

## Lixiviación ácida de concentrados de scheelita<sup>(\*)</sup>

P. Navarro\*, C. Vargas\* y F.J. Alguacil\*\*

### Resumen

Se estudió la lixiviación ácida, en medio clorhídrico, de un concentrado de wolframio (scheelita,  $\text{CaWO}_4$ ). De lo anterior, se obtuvo un sólido insoluble ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), que se trató con una solución alcalina de hidróxido de sodio, lográndose la completa solubilización del wolframio como ion wolframato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ). La fracción transformada de wolframio aumenta con la temperatura, como también con una granulometría más fina. Se logró una disolución máxima de 88,5 % (400 g/l HCl, 363 K y 20  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula) para 3 h de proceso, disolución que se interpretó a través del modelo de núcleo recesivo con formación de capa de producto sólido para todo el rango de variación de los parámetros en estudio. El valor de energía de activación encontrado fue de 28,0 kJ/mol.

### Palabras clave

Lixiviación. Ácido. Concentrado. Wolframio. Scheelita.

### Acid leaching of scheelite concentrates

### Abstract

The acid leaching in hydrochloric media of a tungsten concentrate (scheelite,  $\text{CaWO}_4$ ) was studied. Of the above-mentioned, an insoluble solid ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) was obtained which were treated with an alkaline solution of sodium hydroxide, achieving the complete solubilization of the tungsten as wolframate ion ( $\text{WO}_4^{2-}$ ). The transformed fraction of tungsten increases with the temperature, as well as with a finer grain. A maximum dissolution of 88.5 % (400 g/l HCl, 363 K and 20  $\mu\text{m}$  of particle size) was achieved for a 3 h process, of the dissolution process was interpreted by the recessive core model with formation of a layer of solid product for the whole range of variation of the parameters in study. The activation energy value was found to be 28.0 kJ/mol.

### Keywords

Leaching. Acid. Concentrate. Tungsten. Scheelite.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los minerales forman mezclas físicas y/o químicas con otras especies carentes de valor, que obligan a los especialistas a procesarlos para separar el elemento útil. Se conoce la existencia de unos 20 minerales de wolframio, pero sólo dos de ellos tienen importancia comercial: scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) y wolframita ( $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ ).

Es posible solubilizar el wolframio presente en un concentrado de scheelita mediante un proceso de lixiviación en serie de dos etapas, una ácida y otra alcalina<sup>[1-4]</sup>. En la etapa ácida, el concentrado o mineral de scheelita a temperatura elevada debe ser contactado con una disolución de ácido clorhídrico.

Uno de los productos obtenidos es el ácido wolfrámico, compuesto insoluble en el medio lixivante, que precipita desde la disolución, permaneciendo mezclado y disperso junto a otros sólidos no disueltos por el ácido. El otro producto formado es la sal soluble, cloruro cálcico, que queda en la solución junto a algunas impurezas solubilizadas por el ácido a la forma de cloruros, principalmente de hierro, molibdeno y aluminio.

En la etapa alcalina de lixiviación el ácido wolfrámico es solubilizado con una disolución de hidróxido de sodio a la forma de wolframato de sodio. La disolución obtenida contendrá todas las impurezas solubilizadas por el medio alcalino y que provenían de la etapa anterior<sup>[5]</sup>.

(\*) Trabajo recibido el día 23 de julio de 2003 y aceptado en su forma final el día 26 de enero de 2005.

(\*) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Avda. L.B. O'Higgins 3363, Casilla 10233, Santiago, Chile. E-mail: pnavarro@lauca.usach.cl

(\*\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC), Ciudad Universitaria, Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España. E-mail: fjalguac@cenim.csic.es

El objetivo de este trabajo fue estudiar la solubilización del wolframio contenido en un concentrado de scheelita, mediante el empleo de disoluciones de ácido clorhídrico (400 g/l) como agente lixiviante en una etapa ácida y de hidróxido de sodio en una etapa alcalina, estableciendo un modelo que interprete el mecanismo de disolución del mineral y verificando su validez con los resultados experimentales.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La secuencia experimental de lixiviación de scheelita mediante lixiviación en dos etapas en serie, una ácida y otra alcalina, fue la siguiente: 1) lixiviación del concentrado de scheelita con disolución de ácido clorhídrico; 2) separación sólido-líquido, lavado y secado del sólido obtenido en la lixiviación ácida; 3) lixiviación alcalina del sólido obtenido con disolución de hidróxido de sodio; 4) separación sólido-líquido y análisis químico de wolframio de la disolución acuosa. Las variables estudiadas en la lixiviación ácida fueron: temperatura (K): 323-343-363; tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ): 20-32-45.

La disolución alcalina de ácido wolfrámico formado por la transformación de la scheelita, se realizó bajo condiciones que aseguraban su completa disolución, para lo que se usaron las siguientes condiciones experimentales: temperatura (K): 248; concentración de NaOH (g/l): 50; tiempo (min): 60. Se verificó la inexistencia del ácido wolfrámico en los residuos resultantes de la etapa alcalina de lixiviación.

Se utilizó un concentrado de scheelita, que fue caracterizado mineralógicamente, encontrando que las especies predominantes eran: scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y rutilo ( $\text{TiO}_2$ ). El contenido de wolframio era de 8,20 %, en peso, para el monotamaño de 45  $\mu\text{m}$ ; de 19,4 % para 32  $\mu\text{m}$  y de 40 % para 20  $\mu\text{m}$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1, 2 y 3 se muestra la fracción transformada de scheelita en función del tiempo, para un tamaño de partículas de 45, 32 y 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente. En cada caso, se muestran los resultados para las tres temperaturas de trabajo, es decir, 323, 343 y 363 K.

En las figuras 4, 5 y 6 se representa la expresión para un modelo del tipo núcleo recesivo

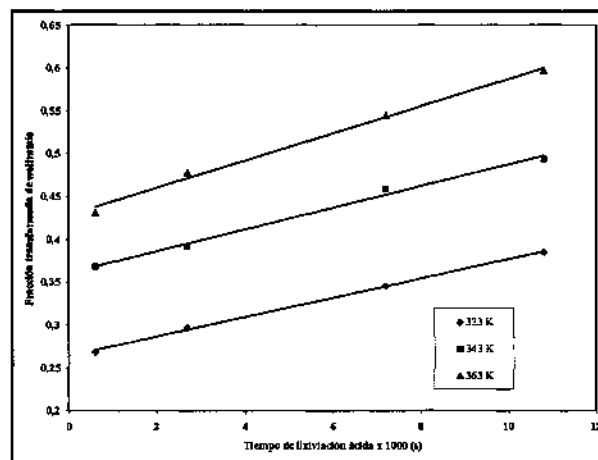


Figura 1. Fracción transformada de wolframio para partículas de 45  $\mu\text{m}$ .

Figure 1. Tungsten transformed fraction for particles of 45  $\mu\text{m}$ .

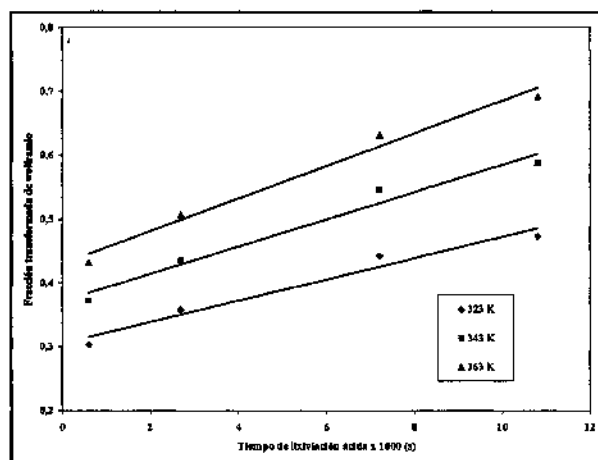


Figura 2. Fracción transformada de wolframio para partículas de 32  $\mu\text{m}$ .

Figure 2. Tungsten transformed fraction for particles of 32  $\mu\text{m}$ .

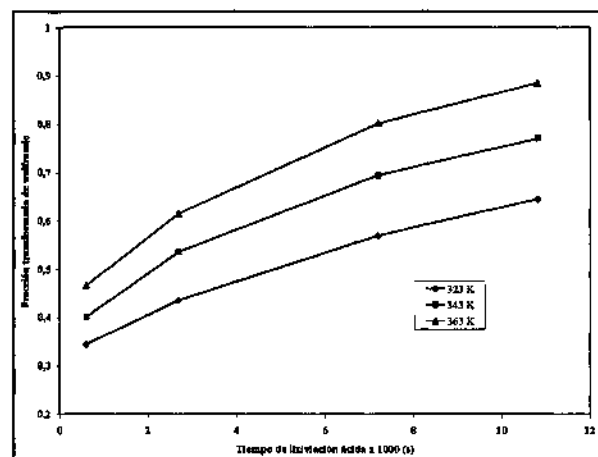


Figura 3. Fracción transformada de wolframio para partículas de 20  $\mu\text{m}$ .

Figure 3. Tungsten transformed fraction for particles of 20  $\mu\text{m}$ .

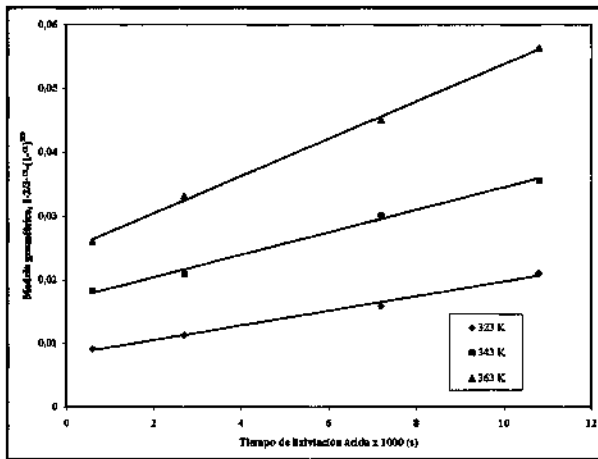


Figura 4. Modelo para partículas de 45 μm.

Figure 4. Model for particles of 45 μm.

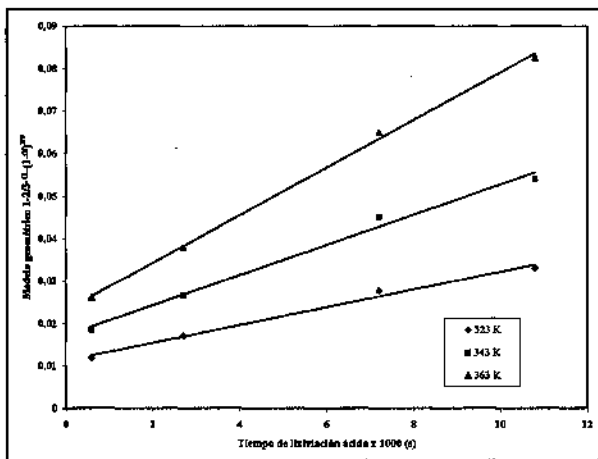


Figura 5. Modelo para partículas de 32 μm.

Figure 5. Model for particles of 32 μm.

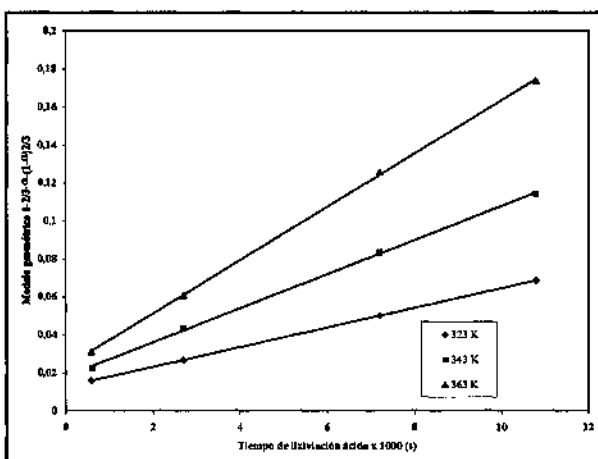


Figura 6. Modelo para partículas de 20 μm.

Figure 6. Model for particles of 20 μm.

con formación de producto sólido, es decir,  $1-2/3 \cdot \alpha \cdot (1-\alpha)^{2/3} = k \cdot t$  [6] en función del tiempo, para los tamaños de partículas de 45, 32 y 20 μm, respectivamente y para las diferentes temperaturas de trabajo.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la temperatura es el parámetro que ejerce la menor influencia sobre la fracción transformada para un tamaño constante de partícula. En cambio, el tamaño de partículas del mineral influye fuertemente sobre la conversión de wolframio a ácido wolfrámico, siendo fuerte el aumento de transformación cuando se pasa de un tamaño de partícula de 32 μm a 20 μm; esto, se atribuye al mayor grado de liberación que alcanza la scheelita al disminuir el tamaño de partícula, lo que facilita la difusión de las especies solubles, a su vez, produciéndose una mayor exposición de la scheelita al medio lixivante.

Se encontró que el modelo que mejor interpreta el mecanismo de disolución de la scheelita en solución clorhídrica es el de núcleo recesivo con formación de una capa de producto de ácido tungstíco, con control difusional de  $H^+$  o  $Ca^{+2}$  a través de dicha capa.

La expresión que representa lo anterior es:  $1-2/3 \cdot \alpha \cdot (1-\alpha)^{2/3} = k \cdot t$ , donde  $k = (2 \cdot V \cdot D \cdot C) / (\sigma \cdot r_0^2)$ , siendo: A = fracción transformada de scheelita; V = volumen molar de scheelita ( $cm^3/mol$ ); D = coeficiente de difusión de  $Ca^{+2}$  en capa de producto ( $cm^2/s$ );  $\sigma$  = cociente entre el número de moles del medio lixivante y la especie mineral, dada por la reacción química (en este caso, 2);  $r_0$  = radio inicial de la partícula de scheelita (cm); k = constante del modelo ( $s^{-1}$ ); t = tiempo (s).

Aplicando la expresión de Arrhenius para los valores de k obtenidos del modelo anterior, se encontró que la energía de activación del proceso es del orden de 28,0 kJ/mol, lo cual constituye un valor típico de los procesos controlados por transporte de materia, en un producto sólido po-roso. En este caso, el control está dado por la difusión de  $H^+$  o  $Ca^{+2}$ , a través de la capa de ácido wolfrámico formado. Esto, es concordante con el hecho de que al disminuir el tamaño de las partículas de concentrado se produce un fuerte aumento en la velocidad del proceso, siendo mayor este efecto en tamaños inferiores a 32 μm.

#### 4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas en este estudio son:

- Mediante un tratamiento hidrometalúrgico de lixiviación en dos etapas (ácida y alcalina), se logró solubilizar el wolframio contenido en un concentrado de mineral de scheelita.
- La máxima disolución de wolframio (88,5 %) se obtuvo bajo condiciones de 400 g/l de ácido clorhídrico, 363 K de temperatura y 20  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula.
- Se logró la completa disolución del ácido wolfrámico formado en soluciones intensamente alcalinas, solubilizando el wolframio como ion wolframato ( $\text{WO}_4^{-2}$ ).
- Se encontró que la scheelita se disuelve en medio clorhídrico, de acuerdo a un modelo de núcleo recesivo, en que se forma una capa de ácido wolfrámico sobre la superficie mineral no transformada y que está controlado por difusión de especies solubles a través de esta capa sólida formada.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Santiago de Chile y al CSIC (España) por la ayuda prestada para la realización de este estudio.

## REFERENCIAS

- [1] G. XUIN, D. YU e Y. SU, *Hydrometallurgy* 6 (1986) 27-40.
- [2] J. KE y B. YOUNG, *Hydrometallurgy* 16 (1986) 260-267.
- [3] J. KE, L. YUE y W. LIU, *Hydrometallurgy* 16 (1986) 325-334.
- [4] K. OSSEO-ASARE, *Metall. Trans. B* 43 (1982) 555-564.
- [5] P. NAVARRO y F. ALGUACIL, XVI *Encuentro Nacional de Tratamiento de Minerios e Hidrometalurgia*, 1995, Río de Janeiro, Brasil.
- [6] P. NEOO-SINGOUNA y G. FOURLARIS, *Hydrometallurgy* 23 (1990) 203-220.