

TERMODINÁMICA DE LA LIXIVIACIÓN ÁCIDA DE LOS RESIDUALES SÓLIDOS DE LA TECNOLOGÍA CARBONATO AMONICAL

EVANGELIA GARCÍA PEÑA, AMAURY PALACIOS RODRÍGUEZ

Instituto Superior Minero Metalúrgico

Las Coloradas S/N, Moa, Holguín, Cuba.

Correo: egpena@ismm.edu.cu

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue determinar las posibilidades termodinámicas del proceso de lixiviación ácida con sulfato de hierro (II) como agente reductor, para la extracción del cobalto desde los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, materia prima actualmente poco estudiada para su tratamiento. A partir del mecanismo más general de las reacciones de lixiviación, se usó el cálculo de la energía libre por el método de Gibbs – Helmholtz como vía termodinámica para cumplir el objetivo. Posteriormente se utilizó la expresión integrada de cálculo del potencial isobaro isotérmico, para determinar la expresión modelo de equilibrio del elemento de estudio. A partir de las reacciones directas de los compuestos de cobalto, se obtuvo que la de mayor espontaneidad es aquella donde interactúa el óxido de cobalto (III) con el sulfato de hierro (II) en medio ácido, con el sulfato de cobalto como producto. Las reacciones secundarias son las de interacción del óxido de cobalto con el sulfato de manganeso que se forma a partir de las reacciones primarias. Además, se simuló el proceso a partir del modelo termodinámico. Se demostró que es posible realizar la lixiviación ácida en presencia de sulfato de hierro (II) como agente reductor para la extracción del cobalto de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.

ABSTRACT

The intention of this work was to determine the thermodynamic possibilities of the acid leaching process with iron sulphate (II) like reductive agent for the extraction of cobalt from residual solids of the ammoniacal carbonate technology, raw material at the moment less studied for its treatment. From the most general mechanism of the leaching reactions the thermodynamic route that was used to fulfill the objective was to calculate the free energy by the method of Gibbs - Helmholtz and later the integrated expression of calculation of the isobaric - isothermal potential was used to determine the expression model of balance of the compound or element of study. From the direct reactions of cobalt compounds it was obtained that the one of greater spontaneous she is that where interacts cobalt oxide (III) with iron sulphate (II) in the middle acid obtaining like product cobalt sulphate. The secondary reactions are those of interaction of cobalt oxide with manganese sulphate that forms from the primary reactions in addition simulated the process from the thermodynamic model. One demonstrated that it is possible to make the acid leaching in the presence of iron sulphate (II) like reducer agents for the extraction of cobalt of residual solids of the ammoniacal carbonate technology.

INTRODUCCIÓN

La tecnología carbonato amoniacal para la obtención de sinter de níquel como producto final, a partir de la mezcla de limonita y serpentina de las menas lateríticas, es aplicada en industrias niquelíferas cubanas. Las principales deficiencias que se reportan al respecto consisten en un elevado consumo energético y altos costos de producción. Existen además indicadores que motivan la no rentabilidad de la tecnología en algunos casos, como la baja ley de los metales en el yacimiento y la inestabilidad de los precios en el mercado mundial, así como la baja recuperación de algunos elementos metálicos. Por esta razón, los investigadores buscan nuevas alternativas para el aprovechamiento integral y racional de las menas lateríticas. Los residuales sólidos de la tecnología representan una fuente de cobalto, con contenidos entre 0,08 y 0,12 %.

El objetivo de este trabajo es mostrar la posibilidad de tratamiento de los residuales sólidos de la tecnología de carbonato amoniacal para la recuperación de cobalto principalmente, mediante la lixiviación ácida (Carlson & Simons, 1961; Sobol, 1968; Simons, 1974), favorable para la industria del níquel y cobalto cubano, pues mediante el proceso se logra recuperar no más de un 30 % del cobalto que se alimenta a la fábrica y más del 70 % se pierde en residuales sólidos de este elemento.

Para los metalurgistas es bien conocido el hecho de que los minerales de diferentes yacimientos o de diferentes zonas de los mismos no se comportan de igual manera frente a un proceso tecnológico, especialmente cuando se produce la disolución de alguno de los componentes. Dicho comportamiento se debe a la diferencia de actividad en la interacción con las soluciones, producida por la presencia de defectos o diferencias en la red cristalina de los minerales, que influyen en las propiedades físicas y en la actividad química. Esta última está determinada por las leyes de la cinética de reacción sólido - líquido, en las que juega un papel predominante la energía de Gibbs (Cotton y Wilkinson, 1973; West, 1993; Smart y Moore, 1995).

La variación de la energía de Gibbs (ΔG) en los cristales con defectos es superior a la de los cristales perfectos, por lo que es más alta su capacidad de reacción. De ahí que el comportamiento químico físico está determinado por factores termodinámicos y cinéticos. Las estructuras cristalinas tienen diferentes energías de formación, que hacen que la variación de energía libre de la reacción de lixiviación $\Delta G = -RT \ln K_e$ sea también diferente; entonces son distintos también el grado de lixiviación o el exceso de reactivos necesarios para lixiviar los minerales de la misma naturaleza química y mineralógica, pero con diferente red cristalina (Kakovski, 1979; Levenspiel, 1986).

La variación de los enlaces en la red cristalina y de la interacción de las moléculas adsorbidas son electrones y huecos en la superficie del mineral, que conducen a la variación de la energía de activación y, consecuentemente, a la variación de la constante de velocidad de la reacción, de acuerdo a la fórmula:

$$K = Ae^{-E/RT}$$

MATERIALES Y MÉTODOS

La probabilidad y magnitud de ocurrencia de las principales transformaciones físicoquímicas se evaluó a través de la ecuación de Gibbs - Helmholtz (Zelikman *et al.*, 1975):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Donde:

ΔG : Variación del potencial isobárico isotérmico (kJ/mol)

ΔH : Variación de entalpía (kJ/mol)

ΔS : Variación de entropía (kJ/mol K)

T: Temperatura (K)

De manera más detallada:

$$\Delta G = \Delta G_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S = \Delta S^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Como resultado, se obtuvo la expresión siguiente:

$$\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - T \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Donde:

ΔG^0 : Variación de energía libre en condiciones estándar (kJ/mol).

ΔH^0 : Variación de entalpía en condiciones estándar (kJ/mol).

ΔS^0 : Variación de entropía en condiciones estándar (J/mol K).

C_p : Capacidad calorífica a presión constante (kJ/mol K).

T: Temperatura (K).

El valor de la constante de equilibrio se calculó a partir de la expresión integrada del potencial isobárico isotérmico:

$$\Delta G = -RT \ln K_e$$

A esta se le realizaron transformaciones:

$$\ln K_e = -\frac{\Delta G}{RT}$$

En ambas ecuaciones, R es la constante universal de los gases (J/mol K).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las principales transformaciones físicoquímicas que pueden ocurrir durante la lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y en presencia de sulfato de hierro (II) como agente reductor, atendiendo a la forma en que se encuentran los minerales en ellas, son:

1. $\text{Co(s)} + 2\text{FeSO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{CoSO}_4(\text{ac}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
2. $\text{Co(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{CoSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$
3. $\text{Co(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{CoSO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{FeSO}_4(\text{ac}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = 2\text{CoSO}_4(\text{ac}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = 2\text{CoSO}_4(\text{ac}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{CoO(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{CoSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac}) + 3\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{FeSO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{MnSO}_4(\text{ac}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$
9. $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{MnSO}_4(\text{ac}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$

Para el compuesto de cromo, la principal transformación físicoquímica que ocurre está dada por la reacción 7, pero el sulfato de cromo (III) ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) que se obtiene puede interactuar con los óxidos superiores de manganeso, cobalto e hierro, con la producción de reacciones secundarias y la posterior obtención del cromo en forma hexavalente por las transformaciones 10, 11 y 12:

10. $3\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{MnSO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{ac})$
11. $3\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = 6\text{CoSO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$
12. $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = 6\text{FeSO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$

En la Figura 1 se muestra la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones 1 a la 9.

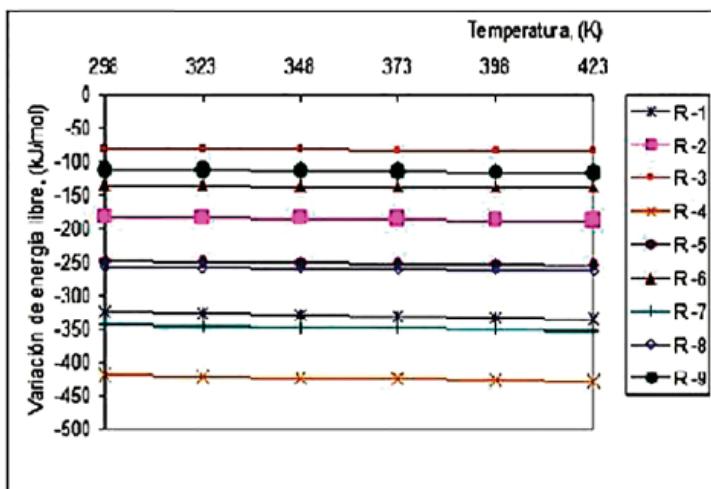
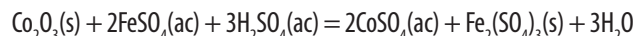


Figura 1. Posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones 1 a la 9.

La reacción de mayor espontaneidad es la 4, en la cual interactúa el óxido de cobalto (III) con el sulfato de hierro (II) en medio ácido, seguida por la reacción 7, donde interactúa el óxido de cromo (III) con el ácido sulfúrico y se obtiene como producto el sulfato de cromo (III), el cual posteriormente reacciona con los óxidos superiores de cobalto, manganeso e hierro. La tercera reacción más probable es la 1, donde el cobalto metálico parcialmente reducido en los hornos interactúa con el sulfato de hierro (II) en medio ácido. La otra transformación que ocurre en orden es la 8, en la cual reacciona el óxido de manganeso (IV) con sulfato de hierro (II), también en presencia del ácido sulfúrico.

Es posible señalar entonces que las transformaciones de mayor posibilidad son las que se lixivian con ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II). Todas son reacciones de oxidación - reducción, excepto la reacción del óxido de cromo (III), que reacciona con ácido sulfúrico solamente.

De manera general, las transformaciones de los óxidos trivalentes de cobalto con ácido sulfúrico en presencia de sulfato de hierro (II) como reductor se describen de la siguiente forma:



Las constantes de equilibrio que caracterizan estas reacciones son:

$$K_e = \frac{a^3(\text{H}_2\text{O}) * a(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) * a^2(\text{CoSO}_4)}{a^3(\text{H}_2\text{SO}_4) * a(\text{Co}_2\text{O}_3) * a^2(\text{FeSO}_4)} \quad 1$$

Donde:

a: actividad de los elementos y compuestos

En función de las concentraciones, quedaría como:

$$K_c = \frac{c^3(\text{H}_2\text{O}) * a(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) * c^2(\text{CoSO}_4)}{c^3(\text{H}_2\text{SO}_4) * a(\text{Co}_2\text{O}_3) * c^2(\text{FeSO}_4)} * \frac{\gamma^3(\text{H}_2\text{O}) * \gamma(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) * \gamma^2(\text{CoSO}_4)}{\gamma^3(\text{H}_2\text{SO}_4) * \gamma(\text{Co}_2\text{O}_3) * \gamma^2(\text{FeSO}_4)} \quad 2$$

Donde:

c: concentración

γ : coeficiente de actividad

Si los coeficientes de actividad (γ) se consideran constantes, se obtiene:

$$K_c = \frac{c^3(\text{H}_2\text{O}) * a(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) * c^2(\text{CoSO}_4)}{c^3(\text{H}_2\text{SO}_4) * a(\text{Co}_2\text{O}_3) * c^2(\text{FeSO}_4)} \quad 3$$

Si se consideran las soluciones como diluidas, la $c(\text{H}_2\text{O})$ constante y también la $a(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$ y $a(\text{Me}_2\text{O}_3)$ igual a la unidad por ser compuestos sólidos, al realizar las transformaciones pertinentes, la constante de equilibrio en función de las concentraciones resultaría de la forma:

$$K_c = \frac{c^2(\text{CoSO}_4)}{c^3(\text{H}_2\text{SO}_4) * c^2(\text{FeSO}_4)} \quad 4$$

La variación de energía libre está dada por:

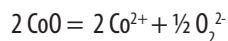
$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad 5$$

Despejando en 5, se obtiene:

$$\ln K_e = -\frac{\Delta G}{RT}$$

Partiendo del proceso de lixiviación y tomando en consideración que el mecanismo de disociación del óxido superior de cobalto que se obtiene se expresa como $\text{Co}_2\text{O}_3 = 2\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$:

$$K_1 = \frac{c^{1/2} \text{O}_2^{2-} * a^2 \text{CoO}}{a(\text{Co}_2\text{O}_3)} = c^{1/2} \text{O}_2^{2-}$$

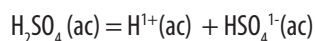


$$K_2 = \frac{c^{1/2} \text{O}_2^{2-} * c^2 \text{Co}^{2+}}{a^2 \text{CoO}} = c^{1/2} \text{O}_2^{2-} * c^2 \text{Co}^{2+}$$

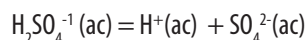
Queda como resultante:

$$K_3 = K_1 * K_2 = c \text{O}_2^{2-} * c^2 \text{Co}^{2+}$$

El mecanismo de disociación del ácido sulfúrico se realiza según las reacciones siguientes:

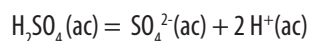


$$K_4 = \frac{c \text{HSO}_4^{-1} * c \text{H}^+}{c \text{H}_2\text{SO}_4}$$



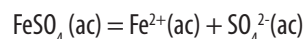
$$K_5 = \frac{c \text{SO}_4^{2-} * c \text{H}^+}{c \text{HSO}_4^{-1}}$$

Como resultado se obtiene:



$$K_6 = K_4 * K_5 = \frac{c \text{SO}_4^{2-} * c^2 \text{H}^+}{c \text{H}_2\text{SO}_4}$$

El mecanismo de disociación del sulfato de hierro II es:

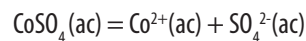


Su constante de equilibrio es:

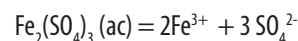
$$K_7 = \frac{c \text{SO}_4^{2-} * c \text{Fe}^{2+}}{c \text{FeSO}_4}$$

Y las combinaciones metálicas que son obtenidas se disocian

según las ecuaciones:



$$K_8 = \frac{c \text{Co}^{2+} * c \text{SO}_4^{2-}}{c \text{CoSO}_4}$$



$$K_9 = \frac{c^2 \text{Fe}^{3+} * c^3 \text{SO}_4^{2-}}{a \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = c^2 \text{Fe}^{3+} * c^3 \text{SO}_4^{2-}$$

Como resultante del mecanismo de las reacciones (se considera como reacción redox, según Xueyi *et al.*, 2003), la constante de equilibrio es:

$$K_e = \frac{K_3 * K_6 * K_7}{K_8 * K_9} = \frac{c^2 \text{CoSO}_4}{c^3 \text{H}_2\text{SO}_4 * c^2 \text{FeSO}_4}$$

Por lo que es posible llegar a la expresión siguiente:

$$\Delta G = -RT * \ln \left[\frac{c^2 \text{CoSO}_4}{c^3 \text{H}_2\text{SO}_4 * c^2 \text{FeSO}_4} \right]$$

De ahí que se pueda determinar en función de la temperatura, del reactivo lixivante y del agente reductor, la cantidad de elemento metálico en equilibrio en la solución a través del modelo termodinámico siguiente:

$$c \text{CoSO}_4 = \sqrt{e^{-\frac{\Delta G}{RT}} * c^2 \text{FeSO}_4 * c^3 \text{H}_2\text{SO}_4}$$

Realizando simulaciones con la expresión matemática 13, es posible estimar la influencia de los principales factores termodinámicos de equilibrio de la reacción. Mediante la evaluación de estos últimos, se pueden obtener curvas de isoterma de equilibrio (Figuras 2 y 3).

En las Figuras 2 y 3 se muestra cómo varía la concentración de equilibrio del cobalto a diferentes concentraciones de ácido o de sulfato de hierro (II), formando familias de curvas acorde a la concentración constante de uno de los reactivos. Los comportamientos en todos los casos son directamente proporcionales.

CONCLUSIONES

- Termodinámicamente es posible la lixiviación ácida de los óxidos superiores de cobalto con el sulfato de hierro (II) que se forma durante el proceso, con preferencia de este sobre los óxidos superiores de manganeso.
- A partir del modelo termodinámico se demuestra que la concentración de cobalto en equilibrio aumenta cuando existe un incremento en la concentración de ácido, de sulfato de hierro II y de la temperatura.

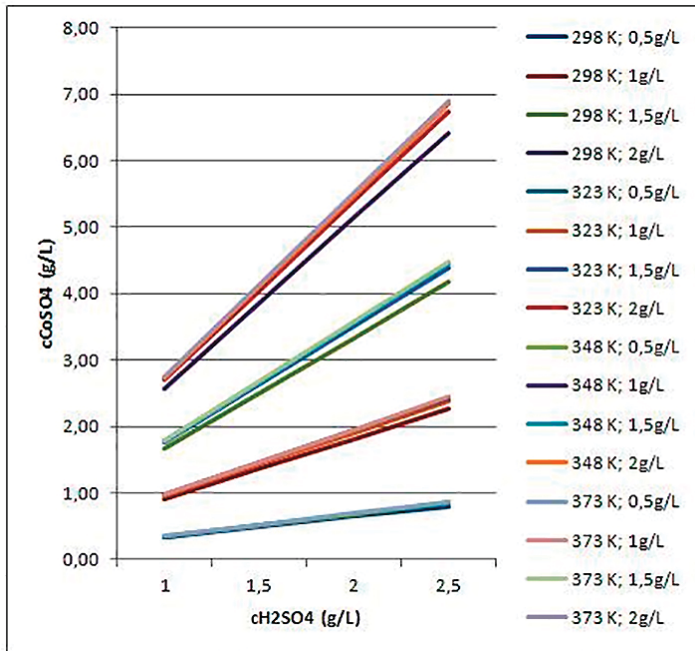


Figura 2. Isotermas de equilibrio de la lixiviación del Co_2O_3 con la variación de la concentración de ácido sulfúrico.

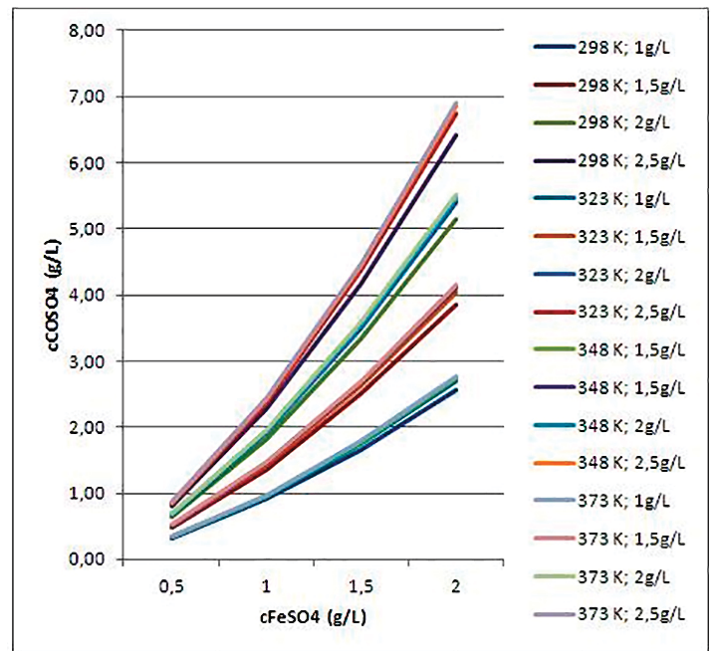


Figura 3. Isotermas de equilibrio de la lixiviación del Co_2O_3 con la variación de la concentración de sulfato de hierro (II).

BIBLIOGRAFÍA

Carlson, E., Simons, C. S., 1961. *Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulphuric acid*. Extractive Metallurgy of nickel and cobalt. New York: Interscience. P. 363 – 397.

Cotton, F., Wilkinson, G., 1973. *Química Inorgánica Avanzada*. México: Limusa Wiley.

Kakovski, G., 1979. *Termodinámica y cinética de los procesos hidrometalúrgicos*. Moscú: Editorial Metalurgia. P. 217.

Levenspiel, O., 1986. *Ingeniería de las reacciones químicas*. La Habana: Pueblo y Educación. P. 638.

Simons, C., 1974. *Unit Processes in hydrometallurgy*. New York: Gordon and Breach Pull. P. 596 – 616.

Smart, L., Moore, E., 1995. *Química del estado sólido, una introducción*. EE.UU: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. (EEUU). ISBN 0-201-62582-2. p 1-62

Sobol, S., 1968. *Composición mineralógica de las lateritas de Moa y su influencia sobre las formas de lixiviación de minerales por ácido sulfúrico en autoclave*. Revista Tecnológica. La Habana. Vol. VI N° 5 y 6: 3 – 32p.

West, A., 1993. *Solid state chemistry and its applications*. 2d Edition. Disponible en: www.wiley.com/go/west/solidstatechemistrystudent

Xueyi, G., Kai, H., Qihou, L., Duomo, Z., Dingfan, Q., 2003. *Electrochemical mechanism study of manganese dioxide dissolution in acidic chloride solution in presence of ferrous / ferric ions*. Hydrometallurgy Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie. Vol. 1. The Minerals, Metals and Materials Society. P. 577 – 587.

Zelikman, A., Bolman, G. M., Beliaeuskaia, L. V., 1975. *Teoría de los procesos Hidrometalúrgicos*. Moscú: Editorial Metalurgia. P. 492.