

RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO: FUTURO EN EL PROCESAMIENTO DE MINERALES LATERITICOS

Esteban Alfonso Olmo

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, Cuba, Carretera Varona 12028 Km 1½, Boyeros, La Habana. Email: esteba@cipimm.minbas.cu

RESUMEN

Las resinas de intercambio iónico (RII) constituyen un método de purificación y extracción de metales en hidrometalurgia del níquel y cobalto, teniendo las resinas quelantes una fuerte afinidad hacia estos metales. Con la producción comercial recientemente de resinas con grupos funcionales iminodiacéticos, que ofrecen mayor selectividad para el níquel y mayor capacidad de carga, se abren grandes posibilidades de su empleo en la recuperación de níquel y cobalto de las lateritas, basadas en una serie de estudios de laboratorio y planta piloto.

A este propósito se muestran algunos resultados obtenidos por distintos autores en la aplicación de RII en el procesamiento de licores y pulpas de las tecnologías de la lixiviación ácida a alta presión (HPAL) y carbonato amoniacal (Caron).

La adsorción de metales con el empleo de RII puede ser usada como un método eficaz para el tratamiento de flujos periféricos, como complemento de las tecnologías base mencionadas.

ABSTRACT

Ion exchange resins (IER) constitute a method for metal purification and extraction in nickel and cobalt hydrometallurgy, having the chelating resins an strong affinity for these metals.

The recent commercial production of iminodiacetic resins providing higher selectivity and loading capacity, has opened higher perspectives for their use in nickel and cobalt recoveries from laterites, based on a series of laboratory and pilot plant tests.

With this objective, some of the results obtained by different authors on IER application in the processing of liquor and pulps from the HPAL and Caron technologies are shown.

Adsorption by IER may be employed to efficiently treat the side streams of basic technologies.

INTRODUCCION

Las RII se han utilizado industrialmente por mas 50 años en varias industrias, incluyendo la hidrometalurgia

Las industrias de la minería y el galvanizado, disponen de nuevas y mejores herramientas, dado el creciente desarrollo de las resinas y la optimización de los procesos de adsorción.

Hoy día, no solo los metales de alto valor están procesados con RII sino los metales base (Ni, Co) pueden ser extraídos, sea por su valor significativo ó para eliminar su vertimiento al medio.

En la hidrometalurgia , las aguas de minas, las aguas de lavado ,los licores productos y las pulpas desecho (colas), pueden ser tratados con resinas de intercambio iónico.

En la actualidad existe una amplia variedad de resinas comerciales disponibles para su uso en la extracción y purificación de muchos metales.

¿Que es una resina de intercambio iónico?

Las resinas sintéticas de intercambio iónico consisten en una matriz polimérica reticulada por la acción de un agente entrecruzante y derivatizada con grupos inorgánicos que actúan como grupos funcionales. Son los materiales más habituales en las aplicaciones de intercambio iónico en la industria.

El desarrollo de las resinas sintéticas comenzó con la síntesis de las mismas mediante polimerización por condensación (fenol-formaldehído, epíclorhidrina-amina) y, posteriormente, se sintetizaron mediante polimerización por adición. La mayoría de las resinas comerciales están basadas en la estructura estireno-divinyl benzol debido a su buena resistencia química y física y a su estabilidad en todo el rango de pH y a la temperatura. También se emplean matrices poliméricas basadas en el ácido acrílico o metacrílico Se pueden agrupar en cuatro categorías generales: Fuertemente ácidas, Débilmente ácidas, Fuertemente básicas , Débilmente básicas y Quelantes

¿Que es una resina quelante?

Las resinas quelantes tienen grupos funcionales especiales que contienen dos ó mas átomos con electrones donantes que pueden formar enlaces de coordinación con un átomo simple de metal Las clases de grupos funcionales queláticos de importancia industrial son los ácidos fosfónicos, aminos- ácidos carboxílicos y compuestos de azufre.

Entre las resinas que tienen capacidades quelantes se encuentran aquellas que contienen sitios de ácido aminofosfónico ó ácido iminodiacético

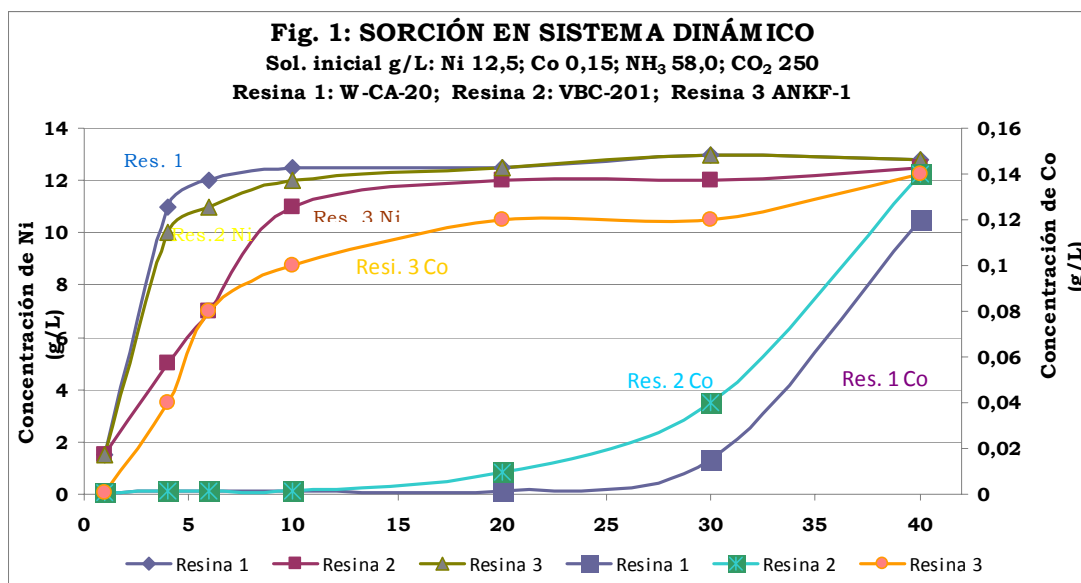
Desarrollo

Ejemplos de tratamiento de licores carbonato amoniacaes

El ión hexamina de cobalto III (lúteo) presente en los licores carbonato amoniacaes de las empresas Ernesto Che Guevara y René Ramos Latour puede alcanzar contenidos de hasta un 45% del cobalto total.

Dada su alta estabilidad es adsorbido selectivamente en la resina comercial débilmente ácida W CA-20, la resina experimental quelante de base copolímero estireno-divinilbenceno con grupos de aminos ácido fósfórico VBC-201 y la resina comercial ANKF-1, de licores carbonato amoniacaes de níquel. En la Fig.1 se muestran los resultados de una prueba en columna, observándose mejores índices con la resina W CA-20.

El níquel, cobre y zinc adsorbidos conjuntamente con el cobalto en la resina, son eluidos selectivamente, con soluciones carbonato-amoniacaes, el cobalto lúteo remanente en la resina es desorbido fácilmente con soluciones de ácido sulfúrico 2N.



La recuperación del níquel y el cobalto de los efluentes de la planta de recuperación de amoniaco de la empresa de Nicaro (René Ramos Latour) con el empleo de RII, ha sido investigada utilizando la resina quelante PSO la cual contiene los grupos funcionales = S=O, -S-, -SO₃H, -SO₂H

El contenido promedio en la solución inicial de Ni y Co era de 0.11 y 0.015 g/L, respectivamente, el flujo de solución – 10 volúmenes de solución por volumen de resina por hora ($V_S / V_R / h$).

Los puntos de ruptura obtenidos en el proceso de sorción en columna, fueron de 160 y 192 $V_S / V_R / h$ para el Ni y el Co respectivamente, la resina saturada contenía: Ni – 21.4 g/L, Co 3.0 g/L. La desorción de los metales se realizó con soluciones concentradas carbonato amoniacaes lo que permite reintegrar al proceso los metales recuperados

En la Fig.2 se muestran los resultados obtenidos en la desorción del níquel y cobalto de la resina

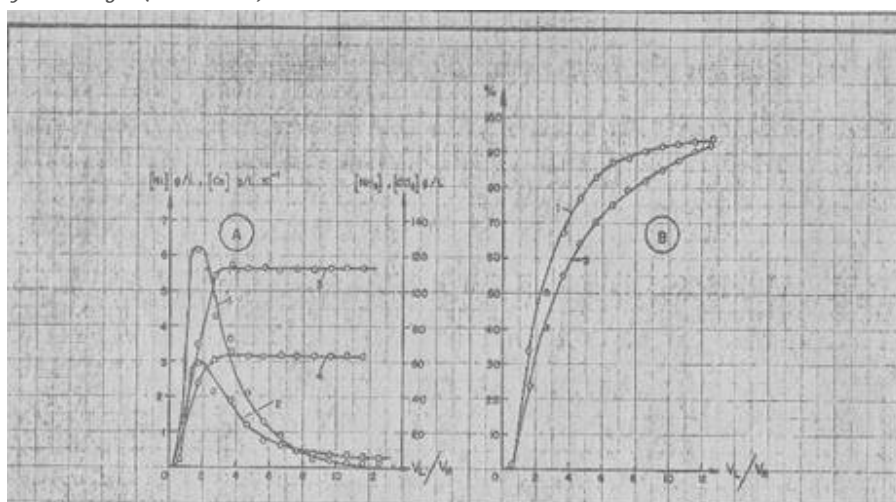


Figura 2.- Curvas diferenciales e integrales de desorción se Ni y Co de la resina PSO en condiciones dinámicas con solución fuerte carbonato amoniacal (g/L)
NH₃-112.0, CO₂ – 63.0. 1.- Ni, 2.- Co, 3.- NH₃, 4.- CO₂

- Recuperación de Níquel y Cobalto usando resinas iminodiacéticas.

Existe un número de estudios realizados sobre el uso de resinas iminodiacéticas para la recuperación de níquel y cobalto de colas lixiviadas de lateritas y soluciones lixiviadas. Uno de los reportes más recientes describe el trabajo realizado por Anaconda Nickel Ltd. Se ha reportado escala de banco hasta pruebas piloto. La alimentación era una suspensión de laterita de CCD. La composición de la solución asociada se muestra en la tabla I. Bajos niveles de cromo también estaban presentes. Se desarrolló un proceso de resina en pulpa, con el empleo de la resina iminodiacética IRC 748 cuyo precio a granel en el año 2003 era de \$575/ pie³.

Tabla I.- Composición de la solución asociada suspensión de laterita de CCD.

| Especie | Concentración g / L |
|---------|---------------------|
| Ni | 0.355 |
| Co | 0.03 |
| Ca | 0.56 |
| Cu | 0.001 |
| Fe | 0.27 |
| Mg | 9.7 |
| Mn | 0.6 |

La resina fue usada en forma H⁺ durante la adsorción. El pH se mantuvo en 4 usando cal hidratada. La planta consistía de un tanque de neutralización, seguido de una operación de tamizado, que prendía un circuito R.E.P. de 5 etapas a contracorriente. La resina era movida usando airlifts. Para el trabajo de la miniplanta se usaron bombas peristálticas tomando cuidado de no fracturar las perlas de resina. Las resinas cargadas se lavaban de la pulpa. La elución se llevó a cabo en una columna de 20 L. Las principales condiciones para la planta piloto se muestran en la Tabla II En la miniplanta la elección se realizó con a 2 VR/h de solución de H₂SO₄ 1.M.. Los picos de concentraciones de níquel y cobalto en los eluatos eran de 12 y 1.3 g/L, respectivamente. Los dos virtualmente co-eluidos. Los picos aparecieron al pasar 1 BV aproximadamente. La columna fue lavada con agua de proceso después de la elución para remover la solución ácida residual.

Los resultados de planta piloto mostraron que más del 95% del níquel puede ser recuperado y el 75-80% del cobalto. El cobalto fue parcialmente desplazado de la resina por el níquel a altas cargas de níquel en las primeras dos etapas (Fig.3)

Tabla II.- Principales condiciones de operación para una planta piloto R.E.P. para la recuperación de níquel y cobalto de pulpas lixiviadas de lateritas de Anaconda.

| RESINA | IRC 748 FORMA H ⁺ |
|-----------------------------------|---|
| Capacidad de la resina | 1.13 meq/mL (33 g/L de Níquel) |
| Pulpa % sólidos | 20 |
| Pre tratamiento de la pulpa | Aire +peroxido de hidrogeno |
| pH de la pulpa | Mantenido a 4 |
| Flujo de pulpa | 80 L/h |
| Flujo de resina | 0.96 L/h |
| Concentración de resina | 30 g/L |
| Adición de resina fresca | 0.48 L cada 30 minutos |
| Elución | Columna de 20.0L (hacia arriba) |
| Eluyente | 1.5 M H ₂ SO ₄ |
| Temperatura de elución | 50.0 °C |
| Flujo de eluyente | 1 BV/h |
| Duración de la elución | 3h |
| Agua de lavado después de elución | Hasta efluentes pH =3 también fue probado amonio diluido. |

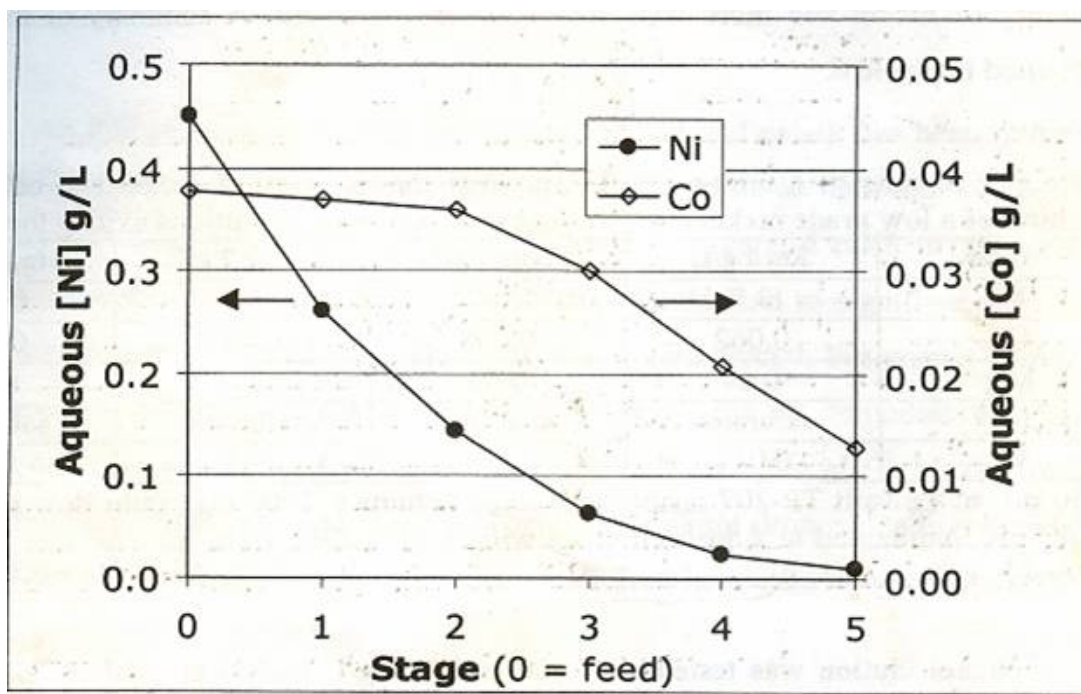


Figura 3.- Concentraciones de Ni y Co en el proceso REP de planta piloto de 5 etapas usando Anaconda en las pulpas de lixiviación de colas de lateritas

El níquel de las pulpas carbonato-amoniacaes de lateritas reducidas, en la tecnología Caron se someten por lo general al proceso de decantación a contracorriente (C.C.D) para la obtención de una solución preñada de níquel.

Esta tecnología está implementada en las empresas de Nicaro (René Ramos Latour) y Punta Gorda (Ernesto Che Guevara).

La cantidad de pulpas de colas que se producen por esta tecnología es significativa, conteniendo concentraciones modestas de níquel y cobalto, siendo adecuada su recuperación por intercambio iónico.

Una serie de trabajos se ha realizado para la recuperación de níquel y cobalto con el empleo del proceso RIP en las pulpas carbonato amoniacaes de las lateritas reducidas.

Estos trabajos tenían como objetivo principal la adsorción de níquel y cobalto del mineral reducido con fines de eliminar los procesos de decantación a contracorriente (C.C.D) , requiriéndose grandes volúmenes de resina con bajos índices de capacidad, además de ser experimentales los productos, entonces probados.

En los últimos años se ha desarrollado cierto interés del empleo de los procesos RIP, en las lateritas para la recuperación de níquel y cobalto de las colas

Con la producción comercial recientemente de resinas iminodiacéticas, que ofrecen mayor selectividad para el níquel y mayor capacidad de carga, se abren grandes posibilidades de su empleo en la recuperación de níquel y cobalto de las lateritas basadas en una serie de estudios de laboratorio y planta piloto dirigidos a este propósito.

En el tratamiento de las colas con el empleo de resinas iminodiacéticas, el volumen de resina en el circuito de sorción y regeneración es relativamente poco, dados los alto índices de carga de metales, no es un requisito indispensable la recirculación de los metales extraídos a la tecnología principal, por lo que estos sorbentes, los cuales no son regenerables con soluciones fuertes carbonato amoniacaes, pueden ser usados para la recuperación de Ni y Co de estos desechos.

Otro aspecto a considerar es que a diferencia de la tecnología de lixiviación a altas presiones (HPAL) como la tecnología establecida en Moa, cuya eficiencia de recuperación del níquel y cobalto es mayor del 92% , en la tecnología carbonato-amoniacaal este índice no supera el 75%:debido a la incompleta reducción del Ni y Co y a la precipitación parcial del Ni y Co por los hidróxidos de hierro y manganeso formados en las operaciones de lixiviación y lavados, alcanzando valores hasta 5 y 30% del níquel y cobalto extractable.

La resina presente en la pulpa puede re-extraer parte de estos metales precipitados. Otra circunstancia favorable es que el pH de la fase líquida de las colas es mayor de 8.0 lo que beneficia la adsorción de Ni y Co, no requiriéndose por tanto de la etapa de ajuste del pH de la pulpa, como en el caso de las colas de la tecnología HPAL:

El objetivo de este estudio es investigar las principales características de las resinas iminodiacéticas en los procesos de carga de los metales, su desorción con agentes desorbedores en el proceso R:I:P: de las pulpas de desecho (colas) de la tecnología Caron, de forma de establecer de forma preliminar los principales parámetros de operación y consumos de materiales en la recuperación de níquel y cobalto por este procedimiento que permita comprobar su viabilidad económica preliminar.

Se utilizó pulpa fresca de la cuarta etapa de lavado de la empresa de Nicaro.

En la tabla III, se muestra la composición de la muestra procesada.
La densidad de la pulpa era de 1.403 y el % sólidos de 39.42%
Tamizada para la separación de partículas mayores de 0.10 m.m.

Tabla III.- Composición de la pulpa

| Metal | Ni | Co | Mg | Fe | Cu | Zn | Mn | NH₃ | CO₂ |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| Solución mg/L | 450.0 | 10.0 | 100.0- | - | <0.7 | 3.0 | 2.4 | 12740.0 | 6000.0 |
| Sólido p.p.m. | 4200 | 800.0 | 49800.0 | 482000 | 54 | 330.0 | 6800 | - | - |

Resina iminodiacética

Tamizadas por malla para la separación de las partículas menores de 0.2 m.m. en forma H⁺
Las pruebas de resina en pulpa se realizaron en 5 etapas a contracorriente .
Tiempo de contacto de cada etapa con agitación – 45 minutos y la relación de fases pulpa / resina (P / R) – 55

La cinética de carga se determinó con la resina 1, comprobándose la variación de la concentración de Ni por tiempo de agitación.

La desorción de los metales adsorbidos en la resina, se estudió con soluciones de ácido sulfúrico a temperatura ambiente, en columna, empleando distintas concentraciones de ácido y flujos de 2 volúmenes de solución por volumen de resina (2Vs/Vr).h, también se realizó la desorción del níquel con soluciones de mezclas de sulfato de amonio y ácido sulfúrico
La composición de la resina saturada se muestra en la Tabla IV.

Tabla IV.- Concentración de metales por etapas de sorción en el proceso de resina en pulpa en sistema estable.

| FASE SÓLIDA (%) | ETAPAS | | | | |
|----------------------------|---------------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Ni | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0,39 | 0,39 |
| Co | 0,080 | 0,080 | 0,077 | 0.076 | 0,074 |
| Mg | 4,30 | 4,29 | 4,28 | 4,27 | 4,25 |
| FASE LÍQUIDA (mg/L) | | | | | |
| Ni | 10.0 | 8.0 | 7.5 | 7.5 | 7.0 |
| Co | 0,4 | 0,2 | 0,2 | <0.2 | <0.2 |
| Mg | 30.0 | 30.0 | 25.0 | 20.0 | 20.0 |
| FASE RESINA (g/L) | | | | | |
| Ni | 25,00 | 24,00 | 23,00 | 20,00 | 10,96 |
| Co | 1.20 | 0,95 | 0,58 | 0,35 | 0,25 |
| Mg | 1.20 | 1.18 | 1.00 | 0.90 | 0.64 |

La desorción de los metales de la resina fue estudiada con soluciones de ácido sulfúrico 1.0M y 1.5M y de mezcla de sulfato de amonio .

En las figura 3 se muestran los resultados de la desorción, observándose que la máxima concentración de níquel (25 g/L) se obtiene con la solución de H₂SO₄ 1.5 M al pasar 0.8 – 0.9 volumen de solución de ácido por volumen de resina.

La desorción completa de metales (Fig.4) se logra al pasar 2 volúmenes de ácido 1.5M por volumen de resina.

En el caso de empleo de la solución ácida de sulfato de amonio, se observó la formación de cristales de color azul verdoso de sulfato de níquel amoniacal de composición química (Fig.9) $(\text{NH}_4)_2 \text{Ni} (\text{SO}_4)$

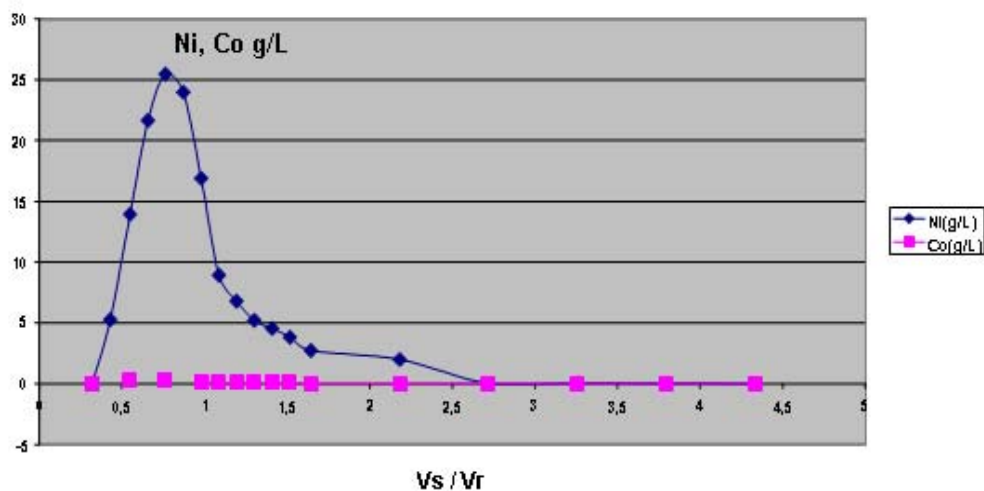


Figura 4.- Curva de desorción diferencial para el Ni y Co empleando como solución desorbidora H_2SO_4 M en la resina 1.

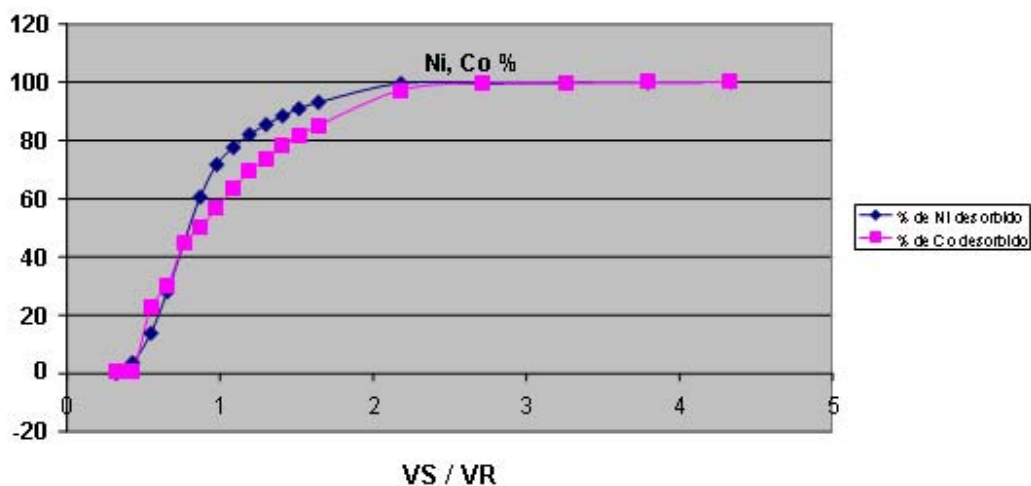


Figura 5.- Curva de desorción integral para el Ni y Co empleando como solución desorbidora H_2SO_4 1,5 M en la resina 1.

CONCLUSIONES

- 1.- Se ha demostrado con algún detalle que las resinas de intercambio iónico constituyen un método potencial para la recuperación del níquel y el cobalto de soluciones diluidas, tanto de licores asociados a la tecnología principal como de las pulpas de desecho.
- 2.- Las resinas de intercambio iónico quelantes ofrecen mayores perspectivas, en particular con grupos funcionales iminodiacéticos, por poseer mayor afinidad y selectividad en la sorción del níquel y el cobalto, así como mejores condiciones de regeneración.

BIBLIOGRAFÍA

- Alfonso. E. "Recuperación del níquel y el cobalto de minerales serpentínicos con el empleo de resinas en pulpa"
Alfonso, E., Hernández R. "Recuperación por sorción del ión cobalto lúteo de licores carbonato-amoniacaes.
(parte I) Hernández R. Ciudad Habana, CIPIMM; Informe de investigación No 56. 1988.
- Berend Wassink, Vancouver, B:C:, Canada V6T IZ4. Dept. Of Metals and Materials Engineering. The University of British Columbia. 2003
- Berend Wassink, Dept. Of Metals and Materials Engineering.
- Bugallo. F. Ciudad de la Habana. Informe de Investigación 115. 2008
- Freeman Gavin, "Literatura Review for a resin-in-pulp process for recovery of níquel and cobalt from laterite leach tailing"
- Gavin Freeman, "Literatura Review for a resin-in-pulp process for recovery of níquel and cobalt from laterite leach mailing"
- Gula, Francis Review of exchange resin applications in the hydrometallurgical industry. Santiago de Chile, Hydroprocess 2008
- Slobtsov L. "Recuperación de níquel residual en licores destilado de la planta de Nicaro " Consul Ana María. Reporte de Investigaciones No 545 CIPIMM, Ciudad de la Habana, 1975
- Slotsov L, Alfonso E. "Tratamiento de la serpentina por la tecnología carbonato-amoniacaal con el empleo de porción en pulpas." Reporte Técnico No 270 CIPIMM, 1977
- Slobtsov L, Alfonso E. " Empleo de las resinas en el proceso amoniacaal para la recuperación de níquel y cobalto. Segunda Etapa: Tratamiento de la pulpa." Alfonso E. Ciudad de la Habana. Informe CIPIMM Proyecto 73047. 1975.
- Slobtsov L., " Extracción por sorción de Ni y Co de la pulpa carbonato amoniacaal del mineral reducido de la fábrica de Nicaro. Alfonso E. Ciudad de la Habana. Reporte de Investigación No RI-555. 1976
- The University of British Columbia. Vancouver, B:C:, Canada V6T IZ4 Dic.2003
- Zontov, n. "Pootential benefits of resin-in-pulp for PAL plants " Proc. ALTA 2001 Nickel / cobalt 7, Perth, Australia, May 2000