relación Co/Ni en la separación de estos metales. Las condiciones de extracción y la composición del solvente son las mismas que se han venido mencionando (temperatura 60°C, pH=5.5, la fase continua es el solvente con la siguiente composición: D2EHPA al 20% y TBP al 5%, en Keroseno Shell 140). Los resultados en la figura 3-15 muestran que con un incremento en la razón Co/Ni, en la alimentación, de 0.3 a 1.5, la relación de Co/Ni, en el solvente, aumenta de 9.5 a 45. Similamente, la separación Co/Ni aumentó de 45 a 1100 con un aumento en la relación Co/Ni en la alimentación.

De esta manera, aunque el níquel tiene un coeficiente de extracción más bajo que el cobalto (y siempre con una concentración de níquel en la alimentación más alta que la del cobalto), se puede efectuar una separación de los metales. Sin embargo, con un incremento en la razón Ni/Co en la alimentación, la separación es más difícil y es necesario emplear una columna de extracción más larga o, alternativamente, adicionar etapas necesarias para una buena separación durante el lavado.

Para la purificación del solvente cargado durante la extracción, se emplean etapas de lavado. Estas se realizan por: a) El uso de una solución de ácido diluido, o b) El empleo de una solución salina del metal deseado en el solvente cargado.

Método a). - Utiliza el control del pH usando un ácido diluido.

Por una adecuada elección de la concentración del ácido, por ejemplo, empleando  $H_2SO_4$  al 3%, el níquel se remueve del solvente cargado y se reemplaza por el cobalto.

Método b). - Utiliza una fuerte solución salina de cobalto a un pH de 5 a 6.

Experiencias previas muestran que el níquel coextraído con cobalto de la solución amoniacal puede removerse por el lavado del solvente cargado con una solución salina de cobalto (50). Las pruebas muestran que el lavado es más eficiente cuando se utiliza una solución de cobalto a una concentración mayor o igual a 10g/l, a un pH de 5 a 6 y una temperatura de 45 a 65°C. El efecto de la concentración del cobalto en la solución de lavado se ilustra en la figura 3-16.

El solvente alimentado al circuito de lavado contiene 9.29g/l de Ni y 3.3g/l de Co. Con una baja relación de Co/Ni en el solvente cargado (0.36),

una solución de lavado de 10 g/l de Co resulta en una razón Co/Ni en el solvente lavado de 3.68, y en una razón de 7.5 después de dos etapas, usando una solución de 20 g/l de Co. Esto es una demostración de la eficiencia del lavado por esta técnica.

En la tabla 3.5 se muestra el efecto en la elección de la fase continua durante el lavado, indicando que el sistema continuo acuoso es más efectivo.

Por otra parte, pruebas realizadas a escala piloto emplean ácido sulfúrico y ácido nítrico para recuperar el cobalto del solvente lavado. Por ejemplo, utilizando  $H_2SO_4$  al 10% en vol., se requieren dos etapas para recuperar el 99.7% de cobalto.

En pruebas de lavado continuo a 50°C en la columna de pulsos con un sistema orgánico continuo, a 40 pulsaciones por minuto y 2 pulgadas de amplitud, únicamente se puede obtener un licor de 60 g/l de Co. Este bajo nivel de cobalto puede ser atribuido a la baja velocidad de transferencia de masa debida a la viscosidad del solvente.

Si alguna cantidad de calcio está presente (lo cual generalmente ocurre debido a la lixiviación o a la etapa de neutralización), coextrae con el cobalto. Sin embargo, aunque algunos sitios del solvente están ocupados por el ácido y no por el cobalto o níquel, no se presentan otros problemas en las etapas de extracción o lavado. En la remoción con  $H_2SO_4$ , en una operación de una o dos etapas en un mezclador Settler, el cobalto se remueve rápidamente abandonando al calcio en el solvente. Una tercera etapa de remoción libera al calcio del solvente hacia la fase acuosa, obteniéndose un precipitado de yeso. Si la operación de remoción se desarrolla en un equipo multietapas, tal como una columna, donde más etapas de las necesarias para la recuperación del cobalto están disponibles, el resultado es un aumento en la cantidad de yeso en la columna, siendo necesarios paros eventuales; por lo tanto, este problema se elimina controlando las etapas de remoción.

Alternativamente, si se usan  $HNO_3$  o HCl para la remoción, el calcio presente se remueve junto con el cobalto, necesitándose una etapa extra de tratamiento durante la producción de la sal o del óxido de cobalto. Si se utiliza  $HNO_3$  como medio de remoción en la columna, se obtienen licores acuosos conteniendo 65 g/l de Co, que, como puede apreciarse, es una concentra-

TABLA 3.4

Efecto de la fase continua durante la extracción sobre la relación Co/Ni en el solvente.

20% D2EHPA + 5% TBP		
Fase continua	% de Extracción de Co	Relación Co/Ni - en el solvente
Acuosa	98.0	7.3
Orgánica	97.7	17.4

TABLA 3.5

Efecto de la fase continua durante el lavado sobre la razón Co/Ni en el solvente lavado

Fase continua	Razón O/A en el lavado	Razón Co/Ni en el solvente lavado
Orgánica	Solvente	9.3
	10/1	14.7
	5/1	20.8
	2/1	52.8
Acuosa	Solvente	7.4
	1/2	535.0
	2/1	336.0

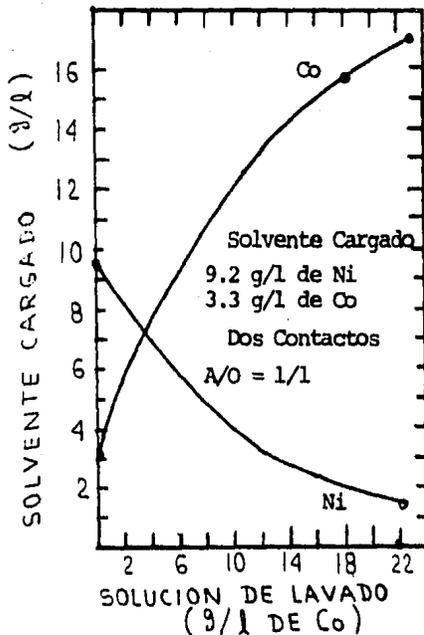


Fig 3-16 Efecto de la concentración de la solución de lavado.

ción similar a la obtenida al emplear  $H_2SO_4$ .

La pérdida de D2EHPA en el refinado acuoso parece ser dependiente del pH, incrementando la solubilidad del solvente en la fase acuosa al incrementar el pH. La solubilidad es del orden de 30 ppm a un pH de equilibrio de 6.

La sal de cobalto producido depende del tipo de ácido empleado en la etapa de remoción. Si se utiliza  $H_2SO_4$ , por evaporación controlada del licor generado, se produce  $CoSO_4$ ; con  $HNO_3$  la solución de  $Co(NO_3)_2$  se evapora y denitra hasta que finalmente se genera óxido de cobalto. La reducción del óxido bajo una atmósfera de hidrógeno a  $80^\circ C$  produce cobalto metálico. La primera etapa en el tratamiento de la solución de  $Co(NO_3)_2$  es evaporar hasta una densidad de  $1.7 \text{ g/cm}^3$ . La denitración de los cristales se realiza a  $300^\circ C$  y posteriormente a  $500^\circ C$  hasta el cese de la producción de vapores. Sin embargo, con este procedimiento cualquier impureza de calcio o magnesio presente es difícil de remover por lixiviación. Calentando a  $160^\circ C$  se produce 85% de óxido de cobalto, el cual se puede purificar por lixiviación con agua; las impurezas de calcio y magnesio descienden a valores de 0.03 y 0.1% respectivamente.

Consideremos ahora al refinado, éste conteniendo níquel puede evaporar se para cristalizar al sulfato de níquel y amonio o, alternativamente, el níquel puede extraerse si es necesario para separarlo de otras impurezas.

En la operación de una planta, el refinado se evapora hasta una densidad de  $1.25 \text{ g/cm}^3$  y el licor residual se remueve mediante una caja filtro. Esta sal de níquel hidratada  $(Ni(SO_4)_2 (NH_4)_2 \cdot 3H_2O)$  puede calentarse a  $110^\circ C$  para remover el agua o cristalizarse y finalmente convertirse a  $NiSO_4$  mediante un calentamiento a  $500^\circ C$ .

## -COMPAÑÍA INTERNACIONAL DE NÍQUEL INCO (10).

La separación de cobalto y níquel mediante extracción por solventes -- (descrita anteriormente) utilizando D2EHPA, está bajo la licencia de:

- 1) La Compañía Minera de Japón.
- 2) La Compañía Internacional de Níquel (Inco) de Canadá.

El circuito japonés se operó antes de 1975 (35,52) mientras que el circuito Inco, hasta 1979 no estaba aún en operación. En la figura 3-17 se muestra el diagrama de flujo del proceso Inco (56).

Los residuos sólidos resultantes de la carbonilación son lixiviados a presión con ácido sulfúrico, produciendo una solución de sulfato conteniendo níquel, hierro y cobalto. Posterior a la remoción de cobre por precipitación con NaHS y a la precipitación de hierro con caliza, el calcio y el magnesio se remueven por precipitación con HF, ajustándose la solución a un pH de 5. Este filtrado (a 85°C) que contiene cerca de 21 g/l de Ni y 7 g/l de Co se pone en contacto con D2EHPA 30v/o (1 en volumen), conteniendo TBP 5 v/o en un diluyente alifático.

La extracción tiene lugar en una columna de acero inoxidable 316 de 66 pies de alto, 6 pies de diámetro y con alimentación continua de la fase acuosa (35). El flujo de esta fase es de 60 gal/min y el de la fase orgánica es de 20 gal/min (la relación entre las fases A/O (acuosa/orgánica) es de 3/1). Se emplea un motor de 7.5 hp que suministra una agitación de 150 rpm. De los 66 pies de la columna, cerca de 55 pies se encuentran agitados.

El solvente se equilibra con hidróxido de sodio en mezcladores -- Settler de fibra de vidrio y el pH de equilibrio durante la extracción se mantiene en 5. Inco cuenta con un solvente que contiene 24 g/l de Co y 1.2 g/l de Ni, dando una relación de Co/Ni de 20/1, que se purifica en la etapa de lavado. Se extrae alrededor del 95% de cobalto, y el cobalto remanente en el refinado de níquel no es problema, ya que el refinado se precipita -- con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y se recicla al circuito del carbonilo.

El lavado toma lugar en tres etapas de mezcladores Settler (cada unidad de 300 galones de capacidad). La solución de lavado es  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido -- (3 v/o), a una relación de fases O/A de 10/1. Después del lavado, la relación Co/Ni es del orden de 500/1.



Por otra parte, la remoción se efectúa en una columna de acero inoxidable 316 de 35 pies de alto y 3.5 pies de diámetro. El medio de remoción es  $H_2SO_4$  y el licor producido contiene cerca de 100 g/l de Co.

El producto final de cobalto se produce por precipitación del sulfato de cobalto con  $Na_2CO_3$  y se envía a Clydach, Gales, para posteriormente refinarse. El refinado de sulfato de níquel se precipita con  $Na_2CO_3$ , el carbonato de níquel producido y conteniendo algo de cobalto se recircula al circuito del carbonilo.

## -TRATAMIENTO DE DESECHOS (10).

El uso del D2EHPA en el proceso de separación descrito anteriormente, se utiliza por los mismos autores (54) para la recuperación de cobalto de soluciones provenientes del tratamiento hidrometalúrgico de superaleaciones. Tales desechos contienen 37.5% de níquel, 4.0% de cobalto, 12.5% de cobre, 26.5% de hierro, 10.0% de cromo, 5.0% de molibdeno, 2.0% de volframio, -- 2.5% de niobio-tantalio y, dependiendo del tipo de aleación, pueden también contener titanio, manganeso, silicio y aluminio. El diagrama del proceso para el tratamiento y recuperación de los productos se muestra en la figura 3-18.

La disolución de las aleaciones conteniendo cantidades substanciales de cobalto y níquel se realiza usando 3.7 Lb de  $H_2SO_4$  y 0.7 Lb de  $SO_2$  por libra de aleación. Se establecieron como óptimas una relación sólido/líquido de 1/20 y una temperatura de 90°C. El tiempo de disolución requerido depende de factores tales como el tipo y el tamaño del material alimentado. El residuo contiene al molibdeno y al volframio, junto con algo de níquel, hierro y trazas de los otros metales.

El licor de lixiviación conteniendo 95% ó más de los metales solubles (níquel, hierro, cobalto, cobre y cromo) está en el estado reducido ( $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ , ...) manteniendo un intervalo de potencial entre 250 y 300 mv. Antes de la precipitación del hierro y del cromo, se añade ácido nítrico a la solución para dar un potencial de 800 mv, el cual oxida al hierro. La adición de caliza hasta un pH de 4 precipita al hierro y al cromo con una pérdida mínima de cobalto y níquel. Los metales valiosos se recuperan por re-pulpado con una solución ácida a un pH de 2.5.

La solución alimentada al circuito de extracción por solventes contiene aproximadamente, en g/l: 14.0 de Ni, 4.4 de Cu, 1.3 de Co, 1.0 de Ca, menos de 0.1 de Fe y menos de 0.01 de Cr. El cobre se remueve por cementación sobre polvos de cobalto o mediante extracción por solventes y, tanto el cobalto como el níquel, se recuperan y se separan mediante extracción -- por solventes usando D2EHPA, como se describió completamente para el proceso Eldorado (34, 51).

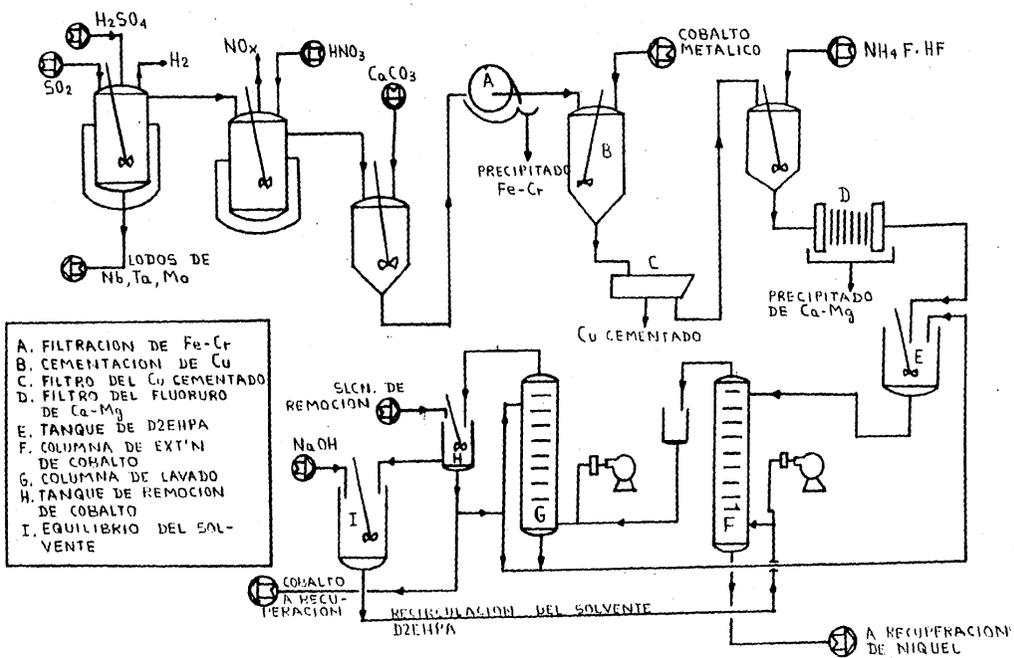


Fig. 3-18 Proceso SX (ácido sulfúrico-dióxido de azufre) para el tratamiento de trozos de aleaciones.

## MÉTODO PROPUESTO POR J.E. MAGNER DE LA COMPAÑÍA DOW CHEMICAL.

Un proceso para separar cobalto y níquel de licores conteniendo cobalto es propuesto por J.E. Magner de la Compañía Dow Chemical (10,55). El diagrama de flujo del proceso se muestra en la figura 3-19.

Al mismo tiempo que el cobre se remueve por precipitación con  $H_2S$ , el  $Fe^{3+}$  se reduce a  $Fe^{2+}$ , el cual no se extrae en la etapa siguiente. El cobalto y el níquel se extraen a una extensión de 2 g/l de cada uno con un ácido sulfónico aromático sustituido (ácido dinonil-naftalen sulfónico al 10% en keroseno). Posteriormente, ambos metales son reextraídos empleando una solución de HCl, a una concentración de 1 a 6 M, que también regenera el solvente para poder reciclarlo, de este modo se obtiene una solución que contiene cerca de 5 g/l de cada metal.

Para la separación y recuperación de cobalto y níquel de la solución anteriormente obtenida, se usa triisooctilamina (TIOA)\* con TBP como extractante en un solvente aromático tal como tolueno o en un solvente alifático como keroseno. El cobalto se recupera del solvente cargado mediante un lavado con agua produciéndose una solución con 50 g/l de cobalto, de la cual se puede obtener este metal a una pureza elevada por electrólisis o por precipitación alcalina. Añadiendo  $H_2SO_4$  a la solución de lavado (en cantidad equivalente al HCl) y destilando el HCl, la solución se convierte en  $CoSO_4$  que se electroliza más eficientemente y que produce un cobalto metálico de mayor calidad que el obtenido por electrólisis directa de la solución de cloruros. Los productos de cobalto contienen al menos una parte de níquel por mil de cobalto.

El níquel se produce por la adición de  $H_2SO_4$  al refinado, destilación del HCl y electrólisis del  $NiSO_4$ . De esta manera se obtiene níquel metálico conteniendo menos de tres partes de cobalto por mil de níquel. Tanto el HCl que se regenera por destilación, como el  $H_2SO_4$  que se forma en las celdas electrolíticas, se reciclan al proceso, por lo tanto el consumo de reactivos es mínimo.

\* Posteriormente se discute un proceso publicado en 1982 bajo el título de "Separación Completa de Cobre y Cobalto mediante Extracción por Solventes con Triisooctilamina", donde se estudia la separación de estos metales con este solvente (TIOA).

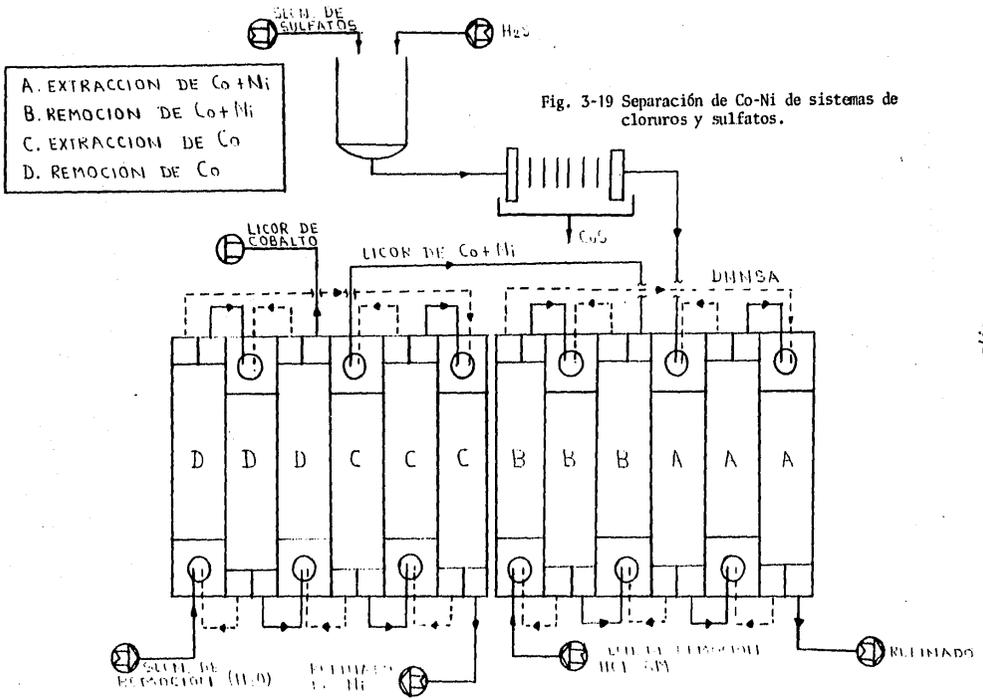


Fig. 3-19 Separación de Co-Ni de sistemas de cloruros y sulfatos.

## II. SISTEMAS CON CLORUROS\*

PROCESO DESARROLLADO POR P.T. BROOKS Y G.M. POTTER DE LA OFICINA DE MINAS DE ESTADOS UNIDOS.

Mediante este proceso se produce níquel y cobalto de alta pureza de un metal crudo de níquel y de hierro-níquel de alto grado (10,56). El diagrama del proceso se muestra en la figura 3-20.

El proceso, operado a escala piloto, comprende la aplicación de la extracción por solventes para extraer y separar cobalto y hierro de níquel, así como el electrodepósito de níquel y cobalto en presencia de cloruros empleando celdas de diafragma, placas de níquel impuro como ánodos y placas de níquel puro como cátodos. El uso de un diafragma poroso entre el ánodo y el cátodo permite el flujo de corriente eléctrica, pero previene la migración de impurezas del electrolito al cátodo. El método usual en la purificación del electrolito incluye una oxidación y precipitación de hierro, la oxidación y precipitación de cobalto como hidróxido cobáltico con cloro, seguidas por la redisolución, reprecipitación, fundición y electrorefinado para producir co lto puro. Para reemplazar las muchas y muy costosas operaciones de purificación antes mencionadas, se utiliza la extracción por solventes. También se cambió el electrolito de sulfatos a una solución a base de cloruros para permitir la separación mediante extracción por solventes.

Un análisis del electrolito, en g/l, es: 100 de níquel, 160 de cloro, 60 de sulfatos y 50 de sodio. El análisis del metal crudo de níquel que se trata, en porcentaje, es: 96.8 de níquel, 2.0 de cobalto, 0.8 de hierro, 0.005 de zinc, 0.005 de cobre y 0.25 de insolubles. El hierro-níquel contiene 73% de níquel.

El hierro se extrae con la amina secundaria Amberlite LA-1 a 50°C y durante 3 minutos de contacto. Aunque los coeficientes de extracción son aproximadamente el doble cuando se usa un disolvente alifático comparado

\* Dentro de este tipo de sistemas se encuentra el proceso Falconbridge descrito al inicio del capítulo.

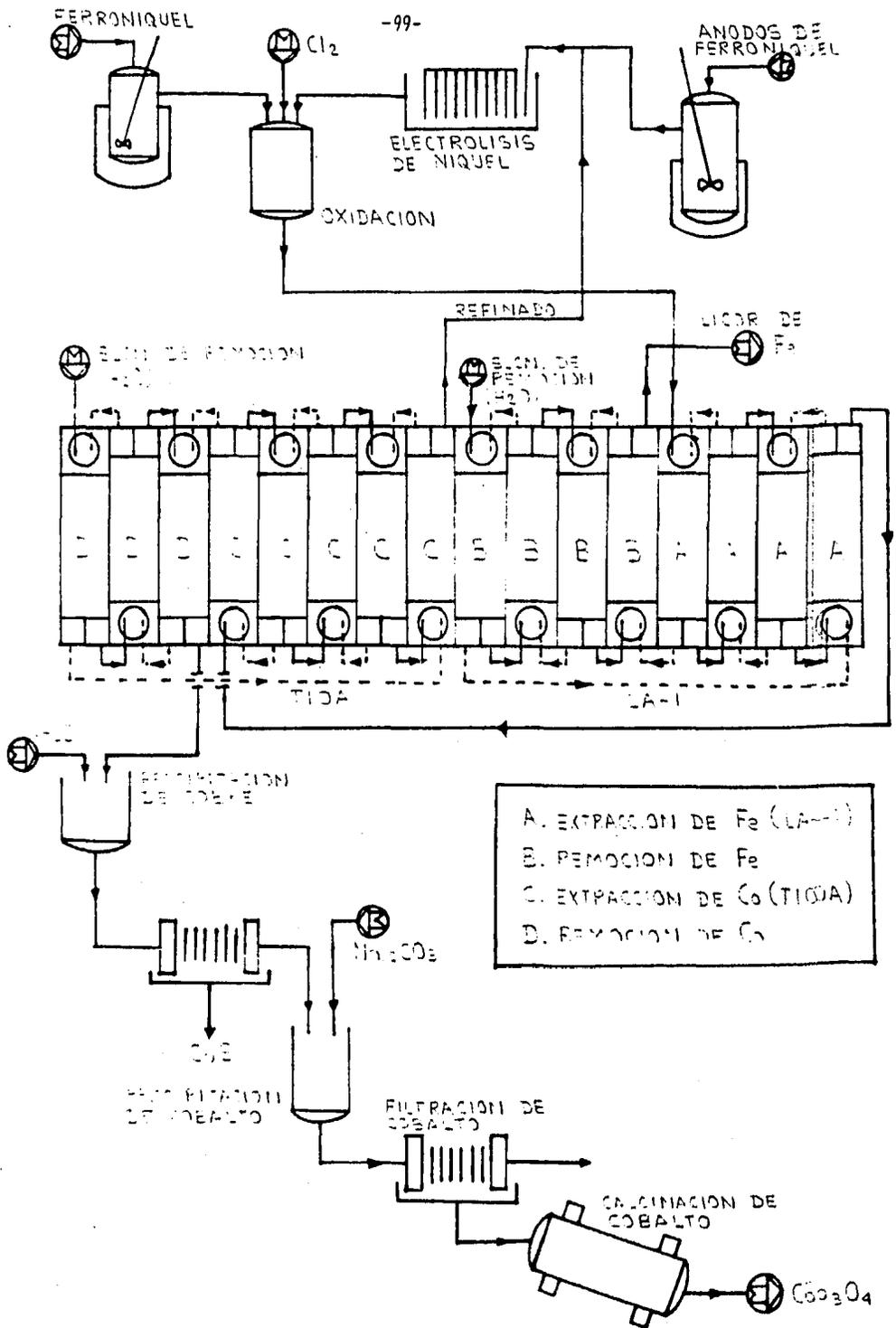


Fig. 3-20 Diagrama de flujo propuesto para el tratamiento de Ferroniquel.

con un aromático, la dificultad para mantener las dos fases a saturación -- provoca el empleo de un disolvente aromático. Debido a la mayor eficiencia en la etapa de remoción con agua, se utiliza una concentración de amina de 0.25 M en lugar de 0.5 M. Si existe zinc en el sistema, éste debe ser coex traído con el hierro.

El cobalto se extrae empleando TIOA a una concentración de 0.5 M en -- un disolvente aromático seguida por una remoción con agua. El empleo de -- una concentración diluida de TIOA y un mayor número de etapas de extrac--- ción reduce el número de etapas de lavado, ya que si existen manganeso, -- cobre y plomo, éstos se extraen previamente. Estos últimos metales se re-- mueven completamente en tres etapas de lavado con agua a una razón O/A de 13, mientras que el cobre sólo se remueve en un 5%, por lo cual es necesari o eliminarlo antes de la extracción de cobalto. Para producir un licor - de cloruro de cobalto y un solvente libre de cobre y cobalto, el solvente cargado se lava con agua para removerle el cobalto. Un solvente conteniendo 2 g/l de Co y 0.01 g/l de Cu, se trata en seis etapas, más una de lavado con agua, a una razón O/A de 25 para producir un concentrado de cobalto - conteniendo 50 g/l de Co y 0.01 g/l de Cu y un licor libre de cobalto con 0.24 g/l de Cu. El cobre se recupera de la solución por precipitación con  $H_2S$ . El arsénico presente también precipita. La precipitación de manganeso, hierro, zinc y plomo del electrolito de  $NiCl_2$ , ligeramente ácido utilizando  $H_2S$ , es incompleta. El plomo se remueve por precipitación con  $BaCO_3$  o  $BaSO_4$  y el manganeso se precipita selectivamente con agua como  $MnO_2$  hidratado de la solución de lavado ( que contiene cobalto y manganeso) por oxidación - de cloruros a un pH de 2.

Finalmente, el cobalto se recupera del licor que lo contiene por elec trorefinado o por precipitación y posterior conversión a óxido. Para el - electrorefinado, el licor de cloruros es un electrolito satisfactorio para alimentarlo a la misma celda empleada en el eletrorefinado de níquel. Al-- ternativamente, se puede obtener cloruro de cobalto hexahidratado del li- cor de cloruros por evaporación y cristalización de la sal.

Mediante extracción de la solución de cloruros con TIOA se elimina el níquel, dando lugar a un producto de cloruro de cobalto conteniendo 40 ppm de níquel. El carbonato cobaltoso o el hidróxido cobaltoso pueden precipi- tarse a un pH de 8 usando  $Na_2CO_3$  ó NaOH respectivamente, seguidos de una -

calcinación a 900°C para obtener óxido de cobalto.

Otro método alternativo para producir cobalto es precipitar el hidróxido cobáltico empleando cloro y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

El diagrama de flujo de los dos procesos desarrollados por la Oficina de Minas de Estados Unidos (USBM) para el electrorefinado de níquel crudo o hierro-níquel, se muestran en las figuras 3-21 y 3-22.

El análisis de los productos de níquel y cobalto se presenta en la tabla 3.6.

TABLA 3.6

Elemento	Níquel		Cobalto	
	USBM	Comercial	USBM	Comercial
	Al	5	30	3
As	5	2	-	-
B	.1	-	-	-
C	60	100	-	10-20
Ca	10	-	10	-
Cd	.2	-	-	-
Co	.2	500	-	-
Cr	.3	40	.1	-
Cu	1	50	40	50
Fe	10	20	7	50
Ge	.5	-	-	-
Hg	.4	-	-	-
K	10	-	10	-
Mg	4	20	-	-
Mn	.3	10	-	-
Mo	5	-	-	-
Na	10	-	10	-
Ni	-	-	1000	4500
Pb	5	20	1	-
Rb	.2	-	-	-
S	10	10	-	10
Se	5	-	-	-
Si	10	-	10	-
Sn	1	-	2	-
Ti	.3	-	-	-
V	.1	-	.1	-
Zn	.3	-	10	-
H <sub>2</sub>	40	-	20	-
O <sub>2</sub>	160-300	-	160	-
N <sub>2</sub>	30	-	10	-

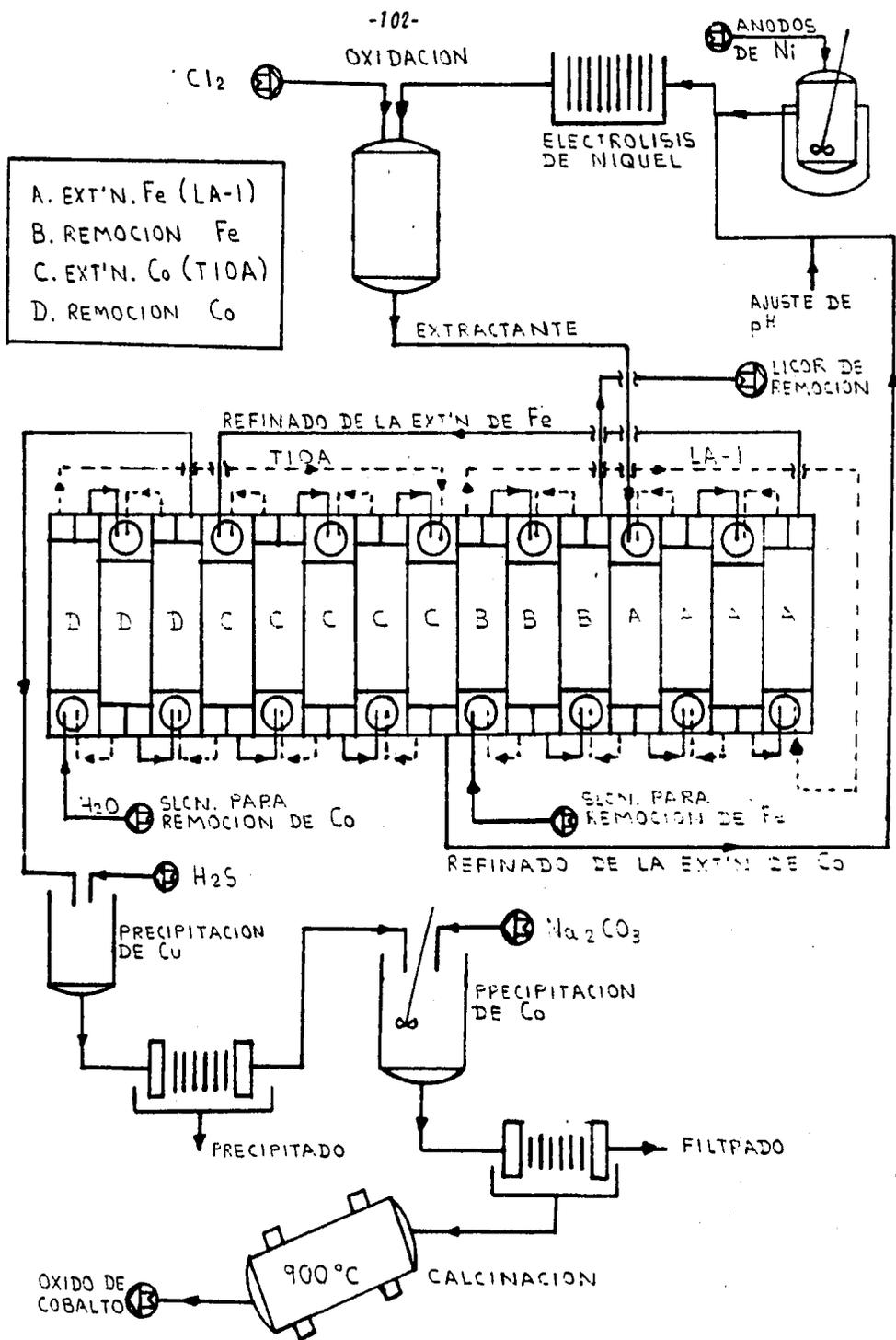


Fig. 3-21 Diagrama de flujo propuesto para el tratamiento de ánodos de níquel.

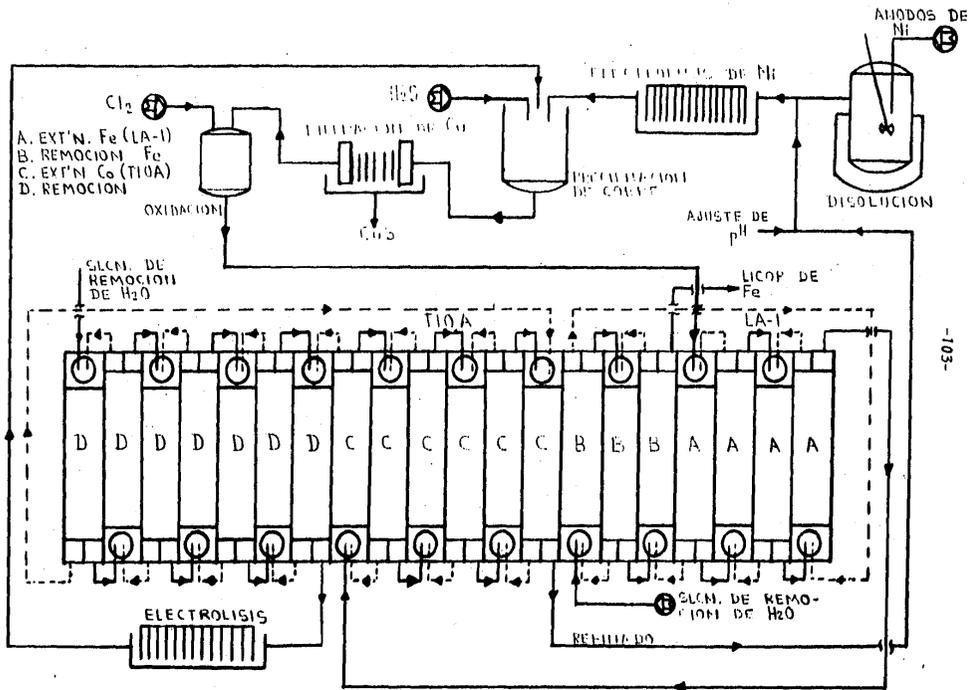


Fig. 3-22 Diagrama de flujo propuesto para el tratamiento de ánodos de níquel.

## PROCESO PARA LA SEPARACIÓN Y RECUPERACIÓN DE HIERRO, COBALTO Y NÍQUEL DE ALEACIONES.

La Compañía Electroquímica Gullspång, Suecia, ha desarrollado un proceso a escala piloto para la separación y recuperación de hierro, cobalto y níquel de trozos de aleaciones (10,57). El proceso incluye un pretratamiento pirometalúrgico, una disolución electrolítica en un medio de cloruros, una separación por extracción con solventes y una recuperación electrolítica de los metales. Se utilizan celdas de diafragma para la disolución anódica que simultáneamente deposita el metal que se ha separado mediante extracción con solventes. El residuo anódico consiste principalmente de carburos de molibdeno, wolframio y cobre. El electrolito que contiene una concentración total de cloruros de 50-100 g/l, además de hierro, cobalto y níquel se envía de las celdas electrolíticas a una celda de oxidación. El diagrama del proceso Gullspång para fragmentos de aleaciones níquel-cobalto se muestra en la figura 3-23 (11).

El hierro se oxida electroquímicamente debido a la generación de cloro en los ánodos y se extrae primero a una baja concentración de cloruros (de 50 a 100 g/l) en tres etapas de mezcladores Settler. Para ello se usa un solvente formado de Alamina 336 al 25% y de dodecanol al 15% en keroseno. Para obtener la extracción de los otros metales, la concentración de cloruros se aumenta por evaporación controlada. Las curvas de extracción en la figura 3-24 muestran la extracción selectiva del metal dependiendo del contenido total de cloruros (57). La evaporación del refinado a un contenido de cloruros mayor de 200 g/l permite la extracción de cobalto en seis etapas de mezcladores Settler. El condensado de la evaporación se utiliza para las remociones con agua (8 etapas para la recuperación del hierro y 3 etapas para la remoción del cobalto con un condensado ligeramente ácido a un pH de 2 a 3).

El refinado, conteniendo el níquel, se diluye con condensado a una concentración de cloruros de 102-150 g/l. Las tres soluciones de hierro, cobalto y níquel se recuperan electrolíticamente en compartimientos separados de la celda de disolución. Se ha reportado que la calidad del cobalto y del níquel es adecuada para emplearse por la Compañía en la manufactura de aleaciones de acero (11).

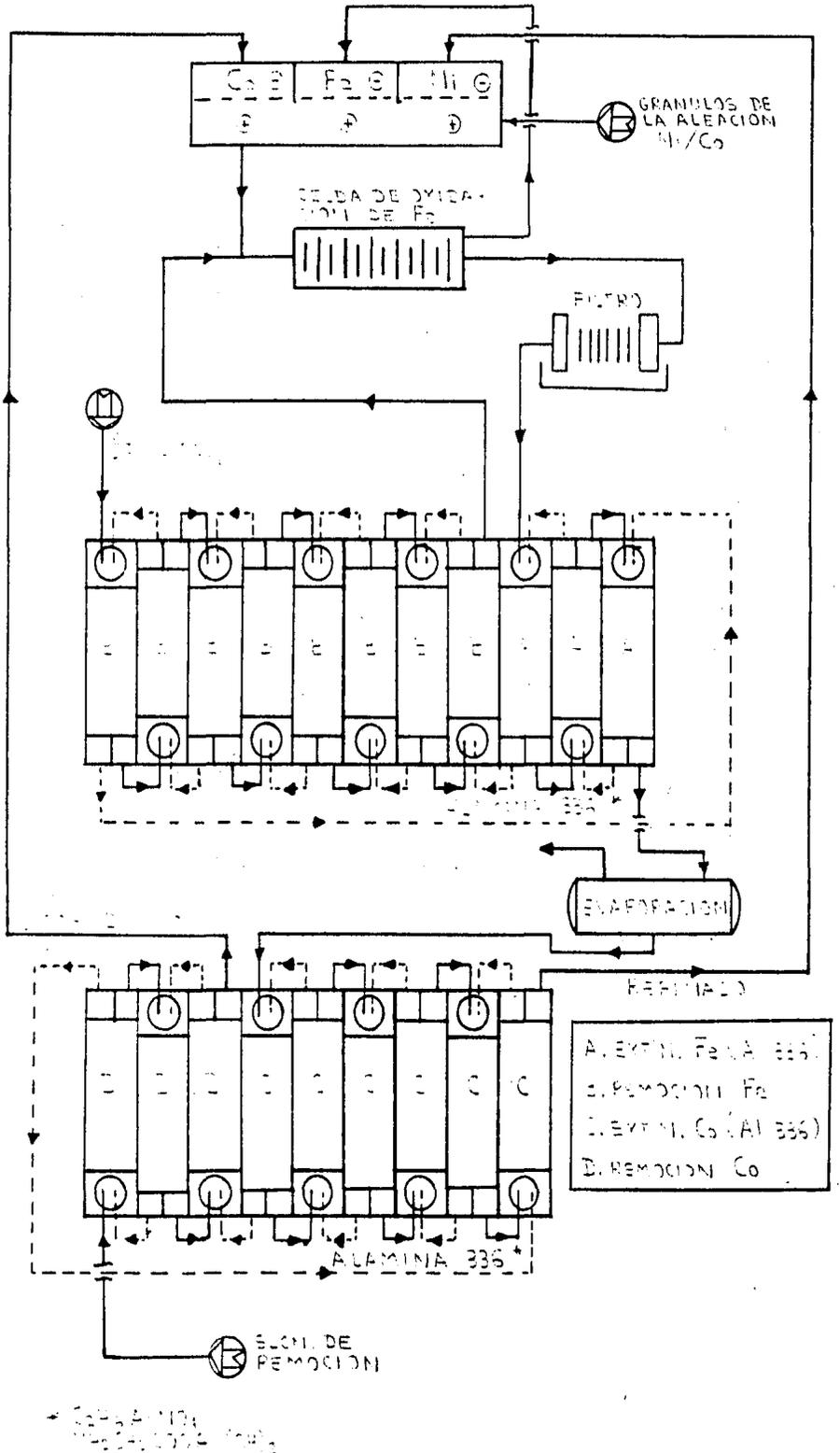


Fig. 3-23 Proceso Gullspang para tratar desechos de aleaciones Ni-Co.

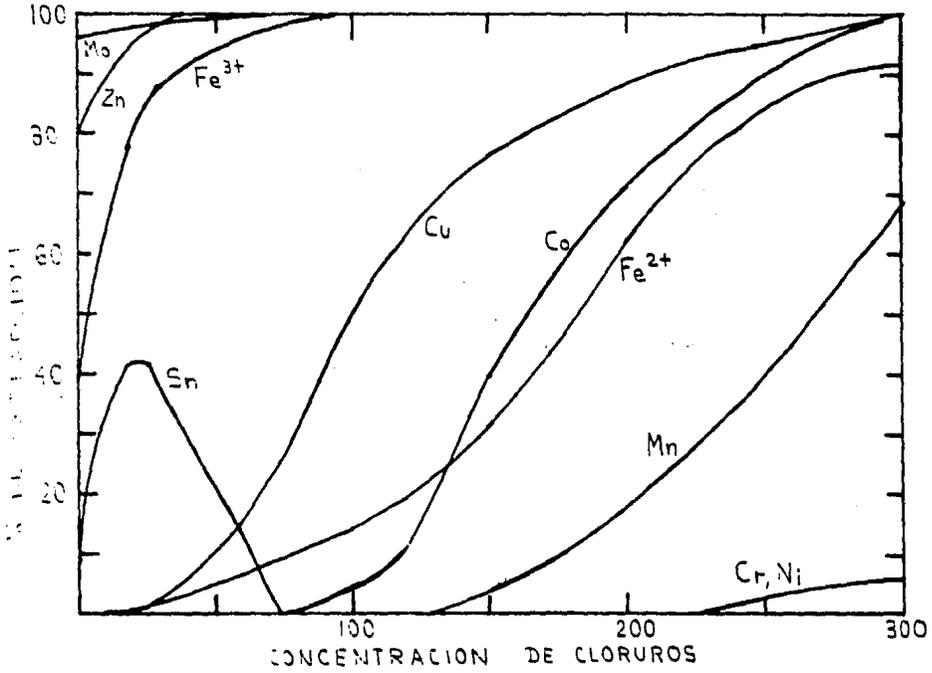


Fig. 3-24 Extracción de los metales como una función de la concentración del ion cloruro.

-PROCESO BAGGOTT-FLETCHER-KIRKWOOD.

Baggott et al. (10.58) describen un proceso para la recuperación de cobalto y níquel de superaleaciones utilizando HCl seguido por extracción con solventes. Los costos de este procedimiento son menores que los del proceso de  $H_2SO_4/SO_2$  de Ashbrook y Ritcey (54) descrito anteriormente en la sección sobre los tratamientos en medio de sulfatos. Esto se debe a que tanto el HCl usado para la disolución como el óxido de manganeso empleado para la precipitación del hierro y del cromo se recuperan y se reutilizan. Sin embargo, el costo de la planta es mayor por la necesidad de materiales de construcción resistentes a los cloruros.

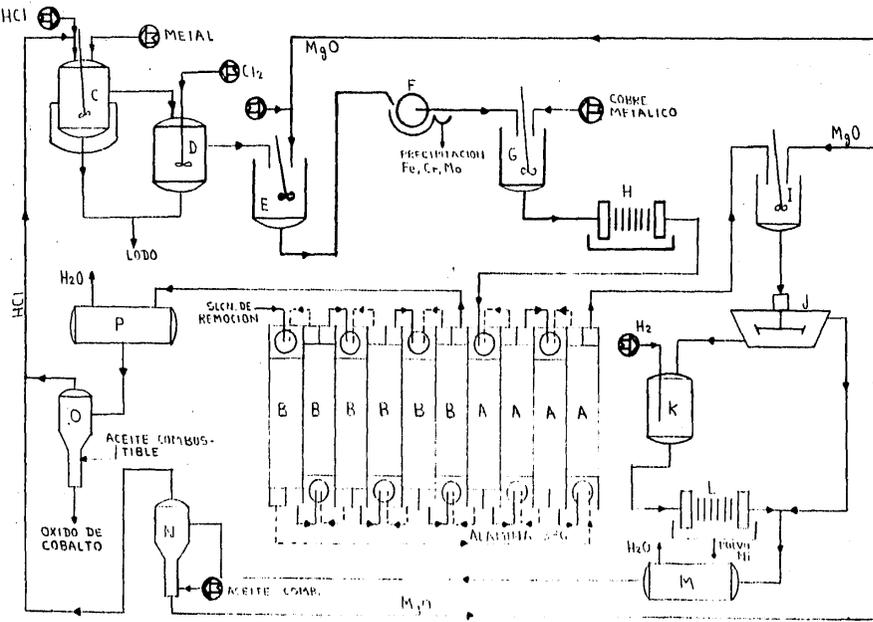
El proceso con cloruros para la recuperación de cobalto y níquel de desperdicios metálicos se presenta en la figura 3-25.

La aleación contiene en %: 37.5 de Ni, 4.0 de Co, 12.5 de Cu, 26.5 de Fe, 10.0 de Cr, 5.0 de Mo, 2.0 de W y 2.5 de Nb-Ta.

La solución, después del lixiviado y conteniendo 25 g/l de HCl se oxida con aire o cloro antes de la remoción del hierro y del cromo. Se añade MgO a la solución oxidada a un pH de 2.5 para precipitar los hidróxidos de hierro, cromo, molibdeno, etc. Aproximadamente el 90% del magnesio añadido se solubiliza como cloruro. Se requiere una redisolución del precipitado con HCl (pH=2) para perder un mínimo de metales solubles. La composición aproximada del precipitado hierro/cromo y del filtrado alimentado para la recuperación de los metales se muestra en la tabla 3.7.

TABLA 3.7

Material	Análisis del Precipitado y del Filtrado								
	H <sub>2</sub> O	Ca	Fe	Cr	Ni	Cu	Co	Mo	W
Precipitado de Fe/Cr (%)	20	7	20	7	3	1.4	0.7	1.4	0.4
Filtrado (g/l)	-	46	0.1	0.1	27.3	8.5	2.6	0.1	0.1



- A. EXTN. Co (Al 336)
- B. REMOCION Co
- C. LIXIVIACION
- D. OXIDACION DE Fe
- E. PPTN. Fe, Cr, Mo
- F. FILTRO
- G. CEMENTACION DE Cu
- H. FILTRACION DE Cu
- I. PPTN. DE Ni(OH)<sub>2</sub>
- J. CONDENSADOR
- K. REDUCC. A PRESION
- L. SOLIDO-LIQUIDO
- M. EVAPORACION
- N. TOSTADO
- O. TOSTADO
- P. EVAPORACION

Fig. 3-25 Proceso a base de cloruros para la recuperación de Co y Ni de desechos metálicos.

El cobre se remueve y se recupera del filtrado por cementación sobre polvo de cobalto o de níquel. Para llevar a cabo una máxima extracción de cobalto usando una amina terciaria en un sistema de extracción por solventes en cloruros, la concentración de éstos en la solución a alimentar debe ser mayor de 200 g/l. Esto se logra añadiendo  $MgCl_2$  ó  $NaCl$ .

La separación de cobalto y níquel se logra con una amina terciaria -- (Alamina 336 0.5 M en keroseno conteniendo isodecanol 5 v/o), obteniéndose una solución que contiene 10 g/l de Co; éste se recupera del solvente por un lavado con agua produciéndose de esta forma una solución acuosa de cloruro de cobalto con 40-50 g/l de Co. Después de su equilibrio con HCl, el solvente se recicla a la etapa de extracción. El licor de cobalto se concentra por evaporación y se alimenta a un tostador donde se produce  $Co_3O_4$  y se regenera HCl que se recicla a la etapa de disolución.

El refinado de la extracción contiene esencialmente todo el níquel y el magnesio. El primero se precipita como hidróxido de níquel por la adición de magnesia ( $MgO$ ). Después del condensamiento, el subflujo se reduce mediante hidrógeno a presión para producir polvo de níquel, y el sobreflujo (conteniendo la magnesia) se tuesta para producir HCl y  $MgO$  que se regresan a las secciones apropiadas del circuito.

## -PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO DE DESPERDICIOS METALÚRGICOS (10,59). PROCESO SLN.

La Sociedad de Níquel (SLN) , en Francia, ha descrito un proceso para la recuperación de níquel y cobalto de desperdicios metalúrgicos. El material que se alimenta (escorias) se purifica por inyección de cloro gaseoso en mata fundida semirefinada bajo una capa de NaCl. La escoria de NaCl resultante contiene los tres cloruros metálicos de hierro, cobalto y níquel. Los cloruros metálicos se solubilizan mediante un lixiviado con agua y se alimentan al sistema de extracción por solventes. La composición de la solución de lixiviación, en g/l, es: 56 de níquel, 21.6 de cobalto, 36.4 de hierro, 0.15 de cobre, 55 de sodio y teniendo una concentración de  $Cl^-$  y de  $H^+$  de 7.3 N y 0.2 N, respectivamente.

Basándose en la capacidad de retención de los extractantes probados, en la selectividad, en la facilidad de remoción y en la velocidad de separación de las fases, se seleccionaron dos extractantes. Mientras que la amina secundaria Amberlita LA2 se escogió para la remoción de hierro, la amina terciaria Adogén 381 probó ser la más adecuada para la extracción y separación de cobalto del níquel. El diagrama de flujo del proceso SLN para la separación de níquel-hierro-cobalto de una solución de cloruros se muestra en la figura 3-26.

Utilizando Amberlita LA2 0.3 M en nafta 90/160 (99% de contenido aromático), la concentración de hierro en ésta es de 10 g/l y no depende de la concentración de cloruros. Si hay zinc presente, éste se extrae a una razón de 7 g/l. Para el circuito de cobalto, el Adogén 381 0.3 M en nafta 90/100 y conteniendo 3% en volumen de Shell octilol resulta en una capacidad de carga del metal de 8 g/l. Similarmente, si hay cobre, éste se extrae a una razón de 8 g/l.

El refinado proveniente de la extracción de hierro debe concentrarse mediante evaporación para incrementar el nivel de cloruros de 4.5 a 5 M. Este es el nivel deseado de cloruros que se alimenta a las cinco etapas de extracción de cobalto, seguidas de una de lavado y seis de remoción con agua. Por su parte, la separación del hierro requiere de cuatro etapas de extracción, una de lavado y cuatro de remoción con agua. Antes de reciclar

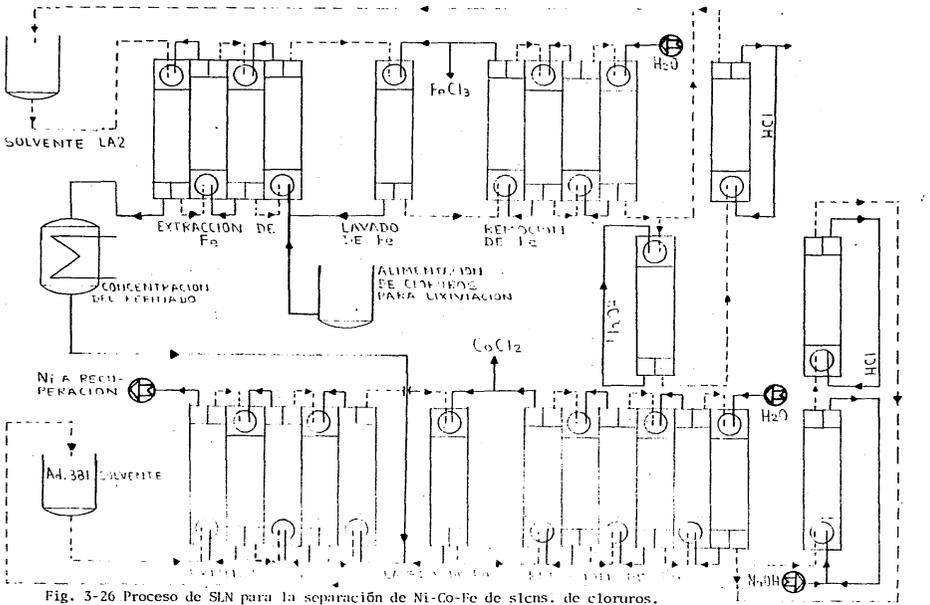


Fig. 3-26 Proceso de SLN para la separación de Ni-Co-Fe de slens. de cloruros.



los solventes, en ambos circuitos, es necesario un tratamiento inicial con NaOH y después otro con HCl. La pérdida de éstos en el proceso equivale a 330 mg de aminos/Kg de níquel producido.

Si bien existen extractantes apropiados tales como: Alamina 336, Aliquat 336 y compuestos alquil-sulfonio, se recomiendan las aminos cuaternarias. El factor de separación de cobalto sobre níquel mejora con un incremento en la concentración de cloruros, y cualquier cantidad de níquel coextraído se remueve por lavado con HCl 5 M.

## -PROCESO DEEPSEA VENTURES.

Deepsea Ventures trata nódulos oceánicos mediante su procesamiento con cloruros (10,60-68). El manganeso, el níquel, el cobre y el cobalto se transforman en cloruros solubles en agua usando  $\text{HCl}_{(g)}$  a temperaturas entre 200 y 400°C durante una hora, produciéndose  $\text{Cl}_{2(g)}$  como subproducto. El cloruro de hierro se convierte a óxido de hierro rociando la solución con vapor. Después de la separación líquido-sólido, se separan níquel, cobalto y cobre, y se recuperan por extracción con solventes seguida de electrodeposición. El manganeso se recupera del refinado por cristalización como cloruro de manganeso y su posterior reducción al metal.

En otra patente, Deepsea Ventures utiliza una mezcla de carbón, cloro y nódulos. Los cloruros metálicos se volatilizan (62) a temperaturas de 800 a 1000°C. De nueva cuenta, el hierro se convierte al óxido con vapor y los cloruros condensados se someten a lixiviación con agua, la ganga se remueve, y los metales se recuperan mediante extracción por solventes empleando Kelex 100\* como reactivo. El cobre se extrae primero. El refinado es entonces puesto en contacto con Kelex 100 a un pH de 3.5 para extraer cobalto y níquel, que se separan removiendo al segundo con electrolito agotado proveniente de la celda de electrodeposición de níquel. El cobalto se elimina con  $\text{HCl}$  y se purifica por extracción con TIOA, seguido por remoción y electrólisis (62, 65). El hierro se extrae de una solución de cloruros con una amina terciaria (si no se convierte previamente en óxido de hierro).

Deepsea Ventures ha desarrollado también un proceso para la lixiviación de nódulos con  $\text{HCl}$  a presión atmosférica. El níquel, el cobre, el cobalto y la mayor parte del hierro y del manganeso se convierten a cloruros solubles. Aproximadamente la mitad del ácido consumido se requiere para la reducción de manganeso, mientras que el restante se oxida a cloro (68).

La extracción por solventes con TBP se utiliza para extraer al hierro, que subsecuentemente se remueve y se recupera como  $\text{FeCl}_3$ . La descomposición produce  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{HCl}$  (vapor), que se recicla a la planta de ácido. El cobre, el cobalto y el níquel se cementan de la solución mediante manganeso reciclado.

\* Empleando Kelex 100 en soluciones alcalinas, el orden de extracción es:  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$ .

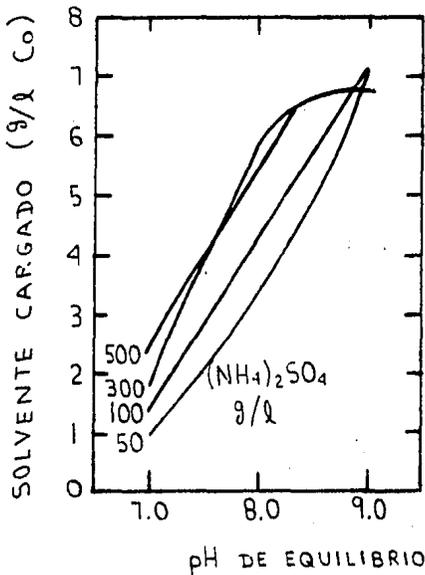
do, el cual se recupera del sobrenadante por concentración y cristalización, y se desplaza con aluminio metálico para producir manganeso metálico. El precipitado de cobre-níquel-cobalto se disuelve en una solución alcalina de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , y tanto el cobre como el níquel se recuperan por extracción con solventes y electrodeposición. El cobalto se recupera del refinado mediante precipitación.

### III.- SISTEMAS ALCALINOS DE SULFATO O CARBONATO DE AMONIO (10).

El uso de LIX 64N para la extracción de níquel-cobalto de soluciones amoniacaes se ha reportado por C.L. Merigold y R.B. Sudderth (69). Sin embargo, este método aunque efectivo no puede considerarse como un proceso adecuado para la recuperación total de cobalto.

Por otra parte, el cobalto, como  $\text{Co}^{3+}$ , se extrae de soluciones amoniacaes por Kelex 100. Como se observa en la figura 3-27, la extracción aumenta con un aumento tanto del pH (de 7 a 9) como de la concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (de 50 a 500 g/l). En la figura 3-28 se nota que el empleo de etapas múltiples de extracción con una solución de  $\text{Cu-Ni-(NH}_4)_2\text{SO}_4$  resultan infructuosas en la remoción de  $\text{Co}^{3+}$ , y en cambio el cobre se lava y reemplaza al cobalto.

Fig 3-27 Efecto del pH de equilibrio y de la Concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sobre la extracción de cobalto.



General Mills reporta que el  $\text{Co}^{3+}$  puede removerse del extractante -- LIX 64N por precipitación con  $\text{H}_2\text{S}$  (gas) (69). Sin embargo, si el cobalto se extrae como  $\text{Co}^{2+}$ , puede removerse del solvente por lavado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10%, pero si el solvente cargado se expone al aire, el  $\text{Co}^{2+}$  se oxida a  $\text{Co}^{3+}$ , resultando en un rápido decremento en la recuperación de cobalto. Esto se observa en la figura 3-29 (70).

El efecto de la temperatura, tiempo de retención y concentración del solvente sobre la extracción y selectividad de ésta hacia los metales que se encuentran en el sistema alcalino se muestran en las figuras 3-30 y 3-31.

La extracción y separación están controladas cinéticamente y puede observarse lo siguiente:

1.- La extracción de cobalto se mejora a altas temperaturas en un periodo de tiempo de 10 seg. a una hora.

2.- La separación de Cu/Co es óptima a 30 seg. a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , y después de dos minutos es óptima a temperatura ambiente.

3.- Cuando la concentración de Kelex 100 disminuye de 1.5 a 0.05 M, a un pH de 8.0, a temperatura ambiente y con un tiempo de retención de cinco minutos, la selectividad de Cu/Co, Zn/Co y Co/Ni se incrementa.

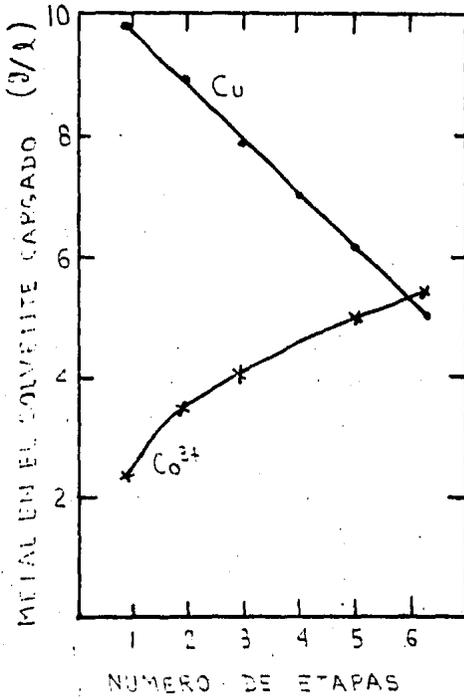


Fig. 3-28 Efecto del número de etapas de extracción sobre la separación de Cu y Co (III).

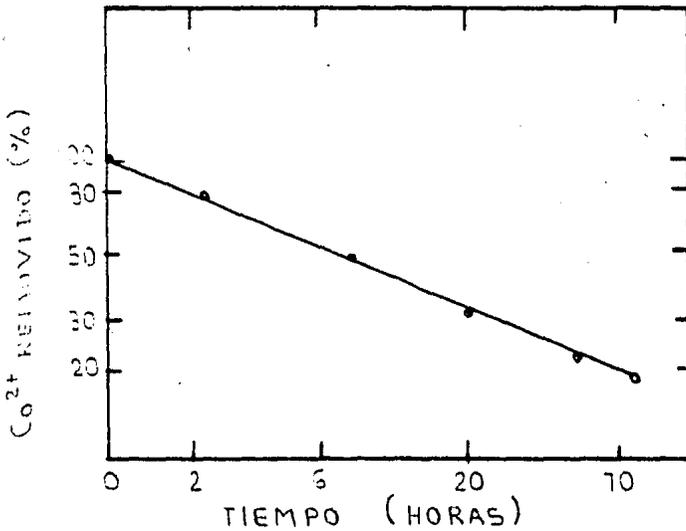


Fig 3-29 Efecto del tiempo en la oxidación y remoción de Co<sup>2+</sup>.

Fig 3-30 Efecto del tiempo y la temperatura sobre la extracción y separación de Cu, Zn y Co.

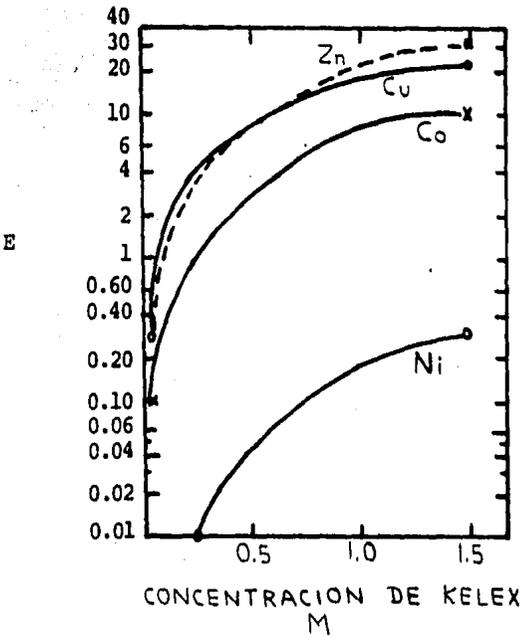
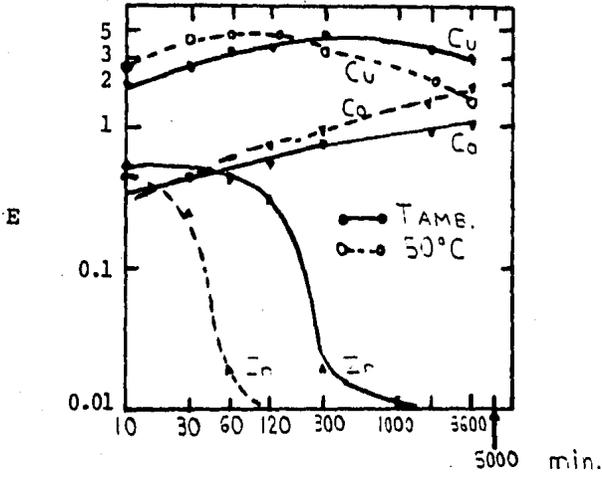


Fig 3-31 Efecto de la concentración de Kelex sobre la extracción.

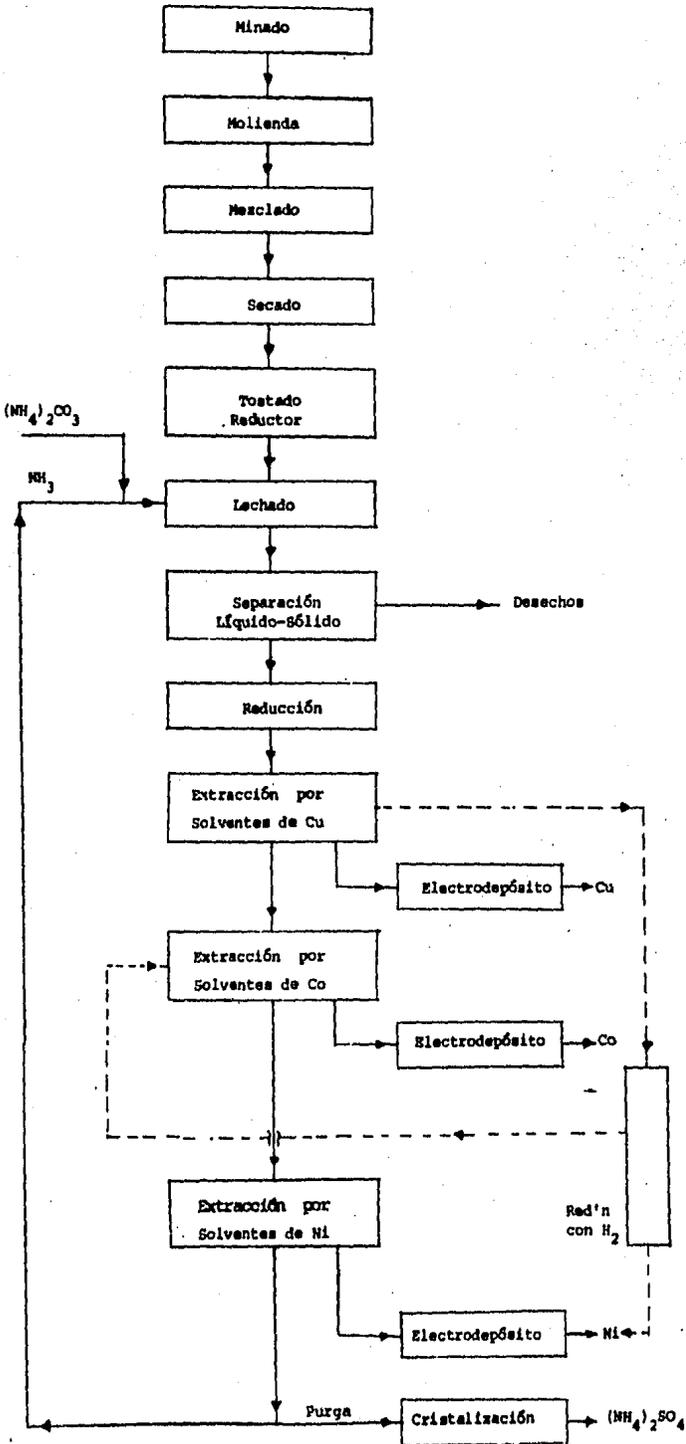
### -PROCESO RITCEY.

G.M. Ritcey propone un posible tratamiento hidrometalúrgico para el procesamiento de lateritas de níquel (10,70). Este proceso se muestra en la figura 3-32.

Después del tratamiento inicial del mineral (secado, molienda, reducción, tostado y lixiviación, así como la separación del líquido de los sólidos), la solución clarificada se envía a la recuperación de metales por extracción con solventes.

El Kelex 100 ó el LIX 64N extraen y separan el cobre de cobalto y níquel (siempre que el cobalto esté en el estado reducido). El cobre se remueve con  $H_2SO_4$  y se recupera por electrodeposición. El cobalto se recupera y se separa del níquel usando un ácido carboxílico terciario (43) tal como Versatic 10. De esta manera, el cobalto se recupera por remoción con  $H_2SO_4$ , seguida por precipitación y reducción con hidrógeno o electrólisis. El níquel remanente en la solución puede recuperarse como polvo metálico de alta pureza por reducción a presión, como cátodo de níquel por extracción con LIX 64N seguida por el electrodeposición o como polvo por precipitación de carbonato de níquel seguida por reducción a presión.

Fig. 3-32 Diagrama de Flujo del tratamiento Hidrometalúrgico de Laterita de Niquel.



### ~~PROCESO RITCEY-ASHBROOK.~~

G.M. Ritcey y A.W. Ashbrook han descrito un proceso para la separación de cobalto y níquel de soluciones amoniacaes empleando D2EHPA (42). Para mejorar las condiciones de extracción y separación de cobalto del níquel, la solución debe oxidarse para llevar el cobalto al estado de  $\text{Co}^{3+}$ , el pH debe estar entre 11 y 11.5, además de que la solución no debe contener más de 40 g/l de sulfatos (ver figura 3-33).

En una solución alcalina de nitrato amoniacal pueden tolerarse más de 100 g/l de  $\text{NO}_3$ . En la figura 3-34 se muestran los efectos del pH y de la concentración del solvente sobre la extracción de cobalto, níquel y cobre de una solución que contiene 2.5 g/l de Co, 1.1 g/l de Ni, 1.0 g/l de Cu, 20 g/l de  $\text{SO}_4$  y 100 g/l de  $\text{NH}_3$ , a una relación de las fases A/O de 5. Para preequilibrar el solvente se usa la sal de sodio de D2EHPA.

La extracción realizada en una solución de carbonato amoniacal muestra un descenso en la extracción de los metales comparada con un sistema de sulfatos. Con un aumento del pH la extracción del cobalto aumenta, mientras que la extracción del níquel disminuye. De igual forma, incrementado la concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  de 25 a 100 g/l, la extracción disminuye.

La alimentación contiene 17.4 g/l de Ni y 0.87 g/l de Co y se pone en contacto con D2EHPA 0.3 M en Shell 140, conteniendo TBP 5 v/o, a una razón O/A de 1. Los resultados se muestran en la figura 3-35. En los sistemas alcalinos de D2EHPA, el níquel y cobre coextraídos se remueven con una solución de sulfato cobáltico amoniacal. La recuperación de cobalto se realiza con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  del 5 al 10%.

Si bien el proceso antes descrito puede utilizarse para la separación de cobalto, níquel y cobre, se deben considerar las limitaciones del estado de oxidación, del pH y de la concentración del anión. Sin embargo, puede emplearse en el tratamiento de efluentes conteniendo bajas concentraciones de aniones.

El Shell SME 529, aunque diseñado para la extracción de cobre de soluciones ácidas, es también capaz de extraerlo de soluciones alcalinas. En soluciones ácidas, el níquel, el cobalto y el zinc no se extraen, no así el  $\text{Mo}^{6+}$  que forma un complejo fuerte. Por otro lado, el cobre, el níquel y el cobalto son fuertemente extraídos de soluciones alcalinas mediante el uso de Shell SME 529.

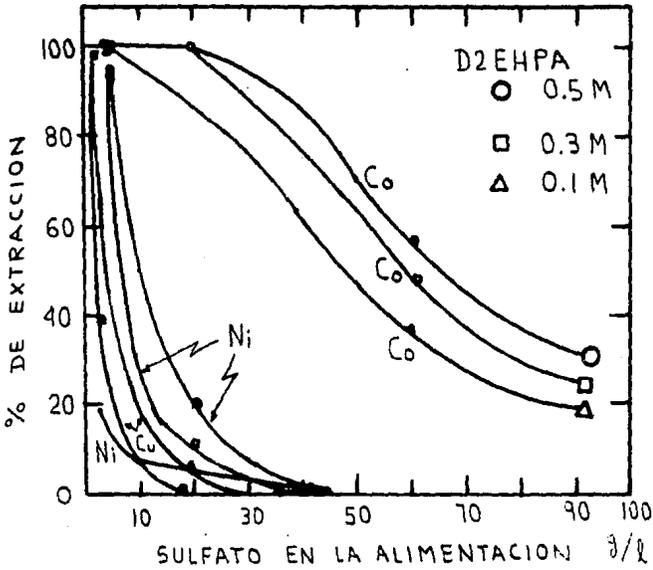


Fig. 3-33 Efecto de la extracción de Co, Ni y Cu con D2EHPA en medio de sulfatos.

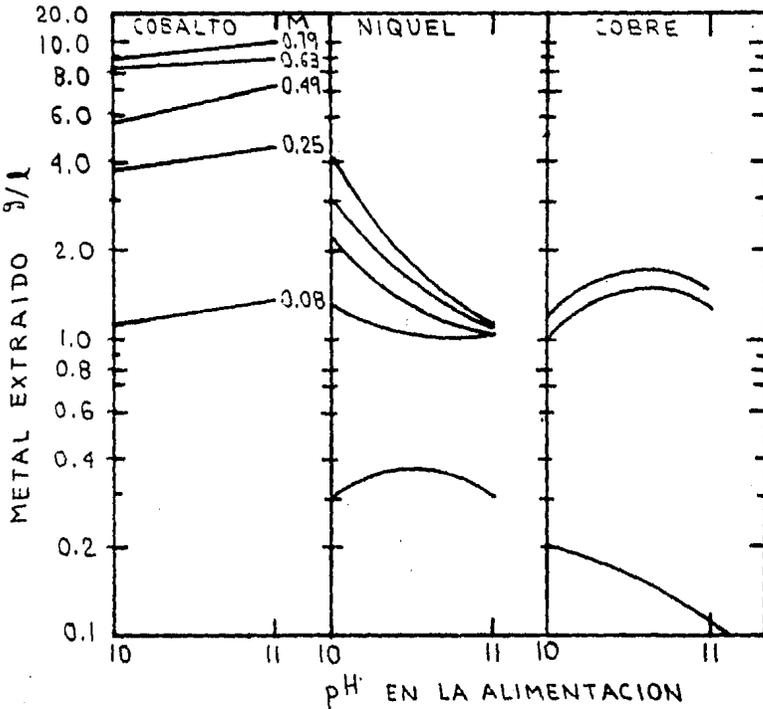


Fig. 3-34 Efecto de la molaridad del D2EHPA y del pH en la extracción de Co y Ni.

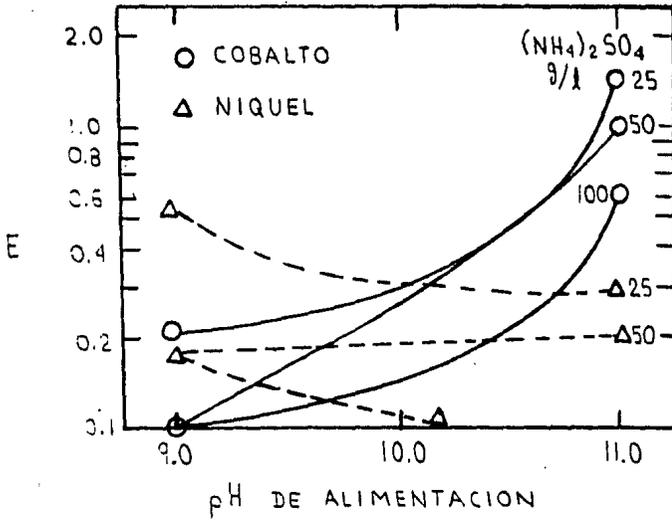


Fig 3-35 Efecto de la concentración del  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  y del pH sobre el coeficiente de extracción (E).

En esta última parte del capítulo se realiza una presentación cronológica de artículos recientes (incluyendo patentes, procesos y reportes de investigaciones) obtenidos mediante Bancos de Información. Cada uno de éstos se subdivide en:

- 1) Presentación.
- 2) Descripción.
- 3) Pruebas.
- 4) Notas relevantes.

## -EXTRACCIÓN POR SOLVENTES DE COBALTO DE LICORES AMONIACALES PROVENIENTES DE LA LIXIVIACIÓN DE LATERITA (71).

### 1) PRESENTACION.

El Departamento de Minas de Estados Unidos desarrolla un método para recuperar níquel, cobalto y cobre de lateritas que contienen menos de 1.2% de níquel y menos de 0.25% de cobalto. El método consiste en las siguientes operaciones unitarias: 1)reducción por tostado; 2)lixiviación; 3)extracción por solventes; y 4)electrodeposición. El proceso además refleja tres objetivos del mencionado Departamento: 1)recuperación de minerales valiosos de las lateritas; 2)bajo consumo de energía; y 3)recirculación de las soluciones. Este reporte hace referencia a la extracción del cobalto y a la preparación de un electrolito del mismo elemento mediante extracción por solventes del licor que se produce por este método.

### 2) DESCRIPCION.

#### 2.1) Datos Técnicos.

El Mineral laterítico se sujetó en primer lugar a una reducción a 525°C con monóxido de carbono. Esto redujo al níquel y al hierro a ferróníquel, y al cobalto y al cobre al estado metálico. El material reducido se sometió a lixiviación con una solución de hidróxido de amonio (a una concentración de 100 g/l) y sulfato de amonio (a una concentración de 300 g/l). Este paso solubilizó al níquel, al cobalto y al cobre como complejos amoniacatos. En general, el amoniacato de níquel que se formó es  $Ni(NH_3)_x(II)$ , donde el intervalo de x es de 2 a 6. Se produjeron complejos similares con el cobalto y el cobre, excepto que el primero se encuentra principalmente como  $Co(III)$ .

Posteriormente se removió del 80 al 90% del amoniaco presente en el licor de lixiviación, llevándose este último hasta un pH de 9.5; esto mejoró la extracción subsecuente de níquel. Tanto el níquel como el cobre se extra

jeron con LIX 64N, se separaron y se concentraron posteriormente mediante -  
remoción selectiva. El licor de lixiviación de sulfato de amonio amoniacoal,  
del cual se extrajeron estos dos metales, contenía 1.0 g/l de níquel, 0.3 --  
g/l de cobalto, 0.03 g/l de cobre y 0.02 g/l de zinc. El Co(III) que permane  
ció en el refinado, después de la extracción de níquel y cobre, se redujo a  
Co(II) con cobalto metálico para favorecer su posterior extracción, la cual  
se llevó a cabo en un 94% con XI-51, el cual, a pesar de no ser una oxima, -  
forma quelatos orgánicos metálicos. Esta extracción en una etapa se realizó  
en un circuito continuo utilizando un mezclador Settler. El 94% del cobalto  
extraído por el XI-51 se separó (en una etapa) de este último con electrolito  
agotado de cobalto que contenía 77 g/l de cobalto y 18 g/l o menos de --  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El zinc extraído se removió del electrolito de cobalto, que contenía  
5 g/l o menos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mediante D2EHPA.

## 2.2) Diagrama de flujo.

El método arriba descrito se muestra en la figura 3-36, y el sistema de  
extracción por solventes del cobalto se ilustra en la figura 3-37.

El circuito continuo que se muestra en la figura 3-37 consiste en una -  
columna de reducción de cobalto, una etapa de extracción, dos etapas de lava  
do a contracorriente con H<sub>2</sub>O-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, una etapa de lavado a pH controlado  
y una etapa de remoción. El sistema de recuperación de zinc no se muestra en  
el diagrama.

Los resultados del circuito continuo de extracción por solventes para -  
cobalto se muestran en la tabla 3.8

## 3) PRUEBAS.

Los métodos experimentales en la evaluación de XI-51 para la recupera-  
ción de cobalto empezaron con una serie de pruebas para determinar la máxima  
capacidad de carga de este metal en el solvente. Para lograr esto se constru-

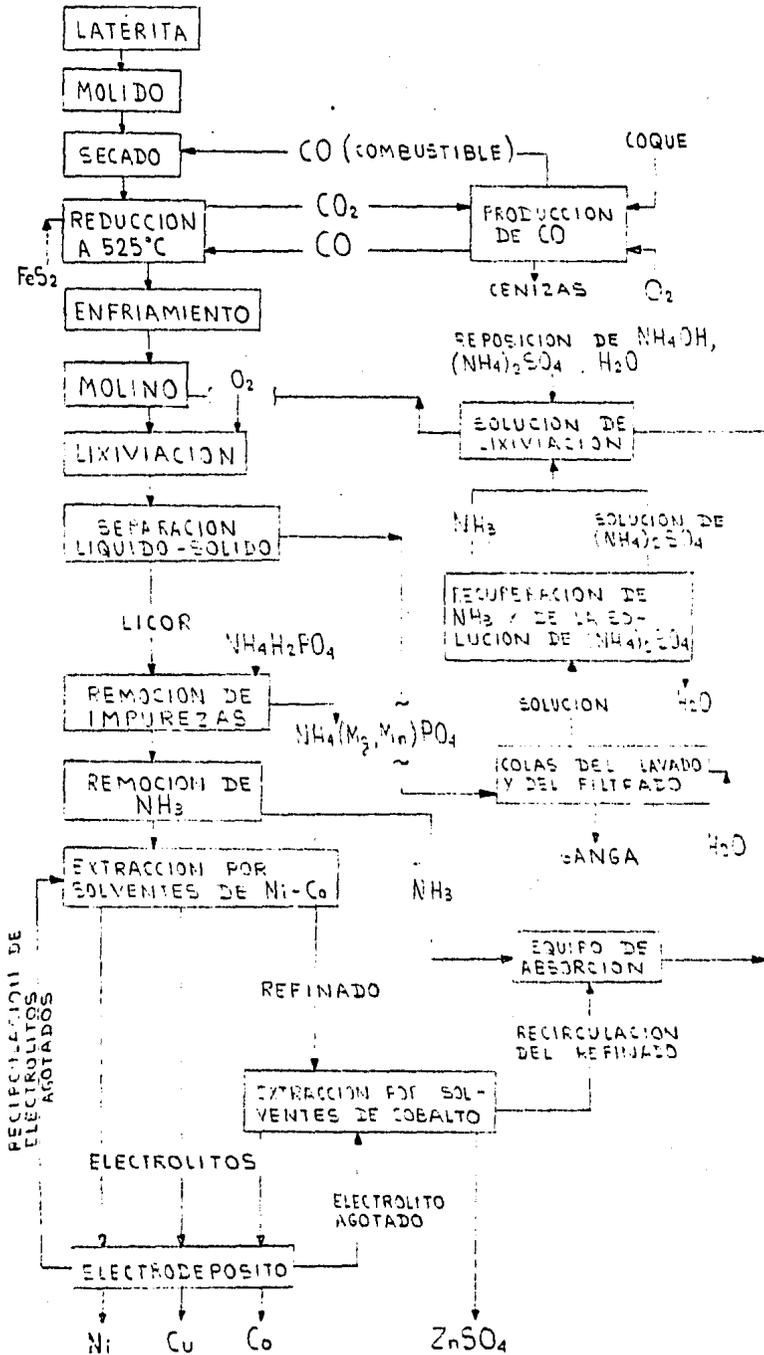
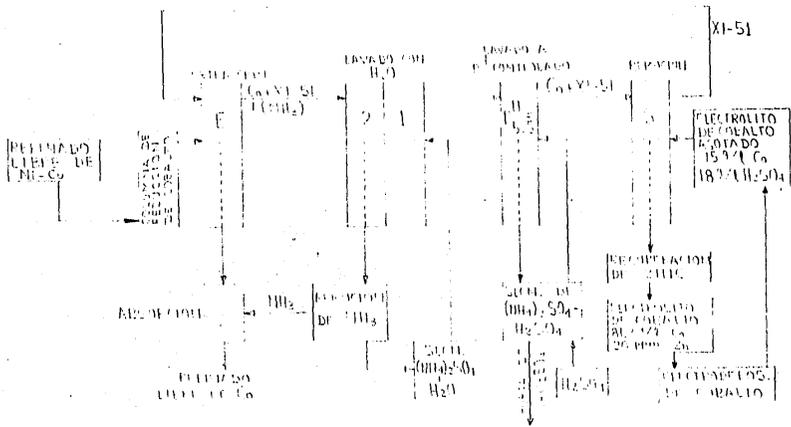


Fig. 3-36 Método de reducción en un horno y lixiviación amoniacal para lateritas.

Fig. 3-37 Sistema de extracción por solventes para cobalto.



El tratamiento del refinado (libre de Ni y Co) en la columna de reducción de cobalto durante 11 min., seguido por una etapa de contacto y reciclando al solvente, dan por resultado una extracción de cobalto del 94%. El refinado posterior a estos pasos contiene 0.02 g/l de Co, mientras que el solvente tiene la siguiente composición: 0.85 g/l de Co y 0.77 g/l de  $NH_3$ .

La pequeña concentración de Zn en el electrolito de Co (20 ppm) indican que bajo estas condiciones se lo se extrae una pequeña cantidad de este elemento.

TABLA 3.8

Circuito Continuo de Extracción por Solventes para Cobalto, 20°C

Solución	g/l						Flujo ml/min	O/A	
	Co	Zn	Ni <sub>3</sub>	Ni <sub>4</sub> OH	(Ni <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Alimentación	Con Recirculación
Refinado de Ni-Cu	0.24	0.02	-	10.0	302	-	47.4	0.4	1.0
Efluente de la columna	0.36	0.02	-	9.8	296	-	47.4	0.4	1.0
Refinado	0.02	0.02	-	9.0	298	-	47.4	0.4	1.0
Solvente cargado	0.85	-	0.77	-	-	-	20.5	0.4	1.0
Agua de lavado alimentada	0.006	-	-	0.1	118	-	18.8	1.1	1.1
Agua de lavado a la salida	0.005	-	-	1.3	118	-	18.8	1.1	1.1
Solvente lavado con agua	0.86	-	0.206	-	-	-	20.5	1.1	1.1
Lavado a pH controlado, Solcn. alimentada	0.3	-	-	-	113	0.05	18.8	1.1	1.1
Lavado a pH controlado, Solcn de salida	0.06	-	-	-	106	0.04	18.8	1.1	1.1
Lavado a pH controlado, Solvente	0.83	-	0.013	-	-	-	20.5	1.1	1.1
Solcn. de remoción alimentada (electrolito agotado)	77.3	0.003	-	-	0.1	18.1	4.0	5.1	1.6
Electrolito impregnado	81.3	0.02	-	-	0.5	10.9	4.0	5.1	1.6
Solvente removido	0.05	-	-	-	-	-	20.5	5.1	1.6

veron isotermas de equilibrio para la extracción, lavado y remoción; éstas se usaron además para predecir el número de etapas necesarias para obtener una eficiencia de recuperación deseada. También se investigó la cinética -- (entendiéndose como la velocidad de transferencia de masa bajo condiciones específicas y expresada como el porcentaje alcanzado al equilibrio en un -- tiempo dado) y la velocidad de separación de las fases.

Los resultados y las pruebas experimentales que aquí se presentan, se agrupan en el siguiente orden: a) composición del solvente, b) extracción, - c) lavado con sulfato de amonio-agua, e) remoción, f) cinética y g) separa--- ción de las fases.

a) Composición del Solvente.

En pruebas preliminares con el XI-51 se experimentó una lenta separación de las fases y a menudo se formaron emulsiones, además se precipitó el cobalto en la fase orgánica cuando el solvente tenía la siguiente composición: 10% en vol. de XI-51, 10% en vol. de isodecanol y 80% en vol. de - Kermac 470V -- un keroseno que contiene de 10 a 15% de fracción aromática-- (relación 10-10-80). En pruebas subsecuentes a la misma composición del sol<sup>u</sup>vente y evitando que éste alcanzara su máxima capacidad de carga, se eliminó la precipitación; sin embargo, continuó la mala separación de las fases. - Debido a esto, las pruebas se encaminaron a encontrar la composición del - solvente que produjera una separación satisfactoria.

Primero se investigó el efecto de la relación O/A sobre la separación entre las fases. En estos ensayos se puso en contacto un licor que contenía, en g/l, 0.8 de Co, 25 de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 300 de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  con un solvente cuya composición era 10-10-80. Se fijó la temperatura, la intensidad y el tiempo de agitación, así como la composición de las soluciones. Los resultados se -- muestran en la figura 3-38. De esta gráfica se puede ver que la velocidad y la completa separación de las fases se favorece a razones altas de O/A.

El efecto de la concentración del isodecanol en el solvente se determi<sup>n</sup>ó de una manera similar. La concentración óptima fue del 15% en vol. em--- pleando una relación O/A de 2 (mostró ser la razón más eficiente en las -- pruebas anteriores). Las condiciones y los resultados del experimento se - dan en la figura 3-39.

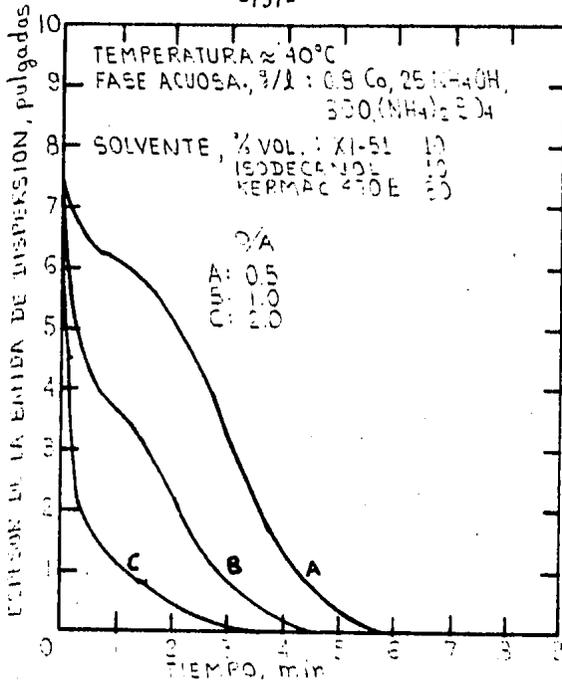


Fig. 3-38 Efecto de la razón O/A en la separación de las fases.

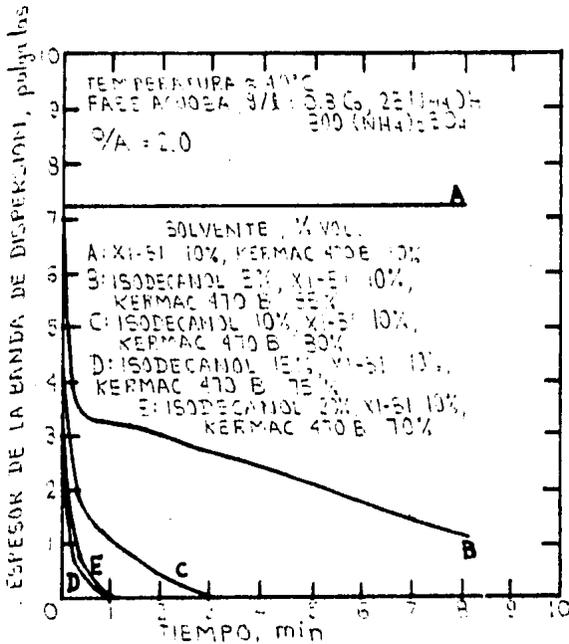


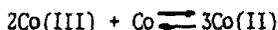
Fig. 3-39 Efecto de la concentración de isodecanol en la separación de las fases.

La velocidad de separación de las fases es, aparentemente, una función inversa de la concentración del XI-51 en el solvente figura 3-40 Datos anteriores mostraron una alta capacidad de carga del cobalto en el XI-51 a una concentración del último del 3% en vol., a un pH de 9.5. De esta manera, las pruebas siguientes se llevaron a cabo a una concentración del solvente, en % en vol., de :3 de XI-51, 15 de isodecanol y 82 de Kermac 470B.

b) Extracción.

El refinado, producto de la extracción del níquel y del cobalto (de aquí en adelante únicamente le llamaremos refinado), contenía de 0.1 a 0.3 g/l de Co(III). La máxima capacidad de carga de este último en el solvente fue de 0.06 g/l. Pruebas previas con soluciones a pH de 9.5 mostraron que la máxima capacidad de carga de Co(II) en el solvente fue de 1.9 g/l. A esta concentración no hubo precipitación en la fase orgánica, concluyéndose que no es ésta la máxima capacidad de carga del solvente (a una concentración de XI-51 de 3% en vol.). Por lo tanto, se investigó la forma de reducir el Co(III) a Co(II) antes de la extracción.

El refinado se bombeó a través de una columna que contenía una cama de cobalto metálico para lograr la reducción de acuerdo a la reacción siguiente:

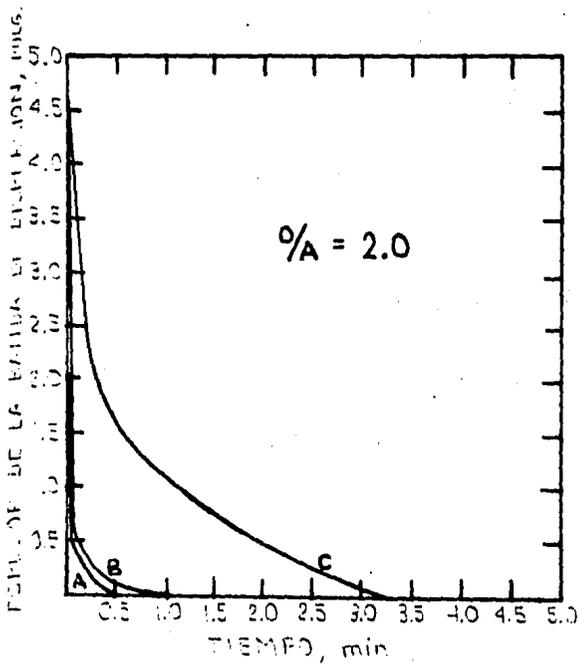


El aire se eliminó de la columna para evitar que la cama de cobalto fuera lixiviada y para no permitir que se oxidara el Co(II) a Co(III). La agitación se suministró introduciendo argón por el fondo de la columna.

La eficiencia de la columna se ilustra en la figura 3-41. Se varió el flujo de alimentación del refinado propiciándose un intervalo de tiempos de residencia.

Posterior a la reducción, se llevó a cabo la extracción de Co(II). La isoterma de extracción se ilustra en la figura 3-42. La máxima capacidad de carga de cobalto en el solvente fue de 1.4 g/l, a un pH de refinado de 9.5. Esta determinación se hizo con un refinado que tuvo un tiempo de residencia de 14 minutos en la columna de reducción.

La extracción de Co(II) por el solvente depende en gran medida del pH. En la figura 3-43 se muestran las condiciones y los resultados del experi-



TEMPERATURA = 40°C

FASE ACIDIA, EN 3/l : 0.8 DE  $\text{Co}$ ,  
1.2 DE  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 300 DE  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

SOLVENTE, EN % VOL. :

A: XI-51 5%, 130DECANOL 10%,

KERMAC 470 B 85%

B: XI-51 5%, 130DECANOL 10%,

KERMAC 470 B 85%

C: XI-51 10%, 130DECANOL 10%,

KERMAC 470 B 80%

Fig. 3-40 Efecto de la concentración de XI-51 en la separación de las fases.

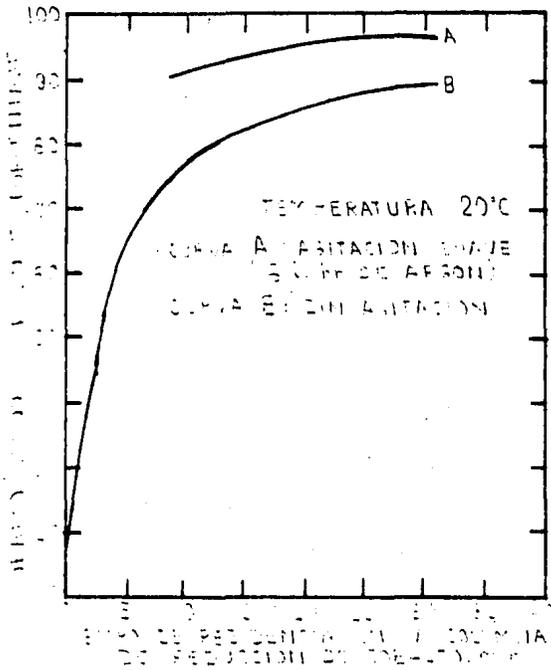


Fig. 3-41 Porcentaje de Co(III) que se reduce contra tiempo de residencia en la columna.

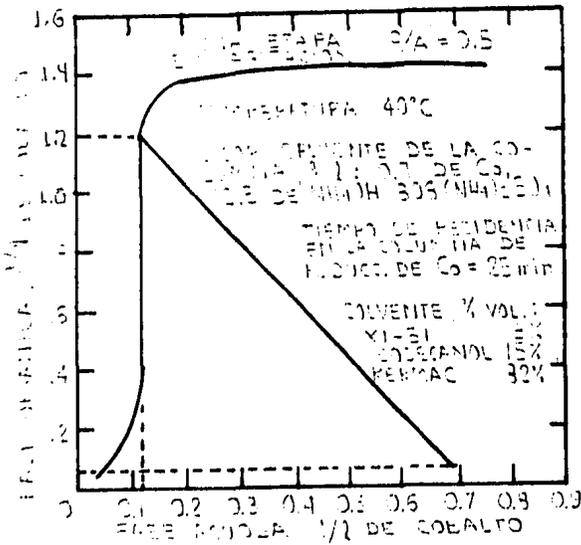
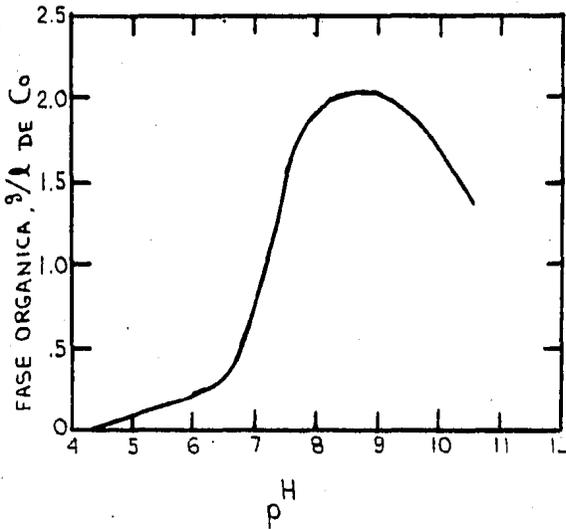


Fig. 3-42 Isotherma de extracción de Co.



TEMPERATURA 20°C

LICOR: 0.5 g/l Co

300 g/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

EL pH SE AJUSTA CON NH<sub>4</sub>OH o  
CON H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

FASE ORGANICA: XI-51 3% VOL.

ISODECANOL 15% VOL.

KEPMAC 470B 82% VOL.

A pH MAYOR DE 7.5 SE EMPLEA  
ARGON

Fig. 3-43 Co(II) extraído contra pH.

mento. Como se observa, este metal empieza a extraerse a un pH mayor de 4.5, alcanzando su máxima extracción entre 8 y 9.5 ( a las condiciones de la -- prueba). Al incrementar la concentración de  $NH_3$  libre a un pH mayor de 9.5, probablemente se forman complejos amoniacatos que inhiben la extracción de  $Co(II)$ .

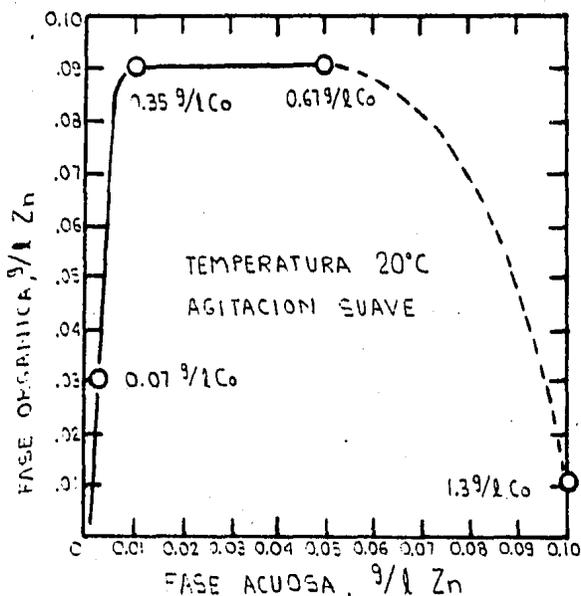
Además del cobalto, el solvente pudo extraer otros iones metálicos, - principalmente níquel y zinc; el primero se extrajo casi completamente por LIX 64N antes de la extracción del cobalto, mientras que el segundo permaneció en el refinado donde la concentración aproximada de níquel y cobre, en - g/l, fue de 0.01 y menor de 0.001, respectivamente. Se hizo entonces necesario el estudio de métodos para controlar las impurezas de níquel y zinc en el electrolito de cobalto. Si la contaminación de níquel llegaba a ser un - problema, ésta se controló por una pequeña purga.

Por otro lado, se consideraron dos métodos para controlar el nivel de zinc en el electrolito: 1) permitir la máxima extracción de cobalto (si éste existe en altas concentraciones) por el XI-51 y así disminuir la remoción - de zinc, ó, 2) extracción por solventes del zinc contenido en el electrolito de cobalto mediante D2EHPA y su posterior recuperación como sulfato de zinc cristalino (el cual pareció ser más adecuado). En la figura 3-44 se presenta la isoterma de extracción de zinc en presencia de cobalto por XI-51; -- también se muestran las condiciones del experimento.

En la tabla 3.9 se analiza el efecto que produce en la extracción de - otros iones la presencia del  $Co(II)$ , a  $40^\circ C$ .

TABLA 3-9

O/A	Co g/l	Máximo porcentaje de carga	Zn g/l	Ni g/l	$NH_3$ g/l <sup>2</sup>
0.25	1.40	99	0.001	0.02	0.64
1.00	0.54	38	0.01	0.04	0.75



LICOR (EFLUENTE DE LA COLUMNA)	g/l
COBALTO	0.35
ZINC	0.10
NH <sub>4</sub> OH	5.30
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	296.00

SOLVENTE	% VOL
XI-51	3
ISODECANOL	15
KERMAC 410 B	82

TIEMPO DE RESIDENCIA EN LA COLUMNA  
DE REDUCCION DE COBALTO : 9 min

LOS CIRCULOS INDICAN EL COBALTO  
CARGADO EN EL SOLVENTE

Fig. 3-44 Isotherma de la extracción de Zn en presencia de Co.

Como se observa en la tabla exterior, el solvente también remueve al  $\text{NH}_3$ .

Una concentración de 3% en vol. de XI-51 en el solvente extrajo 1.1 g/l de  $\text{NH}_3$  y la extracción estuvo en función de su concentración en el licor y de la cantidad de cobalto removido por el solvente. Al menos dos mecanismos fueron responsables, aparentemente, de esta extracción: 1) el amoniaco disuelto en Kermac 470V y 2) los iones amonio se extraen por el XI-51.

La extracción de  $\text{NH}_3$  en el solvente se determinó por el contacto de una porción de éste último con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a una concentración de 10 g/l; la relación O/A fue de 1. Después del contacto, la solución se analizó para  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , calculándose así la carga de  $\text{NH}_3$ .

#### c) Lavado con Sulfato de Amonio-Agua.

Debido al amoniaco presente en el solvente, éste debe lavarse antes de removerle el cobalto. De otra forma, se generan en el electrolito cantidades excesivas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  causando la posible precipitación de la sal doble  $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . El amoniaco se remueve mediante un lavado con ácido diluido, pero esto genera  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  con una pérdida de amoniaco. El lavado del solvente con una solución de  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  elimina casi completamente al amoniaco, el cual pudo removerse por calentamiento a  $50^\circ\text{C}$  y aireación moderada (menos de 0.1 g/l) durante 6 horas. Una concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  de 120 g/l optimizó tanto la remoción de amoniaco como la separación de las fases. La eliminación del amoniaco y de los iones amonio (del solvente) fue incompleta, lo que se debió quizá a la presencia de los iones en el XI-51, sin un lavado de neutralización final. Posteriormente el amoniaco se eliminó de la solución que lo remueve del solvente y ésta se recicló a las etapas de lavado.

#### d) Lavado a pH Controlado.

Alternativamente una etapa de lavado a pH controlado removió el amoniaco residual del solvente. Se debe tener cuidado en esta operación de tal manera de fijar el pH para la remoción adecuada del amoniaco sin eliminar apreciablemente el cobalto. El pH óptimo se encontró entre 5.5 y 6

e) Remoción.

Para seleccionar la concentración del cobalto y del  $H_2SO_4$  en el electrolito que se emplea en la remoción del primero del XI-51, se consideraron tres factores: 1)remoción eficiente de cobalto, 2)extracción de zinc del electrolito de cobalto y 3)electrodepósito cuantitativo de cobalto. En la tabla 3.10 se muestran los resultados para determinar el nivel de ácido necesario para obtener una buena remoción de cobalto. En estas pruebas, el solvente (conteniendo 85 g/l de Co)se puso en contacto con el electrolito (conteniendo 75 g/l de Co y cantidades variables de  $H_2SO_4$ ). Se empleó una relación O/A de 5.9. La solución de remoción aumentó así su concentración de cobalto en 5 g/l. Los datos indican que la adecuada extracción de cobalto (menos de 0.1 g/l de Co en el solvente lavado) se obtiene a una concentración de ácido al equilibrio mayor de 1 g/l, en una etapa.

TABLA 3.10

Efecto del Contenido de Acido en la Solución de Remoción sobre la Remoción de Cobalto a 20°C

Cantidad de Cobalto en el Solvente Lavado, g/l	Cantidad de $H_2SO_4$ en la Solución de Remoción g/l	pH de Equilibrio
0.34	0.3	2.8
0.23	0.4	2.6
0.14	0.5	2.4
0.09	1.0	2.0
0.10	1.8	1.8
0.09	3.2	1.6
0.09	4.5	1.4
0.06	5.2	1.3
0.03	11.0	1.1

También se investigó el efecto de la concentración del cobalto en la solución de lavado que se empleó para la remoción de este metal del solvente. Las soluciones del lavado, que contenían 12 g/l de  $H_2SO_4$  y cantidades

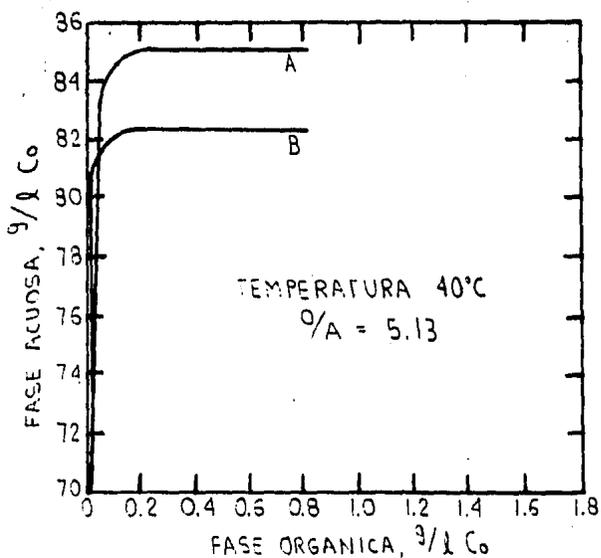
variables de cobalto que iban de 0 a 75 g/l, se equilibraron con el solvente que contenía 0.84 g/l de Co a una relación O/A de 5.9. Los resultados se muestran en la tabla 3.11. Como puede verse, la concentración de cobalto en la solución de lavado tiene un efecto insignificante en la remoción de éste del solvente en el intervalo de pH en que se desarrollaron las pruebas.

TABLA 3.11

Efecto de la Concentración de Cobalto en la Solución de Remoción sobre la Remoción de Cobalto a 20°C

Solución de Remoción			Solvente Removido
Co, g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/l	pH de Equilibrio	Co, g/l
5.4	0.1	3.2	0.10
31.8	0.3	2.8	0.11
58.3	0.4	2.7	0.13
80.7	0.6	2.4	0.10

Para mostrar las variaciones ocasionadas por el empleo de soluciones ácidas de diferente concentración se construyeron dos isotermas de remoción de cobalto, figura 3-45. Las curvas se generaron cargando el cobalto en el XI-51 (1.4 g/l de Co), lavando el solvente tres veces con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (O/A igual a 1) para eliminarle el amoníaco y poniendo en contacto el solvente con soluciones de lavado que contenían, aproximadamente, 75 g/l de Co y 9.3 ó 18.4 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Asumiendo un aumento de 5 g/l de cobalto (de 75 a 80 g/l) en la solución de lavado, la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se redujo de 9.3 a 1.0 g/l. Este es un nivel de ácido deseado para la extracción de zinc del electrolito. La máxima concentración permitida para esta impureza es de 5 a 100 ppm (72), ya que de otra forma provocaría un mal depósito de cobalto. Algunas variables investigadas para un buen depósito de cobalto son: 1) temperatura (50-85°C), 2) concentraciones de cobalto (55-80 g/l) y 3) con-



A: SOLUCION DE REMOCION 3/l  
 COBALTO 76.0  
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18.4  
 SOLVENTE CARGADO  
 COBALTO 1.44

B: SOLUCION DE REMOCION  
 COBALTO 18.6  
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9.3  
 SOLVENTE CARGADO  
 COBALTO 1.34

SOLVENTE % VOL.  
 XI-51 3  
 ISODECANOL 15  
 KERMAC 470B 82

Fig. 3-45 Isotherma de la remoción de cobalto.

concentración de  $H_2SO_4$  (9.75-30 g/l).

Algunas ventajas de emplear concentraciones mayores de  $H_2SO_4$  son: 1) mayor remoción de cobalto en una etapa, 2) menor voltaje requerido en el -- electrodepósito de cobalto, y 3) menor producción de óxido de cobalto en -- los ánodos durante el electrodepósito.

Como se mencionó anteriormente, el zinc se remueve del electrolito de cobalto con D2EHPA. La máxima capacidad de carga del metal en el solvente (conteniendo, en % el vol.: 20 de D2EHPA, 5 de TBP y 75 de Kermac 470B) se determinó a diferentes niveles de pH (ver tabla 3.12). El electrolito conte nía en g/l: 80 de Co, 5.0 de Zn y entre 0.4 y 9.0 de  $H_2SO_4$  .

TABLA 3.12

Carga de Zinc vs. Contenido de Acido en el electrolito de Cobalto a 20°C

Electrolito		Capacidad de Carga del Solvente D2EHPA	
$H_2SO_4$ , g/l	pH	Zn, g/l	Co, g/l
0.4	2.6	4.0	0.56
1.1	2.0	4.0	0.22
2.2	1.7	2.18	0.15
3.2	1.6	1.70	0.10
5.1	1.4	0.74	0.05
9.0	1.1	0.26	0.02

Como se observa en la tabla anterior (3.12), el D2EHPA extrae algo de cobalto, éste se removió fácilmente del solvente empleando una solución de  $H_2SO_4$  cuya concentración era de 5 g/l. El zinc, por su parte, se eliminó -- del solvente hasta que se alcanzó una concentración de  $H_2SO_4$  igual a 40 -- g/l. Una solución de lavado que contenía 100 g/l de zinc y 100 g/l de --  $H_2SO_4$  eliminó el 90% del zinc del solvente en una etapa ver tabla 3.13

TABLA 3.13

Efecto de la Concentración del Acido Sobre la Remoción de Zinc con D2EHPA a 20°C

Solución de Remoción, g/l		Solvente Removido <sup>1</sup> , g/l	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zinc	Zinc	Cobalto
5.2	100	7.40	0.01 <sup>2</sup>
10.2	100	6.05	0.01 <sup>2</sup>
15.3	100	5.30	0.01 <sup>2</sup>
20.1	100	3.82	0.01 <sup>2</sup>
42.0	100	1.55	0.01 <sup>3</sup>
51.3	100	1.10	0.01 <sup>3</sup>
60.6	100	0.80	0.01 <sup>3</sup>
81.5	100	0.44	0.01 <sup>3</sup>
99.0	100	0.20	0.01 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Solventes cargados provenientes del electrolito de cobalto conteniendo 80 g/l de Co, 0.5 g/l de Zn, y 1.0 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<sup>2</sup> Solvente cargado conteniendo 2.75 g/l de Zn, 0.26 g/l de Co.

<sup>3</sup> Solvente cargado conteniendo 2.1 g/l de Zn, 0.29 de Co.

#### f) Cinética.

Se realizaron una serie de pruebas a 20°C para definir la cinética de: 1) la extracción de Co(II) con XI-51, 2) la remoción de NH<sub>3</sub> del solvente por lavado con H<sub>2</sub>O-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y 3) la separación de cobalto del solvente. La única variable que se investigó en estas pruebas fue el tiempo de residencia en el mezclador.

La extracción de cobalto con XI-51 por un tiempo de 45 segundos produjo un segundo refinado que contenía 0.03 g/l de Co. El primer refinado (libre de níquel y cobre) que se utilizó en esta prueba - .38 g/l de Co-, se trató anteriormente durante 12 minutos en una columna de reducción con agitación.

De igual forma, la remoción de cobalto del solvente se llevó a cabo rápidamente.

La separación de cobalto del solvente probó ser la más lenta de las -- operaciones de transferencia de masa. Se empleó un solvente (1.3 g/l de Co) y una solución de remoción que contenía 75 g/l de Co y 18.3 g/l de  $H_2SO_4$ . Los resultados se muestran en la tabla 3.14.

TABLA 3.14

Cinética de la Remoción de Cobalto a 20°C

Tiempo, min	Solvente removido. Co, g/l	Equilibrio, %
0.5	0.39	71.1
0.7	0.19	86.7
1.0	0.09	94.5
2.0	0.02	100.0
3.0	0.02	100.0
4.0	0.02	100.0
5.0	0.02	100.0

g) Separación de las Fases.

En la figura 3-46 se grafica el espesor de la banda de dispersión contra el flujo para evaluar la separación de las fases en la etapa de extracción a diferentes razones O/A. Como se mencionó anteriormente, la separación se mejora a relaciones mayores entre las fases y se ve afectada por la concentración de cobalto en el solvente, por la concentración del amoníaco en el licor y por la temperatura de las soluciones.

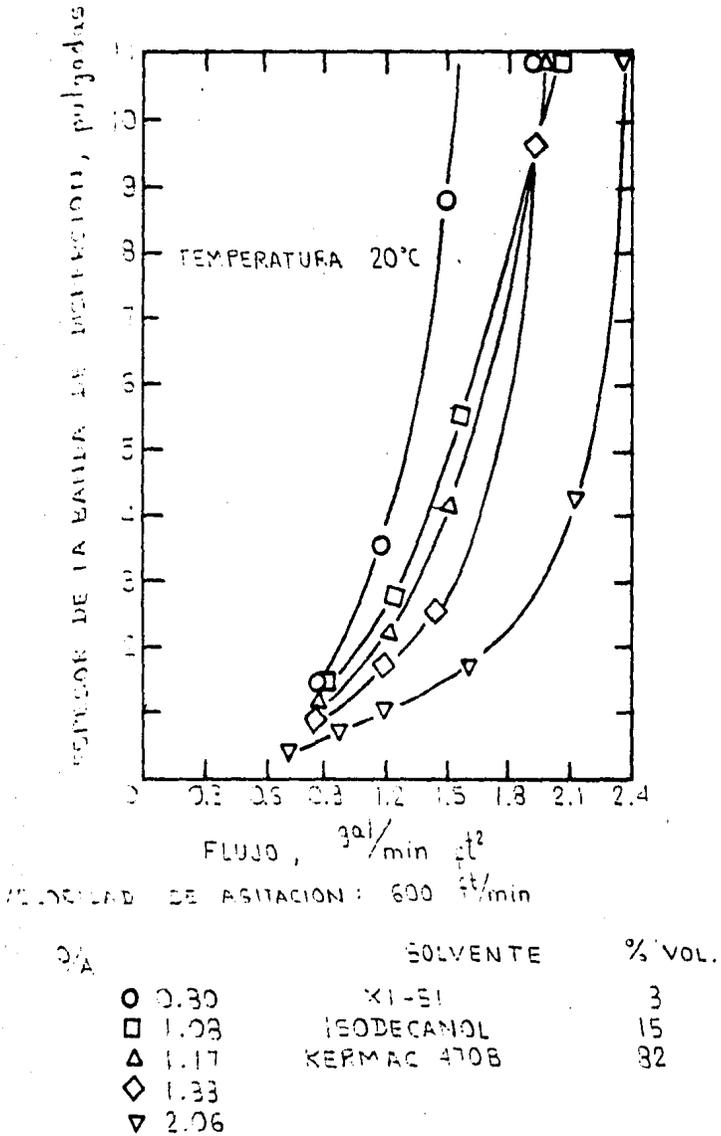


Fig. 3-46 Separación de las fases en la etapa de extracción de Co.

#### 4) NOTAS RELEVANTES.

El refinado que se obtiene después de la separación de níquel y cobre mediante LIX 64N se recircula a las etapas de lixiviación, así el cobalto aumenta su concentración, a menos que se remueva. En procesos comerciales (Nicaragua, Cuba; Greenvale, Australia y Marinduque, Filipinas) el cobalto se remueve por precipitación de sus sulfuros. Este método, además de introducir iones sulfuro en la solución de lixiviación produce un precipitado difícil de manipular y muy impuro que debe refinarse posteriormente.

Se ha investigado la separación de cobalto de soluciones que contienen sulfatos mediante extracción por solventes (73,74-75). Estos estudios se han probado en soluciones cuyo intervalo de pH es de 5 a 6.5, así como de 11 a 12. Los trabajos a pH elevado han mostrado no poder tolerar concentraciones de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mayores de 40 g/l (75). Si bien aún no se conoce un método satisfactorio de extracción por solventes para el cobalto, este tipo de separación ofrece las ventajas siguientes comparado con el método de precipitación de sulfuros: 1) regeneración del reactivo de lixiviación, 2) desarrollo de un proceso continuo, 3) bajos costos de operación, y 4) recuperación del metal puro acompañada de electrodeposición.

La composición del cobalto en el mineral del cual va a separarse es fundamental en la elección del extractante adecuado; así, las bajas concentraciones de cobalto, normalmente encontradas en los licores de lixiviación de las lateritas (de 0.1 a 0.3 g/l), permiten la selección de la concentración del XI-51 en base a las características óptimas para llevarse a cabo la separación de las fases y no en los requerimientos de extracción.

Por otro lado, como se mencionó en el apartado anterior, la remoción de amoníaco del solvente no es completa, y para que éste se elimine casi en su totalidad, sin emplear un gran número de etapas se requiere que: 1) la solución de lavado tenga una baja concentración de amoníaco, y 2) el incremento de esta concentración en la solución de lavado sea relativamente pequeño.

En conclusión, se emplea un sistema de extracción por solventes (3% en vol. de XI-51 como solvente) para extraer en una etapa 94% de Co de un refinado libre de Ni y Cu, que contiene 0.24 g/l de Co y 0.02 g/l de Zn, después de haberse tratado este último en una columna de reducción de cobalto.

Aproximadamente el 98% del amoníaco contenido en el solvente se remueve en dos etapas de lavado: 1) dos etapas de lavado con  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , las cuales recuperan y recirculan 73% del amoníaco, y 2) una etapa de lavado a pH controlado. El electrolito de cobalto se prepara tratando el solvente con electrolito agotado cuya concentración es: 75 g/l de Co y 18 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

El zinc coextraído puede removerse del electrolito de cobalto, cuya concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  debe ser de 1 a 3 g/l, con D2EHPA a una concentración del segundo de 20% en vol. La remoción de zinc del solvente se lleva a cabo con una solución que contiene 100 g/l de zinc y 40 g/l o más de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## PROCESO PARA EXTRAER COBRE, COBALTO Y NÍQUEL DE UNA SOLUCIÓN -- ACUOSA CONTENIENDO IONES AMONIO (76).

### 1) PRESENTACION

El cobre, cobalto y níquel son metales valiosos. Uno de los métodos empleados para recuperar estos metales, a menudo presentes como -- sulfatos y/o carbonatos, envuelve el uso de sistemas de lixiviación -- con amoniaco; con este tipo de tratamiento y sin el empleo de procedimientos complicados, dichos metales son lixiviados simultáneamente del mineral. Se hace entonces necesario separarlos de la solución lixiviada y aislarlos individualmente.

En sistemas cuyo lixiviado es ácido, la extracción líquido-líquido de los metales contenidos en la solución, mediante una fase orgánica conteniendo extractantes solubles en ésta, tales como ácidos orgánicos, cetonas y alcoholes, ha demostrado gran efectividad. Sin embargo, este tipo de extracción es generalmente ineficiente como medio para recuperar y separar cobre, cobalto y níquel de una solución amoniaca de lixiviación, no sólo debido a que la mayoría de los extractantes comunes (por ejemplo, ácidos orgánicos) son solubles en la solución alcalina de lixiviación -pH de 7.5 a 9.0-, sino que también la presencia de iones amonio en esta solución disminuye la capacidad de los extractantes orgánicos comunes para remover efectivamente los metales valiosos de la solución acuosa.

La aplicación de un proceso de extracción líquido-líquido comercialmente atractivo para la recuperación de cobre, cobalto o níquel de una solución amoniaca de lixiviación, depende por lo tanto, de proveer un compuesto (o clase de compuestos) que sea insoluble en un medio acuoso alcalino y que sea capaz de extraer selectivamente uno o más de estos tres metales de la solución amoniaca.

Se ha encontrado que proporciones relativamente grandes de cobre y cobalto (como las contenidas en lixiviados amoniacaes de minerales que los contienen), se extraen selectivamente de soluciones alcalinas,

conteniendo iones amonio, mediante el uso de soluciones no acuosas de extractantes inmiscibles en agua de dialquil metanos, teniendo entre 9 y 21 átomos de carbono, conteniendo grupos alquilo  $\alpha$ -ramificados, estos últimos llevando preferentemente de 4 a 7 átomos de carbono.

La solución acuosa contiene por lo menos 0.01 equivalentes de iones amonio/l. Bajo condiciones amoniacaes alcalinas, este proceso separa cobre de níquel, cobre de zinc, cobalto de níquel y, controlando las condiciones de extracción, separa cobre de cobalto.

El dialquil metano empleado como extractante contiene dos grupos  $\alpha$ -alquil-alquilo o  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dialquialquilo, cada grupo contiene de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 7 átomos como se mencionó anteriormente. Ejemplos de grupos alquilo ramificados en la posición  $\alpha$ , que son incorporados adecuadamente en los agentes extractantes, incluyen los grupos acíclicos alquilo  $\alpha$ -ramificados tales como: isobutirilo, pivaloilo,  $\alpha$ -metilo-n-butirilo;  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dimetilbutirilo,  $\alpha$ -metilo- $\alpha$ -etilbutirilo;  $\alpha$ -metilo-hexanoilo y  $\alpha$ -etilvalerilo, así como los alquilos alicíclicos  $\alpha$ -ramificados, como el hexahidrobenczoilo.

Los agentes de extracción preferidos son: dipivaloilmetano --siendo éste el más elegido--; pivaloilo- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dimetilbutirilmetano y pivaloilo- $\alpha$ -metilhexanoilmetano. El agente de extracción dialquil metano se emplea como una solución no acuosa. Los solventes para esta solución son líquidos a condiciones ambientales, disuelven por lo menos 0.1 equivalentes/l de dialquilmetano y son escasamente solubles en agua. Los solventes orgánicos son muy adecuados, prefiriéndose los hidrocarburos aromáticos sin acetileno, los olefinicos, los alifáticos saturados o los materiales cicloalifáticos como son: benceno, tolueno, xileno (o fracciones aromáticas conteniéndolo), octano, decano, hexano, metilciclohexano y, predominantemente, fracciones de hidrocarburos alifáticos saturados, por ejemplo, keroseno.

Se pueden utilizar mezclas de solventes o incorporar, al hidrocarburo --seleccionado como tal, proporciones menores de compuestos orgánicos, tales como cetonas alifáticas y alcoholes insolubles en agua, aminas, óxidos de aminas y óxidos de fosfinas. También pueden emplearse solventes orgánicos conteniendo nitrógeno u oxígeno inerte insoluble en agua.

## 2) DESCRIPCION.

### 2.1) Datos Técnicos.

Controlando la concentración del agente extractante, el cobre y el cobalto pueden extraerse secuencialmente de una solución acuosa que contiene iones amonio y suficientes álcalis, tales como hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos para dar a la solución un pH entre 7.0 y 9.5. Este trabajo estudió especialmente la extracción de cobalto y cobre de soluciones acuosas que tenían al menos 0.2 equivalentes de iones amonio/l a un pH de 7.5 a 9.0, preferentemente de 8.0 a 9.0.

Como se ha venido mencionando, el proceso se aplicó a la extracción selectiva de Cu(II) y Co(II) de una solución alcalina conteniendo iones amonio, así como Na(I), Ni(II), Mn(III), Mg(II), y Zn(II).

La extracción se llevó a cabo poniendo en contacto la solución de dialquil metano con la solución alcalina en un proceso que puede operarse en forma continua o por lotes, prefiriéndose un proceso continuo a contracorriente de varias etapas con agitación para asegurar un contacto adecuado hasta que el equilibrio entre las fases se establece. Las emulsiones problemáticas no fueron frecuentes, sin embargo; cualquiera que se hubiera formado, se rompió por la adición de agentes demulsificantes, como los alcoholes. Después del contacto, las dos fases se separaron.

Ahora bien, si se desea obtener el cobre, éste se separa del extractante orgánico mediante el tratamiento con agua o con ácido mineral diluido, con lo cual el cobre retorna a una fase acuosa, así, la fase orgánica conteniendo el extractante se puede recircular, mientras que el cobre y el cobalto son recuperados de las fases acuosas mediante procedimientos adecuados.

El otro metal valioso es el níquel, que permaneció en el refinado acuoso después de la extracción con dialquil metano. Este se recuperó mediante otras extracciones selectivas que utilizaron otros agentes extractantes o por su precipitación directa con hidrógeno.

### 2.2) Diagrama de Flujo.

El diagrama de flujo para la separación de cobre, cobalto y níquel de -

una solución amoniacal de lixiviación se muestra en la figura 3-47.

Una solución líquida de lixiviación conteniendo en peso 1% de Cu(II), 0.2% de Co(II), 5% de Ni(II) y 15% de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , a un pH de 9, se introduce vía línea 11 (ver figura 3-47) en la sección superior de un contactor vertical 12, equipado con baffles y un agitador 14, que provee una zona de contacto. Por la sección inferior de este equipo se introduce una solución extractante de 0.5 equivalentes/l de dipivaloilmetano (DPM) en keroseno que pasa a contracorriente a través de la solución de lixiviación. La razón de O/A es de 1.1. Un producto acuoso rico fluye vía línea 16 a un separador de fases 17 donde se separa el keroseno residual y se regresa al contactor 12 vía línea 19. El vapor del extractante se conduce vía línea 20 a un separador de fases 21 donde se separa la solución acuosa residual y se regresa vía línea 22. Un extracto rico en cobre se remueve del separador de fases 21 y se lleva por 24 a un mezclador 25 donde se pone en contacto con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N alimentado vía línea 27. Esta mezcla se transfiere por la línea 29 a un separador de fases 30 donde se separa y se remueve vía línea 31 una solución ácida, esencialmente de sulfato de cobre. En este punto, el extractante DPM-keroseno, pobre en cobre, se recircula vía línea 32. El primer refinado, separado en 17, se introduce por 34 a la parte superior de un contactor 35. Por la parte inferior de este contactor se introduce vía línea 36 una solución extractante de 2 equivalentes/l de DPM en keroseno, la cual pasa a contracorriente a través de la fase acuosa. La razón de O/A es de 0.1. Se obtiene un producto acuoso vía línea 37 que se conduce a un separador de fases 39 donde se separa el extractante residual y se recircula al contactor 35 vía línea 40. Un extracto rico se transporta por 41 a un separador de fases 42 donde la solución acuosa se separa y se recircula vía línea 44. Un segundo extracto, rico en cobalto, se lleva de 42 vía línea 45 a un mezclador 46 donde se pone en contacto con HCl 2 N abastecido por 47. Esta mezcla se transporta vía línea 50 a un separador de fases 51 donde una solución acuosa, esencialmente de cloruro de cobalto, se separa y se conduce vía línea 52. El extracto de DPM-keroseno, pobre en cobalto, se recircula vía línea 54. Un segundo refinado separado en 39, conteniendo níquel y trazas de cobalto, fluye vía línea 55. Este último metal (níquel) se separa del refinado por reducción con hidrógeno --no mostrada-- y el cobalto residual se recircula a la línea 11.

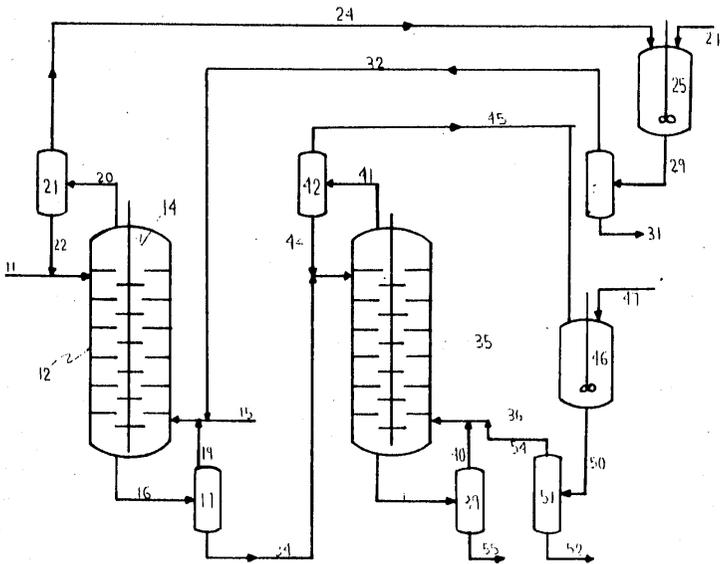
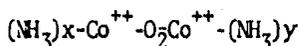
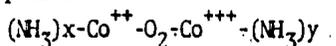


Fig. 3-47 Diagrama de flujo para la separación de Cu, Co y Ni de una solución amoniacal de lixiviación.

3) PRUEBAS.

Experimento No. 1

A una solución ácida de sulfato de cobalto se le añadió amoníaco para elevar su pH; de ésta se derivaron dos soluciones acuosas de este metal (una a pH 7 y otra a pH 8). Este método se utilizó para minimizar la formación de las siguientes especies:



x & y son usualmente igual a 5.

Por otro lado, se prepararon dos soluciones acuosas alcalinas de cobalto soplándoles aire a 60°C por una hora para maximizar la formación de las dos especies anteriores. El sulfato de amonio estuvo presente en estas cuatro soluciones, las cuales se agitaron con DPM 0.5 N en benzeno y en DPM 0.5 N en keroseno. La temperatura se fijó tanto en 25°C como en 60°C. Las fases orgánicas se removieron y la cantidad de cobalto extraído se determinó por titulación con EDTA. Los resultados que se dan en la tabla 3.15 muestran que a esta concentración de DPM la extracción del metal fue insignificante.

TABLA 3.15

Concentración Cobalto, % en peso	pH	Sulfato de Amonio, % en peso	Concentración de DPM en la Fase Orgánica	% Cobalto Extraído
1.0	7.0	12	0.5 N en keroseno	1
1.0	7.0	18	0.5 N en benzeno	1
1.0	8.0	12	0.5 N en keroseno	1
1.0	8.0	18	0.5 N en benzeno	1
1.0 (se sopló aire)	7.0	12	0.5 N en keroseno	1
1.0 (se sopló aire)	7.0	18	0.5 N en benzeno	1
1.0 (se sopló aire)	8.0	12	0.5 N en benzeno	1
1.0 (se sopló aire)	8.0	18	0.5 N en benzeno	1

Experimento No. 2

Se extrajo cobalto de soluciones acuosas amoniacales que lo contenían - (sopladas con aire), mediante DPM 2.5 N en benzeno; a esta concentración, el metal se separó en la fase orgánica como se muestra en la tabla 3.16. La concentración en la alimentación contenía 0.87% de Co más 12% en peso de sulfato de amonio.

TABLA 3.16

Razón (DPM)/(Co)	pH	Temperatura °C	% de Cobalto extraído en la Fase Orgánica
2.6	8.6	25	26
2.6	8.6	60	24
2.6	8.3	25	27.7
2.6	8.3	60	24
2.6	8.0	25	16
2.6	8.0	60	15

Experimento No. 3

Se preparó una serie de soluciones acuosas de cobre y cobalto (conteniendo 18% en peso de sulfato de amonio), éstas fueron agitadas con DPM-benzeno. A bajas concentraciones de DPM (aproximadamente 0.5 N) la extracción fue bastante selectiva para el cobre, dejando al cobalto en la fase acuosa. Un tratamiento posterior, a una concentración mayor del extractante (2 N) extrajo al cobalto. Las condiciones y los resultados de los experimentos se señalan en la tabla 3.17.

TABLA 3.17

Normalidad de DPM en benzeno	Solución Inicial		DPM		% Extracción		Factor de Separación ( $\beta$ ) <sup>*</sup>
	% peso Cu	% peso Co	Cu	pH	Cu	Co	
0.5	1.1	0.62	2.5	8.6	36.0	0.7	80
0.5	1.1	0.62	2.5	8.3	42.0	3.0	23
0.5	1.1	0.62	2.5	8.0	45.0	4.5	17.5
0.5	1.3	0.62	4.0	8.0	64.7	11.0	14.8
0.8	1.3	0.62	4.0	8.0	71.4	15.4	14.0

-155-

$$\beta = \frac{(Cu_{(org)}) (Co_{(ac)})}{(Co_{(org)}) (Cu_{(ac)})}$$

#### 4) NOTAS RELEVANTES.

De acuerdo al presente proceso, un método para extraer cobre y/o cobalto de una solución acuosa teniendo un pH de 7 a 9.5 y conteniendo además -- iones amonio, abarca:

1) El contacto de la solución acuosa con una solución escasamente soluble de un dialquil metano en un solvente, donde cada grupo alquilo contiene de 4 a 10 átomos de carbono y está ramificado en la posición  $\alpha$ .

2) La recuperación de la solución de dialquil metano enriquecida en cobre y/o cobalto.

De esta forma, para extraer al cobre es necesaria una concentración de dialquil metano en la solución de 0.1 a 4 equivalentes/l, prefiriéndose de 0.25 a 1 equivalentes/l; pueden emplearse las concentraciones menores, pero implicaría el uso de volúmenes excesivos de solución extractante. Por ejemplo, el cobre se extrae de una solución acuosa que contiene níquel utilizando una mezcla de hidrocarburos que tiene de 0.1 a 2 equivalentes/l de dial-- quil metano. En un ejemplo posterior, este mismo metal se separa de una solu-- ción acuosa (pH 8-9) teniendo níquel y cobalto o níquel y zinc empleando una solución de hidrocarburos con 0.25 - 1 equivalentes/l de dialquil metano -- (por ejemplo, dipivaloilmetano).

Cuando se remueve al cobalto, es adecuado emplear soluciones de agente extractante que contenga al menos 0.5 equivalentes/l de dialquil metano, pre-- firiéndose las concentraciones de 1.5 a 3 equivalentes/l, pero utilizando - inclusive las de 1 a 4 equivalentes/l. Por ejemplo, el cobalto se extrae de soluciones acuosas (pH 8-9) conteniendo níquel y al menos 0.2 equivalentes/l de iones amonio, mediante: 1)el contacto de la solución acuosa y la de hidro-- carburo, esta última conteniendo de 1 a 4 equivalentes/l de dipivaloilmetano y, 2)separando la solución de dipivaloilmetano enriquecida con cobalto.

Cabe mencionar que el proceso aquí descrito es adecuado para extraer - selectivamente cobre y cobalto de una solución acuosa amoniacal de lixivia-- ción conteniendo cobre, cobalto, níquel y, al menos, 0.2 equivalentes/l de -- iones amonio, mediante:

1) El contacto de la solución acuosa de lixiviación con una solución or-- gánica poco soluble, formada por una solución de hidrocarburo que contiene - 0.5 equivalentes/l de dipivaloilmetano.

- 2) Separación del extractante (dipivaloilmetano) enriquecido con cobre.
- 3) Contacto del primer refinado acuoso con una fase orgánica formada -- por una solución de hidrocarburo conteniendo 2 equivalentes/l de dipivaloilmetano.
- 4) Separación del extractante rico en cobalto.

## -PROCESO DE EXTRACCIÓN DE COBRE, NÍQUEL Y COBALTO DE NÓDULOS MARINOS - (77).

### 1.- PRESENTACION.

Los nódulos marinos pueden verse como minerales de manganeso conteniendo níquel y cobre.

El objetivo de este estudio es recuperar en un alto porcentaje el níquel y el cobre de los nódulos marinos, retirando el manganeso en una primera etapa. Idealmente, el manganeso puede recuperarse del ferromanganeso. Mientras que el minado en el suelo marino requiere de una tecnología novedosa, el proceso metalúrgico puede contar con una tecnología convencional.

Se desarrolló un proceso pirometalúrgico que cumple con estos requisitos. Un bosquejo del proceso se muestra en la figura 3-48.

Dicho proceso emplea las etapas de secado, reducción selectiva, fundición, oxidación, sulfuración y producción de una mata que contiene alrededor del 90% de níquel y cobre, y cerca de un 75% de cobalto, así como una escoria que contiene más de 97% de manganeso. Esta escoria se trata para recuperar al manganeso, y la mata, que contiene solamente un 5% en peso del nódulo crudo, se procesa hidrometalúrgicamente. Un lixiviado óxido a presión y una purificación de la solución en varias etapas, produce una corriente, de la cual puede recuperarse níquel, cobre y cobalto por medio de métodos convencionales. El proceso combina un máximo de rentabilidad con un mínimo de contaminación ambiental.

### 2.- DESCRIPCION

#### PROCESO PIROMETALURGICO.

En la figura 3-49 se muestra el proceso pirometalúrgico. Después del minado, transporte y distribución, el nódulo crudo aún contiene un 30% de humedad; ésta se remueve en principio por medio de un horno de reducción. Durante el paso por el horno, los nódulos se secan, se deshidratan, se precalientan y se reducen selectivamente. Los reductores necesarios se producen por la combustión de aceite (combustible) con cantidades subestequiométricas de aire, y

Fig. 3-48 Esquema del proceso para la recuperación de cobre, níquel y cobalto de nódulos marinos.

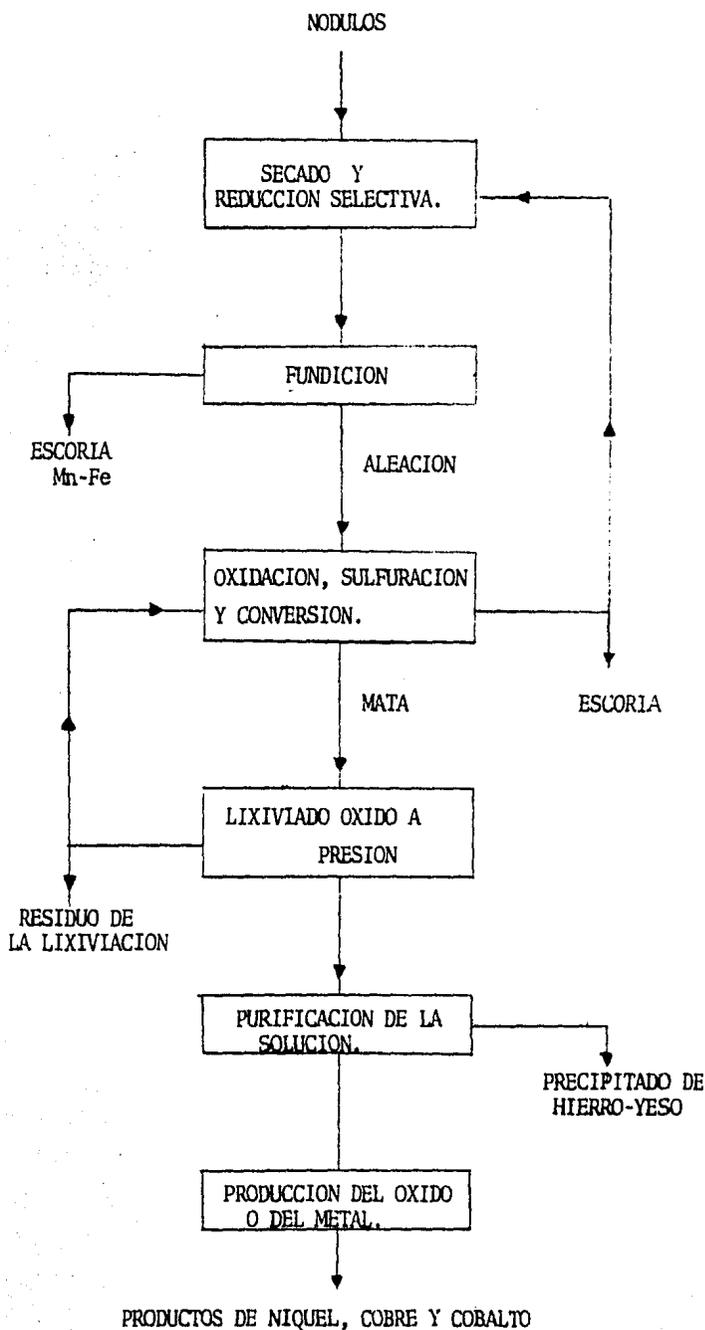
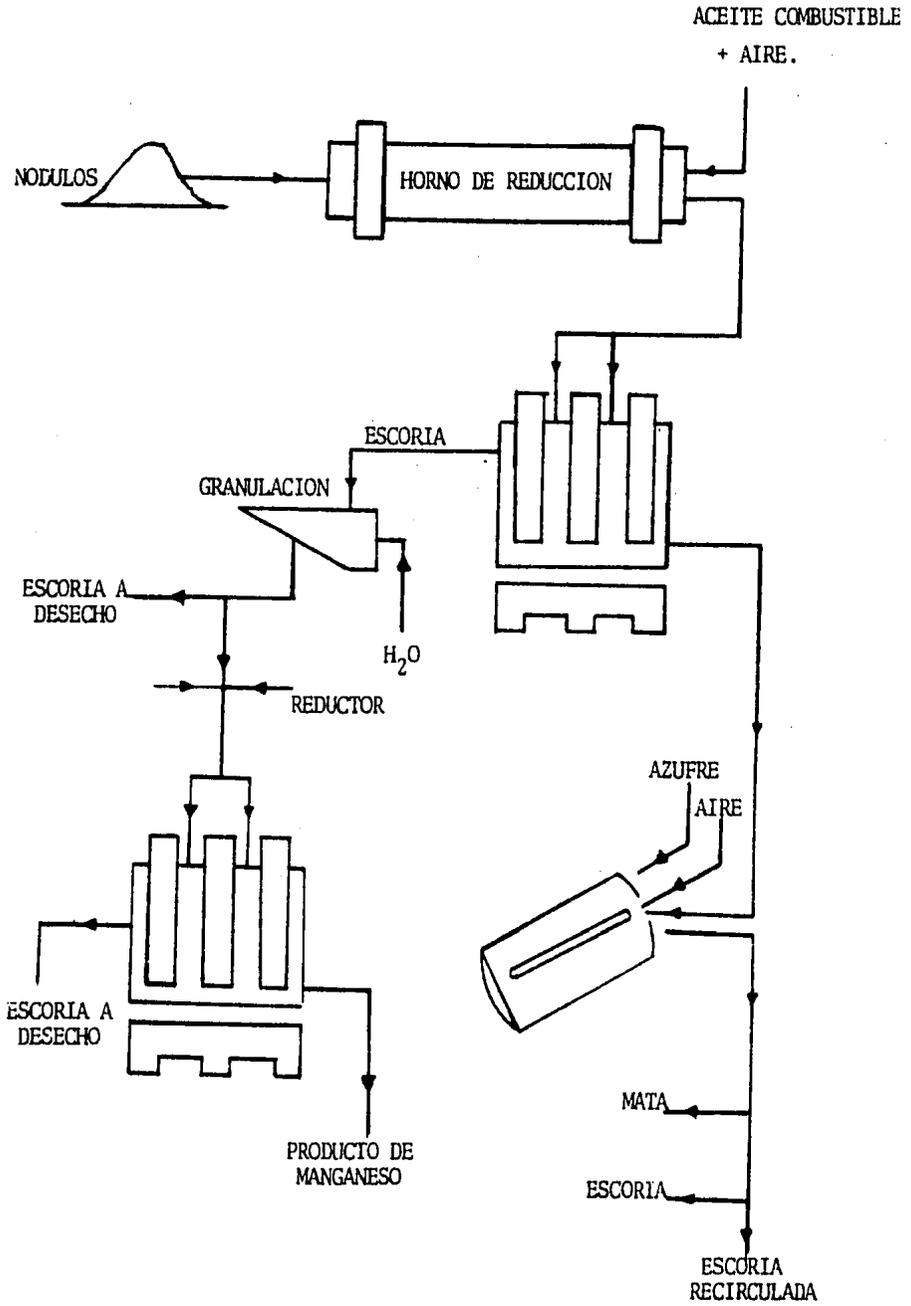


Fig. 3-49 Diagrama de Flujo del Procesado Pirometalúrgico de Nódulos Marinos.



por la separación adicional de éstos, líquidos o sólidos, en la zona de reducción. Los reductores sólidos también se pueden cargar en la alimentación. El reductor sin usar en los gases provenientes de la zona de reducción, se consume en la zona de calentamiento. Si es necesario, se puede suplir el calor adicional por el lado de los quemadores para secar y precalentar el nódulo a la temperatura de reducción. Los nódulos reducidos se funden en un horno eléctrico para producir una aleación que contiene más del 90% en níquel y cobre, y una escoria que contiene alrededor de un 97% de manganeso. La aleación fundida se transfiere a un convertidor rotatorio para removerle esencialmente todo el manganeso y un 10% de hierro mediante oxidación. La aleación se trata con azufre y se prepara en la misma unidad para remover la mayor parte del hierro remanente y producir una mata adecuada para un tratamiento hidrometalúrgico posterior.

-Composición de los Nódulos.

Los nódulos que se emplearon para este estudio fueron dragados del Océano Pacífico y poseen un análisis promedio tal como se indica en la tabla 3.18

TABLA 3.18

Análisis Químico de una muestra de Nódulo<sup>1</sup>

Componentes	Porcentaje en Peso
Níquel	1.14
Cobre	0.80
Cobalto	0.22
Manganeso	23.2
Hierro	6.9
Molibdeno	0.06
Vanadio	0.04
Titanio	0.39
Zinc	0.11
Plomo	0.053

Continúa...

TABLA 3.18  
(Continuación)

Componentes	Porcentaje en Peso
Fósforo	0.22
Arsénico	0.005
Antimonio	0.003
Azufre	0.3
Carbón	0.09
Sodio	3.8
Calcia	1.8
Alumina	5.8
Magnesia	2.9
Silica	18.4
LOI <sup>2</sup>	22.0

- 1.- Secado a 105°C durante 2 horas.
- 2.- Pérdida en la ignición a 1000°C.

-Reducción Selectiva.

En la figura 3-50 se muestra la estabilidad termodinámica de los óxidos de manganeso, níquel, cobalto, hierro y cobalto. Mientras que el manganeso permanece como un sólido de óxido de manganeso sobre un amplio intervalo de temperatura, la reducción de tales óxidos metálicos a la forma de metal es posible, por lo que la reducción se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas. Experimentalmente se encontró que la máxima temperatura para el precalentamiento y la reducción en el horno eléctrico fue de 1000°C. Si se manejan temperaturas mayores, la reducción de los nódulos produce una pasta viscosa que puede tapan el horno.

La reducción se estudió primero a nivel laboratorio. La muestra se calentó a 1000°C durante 135 minutos y se mantuvo a esta temperatura. El análisis del gas resultó ser: 8.7% de H<sub>2</sub>, 6.7% de H<sub>2</sub>O, 14.7% de CO, 6.7% de CO<sub>2</sub> y 63.2% de N<sub>2</sub>, el cual pasó continuamente por la muestra. Se controló el suministro de moles del reactivo por Kg. de nódulo para simular la relación esperada en el horno industrial. También se efectuó una prueba con adición de antracita de carbono para ver su efecto sobre la reducción.

Los resultados que se muestran en la tabla 3.19 indican que el níquel, cobre y cobalto se reducen fácilmente, esto es, la adición de carbón incremen

ta la reducción de hierro y cobalto. Si se muelen los nódulos a menos de 48 - mayas, previo a la reducción, se incrementa la reducción de níquel en un 8%. Sin embargo, tal molienda incrementa la cantidad de polvos en el horno, por lo que se recomienda que los nódulos se muelan a 100 mayas. Estos se transportan a la reducción final en la etapa de fundición. Un análisis de la muestra por medio de la difracción de Rayos-X indicó la presencia de níquel y cobre.

Fig. 3-50 Energías libres estándar de formación de algunos óxidos metálicos.

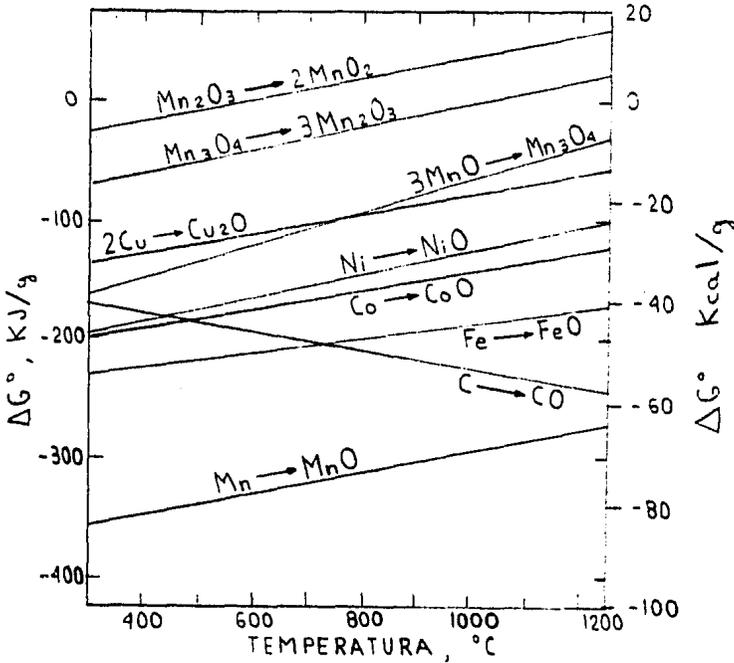


TABLA 3.19

Resultados de la Prueba de Reducción<sup>1</sup>

Elemento	% de Reducción	% de Reducción con adición de C <sup>2</sup>
Níquel	82	82
Cobre	90	90
Cobalto	71	80
Hierro	25	45

1.- A 1000°C en 8.7% de H<sub>2</sub>, 6.7% de H<sub>2</sub>O, 14.7% de CO, 6.7% de CO<sub>2</sub> y 63.2% de N<sub>2</sub>

2.- 4.5% en peso del nódulo seco.

-Fundición.

Los nódulos reducidos se pueden fundir a temperaturas mayores a 1300°C para producir una escoria y una aleación fundida.

La fundición en el horno eléctrico se simuló en el laboratorio por medio de un mezclado de los nódulos reducidos con pequeñas cantidades de carbón, -- precalentando la mezcla en un crisol a 1000°C durante una hora y posteriormente, la fundición a temperaturas entre 1380 y 1420°C por una hora. El carbón se adiciona para prevenir alguna reducción adicional y para mantener una atmósfera reductora durante la fundición.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.20. Estos indican que se recuperó más del 90% de níquel, cobre y cobalto en la fase aleación, mientras que un 97% de manganeso permaneció en la fase escoria. La recuperación de metales valiosos se incrementó con el contenido de manganeso en la aleación.

TABLA 3.20

Resultados de las Pruebas de Fundición<sup>1</sup>

Elemento	Aleación <sup>2</sup> % en Peso	Escoria <sup>3</sup> % en Peso	Recuperación en Aleación (%)
Níquel	12.5-21.0	0.05-0.15	95-98
Cobre	8.5-11.5	0.04-0.12	85-95
Cobalto	2.0-3.0	0.006-0.015	90-98
Hierro	60.0-70.0	0.7-1.7	80-90
Manganeso	0.3-6.0	25-33	0.5-2.5

1.- Prereducción a 1000°C durante una hora y fundición a 1400°C.

2.- 6-8.5% en peso de nódulo seco.

3.- 72-80% en peso de nódulo seco.

Los resultados de la prueba de fundición para el estudio de la distribución de los elementos secundarios se muestra en la tabla 3.21. En adición a

una alta recuperación de níquel, cobre y cobalto, se recuperó más del 86% del molibdeno. Esta prueba también mostró que las impurezas no deseadas como arsénico, antimonio y zinc se recuperaron en la aleación y se eliminaron durante un procesamiento posterior.

TABLA 3.21

Distribución de los Elementos durante la Reducción por Fundición

<u>Elemento</u>	<u>Aleación<sup>1</sup></u> <u>% en Peso</u>	<u>Escoria<sup>1</sup></u> <u>% en Peso</u>	<u>Recuperación<sup>2</sup> en</u> <u>Aleación, % en Peso</u>
Níquel	13.7	0.05	98
Cobre	8.7	0.02	95
Cobalto	2.3	0.006	98
Hierro	70.7	1.26	87
Manganeso	1.2	32.0	0.5
Molibdeno	0.56	0.01	86
Vanadio	0.002	0.04	0.5
Titanio	0.02	0.45	0.5
Zinc	0.09	0.01	6
Plomo	0.01	0.003	2
Fósforo	0.99	0.13	36
Sodio	0.003	2.76	1
Arsénico	0.004	-	64
Antimonio	0.03	-	100

1.- Aleación constituida de 8% en peso de nódulo seco. Escoria constituida de 72% en peso de nódulo seco.

2.- Recuperación de los nódulos.

-Oxidación, Sulfuración y Conversión.

Las pruebas de fundición, conducidas con adición de pirotita (3) o azu--

fre al crisol mostraron que el contenido final de azufre depende del contenido de manganeso. Este comportamiento se debe a la adición de azufre o de una aleación sintética conteniendo manganeso. El sulfuro de manganeso se forma y se flota sobre la superficie del metal. La relación entre manganeso y azufre en la aleación a 1400°C se muestra en la figura 3-51. Si la aleación contiene alrededor de 1.5% en manganeso, el contenido de azufre no puede exceder del 0.1%. Por lo tanto, la aleación fundida con bajo contenido de manganeso (menor de 0.1%) se oxidó con aire; el manganeso se hizo fluir con sílica y se removió como una escoria.

Alrededor del 10 al 15% de hierro se removió durante la operación. La escoria se trató con azufre elemental para que se combinara con níquel, cobre y cobalto, y así, se formaran:  $Ni_3S_2$ ,  $Cu_2S$  y  $Co_9S_8$ , respectivamente.

La sulfuración por lotes se llevó a cabo de la manera convencional para eliminar el hierro como una escoria de silicato de hierro. Se encontró que -- los valores de níquel y cobre en la escoria en las primeras etapas del convertidor eran bajos, y, por lo tanto, estas escorias se descartaron. La recuperación de cobalto en la mata (después del convertidor) depende de la cantidad de hierro remanente en ésta. Si el soplado se termina cuando el porcentaje de hierro es del 5%, entonces un 80% de cobalto en la aleación y aproximadamente todo el níquel y el cobre se recuperan de la mata. Alternativamente, si el contenido de hierro en la mata se disminuye hasta un 0.8%, sólo se recupera el 40% de cobalto. Las escorias del soplado final del convertidor se regresan a las etapas finales del convertidor o hacia el horno de reducción.

La mayor cantidad de manganeso, molibdeno, vanadio, plomo, zinc y titanio se eliminan en el convertidor. Después del convertidor la mata contiene - 25% de Cu, 40% de Ni, 5% de Co, 5% de Fe, 20-25% de S, menos de 0.01% de Mn, 0.002% de Mo, 0.05% de P, menos de 0.005% de V, menos de 0.005% de Pb, 0.003% de Zn, menos de 0.0005% de Ti, 0.07% de Sb y 0.04% de As.

#### TRATAMIENTO HIDROMETALURGICO.

Los primeros estudios sobre lixiviación se encaminaron a la producción de aleaciones durante la fundición en el horno eléctrico. Sin embargo, éstos se abandonaron por las siguientes razones:

-La molienda resulta difícil.

-La producción de hidrógeno durante la lixiviación resulta ser peligrosa.

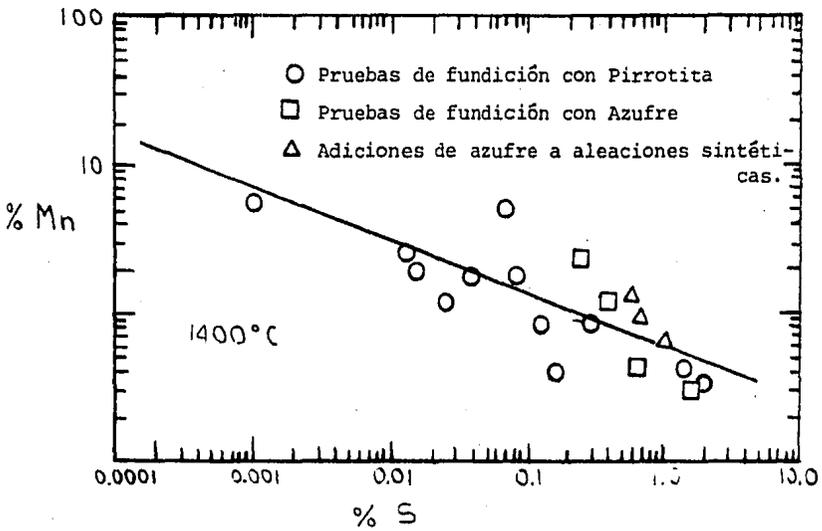


Fig. 3-51 Relación entre manganeso y azufre en la aleación producida por la -  
reducción de nódulos marinos.

-La disolución es muy lenta.

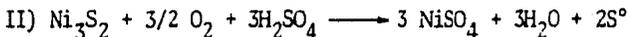
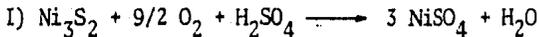
-Se tienen que precipitar grandes cantidades de hierro en el licor de lixiviación.

Todas estas dificultades se vencieron por medio del tratamiento con azufre y del tratamiento de la mata resultante para remover la mayor cantidad de hierro de la escoria. La mata molida, que contiene únicamente un 5% en peso del nódulo seco, se presuriza con oxígeno durante la lixiviación para disolver a todos los metales. La pequeña cantidad del hierro presente en el licor lixiviado se puede precipitar como una pasta de hierro-yeso. Este residuo estable contiene, en su mayoría, elementos impuros que pueden depositarse en áreas de desecho.

#### -Lixiviación.

El lixiviado a presión con oxígeno de la mata mediante una solución ácida, es ahora un proceso bien establecido. Hace pocos años Sumito (78), Impala (79) e Inco, operaron plantas incorporando esta operación unitaria. Recientemente Amax (7) empezó a desarrollar el mismo método (80).

Se pueden expresar dos posibles reacciones para la lixiviación del  $Ni_3S_2$ :



Ambas reacciones tienen grandes valores negativos de  $\Delta G^0$ ; a 25°C sus valores son aproximadamente -1670 KJ/mol y -650 KJ/mol, respectivamente, por lo que la cantidad producida de sulfato y azufre elemental depende principalmente de factores cinéticos. Se pueden escribir reacciones similares para el cobre, cobalto y hierro. Por otra parte, si no se formara azufre, la mata no tendría el suficiente azufre para formar los sulfatos solubles de todos los metales presentes, por lo que algo de ácido se agrega al lixiviado para efectuar la disolución total. Durante el trayecto, se puede recuperar el azufre del residuo de la lixiviación y ser recirculado como ácido si es necesario. Como resultado de las investigaciones a nivel laboratorio se definen las siguientes condiciones para esta operación:

Tamaño de la partícula:	99%	-325 mallas.
Porcentaje de sólidos:	9%	

Adición de ácido:	100 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *
Temperatura:	100°C
Presión parcial de O <sub>2</sub>	150 psig.
Tiempo del lixiviado por lote:	2 h.

\*Suficiente para disolver a todos los metales como sulfatos, aún cuando sólo un 50% del sulfuro se convierte a sulfato.

Las pruebas de la lixiviación por lotes se efectuaron en un autoclave de 2 litros, éste se calentó mediante una chaqueta y la temperatura de la pulpa lixiviada se controló automáticamente ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) utilizando un serpentín por el cual pasó agua de enfriamiento. Se proporcionó una agitación con dos turbinas axiales impulsadas cerca del fondo del recipiente.

Los productos de la lixiviación se analizaron por medio de métodos analíticos.

#### -Cinética.

La cinética de la lixiviación se muestra en la figura 3-52. Como puede observarse, se necesitaron 2 horas para extraer más de 99% de cobre, hierro, níquel y cobalto, junto con más del 80% de los elementos impuros. Cerca de un 20% de sulfuro se convirtió en azufre elemental.

La adición de ácido a la mata a 110°C produjo ácido sulfhídrico. Este problema se evitó con la adición del sulfato de cobre al circuito de lixiviación. No obstante, esto disminuyó el porcentaje de la lixiviación y resultó en una conversión de sulfuro a azufre del 50%. Como se muestra en la figura 3-52, se requieren cerca de 3 horas para extraer 99% de hierro, níquel y cobalto bajo estas condiciones. Un procedimiento simple para hacer desaparecer la formación de H<sub>2</sub>S es por medio de la adición de oxígeno al autoclave tan pronto como la mata se mezcle con el ácido usado para la lixiviación.

#### -Temperatura de Lixiviación.

El efecto del incremento de la temperatura de lixiviación de 90 a 140°C con una adición de 120 g/l de ácido, se muestra en la tabla 3.22. Como es de esperarse, el porcentaje de sulfato formado a partir del sulfuro aumenta con

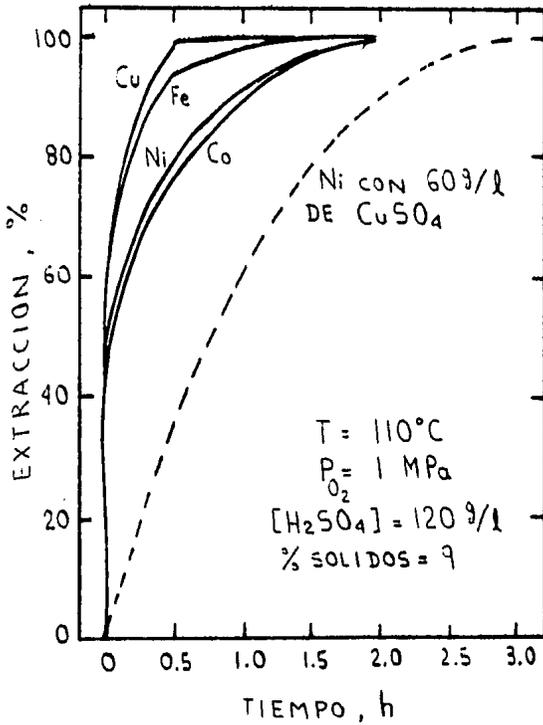


Fig. 3-52 Cinética de la disolución de los metales durante el lixiviado a presión con oxígeno de una mata proveniente de nódulos marinos.

el incremento de la temperatura. Sin embargo, sólo un 90% de hierro se disuelve a 140°C, por lo que ésta puede ser una desventaja si se desea un bajo peso del residuo.

TABLA 3.22

Efecto de la Temperatura de Lixiviación\* sobre la Precipitación de Hierro y sobre la Conversión de Sulfuro a Sulfato

Temperatura de Lixiviación (°C)	% de Hierro Disuelto	$S^{2-} \xrightarrow{\quad} SO_4^{2-}$ %
90	99	55
110	99	80
140	90	99

\* Condiciones de lixiviación: 9% de sólidos, 120 g/l de  $H_2SO_4$ , 150 psi de presión de oxígeno, 2 horas de lixiviación y 99% de disolución de Ni, Co y Cu.

-Adición de Acido.

El efecto de la adición del ácido se muestra en la tabla 3.23. Se adicionó ácido a dos concentraciones:

-120 g/l. Se abastece bastante sulfato para disolver todos los metales de acuerdo a la estequiometría de la ecuación II. El residuo resultante de la lixiviación fue de aproximadamente el 5% en peso de la alimentación debido al 20% de la conversión de sulfuro a azufre elemental.

-100 g/l. Permite la disolución de los metales con una conversión de sulfuro a sulfato del 99%, de tal manera que el residuo de la lixiviación fue solamente del 1%.

En ambos casos, todos los metales se disolvieron y cerca de 20 g/l del ácido permanecieron al final de la lixiviación.

TABLA 3.23

Efecto de la Adición de Acido<sup>1</sup> sobre el Peso del Residuo y sobre la Conversión de Sulfuro a Sulfato

Acido añadido g/l	$S^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$ %	Peso del Residuo <sup>2</sup> %
100	99	1
120	80	5

- 1.- Condiciones de Lixiviación: 9% de sólidos, 110°C, 150 psi de presión de oxígeno, 2 horas de lixiviación y 99% de disolución de Ni, Co y Cu.
- 2.- Expresado como un porcentaje en peso de la mata.

-Presión con Oxígeno.

Disminuyendo la presión del oxígeno la eficiencia de la lixiviación disminuye, tal y como se muestra en la tabla 3.24. Esto implica el tener que manejar tiempos de residencia grandes para un lixiviado a baja presión de oxígeno.

TABLA 3.24

Efecto de la Presión del Oxígeno<sup>1</sup> sobre la Extracción de Níquel y Cobalto y sobre la Conversión de Sulfuro a Sulfato

Presión de O <sub>2</sub> psi	% de Extracción				$S^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$ %
	Cu	Ni	Co	Fe	
50	97	81	65	97	90
150	99	99	99	99	99

- 1.- Condiciones de Lixiviación: 9% de sólidos, 110°C, 100 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 2 -- horas de lixiviación.

-Remoción de Hierro.

El hierro (5 g/l, con una relación Fe(III)/Fe(II) de 1:1) se puede remover de la solución previamente lixiviada para separar y recuperar el cobre, níquel y cobalto. El ion ferroso se oxida por medio de un método apropiado y posteriormente se precipita con caliza a un pH de 3.5. La concentración final de hierro en la solución es de 10 ppm. Esta técnica para remover el hierro se ha probado extensamente con una variedad de soluciones, tanto a nivel laboratorio como a nivel de planta piloto. El precipitado de hierro-yeso se condensa, se filtra y se lava con ácido.

-Recuperación de los Productos.

La solución analizada (libre de hierro) contiene alrededor de 40 g/l de níquel, 24 g/l de cobre, 5 g/l de cobalto y 0.01 g/l de hierro. El níquel, el cobre y el cobalto pueden recuperarse de esta solución por medio de procedimientos convencionales. Por ejemplo, el cobre puede separarse por medio de extracción con solventes con un reactivo LIX y recuperarse por electrodeposición. El cobalto, por su parte, puede separarse del níquel por medio de una extracción con solventes, o por una oxidación selectiva y una precipitación con una base. Tanto el cobalto como el níquel pueden recuperarse como compuestos o como metales por cualquiera de los diversos métodos ya conocidos.

## -PROCESO KENNECOTT (81).

### 1) PRESENTACION.

La Corporación de Cobre Kennecott desarrolló un proceso hidrometalúrgico para la extracción de níquel, cobre, cobalto y molibdeno de nódulos marinos (nódulos de manganeso). Los nódulos son aglomeraciones color café, promediando 2.5 pulgadas de diámetro y se encuentran en el fondo del mar. Un análisis aproximado de los nódulos del Océano Pacífico es:

	% Peso
Manganeso	25-30
Hierro	4-8
Níquel	1-2
Cobre	1-2
Cobalto	0.1-0.5
Molibdeno.	0.05-0.1

El manganeso se encuentra presente como un óxido tetravalente, mientras que los otros constituyentes están en su más alto grado de oxidación.

### 2) DESCRIPCION.

#### 2.1) Datos Técnicos.

Este proceso (KCC Cuprion Process) utiliza un lecho reductor que opera a presión atmosférica y un intervalo de 45 a 50°C.

Se tratan 800 lb por día de mineral y, en primera instancia, el mineral se reduce liberando los metales valiosos por la acción de un gas carbonáceo sobre un agua de lixiviación a presión y temperatura ambiente.

Durante todo el proceso los nódulos se manejan en forma de pasta. Entran en el sistema de preparación del mineral con 40% de agua de mar y se muelen en un circuito cerrado al que se le agrega licor reductor reciclado (una solución de carbonato amónico-amoniaco).

La reducción ocurre en una serie de reactores agitados en cascada, teniendo un tiempo de residencia de 20 minutos en cada etapa y rociando CO a

cada uno de ellos. La operación se lleva a cabo a presión atmosférica. sin embargo, se pueden utilizar altas presiones para incrementar la velocidad de reacción. La concentración de amoníaco y de  $\text{CO}_2$  en g/l es 100 y 20, respectivamente.

La pasta de la última etapa de reducción contiene de 3 a 4% de sólidos y se concentra a 40% de éstos en un clarificador. El licor que sale de esta etapa se enfría, para de esta manera remover el calor de reacción liberado en la reducción, antes de ser recirculado a los reactores. La temperatura en el sistema de reducción se controla de esta manera a  $50^\circ\text{C}$ . Una parte de la corriente que sale del clarificador se desvía al circuito de molienda para que ésta no se efectúe de una manera seca.

El subflujo del clarificador (teniendo disuelto al níquel, cobre y cobalto, y con un 40% de sólidos) se combina con el licor de lavado de la segunda etapa, y la pasta resultante se oxida con aire para convertir al  $\text{Cu}^+$ , proveniente del clarificador, en  $\text{Cu}^{2+}$ , y así facilitar su posterior extracción con LIX. La pasta oxidada se bombea a un sistema de decantación a contracorriente (CCD) de donde se obtiene un licor impregnado con níquel y cobre en una concentración de 4 a 10 g/l. La recuperación de estos metales es mayor del 90%. La corriente T (ver figura 3-53) retiene una pequeña fracción de los metales valiosos, así como todo el hierro y manganeso en forma de carbonatos. El licor en esta misma corriente lleva amoníaco y  $\text{CO}_2$ ; estos últimos se remueven con vapor y se recirculan. La corriente a la que venimos haciendo mención se almacena ya que es una fuente para recuperar manganeso.

El licor impregnado contiene cobre, níquel, cobalto y molibdeno; los dos primeros se recuperan por intercambio iónico y por electrodeposición (82), y el refinado de este proceso puede tratarse por medios químicos para obtener el cobalto y molibdeno.

El diagrama de flujo del Proceso Kennecott se muestra en la figura 3-53 (únicamente incluye la reducción y el lavado del nódulo).

En la figura 3-54 se puede ver el diagrama de flujo de la planta piloto para el Proceso Kennecott; ésta, además de incluir el diagrama de flujo anterior, nos muestra la separación de níquel y cobalto mediante LIX, así como la recuperación de cobalto.

En esta planta, el lavado CCD se simuló utilizando tanques operados por lotes. En cada etapa se permite que la pasta se asiente, y el licor se lleva

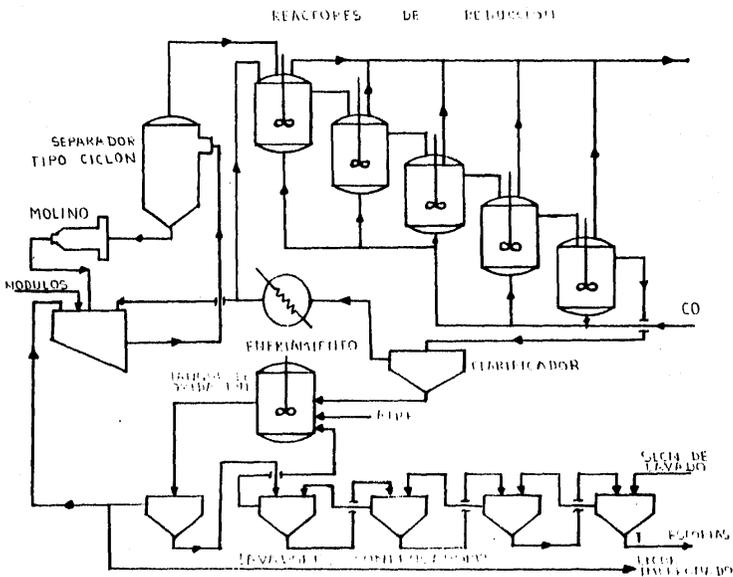


Fig. 3-53 Proceso Keinacott.

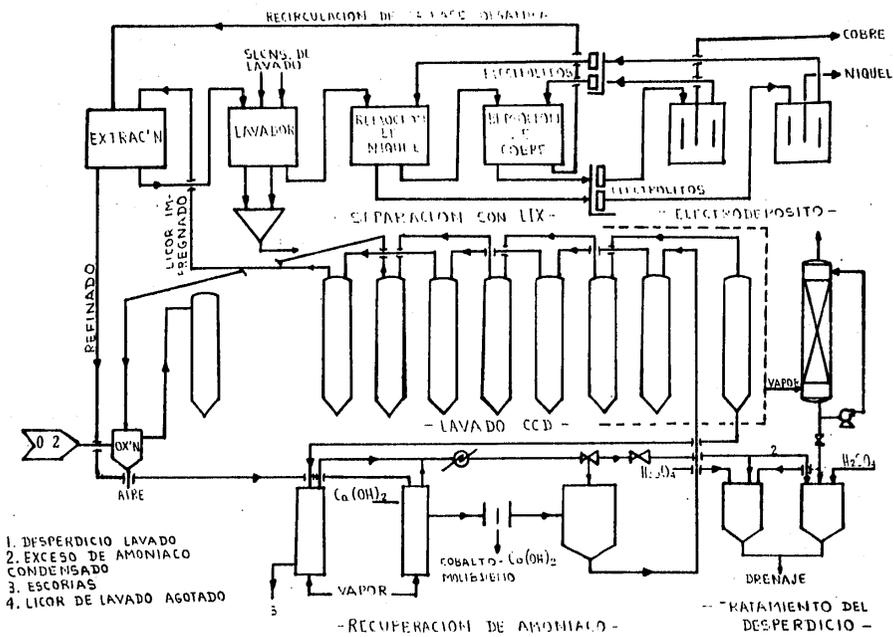
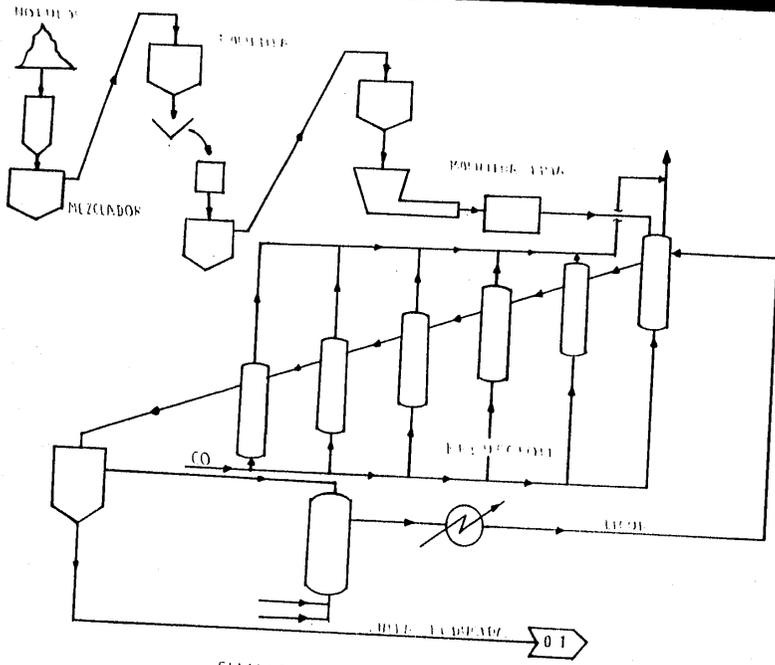


Fig. 3-54 Proceso Kennecott.



SITUACION DE UN TUBO TUBERIA

a la siguiente etapa de lavado, se agita con los sólidos residuales en esta -- etapa y se repite el ciclo.

Un licor fresco de lavado, conteniendo 100 g/l de amoníaco y de  $\text{CO}_2$ , se introduce al final del sistema CCD. El tiempo de residencia en cada etapa de este sistema es de 12 horas.

La corriente de salida del sistema CCD, formada principalmente por  $\text{MnCO}_3$ , minerales de hierro y cantidades insignificantes de níquel, cobre, cobalto y molibdeno, se trata con vapor en tanques operados por lotes, para removerle - el amoníaco y el  $\text{CO}_2$  y así poder recircularlos.

El licor del circuito de lavado se trata en un sistema líquido de intercambio iónico a flujo continuo. El níquel y el cobre se extraen con una solución de LIX 64 N en keroseno.

El extractante orgánico se pone en contacto con una solución de --  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  seguido de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para remover el amoníaco recogido durante la extracción. Posteriormente, se remueven tanto el níquel como el cobre; este - paso es nuevo y se encuentra protegido por patentes (83,84). Mientras que el níquel se extrae selectivamente del solvente orgánico mediante  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido (pH=3), el cobre se separa con este mismo ácido, pero a una concentración mayor (160 g/l de ácido). La fase orgánica libre de cobre y níquel se recircula para una nueva extracción.

El refinado (que contiene al cobalto como la sal de amuna, al molibdeno como molibdato, y algunas trazas de impurezas) se trata para recuperar cobalto y molibdeno. Esta última recuperación no se presenta en este capítulo.

### 3) PRUEBAS.

Las investigaciones iniciales del proceso cubrieron todos los reactivos hidrometalúrgicos considerados tradicionalmente para níquel y cobre --incluyen do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ , y sales de amonio y amoníaco-. Desafortunadamente, parece ser necesario un tratamiento más agresivo del mineral para liberar los metales valiosos; por ejemplo: la recuperación de un metal por disolución en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puede obtenerse a altas presiones y temperaturas (85).

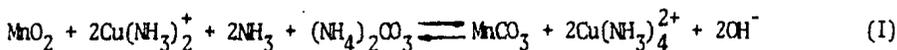
Al lixiviado de carbonato amónico-amoníaco se le encontraron muchas ca--racterísticas deseadas: el níquel, el cobre y el cobalto son solubles en esta

solución como complejo de amina, mientras que el hierro y el manganeso permanecen insolubles; además, los reactivos se recuperan del licor lixiviado por remoción con vapor facilitando de esta forma su recirculación. Sin embargo, el lixiviado amoniacal es solo efectivo después de que el óxido de manganeso se reduce en un tostador.

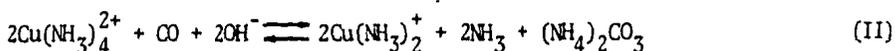
El principal problema fue descubrir una ruta para separar el manganeso, sin el uso de métodos de reducción que implicaran tanto altas temperaturas, como el uso de disolventes fuertes que disolvieran todo el mineral. La brecha a un proceso económico fue el descubrimiento de un intermediario catalítico generado internamente que permitía el uso de un gas reductor útil para la reducción del nódulo a baja temperatura.

El gas reductor es CO y el intermediario es  $\text{Cu}^+$ . Conjuntamente, logran la reducción de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  (98% completa) en una pasta amoniacal de agua de mar-nódulos a temperatura ambiente y presión atmosférica.

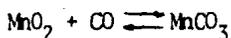
Los nódulos se ponen en contacto con una solución de agua de mar de carbonato amónico-amoniaco conteniendo  $\text{Cu}^+$ . En el primer paso del proceso:



El CO burbujeado en la solución regenera el  $\text{Cu}^+$



La reacción total se obtiene sumando las dos ecuaciones anteriores:



El  $\text{Cu}^+$  es un intermediario efectivo por tres razones:

- 1) Se oxida fácilmente a  $\text{Cu}^{2+}$  por el  $\text{MnO}_2$  siendo soluble en el licor amoniacal en ambos estados de valencia.
- 2) Reacciona cuantitativamente con  $\text{CO}_{(g)}$  formando carbonilo cuproso que es un intermediario de reacción necesario en la ecuación número II para proporcionar el poder reductor en este proceso, ya que si bien el CO es un poderoso agente reductor, es cinéticamente inerte a condiciones ambientales.

3) Se deriva del cobre lixiviado del nódulo mineral.

4) Notas Relevantes.

El tratamiento pirometalúrgico de nódulos requiere la fundición del mineral para recuperar sólo el 3% de los metales de alto valor, principalmente níquel, cobalto y cobre. Además, se consume un exceso de energía para remover grandes cantidades de agua; por lo tanto, este método no es muy adecuado para procesar los nódulos. La situación mejora en parte si el objetivo se altera para producir manganeso como un producto adicional.

Un proceso metalúrgico económicamente superior para tratar los nódulos debe tener las siguientes características:

- 1) Temperatura ambiente.
- 2) Baja presión.
- 3) Operable en presencia de agua de mar.
- 4) Reactivos baratos y/o reciclables.
- 5) Bajo consumo de energía.
- 6) Alta y selectiva recuperación de níquel, cobre, cobalto y molibdeno.
- 7) No ser corrosivo.
- 8) Uso de reactivos no tóxicos.
- 9) Bajo nivel contaminante.
- 10) Recuperación de manganeso.

## -PROCESO PARA EXTRAER COBALTO Y NIQUEL MEDIANTE UN SOLVENTE QUE CONTIENE UN MERCAPTURO ALCALINO (86).

### 1) PRESENTACION.

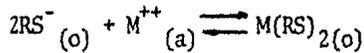
Aquí se presenta una nueva clase de extractantes y un método para usarlos en la recuperación hidrometalúrgica de níquel y cobalto metálicos. Los extractantes comprenden un solvente orgánico inmiscible en agua conteniendo aniones mercapturos solubilizados. En un paso importante del invento, estos aniones se generan solubilizando un mercapturo alcalino en un solvente orgánico polar capaz de solvatar iones metálicos alcalinos. Alternativamente, una solución orgánica de un mercaptano se expone a una solución acuosa de NaOH o KOH para producir el mercapturo. Los extractantes se ponen entonces en contacto con una solución acuosa impregnada con cobalto y/o níquel, así se capturan éstos en la fase orgánica como mercapturos. Posteriormente el cobalto y/o níquel se remueven por tratamiento con una solución acuosa alcalina y monóxido de carbono.

Se sabe que el níquel puede recuperarse de soluciones ácidas concentradas por electrodeposición. Sin embargo, si la solución de níquel es amoniacal o está diluida, los iones del metal deben extraerse por intercambio iónico líquido y llevar el extracto en  $H_2SO_4$  diluido antes de ser electrodepositados. El níquel también puede obtenerse de las soluciones que lo contienen por reducción con hidrógeno a presiones y temperaturas elevadas, generalmente su recuperación por este método es muy impura.

Debido a las dificultades mencionadas para la recuperación de níquel, se han desarrollado procesos de carbonilación para recuperarlo. Al igual que el cobalto, el níquel así obtenido es muy puro y el cobalto se recupera con una aceptable pureza. El compuesto gaseoso que se obtiene por este método  $-Ni(CO)_4-$  se aísla y se descompone térmicamente para producir gránulos del metal y CO (g). La pureza del níquel engendrado por este procedimiento es alta debido a la selectividad de la reacción de carbonilación y a que los metales, a menudo presentes con níquel, no forman compuestos gaseosos.

El proceso aquí discutido se basa en el hecho de que tanto el cobalto como el níquel se pueden extraer de una fase acuosa a una orgánica mediante mer

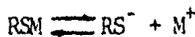
capturos orgánicos solubles en la segunda fase, de acuerdo con:



R, es un radical orgánico que representa el anión  $RS^-$  insoluble en agua y  $M^{++}$  es  $Co^{++}$  o  $Ni^{++}$ . Como un contraste se ha observado que los mercaptanos (RSH) o las sales de mercapturos no son capaces de extraer cobalto o níquel, a menos que estén disociados y formen el ion  $RS^-$ .

Aquí se provee de un nuevo número de extractantes orgánicos para cobalto y níquel; comprenden un solvente orgánico o un sistema de solventes inmiscibles en agua capaces de solubilizar mercapturos de níquel y/o cobalto, así como un mercapturo aniónico compatible soluble en el sistema.

Una característica importante del extractante comprende un mercapturo metálico insoluble en agua (por ejemplo, mercapturo de sodio o de potasio) solubilizado en un solvente orgánico polar capaz de solubilizar iones metálicos alcalinos (por ejemplo, alcoholes). De esta forma se produce el mercapturo aniónico por disociación.



En este caso M representa sodio o potasio.

El sistema solvente preferido comprende alcoholes insolubles en agua (al menos 20%), fenoles, amidas, así como un disolvente no polar compatible inmiscible en agua. Este proceso pone en contacto uno de los extractantes, posteriormente mencionados, con una solución acuosa que contiene níquel y/o cobalto, extrayéndose éstos en la fase orgánica como mercapturos de cobalto o níquel.

En base a lo expuesto anteriormente podemos decir que los objetivos de este proceso son:

- a) Proveer un extractante aniónico (un mercapturo) capaz de remover cobalto o níquel.
- b) Proporcionar sistemas solventes para un extractante orgánico que sean capaces de solvatar tanto aniones mercapturos como mercapturos de cobalto y níquel.

c) Mostrar un extractante orgánico disponible comercialmente y que sea económico.

d) Proveer un extractante capaz de solvatar los mercapturos de cobalto y níquel en la fase orgánica, y que éstos puedan removerse fácilmente de los metales en presencia de monóxido de carbono y de una solución acuosa alcalina.

Existen muchos licores impregnados de níquel y cobalto que pueden tratarse de acuerdo al método que se ha venido presentando; así, pueden utilizarse exitosamente soluciones de carbonatos, sulfatos, hidróxidos, etc. de níquel y/o cobalto, tanto amoniacales como no amoniacales.

Como se ha venido recalcando, el proceso requiere un extractante inmisible en agua que comprenda un solvente orgánico (o un sistema de solventes) y un mercapturo aniónico solubilizado. Se ha descubierto que tal anión teniendo la fórmula general  $RS^-$ , cuando está disuelto en un solvente orgánico es capaz de formar complejos de níquel y cobalto para producir un complejo orgánico soluble  $-(RS)_2Ni$  y/o  $(RS)_2Co$ . Una propiedad esencial del radical seleccionado para R, es que debe retener tanto a los mercapturos aniónicos como a los mercapturos solubles de níquel y cobalto resultantes en el sistema solvente orgánico seleccionado.

El sistema solvente y el mercaptano o la sal de mercapturo añadida al sistema deben ser seleccionados para efectuar la disociación de tal manera que el mercapturo aniónico esté presente, ya que si el mercaptano o la sal de mercapturo no están disociados, no se extraerá el cobalto y el níquel. A este respecto, el solvente actúa como algo más que un diluyente, como en la mayoría de los extractantes convencionales, y juega un papel importante al inducir la formación del anión y mantener su concentración.

Se han desarrollado varios intentos para producir mercapturos aniónicos en solventes orgánicos inmiscibles en agua (87,88).

Para producir y mantener iones  $RS^-$  en la fase orgánica, los mercapturos de sodio o potasio se solvatan por un solvente orgánico. En consecuencia, el solvente seleccionado debe ser capaz de solubilizar cationes metálicos alcalinos, así como mercapturos. Los solventes adecuados deben de tener al menos una porción de un líquido polar o altamente polar, así como una constante dieléctrica relativamente alta. Ejemplos de tales solventes incluyen alcoholes  $\alpha$ -octanol, 2 etil hexanol, alcohol decílico, fenoles  $\alpha$ -nonilfenol y amidas  $\alpha$ -acetotoluidida, n-metil-butiramida y n-metil-propionamida. Estos solventes pueden utilizarse solos, en mezcla o, pueden diluirse en keroseno, xileno, --

tolueno, solvente nafta, etc.

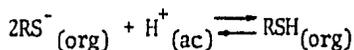
El mercapturo aniónico puede producirse en el solvente o sistema solvente, ya sea solubilizando una sal de mercapturo de sodio o potasio, o solvatan-do un mercaptano y exponiendo la solución a una solución acuosa (de KOH o -- NaOH) para intercambiar el ion  $K^+$  o  $Na^+$  por el hidrógeno ácido del mercapturo. Los mercaptanos, o las sales de mercapturos, para producir el extractante pue-den ser esencialmente cualquier mercaptano o sal que sea substancialmente in-soluble en agua, e incluyen a los compuestos cuya fórmula general es RSH, --  $RSNa$  o  $RSK$ , donde R se puede seleccionar de entre hidrocarburos cíclicos, li-neales, ramificados, substituídos o no, compuestos aromáticos, varias aminas y cetonas. Algunos compuestos específicos, que se ha encontrado que son opera-bles, incluyen las sales de sodio y potasio de  $\alpha$ -toluen-mercaptano, ciclohexa-notiol, 1-dodecanotiol, p-toluen-mercaptano, 2-naftalenotiol, p-metoxi  $\alpha$ -to-luenotiol, p-cloro- $\alpha$ -toluenotiol, trifenil metil mercaptano y 3-fenil propil mercaptano. Es posible utilizar compuestos que tengan más de un grupo tiol.

En general, el pH de la solución conteniendo cobalto y níquel no debe -- ser menor a seis. El pH óptimo depende de la constante ácida de disociación - del mercaptano seleccionado. De esta forma, cuando la reacción de disociación del ácido es  $RSH \rightleftharpoons RS^- + H^+$ , la constante ácida de disociación,  $K_a$ , es:

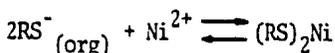
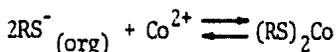
$$K_a = \frac{(RS^-)(H^+)}{(RSH)}$$

Puesto que  $RS^-$  es responsable de la extracción y debido a que para un --- mercaptano particular  $K_a$  es constante, es obvio que el pH de la solución acuosa afectará la concentración del mercapturo. Por lo tanto, a mayor concentra-ción de  $H^+$ , menor concentración de  $RS^-$ .

En el caso de la solución de mercapturos metálicos alcalinos de este in-vento, los mercapturos aniónicos de la fase orgánica pueden reaccionar con los  $H^+$  de la fase acuosa para producir mercaptanos orgánicos solubilizados, de --- acuerdo con:



Simultáneamente, los mercapturos aniónicos reaccionan irreversiblemente con el níquel y cobalto acuosos formando mercapturos de níquel y cobalto, de la siguiente manera:



Como se puede observar, tanto los  $\text{H}^+$  como los iones metálicos competirán por el mercapturo. Una vez que se forma el mercapturo de cobalto o níquel, -- éste se remueve y el proceso continúa a una menor proporción. De acuerdo a lo anterior, a un pH bajo la extracción de níquel y cobalto será impráctica.

## 2) DESCRIPCION.

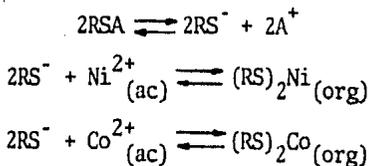
Los mercaptanos mencionados al final de la presentación, así como muchos otros, se ponen en contacto con una solución acuosa alcalina (de KOH o NaOH) y se solubilizan en un sistema polar orgánico inmiscible en agua del tipo discutido anteriormente, dando por resultado un extractante que, al ser expuesto a soluciones conteniendo níquel o cobalto, produce mercapturos de níquel y cobalto solvatados en la fase orgánica. Los cationes metálicos alcalinos se -- transfieren del extractante a la fase acuosa.

Este procedimiento transfiere efectiva y casi cuantitativamente cobalto y/o níquel a la fase orgánica. En general, a la temperatura de extracción - (usualmente de 40 a 70°C) hay un máximo de recuperación de metal en la fase orgánica, en un intervalo de 2 a 20 g/l de fase orgánica.

Además, se ha descubierto que el extractante conteniendo mercapturos de níquel y/o cobalto puede removerse de éstos si se expone a una solución - acuosa alcalina (de NaOH o KOH) y monóxido de carbono. Para que la cinética se mejore, la solución acuosa alcalina, utilizada en esta remoción debe cón- tener al menos 30% en peso del álcali.

A continuación se muestran las reacciones involucradas en el proceso,

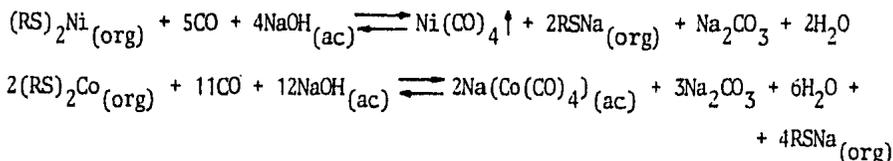
EXTRACCION



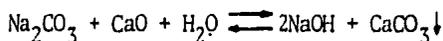
A, es sodio o potasio.

RS<sup>-</sup>, es el mercapturo aniónico.

CARBONILACION



REGENERACION CAUSTICA



Un proceso de recuperación de níquel y cobalto, que utiliza un extractante orgánico inmiscible en agua del tipo anteriormente discutido, se presenta en detalle (89).

El carbonilo de níquel producido se convierte en níquel metálico extremadamente puro y monóxido de carbono. El tetracarbonilo de níquel se puede condensar en la corriente de monóxido de carbono; por ejemplo, se puede condensar bajo presión o se puede absorber en un solvente adecuado del tipo discutido por M.D. Head (90). Una vez concentrado, el carbonilo de níquel se descompone térmicamente al metal y a CO que se recircula.

Por otra parte, el tetracarbonil cobaltato que se forma es soluble en la fase acuosa alcalina e insoluble en la fase orgánica. De acuerdo a esto, el -

cobalto se aísla de la fase orgánica por medio de una separación Líquido-Líquido.

### 3) PRUEBAS

Los experimentos del laboratorio demostraron la factibilidad de extraer cobalto y níquel de sus soluciones, empleando diversos extractantes del tipo discutido anteriormente; los compuestos así formados se trataron posteriormente para formar tetracarbonilo de níquel y tetracarbonil cobaltato.

El carbonilo de níquel se transportó en la corriente de CO y se oxidó en una serie de lavadores que contenían ácido nítrico. La cantidad de este compuesto se determinó por absorción atómica de la solución de los lavadores. De igual manera se determinó el cobalto recuperado como carbonilo.

A continuación se dan unos ejemplos que publican particularidades de los experimentos conducidos a través de las siguientes líneas generales: se mezclaron todos los componentes de la fase orgánica (incluyendo el precursor del extractante) a la temperatura indicada en cada caso y, bajo una atmósfera de argón, se preparó una solución saturada de NaOH o KOH a 10°C por debajo de la temperatura de extracción (temperatura de la mezcla original), se removieron los hidróxidos no disueltos, la temperatura de esta solución se aumentó hasta igualar a la de la fase orgánica. Posteriormente, se mezclaron ambas fases bajo una atmósfera inerte a una razón de fases O/A de 2 a 4. Después de la separación de ambas fases, se removió la fase acuosa. Se utilizó un volumen conocido de la fase orgánica para extraer el níquel y/o cobalto de una solución acuosa amoniacal. La extracción fue rápida, alcanzándose el equilibrio entre 15 y 30 segundos. La fase orgánica se separó y se trató con una solución concentrada de NaOH o KOH (mayor a 25% en peso de NaOH o KOH) y CO gaseoso para formar los compuestos carbonilo y separarlos del mercapturo.

#### Ejemplo No. 1.

Se mezclaron 25 ml de una solución saturada de KOH con 50 ml de la solución que produciría el extractante y se añadieron 2 ml de H<sub>2</sub>O. Al separarse las fases, se produjo una solución orgánica que contenía a la sal potásica de

ciclohexanotiol como extractante. Se mezclaron 30 ml de éste con 25 ml de la solución conteniendo los metales a 30°C, dando lugar, después de la separación de las fases, a una solución orgánica conteniendo la mayor parte de níquel y cobalto. El refinado contenía únicamente 1.75 ppm de níquel y 9.2 ppm de cobalto.

Composición del Metal en la Solución.

8.250 g/l de Níquel (como NiSO<sub>4</sub>)  
1.175 g/l de Cobalto (como CoSO<sub>4</sub>)  
pH = 10

Precursor del Extractante.

Ciclohexanotiol 4 ml.  
4-Metilciclohexanol 16 ml.  
Ciclohexano 30 ml.

Ejemplo No. 2.

Se mezclaron 160 ml de una solución saturada de KOH a 25°C con una solución orgánica precursora del extractante a 54°C. Al separarse las fases, la fase orgánica contenía la sal potásica de  $\alpha$ -toluenotiol como extractante y la fase acuosa (alcalina) contenía algunos mercapturos aniónicos.

Se mezclaron 80 ml del extractante orgánico con 75 ml de una solución acuosa, a un pH de 10.5, que contenía al níquel y al cobalto (como sulfatos, la concentración de níquel era de 11 g/l y la del cobalto era de 1.8 g/l), así como NH<sub>3</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Después de 15 minutos de contacto a 46°C, la fase orgánica contenía 10.433 g/l de níquel y 1.769 g/l de cobalto.

Posteriormente, se saturaron 37 ml de la solución de KOH utilizada para activar la solución que produciría al extractante con KOH a 40°C. Esta solución se mezcló con 25 ml de la fase orgánica que contenía los metales, y las dos fases se trataron con CO a una atmósfera, y de 49 a 50°C durante 2 1/2 horas, para así remover el níquel y el cobalto. Se reemplazaron 28 ml de la fase acuosa con una solución fresca de KOH; 7 minutos después, 22 ml de la misma fase se reemplazaron nuevamente y la reacción continuó por 30 minutos. El producto gaseoso (Ni(CO)<sub>4</sub>) se colectó durante el curso de la reacción en una serie de lavadores llenos con HNO<sub>3</sub>. Después de 2 1/2 horas de remoción, 79.2% de níquel, contenido en la fase orgánica, había sido removido como carbonylo de níquel y 26.1% de cobalto se encontraba en la fase acuosa. No se

encontró nada de cobalto en el tren de lavado.

Posteriormente se mezclaron 15 ml de la fase orgánica, parcialmente lavada con 14 ml de una solución fresca (conteniendo níquel y cobalto). Estos metales se transfirieron a la fase orgánica, resultando esta última con 10.11 g/l de níquel y 1.563 g/l de cobalto.

Composición de la Solución Orgánica que produciría al Extractante:

	ml
$\alpha$ -toluenotiol	17.84
Xileno	80.00
Keroseno	80.00
Decanol	40.00

#### 4) NOTAS RELEVANTES.

Una de las limitaciones del método es la presencia de hierro o cobre solubles en la solución que se va a tratar; su aparición es perjudicial puesto que estos iones compiten con el cobalto y níquel en la reacción de extracción. En consecuencia, se contempla que los mejores resultados se alcanzan cuando el proceso aquí discutido se opere en un sistema posterior a la extracción de cobre y/o hierro.

Por otro lado, los mercapturos aniónicos deben formar complejos de níquel y cobalto, pudiendo estos removerse fácilmente de los iones metálicos en presencia de CO, siendo éstos, además, inertes a este último, al carbonilo de níquel y al carbonil cobaltato. Un hidróxido metálico alcalino se utiliza en la operación de remoción, y el mercapturo se debe seleccionar de tal manera que pueda removerse del metal a una concentración tan baja de álcali como sea posible. Además, el pH de la solución a ser tratada influye en la elección del mercapturo. Para mejorar la eficiencia de extracción, éste debe ser insoluble en agua, no volátil y sin dobles o triples enlaces u otros grupos funcionales químicamente activos que puedan afectar su estabilidad.

Los mercaptanos son muy solubles en varios solventes orgánicos -keroseno diversos hidrocarburos, solventes aromáticos, etc-. Sin embargo, si se mezcla un mercaptano (RSH) disuelto en tales solventes con una solución acuosa fuer-

temente alcalina para disociarlo y producir el extractante activo ( $RS^-$ ), el mercapturo del catión metálico generalmente precipitará en la fase acuosa. En consecuencia, la fase orgánica contendrá únicamente pequeñas cantidades de mercaptano que permanecerá sin reaccionar, y la fase acuosa contendrá pequeñas cantidades de mercapturo aniónico dadas principalmente por el producto de solubilidad del mercaptano particular seleccionado. Los mercaptanos más adecuados para la extracción tienen un producto de solubilidad muy pequeño y se consideran casi insolubles en agua en sus formas de mercapturos de sodio o potasio.

Como se mencionó en la presentación de este proceso, los solventes deben contener cierta cantidad de un líquido polar; de esta forma, los mejores resultados se observan cuando el sistema solvente contiene al menos 20% en vol. de alcohol insoluble en agua. Los alcoholes ideales serán aquellos insolubles en agua y con un peso molecular tan bajo como sea posible. La adición de un segundo solvente orgánico al alcohol (como una amida), mejorará la solubilidad de  $Na^+$  o  $K^+$  en la fase orgánica. Deben proveerse seis o más moles de solvente polar por mol de níquel y cobalto a ser extraído. Así, por cada mol de estos metales a transferirse en la fase orgánica, ésta debe contener al menos dos moles de  $RS^-$ . La concentración del mercapturo aniónico debe ser mayor a la del punto de saturación.

Por lo que respecta a la remoción de níquel y cobalto de los mercapturos por el método que se señaló, se observa una ventaja debida a la producción de compuestos carbonilo de níquel y cobalto, típicamente, tetracarbonilo de níquel gaseoso y sales de carbonil cobaltato solubles en agua. Estas sustancias se convierten fácilmente en compuestos de níquel y cobalto o en níquel metálico muy puro (ya que normalmente no habrá otros metales presentes que puedan formar compuestos gaseosos bajo las condiciones de remoción) y cobalto de pureza aceptable.

Un aspecto económico favorable de remover el extractante mediante monóxido de carbono, es que este tratamiento simultáneamente regenera el mercapturo aniónico en la forma de su sal metálica alcalina (ver la descripción del proceso, específicamente las reacciones de carbonilación). En consecuencia, el extractante removido está listo para utilizarse

Una ventaja del proceso al que hemos venido haciendo mención radica en el hecho de que las reacciones pueden desarrollarse a temperatura ambiente y

presión atmosférica. Sin embargo, es bien conocido que la solubilidad depende de la temperatura; de acuerdo a esto, es necesario que el proceso se desarrolle a temperaturas entre 100 y 150°C y a presiones de 2 a 3 atmósferas. El - que las reacciones se desarrollen a temperaturas y presiones moderadas es importante ya que así se evita el empleo de autoclaves.

## PROCEDIMIENTO PARA EFECTUAR LA SEPARACIÓN COMPLETA DE COBRE Y COBALTO MEDIANTE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES CON TRIISOCTILAMINA (TIOA) (91).

### 1) PRESENTACION.

Este trabajo describe la separación de cobre y cobalto por medio de la extracción Líquido-Líquido. Estos elementos se encuentran particularmente a bajas concentraciones en minerales de níquel mezclados con otros elementos tales como cromo y manganeso.

Se ha utilizado una variedad de compuestos para extraer cobalto y cobre. Por ejemplo, mientras que el cobalto se puede extraer con el óxido de triisooctil fosfina, ácidos grasos, ciclohexanotiol y sus homólogos y con tributil fosfato, el cobre puede extraerse por oxinas e hidroxiquinolinas sustituidas. De esta manera, parece ser que la triisooctilamina es el único extractante en posibilidad de separar cobre y cobalto de níquel, así como cobre de cobalto.

La separación de cobre del cobalto de soluciones acuosas conteniendo cloruros se realiza utilizando para ello una solución de triisooctilamina (TIOA) a diferentes niveles de concentración de cloruros en las unidades de extracción y remoción.

### 2) DESCRIPCION.

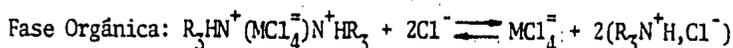
El aparato que se emplea es un extractor Morris (92), el cual es una columna horizontal de extracción Líquido-Líquido con una sola interfase coalescente. Estos equipos de extracción son muy utilizados a nivel laboratorio, ya que su estructura celular hace posible alargar o acortar la columna, cambiar la posición de entrada, así como cambiar la proporción entre el extractante y las etapas de remoción.

La alimentación (fase dispersa) fue una solución que contenía 1 g/l de cobre y 1 g/l de cobalto. El extractante (fase continua) fue una solución de clorhidrato de TIOA en Solvesso 100. Para todos los experimentos se usó una velocidad de agitación de 500 r.p.m., y en cada uno de ellos se optimi-

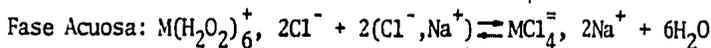
zaron las condiciones de extracción. Algunas pruebas se llevaron a cabo a -- otras velocidades de agitación para determinar la influencia de ésta.

-PROCESO DE EXTRACCION:

El mecanismo que representa el proceso de extracción para cobre, cobalto, níquel, manganeso y cromo, con clorhidrato de TIOA, en la forma de complejos tetrahédricos ( $MCl_4^-$  o  $MCl_4^+$ ), se presenta a continuación.



Interfase -----



M = Cu, Co, Cr, Ni, Mn.

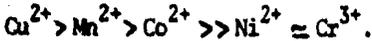
Como el mecanismo es el mismo para todos los metales, su facilidad de extracción se determina tanto por las diferencias en estabilidad de los complejos metálicos tetrahédricos, como por la velocidad de transformación de la forma octahédrica a la tetrahédrica.

-ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS:

El cobre, el cobalto, el níquel, el manganeso y el cromo pertenecen a la primera serie de transición, debido a esto presentan un relleno parcial en sus orbitales "d", lo que les hace poseer propiedades especiales, como es la capacidad de formar complejos octahédricos y tetrahédricos. El níquel y el cromo poseen un campo ligando de alta energía de estabilización, por tanto, ta les elementos son difíciles de extraer ya que el complejo tetrahédrico no se puede formar fácilmente.

Para una concentración dada de cloruros en solución, el complejo tetrahédrico de cobre se forma más fácilmente que el del cobalto. De esta manera, el cobre se extrae más fácilmente. Similarmente, el cobre tiene una mayor estabilidad en la fase orgánica que el manganeso, lo que significa que el complejo tetrahédrico del primero se forma más fácilmente que el del manganeso.

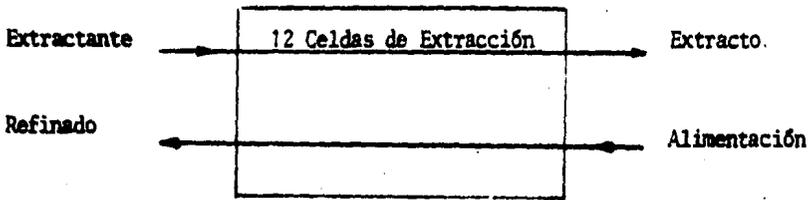
Por lo tanto, los cinco metales tienen el siguiente orden de capacidad para formar un complejo tetrahédrico:



3) PRUEBAS.

De acuerdo a los datos de equilibrio que se obtuvieron en experimentos -- previos, dos concentraciones de cloruros mostraron ser de interés. 1) 2M, porque la extracción de cobalto fue baja, mientras que la extracción de cobre fue satisfactoria; y 2) 3.5M, porque la extracción de cobre fue más eficiente y el cobalto fue más puro que en el caso anterior.

El proceso empleado en ambos experimentos es el siguiente:



1) Experimentos realizados a una concentración de cloruros de 2M.

En la tabla 3.25 se dan los resultados obtenidos para una concentración - de cloruros de 2M en la solución alimentada.

TABLA 3.25

Resultados de los Experimentos obtenidos con una Solución Alimentada de Cloruros 2M

Experimento	1	2	3
Velocidad de Flujo de la alimentación (1/h), F	2.28	1.76	1.76
Velocidad de Flujo del Extractante (1/h), E	1.87	2.28	3.00
Razón E/F	0.82	1.30	1.70
Refinado			
Cu (g/l)	0.32	0.07	0.013
Co (g/l)	0.97	0.96	0.95
Cu/Co	3.00	14.00	73.00

Continúa...

TABLA 3.25  
(Continuación)

	% de Co obtenido.	97	95	92
Extracto	Cu (g/l)	0.80	0.74	0.60
	Co (g/l)	0.032	0.040	0.046
	Cu/Co	25	18	13
	% de Cu obtenido	65	96	92

En base a los resultados, se puede inferir lo siguiente:

-La pureza del cobalto en el refinado no es muy satisfactoria, inclusive en el mejor experimento.

-El aumento de la pureza del refinado se acompaña con un descenso en el porcentaje de extracción del cobalto.

-Probablemente es necesario incrementar considerablemente la longitud de la columna o la relación extractante/alimentación (E/F) para obtener un refinado libre de cobre.

En la figura 3-55 se muestra el perfil de concentración para el cobre y el cobalto en la columna, en ésta se ven las diferencias de extracción de ambos metales.

Esta concentración de cloruros parece inadecuada para obtener un refinado libre de cobre con un alto porcentaje de extracción de cobalto.

## 2) Experimentos realizados a una concentración de cloruros de 3.5 M.

Los datos del perfil de concentración presentados en la figura 3-56 muestran un salto considerable en la concentración de cobre a los inicios de la columna de extracción. Por otra parte, la extracción de cobalto es más eficiente.

En la tabla 3.26 se dan los resultados obtenidos para una concentración de cloruros en la solución que se alimenta de 3.5 M.

Estos resultados muestran que con una relación E/F = 1.07, se obtiene una razón de Co/Cu en el refinado de 800, lo que resulta satisfactorio desde el punto de vista de pureza del cobalto. Por otro lado, el porcentaje de extracción del cobalto y la pureza de cobre en el extracto no son satisfacto---

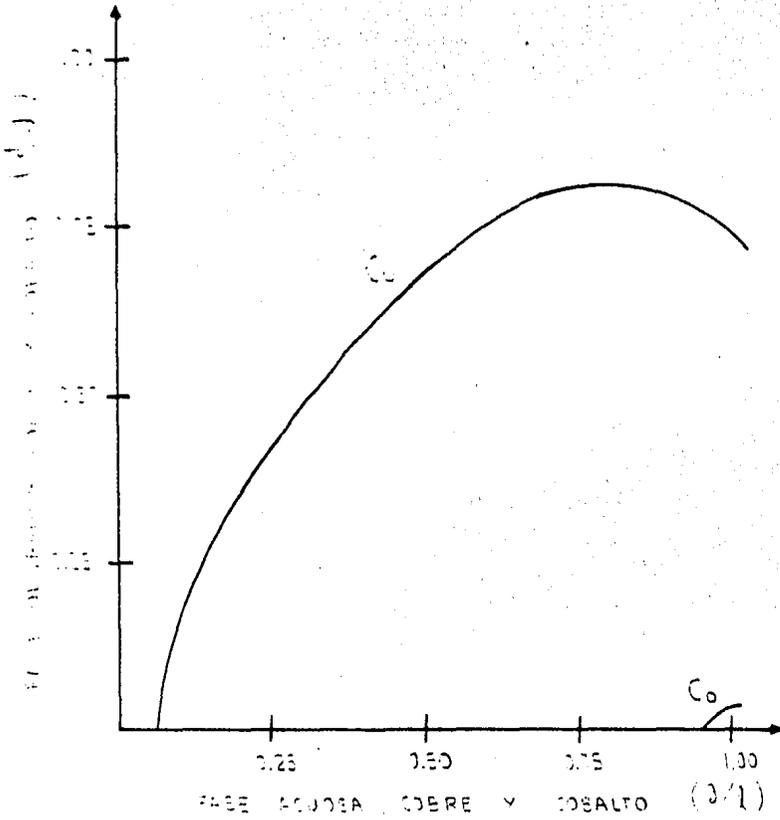


Fig. 3-55 Perfiles de concentración de Cu y Co en la unidad de extracción para una concentración de cloruros 2 M.

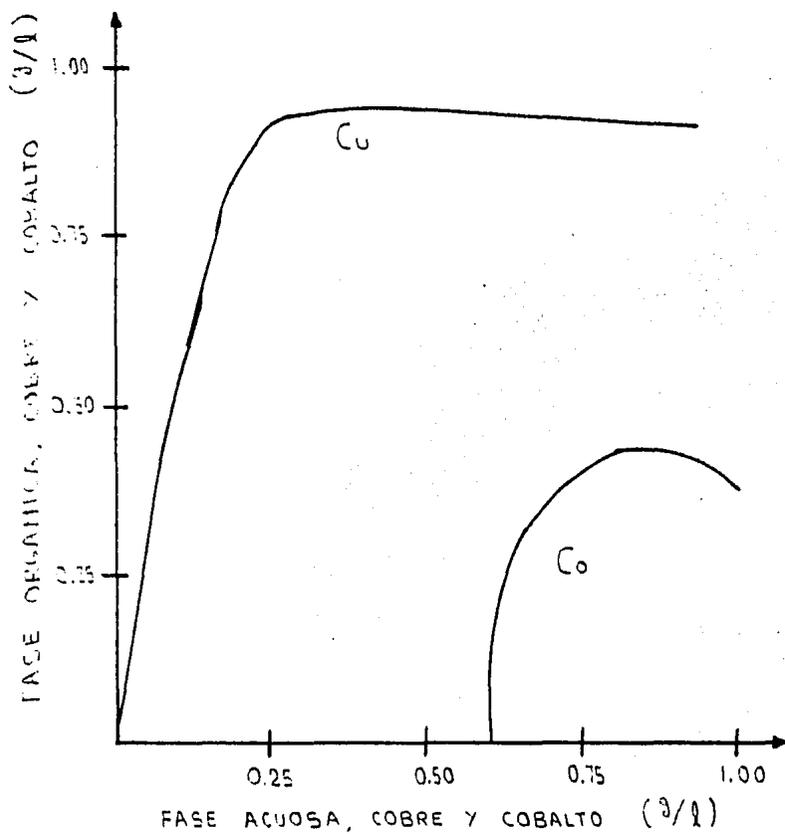


Fig. 3-56 Perfiles de concentración de Cu y Co en la unidad de extracción - para una concentración de cloruros 3.5 M.

rios. Para mejorar estos aspectos se incluyó un equipo de remoción con recirculación. Los experimentos se llevaron a cabo a una concentración de cloruros en la alimentación y en la solución alimentada al equipo de remoción igual a 3.5 M. Los resultados se muestran en la tabla 3.27

TABLA 3.26

Resultados de los Experimentos Realizados a una Concentración de Cloruros de 3.5 M en la Solución de Alimentación

Experimento No.	1	2	3
Flujo de la Alimentación, F (1/h)	2.28	2.28	2.28
Flujo del Extractante, E (1/h)	1.73	1.87	2.44
Razón E/F	0.76	0.82	1.07
Refinado			
Cu (g/l)	0.0108	0.009	0.0007
Co (g/l)	0.74	0.74	0.60
Co/Cu	69.0	82.0	800.0
% de Co extraído	74.5	73.8	60.0
Extracto			
Cu (g/l)	1.31	1.21	0.93
Co (g/l)	0.33	0.32	0.37
Cu/Co	3.9	3.8	2.5
% de Cu extraído	99.5	99.5	100.0

TABLA 3.27

Resultados de los Experimentos llevados a cabo a la misma Concentración de -- Cloruros (3.5 M), tanto en las Unidades de Extracción como en las de Remoción

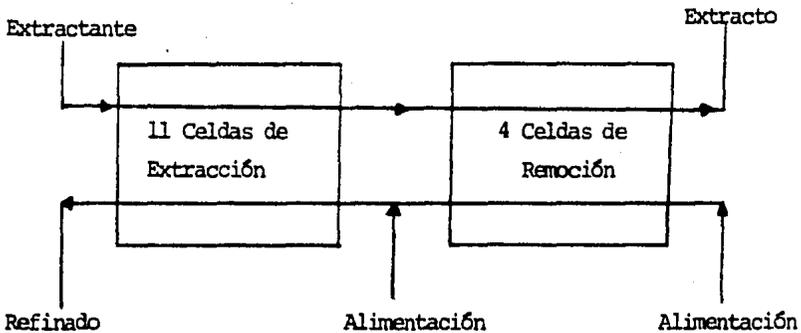
	Unidad de Extracción	Unidad de Remoción
Flujo de la Alimentación, F (1/h)	2.30	1.06
Flujo del Extractante, E (1/h)	2.18	2.18
Razón E/F	0.96	2.05

Continúa...

TABLA 3.27  
(Continuación)

		Unidad de Extracción	Unidad de Remoción
Refinado	Cu (g/l)	0.002	0.119
	Co (g/l)	0.50	0.42
	Co/Cu	250.0	3.5
	% de Co Extraído	91.0	-
Extracto	Cu (g/l)	0.76	0.72
	Co (g/l)	0.265	0.047
	Cu/Co	2.8	15.0
	% de Cu Extraído	-	100.0

A continuación se muestra el esquema utilizado:



En base a estos resultados, puede verse que la inclusión de la unidad de remoción da un aumento en el porcentaje de extracción del cobalto en el producto refinado, así como en la pureza del cobre en el extracto.

3) El desarrollo de un tercer método empleó una concentración de cloruros menor de 3.5 M en la unidad de remoción y mayor de 3.5 M en la alimentación, pero manteniendo el nivel de cloruros en la unidad de extracción aproximadamente en 3.5 M. En la tabla 3.28 se muestran los resultados obtenidos por este método.

TABLE

Resultados de los Experimentos Realizados a diferente Concentración de Cloruros en las Unidades de Extracción y de Remoción

Experimento No.	1	2	3
Flujo de la Alimentación, F + SF (l/h)	2.50	2.18	2.79
Flujo Alimentado a la unidad de Remoción, SF (l/h)	1.06	1.11	1.11
Flujo del Extractante, E (l/h)	2.18	2.60	3.10
E/(F+SF)	0.96	1.19	1.11
E/SF	2.05	2.33	2.78
Cl <sup>-</sup> en la unidad de Extracción (mol/l)	3.5 (3.5)*	3.5 (4)*	3.5 (5)*
Cl <sup>-</sup> en la unidad de Remoción (mol/l)	3.5	2.5	2.0
Refinado			
Cu (g/l)	0.002	0.0005	0.0005
Co (g/l)	0.50	0.49	0.53
Co/Cu	250.0	980.0	1160.0
% de Co Extraído	91.0	99.0	99.5
Extracto			
Cu (g/l)	0.72	0.42	0.52
Co (g/l)	0.047	0.0036	0.0035
Cu/Co	15.0	115.0	150.0
% de Cu Extraído	100.0	100.0	100.0

\* ( ) Concentración de cloruros en la alimentación

Los resultados muestran que el porcentaje de extracción y la pureza de cobre y cobalto llegan a ser más satisfactorios con el manejo de diferentes niveles de concentración de cloruros en ambas unidades.

#### 4) Influencia de la velocidad de agitación.

Para su determinación se utilizaron las mejores condiciones experimentales mostradas en la tabla 3.28. Los resultados se presentan en la tabla 3.29.

TABLA 3.29

Influencia de la Velocidad de Agitación en la Separación de Cobre de Cobalto Mediante Extracción por Solventes. Las condiciones Experimentales son las del Experimento No. 3 en la Tabla 3.28

Experimento No.	1	2	3	4
Velocidad de Agitación en la Unidad de Extracción (rev/min)	500.0	600.0	750.0	750.0
Velocidad de Agitación en la Unidad de Remoción (rev/min)	500.0	600.0	750.0	950.0
Refinado				
Cu (g/l)	0.0005	0.0004	0.0002	0.0002
Co (g/l)	0.58	0.58	0.58	0.58
Co/Cu	1160.0	1450.0	0.0	3000.0
% de Co Extraído.	99.5	99.5	100.0	100.0
Extracto				
Cu (g/l)	0.52	0.52	0.52	0.52
Co (g/l)	0.0035	0.0030	0.0015	0.0010
Cu/Co	150.0	175.0	300.0	500.0
% de Cu Extraído	100.0	100.0	100.0	100.0

Como puede observarse, con un incremento en la velocidad de agitación, las purezas del refinado y extracto para cobalto y cobre, respectivamente, -- aumentan apreciablemente; esto se debe a que existe una mayor área de intercambio. Por otra parte, los porcentajes de extracción en todos los experimentos se aproximaron al 100%. El optimizar las otras condiciones de extracción cuando se usa una elevada velocidad de agitación parece innecesario, ya que se obtienen muy buenos resultados bajo estas condiciones.

El presente estudio se comparó con el de la patente Falconbridge (93), obteniéndose los resultados siguientes:

TABLA 3.30

Comparación de los Resultados de este Estudio con los de la Patente  
Falconbridge

	Patente Falconbridge	Este Estudio
Co/Cu	1095	3000
Co (%)	88	100
Cu/Co	6	500
Cu (%)	No Recuperado	100

La característica más interesante del diseño es, por un lado, un mejor porcentaje de extracción de cobalto y, por otro, una completa recuperación de cobre; ambos con una pureza aceptable.

El método aquí propuesto se puede utilizar en la industria, especialmente en el tratamiento de mineral de níquel conteniendo cantidades apreciables de cobalto, cobre, manganeso y bajos niveles de cromo. De acuerdo a este método, es posible diseñar un dispositivo general para separar los cinco metales (níquel, cobre, cobalto, manganeso y cromo). El diagrama de flujo propuesto se muestra en la figura 3-57.

En este esquema, el cromo no se separa del níquel, ya que su concentración es generalmente muy baja; a pesar de ello, este elemento no impide la electrólisis del níquel. Debe notarse que los niveles de cloruros en este esquema son sólo indicaciones y deben determinarse más precisamente para un mineral dado.

#### 4) NOTAS RELEVANTES.

El método de extracción Líquido-Líquido, presentado en este estudio, hace posible la completa separación de cobre y cobalto empleando TIOA, así -

como diferentes concentraciones de cloruros en las unidades de extracción y remoción.

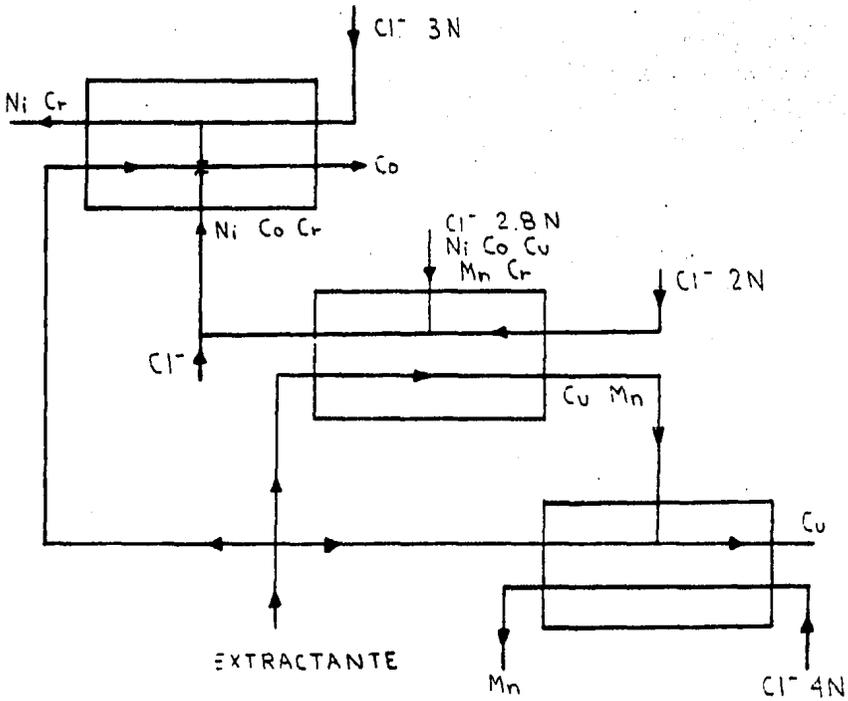


Fig. 3-57 Diagrama de flujo propuesto para separar Ni, Cu, Co, Mn y Cr.

## -PROCESO PARA EXTRAER COBALTO DE LAS ESCORIAS DE UN CONVERTIDOR DE COBRE

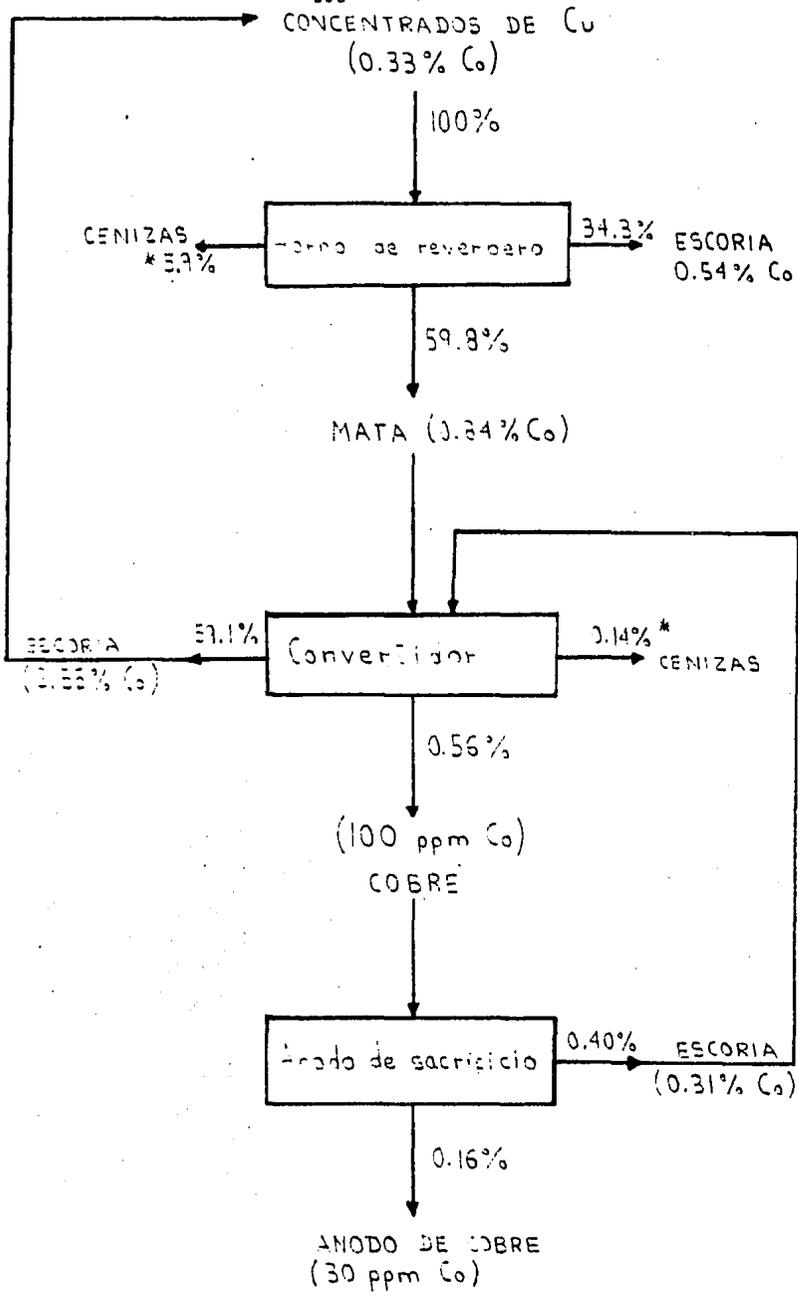
### 1) PRESENTACION.

Los productores de cobalto en Copperbelt, Zambia, extraen el cobalto de los concentrados de cobalto que se obtienen por flotación selectiva de los minerales de cobre-cobalto (94). Durante esta flotación, la separación de cobre y cobalto de los minerales no es completa y aproximadamente el 19% del cobalto de los minerales se colecta en el concentrado de cobre, que se trata posteriormente para obtener este metal (95). El balance de materia para cobalto en el horno de fundición de la Refinería de Rhokana se muestra en la figura 3-58 como un diagrama de flujo simplificado (96). Este indica que durante la fundición de la mata en el horno de reverbero, sólo el 34.3% del cobalto alimentado a la unidad se remueve en la escoria del horno, pero en un tratamiento subsecuente de la mata en el convertidor, se remueve el 59.1% de cobalto que se recircula al horno de reverbero. Estos datos muestran claramente que el contenido de cobalto es mayor en las escorias del convertidor; por lo tanto, estas escorias representan la mayor fuente de cobalto en el interior de la planta de cobre.

### 2) DESCRIPCION.

Los resultados de las pruebas por flotación mostraron que las escorias contenían un 74% de cobalto acumulado en las colas, constituidas principalmente de: magnetita con 34.7% de cobalto, escoria matriz con 21.6% de cobalto y fayalita con 22.15% de cobalto. Esto significa que el cobalto se encuentra presente como un sólido en las escorias del convertidor, como un compuesto químico ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) en la magnetita (97) y como óxido libre ( $\text{CoO}$ ) o como silicato del tipo  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  en la escoria matriz y en la fayalita (98,99, -100).

El cobalto presente en las escorias del convertidor puede removerse fácilmente por medio de una separación mecánica de las escorias finamente molidas, por ejemplo, mediante flotación o separación magnética. Durante la flotación de dichas escorias, la magnetita y la fayalita se colectaron en las -



\* BALANCE

Fig. 3-58 Diagrama de flujo simplificado y balance de Co en el fundidor de Rhokana.

colas (101,102). Los resultados de la flotación (96) se presentan en la tabla 3.31. Estos muestran que hubo una distribución de cobalto en el concentrado y colas de la flotación, pero éste no se acumuló apreciablemente en ninguna de ellas.

TABLA 3.31

Resultados de las Pruebas de Flotación en las Escorias del Convertidor  
Provenientes del Fundidor de Rhokana

Producto	% de Distribuc. en peso	Composición Química (% en peso)			Distribución (%)	
		Cu	Co	Fe	Cu	Co
1.- Concentrado	19.16	7.74	1.74	36.00	37.19	17.37
2.- Concentrado	2.78	6.75	1.71	35.80	4.77	2.63
3.- Concentrado	5.98	7.30	1.88	39.20	11.06	5.79
Colas	72.08	2.60	1.95	43.70	46.98	74.21
Escorias del Convertidor	100.00	3.98	1.90	41.73	100.00	100.00

Similarmente, en la separación magnética de las escorias, se obtienen tanto el concentrado (rico en magnetita y residuos no magnéticos) como fayalita; el cobalto se distribuye en las dos fases sin estar presente en cantidades apreciables en ninguna de éstas. Por lo tanto estos hechos indican que es imposible lograr un eficiente enriquecimiento de cobalto. Esto implica que, para recuperar el cobalto de las escorias del convertidor, es inevitable liberar químicamente el metal de la escoria por medio de un proceso pirometalúrgico o hidrometalúrgico.

Uno de los posibles métodos pirometalúrgicos para recuperar cobalto de las escorias del convertidor es su reducción durante la fundición en un horno eléctrico. Este método fue empleado en Rhokana (103) para recuperar aleaciones de cobalto, como un producto comercial, con la siguiente composición: 15% de cobre, 40% de cobalto y 45% de hierro. Un método similar, propuesto

por R.M. Whyte et al. (104) se muestra en la figura 3-59. En dicho proceso se obtiene, de las escorias del convertidor, una aleación de cobre-cobalto-hierro en un horno eléctrico, en donde la escoria se reduce con carbón (12% de la carga) a 1500°C. Las pruebas experimentales mostraron que bajo condiciones específicas existió una gran corrosión del revestimiento refractario producido por el sobrecalentamiento de las escorias. El deterioro del material refractario fue la principal razón por la cual Rhokana abandonó este método de recuperación de cobalto.

Otros métodos pirometalúrgicos para extraer cobalto de las escorias del convertidor se basan en el tostado en medio de cloruros de escorias finamente molidas. Una patente (105) publicada en Alemania Oriental, propone la recuperación de cobalto mediante el tostado de las escorias, finamente molidas, mezcladas con azufre conteniendo aditivos (pirita, FeS o CaS) y cloruros alcalinos (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) a temperaturas de 400 a 600°C. Los compuestos de cobalto insolubles en agua se convierten en cloruros altamente solubles gracias a la adición de estos aditivos, mientras que el hierro permanece como óxido de hierro durante el tostado. Los cloruros metálicos son posteriormente lixiviados con soluciones acuosas ligeramente ácidas, o con soluciones acuosas de amoníaco, y separados del residuo insoluble por medio de filtración. Posteriormente, el cobalto y el níquel se recuperan de la solución.

La Compañía Disburgo-Kupferhütte (Alemania Federal) adoptó un método similar para recuperar metales no ferrosos de las cenizas de pirita. Dichas cenizas se tuestan con aire y con la adición de NaCl del 8 al 10% a 600°C. Los calcinados se tratan subsecuentemente por medio de procesos hidrometalúrgicos. La figura 3-60 (106), muestra el diagrama de flujo simplificado.

Un método hidrometalúrgico para recuperar cobalto de las escorias envuelve la lixiviación de las escorias finamente molidas sin un tostado preliminar. El cobalto se lixivia por la acción de soluciones adecuadas de lixiviación, mientras que todos los componentes sin valor de las escorias se dejan en el residuo sólido. Dentro de los solventes adecuados de lixiviación encontramos soluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (107), de HNO<sub>3</sub> (108), soluciones de NH<sub>3</sub> (109,110), soluciones de FeCl<sub>3</sub> (111) o soluciones de agua de mar (112). La forma en la cual el cobalto aparece en cada una de las soluciones de lixi-

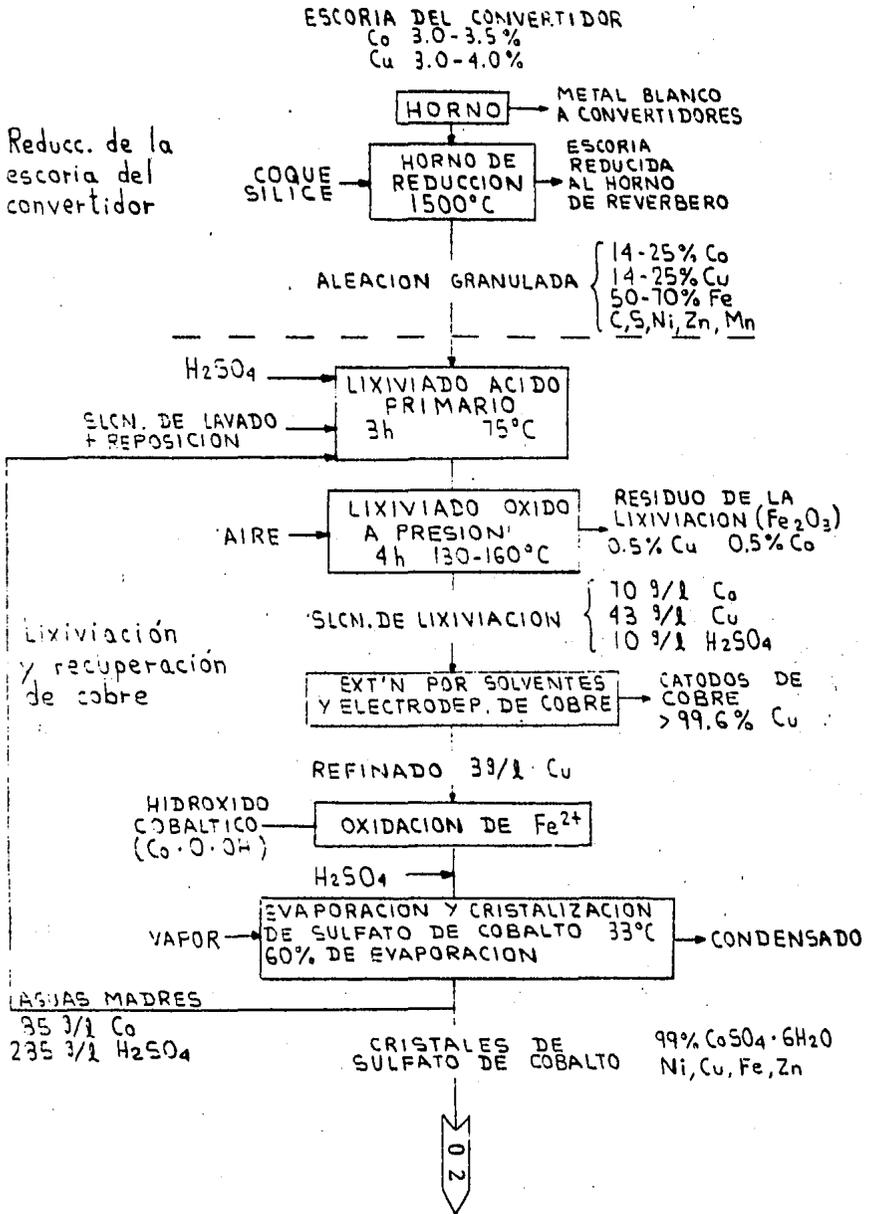
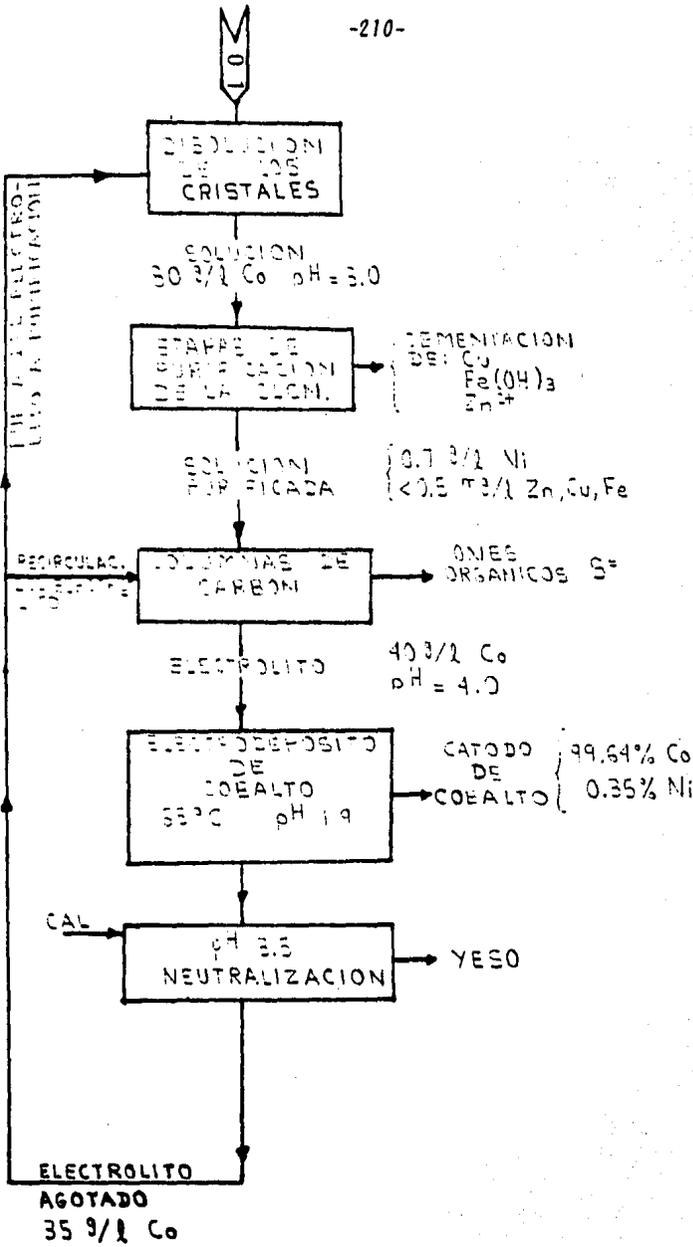


Fig. 3-59 Diagrama de flujo simplificado para la recuperación de  $\text{Cu}$  y  $\text{Co}$  del convertidor de escorias de Rhokana.



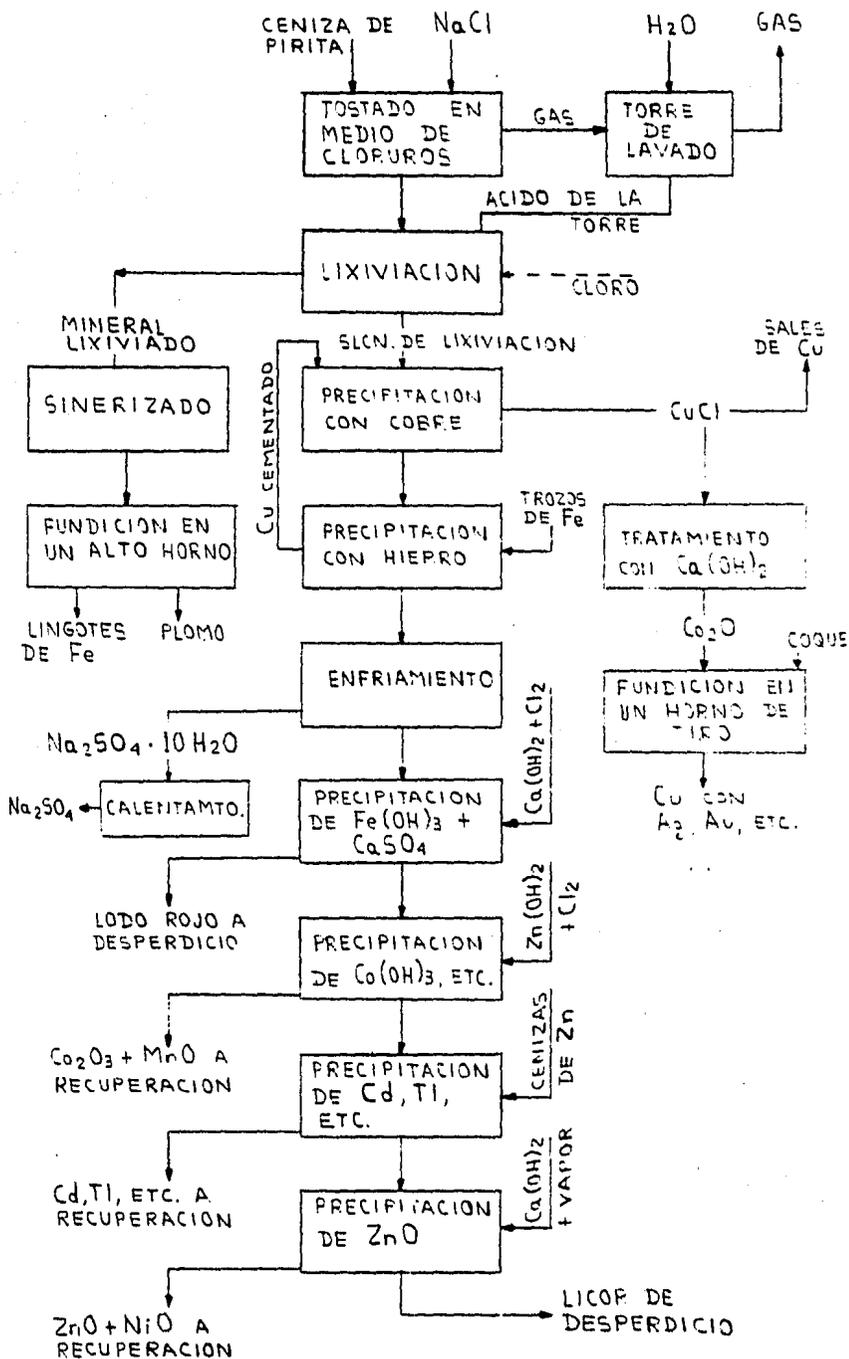


Fig. 3-60 Diagrama de flujo para el tratamiento de pirita en Disburgo Kupferhütte.

viación antes mencionadas depende de la naturaleza de las últimas.

Cada uno de los solventes antes mencionados ataca químicamente a los compuestos de cobalto en diferente forma y, subsecuentemente, el cobalto se recupera en una variedad de formas. La solución acuosa de  $H_2SO_4$  disuelve al cobalto bajo la forma de sulfuro metálico.

Tanto el cobalto metálico, como los óxidos y sulfuros son solubles en una solución acuosa de  $HNO_3$ . Durante la lixiviación, el hierro disuelto se oxida y precipita como  $Fe(OH)_3$ , el cual se queda en el residuo sólido.

También se usan soluciones de amoníaco para lixiviar al cobalto; por lo tanto, un método conveniente para incrementar la recuperación de cobalto de las escorias de cobre mediante lixiviación, es someterlas primero a una reducción preliminar a temperaturas de 700-750°C, disminuyendo así su contenido de azufre y reduciendo los óxidos de cobalto a cobalto metálico, el cual es altamente soluble en soluciones de amoníaco o de ácido sulfúrico.

En base a lo anterior, se pueden formular y aplicar a un diagrama de flujo de proceso las siguientes reglas para la extracción de cobalto de las escorias:

1.- Las escorias en su estado sólido deben tostarse previamente con el fin de romper los enlaces de cobalto en la magnetita y fayalita.

2.- Los calcinados deben tratarse para obtener un concentrado rico en cobalto que sea adecuado para procesarse en un método hidrometalúrgico.

Ambos requerimientos se encuentran en dos procesos conocidos: tostado a alta temperatura con volatilización de cloruros (A) y tostado por segregación (B).

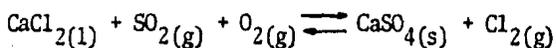
#### A) Tostado a Alta Temperatura con Volatilización de Cloruros.

En este proceso los metales no ferrosos, tales como cobre, cobalto y níquel, se separan de los sólidos en la forma de cloruros volátiles, los cuales se condensan a polvos sólidos en un condensador. Dicho condensado puede tratarse para recuperar los metales. En el caso de usar cloruro de calcio como agente clorinizante, el calcinado (conteniendo óxidos de hierro y calcio) puede reducirse, después de su reconstitución física, en un alto horno (113). Sin embargo, la mayor desventaja de este proceso es una baja razón de desulfurización. Por tanto, no se puede disminuir el contenido de azufre del calcinado antes de su fundición en el horno de reverbero.

La evaluación termodinámica<sup>10</sup> de la alta temperatura de tostado en medio de cloruros del convertidor de escorias se obtiene separadamente para dos etapas, las cuales son:

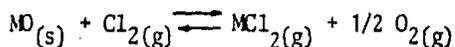
-Descomposición del reactivo clorinizante.

Por ejemplo, la descomposición del cloruro de calcio en presencia de azufre - puede proceder de acuerdo a la siguiente reacción:



-Cloración Individual de los Componentes de la Escoria.

Dicha cloración de cobre, hierro y cobalto sigue la reacción siguiente:



Donde M denota al cobre, hierro y cobalto.

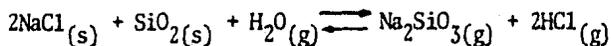
En la figura 3-61 se representa la recuperación de cobalto como una función de la temperatura de volatilización de las escorias del convertidor (114).

#### B) Tostado por Segregación.

De acuerdo con Rey (115), este proceso se puede dividir en tres etapas:

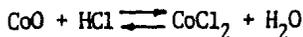
1.- Descomposición del agente clorinizante.

Se observó experimentalmente que el cloruro de sodio se descompone de la siguiente forma:



2.- Cloración de los componentes de la escoria.

La cloración del cobalto sigue la reacción:



10.- Para mayor detalle consultar (94).

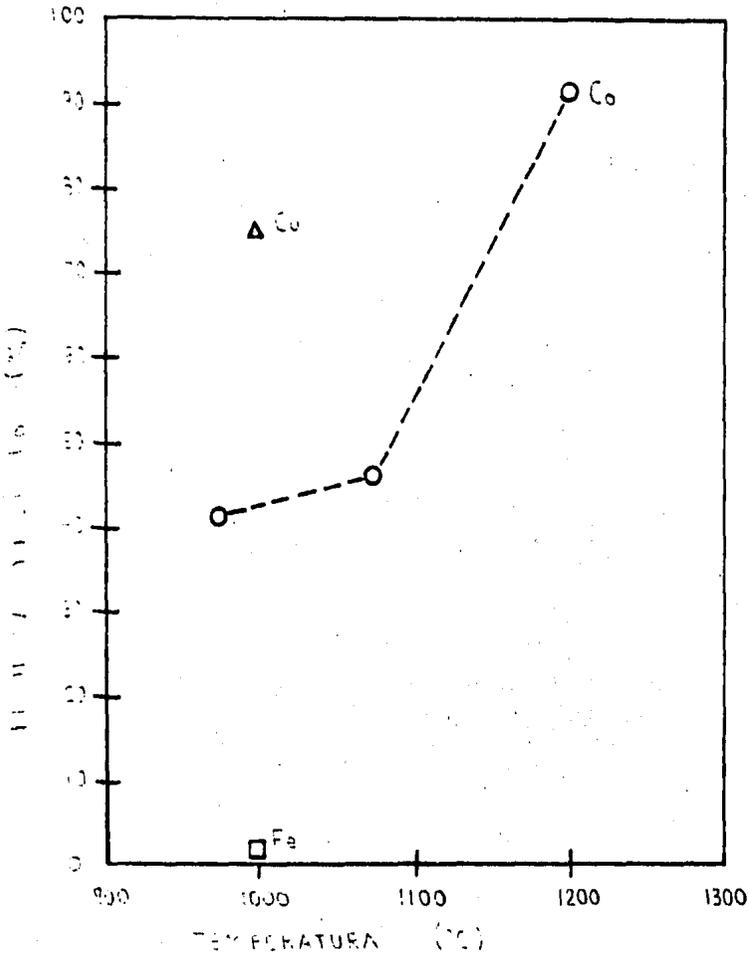
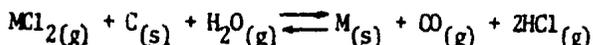


Fig. 3-61 Recuperación de Co de las escorias del convertidor a altas temperaturas de tostado.

### 3. Reducción de los cloruros metálicos por medio de coque o carbón.

La reducción se efectúa de acuerdo a:



M.L. Matindo (116) realizó experimentos a nivel laboratorio sobre el tostado de las colas de la flotación de las escorias de convertidor. Estas colas conteniendo 2.6% de cobre, 1.95% de cobalto y 43,7% de hierro, se tuestan con aditivos que contienen 1% de carbón y 1.5% de  $CaCl_2$ , o 3% de carbón y 5% de  $CaCl_2$ , en una atmósfera inerte de argón durante una hora a temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 y 1000°C. Los calcinados producidos se lixivian en una solución de  $H_2SO_4$  (50 g/l de  $H_2SO_4$ ) a 60°C con una agitación de la pulpa por un periodo de 2 horas. Se evaluó la recuperación de cobre y cobalto en la solución. Los resultados se resumen en la figura 3-62, cuya representación muestra el porcentaje de recuperación de cobre y cobalto como una función de la temperatura del tostado. La solución ácida disuelve tanto a los óxidos de cobalto y cobre, como al cobalto metálico, pero es un solvente pobre para el cobre metálico. La lixiviación directa de las colas de la flotación (sin un tostado preliminar) resultó en una disolución de sólo 49.5% de cobalto y 26% de cobre. Cuando esto se toma como un punto de referencia, entonces, si se lleva a cabo la segregación del cobalto y del cobre, el incremento en la recuperación del primero y el descenso en la segundo se puede anticipar.

Debido a lo anterior, se concluye que un incremento en la cantidad de ambos agentes (clorinizante y reductor) no influye en la recuperación de cobalto y cobre. Sin embargo, el efecto de la temperatura de segregación es más significativo, ya que en un aumento de ésta de 900 a 1000°C, el cobalto se recupera en 93.9 y 96.7%, respectivamente, al mismo tiempo que el cobre se recupera en 12.98 y 15.3%, respectivamente.

#### 4) NOTAS RELEVANTES.

Del análisis realizado en los métodos a alta temperatura de tostado por volatilización y tostado por segregación de las escorias del convertidor, se concluye que ambos métodos son convenientes para recuperar cobalto de las escorias de cobre. Bajo condiciones óptimas el cobalto se recupera en ambos pro

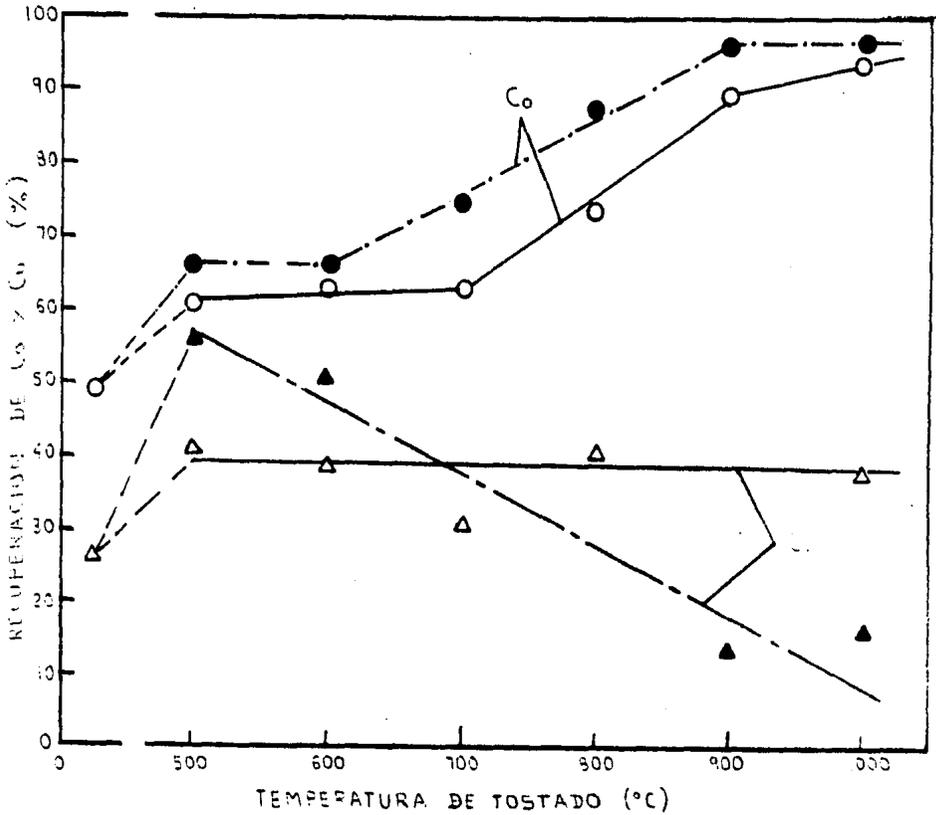


Fig. 3-62 Recuperación por tostado de cobre y cobalto de las colas de la flotación provenientes de la flotación de las escorias del convertidor de Rhokana (116).

		% en Peso			% en Peso
Cobalto:	○—○	Carbón -	Cobre:	△—△	Carbón 1.0
		CaCl <sub>2</sub> 1.5			CaCl <sub>2</sub> 1.5
	○-.-○	Carbón 3.0		△-.-△	Carbón 3.0
		CaCl <sub>2</sub> 5.0			CaCl <sub>2</sub> 5.0

cesos en porcentajes mayores del 90%. El método propuesto para concentrar cobalto de las escorias del convertidor puede encontrar un gran campo de aplicación industrial. Sin embargo, desde el punto de vista tecnológico, parece ser que el método del tostado por segregación es el más conveniente.

LITERATURA CITADA

- \* (1) Centre D'Information Du Cobalt, "Cobalt Monograph". Prepared in Colaboration with the Staff of Batelle Memorial Institute, Brussels, Belgium, 1960, pp 8-29.
- \* (2) Gessner, G. Hawley, "Diccionario de Química y de Productos Químicos". Ediciones Omega, S.A. -Barcelona, 1975, pp -544, 890.
- \* (3) Edwards S. Dana, and William E. Ford, "Tratado de Mineralogía". Octava Edición, México, Editorial CECSA, enero, 1981.
- \* (4) Centre D' Information Du Cobalt, "Cobalt Monograph" Prepared in Colaboration with the Staff of Batelle Memorial Institute, Brussels, Belgium, 1960, pp 30-52.
- (5) De Merre, M., "Separation of Nickel from Solutions Containing Cobalt and Nickel." U.S. Patent 2,651,562, September, 1953.
- (6) De Merre, M., "Separation of Nickel from Solutions Containing Cobalt and Nickel". U.S. Patent 2,671,712, March, 1954.
- (7) Research and Testing Dept. of Union Minière, "Why Fluidized Roasting is the Answer to Refining Chalcocite Concentrates". Min. World, 19 (2), February, 1957, pp 62-64.
- (8) Theys, L.F. and Lee L.V., "Union Minière Successfully Solubilizes Copper-Cobalt Sulfide Concentrates by Sulfate Roasting". Paper presented at Amer. Inst. Min. Met. Petroleum Eng. Annual Meeting, New Orleans, Louisiana, February, 1957.
- (9) John H. Perry, "Manual del Ingeniero Químico", 3a. Edición Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana (UTEHA), México, 1979, pp 1960-1961, 2522-2523, 2530, 2545, 2563-2565, 2592.
- \* (10) G.M. Ritcey, and A.W. Ashbrook, "Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy". Elsevier Scientific Publishing, 1979, Vol. II, pp 280-361.
- (11) A. W. Fletcher, "Chemistry and Industry" May, 1973, pp 414-419.
- (12) Schaufelberger, F. A., and Roy, T. K., "Separation of Copper, Nickel and Cobalt by Selective Reduction from Aqueous Solution". Trans. Inst. Min. Met., London, 64, 1954/1955, pp 375-393.
- (13) Schaufelberger, F. A., "Separation of Nickel and Cobalt Metal from Acidic Solution". U.S. Patent 2,694,005, November 9, 1954.

- 14) Schaufelberger, F. A., and McGauley, P. J., "Separation of Nickel and Cobalt Metal from Amine Solution". U.S. Patent - 2,694,006, November 9, 1954.
- 15) Schaufelberger, F. A., and Czikk, A. M., "Cobalt Pentammine Separation". U.S. Patent 2,767, 054, October 16, 1956.
- (16) Schaufelberger, A. F., "Cobaltic Pentammine Sulfate Separation". U.S. Patent 2,767,005, October 16, 1956.
- (17) L. M. Gindin, P. I. Bobikov, E. F. Kowba, and A. V. Bugaeba. Russian Journal of Inor. Chem 5 No. 8, August, 1960, pp 906-910.
- (18) L. M. Gindin, P. I. Bobikov, E. F. Kouba, and A. V. Bugaeva. Russian Journal of Inor. Chem., 5, No. 10, October, 1960, pp 1146-1149.
- (19) L. M. Gindin, P. I. Bobikov, E. F. Kouba, and A. V. Bubaeva. Russian Journal of Inor. Chem., 6, No. 12, December, 1961, pp 1412-1416.
- (20) P.I. Bobokov, and L. M. Gindin. International Chem. Eng., 3, No. 1, January, 1963, pp 133-138.
- (21) W. Kunda, J. P. Warner, and V. N. Mackiw. Trans. Can Inst. - Min. Metall., 65, 1962, pp 21-25.
- (22) V. N. Mackiw, W. C. Lin, and W. Kunda. Journal of Metals - Trans., 209, 1957, pp 786.
- (23) R. Stauffer, and S. Lindsay. Trans. Can. Inst. Min. Metall., 70, 1967, pp 161-166.
- (24) A. R. Burkin. Powder Metall., 12, 1969, pp 243-250.
- (25) F. D. Richardson. Jernkont Ann., 153, 1969, pp 359-370.
- (26) Mitchell, J. S., "Cobalt Pressure Leaching and Reduction at Garfield". J. of Metals, 9, 3, March, 1957, pp 343-345.
- (27) Chilton, C.H., "Leach Licks Arsenic Bugaboo in Metal Ore, in the Column ; Processes and Technology". Chem. Eng., 65, 1, January, 1958, pp 80-82.
- (28) Executive and Operating Staffs, International Nickel Company of Canada, Ltd., "The Operations and Plants of International Nickel Company of Canada Limited". Canada Min. J., 67, 5, May, 1946, pp 310-556; específicamente ver Chap. V, Milling, pp 423-430; Chap. VI Smelting, pp 431-445; Chap. VII, Copper - Refining, pp 446-456 and Chap. VIII, Nickel Refining, pp 457-462.
- 29) Sproule, W. K., and Harcourt G. A., "Separation of Copper and Nickel Sulfides". U.S. Pat. 2,419,973, May, 1947.

- (30) Canadian Pat. 446,289, January, 1948.
- (31) P. G. Thornhill, E. Wigstol, and G. VanWeert. Journal of Metals, July, 1971, pp 13-18.
- (32) E. Wigstol, and K. Froyland, in Proceedings of Solvent - Extraction in Metallurgical Processes, Antwerp, May, 1972 pp 71-81.
- (33) L. F. Cook, and W. W. Szmokaluk, in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The -- Hague, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971, pp 451-462.
- (34) G. M. Ritcey, and A. W. Ashbrook. U.S. Pat. 3,399,055, - August, 1968.
- (35) Private Communication to G. M. Ritcey, and A. W. Ashbrook
- (36) M. H. Caron. Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 188, 1950, pp 67-90.
- (37) R. B. Schaal. U.S. Pat. 2,379,659 (1945).
- (38) H. Veltman, D. J. Evans, and V. N. Mackiw. Bull. Can. Inst. Min. Metall., 57, 1964, pp 1281-1287.
- (39) M. H. Caron. Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 188, 1950, pp 91-103.
- (40) M. H. Caron. De Ingenieur, 69, 36, 1957, M19-32.
- (41) M. H. Caron. De Ingenieur, 68, 18, 1956, M8-12
- (42) G. M. Ritcey, and A. W. Ashbrook. Trans. Inst. of Mining and Metallurgy, C, 78, No. 751, June, 1969, pp . 57-63
- (43) G. M. Ritcey, and B. H. Lucas, in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, The Hague, April, 1971, pp 463-475; también U.S. Pat 3,718, 458 (1973).
- (44) J. S. Mitchell. J. Metals, N. Y., 9, 1945 (1957),
- (45) C. G. Find, and K. H. Lak. Trans. Am. Electrochem. Soc., 58, 1930, pp 373-385.
- (46) R. B. Schaal, M. J. Murphy, and S. A. Laurich, in Handbook of Non-Ferrous Metallurgy, D.M. Lidell Ed., New York, -- McGraw-Hill, 1945, Vol. 2, pp 583-592
- (47) P. T. Brooks, and J. B., Rep. Invest. U.S. Bur. Mines 6159 (1963).
- (48) A.W. Fletcher, and K. D. Hester. Trans. Soc. of Mining -- Engineers, AIME, 229 (1964), pp 282-291.

- (49) A. W. Ashbrook, G. M. Ritcey, and E. G. Joe .U.S. Pat.--  
3,455,680, July, 1969.
- (50) G. M. Ritcey, and A. W. Ashbrook. Trans. Inst. of Mining  
and Metallurgy, C, 78, No. 751, 1969, pp 57-63
- (51) G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook, and B. H. Lucas, "Development  
of a Solvent Extraction Process for the Separation of Cobalt  
from Nickel". Presentado en Annual Meeting, AIME, San Fran-  
cisco, Feb., 1972.
- (52) M. Ando, S. Emoto, M. Takahashi, T. Kasai, and H. Nakayama, --  
"Nickel and Cobalt Refinery of Nippon Mining Co" Trabajo -  
presentado en el 7th Annual Hydrometallurgical Meeting, CIM,  
Vancouver, August, 1977.
- (53) Chemistry in Canada, June, 1969, pp 15-17
- (54) A. W. Ashbrook, and G. M. Ritcey, "Hydrometallurgical - - -  
Processing of Superalloy Scrap for the Recovery of Cobalt and - -  
Nickel". Presentado en The Conference of Metallurgists, CIM,  
Montreal, 1971.
- (55) J. E. Magner, in Extractive Metallurgy of Cooper, Nickel and  
Cobalt; Ed. P. Queneau, Proceedings of Int. Symposium, TMS/  
AIME, New York 1960.
- (56) P. T. Brooks, and G. M. Potter, U. S. Bur. of Mines, Report  
of Investigation , RI 74-2, 1970.
- (57) A. Ave, L. Skjutare, G. Bjorling, H. Reinhardt, and J. - -  
Rydberg, in Proceedings of International Solvent Extraction  
Conference, ISEC '71, The Hague, 1971, Pub. Soc. Chem. and  
Industry, London, pp 447-450.
- (58) E. R. Baggott, A. W. Fletcher, and T.A.W. Kirkwood, "Recovery  
of Valuable Metals from Nickel-Cobalt Alloy Scrap", Presenta-  
do en Nineth Commonwealth Mining and Metallurgical Congress,  
London, May, 1969.
- (59) C. Bozec, J. M. Demarthe, and L. Gandon, in Proceedings of  
International Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974, - -  
Pub. Soc. Chem. Industry, London, Vol.2, pp 1201-1230.
- (60) P. H. Cardwell, Min. Congr. J., November, 1973, pp 38-43.
- (61) W. S. Kane, and P. H. Cardwell. U.S. Pat. 3,752,745. (1973)
- (62) W. S. Kane, and P. H. Cardwell. U.S. Pat. 3,773,635 (1973)
- (63) W. S. Kane, and P.H. Cardwell. U.S. Pat. 3,795,596 (1974)
- (64) W. S. Kane, and P.H. Cardwell. U.S. Pat. 3,809,624 (1974)

- (65) W. S. Kane, and P.H. Cardwell. U.S. Pat. 3,810,827 (1974)
- (66) W. S. Kane, and P.H. Cardwell. U.S. Pat. 3,832,165 (1974)
- (67) H. L. McCutchen, and P. H. Cardwell. U.S. Pat. 3,855,059 (1974).
- (68) R. Sisselman. E/MJ, April, 1975, pp 75-86
- (69) C. L. Merigold, and R. B. Sudderth, in Proceedings of International Symposium on Hydrometallurgy, Chicago, Feb., 1973, Pub. AIME, New York, pp 552-587.
- (70) G. M. Ritcey. -Datos no publicados-
- \* (71) D. N. Nilsen, R.E. Siemens, and S. C. Rhoads, "Solvent - Extraction of Cobalt from Laterite-Ammoniacal Leach Liquors". Bureau of Mines, Report of Investigations RI 8419.
- (72) Shelton, F. K., J.C. Stahl, and R.E. Churchward, "Electro - winning of Cobalt from Cobaltite Concentrates". Bureau of Mines, RI 4172, 1948.
- (73) Ashbrook, A. W., and G.M. Ritcey (Assigned to Eldorado Mining and Refining, Ltd., Ottawa, Ontario, Canada), "Separation - of Cobalt from Nickel by Extraction from Ammoniacal Solution". U.S. Pat. 3,438,768, April, 1969.
- (74) Ritcey, G. M., and A.W. Ashbrook (Assigned to Eldorado Mining and Refining, Ltd., Ottawa, Ontario, Canada), "Separation of - Cobalt by Liquid Extraction from Acid Solutions". U.S. Pat. 3,399,055, August, 1968.
- (75) \_\_\_\_\_, "Separation of Nickel and Cobalt in Ammoniacal -- Solutions by Liquid-Liquid Extraction". Inst. Min. Met., Trans. C, Vol. 78, June, 1969, pp 57-63.
- \* (76) British Pat. 1,342,822, "Metal Extraction (Process for - - - Extracting Copper, Cobalt and Nickel Values from an Aqueous Solution Containing Ammonium Ions)". Constain, Blytas George, Shell International Research Maatschappi. N.V., Jan., 1974.
- \* (77) R. Sridhar, W. E. Jones, and J. S. Warner, "Extraction of - Copper, Nickel and Cobalt from Sea Nodules". Journal of - - Metals, 28, 4 (1976) pp 32-37.
- (78) Nakazawa, G., Suetsuna, A., and Shimogawara, T., "Development of the Pressure Oxidation Leaching of High Grade Nickel Matte" Preprint, 102nd Annual Meeting, American Institute of -- Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Chicago, Feb., 1973.

- (79) Plasket, R. P., and Romanchuk, S., "Recovery of Nickel and Copper from High Grade Matte at Impala Platinum by the -- Sherritt Process". Preprint, 103 rd Annual Meeting, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Dallas, Feb., 1974.
- (80) Llanos, Z.R. Queneau, P.B. and Rickard, R. S., "Atmospheric Leaching of Matte at the Port Nickel Refinery". CIM (Can. - Inst. Mining Met.) Bull., 67, (742), 1974, pp 74-81.
- (81) Agarwal, C. J., "Kennecott Process for Recovery of Cooper, Nickel, Cobalt and Molybdenum from Ocean Nodules". Ref. - 6085 del Consejo de Recursos Minerales, México, 1978.
- (82) Agarwal, C. J., Beecher N., Hubred G. L., Natwig D. L., - and Skarbö R. R., "Metal Separation by Fluid Ion Exchange in the Processing of Ocean Nodules"; presentedo en AIME - Annual Meeting, Las Vegas, February, 1976.
- (83) Skarbö, R. R., "Selective Stripping Process". U.S. Pat. -- 3,853,725, Dec., 1974.
- (84) Skarbö, R. R., "Process for Recovering Nickel Selectively". U.S. Pat. 3, 855,090, Dec., 1974.
- (85) Brooks, P. T. and Martin D. A., "Processing Manganiferous Sea Nodules". U.S. Bur. of Mines, RI 7473, 1971.
- (86) U.S. Pat. 4,148,816, "Alkali Metal Mercaptide Solvent - - Extraction of Cobalt, Nickel". Alkis S. Rappas, and J. -- Paul Pemsler, April, 1979.
- (87) U.S. application Ser. No. 831,501, "Nickel and Cobalt - - Extrant and Method of Use". A.S. Rappas et al. .
- (88) U.S. application Ser. No. 831,552, "Amino-thiol Nickel and Cobalt Extrant and Method of Use". A. S. Rappas et al. .
- (89) U.S. application Ser. No. 831,502, "Method of Winning - - Nickel and Cobalt". A. S. Rappas et al.
- (90) U.S. Pat. 3,688,474. M.D. Head et al.
- (91) M. Logeat, G. Mankowski, J. Molinier, and M. Lenzi, - - "Complete Separation of Copper from Cobalt by Solvent --- Extraction with Triisooctylamina". Hidrometallurgy, 9, No. 2, 1982, pp 105-113.
- (92) U.K. Pat. 885-50-3, "Apparatus for Contacting a Liquid with a Liquid or a Particular Solid". Morris, W.H., Dec., 1961.
- (93) UGS. Pat. 1,384,346, "Separation of Copper and Cobalt by - Solvent Extraction". Falconbridge Nickel Mines Limited, Feb., 1975.

- \* (94) Ivan Imris, and L. Komorova, "Cobalt Extraction from Copper Converter Slags". ATB Metallurgie, 22, 3, 1982, pp. 143-156.
- (95) The International Publication, "The Balula Concentrator". - RCM, Ltd., Luanshya Division
- (96) I. Imris, "Cobalt Distribution in Rhokana Smelter". To be published in Transaction IMM.
- (97) O. Kubashewski, and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th Ed., Pergamon Press., Oxford, 1979.
- (98) S. E. Ljunkis, "Forms of Nickel and Cobalt Losses in Slags from Blast Furnace". Cvet Metally, 1964 (6) I, pp 21-38.
- (99) S. S. Wang, A. J. Kurtis, and J. M. Toguri, "Distribution of Copper-Nickel and Copper-Cobalt between Copper-Cobalt and Copper-Nickel Alloys and Silica Saturated Fayalite Slags". Can. Metal Quarterly Vol. 12, No. 4, 1973, pp - - 383-390.
- (100) A. Yazawa, "Distribution of Various Elements Between Copper Matte and Slag". Erzmetall. (33), 1980, No. 7/8, pp 377-382
- (101) I. Imris, "Thermodynamics of Reducing Copper Losses in Slags", in Copper Metallurgy: Practice and Theory, IMM Brussels, 1975, pp 18-22.
- (102) K. N. Subramanian, and N.J. Themelis, "Recovery of Copper from Slag by Milling", in 100 th AIME Annual Meeting, New York, 1971.
- (103) R. S. Young, "Cobalt". Reinhold Publishing Corporation, New York, 1948, pp 61.
- (104) R. M. Whyte, J.R. Orjaus, G. B. Harris, and J. A. Thomas, "Development of a Process for the Recovery of Electrolytic Copper and Cobalt from Rhokana Converter Slag", in Advances in Extractive Metallurgy, IMM London, 1977, pp 57-68.
- (105) GDR Pat. 3,224,874, (1965)
- (106) R. Rosenquist, "Principles of Extractive Metallurgy". - McGraw Hill, New York, 1974, pp 449.
- (107) S. Anand, R. P. Kanta, and P.K. Jena, "Leaching Behaviour of Copper Converter Slag in Sulphuric Acid". Trans IIM, 33 (I) 1980, pp 77-81.
- (108) G. Björling, and G. A. Kolta, "Oxidizing Leach of Sulphide Concentrates and Other Materials Catalized by Nitric Acid", VII International Mineral Processing Congress, Vol. I, 1964.
- (109) A. R. Rule, and R. E. Siemens, "Recovery of Copper, Cobalt and Nickel from Waste Mill Tailings, in Proceedings of the Fifth Mineral Waste Utilization Symposium, Chicago, April, 1976.

- (110) C. Vuand K. N. Han, "Leaching Behaviour of Cobalt in Ammonia Solutions". Trans. IMM Sec. C. Vol. 86, Sept., 1977, pp C119-C125.
- (111) S. Anand, R.P. Kanta, and P.K. Jena, "Recovery of Copper, Nickel and Cobalt from Copper Converter Slag through Ferric Chloride Leaching". Hydrometallurgy, 5 (4) 1980, pp 355-365.
- (112) H.J. Roorda, and P.E. Queneav, "Recovery of Nickel and Cobalt from Limonites by Aqueous Chlorination in Sea Water". Trans. IMM Sec. C. Vol. 82, June, 1973, pp C79-C-87.
- (113) A. Yazawa, and M. Kameda, "Chloride Volatilization Process of Pyrite Cilider". Journal of Mining and Metallurgical Institute of Japan, 81, 920, Jan ., 1965.
- (114) F. Sehnálek, D. Kmetová, and L. Komorová, "Possibility of Cobalt Extraction from Copper Concentrates". Unpublished Research Project, VST Kosice, 1968.
- (115) M. Rey, "Le Procédé de Ségrégation des Minerais de Cuivre Oxydés Pauvres. Revue Méall., Paris (Mémoires) 1936, pp 295-302.
- (116) M. L. Matindo, "Possibilities of Cobalt Extraction from Rhokana Smelter Slags". Nonpublish project, School of Mines Lusaka, 1980.

\* Literatura revisada

## INTRODUCCION

Los métodos de separación de cobalto que se presentan en este capítulo se han desarrollado únicamente a nivel laboratorio, pero se mencionan, con base en sus ventajas, como sistemas que servirán para recuperar cobalto a escala industrial en un futuro no muy lejano.

La presentación de dichos métodos se hace en orden cronológico, tratando de seguir una secuencia para cada uno de ellos, parecida a la de los métodos presentados en el capítulo anterior.

- (110) C. Vuand K. N. Han, "Leaching Behaviour of Cobalt in Ammonia Solutions". Trans. IMM Sec. C. Vol. 86, Sept, 1977, pp C119-C125.
- (111) S. Anand, R.P. Kanta, and P.K. Jena, "Recovery of Copper, Nickel and Cobalt from Copper Converter Slag through Ferric Chloride Leaching". Hydrometallurgy, 5 (4) 1980, pp 355-365.
- (112) H.J. Roorda, and P.E. Queneav, "Recovery of Nickel and Cobalt from Limonites by Aqueous Chlorination in Sea - - Water". Trans. IMM Sec. C. Vol. 82, June, 1973, pp C79-C-87.
- (113) A. Yazawa, and M. Kameda, "Chloride Volatilization Process of Pyrite Cilider". Journal of Mining and Metallurgical Institute of Japan, 81, 920, Jan ., 1965.
- (114) F. Sehnálek, D. Kmetová, and L. Komorová, "Possibility of Cobalt Extraction from Copper Concentrates". Unpublished Research Project, VST Kosice, 1968.
- (115) M. Rey, "Le Procédé de Ségrégation des Minerais de -- Cuivre Oxydés Pauvres. Revue Méall., Paris (Mémoires) 1936, pp 295-302.
- (116) M. L. Matindo, "Possibilities of Cobalt Extraction from Rhokana Smelter Slags". Nonpublish project, School of - Mines Lusaka, 1980.

\* Literatura revisada

## CAPITULO IV

MÉTODOS PARA SEPARAR COBALTO A NIVEL LABORATORIO

## INTRODUCCION

Los métodos de separación de cobalto que se presentan en este capítulo se han desarrollado únicamente a nivel laboratorio, pero se mencionan, con base en sus ventajas, como sistemas que servirán para recuperar cobalto a escala industrial en un futuro no muy lejano.

La presentación de dichos métodos se hace en orden cronológico, tratando de seguir una secuencia para cada uno de ellos, parecida a la de los métodos presentados en el capítulo anterior.

## -SEPARACIÓN DE COBALTO Y ZINC MEDIANTE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO (1).

### 1) PRESENTACION.

Se utilizaron dos aminas terciarias para la extracción de cobalto y zinc: metildioctilamina (MDOA) y tribenzilamina (TBA). Los diluentes orgánicos inmiscibles en agua, que se emplearon conjuntamente con las aminas antes mencionadas, fueron: xileno, cloroformo y tricloroetileno. La extracción de los elementos se determinó mediante el uso de radioisótopos.

Las soluciones orgánicas de aminas aromáticas y alifáticas de cadena larga han mostrado ser extractantes ácidos eficientes. También se ha demostrado la separación de cobalto y zinc basada en la diferencia de solubilidad de sus sulfuros en  $H_2SO_4$  (2) entre un pH de 2 y 3.

Otro método que se utiliza en la separación de estos dos metales requiere la formación de un zincato de potasio soluble (3); esto se logra por la adición de KOH a una solución ácida de cobalto y zinc que precipita al cobalto como hidróxido, mientras que el zinc forma un zincato soluble.

Existe una variedad de métodos químicos de precipitación, que, además de satisfactorios desde el punto de vista cuantitativo, resultan adecuados en procedimientos radioquímicos porque se les pueden aplicar correcciones de rendimiento.

### 2) PRUEBAS.

Las aminas terciarias investigadas (MDOA al 8% en peso y TBA al 5% en peso) se solubilizaron en un diluyente orgánico. Se investigó su estabilidad, su solubilidad y su eficiencia de extracción en algunos diluentes orgánicos.

Para obtener la acidez óptima de la extracción, se llevaron a cabo una serie de extracciones variando el pH de las fases acuosas. El intervalo de acidez de estas fases estuvo entre 0.1 y 10.0 N de HCl. Se añadieron 8 ml de la amina terciaria-diluyente orgánico (se utilizó una relación de fases O/A de 2/1) y la extracción se desarrolló con agitación a temperatura ambiente durante 5 min. Los datos que se presentan en la tabla 4.1 se emplearon para determinar el tiempo necesario de extracción. Quizá el equilibrio se alcanza

después de 2 min. de extracción; sin embargo, como ya se mencionó, 5 min. fue el tiempo de extracción elegido.

TABLA 4.1

Extracción de Zinc como una Función del Tiempo

(HCl)<sub>ac</sub> = 3 N; sistema orgánico MDOA-Tricloroetileno

Tiempo de Extracción (min)	Zinc Extraído (%)
0.5	80.5
1.0	88.4
2.0	100.0
3.0	100.0
4.0	99.4
5.0	100.0
6.0	99.1

Los datos proporcionados en la tabla 4.2 muestran que la separación de zinc y cobalto por extracción Líquido-Líquido puede ser cuantitativa dependiendo de la concentración del HCl. En esta misma tabla se presentan los diferentes diluentes empleados con MDOA, así como el porcentaje de extracción de los metales para cada uno de ellos.

Después de separadas las fases (a un pH de 3 en el sistema MDOA-Tricloroetileno), se removió la fase acuosa —si se desea el cobalto, se lava de la fase orgánica con una fase acuosa de acidez apropiada—, y la fase orgánica —conteniendo el zinc— se lavó con una fase acuosa fresca del mismo volumen y acidez como se utilizó inicialmente. Esto precipita al zinc como mercuritiocianato de zinc (4). Si las fases no se separan después de la extracción, la solución debe centrifugarse.

TABLA 4.2

Extracción de Zinc y Cobalto de la Fase Acuosa  
(HCl<sub>(ac)</sub>, MDOA-Diluyente Orgánico)

Extracción en la Fase Orgánica †

Fase Acuosa HCl, N	Tricloroetileno		Cloroformo		Xileno	
	Zn	Co	Zn	Co	Zn	Co
0.1	2.39	0.09	5.17	0.006	33.63	0.04
0.5	44.76	0.09	5.46	0.006	43.52	0.04
1.0	88.35	0.09	44.51	0.006	96.0	0.04
2.0	100.0	0.37	77.35	0.006	95.20	0.16
3.0	99.67	1.61	84.91	0.006	99.28	0.44
4.0	100.0	7.01	76.21	0.0068	94.46	1.36
5.0	99.89	18.77	77.87	0.014	97.58	3.44
6.0	100.0	44.41	76.58	0.035	96.37	9.49
8.0	99.56	79.30	76.73	8.7	97.37	21.33
10.0	96.56	85.35	76.47	17.14	95.93	21.73

En la tabla 4.3 se presentan los resultados de la extracción de los elementos de la primera serie de transición. Sólo el elemento reportado estuvo presente en la fase acuosa. El sistema orgánico que se empleó en este experimento fue MDOA-Tricloroetileno.

Por último se realizó otro experimento modificando el sistema orgánico. Los resultados se reportan en la tabla 4.4 para la extracción de zinc y cobalto de la fase acuosa.

Como se ve, la concentración de HCl más favorable es 3.0 N; arriba de ésta, la extracción de zinc en la fase orgánica es casi constante (aunque no muy cuantitativa), permaneciendo el cobalto en la otra fase.

TABLA 4.3

Extracción de Elementos de la Primera Serie de Transición  
(HCl<sub>(ac)</sub>, MDOA-Tricloroetileno)

Fase Acuosa HCl, N	Extraídos en la Fase Orgánica %						
	Cr <sup>III</sup>	Mn <sup>II</sup>	Fe <sup>III</sup>	Ni <sup>II</sup>	Cu <sup>II</sup>	Zn <sup>IIa</sup>	Co <sup>IIa</sup>
0.1	2.23	0.04	0.00	0.36	-	2.39	0.09
0.5	2.10	0.16	0.86	0.37	1.90	44.76	0.09
1.0	3.09	0.47	29.68	0.53	2.01	88.35	0.09
2.0	3.19	0.07	76.17	0.22	9.47	100.00	0.37
3.0	3.15	0.26	90.72	0.28	22.04	99.67	1.61
4.0	2.12	1.17	94.69	0.34	38.88	100.00	7.01
5.0	7.97	3.64	94.40	0.43	55.86	99.89	18.77
6.0	1.85	8.12	91.90	0.64	64.81	100.00	44.41
8.0	1.50	22.96	93.09	0.77	81.37	99.56	79.30
10.0	7.55	31.82	93.44	0.94	71.96	99.56	85.35

a.- Repetidos de la tabla 4.2 para comparar resultados.

TABLA 4.4

Extracción de Zinc y Cobalto de la Fase Acuosa  
(HCl<sub>(ac)</sub>, TBA-Cloroformo)

Fase Acuosa HCl, N	Extracción en la Fase Orgánica %	
	Zn	Co
0.1	0.19	0.05
0.5	1.14	0.05
1.0	26.19	0.05
2.0	65.47	0.05
3.0	71.70	0.11
4.0	66.66	0.11
5.0	68.91	0.26
6.0	69.98	0.75
8.0	66.66	7.07
10.0	67.37	15.96

3) NOTAS RELEVANTES.

La separación incompleta de cobalto y zinc, así como la existencia de un pH crítico, hacen insatisfactoria la aplicación de este método.

Por otra parte, la TBA forma un producto insoluble con ácido clorhídrico en trocloroetileno y xileno, razón por la cual estos sistemas no son adecuados. Sin embargo, se escoge la solución MDOA-Tricloroetileno porque el zinc se extrae completamente y las fases acuosa y orgánica se separan rápidamente.

Queremos concluir diciendo que las aminas empleadas (MDOA y TEA) en disolventes orgánicos son extractantes eficientes para zinc en soluciones de HCl; la desventaja radica en el alto costo de la metildioctilamina.

## MÉTODO PARA SEPARAR MICROGRAMOS DE COBALTO DE METAL DE NÍQUEL POR TRIBUTILFOSFATO (5).

### 1) PRESENTACION.

En el siguiente trabajo se desarrolla un método para la separación de microgramos de cobalto contenidos en un metal de níquel mediante el empleo de tributilfosfato (TBP) al 40% en HCl 10.5 M. Se emplea una sal de R-nitroso para estimar cantidades de 5  $\mu$ g de cobalto en el metal de níquel. Esta determinación es muy utilizada, particularmente cuando el níquel se emplea para la producción de cobalto radiactivo.

Estudios preliminares muestran que el TBP extrae selectivamente al cobalto a una alta concentración de HCl; la pequeña cantidad de níquel residual no interfiere seriamente en la determinación subsecuente con la sal de R-nitroso.

### 2) DESCRIPCION.

Se evaporaron a sequedad 10 ml de una solución de níquel (equivalente a 1 gramo de níquel). En caso de níquel metálico, se disolvió 1 gramo del metal en HCl concentrado y se evaporó a sequedad. El contenido se disolvió en 10 ml de HCl concentrado (10.5 M). La solución se enfrió y se llevó a un embudo de separación. El vaso se enjuagó con 10 ml de HCl concentrado; así, el volumen total de la fase acuosa fue de 20 ml. Se añadieron 40 ml de TBP al 40% y se agitaron durante 2 minutos. La fase orgánica se transfirió a otro embudo. La extracción se repitió tres veces más y se unió la fase orgánica. Posteriormente, el cobalto de la fase orgánica se lavó con cuatro porciones de agua de 40 ml cada una. La solución se evaporó a sequedad, y la materia orgánica se removió por evaporación repetida con  $\text{HNO}_3$  y con unas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Finalmente, el licor se llevó a un vaso de 50 ml y se evaporó en un baño de agua; al residuo obtenido se le añadieron 10 ml de agua. El cobalto de la solución se estimó espectrofotométricamente con la sal de R-nitroso.

3) NOTAS RELEVANTES.

En la tabla 4.5 se muestran los resultados de una extracción simple que empleó 40 ml de TBP al 40% en un mineral de turpentina en 20 ml de fase acuosa, cuya concentración de HCl varió de 1 a 10.5 M y que contenía 50 g de cobalto.

TABLA 4.5

Distribución de Cobalto a una Concentración de HCl entre 1-10.5 M con TBP al 40% diluido con Mineral de Turpentina

No.	HCl N	Cobalto contenido en 20 ml de Fase Acuosa	Cobalto extraído en 40 ml de TBP al 40%	Coefficiente de Distribución $Co_{(org)}/Co_{(ac)}$
1	1.0	50	1.0	0.01
2	3.0	50	1.0	0.01
3	5.0	50	2.0	0.02
4	6.0	50	6.0	0.07
5	8.0	50	13.0	0.18
6	10.5*	50	29.0	0.69

\* Concentrado,  $d=1.16$  g/cc

La extracción del cobalto con el aumento en la concentración de HCl, alcanza un 58% cuando la concentración del ácido es de 10.5 M.

La extracción del cobalto con TBP mejoró cuando se utilizó HCl 12 M, y simultáneamente, el contenido de níquel del extracto descendió. Sin embargo, puesto que el HCl fumante no se considera conveniente en rutina de trabajo y ya que 10-12 mg de níquel no afectan seriamente la estimación de cobalto -- con la sal R-nitroso, los demás experimentos se llevaron a cabo con HCl 10.5 M.

## MÉTODO PARA EXTRAER IONES METÁLICOS SELECTOS CON AMINAS DE ALTO PESO MOLECULAR (6).

### 1) PRESENTACION.

El presente trabajo realiza un estudio sistemático (a nivel laboratorio) de la separación y determinación de hierro y cobalto de aleaciones ferrosas, haciendo uso de la extracción mediante el empleo de varios tipos de aminas.

El hierro y el cobalto contenidos en soluciones de ácido clorhídrico se separan por medio de una solución de Trioctilamina (TOA) al 5% disuelta en tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ). Se emplean métodos espectrofotométricos de análisis para determinar el contenido del ion metálico de la fase acuosa después de la extracción. El resto de los metales presentes en la aleación no interfieren en el análisis porque éstos no se extraen bajo las condiciones usadas.

### 2) DESCRIPCION.

PROCEDIMIENTO GENERAL DE EXTRACCION.- Se extrae un total de siete iones metálicos con varios tipos de aminas de alto peso molecular disueltas en  $\text{CCl}_4$  y utilizando soluciones acuosas conteniendo HCl en un intervalo de concentración de 0.5 a 12 M. Los iones que se probaron son: Al(III), Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II) y Ni(II). Las diferentes aminas se encuentran enlistadas en la tabla 4.6.

Se coloca una alícuota de la solución patrón del ion a ser analizado en un embudo de separación de 125 ml. variando las cantidades de HCl añadidas a la muestra para dar la concentración deseada. Las soluciones se agitan mecánicamente durante 10 minutos con 25 ml. de la solución de la amina al 5% disuelta en  $\text{CCl}_4$ . Se permite la separación completa de las fases, y la fase acuosa se analiza espectrofotométricamente para determinar el contenido del ion metálico.

TABLA 4.6

Porcentajes de los Iones Extraídos con varios tipos de Aminas de Soluciones de HCl

Amina	Co (II)		Fe(III)		Cu(II)		Mn(II)	
	%	HCl	%	HCl	%	HCl	%	HCl
Amilamina	-	-	40	9.6	0	8.6	0	8.6
Diamilamina	40	11	-	-	0	8.6	-	-
2-Etilhexilamina	44	4.8	66	7.7	30	7.2	58	9.1
2-Dietilhexilamina	48	9.6	92	7.7	-	-	0	9.1
α-Metilbenzilamina	17	11	-	-	-	-	-	-
α-Dimetilbenzilamina	0	9.6	-	-	-	-	-	-
N-Etilciclohexilamina	0	9.6	-	-	-	-	-	-
n-Heptilamina	0	9.6	-	-	-	-	46	8.6
Diheptilamina	74	11	-	-	-	-	-	-
Triheptilamina	94	7.7	100	7.7	-	-	-	-
n-Nonilamina	48	9.6	-	-	-	-	-	-
n-Octilamina	0	9.6	80	5.8	-	-	49	10
Dioctilamina	80	10	100	7.7	-	-	-	-
Trioctilamina	93	7.7	100	3.8	-	-	-	-
Triisocetilamina	94	7.7	96	1.9	33	7.2	0	9.1
Isodecilamina	62	10	100	7.7	55	7.2	83	8.6
n-Decilamina	58	9.6	-	-	95	8.6	52	11
Didecilamina	76	9.6	-	-	20	8.6	0	9.1
Tridecilamina	90	8.7	100	5.8	-	-	-	-

3) DATOS RELEVANTES.

La tabla 4.6 muestra los resultados obtenidos para la extracción de Co(II), Fe(III), Cu(II) y Mn(II) en soluciones de HCl mediante el uso de soluciones de varias aminas disueltas en tetracloruro de carbono.

Mientras que el máximo porcentaje de extracción para el cobalto ocurre aproximadamente a una concentración de HCl de 8 M y con el empleo de aminas terciarias, el hierro se extrae completamente a una concentración de HCl 2 M.

porcentaje de extracción para el cobalto se incrementa drásticamente de -

aminas primarias, a secundarias y a terciarias, en tanto que el hierro se extrae con una mayor cantidad de éstas (algunas primarias y secundarias son tan efectivas como las terciarias). Por otra parte, sólo las aminas alifáticas resultan ser buenos extractantes tanto para el hierro como para el cobalto.

Las aminas primarias son más efectivas que las secundarias o terciarias para el cobre y manganeso. El rendimiento de extracción para estos metales - ocurre para una concentración de HCl de 8 M.

El porcentaje de extracción de Co(II), Fe(III), Cu(II) y Mn(II) depende de la concentración del ion cloruro, así como de la concentración de la amina, pero es independiente de la concentración del ion metálico.

-PROCESO B. G. NYMAN - L. HUMMELSTEDT (7).

Varios investigadores han reportado el posible uso de sistemas de mezclas extractantes para la separación de níquel y cobalto en soluciones de sulfatos. B. G. Nyman y L. Hummelstedt, muestran que una mezcla de LIX 70 al 25% en vol. y Versatic 910 1 M da lugar a un intervalo en el factor de separación de 30 a 260. La adición del ácido sulfónico dinonilnaftaleno (DNNS) 0.01 M a la mezcla de solventes aumenta la cinética (7,8). La extracción se lleva a cabo a 50°C en 6 etapas a un pH entre 3 y 4. El pH se controla en la segunda, cuarta y sexta etapa por la adición de amoníaco. La adición de ácido carboxílico parece disminuir la tendencia del cobalto a ser extraído para permanecer en el solvente.

Se alimenta una solución acuosa que contiene, en g/l: 9.6 de níquel, 25.5 de cobalto, 35 de sulfato de amonio, a un pH de 3.8, y se pone en contacto con la mezcla de solventes a una razón O/A de 2.5; se genera una razón de Ni/Co en el solvente de 4 y una razón Co/Ni en el refinado de 3000. El uso de una sal específica del metal a ser recuperado (9,10), en este caso una solución lavadora de  $\text{NiSO}_4$  a un pH de 3.5, incrementa la separación de Ni/Co. El níquel se recupera del solvente en una etapa de remoción con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a un pH de 3.5, y, a una temperatura de 30°C.

## -PROCESO BROOKS-POTTER-MARTIN (7).

En otro proceso desarrollado por la Oficina de Minas de Estados Unidos, Brooks et al. (11) describen un proceso para recuperar níquel, cobalto, molibdeno y cromo del desperdicio de superaleaciones. El proceso se realizó a nivel laboratorio e incluye la preparación de los trozos, su disolución en solución de cloruros, adsorción en carbono, tres extracciones sucesivas por solventes y precipitaciones selectivas.

Las superaleaciones contienen, en por ciento: 50 a 70 de níquel y/o cobalto, 15 a 30 de cromo y el resto de molibdeno, volframio, niobio, titanio, aluminio, hierro, manganeso, silicio, carbono, cobre, plomo, zinc y estaño, además de aceite, humedad y fragmentos de la molienda que pueden estar presentes.

Primero se tuestan los fragmentos en una atmósfera no oxidante para remover la materia orgánica y la humedad. En la disolución a 90-100°C en HCl, se produjo un licor conteniendo 250 g/l de cloro casi saturado de cloruros metálicos. Este gran contenido de cloruros se mantuvo debido a las subsecuentes operaciones de extracción por solventes. Tungsteno soluble, sílica y algo de molibdeno se removieron del licor por adsorción sobre carbón activado; aquí el licor de lixiviación contenía en g/l: 76 de níquel, 35 de cromo, 26 de hierro, 19 de cobalto, 13 de molibdeno, 0.6 de manganeso y 235 de cloro.

El molibdeno se removió por extracción con solventes usando trioctilfosfato (TOP) 0.5 M en keroseno como diluyente y seis etapas de extracción (O/A = 3). Un minuto de contacto a temperatura ambiente fue adecuado. La máxima extracción de molibdeno ocurrió cuando se emplearon soluciones que contenían molibdeno hexavalente a una fem de -430 mV. De -200 mV a -400 mV se tienen tanto el estado de oxidación pentavalente como el hexavalente, pero a -200 mV predomina el primero. Una posterior reducción al estado trivalente disminuyó la extracción a cero. El molibdeno hexavalente se removió con HCl 0.3 M en cinco etapas (O/A = 5/2); las formas reducidas son difíciles de remover. Un lavado alcalino eliminó el molibdeno no removido por el ácido o por el agua. La pérdida del solvente fue de 100 ppm (0.16 gal de solvente/Tbn. de fragmentos).

El Fe(III) se extrajo a un menor grado que el molibdeno y pudo arrastrarse por este último.

La extracción del tungsteno fue ligera y el cobalto extraído se desplazó por el hierro y molibdeno. El Ni, el  $\text{Cr}^{3+}$ , el Pb y el  $\text{V}^{5+}$  no se extrajeron. Los licores después de la extracción, contenían: 88 g/l de molibdeno, 28 g/l de hierro y algo de níquel, cobalto y cromo. El molibdeno se recuperó por neutralización con ceniza de sosa y precipitó como ácido molíbdico.

Después de la filtración y el lavado, el producto se secó a  $105^{\circ}\text{C}$ ; éste contenía en por ciento: 59.7 de molibdeno, 0.3 de sodio, 0.28 de hierro, 0.05 de azufre, menos de 0.1 de níquel más cobalto, y menos de 0.005 de plomo, fósforo y cobre.

Se utilizó la amina secundaria Amberlita LA1 0.25 M en un diluyente aromático para extraer el Fe(III), molibdeno y volframio. Un minuto de contacto a  $20^{\circ}\text{C}$  fue suficiente para llegar al equilibrio. Se emplearon cuatro etapas de extracción a una relación de las fases O/A de 2/1. El zinc extraído con esta amina se removió con agua o ácido diluido. El cobalto, por su parte, se removió fácilmente con agua, pero en operación continua el hierro lo desplazó. El  $\text{Ni}^{2+}$ , el  $\text{Cr}^{3+}$ , el  $\text{V}^{5+}$  y el  $\text{Mn}^{2+}$  no fueron extraídos. El hierro se removió en tres etapas con agua, resultando una solución que contenía 38 g/l de Fe y 1.4 moles/l de HCl. La pérdida del solvente fue de 0.22 gal/Ton. de fragmentos.

El cloruro de cobalto se extrajo con TIOA 0.5 M en un diluyente aromático para prevenir la formación de una tercera fase. Un minuto de contacto a  $25^{\circ}\text{C}$  fue suficiente, a una relación O/A de 1/9 en cuatro etapas. Si el molibdeno o el manganeso estuvieran presentes, serían extraídos al igual que el  $\text{Fe}^{3+}$ , el zinc y el cobre por este extractante; por lo tanto, debe estar ausentes para prevenir la contaminación del cobalto. La remoción con agua a una relación O/A de 4, en cuatro etapas, dio como resultado un licor conteniendo 39 g/l de Co y 1.3 de Mn como sus cloruros metálicos. La cantidad de solvente perdido fue de 0.21 gal/Ton. de fragmentos. El manganeso precipitó de la solución de cobalto por adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , seguida por un rocío de cloro a un pH de 2.0 por una hora a  $26^{\circ}\text{C}$ . Se obtuvo una separación de manganeso con sólo 2.4% de precipitación de cobalto usando 1.3 moles de cloruros y 3 moles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por gramo de manganeso, mientras que el cobalto se recuperó por cristalización de la solución de cloruro de cobalto o por precipitación. Un tostado a  $950^{\circ}\text{C}$  convirtió el carbonato al

producto óxido, conteniendo en por ciento: 73 de cobalto, 0.2 de níquel, -- 1.2 de sodio, 0.04 de azufre y 0.01 de cloro.

El diagrama de flujo propuesto en la extracción por solventes para la recuperación de molibdeno y cobalto contenidos en trozos de aleaciones se presenta en la figura 4-1.

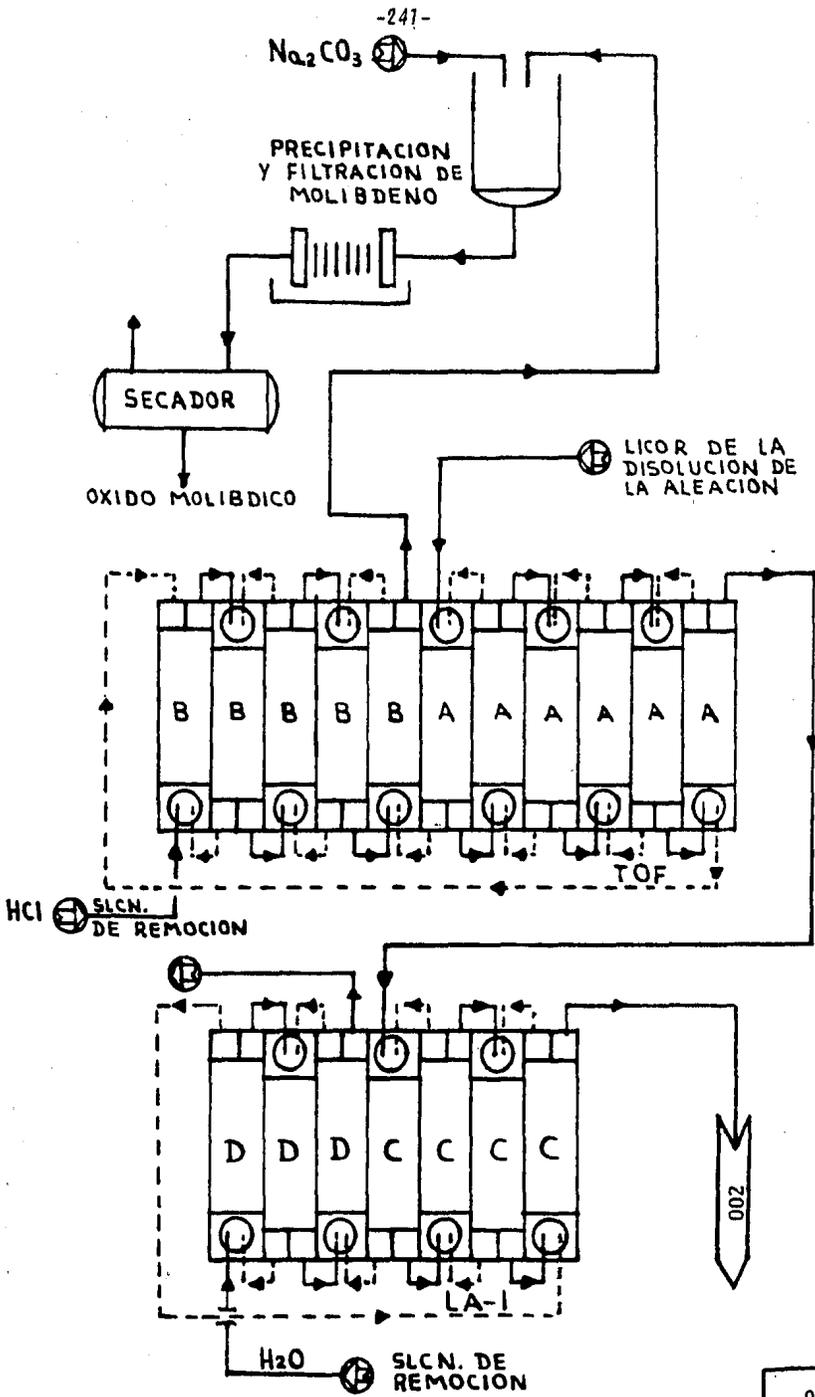
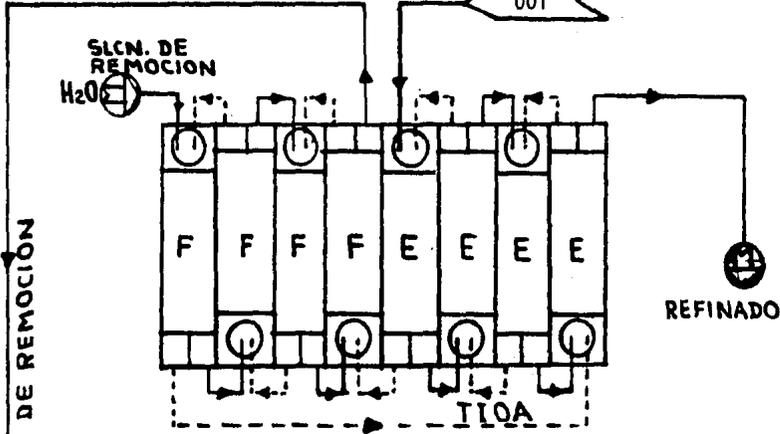
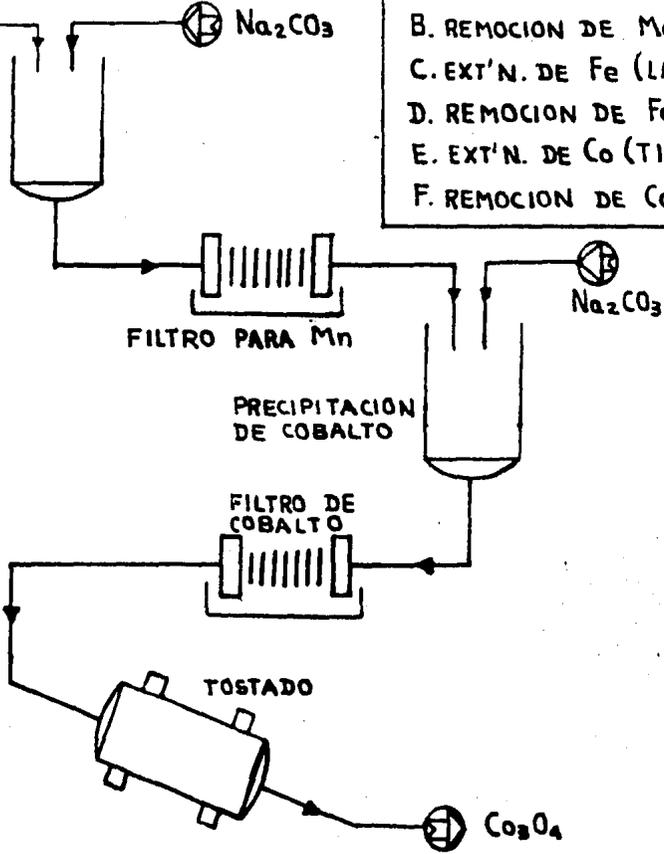


Fig. 4-1 Circuito de Extracción por Solventes para la Recuperación de Cobaltio y Molibdeno de Desechos de Aleaciones.



- A. EXT'N. DE Mo (TOF)
- B. REMOCION DE Mo
- C. EXT'N. DE Fe (LA-1)
- D. REMOCION DE Fe
- E. EXT'N. DE Co (TIOA)
- F. REMOCION DE Co



## -TRATAMIENTO DE UN ÓXIDO MINERAL DE COBRE-COBALTO (12).

### 1) PRESENTACION.

El artículo que aquí se presenta se discutió en la Conferencia Internacional sobre Cobalto llevada a cabo en Bruselas, Bélgica, del 10 al 13 de noviembre de 1981.

Se presentan algunos métodos para concentrar los óxidos minerales de cobre-cobalto (provenientes de Africa Central) por flotación seguida de una lixiviación con  $H_2SO_4$  para, finalmente, recuperar ambos metales por electrodeposición (13,14). El beneficio del mineral por separación magnética no ha dado resultados aceptables.

El análisis del mineral es el siguiente:

Cu	2.33	Presente como tenorita $-CuO-$ , malaquita $-CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2-$ y pseudomalaquita $-Cu_5(PO_4)_2(OH)_4-$ .
Co	3.43	Presente principalmente como heterogenita $-CoOOH-$ , conteniendo cobre, Co(II) y Co(III).
Fe	1.29	
S	0.10	
$SiO_2$	61.40	
$Al_2O_3$	12.60	
MgO	3.39	
$P_2O_5$	0.27	

### 2) PRUEBAS.

El beneficio del mineral por flotación se realizó siguiendo dos procedimientos generales: Métodos Clásicos y Métodos Nuevos.

#### 2.1) Métodos Clásicos de Flotación

##### a) Flotación con ácidos grasos.

Se utilizaron tres pruebas con ácido oleico como colector, el cual es capaz de colectar pseudomalaquita, que es un mineral que no se flota por sulfidización. Los resultados fueron pobres y la recuperación de cobre y cobalto fue baja.

b) Sulfidización y flotación con xantato.

La prueba realizada bajo estas condiciones dio resultados insignificantes.

c) Flotación inversa.

Los minerales de la ganga se flotaron con un colector catiónico.

Empleando cloruro de laurilamina no es posible concentrar los minerales de cobre-cobalto en las colas de la flotación, y el problema principal es la formación de grandes cantidades de espuma.

## 2.2) Nuevos Métodos de Flotación.

Estos métodos recientes se basan en la colección de óxidos minerales debido a la formación de quelatos orgánicos con el metal que va a flotarse.

a) Activación de la oxina.

Después de la activación por el agente quelante (15), el mineral se flotó con amilxantato como colector: los resultados fueron peores que cuando la activación se realizó con iones sulfuro.

b) Activación con alquilhidroxamato.

Se realizaron tres pruebas con laurilhidroxamato (16,17). Los resultados obtenidos fueron los mejores para concentrar minerales de cobalto; sin embargo, siguen siendo pobres.

En la tabla 4.7 se presentan algunos resultados obtenidos en las pruebas de flotación.

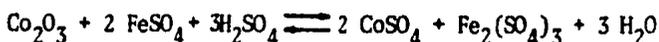
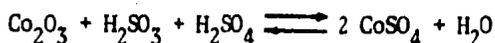
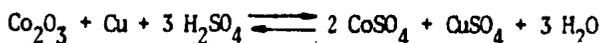
TABLA 4.7

	Concentrado		Recuperación	
	Cu, %	Co, %	Cu, %	Co, %
<b>METODOS CLASICOS</b>				
1.- Flotación de Oxidos de Cobre-Cobalto por ácido oleico.	11 4	4.4 3.9	25 42	6 26
2.- Flotación con Amilxantato después de la sulfidización.	8.9	2.9	22	5
3.- Flotación de la ganga por cloruro de laurilamina.	2.3	3.8	83	83
<b>METODOS NUEVOS</b>				
4.- Flotación por oxina (8-hidroxiquinoleina)	5	4.3	4	32
5.- Flotación por laurilhidroxamato de potasio.	4.1 6.2	1.7 7.6	13 10	3 8

2.3) A continuación se discute el tratamiento hidrometalúrgico del mineral.

a) Reacciones de lixiviación.

Cuando el  $\text{Cu}^{2+}$  y el  $\text{Co}^{2+}$  son solubles en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el  $\text{Co}^{3+}$  es insoluble; -- por lo tanto, debe ser reducido a  $\text{Co}^{2+}$  mediante  $\text{Cu}$  metálico,  $\text{SO}_2$  o  $\text{Fe}^{2+}$ , de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



b) Pruebas con agitación.

La lixiviación se desarrolló a temperatura ambiente y durante dos horas con agitación, en recipientes que contenían 100 g/l de sólidos.

-Influencia de la concentración del ácido.

Los resultados se muestran en la figura 4-2. Cuando el cobre es lixiviado rápidamente, sólo el  $\text{Co}^{2+}$  es soluble en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

-Influencia de un agente reductor.

Los resultados aparecen en la figura 4-3. La recuperación de cobre aumenta a bajas concentraciones de ácido cuando se encuentra presente un agente reductor; esto se debe probablemente a la disolución de parte de cobre contenido en el mineral de heterogenita.

-Influencia del tipo de reductor.

Los resultados de la figura 4-4 muestran que la razón de lixiviación es mayor para  $\text{SO}_2$  que para cobre metálico, y que ambos reductores suman sus efectos a ese respecto. También se ha mostrado que la razón de lixiviación con  $\text{Fe}^{2+}$  es ligeramente mayor que con  $\text{SO}_2$ .

De lo anteriormente presentado debemos notar que el lixiviado ácido en presencia de un reductor da buenos resultados. La recuperación lograda para cobre y cobalto, en % es: 96 y 90 respectivamente; por lo tanto, las pruebas posteriores se llevaron a cabo con  $Fe^{2+}$ , debido a las siguientes razones:

- Mayor velocidad de lixiviación.
- Mayor recuperación de cobalto.
- Eliminación de problemas ambientales.

#### 2.4) Pruebas de Percolación.

Estas pruebas ofrecen ventajas al tratar minerales con bajo contenido -- del metal de interés, además es necesario que el mineral sea poroso y compacto. Las condiciones de los experimentos se dan a continuación:

El contenido de ácido en la solución debe ser moderado (9-27 g/l de  $H_2SO_4$ ):

- Muy alto, impide la recuperación del metal de la solución que lo contiene.
- Muy bajo, puede permitir la precipitación de hidróxido de hierro o fosfato de hierro.

El reductor empleado fue  $Fe^{2+}$  a la concentración de 2.2 a 4.6 g/l . En el curso del experimento, a la solución se le midió el flujo, el pH y el contenido de Cu, Co y  $Fe^{2+}$ .

Se desarrollaron tres pruebas (15,16,17) en dos etapas: primero el lixiviado con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para cobre, seguido del lixiviado con  $H_2SO_4 + FeSO_4$  para cobalto. Una prueba (No. 10) se realizó con  $H_2SO_4 + FeSO_4$  desde el inicio. Las concentraciones de los reactivos en cada prueba, en g/l, son:

Prueba	$H_2SO_4$	$Fe^{2+}$
7	9.8	4.6
8	17.8	2.5
9	27.0	2.2
10	13.5	3.5

Los resultados se muestran en la figura 4-5, y muestran que:

- La lixiviación del cobre aumenta cuando el contenido de  $H_2SO_4$  se incrementa.

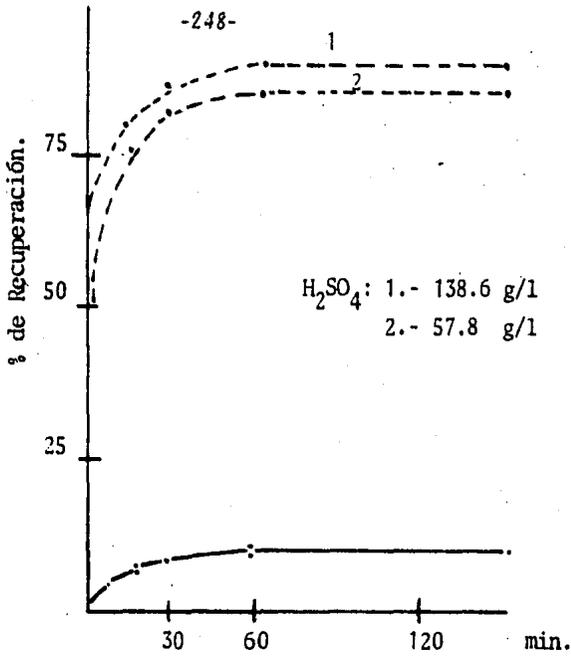


Fig. 4-2 Influencia de la Concentración del Acido.

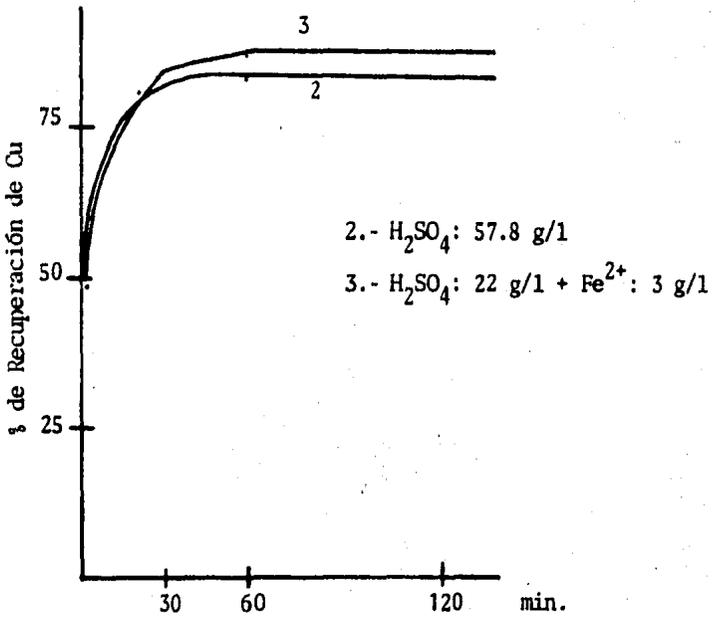


Fig. 4-3 Influencia del Reductor.

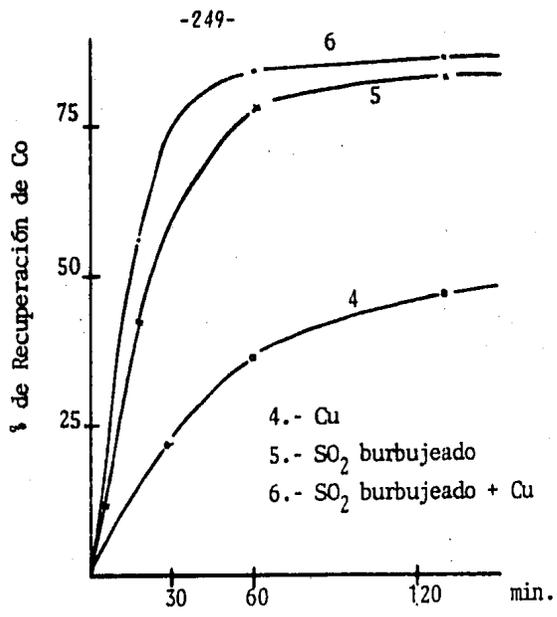


Fig. 4-4 Influencia del tipo de Reductor.

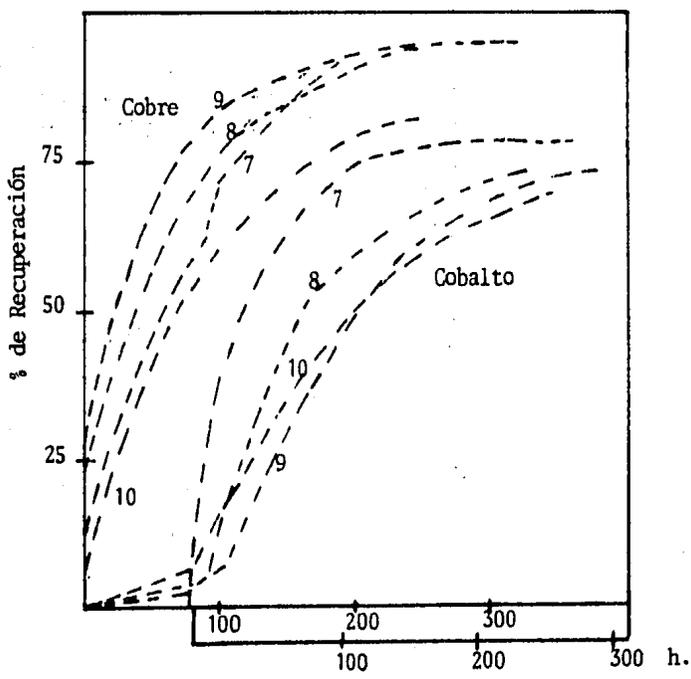


Fig. 4-5 Resultados de la Percolación.

- La recuperación de cobre alcanza el 96% después de 8 a 10 días.
- La recuperación de cobre es más lenta en la prueba No. 10 donde el  $H_2SO_4$  se empleó también para lixiviar simultáneamente al cobalto.
- La velocidad de lixiviación para el cobalto es menor que para el cobre.
- La recuperación de cobalto es menor en las pruebas de percolación que en las de agitación.

### 3) NOTAS RELEVANTES.

La falta de seguridad en el desarrollo de un procedimiento de flotación próspero ha dirigido el trabajo de laboratorio hacia métodos hidrometalúrgicos. Los resultados del tratamiento de un óxido mineral de cobre-cobalto muestran que su beneficio por métodos de flotación es difícil y sólo con alquilhidroxamatos como colectores se han obtenido algunos resultados alentadores.

El tratamiento hidrometalúrgico en pruebas de lixiviación con agitación muestra que pueden lograrse buenas recuperaciones de ambos metales a concentraciones moderadas de  $H_2SO_4$  y temperatura ambiente. El lixiviado de cobalto requiere el uso de un reductor, y la eficiencia de los que aquí se utilizaron es:  $Fe^{2+} > SO_2 > Cu$ .

Alternativamente, las pruebas de percolación dan resultados favorables, pero deben ser confirmadas a mayor escala, en particular para checar la evolución del pH y la posible precipitación del hidróxido férrico.

Por último, debe ser posible producir dos soluciones diferentes, una rica en cobre y la otra rica en cobalto, que puedan tratarse posteriormente para la recuperación de ambos metales en secciones separadas de la planta.

LITERATURA

- \* (1) H. A. Mahlman, G. W. Leddicotte, and F. L. Moore, "Separation of Cobalt and Zinc by Liquid-Liquid Extraction". Anal. Chem., 1954, Vol.26, No. 12, pp 1939-1941.
- (2) Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F., Bright, H. A., and Hoffman, J. I., "Applied Inorganic Analysis". 2nd Ed., New York, John Wiley and Sons, 1953, pp 428.
- (3) Meinke, W.W..U.S. Atomic Energy Commission, AECD-2738, 55, August, 30, 1949.
- (4) Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A., and Hoffman, J.I., "Applied Inorganic Analysis". 2nd. Ed., New York, John Wiley and Sons, 1953, pp 433.
- \* (5) V. T. Athavale, S. V. Gulavane and M. M. Tillu, "Separation of Cobalt and Nickel metal by Trubutyl Phosphate". Anal. - Chem. Acta, 23 (1960) pp 487-490.
- \* (6) B. E. McClellan, and V. M. Benson, "Extractability of Selected Metal Ions With High Molecular Weight Amines". Anal. - Chem., 36, 10 (1964) pp 1985-1987
- \* (7) G. M. Ritcey, and A. W. Ashbrook, "Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy". Elsevier - Scientific Publishing, 1979, Vol. II, pp 305-306.
- (8) B. G. Nyman, and L. Hummelstedt, in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974, Pub. Soc. - Chem: Industry, London, Vol. 1;pp 669-684.
- (9) G. M. Ritcey, A.W. Ashbrook, and B. H. Lucas, "Development of a Solvent Extraction Process for the Separation of Cobalt from Nickel". Presentado en el Annual Meeting, AIME, San Francisco, Feb., 1972, CIM Bulletin, Jan., 1975.
- (10) G.M. Ritcey, and A. W. Ashbrook. U.S. Pat. 3,399,055, Aug., 1968.
- (11) P.T. Brooks, G.M. Potter, and D.A. Martin. U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation, RI 7316, 1969.
- \* (12) C. EK, J. Frenay, and B. Lorea, "Treatment of an Oxide Copper-Cobalt Ore". ATB Metallurgie, 22, 2 (1982) pp 93-96.
- (13) Theys, L., "Physionomie Actuelle des Techniques d'Extraction et de Raffinage du Cobalt". ATB Metallurgie, Vol. 8, No. 4, 1962, pp 87-91.
- (14) Van Belle, J., "DIMA-Gecamines' 4 000 000 annual ton Copper Flotation Concentrator", World Mining, Vol. 30, No. 9, August, 1977, pp 46-48.

- (15) Mukai, S., and Wakamatsu, T., "Copper Silicate Mineral Flo-  
tation by Activation with Organic Copper-Acid Reagents".  
Proceedings, 11th Int. Miner. Process. Cong., Cagliari, --  
1975, pp 671-689.
- (16) Evrard, L., and De Cuyper, J., "Flotation of Copper-Cobalt  
Oxide Ores with Alkylhydroxamates", *ibid*, pp 655-699.
- (17) Lenormand, L., Salman, T., and Yoon, R. M., "Hidroxamate-  
Flotation of Malachite". Can. Metall. Quart., Vol. 1, - -  
1979, pp 125-129.

\* Literatura revisada

CAPITULO V

CONCLUSIONES.

El trabajo que aquí se presenta es una tesis monográfica que pretende aportar información útil a los proyectos de investigación que se desarrollan actualmente en la sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Queremos resaltar que existe una gran cantidad de bibliografía respecto al tema; desafortunadamente ésta se encuentra en el extranjero y los artículos y/o publicaciones que aquí se presentan son los más recientes de que se pudo disponer.

El tipo de proceso o secuencia de proceso a emplear, depende en gran parte del material a tratar. La selección del proceso particular dependerá de varios factores tales como el rendimiento de los productos, tipo de reactivos, costos de combustibles y, en forma general, de la factibilidad del mismo.

Las etapas involucradas para la separación y recuperación de un metal son: primero la separación y concentración del mineral, seguidas de la metalurgia extractiva, la que incluye el secado del mineral, eliminación de la ganga remanente, la descomposición del mineral metálico para producir un metal y la subsecuente refinación de éste. La metalurgia extractiva comprende las siguientes etapas:

-Pirometalurgia. Emplea altas temperaturas para llevar a cabo reacciones de refinación.

-Hidrometalurgia. Emplea solventes líquidos.

-Electrometalurgia. Emplea la energía eléctrica, para efectuar la electrólisis, con el fin de extraer y refinar metales.

Dado que el presente trabajo de tesis es una recopilación de varias fuentes extranjeras, el estudio que se da para los diferentes métodos de separación y recuperación de cobalto, difiere de un proceso a otro, ya que sólo se pudo localizar la información accesible para cada uno de éstos, es decir, mientras que en algunos procesos no se mencionan los datos claves de los mismos, y en algunos se hace énfasis en las condiciones de operación (temperatura, presión, pH, etc.), en otros únicamente se presenta al extractante y a los solventes empleados. Además el estudio en algunos métodos sólo se define para una etapa esencial de la secuencia del proceso; por ejemplo, en la segunda parte del capítulo tres se dan a conocer los métodos desarrollados exclusivamente para la operación de extracción Líquido-Líquido, mientras que en otra parte del mismo se describen los métodos pirometalúrgicos e hidrome-

talúrgicos.

Por otra parte, haciendo un estudio general de los procesos descritos en este trabajo nos damos cuenta de que en varios de ellos existen algunas semejanzas, como el empleo del D2EHPA en la extracción Líquido-Líquido en medio de ácido sulfúrico.

En la tabla 5.1 damos a conocer como consecuencia del estudio los diferentes extractantes usados por las Compañías presentadas en esta tesis.

A continuación se concluyen las principales características de los diferentes solventes aplicados en la extracción Líquido-Líquido para la recuperación de cobalto.

Versatic 911 —medio  $\text{SO}_4^{2-}$ —. Separación de níquel-cobalto (pH 5-6).

- (1) Muy baja carga de níquel (preferencial para cobalto) y por tanto, pobre utilización del solvente.
- (2) Alto costo de reactivos para mantener el pH de equilibrio deseado.
- (3) Requiere de un contactor multietapas.

D2EHPA —medio  $\text{SO}_4^{2-}$ —. Separación de cobalto-níquel-cobre (pH 11).

- (1) Sólo para concentraciones mayores de 40 g/l de sulfatos, ya que alrededor de ésta, el ion asociado causa poca carga en el solvente.
- (2) El cobalto debe estar como  $\text{Co}^{3+}$ .
- (3) El cobalto se extrae preferencialmente.

Aminas Terciarias —medio de HCl para cobalto o TBP en medio de HCl para cobre—.

- (1) Requiere de una extracción previa de hierro antes de recuperar el cobre y cobalto. El níquel no se extrae.
- (2) Controlando la acidez y/o concentración del ion cloruro, se puede efectuar una separación de cobre del cobalto.
- (3) Es necesaria la regeneración de HCl.
- (4) Se utilizan mezcladores Settler.

Acido Dinonilnaftalensulfónico —medio  $\text{SO}_4^{2-}$ —. Separación de cobalto-níquel.

- (1) Extracción de ambos metales si están presentes.
- (2) Remoción con HCl y su subsecuente extracción con una amina terciaria para poder separar el cobalto del níquel.

D2EHPA —medio  $\text{SO}_4^{2-}$ —. Separación de cobalto-níquel (pH 5).

- (1) A un pH alto se requiere de una precipitación de hierro y de un alto costo de reactivos para mantener el pH controlado durante la extracción.

TABLA 5.1

## Plantas que usan Solventes para Extracción

Sistema Acuoso	Extractante	Planta	Metal Extraído	Comentarios
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	D2EHPA	Nippon Mining	Co, Ni, Cu	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	D2EHPA	INCO	Co, Ni	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	D2EHPA	Piritas, Inc.	Co, Ni	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	D2EHPA	Eldorado	Co, Ni, Cu, Ag	
HCl	TBP, TIOA	Falconbridge	Fe, Cu, Co	El hierro se extrae con TBP y el cobre y cobalto se separan del níquel con TIOA.
HCl	Amina Terciaria (Alumina 336)	Gullspang Electrochemical Co.	Co, Ni	Control de la concentración de HCl para la buena separación.
HCl	Amina Terciaria	Sweden	Co, Ni	Control de la concentración de HCl para la buena separación.
HCl	TIOA, Kelex 100	Deepsea Ventures	Co, Cu	El cobalto se extrae con TIOA. El cobre se extrae con Kelex 100.
HCl	Amina Terciaria	Hoboken (Bélgica)	Co, Ni	El cobalto se extrae a una alta concentración de cloruros (110 g/l de HCl).
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Versatic 911	Minas Sherrit Gordon, Ltd.	Co, Ni	Para que la extracción de buenos resultados, el cobalto debe estar como Co <sup>2+</sup> .

(2) Se obtienen buenos resultados cuando se utiliza un equipo multietapas; - por ejemplo, una columna de extracción.

(3) Se tienen pérdidas de solvente (D2EHPA) de aproximadamente 40 ppm a un pH de 5-6.

Kelex 100 —medio  $\text{CO}_3^{2-}$  alcalino ó  $\text{SO}_4^{2-}$ —. Extracción de cobalto.

(1) El cobalto, como Co(III), se extrae preferencialmente del cobre, zinc y níquel y es muy difícil de removerse.

(2) El cobalto, como Co(II), también se extrae preferencialmente, pero su - remoción con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (150-200 g/l) es rápida.

(3) Se puede mantener el estado reducido a través de las etapas de extrac--- ción y remoción.

(4) La extracción mejora con un aumento del pH de 7 a 9 ó bien con un aumen- to en la concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  de 50 a 500 g/l.

Versatic 911 —medio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —. Separación de cobalto-níquel (pH 7-8).

(1) Una alta concentración de la sal (300 g/l) se requiere para una mejor - separación y una pérdida mínima del Versatic 911. El cobalto se extrae pre- ferencialmente.

(2) Se opera mejor con Co(II).

(3) Se requiere que la extracción se realice en un equipo multietapas.

(4) Se puede utilizar una columna de extracción.

Finalmente, se presentan cuatro procesos a los que se llegó a la conclu- sión de que son claves en el desarrollo de la tesis. Se estiman importantes - por la información que proporcionan, por la similitud con los trabajos experi- mentales que se han venido desarrollando en la Facultad para la recuperación de cobalto, y porque tres de ellos separan selectivamente cobre del cobalto, - lo cual no se logra por otros métodos, en los que primero debe removerse el - cobre y posteriormente el cobalto.

Los artículos a que nos referimos son los siguientes:

1) Proceso para Extraer Cobre, Cobalto y Níquel de una Solución Acuosa conteniendo Iones Amonio.

2) Extracción de Cobre, Níquel y Cobalto de Nódulos Marinos.

3) Proceso para Extraer Cobalto y Níquel mediante un Solvente que contie- ne un Mercapturo Alcalino.

4) Procedimineto para Efectuar la Separación Completa de Cobre y Cobalto mediante Extracción por Solventes con Triisocetilamina.

La aplicación de un proceso de extracción Líquido-Líquido económicamen-

te atractivo para recuperar el cobalto, depende de que se logre proveer un compuesto que sea insoluble en un medio acuoso alcalino y que sea capaz de extraer selectivamente cobre y cobalto de la solución amoniacal. Esta clase de extractantes y las condiciones de operación para la extracción se dan en el primero de los cuatro artículos.

En el segundo proceso de los mencionados, se hace alusión a un proceso metalúrgico que cuenta con una tecnología convencional y evita el uso de una tecnología sofisticada<sup>1</sup> que se requeriría si el minado y procesamiento del mineral se llevara a cabo directamente de los nódulos marinos. El proceso combina un máximo de rentabilidad con un mínimo de contaminación ambiental y engloba tanto al tratamiento hidrometalúrgico como al pirometalúrgico para la recuperación de cobalto. En esta ocasión, el tratamiento hidrometalúrgico, a diferencia del método anterior, se lleva a cabo en un medio ácido y a presión con oxígeno.

En el tercer proceso se presenta un nuevo tipo de extractantes y un método para usarlos en la recuperación hidrometalúrgica de níquel y cobalto. En este caso, los extractantes comprenden un solvente orgánico inmiscible en agua conteniendo iones mercapturos solubilizados. La limitación del método radica en el hecho de que debe eliminarse la presencia de cobre en la solución que contiene el cobalto, ya que el primero competirá con el cobalto en la reacción de extracción; una vez logrado esto, el cobalto obtenido por este método es muy puro. Aquí, el pH óptimo depende de la constante de disociación del mercaptano seleccionado, pero éste debe ser mayor a seis.

Por último, la separación selectiva de cobre y cobalto en el cuarto método se realiza empleando triisocetilamina en soluciones acuosas, conteniendo ambos metales, a diferentes niveles de cloruros. Una característica importante de este artículo es que propone un diagrama de flujo para separar níquel, cobre, cobalto, manganeso y cromo. La concentración de cloruros propuesta en este esquema para separar estos metales debe ser objeto de estudios más detallados.

1.- Philip E. Sorensen and Walter J. Mead, "A Cost-Benefit Analysis of Ocean Mineral Resource Development: The Case of Manganese Nodules", información personal proporcionada por el Maestro en Derecho Internacional Público y Privado, Genaro Carnero, E.N.E.P. Acatlán.

Después de la presentación de diferentes métodos y de la selección de -- cuatro de ellos, se llega a la conclusión de la necesidad de estudiar estos - últimos de una manera más completa para reforzar esta tesis desde el punto de vista de un estudio a nivel laboratorio de las condiciones óptimas de opera-- ción para cada uno de ellos, del extractante y del solvente (o sistema de sol-- ventos) más adecuado (s), el medio (ácido, alcalino, en cloruros) que dé mejo-- res resultados, así como un estudio de factibilidad de los mismos. Por supues-- to, todos estos estudios deberán realizarse para el mineral del cual quiere - recuperarse el cobalto, ya que las condiciones también varían dependiendo del mineral para el cual se están realizando los experimentos.