



OBTENCIÓN POR FLOTACIÓN IÓNICA DEL NI + CO EN LICORES OBTENIDOS DE LA LIXIVIACIÓN ÁCIDA DE LAS COLAS DE NICARO

Rubén Alcalá Fariñas⁽¹⁾, Yania Cabaleiro Piedra⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM). La Habana, Cuba, Zona Postal: Habana- 8, Código Postal: 10800, e- mail: yania@cipimm.minbas.cu,

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es la aplicación de la técnica de flotación iónica para recuperar metales pesados en licores de baja concentración.

A partir de una solución producto de la lixiviación ácida de residuos niquelíferos amoniacales, que contiene Ni, Co en bajas concentraciones, no así el hierro lixiviado.

La flotación iónica se realiza en una celda de flotación convencional y los aditivos empleados son los comunes para flotar minerales, dirigiendo su acción a los iones disueltos en la solución, no trabaja con pulpas.

Mediante el empleo del proceso de flotación iónica se obtiene un concentrado (complejo de Xantato de Ni+Co+ Fe) a partir del licor con Ni y Co; 98 y 64 ppm, respectivamente y de Fe 15g/L.

En el estudio realizado se analizaron diferentes variables obteniéndose en su valor óptimo desde el punto de vista de la eficiencia del Ni, Co y Fe.

La recuperación lograda mediante la flotación iónica fue 75% (Ni), (Co) un 60% y para el Fe un 84%. Valores óptimos bajo las condiciones siguientes:

- a) Consumo del EXNa (Ethil Xantato de Sodio) ----- (200g/m³ de licor)
- b) Consumo del aceite de pino ----- (20g/m³ licor)
- c) pH del medio ----- (3,5)
- d) Flujo de aire ----- (1l/min)
- e) Velocidad de agitación ----- (1000rpm)
- f) Concentración del reactivo (Xantato) ----- al 5%
- g) tiempo de flotación ----- (5 minutos).

Por cada metro cubico del licor tratado permite obtenerse un Kilogramo del Concentrado de Complejo de Níquel y Cobalto.

Recuperar un concentrado de Níquel y Cobalto comercial por las técnicas convencionales representaría un alto costo, lo que brinda ventaja, esta alternativa planteada que permite la recuperación del aditivo Xantato que es de alto costo.

ABSTRACT

The objective of this work is the application of the ionic flotation technique to recover hard metals in liquors of low concentration.

Starting from a solution product of the acid leaching of ammoniums nickeliferous residuals that contains Ni, Co in low concentrations, with no, leached iron.

The ionic flotation is carried out in a cell of conventional flotation and the used additives are the common ones to float minerals, directing its action to the dissolved ions in the solution, it doesn't work with pulps.

By means of the use of the ionic flotation process a concentrate is obtained (complex of Xantato of Ni+Co+ Fe) starting from the liquor with Ni and Co; 98 and 64 ppm, respectively and of Fe 15g/L.

In the carried out study different variables were analyzed being obtained their best values from the efficiency of the Ni, Co and Fe point of view.

The achieved recovery by means of the ionic flotation was 75% (Ni), (Co) 60% and for Fe 84%. Best Values under the following conditions:

- a) Consumption of the EXNa (Ethil Xantato of Sodium) ----- (200g/m³ of liquor)
- b) Consumption of the pine oil ----- (20g/m³ liquor)
- c) pH of the medium ----- (3,5)
- d) Flow of air ----- (1l/min)
- e) Speed of agitation ----- (1000rpm)
- f) Concentration of the reagent (Xantato) ----- to 5%



g) Time of flotation----- (5 minutes).

For each cubic meter of the treated liquor it allows to be obtained a Kilogram of the Concentrate of Complex of Nickel and Cobalt.

To recover a commercial concentrate of Nickel and Cobalt for the conventional techniques would represent a high cost, what offers advantage, this alternative outlined that it allows the recovery of the additive Xantato that is expensive.

INTRODUCCIÓN

La tecnología empleada en Nicaro desde 1944 está basada en la lixiviación amoniaca para reducir selectivamente el mineral oxidado de Ni. Este método fue implementado por la presencia de hierro (40%) y alto magnesio (18%) en la composición del mineral. A través de los años se han acumulado millones de toneladas de colas que aun tienen contenidos de Ni, Co y Fe que se pueden extraer por lixiviación con ácido sulfúrico como proceso más selectivo. (Breff, 2011) (Cabaleiro, 2012)

Los licores que se obtienen a partir de la lixiviación ácida de las colas tienen contenidos de Ni en el orden de 98 mg/L, 64 mg/L de Co y 5800 mg/L de Fe, que se consideran concentraciones bajas para los dos primeros. Por ello autores como Mizuike y Hiraide (1982), Matis y Mavros (1991), Matis y Zouboulis (2001), Rubio et al. (2002), Lazaridis et al. (2004) y Montejo et al. (2005) recomiendan emplear la flotación iónica.

Llámesese proceso de flotación los procedimientos de separación de minerales, fundados en la distinta capacidad de estos de adherirse a la superficie interfacial. La diferente capacidad de adhesión a dicha superficie se determina, a su vez, por la diferencia de las energías superficiales específicas de los minerales a separar y que se establece entre las fases líquida y gaseosa. (Razumov, 1975)

La flotación iónica es una tecnología desarrollada en la última mitad del siglo pasado para remover y recuperar directamente iones de metales pesados en soluciones acuosas diluidas. Generalmente su utilidad se orientó hacia el tratamiento de residuos para el control ambiental y se extendió más adelante hacia tecnologías en procesos industriales. (Dudenkov, 1982)

En el presente trabajo se emplea la flotación iónica por espuma, donde el líquido se satura de burbujas de gas, generalmente aire. Los iones de interés precipitan en forma de complejos al añadir el colector. Las partículas flotables se adhieren a las burbujas y son transportadas por estas a la superficie formando una capa de espuma rica en los metales de interés. (Razumov, 1975)

Los colectores son reactivos orgánicos cuyo destino es la hidrofobización selectiva de la superficie de las partículas sólidas, formadas para crear condiciones de adherencia favorables a las burbujas de aire para su ulterior extracción en concentrados. (Dudenkov, 1982). Los colectores xantogenados se destacan por manifestar tal característica, además de mostrar alta selectividad lo cual, indica la necesidad de considerarlos en el tratamiento de soluciones residuales (Rao, 1971). En soluciones acuosas ácidas se descomponen (Dudenkov, 1982), de ahí que el consumo sea elevado al utilizarlo.

También se emplea un agente espumante neutro para dar estabilidad a la espuma formada y aumentar la superficie de adherencia de las partículas flotantes. Son sustancias tensoactivas heteropolares que pueden absorberse en la superficie de separación agua- aire. En la fase líquida su acción eleva la resistencia mecánica de la burbuja de aire y favorece su conservación en el estado disperso. (Dudenkov, 1982)

En general se ignora la naturaleza de los mecanismos químicos que intervienen en la formación de los sitios hidrofóbicos y las conclusiones tienden a enmarcarse a las implicaciones hidrodinámicas, representadas por las características de la dispersión, de acuerdo con su efecto sobre la cinética de coacción. Se deriva que no existen conclusiones definitivas que expliquen las regularidades



fisicoquímicas de los fenómenos asociados a la flotación y su incidencia en la cinética de coacción.
(Ramírez, 2011)

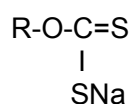
El objetivo de este trabajo se basa en el empleo de la flotación iónica en la recuperación de níquel y cobalto presente en bajas concentraciones en licores ácidos productos de la lixiviación con ácido sulfúrico.

MATERIALES Y EQUIPOS

Se tienen 1500 mL de licor ácido del que se toma una muestra inicial para análisis químico como patrón de referencia o cabeza, para determinar níquel, cobalto y hierro. Cada prueba demanda un volumen de 100 mL de licor.

Las pruebas se realizan en una microcelda de flotación iónica modelo FT 250 (HEIKO, Japón).

Se emplea Etil Xantato de sodio (EXNa) como colector en la flotación de minerales cuya fórmula química es:



Es una sustancia cristalina dura con un olor característico que le es propio y un color amarillo brillante.

Se utiliza como espumante el aceite de pino. Es un líquido transparente de color amarillo ámbar oscuro, con agradable olor a aguarrás y densidad de 0,927 g/cm³. La bibliografía indica la proporción para su uso en licores de bajas concentraciones arribando a la relación 30 g/t de cola; lo cual, significa que para los 100 mL de licor a utilizar se deben añadir 2 gotas de reactivo puro. (Dudenkov, 1982)

Para el estudio del pH se emplea la cal hidratada (CaO · H₂O) como reactivo al 60% de pureza.

El diseño de experimento utilizado se conoce como "Factor Único", que consiste en estudiar una variable en tres puntos de un intervalo determinado (límite inferior, media y límite superior), tal como se describe en la Tabla I.

Tabla I Relación de variables a estudiar por flotación iónica

Variables	límite inferior	media	límite superior
Concentración de EXNa (%)	1	5	10
Consumo de EXNa (g/t cola)	150	300	450
pH del medio	3,5	-	5
Tiempo de flotación (min)	3	5	7
Velocidad de agitación (rpm)	500	1000	1500
Concentración de aceite de pino (A.P) (gotas)	2*		
Flujo de aire (L/min)	1*		
Volumen del licor (mL)	100*		

*Estas variables se mantienen constantes en todas las pruebas



Para estudiar la eficiencia del proceso se analiza el licor inicial (cabeza) y el licor final (residual), para ello se aplicó el procedimientos técnicos del laboratorio acreditado de Química Analítica en la División de Caracterización de Materiales del CIPIMM, PT-09- 001 que explica la determinación de Ni, Co y Fe, mediante la lixiviación con ácido sulfúrico empleando digestión ácida de las muestras. Las determinaciones finales se hacen mediante la utilización de la Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP- AES).

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En la Tabla II se muestra el análisis químico de la muestra cabeza:

Tabla II Análisis químico de la muestra cabeza

Elementos	Contenido en licor (mg/L)
Ni	98
Co	64
Fe	5800

Estos licores se caracterizan por tener altos contenidos de hierro y poco níquel y cobalto debido a que provienen del proceso de extracción amoniacal de minerales níquelíferos oxidados a cuyas colas (mineral de desecho) se les aplicó un proceso de lixiviación ácida mediante ácido sulfúrico.

En el transcurso del trabajo no se analiza el contenido de hierro de las muestras debido a que los elementos de interés son el níquel y el cobalto, que son los que se desean concentrar.

En la Tabla III se muestran los resultados que aportó el análisis de la concentración de EXNa. Se mantienen constantes 4 variables.

Tabla III Concentración en % del Etil Xantato de Sodio (EXNa) en base a la eficiencia (ϵ) del Ni y Co

Conc. EXNa (%)	Consumo de EXNa (g/t cola)	pH del medio	Tiempo de flotación (min)	Velocidad de agitación (rpm)	ϵ_{Ni} (%)	ϵ_{Co} (%)
1	450	3,5	5	1000	30	20
5					75	60
10					77	60

Con 10% de concentración de EXNa se alcanza la máxima eficiencia en Ni que fue de 77% y 60% para el Co, pero la diferencia de 2% en la eficiencia del Ni que se logra respecto al 5% de concentración de EXNa utilizado, no compensa el gasto de este reactivo en un proceso industrial, por lo que se toma esta última como la concentración recomendada.

En la Tabla IV se analiza el consumo de EXNa para la recuperación de Ni y Co. Los resultados se expresan en g/t de cola a procesar, pero, para los ensayos a nivel de laboratorio se calcularon los mililitros a añadir, siendo de 2,5 mL para 150 g/t cola, 5 mL para 300 g t cola y 7,5 mL para 450 g/t cola.



Tabla IV Consumo del EXNa para la recuperación de Ni y Co

Consumo (g/t cola)	Concentración EXNa (g/t cola)	pH del medio	Tiempo de flotación (min)	Velocidad de agitación (rpm)	ϵ_{Ni} (%)	ϵ_{Co} (%)
150	5	3,5	5	1000	52,0	34,0
300					76,7	61,2
450					77,0	61,7

Bajo el mismo principio del caso anterior se selecciona como idónea un consumo de 300 g/t cola para obtener 76,7 % en la eficiencia del Ni y 61,2% de Co.

En la Tabla V se muestra la eficiencia en la recuperación de Ni y Co bajo la influencia del pH. Solo se estudiaron dos niveles para esta variable porque a pH mayores de 5 el Fe comienza a precipitar y a formar complejos con el Ni que no permiten recuperarlo, provocando pérdidas del metal durante el ensayo.

Tabla V Influencia del pH del medio.

pH	Consumo (g/t cola)	Concentración EXNa (g/t cola)	Tiempo de flotación (min)	Velocidad de agitación (rpm)	ϵ_{Ni} (%)	ϵ_{Co} (%)
3,5	300	5	5	1000	74,6	60,2
5,0					75,0	60,8

El pH= 3,5 es el propio del licor y el pH= 5 conlleva la adición de cal. Se selecciona para trabajar las condiciones de pH propias del licor (3,5) debido a que las eficiencias obtenidas de Ni y Co son similares y esto evitaría consumir un reactivo que puede traer gastos adicionales innecesarios.

En la Tabla VI se muestra la eficiencia en la recuperación de Ni y Co en el tiempo. Se prefijan los tiempos de 3, 5 y 7 minutos en base a la literatura consultada sobre la flotación iónica, donde se indica que los complejos se forman rápidamente. En experimentos tentativos se observa que para tiempos mayores de 7 minutos el sólido en suspensión o concentrado desaparece, esto indica que la flotación se detiene al no haber más complejo formado para extraer.

Tabla VI Influencia del tiempo de flotación (en minutos).

Tiempo (min)	pH	Consumo (g/t cola)	Concentración EXNa (g/t cola)	Velocidad de agitación (rpm)	ϵ_{Ni} (%)	ϵ_{Co} (%)
3	3,5	300	5	1000	60,0	31,5
5					76,2	60,8
7					76,5	61,2

Se selecciona un tiempo de 5 minutos debido a que para tiempos mayores las eficiencias de Ni y Co no aumentan significativamente.

En la Tabla VII se relaciona el análisis de la velocidad de agitación del impelente en la celda de flotación iónica. Los valores de velocidad fijados responden al intervalo de trabajo del equipo que se utilizó, al cual se le añadió un valor medio (1000 rpm). Este parámetro es importante analizarlo debido a que un factor fundamental en la flotación iónica es la formación de burbujas proporcionado por el aire que introduce la agitación. Las burbujas deben tener un tamaño medio de 3- 5 mm de diámetro para evitar que no se rompa como ocurre con las burbujas de tamaños mayores que pierden



consistencia porque el espumante no puede ocupar un área tan grande. Si las burbujas son muy pequeñas no hay la suficiente área de contacto entre el sólido y la fase gaseosa para que este se adhiera y se pueda colectar.

Tabla VII Influencia de la velocidad de agitación del licor (en rpm).

Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo (min)	pH	Consumo (g/t cola)	Concentración EXNa (g/t cola)	ϵ_{Ni} (%)	ϵ_{Co} (%)
500	5	3,5	300	5	53,6	36,2
1000					74,2	61,7
1500					70,3	59,6

Se escoge dado los índices de eficiencia obtenidos una velocidad de 1000 rpm, con el que se alcanzó una recuperación de Ni de 74,2% y 61,7% de Co.

Se recomienda después del estudio de flotación para los licores estudiados, utilizar los valores relacionados a continuación:

Tabla VIII Valores recomendados para las variables estudiadas.

Variables	Valor recomendado
Concentración de EXNa (%)	5
Consumo de EXNa (g/t cola)	300
pH del medio	3,5
Tiempo de flotación (min)	5
Velocidad de agitación (rpm)	1000
Concentración de aceite de pino (A.P) (g/t cola)	30
Flujo de aire (L/min)	1
Volumen del licor (mL)	100

Características del concentrado obtenido

Se realizaron pruebas con los valores recomendados donde por cada metro cúbico de licor procesado se obtuvo 1 kg de concentrado con una ley (β) y eficiencia relacionadas Tabla IX.

Tabla IX Eficiencia y ley del concentrado final.

Producto	β (%)			ϵ (%)		
	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe
Concentrado	7	3	90	75	60	58

Dadas las concentraciones tan bajas en los metales de interés que presenta el licor en estudio, se considera que los resultados fueron positivos, tanto para la ley del concentrado como para su eficiencia.



CONCLUSIONES

1. Los resultados alcanzados por el empleo de la flotación iónica de soluciones diluidas de níquel y cobalto son positivos, obteniéndose una recuperación en Ni de 75%, en Co de 60% y en Fe un 58,62%, en las condiciones siguientes:
 - Consumo de xantato (EXNa): 300 g/t de cola.
 - Consumo del aceite de pino 30 g/t de cola.
 - pH del medio: 3,5.
 - Flujo de aire: 1l/min.
 - Velocidad de agitación: 1000rpm.
 - Concentración del colector (XENa): 5%
 - Tiempo de flotación: 5 minutos.
2. El concentrado obtenido posee una ley de Ni de 7%, de 3% de Co y de Fe 90%, con un rendimiento de 1 Kg de concentrado por cada m³ de licor tratado.

RECOMENDACIONES

1. Ejecutar prueba a escala piloto para validar los índices obtenidos.
2. Estudiar la regeneración del Etil Xantato de sodio.
3. Ejecutar estudio de mercado para la venta directa del concentrado obtenido.
4. Estudiar la separación del cobalto del concentrado obtenido.
5. Estudiar la posibilidad de empleo de este concentrado en la producción de ferroníquel.

BIBLIOGRAFÍA

- Breff, T., R. Izquierdo, and L. Garcell, (2011). "Estudio experimental del proceso industrial CARON, en la empresa de níquel, Moa, Holguín, Cuba". Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa: Holguín, Cuba.
- Cabaleiro, Y. (2012). "Sedimentación de pulpas producidas por la lixiviación ácida de minerales níquelíferos oxidados". Trabajo de diploma para optar por el título de ingeniero químico. Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría", Facultad de Ingeniería Química. La Habana, Cuba.
- Dudenkov, S., (1982). "Fundamentos de la Teoría y la práctica de empleo de reactivos de flotación". Editorial LGI- Leningrado.
- Lazaridis, N. K., K. A. Matis, et al. (1992). "Dissolved-air flotation of metal ions". Separation Science and Technology 27(13): 743 - 1758.
- Matis, K. A. y A. I. Zouboulis (2001). "Flotation techniques in water technology for metals recovery: The impact of speciation". Separation and Purification Methods 36(16): 3777-3800.
- Matis, K. A. y P. Mavros (1991). "Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions". Separation and Purification Methods 20: 1- 48.
- Mizuike, A. y M. Hiraide (1982). "Separation and preconcentration of trace substances - III. Flotation as a preconcentration technique". Pure & Applied Chemistry 54(8):1555- 1563.
- Montejo, E.; Alcalá, R. y col. (2005). "Estudio preliminar del empleo de nuevas técnicas para la recuperación de valores metálicos de los efluentes sólidos y líquidos de la industria del níquel". Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM). La Habana, Cuba.
- Ramírez, B., (2011). "Remoción por flotación iónica de iones cobre con amilxantato de potasio" Tesis doctoral presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Instituto Superior Minero Metalúrgico "Dr. Antonio Núñez Jiménez", Facultad de Metalurgia y Electromecánica, Departamento De Metalurgia. Holguín, Cuba.
- Rao, S. R. (1971). Xanthates and related compounds, Marcel Dekker, 1, New York.1-504
- Razumov, K. (1975). "Enriquecimiento de minerales por flotación". Editorial Nedra- Moscú.
- Rubio, J., M. L. Souza y otros (2002). "Overview of flotation as a wastewater treatment technique". Minerals Engineering 15: 139-155.