



*Ministerio de la Educación Superior  
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa  
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"  
Facultad de Metalurgia y Electromecánica  
Departamento de Metalurgia*

# Trabajo de Diploma

*Recuperación de níquel y cobalto del licor de desecho  
por intercambio iónico.*

*Midalis Gé Leyva*

*Curso 2011-2012  
"Año 54 de la Revolución"*



*Ministerio de la Educación Superior  
Instituto Superior Minero Metalúrgico  
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"  
Facultad de Metalurgia y Electromecánica  
Departamento de Metalurgia*

# Trabajo de Diploma

*Recuperación de níquel y cobalto del licor de desecho  
por intercambio iónico*

*Autora: Midalis Gé Leyva*

*Firma: \_\_\_\_\_*

*Tutores: MSc. Aurora María Moreno Daudinot*

*Firma: \_\_\_\_\_*

*Lic. Yennis Ávila Torres*

*Firma: \_\_\_\_\_*

*Curso 2011-2012  
"Año 54 de la Revolución"*



## *Dedicatoria*

Alcanzar un sueño no es nada tan fácil como puede parecer, lograr su realización da mucha satisfacción y alegría, por ello hay que luchar siempre para alcanzarlo y al final dedicarlo a aquellas personas que tanto ellas como uno mismo puso su granito de arena para verlo hecho realidad, por eso se lo dedico a todo aquel que vio como suyo también mi sueño de ser Ingeniera Metalúrgica. A toda mi familia y en especial se la dedico a mis dos niños y mi esposo que son mi razón de vivir sin dejar de mencionar a Karina que con su esfuerzo y dedicación obtuve el resultado de mis análisis y demás especialistas que pusieron su granito de arena para ver culminado este sueño que con tanto sacrificio se hizo realidad.



## *Agradecimientos*

Fueron tantas las personas involucradas con el desarrollo de este trabajo que sería imposible mencionarlos a todos en tan poco espacio, pero no quisiéramos dejar de agradecer muy especialmente a:

- 👤 A mi hermana Marlenis y Sandra
- 👤 A mi tutora Aurora Moreno y Yennis Ávila
- 👤 A mis compañeros de trabajo

A todos muchas gracias.



*Pensamiento*



**"Seamos realistas y hagamos lo imposible."**

**Ernesto Che Guevara**



## *Resumen*

### RESUMEN

En el producto residual o de desecho de la empresa cubana del níquel, Pedro Soto Alba WL (Waster Liquor) por la vía ácida, se pierden metales valiosos como el níquel y el cobalto conjuntamente con otros contenidos en el mineral alimentado en las plantas. Este efluente líquido, además de constituir una seria amenaza para el ecosistema de la zona, es un recurso con posibilidades reales de ser tratado convenientemente mediante intercambio iónico con el objetivo de recuperar los metales antes mencionados, y de esta forma contribuir con el desarrollo económico del país.

En el presente trabajo se llevó a cabo una recopilación de los resultados de un conjunto de estudios precedentes en las áreas del conocimiento de la investigación científica alrededor del efluente WL (Waste Liquor), generada por la industria niquelífera de Moa. Además se tuvieron en cuenta trabajos realizados empleando la tecnología de intercambio iónico a licores pobres.

Luego se desarrolló un procedimiento para tratar el WL que se obtiene en la empresa Comandante Pedro Soto Alba, mediante el intercambio iónico utilizando la resina de intercambio Lewatit Monoplus TP 207 XL a partir de los resultados experimentales obtenidos en un estudio precedente llevado a cabo por (Moreno, 2010), con el objetivo de incrementar las extracciones de níquel, cobalto.

Se realizaron ensayos encaminados a determinar las etapas necesarias para el proceso de sorción de los elementos de níquel y cobalto así como el número de volúmenes de la cama, de licor de desecho filtrado después de ser neutralizado con la cola y coral, que debe ser contactado con la resina estandarizada en forma  $\text{Na}^+$ . Se determinó que se necesitan cinco etapas para la sorción continua del níquel y el cobalto desde el licor WL enriquecido y neutralizado con pulpa de coral.



## Índice

INTRODUCCIÓN .....	1
Los aportes ambientales, sociales y económicos .....	4
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL .....	5
1.1 Flujo tecnológico de la empresa niquelífera “Comandante Pedro Soto Alba”, de Moa.....	5
1.2 Trabajos realizados para el tratamiento del licor residual WL.....	9
1.3 Trabajos relacionados con el método de intercambio iónico .....	9
1.4 Generalidades del proceso de intercambio iónico .....	12
1.4.1 Resinas de intercambio iónico.....	13
CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS .....	21
2.1 Materiales y equipos utilizados en la investigación.....	21
2.2 Características físicas - químicas del licor WL.....	22
2.3 Instalación experimental y procedimientos para el desarrollo de los experimentos .....	23
2.4 Técnica experimental para el proceso de sorción.....	24
2.4.3 Procedimiento para el punto de ruptura .....	25
2.4.4 Procedimiento para la isoterma de sorción .....	25
2.4.5 Corrida continua a contracorriente de sorción.....	26
2.5 Ecuaciones de cálculo.....	26
2.6 Técnicas de análisis químico.....	26
2.6.1-Espectrofotómetro de absorción atómica .....	26
2.6.2 Espectrofotómetro por Plasma Inductivamente Acoplado .....	27
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	28
Conclusiones Generales .....	35
Recomendaciones.....	36
BIBLIOGRAFÍA .....	35
Anexo A1 Concentración en (g/L) de las especies metálicas contenidas en el licor influente, por experimentos .....	47
Anexo A2 Masa de los componentes captados por la resina. ....	47
Anexo A3 Masa de los componentes en el efluente.....	47
Anexo A4. LÍMITES MÁXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA FLUVIALES.....	48
Anexo A5. Normas Europeas e Internacionales de Vertimiento para metales pesados. ....	49
Anexo A6- ESQUEMA A CONTRACORRIENTE CONTINUA PARA LA SORCIÓN .....	50



## *Introducción*

### **INTRODUCCIÓN**

La Industria Cubana del Níquel tiene una importancia decisiva en el desarrollo económico del país, de ahí el estado se ha trazado una política para mantener un sostenido incremento productivo logrando una elevada eficiencia. Con el fin de darle cumplimiento a este propósito, la provincia Holguín cuenta con tres industrias localizadas en la parte norte de la región oriental: René Ramos Latour (RRL), Ernesto Che Guevara (EGC) y Pedro Sotto Alba (PSA). Dichas industrias generan anualmente un volumen considerable de residuales sólidos y líquidos los cuales provocan grandes afectaciones al medio ambiente.

La empresa Pedro Sotto Alba, posee elevada eficiencia de extracción y recuperación de níquel y cobalto 90 a 92 % respectivamente con costo de producción favorable, que le ha permitido mantener y realizar importantes contribuciones financieras al estado. Desde su puesta en operación a inicios de los años 60, tiene un fuerte impacto ambiental debido fundamentalmente al vertimiento del licor de desecho de la Planta Precipitación de Sulfuro conocido como WL (Waster Liquor) con una temperatura elevada 90 a 95 °C y cantidades contaminantes de ácido sulfúrico, ácido sulfhídrico, metales pesados y gases nocivos que superan en gran medida las normas de vertimiento establecidas por la Oficina Nacional de Normalización.

El WL es uno de los principales residuales del grupo empresarial Cubaníquel que por sus características físico - químicas lo convierten en uno de los mayores contaminantes de los ríos Cabañas, Moa y parte del litoral. Además ocasionan pérdidas o reducción de áreas manglares, erosión y degradación de los suelos, destrucción de la flora y la fauna del entorno que nos rodea.

Diariamente se vierte alrededor de 20 000 m<sup>3</sup> lo que equivale a pérdidas del metal que de ser recuperados aportaría grandes beneficios al país. La posibilidad real de procesar residuales, constituye una necesidad para el desarrollo industrial de la región y del país. La aplicación de nuevos procedimientos tecnológicos capaces de resolver esta necesidad debe reportar grandes beneficios al país, debido al aprovechamiento racional y eficiente de estos recursos no renovables.



## *Introducción*

Todo lo anterior condiciona la necesidad de establecer posibles vías para el procesamiento del efluente (WL), pues son evidentes las consecuencias económicas y ecológicas que generan. La tecnología de intercambio iónico resulta una técnica con posibilidades de aplicación para recuperar las especie metálicas Su utilización se convierte en una de las posibles vías para el tratamiento del WL de la Empresa Pedro Sotto Alba por lo que se plantea este problema.

### **Problema**

Insuficiente conocimiento del proceso de sorción por intercambio iónico para recuperar níquel y cobalto contenidos en el licor de desecho de la ECPSA.

### **Objeto de estudio**

El intercambio de masa entre la resina catiónica Lewatit Monoplus TP 207 XL y el licor de desecho de la Empresa Comandante Pedro Sotto Alba.

### **Objetivo general**

Adsorber el níquel y el cobalto contenido en el licor de desecho (WL) por intercambio iónico.

### **Hipótesis**

Si se concentra el níquel y cobalto contenido en licor de desecho (WL) por intercambio iónico, entonces se podrán recuperar ambos metales y disminuir la carga contaminante del licor de desecho.

### **Objetivos específicos**

- Evaluar el ajuste del pH con pulpa de coral al licor de desecho enriquecido a temperatura ambiente con el empleo de oxígeno para garantizar la total oxidación del hierro.
- Evaluar la sorción desde la pulpa de WL con la resina Lewatit Monoplus TP 207 XL al 60 % Na en régimen a contracorriente.
- Argumentar la recuperación de níquel y cobalto según el proceso tecnológico propuesto para disminuir la carga contaminante al medio ambiente.



## *Introducción*

### **Tareas básicas a realizar:**

- Recopilación y análisis de los antecedentes bibliográficos.
- Análisis epistemológico de la sorción de níquel y cobalto mediante resinas de intercambio iónico con la resina Lewatit TP 207 y TP 207 XL.
- Determinación de las características físico químicas del WL, WL neutralizado con colas y WL neutralizado con coral.
- Determinación del punto de ruptura desde la pulpa a temperatura ambiente.
- Determinación de la isoterma de sorción
- Corrida continua a contracorriente de sorción desde la pulpa de WL enriquecido neutralizado con pulpa de coral.
- Procesamiento de los resultados analíticos obtenidos producto de los experimentos mediante Microsoft EXCEL y la distribución t de student.

### **Metodología de la investigación aplicada:**

Mediante el método histórico, se realiza el estudio del estado del arte; vinculado al conocimiento de las distintas etapas del objeto de investigación para revelar su historia, las etapas principales de su desenvolvimiento y las conexiones históricas fundamentales.

Se aplica el método histórico lógico, en el análisis de las regularidades teóricas del proceso, análisis y síntesis.

El método experimentación científica, con la alteración controlada de las condiciones naturales, reproducción de condiciones, abstracción de rasgos distintivos del objeto y el problema; con el análisis de los resultados experimentales y la valoración de condiciones.



## *Introducción*

### **Los aportes ambientales, sociales y económicos**

En lo ambiental

- Disminución del impacto ambiental sobre el ecosistema, mejora la calidad del agua al río Cabaña, disminuye la concentración de ácido en la desembocadura de la bahía.

En lo social

- Al disminuir la contaminación de la bahía de Moa por el vertimiento del WL, mejoraría la calidad del agua de la misma y se restablecería la biodiversidad en la bahía, lo que posibilitará el restablecimiento de la pesca y demás actividades que antes se desarrollaban en la bahía.



## Capítulo 1

### **CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en investigaciones, realizadas acerca del proceso de intercambio iónico, relacionadas con el tratamiento del licor residual WL (Waste liquor) generado por la industria niquelífera Comandante “Pedro Soto Alba” de Moa; para lo cual se tratarán los siguientes temas de interés que tributan al desarrollo de esta investigación:

- Resumen de los diagramas de flujo de la producción de Níquel por la tecnología ácida que aplica la Empresa “Pedro Soto Alba” Moa Nickel S.A. de Moa.
- Sinopsis de trabajos realizados para el tratamiento de dichos residuales líquidos, así como las causas por las que no se aplicaron.
- Tecnología de intercambio iónico.
  - ❖ Definición del proceso, tipos resinas de intercambio iónico y sus aplicaciones en las industrias.
  - ❖ Factores que afectan las operaciones de intercambio iónico y las principales exigencias de este proceso.

#### **1.1 Flujo tecnológico de la empresa niquelífera “Comandante Pedro Soto Alba”, de Moa**

En la empresa niquelífera “Comandante Pedro Soto Alba”, de Moa, se desarrolla el proceso de lixiviación ácida a presión. Esta industria tiene como residual principal el WL (waste liquor), que es un efluente. El vertimiento de este efluente sobre el ecosistema marino trae consigo un impacto negativo debido a que posee grandes cantidades de metales pesados en forma de sales disueltas, ácidos, que provocan condiciones de contaminación de las aguas. El no tener la tecnología adecuada para tratar el WL y la producción permanente del mismo, hace que



## Capítulo 1

tenga lugar cada vez más incremento de los niveles de contaminación en el río y la bahía de Moa por acumulación de los componentes de este volumen de líquido con el consecuente daño al medio ambiente. En el sector metalúrgico de Cuba constituye un asunto de prioridad la búsqueda de alternativas en cuanto al tratamiento del WL que se genera durante las operaciones hidrometalúrgicas en la empresa niquelífera de Moa.

### 1.1 Descripción general del flujo tecnológico.

Principales etapas del proceso productivo.

1. Preparación del mineral
2. Lixiviación
3. Lavado
4. Neutralización
5. Precipitación de sulfuros

En el proceso tecnológico de obtención de níquel y cobalto por la tecnología de lixiviación ácida a presión se procesa el mineral limonítico procedente de los yacimientos lateríticos, según el esquema de tratamiento que se describe en el diagrama de la operación en la figura 1.1. En el proceso de obtención de níquel por la vía ácida se procesa el mineral procedente de la mina donde se separa el material serpentínico del limonítico; el material minado es beneficiado mediante un proceso de preparación mecánica hasta obtener la máxima recuperación de las partículas de limonita de un tamaño mayor de 0,84 mm con un 25 a 30 % de sólido que constituye la pulpa producto, la cual es enviada a la planta de espesadores para su posterior procesamiento. A partir de la misma se obtiene una pulpa espesada de 45 a 48 % de sólido que permite una alimentación estable a la planta de lixiviación. Cuando llega a esta comienza el proceso metalúrgico del mineral laterítico después de haber recibido el tratamiento físico en las plantas de pulpa y espesadores. Esta planta es la encargada de lixiviar la pulpa por medio de un agente químico, que en este caso es el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), extracción del níquel y cobalto en forma de sulfatos esto se logra mediante la disolución de los



## Capítulo 1

óxidos de níquel y cobalto fundamentalmente, el resto de los componentes mayoritarios permanecen en las colas; Este proceso se efectúa en un sistema de reactores bajo condiciones específicas y apropiadas de operación como son: temperatura, presión. a pulpa lixiviada es alimentada a la planta de lavadero es lavada obteniéndose un licor rico en níquel y cobalto separándose de las colas. La pulpa lixiviada se somete a un lavado con agua cruda a contracorriente por decantación en el que participan siete sedimentadores, en los cuales se lleva a cabo la operación ayudados por bombas centrífugas que extraen el producto espesado de un tanque y lo depositan en la alimentación del otro, del tanque 1 hasta el tanque 10. Otras bombas extraen el líquido del reboso de un sedimentador y lo bombean al reboso del que le antecede, así ocurre desde el tanque 7 al tanque 1 hasta obtener un licor crudo el cual es bombeado hasta la planta de neutralización. Esta planta tiene como objetivo principal el acondicionamiento del licor rico en níquel y cobalto para la realización óptima del proceso de precipitación de sulfuros, esto se logra mediante la reducción del hierro y el cromo, la neutralización del ácido libre y la precipitación del cobre. Para la neutralización se alcanza al añadirle al licor una sustancia básica, el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), que reacciona en un sistema de cuatro reactores, el pH se incrementa hasta alcanza valores de 2,4 a 2,6 que es el ideal para que precipiten los sulfatos de níquel y cobalto en las autoclaves de sulfuros. El licor neutralizado es bombeado a la planta de precipitación de sulfuro donde la principal operación tecnológica que ocurre consiste en la precipitación de los metales en forma de sulfuros con el objetivo de extraer selectivamente el níquel y el cobalto de la solución y separarlo de las impurezas. Este proceso se lleva a cabo utilizando ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) como agente precipitador, de los sulfatos de níquel y cobalto contenidos en el licor producto proveniente de la planta de neutralización; la precipitación ocurre en condiciones apropiadas de temperatura, presión y concentración de ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) en autoclaves horizontales los sulfuros obtenidos pasaran a la planta de secado y derretimiento de azufre la que se encarga de recibir los sulfuros de níquel y cobalto, secarlos y embolsarlos para su exportación.



# Capítulo 1

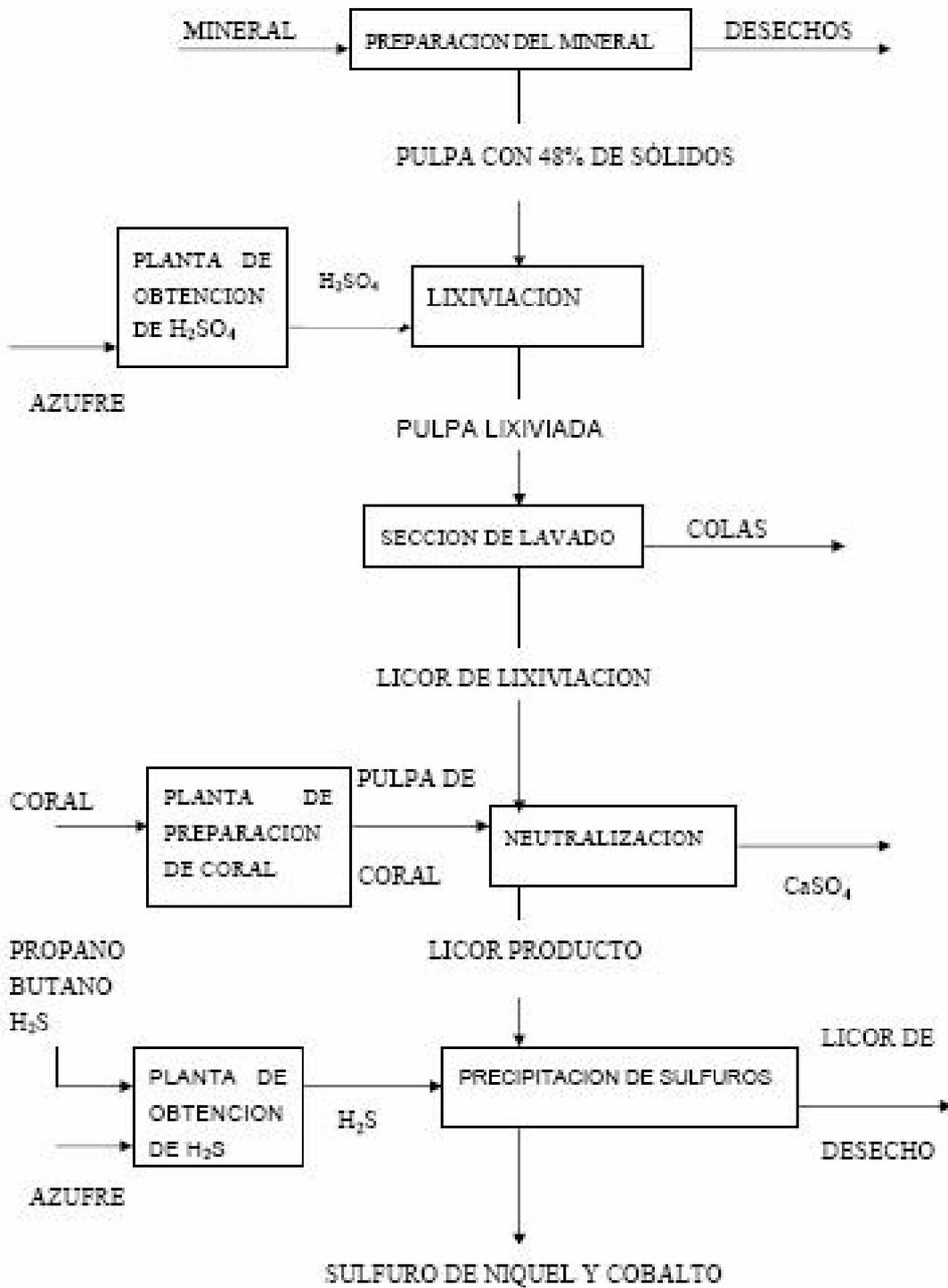


Figura 1.1 Esquema Tecnológico de la Empresa Pedro Sotto Alba.



## Capítulo 1

### 1.2 Trabajos realizados para el tratamiento del licor residual WL

En el país se han desarrollado una serie de investigaciones en el licor residual WL, proveniente de la Empresa Cubano Canadiense “Comandante Pedro Soto Alba – Moa Nickel S.A”. Entre ellos cabe mencionar la utilización del WL en el lavado del mineral lixiviado en la ECPSA (Sóbol y otros, 1978), la neutralización con carbonato e hidróxido de calcio (Lavadié y otros, 1986; Barrabeitty, 1995; Bobes *et al.*, 1995.); descontaminación del WL y la obtención de yeso e hidróxido de aluminio (García y Lavadié, 1987); neutralización con amoníaco y otros reactivos (Barrabeitty y otros, 1990); la neutralización con serpentina calcinada (Granda, 1986); recuperación de alúmina (Álvarez, 1989), y la recuperación de metales en forma de compuestos químicos (Sosa y Bassas, 2001). Sin embargo, por diversas razones, entre las que sobresalen con carácter técnico– económico no se han aplicado, exceptuando de esta generalización el procedimiento de Sóbol y otros (1978), que fue aplicado durante algunos años.

### 1.3 Trabajos relacionados con el método de intercambio iónico

En investigación realizada por Domínguez y García, 1979, determinan la capacidad de intercambio iónico en la recuperación de níquel en proceso de regeneración amoniacal utilizando resina Wofatit KPS. En dicha investigación se tienen en cuenta parámetros como temperatura, concentración, flujo y tiempo, no reflejan en el trabajo datos sobre el pH, variable que incide en los procesos de intercambio iónico con resinas quelatantes.

Existen trabajos realizados en los años 80 por investigadores del CIPIMM, con la resina alemana Wofatit CA - 20. Con la utilización de la Wofatit CA - 20 en forma de  $H^+$  se logró recuperar un 95 % de níquel. En esta investigación se utilizaron como eluentes tres soluciones; solución fuerte carbonato amoniacal con la que ocurrió la precipitación de magnesio en los eluatos y en las columnas de intercambio iónico ocasionando obstrucciones, solución de bicarbonato de amonio con la que no pudo llevarse a cabo la desorción debido al fraccionamiento violento de las columnas producto al desprendimiento de anhídrido carbónico y solución de



## Capítulo 1

ácido sulfúrico con la que el magnesio precipitó una vez que el eluato ha abandonado la columna.

Estudios realizados posteriormente por Rodríguez, Suárez y Martín, 1983, sobre la influencia de algunos factores en la capacidad útil de la resina catiónica débil Wofatit CA-20; se analizó la variación de ésta cuando se varía la carga específica del agotamiento y el nivel de regeneración a una concentración de  $H_2SO_4$  fija. Determinaron experimentalmente la concentración adecuada de  $H_2SO_4$  y el tiempo que debe estar pasando el ácido a través de la resina para extraer la máxima concentración de  $Ca^{2+}$ . En esta investigación no tienen en cuenta el factor flujo.

Años más tarde Andrew, 1991 estudió a escala de laboratorio la remoción de metales pesados (Cu, Zn, Cd, Ni, Mn, Fe), por combinación de procesos de precipitación - neutralización con intercambio iónico con clinoptilolita (CLI) natural sódica (CLI - Na), de desagües ácidos de minas del estado de Colorado, USA. Los resultados demostraron como la eliminación de los metales se experimenta fundamentalmente por intercambio de los iones  $Na^+$ . En la disolución se incrementa considerablemente el contenido de sodio ( $Na^+$ ) y ligeramente el de potasio ( $K^+$ ), como prueba del intercambio de estos con los cationes de los metales pesados. El potasio, se comporta de forma reversible en el intercambio. La remoción de estos metales pesados es lenta pero efectiva, presentándose los mejores resultados para el Cu, Zn y Cd con un 99,91 % y para el Mn 60 %. En esta investigación utilizaron el proceso de intercambio iónico para una tecnología ácida.

Dos británicos Mayer y Ataz, 1996 realizaron un estudio para recuperar el Zn en efluentes industriales a través del intercambio iónico con resinas quelatantes. Esta investigación solo se centra en la recuperación de cinc de los efluentes industriales y otros metales presentes. Para la activación de la resina se utilizaron ácido sulfúrico y no tuvieron en cuenta la temperatura.

Un análisis realizado (Lavadié, 1984), en el proceso de intercambio iónico con soluciones sintéticas de níquel y cobalto con concentraciones de pH semejantes a las aguas residuales de la fábrica Pedro Soto Alba, para lo que se empleó resina



## Capítulo 1

catiónica fuerte Wofatit KPS se neutralizó con cola y coral, obtuvieron los mejores resultados para el proceso realizado con coral debido a que se logra disminuir el nivel de contaminación de las aguas vertidas por la industria ya que se obtienen extracciones de metal a  $\text{pH} = 3,5$ . A pesar de que obtuvieron buenos resultados no tienen en cuenta los daños naturales, pues al utilizar el coral provocan un deterioro ecológico del ecosistema.

En investigaciones realizadas por Freeman, 2004 infiere que las resinas iminodiacéticas quelatante ofrece potenciales viables para recuperar altos niveles de níquel y cobalto de residuos lateríticos lixiviados. En el estudio se utilizaron cuatro resinas diferentes para recuperar los iones de níquel y cobalto presentes en residuos con características similares a los obtenidos en la planta Pedro Sotto Alba mediante el proceso de resina en pulpa. Los resultados fueron favorables, con extracción de níquel por encima de 95% y extracción de cobalto por encima de los 80%. La resina más favorable para la sorción del níquel fue la Lewatit TP - 207, con 32 g Ni/L de resina, luego Amberlite IRC - 748 con 21 g Ni/l de resina, en cambio la máxima extracción de níquel conseguida por las resinas Purolite S - 930 y Tulsion CH - 90 fue de 17 g Ni/L de resina. Esto resultados fueron a  $\text{pH} 4$  y a una temperatura de  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En cambio la resina Tulsion CH - 90 tiene alta selectividad para el ión cobalto, luego le sigue Lewatit TP - 207, incrementando la extracción con un aumento de  $\text{pH}$ . Con esta investigación se concluyó que el  $\text{pH}$  tiene un marcado efecto sobre la extracción de los iones metálicos. Además la presencia de iones cobre afectó la sorción de los iones níquel.

Un equipo australiano (Glen, *et.al*, 2006), utilizan el proceso de intercambio iónico para recuperar los metales base de la solución de lixiviación, con el cobre y el cobalto separados primero y seguidos de la separación del níquel. Para demostrar el potencial para recuperar el metal de alto valor y pureza, las soluciones de intercambio iónico fueron tratadas utilizando tecnología de ganancia de electrones convencional para producir especímenes independientes de níquel y cobre de alta pureza. A escala de laboratorio se obtuvo como resultado una recuperación entre el 98 y 99,8 % para el cobre y el níquel y entre el 60 y 70 % para el cobalto. El



## Capítulo 1

proceso tiene la ventaja de que se desarrolla a presiones atmosféricas, eliminando así la necesidad de un sistema de lixiviación en autoclave y de presión que es más costoso.

Zainol (2005), prefiere mantener el pH de 4,7 a 4,8 mediante cal o caliza en el proceso de extracción mediante resina en pulpa para la carga selectiva del níquel y el cobalto en la resina iminodiacética Amberlita IRC 748.

Moreno (2010) determina que cinco minutos son suficientes para alcanzar eficiencia de sorción de los metales superior al 98 %, con concentraciones en el efluente de 0,0009 g/L de Ni y 0,0006 g/L de Co, a partir de este momento la eficiencia de sorción permanece prácticamente constante para ambos metales.

El níquel y el cobalto se acomplejan en la resina Lewatit MonoPlus TP 207 a pH superior a 4,5. Wassink (2004), refiere la reducción de la concentración desde 40 a 22 g/L en esta resina al disminuir el pH de sorción desde 4,5 a 3,5 a temperatura de 45 °C.

### 1.4 Generalidades del proceso de intercambio iónico

El intercambio iónico es una reacción química reversible, que tiene lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Este proceso tiene lugar constantemente en la naturaleza, tanto en la materia inorgánica como en las células vivas.

Al producirse el intercambio iónico, la capacidad de la resina comienza a decrecer, debido a que posee una capacidad limitada para la remoción de iones de las soluciones y debido a esto, en un momento dado habrá cedido la mayoría de sus iones de sustitución y se producirá un cierto pase de iones no deseados en el agua producida y se dice que la resina está "agotada" o saturada de los iones que ha atrapado. Por este motivo, cuando se diseña una columna de intercambio iónico, se establece con prioridad la concentración máxima admisible de iones indeseables en la salida del proceso. Cuando se llega a la concentración



## Capítulo 1

pre - establecida, se debe proceder a regenerar la resina, para poderla utilizar en un nuevo ciclo.

### **1.4.1 Resinas de intercambio iónico**

Las resinas de intercambio iónico son materiales sintéticos, sólidos e insolubles en agua, que se presentan en forma de esferas o perlas de 0,3 a 1,2 mm de tamaño efectivo, aunque también las hay en forma de polvo.

Están compuestas de una alta concentración de grupos polares, ácidos o básicos, incorporados a una matriz de un polímero sintético (resinas estirénicas, resinas acrílicas) y actúan tomando iones de las soluciones (generalmente agua) y cediendo cantidades equivalentes de otros iones. La principal ventaja de las resinas de intercambio iónico es que pueden recuperar su capacidad de intercambio original, mediante el tratamiento con una solución regenerante.

Las resinas de intercambio iónico poseen un radical fijo y un ión móvil o ión de sustitución. El ión móvil es el ión que es intercambiado por iones que desean eliminarse de la solución y este intercambio sólo funciona entre iones de igual carga eléctrica: cationes por cationes y aniones por aniones.

En general las resinas de intercambio iónico operan en columnas, para favorecer el proceso de intercambio. La reacción de intercambio se desplaza en el lecho de resina, generalmente hacia los niveles inferiores.

#### **1.4.1.1 Tipos de resinas de intercambio iónico**

Las resinas de intercambio iónico pueden clasificarse de la siguiente forma:

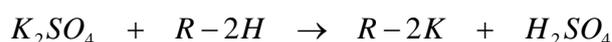
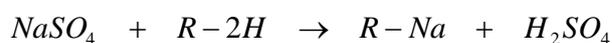
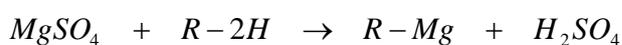
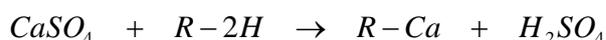
- a) Resinas catiónicas de ácidos fuertes.
  - Resinas catiónicas en forma sodio.
  - Resinas catiónicas en forma hidrógeno.
- b) Resinas catiónicas de ácidos débiles.
- c) Resinas aniónicas de bases fuertes.
- d) Resinas aniónicas de bases débiles.

#### **a) Resinas catiónicas de ácido fuerte.**



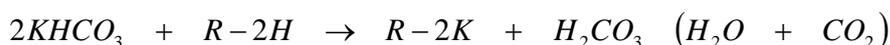
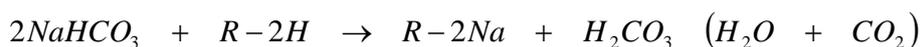
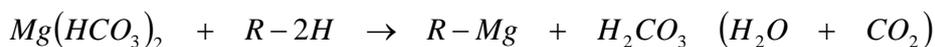
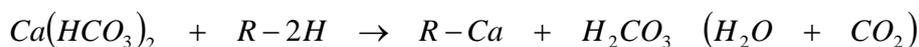
## Capítulo 1

Intercambian iones positivos (cationes), funcionan a cualquier pH. Es la destinada a aplicaciones de suavizado de agua, como primera columna de desionización en los desmineralizadores o para lechos mixtos. Elimina los cationes del agua y necesitan una gran cantidad de regenerante, normalmente ácido clorhídrico (HCl). Estas resinas fijan los cationes que están unidos a los iones cloruros, nitratos, sulfatos y silicatos, quedando en el agua los ácidos de las sales inicialmente presentes en el agua, de acuerdo al siguiente detalle:



### b) Resinas catiónicas de ácido débil.

Tienen menor capacidad de intercambio. No son funcionales a pH bajos. Se trata de una resina muy eficiente, requiere menos ácido para su regeneración, aunque trabajan a flujos menores que las de ácido fuerte. Es habitual regenerarlas con el ácido de desecho procedente de las de ácido fuerte. Estas resinas fijan los cationes de calcio, magnesio, sodio y potasio de los bicarbonatos, y liberan ácido carbónico; los cationes unidos a los aniones sulfatos, cloruros y nitratos no son intercambiados. Si consideramos a las resinas de intercambio catiónico como R-2H, con R como radical fijo y H como ión de sustitución, tendremos las siguientes reacciones.

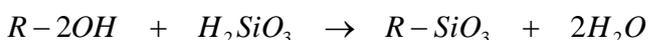
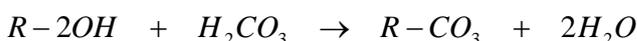




## Capítulo 1

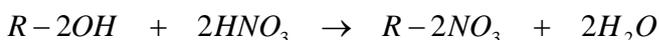
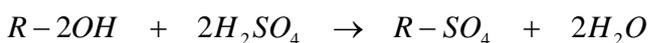
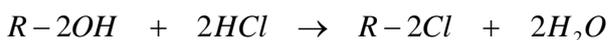
### c) Resinas aniónicas de base fuerte.

Intercambian iones negativos (aniones). Es la destinada a aplicaciones de suavizado de agua, como segunda columna de desionización en los desmineralizadores o para lechos mixtos. Elimina los aniones del agua y necesitan una gran cantidad de regenerante, normalmente sosa (hidróxido de sodio - NaOH). Este intercambiador fija los aniones de los ácidos débiles tales como el ácido carbónico y el ácido silícico. Las reacciones serían:



### d) Resinas aniónicas de base débil.

Se trata de una resina muy eficiente, requiere menos sosa para su regeneración. No se puede utilizar a pH altos, pueden sufrir problemas de oxidación o ensuciamiento. Fijan los aniones de los ácidos fuertes como sulfatos, cloruros y nitratos, pero no los aniones débiles del ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ), ni del ácido silícico ( $H_2SiO_3$ ). Si consideramos a las resinas de intercambio aniónico como R-2OH, compuestas de un radical fijo R y de un ión móvil constituido por el grupo OH, de acuerdo a los aniones presente, tendremos las siguientes reacciones:



Además las resinas poseen estructuras poliméricas de tipo gel, macroporosas o poliacrílicas.

- **Resinas macroporosas.**

Las resinas macroporosas tienen una estructura más abierta y porosa con pequeños poros en las perlas que permite una transferencia más rápida de iones a los sitios intercambiables. El área de exposición es mayor. Como resultado, estos materiales exhiben una cinética de intercambio más rápido que las resinas tipo



## Capítulo 1

gel. Estos requieren de grado de reticulación mayores para prevenir la rotura de la estructura y consecuentemente son menos dados al shock osmótico.

### **1.4.1.2 Regeneración de las resinas de intercambio iónico**

La regeneración de las resinas de intercambio iónico es el proceso inverso del proceso de sorción mediante intercambio iónico y tiene por finalidad devolverle a la resina de intercambio iónico su capacidad inicial de intercambio. Esto se realiza haciendo pasar soluciones que contengan el ión móvil original, el cual se deposita en la resina y desaloja los iones captados durante el agotamiento.

Para la regeneración de las resinas de intercambio iónico se usa:

- Sal común (cloruro de sodio) para regenerar resinas catiónicas de ácidos fuertes.
- Ácido clorhídrico o ácido sulfúrico (depende del costo y de la eficiencia): para regenerar resinas catiónicas de ácidos fuertes y resinas catiónicas de ácidos débiles.
- Hidróxido de sodio o hidróxido de amonio: para regenerar resinas aniónicas de bases fuertes y resinas aniónicas de bases débiles.

Una vez regenerada la resina está lista para un nuevo ciclo de intercambio iónico.

### **1.4.1.3 Aplicaciones de las resinas de intercambio iónico**

El fenómeno de intercambio iónico ha sido objeto de estudio en el desarrollo de adsorbentes orgánicos e inorgánicos, para su aplicación en distintas ramas de la práctica social, así en 1934 a 1935 se desarrolló un intercambiador catiónico basado en la sulfonación del carbón, y más tarde en 1944 se desarrollaron las resinas de base estireno catiónicas y aniónicas.

Los procesos de intercambio iónico han sido extensamente usados durante muchos años para la purificación del agua. Inicialmente se utilizó en el sector alimenticio y luego en las industrias hidrometalúrgicas de revestimiento.



## Capítulo 1

### **Industria nuclear**

Tratamiento de efluentes contaminados con elementos radiactivos, purificación del agua de refrigeración del núcleo, etc. Las resinas, una vez usadas y contaminadas con elementos radiactivos, deben tratarse como un residuo radiactivo más.

### **Industria alimentaria**

Purificación del agua (por ejemplo: industria de la cerveza), desmineralizar líquidos azucarados y jarabes, controlar la acidez, el olor, el sabor y contenido en sal del alimento. También se emplean para aislar o purificar aditivos o componentes de alimentos.

### **Industria farmacéutica**

Recuperación y purificación de productos (antibióticos, vitaminas, enzimas, proteínas, entre otros).

### **Hidrometalurgia**

Tratamiento de efluentes procedentes de la industria de refinado de metales. Recuperación y concentración de metales valiosos (oro, platino, plata, cobre, uranio, cromo, etc.)

En la hidrometalurgia se resuelven una serie de problemas tales como:

- La extracción selectiva del metal de una solución pobre y la obtención de una solución más concentrada del metal que se extrae.
- La separación de los elementos afines por sus propiedades: Er, Zr, Hf y otros.
- La obtención de agua de alta pureza y ablandecida.

La depuración de las impurezas de distintas soluciones de producción y neutralización de las aguas servidas.



## Capítulo 1

### 1.4.1.4 Factores que afectan las operaciones de intercambio iónico

Hay diversos factores que pueden afectar las operaciones de intercambio iónico, entre las cuales podemos mencionar las siguientes:

- Variaciones de la calidad del agua a ser tratada.
- Canalizaciones en los lechos de resinas.
- Falta de purgas de aire y gases u operación defectuosa de estos.
- Presencia de agentes oxidantes, tales como oxígeno, cloro, ozono u otros.
- Cambios bruscos de temperatura, que pueden provocar variaciones de las condiciones hidráulicas y en la cinética de las reacciones; si estos se producen, se deben efectuar ajustes de los flujos.
- Regeneraciones inadecuadas: concentraciones y/o gastos inadecuados.
- Distribución defectuosa del flujo, en la producción y/o en la regeneración.
- Características de las resinas.
- Selección inadecuada de las resinas de intercambio iónico: se debe tener en cuenta lo siguiente:
  - ❖ Tipo de material
  - ❖ Grados de los enlaces cruzados
  - ❖ Tamaño de las resinas
  - ❖ Grupo funcional
  - ❖ Facilidad de regeneración
  - ❖ Capacidad de intercambio en operación
  - ❖ Porosidad (superficie activa total)
  - ❖ Estabilidad a contaminantes
  - ❖ Vida efectiva



## Capítulo 1

### 1.4.1.5 Principales exigencias para la resina de intercambio

- Alta capacidad de adsorción en condiciones de trabajo
- Alta resistencia mecánica, lo cual garantiza pérdidas mínimas de la resina debido a la fricción (no más de 100 g/t de material)
- Bajo costo (no más de 5 – 7 mil USD/t)
- Selectividad con relación a los metales valiosos disueltos
- Regeneración sencilla.

Las resinas quelatantes son los productos más recientes con las posibilidades de fijar una variedad de grupos funcionales a la matriz de los intercambiadores, formando complejos estables con los metales pesados. Aunque más caros que las resinas de intercambio iónico standards, su uso aumenta establemente debido a que exhiben una alta selectividad hacia los metales sobre las especies interferentes como el calcio y el magnesio.

### 1.5 Características de la resina Lewatit Monoplus TP 207 XL

La resina Lewatit Monoplus TP 207 XL, es una resina de intercambio catiónica macroporosa débilmente ácida con grupos quelatantes iminodiácéticos formulada para la extracción selectiva de cationes de metales pesados, desde soluciones débilmente básicas y ácidas, con los que forma complejos. Usada para la extracción selectiva de metales pesados, cationes de ácidos débiles de soluciones básicas débiles.

Los cationes divalentes son removidos por la neutralización del agua en el siguiente orden:

Cobre>Vanadio>Uranio>Níquel>Zinc>Cadmio>Hierro 2>Berilo>Manganeso>Calcio>Magnesio>Estroncio>Bario>>>Sodio.

Lewatit Monoplus TP 207 XL presenta baja uniformidad en el tamaño de las perlas. Un aumento en el tamaño de las perlas es combinado con un alto mecanismo y estabilidad osmótica. La resina se caracteriza por alta cinética y



## Capítulo 1

principalmente buena capacidad específica. Por esta razón es conveniente su uso en procesos como:

Concentración, extracción y recuperación de metales pesados para soluciones hidrometalúrgicas, especialmente en procesos de resina en pulpa.

### **Descripciones Generales**

Forma iónica	Na+
Grupo funcional	ácido iminodiacético
Matriz	Entrecruzamiento de poliestireno
Estructura	Macroporosa

### **Propiedades físicas y químicas**

Capacidad total	2,0	meq/L
Tamaño de partícula	0,79	(+/-0,05) mm
Densidad	1,1	g/ml
Retención de agua	55 - 60	%
Rango de pH	0 - 14	-

### **Unidades métricas**

### **Condiciones de operación recomendadas Unidades métricas.**

Temperatura de operación	80	°C
Rango de operación de pH	1,5-9	-
Profundidades de la cama	1000	mm
Caída de presión	250	KPa
Velocidad lineal de operación	40	°C
Expansión de la cama	4	%



## Capítulo 2

### CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se presentan los materiales, métodos y procedimientos experimentales utilizados para la recuperación de níquel empleando la resina iminodiacética quelatante Lewatit Monoplus TP 207 XL mediante el proceso de resina en pulpa.

#### ***2.1 Materiales y equipos utilizados en la investigación***

Los experimentos de esta investigación fueron realizados en el Centro de Desarrollo e Investigaciones del Níquel, CEDINIQ, en una instalación a escala de laboratorio, donde se usaron equipos como; agitador mecánico, termostato, bomba de vacío, kitasato y otros que facilitaron el trabajo experimental.



Figura 2.1 Centro de Investigaciones del Níquel.



## Capítulo 2

### 2.1.1 Equipos, cristalería, utensilios y reactivos utilizados en la investigación

#### ✓ Equipos

- ✓ Agitador con impelente
- ✓ Agitador de bandeja
- ✓ Balanza analítica
- ✓ Bomba de vacío
- ✓ Compresor
- ✓ Cronómetro
- ✓ Peachímetro
- ✓ Reactor encamisado
- ✓ Termómetro
- ✓ Termostato

#### ✓ Cristalería

- ✓ Embudo de porcelana
- ✓ Cápsulas de porcelana
- ✓ Kitasato
- ✓ Beakers 250 mL, 500 mL, 5000 mL, 1000 mL.
- ✓ Probetas 50 mL, 100 mL, 250 mL, 1000 mL, 2000 mL

#### ✓ Otros utensilios

- ✓ Papel de filtro
- ✓ Frasco lavador
- ✓ Frascos para muestras
- ✓ Tamiz de 0,3 mm

#### ✓ Reactivos

- ✓ Solución de NaOH al 4 %
- ✓ Solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 2.2 Características físicas - químicas del licor WL

Un paso importante en este trabajo es la caracterización del licor de desecho (WL) que será tratada mediante el proceso de intercambio iónico utilizando la tecnología de resina en pulpa con el fin de conocer cuan efectivo ha sido la experimentación



## Capítulo 2

que se llevó a cabo en el Centro de Investigaciones del Níquel. Los análisis químicos se efectuaron por especialistas en el laboratorio de análisis químico de este centro mediante equipos de alta tecnología como Espectrofotómetro de absorción atómica: modelo CONTRAA 300.

Tablas. 2.2 Composición química del licor de desecho (WL)

Composición química del licor de desecho (g/L):								
Elementos	Ni	Co	Fe	Cr	Al	Mg	Mn	Ca
	0,056	0,012	0,530	3,880	1,775	0,096	0,083	0,187
Composición química del licor de desecho enriquecido (g/L):								
Elementos	Ni	Co	Fe	Cr	Al	Mg	Mn	Ca
	0,125	0,054	3,850	3,515	1,335	0,105	0,125	0,045
Composición química del licor enriquecido neutralizado con pulpa de coral (g/L):								
Elementos	Ni	Co	Fe	Cr	Al	Mg	Mn	Ca
	0,133	0,054	4,195	3,640	1,335	0,352	0,007	0,011

### 2.3 Instalación experimental y procedimientos para el desarrollo de los experimentos

Los experimentos que se realizaron en esta investigación tienen el propósito de conocer las condiciones específicas que permiten obtener los mejores resultados en la sorción de los iones níquel y cobalto utilizando la resina iminodiacética quelatante Lewatit TP 207 XL.

Diversos procedimientos se emplean durante la investigación para seguir la estrategia trazada. Mediante técnicas estadísticas se estudia la neutralización con cola y coral del licor de desecho de la tecnología de lixiviación ácida

El proceso de sorción se realiza con la resina estandarizada en forma sodio, para alcanzar el pH deseado se incrementa o disminuye el porcentaje de la resina para luego utilizarla. En la estandarización, se tienen en cuenta los requerimientos de Lanxess en su folleto de información técnica. Los procedimientos permiten cumplimentar los objetivos propuestos mediante los experimentos.

La neutralización del licor WL primeramente se realiza con cola de la tecnología amoniacal según Cueto, con el objetivo de elevar el pH hasta 3,5 lo que propicia el incremento de las concentraciones de níquel y cobalto, luego se filtra y se



## Capítulo 2

neutraliza con pulpa de coral a temperatura ambiente para elevar el pH del WL enriquecido de 3,5 hasta 4,5 a 4,7 especificados por el fabricante para la sorción selectiva de níquel y cobalto. Después de obtener el pH deseado se determina el punto de ruptura en batch de la pulpa neutralizada, de acuerdo con los resultados obtenidos en el experimento anterior se realiza la isoterma de sorción y con los resultados de ambos se lleva a cabo la corrida continua a contracorriente, para corroborar los resultados obtenidos.

### 2.4 Técnica experimental para el proceso de sorción

Las condiciones fijadas para la experimentación fueron.

✓ Fase acuosa	Pulpa neutralizada (WL)
✓ Fase orgánica	Lewatit Monoplus TP 207 XL
✓ pH	4,5 hasta 4,8
✓ Temperatura de sorción	Ambiente
✓ Volumen de resina	210 mL

#### 2.4.2 Esquema del diseño de sorción para el punto de ruptura

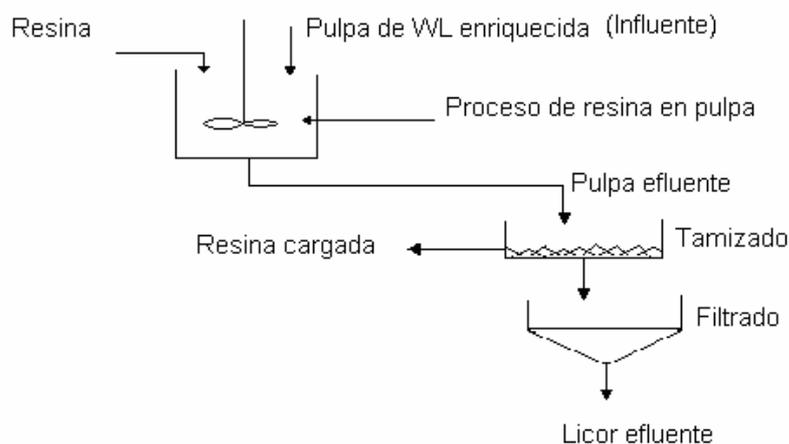


Figura 2.2 Esquema para el proceso de sorción

En la figura 2.2 se presenta como se llevó a cabo el proceso de sorción de los metales presentes, a escala de laboratorio, en el Centro de Investigaciones y Desarrollo del Níquel.



## Capítulo 2

Partiendo del conocimiento adquirido con la revisión de artículos vinculados con intercambio iónico y la tecnología de resina en pulpa, los experimentos se llevaron a cabo en condiciones de trabajo utilizadas en investigaciones realizadas por Freeman, (2004); Wassink (2004); Zainol, (2005).

Basado en las recomendaciones del proyecto realizado por Moreno (2010), donde se realizaron diseños experimentales con el fin de conocer el comportamiento del efluente WL en la sorción de los elementos de níquel y cobalto se decide para este trabajo experimentar un punto de ruptura, isoterma de sorción, y la sorción continua desde la pulpa de colas .

### **2.4.3 Procedimiento para el punto de ruptura**

Para llevar a cabo los experimentos y determinar el punto de ruptura permitiendo con esto determinar el número de volúmenes de la cama, de licor de desecho filtrado luego de ser neutralizado con coral y cola y puesto en contacto con la resina, se procede de la forma siguiente:

1. Se toma un volumen de resina de 140 mL.
2. Se pone en contacto con un volumen de pulpa de 70 mL.
3. Luego se agita durante un tiempo específico de 10 min
4. Transcurrido el tiempo de agitación la pulpa efluente obtenida pasa a un proceso de tamizado y filtrado simultáneamente, con el propósito de separar la resina cargada y el licor efluente que se obtiene producto de la filtración.
5. La resina retenida en el tamiz se vierte nuevamente en el recipiente y se pone en contacto con una pulpa nueva.
6. Se repite el paso 1 hasta alcanzar 3,5 BV.
7. Luego el licor efluente obtenido de cada contacto se manda a analizar al laboratorio analítico para poder comparar los resultados obtenidos.

### **2.4.4 Procedimiento para la isoterma de sorción**

Para realizar los experimentos y determinar la isoterma de sorción se debe proceder la manera siguiente:



## Capítulo 2

1. Se toma un volumen de resina de 10 mL.
2. Se pone en contacto con el volumen de pulpa según la fase que corresponda.
3. Se agita durante un tiempo de 5 min a una velocidad de agitación de 120 rpm.
4. Transcurrido el tiempo de agitación la pulpa efluente obtenida pasa a un proceso de tamizado y filtrado simultáneamente, con el propósito de separar la resina cargada y el licor efluente que se obtiene producto de la filtración.
5. Se repite paso 1 para todas las relaciones según corresponda.
6. Luego el licor efluente obtenido se manda a analizar al laboratorio analítico para poder comparar los resultados obtenidos.

### **2.4.5 Corrida continua a contracorriente de sorción**

El esquema de contactos seguido para la corrida continua a contracorriente de sorción se muestra en el anexo A6.

### **2.5 Ecuaciones de cálculo**

Volúmenes de la cama

Velocidad específica

$$SV = \frac{BV}{\tau}$$

### **2.6 Técnicas de análisis químico**

Se aplican técnicas analíticas a los licores iniciales, a los refinados y a los reextractos, tales como espectrofotometría de absorción atómica y espectrofotometría por plasma inductivamente acoplado, técnicas convencionales para el análisis químico de iones metálicos en soluciones.

#### **2.6.1-Espectrofotómetro de absorción atómica**

Para los análisis químicos con esta técnica se emplea un SOLAR 929 de la firma UNICAM.

En la espectrofotometría atómica los átomos individuales de una especie interactúan con la radiación electromagnética. Las técnicas empleadas en este



## Capítulo 2

tipo de análisis, requieren de un dispositivo que permita convertir los componentes de una muestra al estado gaseoso y atómico, basado en la propiedad que poseen los elementos químicos de excitar sus electrones de valencia hacia niveles energéticos superiores por acción de una energía determinada sobre los mismos, cuando estos se encuentran en condiciones adecuadas. Cuando se efectúa la atomización en la llama, la población de átomos en su estado elemental debe ser lo suficientemente alta para permitir la absorción de radiaciones que los lleve a nivel excitado y permita su detección en el orden de los miligramos por litro de concentración.

### **2.6.2 Espectrofotómetro por Plasma Inductivamente Acoplado**

El espectrofotómetro por plasma inductivamente acoplado, conocido por sus siglas en inglés como ICP, marca JY-124, de la firma JOBIN YVON, es una técnica novedosa que permite la detección de elementos químicos con gran cantidad de energía y el empleo de pequeños volúmenes de muestras.

El plasma acoplado inductivamente produce temperaturas mucho mayores que los hornos de grafito; en estas condiciones los átomos en los niveles excitados, se ionizan generando un plasma que es conducido a un analizador de masas con lo cual se pueden detectar concentraciones del elemento que se encuentre en el orden de los nano-gramos por litro.



## Capítulo 3

### CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Luego de concluir los ensayos experimentales trazados para esta investigación se hace necesario realizar un estudio minucioso con el fin de conocer la efectividad de los experimentos propuestos. Este capítulo tiene como propósito, brindar información sobre los resultados.

#### 3.1 Análisis de los resultados del experimento para el punto de ruptura.

Para la determinación del punto de ruptura, se contacta la resina TP 207 XL al 60% en forma sodio con una pulpa de WL enriquecido y neutralizado con coral, de pH entre 4,6 y 4,7. En todos los contactos se logra mantener el pH requerido para la sorción.

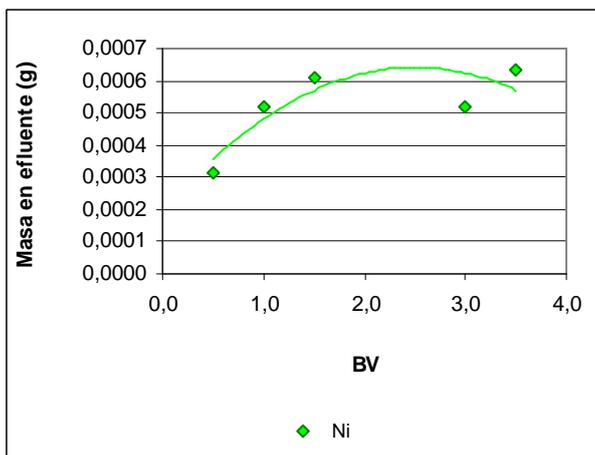


Figura 3.1. Punto de ruptura para el níquel.

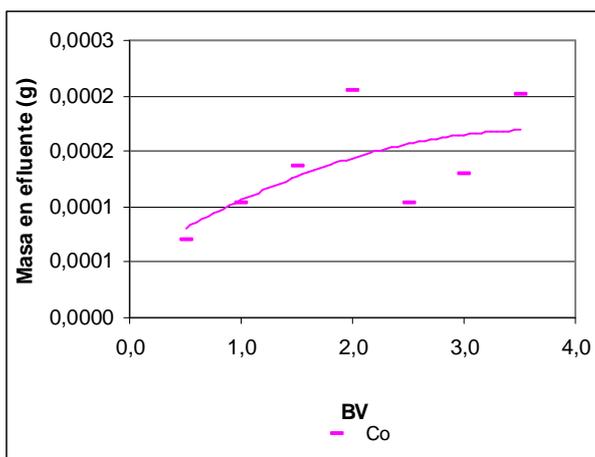


Figura 3.2. Punto de ruptura para el cobalto.



### Capítulo 3

Se realizan las curvas de punto de ruptura para todos los elementos que componen la pulpa. Para 0,5 volúmenes de la cama (BV) ya comienza a aparecer níquel en el efluente (figura 3.1), a pesar de que el pH del efluente es el requerido para la sorción de níquel y cobalto; se observa que los resultados son similares a los obtenidos por Moreno (2010) para el WL enriquecido, neutralizado con cola y filtrado, a excepción de que no se dificulta mantener el pH porque al realizar los experimentos a temperatura ambiente no ocurre la considerable hidrólisis del hierro con la consiguiente disminución del pH.

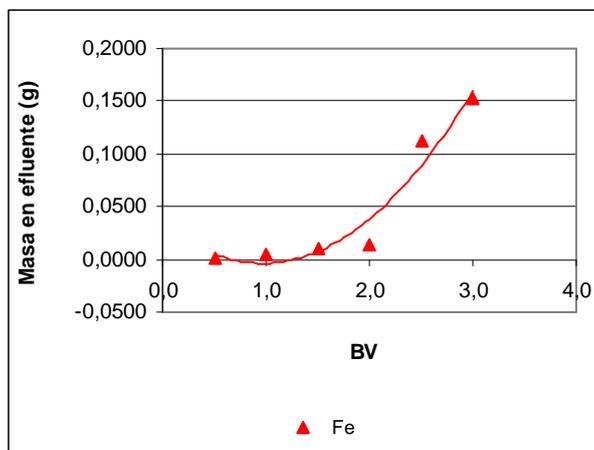


Figura 3.3. Punto de ruptura para el hierro.

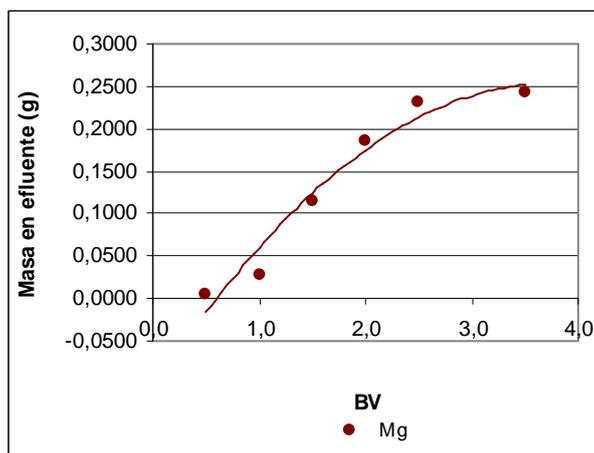


Figura 3.4. Punto de ruptura para el magnesio.

El cobalto (figura 3.2), manganeso (figura 3.5), aluminio (figura 3.7) y cromo (figura 3.8), como el níquel, al pasar 0,5 volúmenes de la cama también comienzan a salir en ese primer contacto. Se observa que el cromo apenas es absorbido por la



### Capítulo 3

resina (figura 3.8), por lo que se estima que se encuentre formando un complejo aniónico como aparece descrito en la literatura.

El magnesio (figura 3.4) y calcio (figura 3.6) comienzan a salir al pasar 1,0 volumen de la cama, en valores que superan las concentraciones admisibles para el vertido.

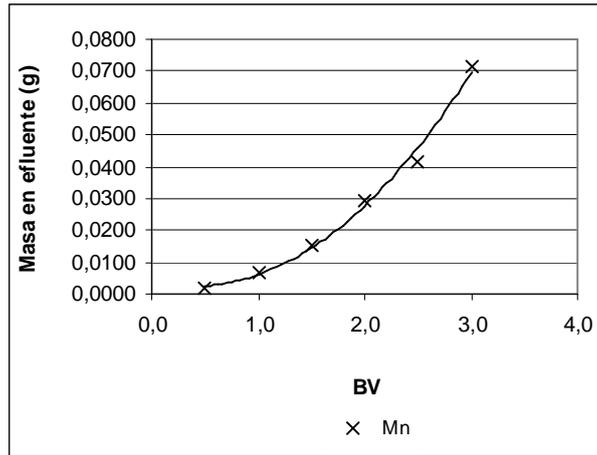


Figura 3.5. Punto de ruptura para el manganeso.

El hierro solo comienza a salir en el efuente del intercambio iónico con la resina Lewatit Monoplus TP 207 XL al pasar 1,5 volúmenes de la cama.

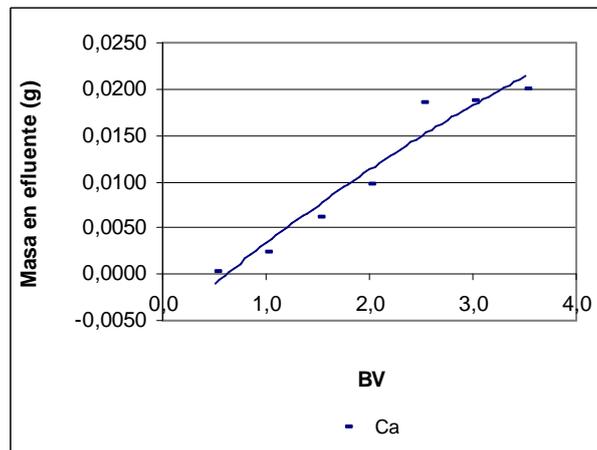


Figura 3.6. Punto de ruptura para el calcio.



## Capítulo 3

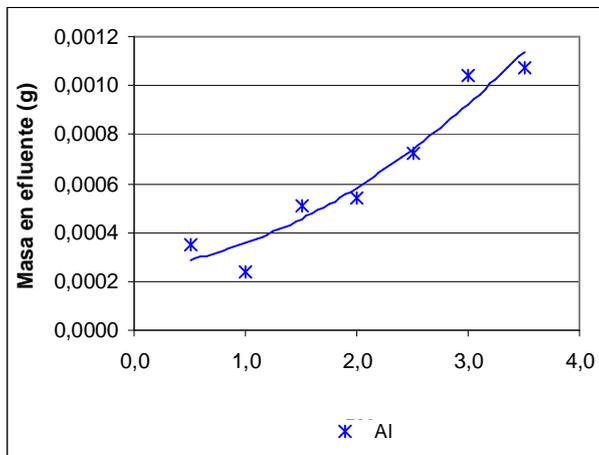


Figura 3.7. Punto de ruptura para el aluminio.

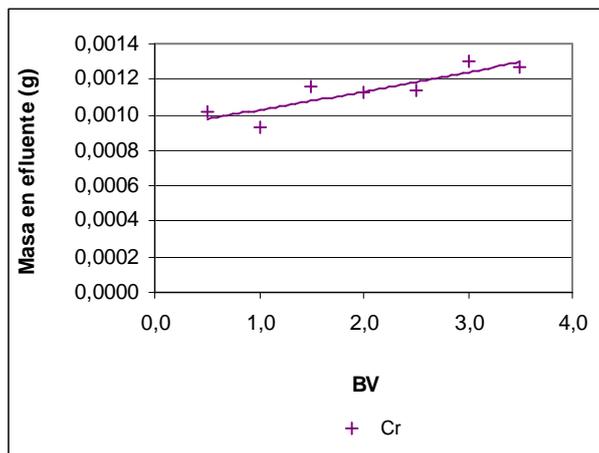


Figura 3.8. Punto de ruptura para el cromo.

### 3.2 Resultados obtenidos en la isoterma de sorción

Sobre la base de los resultados obtenidos en los experimentos de punto de ruptura y el conocimiento de la cinética, con esta pulpa y la resina de intercambio iónico, se realiza la isoterma de sorción.

Se eligen las relaciones de fases resina: pulpa siguiente:

1:1      1:5      1:10    1:20    1:40    1:60    1:80    1:100

Manteniendo el pH del efluente como promedio en 4,66 y temperatura ambiente.

Las isoterma de sorción indica que se requieren cuatro etapas teóricas de contacto entre la Lewatit TP 207 XL y el WL neutralizado con cola y coral para



### Capítulo 3

separar el níquel desde este y siete etapas para separar el cobalto (figuras 3.9 y 3.10).

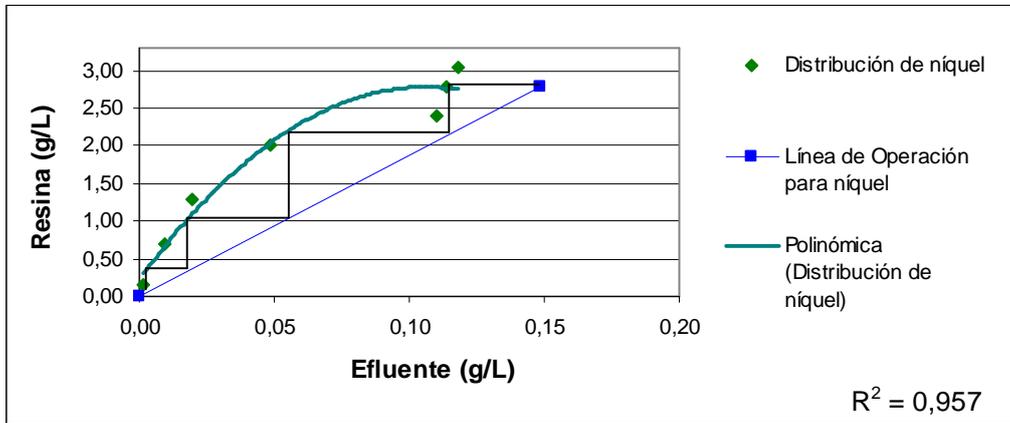


Figura 3.9. Isotherma de sorción de níquel.

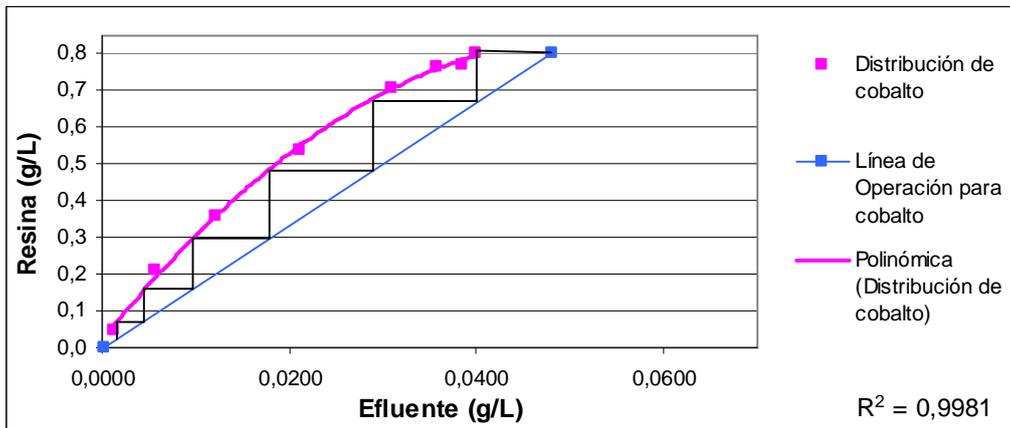


Figura 3.10. Isotherma de sorción de cobalto.

Con el incremento de los volúmenes de la cama 1 a 5 BV, la eficiencia de sorción disminuye desde 98 a 93 % para níquel y de 97 a 88 % para el cobalto, (figura 3.11).



### Capítulo 3

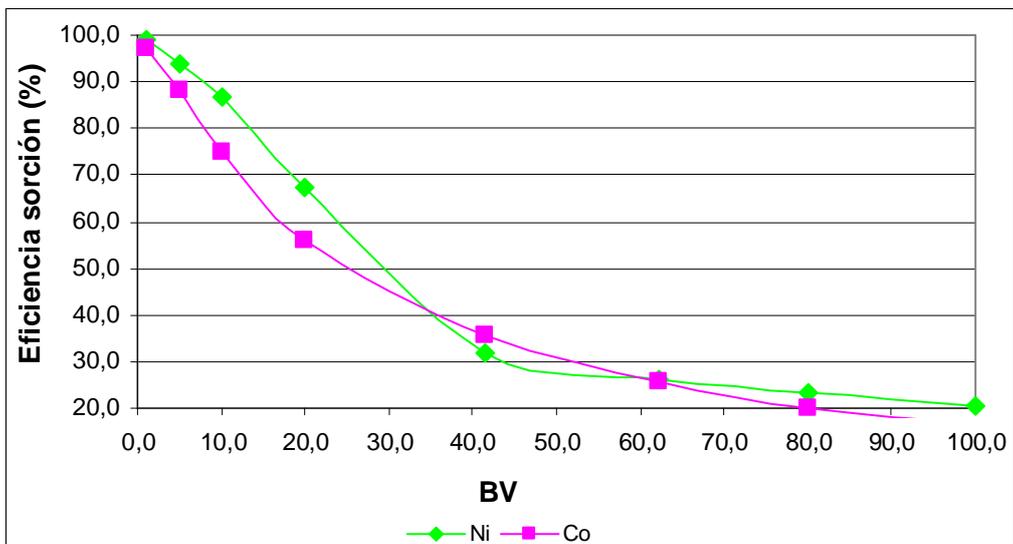


Figura 3.11. Eficiencia de sorción para níquel y cobalto

### 3.3 Sorción a contracorriente en cuatro etapas

Se realiza la sorción a contracorriente continua en cuatro etapas a escala de laboratorio, con la resina Lewatit TP 207 XL estandarizada al 100 % en forma sodio y el WL neutralizado con cola y coral, a temperatura ambiente, 1 BV, pH 4,5 y tiempo de contacto en cada etapa 1,25 min.

Resina cargada	Ni (g)	0,01672	0,00289	0,00044	0,00001	0,0000	Resina estandarizada 100 % forma Na
	Co (g)	0,00445	0,00123	0,00031	0,00001	0,0000	
WL neutralizado	Ni (g/L)	0,16775	0,02950	0,00495	0,00066	0,00060	WL efluente
	Ni (g)	0,016775	0,00295	0,00050	0,00007	0,00006	
	Co (g/L)	0,04500	0,01285	0,00365	0,00060	0,00051	
	Co (g)	0,00450	0,00129	0,00037	0,00006	0,00005	
	pH	4,54	3,55	3,65	4,14	4,87	

Figura 3.12. Concentraciones por etapas durante la sorción a contracorriente de níquel y cobalto

Durante el experimento de sorción a contracorriente continua en cuatro etapas, se obtiene que se requiere una quinta etapa para la recuperación conjunta de níquel y cobalto desde el WL neutralizado con cola y coral, debido a que el efluente



### Capítulo 3

obtenido tiene concentraciones que superan las concentraciones de níquel admitidas por las normas internacionales para el vertido en aguas fluviales  $0,6 > 0,2$  mg/L establecido en las normas chilenas (anexo A4) y según normas internacionales y de la CEE  $0,6 > 0,02$  a  $0,05$  mg/L (Anexo A5). Durante estas cuatro etapas se obtiene una eficiencia de sorción de  $99,26\%$  (Ni  $99,65\%$  y Co  $98,88\%$ ).

Tabla 3.1. Eficiencia hasta cada etapa de sorción y total del sistema.

		Eficiencia hasta la etapa:				
		total	I	II	III	IV
Ni	(%)	99,65	82,41	97,04	99,60	99,64
Co	(%)	98,87	71,44	91,88	98,66	98,87
		99,26	76,92	94,46	99,13	99,26



## *Conclusiones*

### **Conclusiones Generales**

Durante las corridas continuas a contracorriente se logra adsorber el níquel y el cobalto contenido en el licor de desecho enriquecido y neutralizado con coral por intercambio iónico con eficiencias totales de 99 y 98 % respectivamente, sin embargo el contenido de ambos elementos no logra incrementarse en la resina debido a las variaciones en el pH, a la presencia de reductores.

Se determinan las características específicas de la sorción desde el licor de desecho de la empresa Moa Nickel Pedro Soto Alba, mediante la resina iminodiacética quelatante Lewatit MonoPlus TP 207 XL:

- Punto de ruptura para corridas continuas 2 BV
- Número de etapas para la sorción de níquel: 5

Se adsorben el níquel y cobalto contenido en licor de desecho (WL) enriquecido y neutralizado con coral por intercambio iónico, pero con estos también se adsorbe hierro, otros elementos en menor medida por lo que disminuye la carga contaminante del licor de desecho.



## *Recomendaciones*

### **Recomendaciones**

Estudiar la descarga de los elementos adsorbidos durante las pruebas continuas.



## Bibliografía

### BIBLIOGRAFÍA

1. Alfonso, E; Bugallo, María de F. "Evaluación de resinas queláticas imonodiacéticas con soluciones sintéticas ácidas y amoniacaes". Informe de Investigación 115, CIPIMM, 2008.
2. Alfonso, E; Bugallo, María de F. "Extracción por sorción de Ni y Co de pulpas carbonato amoniacaes de minerales reducidos". Jornada Científica. 40 Aniversario del CIPIMM, 2007.
3. Alfonso, E. Manual "Uso de resinas de intercambio iónico en la hidrometalurgia" CIPIMM, 1976.
4. Alfonso, E; Valdés, A. "Disolución de sulfuros mixtos de Ni + Co mediante el proceso de resina en pulpa". Memorias Minimet, II Simposio Internacional de Minería y Metalurgia. La Habana, 1991.
5. Cloete, F *et.al.* "The relix process for the resin-in-pulp recovery of uranium". South African. 1981.
6. Cueto Romero, F.; Rondón E. y Fuentes, R.: Efluente líquido (WL) de la tecnología de lixiviación ácida: alternativas de tratamiento. Minería y Geología. 2003.
7. Deepatana, A; Valix, M. "Recovery of nickel and cobalt from organic acid complexes: Adsorption mechanisms of metal-organic complexes onto aminophosphonate chelating resin". Department of Chemical Engineering. The University of Sydney, Sydney 2006.
8. Deepatana, A; Valix, M; Tang J.A. "Comparative study of chelating ion exchange resins for metal recovery from bioleaching of nickel laterite ores". Department of Chemical Engineering. The University of Sydney. Sydney 2006.



## Bibliografía

9. Duyvesteyn, *et al.* "Resin in pulp method for recovery of nickel and cobalt". Patent Number 6,350,420. 2002.
10. Fernández, E.; Palacios, A.; Rondón E. y Zaldivar , V.: Separación de aluminio y cromo del licor residual de la tecnología acida de níquel y cobalto. Proceedings of the VI INTERNATIONAL CONFERENCE ON CLEAN TECHNOLOGIES FOR THE MINING INDUSTRY, University of Concepción, Chile.
11. Freeman, G. "Investigation of iminodiacetic ion exchange resins for recovery of nickel from simulated moa bay laterite leach tailings solutions". Canada 2004.
12. Fries, Guido. Selective Ion Exchange Resins and Their Applications for Mining. Junio 2009.
13. Granda, O; Alfonso, E; Slobtsov, L." Extracción de Ni y yeso con ayuda de resina, en el proceso de neutralización en la fábrica de Moa". CIPIMM, 1975.
14. Hass, F; Arvada, C."Vanadium recovery process" Patent Number: 3656936. 1972.
15. Kaufman, D. *et al.*"Method of recovery of uranium by a resin in pulp process." Patent Number: 2743154. 1956.
16. Kenneth G, T."Gold recovery from refractory carbonaceous ores by pressure oxidation, thiosulfate leaching and resin in pulp adsorption". Patent Number: 5785736. 1998.
17. LANXESS. Lewatit® - Selective Ion Exchange Resins. Properties and Application of Lewatit TP 207. Technical Information. Deutschland GmbH. Ion
18. Manual de Operaciones de la Empresa Comandante Pedro Sotto Alba. Planta de Lixiviación y Lavado.
19. Martínez, M *et.al.* "Modeling of the Adsorption Kinetics of Aspartame in a Fixed-Bed Using Functionalized Resins". Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry. Universidad Complutense de Madrid. España 2001.



## Bibliografía

20. Mendes, F.D; Martins, A.H. "Recovery of nickel and cobalt from acid leach pulp by ion exchange using chelating resin". 2005. Department of Materials and Metallurgical Engineering. Brazil 2004.
21. Mendes, F.D; Martins. A.H. "Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins".
22. Mirjalili K, Roshani M. "Resin-in-pulp method for uranium recovery from leached pulp of low grade uranium ore". 2006.
23. Moreno, A. "Extracción de metales con resina de intercambio iónico. Etapa 01.Estrategia de investigación para la recuperación del níquel disuelto" 2001.
24. Moreno, A."Concentración de metales". Etapa 06 experimentos a escala de laboratorio con la pulpa de cola roja. Proyecto 600122 .2010.
25. Olaf H. *et al.* "Monodisperse, Macroporous Chelating Resins in Metal Winning". Patent Number: 75744. 2007.
26. Rodríguez, K. Pruebas a escala de laboratorio de la utilización de resinas de intercambio iónico para recuperar Ni y Co del yeso. Informe Técnico del Proyecto 600125: Recuperación de Ni y Co del yeso residual de la tecnología de lixiviación ácida de minerales lateríticos utilizando resinas de intercambio iónico. Agosto, 2010.
27. Slobtsov, L; Alfonso, E. "Uso de resinas en el proceso amoniacoal para la recuperación de Ni y Co" Reporte de Investigación 541. CIPIMM, 1974.
28. Treybal, R.E."Operaciones con transferencia de masa". Editorial Pueblo y Educación, 1978. Pág. 565-653.
29. Udayar, T; Kotze, M.H; Yahorava, V. "Recovery of uranium from dense slurries via resina-in-pulp", 2011.
30. Viamonte, K."Recuperación de Ni y Co del yeso residual de la tecnología de lixiviación ácida de minerales lateríticos utilizando resinas de intercambio". Informe técnico etapa 01. Proyecto 600125. 2010.



## *Bibliografía*

31. Wassink, B. Investigation of iminodiacetic ion Exchange resins for recovery of nickel from simulated Moa Bay laterite leach tailings solutions. University of British Columbia, Mayo, 2004.
32. Zainol, Z. The development of a Resin in pulp Process for the Recovery of Nickel and Cobalt from Laterite Leach Slurries. 2005. [www.lib.murdoch.edu.au](http://www.lib.murdoch.edu.au).
33. Zelikman, A; Voldman, G; Beliaevskaya L. "Teoría de los procesos hidrometalúrgicos". Pág. 214-223. Impreso en la URSS.1982. Traducido al español.

### *Sitios de internet.*

34. Internet: <http://www.cenproaca.com/osmosis-inversa.htm>. 5 d'abril del 2012.
35. Internet: <http://www.monografias.com/trabajos51/intercambio-ionico/intercambio-ionico.shtml>.  
5 de abril del 2012.
36. Internet: [http://es.wikipedia.org/wiki/Resina\\_de\\_intercambio\\_catiónico](http://es.wikipedia.org/wiki/Resina_de_intercambio_catiónico). 5 de abril del 2012.
37. Internet: [http://es.wikipedia.org/wiki/Resina\\_de\\_intercambio\\_aniónico](http://es.wikipedia.org/wiki/Resina_de_intercambio_aniónico). 7 de abril del 2012.



## Anexos

### Anexo A1 Concentración en (g/L) de las especies metálicas contenidas en el licor influente, por experimentos

BV	Masa en el influente (g/L)					
	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Ca
0,5	0,0093	0,0040	0,2940	0,2550	0,0930	0,0250
1	0,0093	0,0038	0,3003	0,2499	0,0935	0,0257
1,5	0,0100	0,0038	0,3045	0,2513	0,0945	0,0269
2	0,0096	0,0040	0,3231	0,2580	0,0966	0,0257
2,5	0,0091	0,0037	0,3332	0,2485	0,0931	0,0248
3	0,0092	0,0039	0,0983	0,2177	0,0762	0,0266
3,5	0,0092	0,0037	0,1841	0,2555	0,0806	0,0219

### Anexo A2 Masa de los componentes captados por la resina.

BV	Masa en resina (g)					
	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Ca
0,500	0,0090	0,004	0,292	0,250	0,092	0,024
1,000	0,0088	0,004	0,296	0,221	0,087	0,023
1,500	0,0094	0,004	0,313	0,136	0,079	0,021
2,000	0,0096	0,004	0,309	0,073	0,067	0,016
2,500	0,0091	0,004	0,220	0,017	0,052	0,006
3,000	0,0087	0,004	0,000	0,218	0,005	0,000
3,500	0,0086	0,004	0,108	0,012	0,018	0,002

### Anexo A3 Masa de los componentes en el efluente.

	Masa en resina (g)					
	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Ca
0,5	0,0003	0,0001	0,0018	0,0050	0,0018	0,0003
1,0	0,0005	0,0001	0,0048	0,0288	0,0068	0,0023
1,5	0,0006	0,0001	0,0097	0,1149	0,0153	0,0060
2,0		0,0002	0,0143	0,1850	0,0295	0,0097
2,5		0,0001	0,1128	0,2315	0,0413	0,0186
3,0	0,0005	0,0001	0,1525		0,0716	0,0187
3,5	0,0006	0,0002	0,0764	0,2432	0,0626	0,0200



## Anexos

### Anexo A4. LÍMITES MÁXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA FLUVIALES<sup>1</sup>

CONTAMINANTES	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MAXIMO PERMITIDO
Aluminio	mg/L	Al	5
Cobre Total	mg/L	Cu	1
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr <sup>6+</sup>	0,05
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	5
Manganeso	mg/L	Mn	0,3
Níquel	mg/L	Ni	0,2
PH	Unidad	pH	6,0 -8,5
Sulfatos	mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1000
Sulfuros	mg/L	S <sup>2-</sup>	1
Temperatura	C°	T°	35
Zinc	mg/L	Zn	3

---

<sup>1</sup> Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. República de Chile.



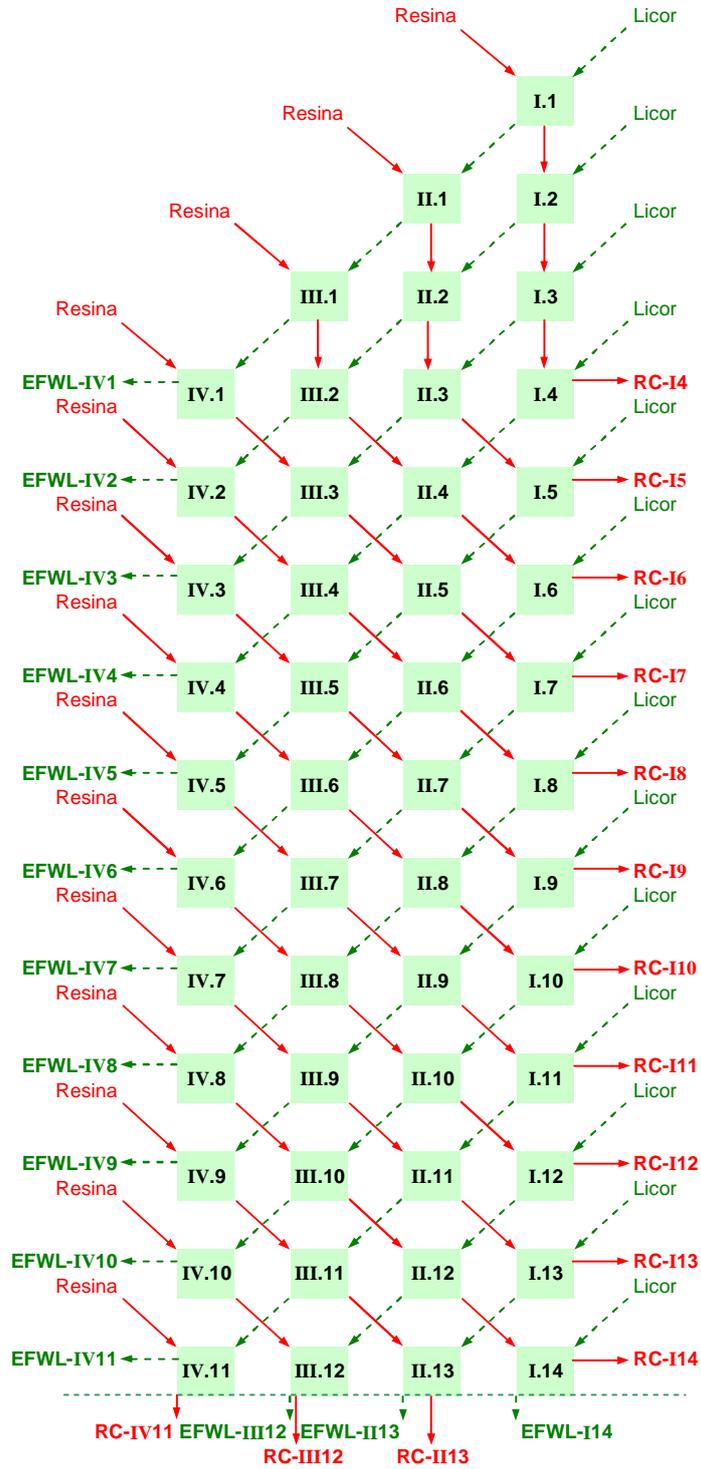
## Anexos

### Anexo A5. Normas Europeas e Internacionales de Vertimiento para metales pesados.

Elementos	C. A. E. Código Alimenticio Español. Concentración Máxima Tolerable (mg/L)	O. M. S. Normas Europeas. Concentración Límite (mg/L)	O. M. S. Normas Internacionales Concentración Máxima (mg/L)	C. E. Normas Comunidad Europea. Máximo Admisible (mg/L)
Al	0,2	0,2	0,2	0,05
Pb	0,01	0,01	0,1	0,05
Hg	0,001	0,001	0,01	0,001
Ag	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	0,02	0,02	0,02	0,05
Ba	0,1	0,1	0,7	0,1
Sb	0,01	0,003	0,01	0,01
Se	0,05	0,01	0,01	0,01
Cd	0,005	0,005	0,01	0,005
As	0,05	0,05	0,05	0,05
Cu	3,0	3,0	5,0	0,05
Cr III	0,05	0,05	0,05	0,05
Cr VI	0,001	0,001	0,005	0,05
Zn	5,0	0,05	0,05	0,05
Fe	0,2	0,2	0,2	0,5 - 0,7



Anexos



Anexo A6- ESQUEMA A CONTRACORRIENTE CONTINUA PARA LA SORCIÓN