

RECUPERACIÓN DEL CROMO Y ALUMINIO DEL LICOR DE DESECHO (WL) EN FORMA DE SALES DOBLES

Recovery of chromium and aluminium from the waste liquor (wl) in form of double salts

Mercedes SOSA-MARTÍNEZ¹, Tamara AZAHAREZ-FERNÁNDEZ¹, Pedro R. BASSAS-NOA²

(1) Instituto Superior Minero Metalúrgico. Email msosa@ismm.edu.cu (2) Centro de Investigaciones del Niquel.

RESUMEN- El licor WL es un residual de la industria del níquel agresivo al medio ambiente por su acidez que contiene elementos metálicos de gran valor. Se propone un tratamiento para la separación con hidróxido de amonio y la recuperación de la mayor cantidad de cromo y aluminio contenidos en el mismo. Se logra precipitar una mezcla de hidróxidos de aluminio que tratada con ácido sulfúrico permite obtener, por cristalización, la sal sulfato de aluminio y amonio dodecahidratada. Posteriormente se cristaliza la sal sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado. Se demuestra que el sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado y el sólido separado presentan características químicas que hacen posible su aplicación en la industria textil y de cerámica, entre otras. El esquema aplicado permite la recuperación de valores metálicos y la disminución del alto poder contaminante del licor de desecho WL.

Palabras clave: licor de desecho, medio ambiente, recuperación de metales, sales dobles, cromo, aluminio.

ABSTRACT- The WL liquor is a residual from the nickel industry containing valuable metallic elements and impacting the environment by its acidity. Proposed is a treatment, using ammonium hydroxide to separate and recover the most part of chromium and aluminium contained in it. It is achieved the precipitation of a mixture of aluminum and chromium hydroxide, which undergoes treatment with sulfuric acid lead to obtain, by crystallization, the salt aluminum sulfate and ammonium dodecahydrated. Later by treatment with ammonium hydroxide and pH adjustment, crystallized is the double salt sulphate of chromium and ammonium dodecahydrated. The carried out study demonstrates that the double sulfate of chromium and ammonium dodecahydrated and the separated solid, have chemical characteristic that allow its possible application in the textile and ceramic industries. The applied treatment permits to recover metallic elements and to reduce the pollution of the environment.

Key words: waste liquor, environment, metal recovery, double salts, chromium, aluminum.

INTRODUCCIÓN

Durante varios años, en la industria del níquel se han desarrollado investigaciones y propuestas con la finalidad de disminuir la contaminación ambiental que provoca el licor de desecho WL (waste liquor). En 1991, Gutiérrez desarrolla un procedimiento para la obtención de compuestos de cromo mediante tratamiento del licor con caliza fosfatada y amoniaco, logrando elevar el pH del mismo hasta un valor de ocho unidades, así obtiene los sulfatos dobles de aluminio y amonio, y el de cromo (III) y amonio, aunque con un bajo grado de pureza.

Otra variante para la obtención de compuestos de cromo (III) está relacionada con la concentración del licor por evaporación desarrollado por Gutiérrez en el 1992. Años más tarde, Calzadilla (1994), plantea la recuperación del cromo (III) contenido en el licor, aplicando un método basado en las diferencias de solubilidad en alcohol de 95 grados que presentan algunos sulfatos metálicos. Otros autores (García 1982, Fonseca 1988, Morrell 1990, Calzadilla 1994, Sosa 1997, Legan 1990, Santiesteban 1994), estudian algunas variantes encaminadas a elevar el pH del residual y lograr la separación por precipitación de algunos de los componentes químicos presentes.

En la actualidad se evalúan algunos procesos de tratamiento químico del residual, con el empleo de métodos de precipitación selectiva con los que se logra, además del efecto medio ambiental, la recuperación de algunos valores metálicos existentes en el mismo.

Sosa y Barrabia (1997) y Sosa, Labrada y Miranda (2000) proponen un esquema para recuperar la mayor cantidad de valores metálicos contenidos en el licor con métodos de precipitación selectiva con agentes químicos, a diferentes valores de pH, y en varias etapas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Licor de desecho (WL). Ácido sulfúrico ($d = 1.83 \text{ Kg./cm}^3$, MERCK). Hidróxido de amonio, (25% en NH_3) P.A. Sulfato de amonio (1 mol/L). P.A EINECS 2319841.

Equipos

pH-metro PHILIPS. Agitador mecánico de vidrio. Plancha eléctrica. WLN. 1 Kw.

Bomba de vacío .Marca BH- M220v 0.55Kw. 1390 rpm. Estufa eléctrica. Labor Type: LP- 403. 60 Hz 220v.114Kw. Difractómetro de Rayos X, PHILIPS PW 1840.

Espectrofotómetro de absorción atómica UNICAM SOLAAR 927. Horno eléctrico. Marca TIPCHOL 16251/11 220v. 60 Hz.

Condiciones de trabajo

Se utilizó licor de desecho (WL) de la planta de lavadero de la Empresa Moa Nickel S.A. Pedro Soto Alba. La composición del licor aparece en la tabla 1.

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL LICOR DE DESECHO WL, g/L.								
Ni	Zn	Fe	Cr	Al	Mn	Mg	Cu	Co
0,025	0,015	0,70	0,16	3,2	1,51	0,058	0,0009	0,0002

PARTE EXPERIMENTAL

Etapas 1. Precipitación y purificación de la mezcla I, de hidróxidos de aluminio y cromo con el agente precipitante hidróxido de amonio concentrado

Procedimiento:

Se mide un volumen de 1000 mL de licor WL y se transfiere a un vaso de precipitado, se trata con 60 mL de amoníaco concentrado hasta un pH igual a 6 unidades, se mantiene la muestra en constante agitación, utilizando un agitador mecánico, se obtiene un precipitado amarillento negruzco que contiene hidróxido de aluminio e hidróxido de cromo, se filtra al vacío y se lava dos veces con 20 mL de agua destilada y cinco veces con agua amoniacal, utilizando 20 mL cada vez, hasta separar una disolución (disolución I) y un sólido (mezcla I) (Sosa, Labrada y Miranda, 2000), el cual se seca en la estufa a una temperatura de 60 °C, se pesa y se somete a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica (Tabla 2).

TABLA 2 : VALORES ALCANZADOS PARA EL LA MEZCLA (I) DE HIDRÓXIDOS DE ALUMINIO Y CROMO $Al(OH)_3 + Cr(OH)_3$, %									
Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0,088	0,0123	0,0009	0,1213	1,7203	0,2560	0,6810	12,09	2,654

A partir de los resultados que muestra la tabla 2, se hizo necesario aplicar un diseño de experimentos factorial a dos niveles, para determinar las mejores condiciones de precipitación. Primeramente se determina el número de pruebas a realizar, según la expresión, $2^n = N$, donde: N es el número de pruebas; n el número de variables; y el 2 el

número de niveles. A continuación se fijan las variables pH, volumen de reactivo a añadir, los valores máximos y mínimos para cada variable y se diseña la matriz experimental.

Niveles	pH (X ₁)	Volumen de NH ₄ OH (mL) (X ₂)
Máximo (+)	2,63	60
Mínimo (-)	2,21	52

MATRIZ EXPERIMENTAL

Nº de Pruebas	X ₁	X ₂	X ₁ , X ₂
1	+	+	+
2	-	+	-
3	+	-	-
4	-	-	+

Para aplicar el diseño de experimentos, según la matriz experimental, la mezcla de hidróxidos de cromo y aluminio (mezcla I) se homogeniza, se divide en cuatro partes iguales y se procede según las condiciones especificadas.

Procedimiento:

Se disuelve el sólido (mezcla I) con ácido sulfúrico concentrado, se le añade hidróxido de amonio hasta alcanzar un pH alrededor de 3 unidades, se lleva a la plancha y se concentra la disolución por evaporación hasta un quinto del volumen inicial, En caliente se somete a un proceso de agitación constante en un baño de agua, hasta que se enfríe, se obtiene por cristalización una sal (sólido I) que se seca en la estufa a 60 °C, se pesa y se somete a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica y Difracción de Rayos X,. Se obtiene una disolución (disolución II). Los resultados de este procedimiento aparecen en la tabla 3.

TABLA 3. VALORES MEDIOS ALCANZADOS PARA EL SULFATO DOBLE DE ALUMINIO Y AMONIO DODECAHIDRATADO ($NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), %.									
(SÓLIDO I).									
Pruebas	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
I	0,0061	0	0,0002	0,0016	0,0268	0,0162	0,0096	6,303	0,0173
II	0,0065	0	0,0005	0,0022	0,0233	0,0167	0,0110	6,193	0,0290
III	0,0061	0	0,0004	0,0010	0,023	0,0167	0,009	6,150	0,018
IV	0,0062	0	0,0002	0,0010	0,026	0,0164	0,007	6,240	0,018

Etapas 2. Precipitación y purificación de la mezcla (II) de hidróxidos de aluminio y cromo por adición de sulfato de amonio y obtención de la sal sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado.

Procedimiento:

Se toma la disolución II, se vierte en un vaso de precipitado de 1000 mL, se neutraliza con 10 mL de amoníaco (1:15), hasta un pH igual a 6 unidades, se mantiene en constante agitación, Se obtiene un precipitado amarillento negruzco que contiene hidróxidos de aluminio y cromo, se filtra al vacío y se lava dos veces con 20 mL de agua destilada y cinco veces con 20 mL de agua amoniacal hasta separar un sólido (mezcla II) y una disolución III que se une a la disolución I.

La mezcla II, se disuelve con 6 mL de ácido sulfúrico (1:1) y luego se adiciona 2,25g de sulfato de amonio sólido, se agita hasta alcanzar un pH alrededor de 1,7 unidades, se lleva a la plancha y se concentra por evaporación hasta un quinto del volumen inicial, En caliente se somete a un proceso de agitación constante en un baño de agua, hasta que se enfríe, se obtiene por cristalización el sólido II, que se corresponde con el sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado, el cual se filtra, como líquido filtrante se obtiene la disolución IV.

La sal obtenida (sólido II), se somete a un proceso de recristalización, para lo cual se añade agua destilada hasta cubrir el sólido, se calienta hasta disolución total y se repite la operación descrita anteriormente hasta lograr separar por filtración la mayor cantidad de impurezas, se seca en la estufa a una temperatura de 60 °C, se pesa y se somete a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica y Difracción de Rayos X, de este proceso se obtiene además la disolución V.

La disolución resultante V se une a la IV, se vierten en crisoles de porcelanas y se introducen en la mufla a temperaturas de 700 °C por espacio de 30 minutos, se obtiene un sólido III, con pigmentación verde, el cual se somete a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

RESULTADOS

La figura 1 muestra el esquema de tratamiento del licor. En la primera se trató con hidróxido amonio hasta pH igual a 6 unidades y se obtuvo un sólido amarillento negruzco de hidróxidos de aluminio y cromo (mezcla I), cuya composición química se refleja en la tabla 2 donde aparecen los contenidos de aluminio, cromo y del resto de los elementos que constituyen pérdidas en el proceso.

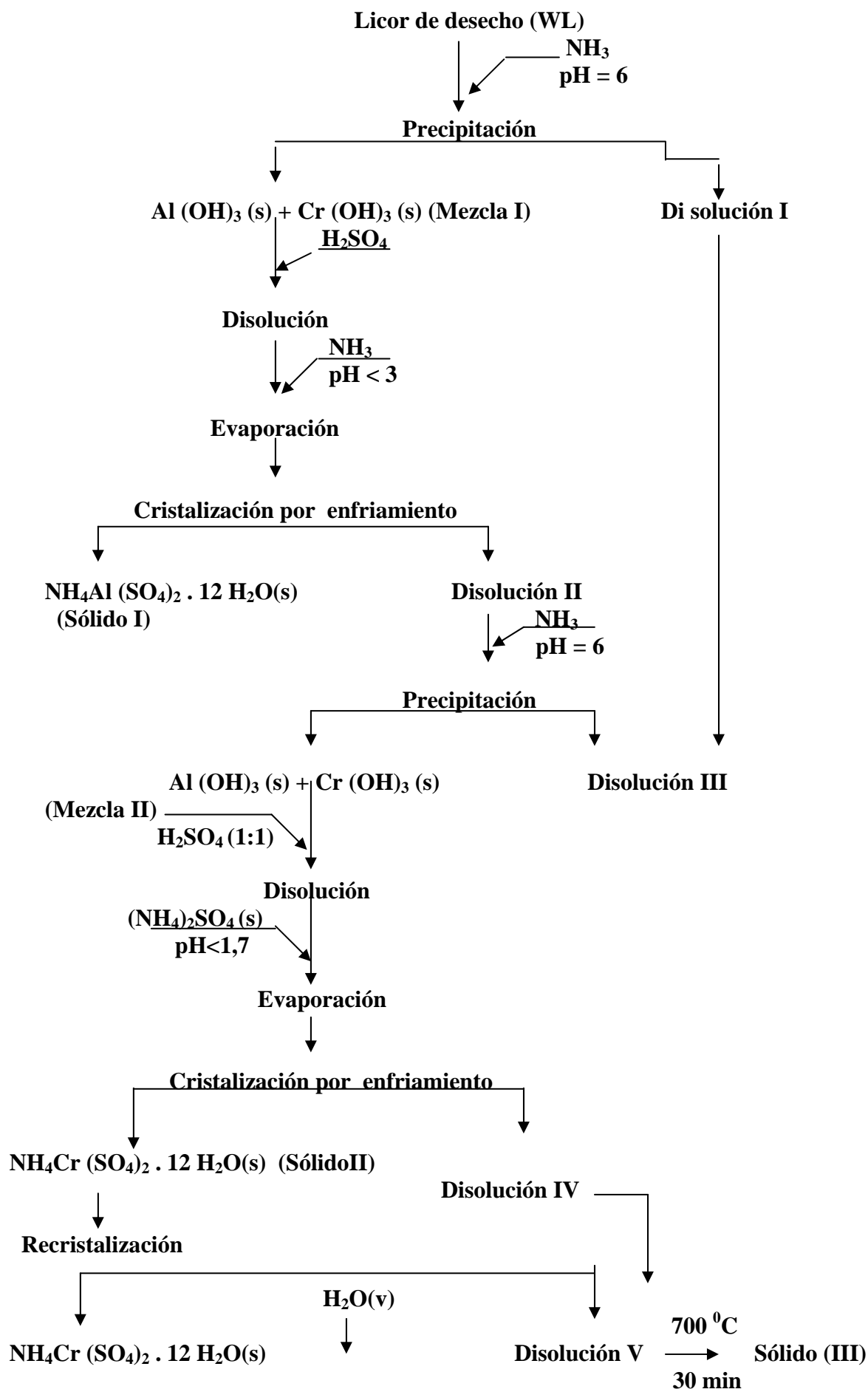
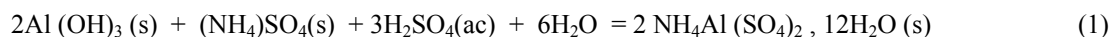


FIGURA 1. Esquema de tratamiento del licor de desecho WL.

Una vez separado el sólido I, se aplicó un diseño de experimentos con las condiciones escogidas que se muestran en la tabla 3, como resultado de este tratamiento, se separa a través de un proceso de cristalización un sólido, el cual por sus características físicas se corresponde a la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratada según la ecuación 1:



Estos resultados se corroboran por los análisis de Espectrofotometría de Absorción Atómica mostrados en la tabla 4, donde se observan contenidos de aluminio alrededor de un 6 % y contenidos relativamente bajos de los elementos que constituyen impurezas para dichas sales, de estos los mayores valores corresponden al hierro, magnesio y manganeso, en las cuatros pruebas experimentales desarrolladas (figura 2).

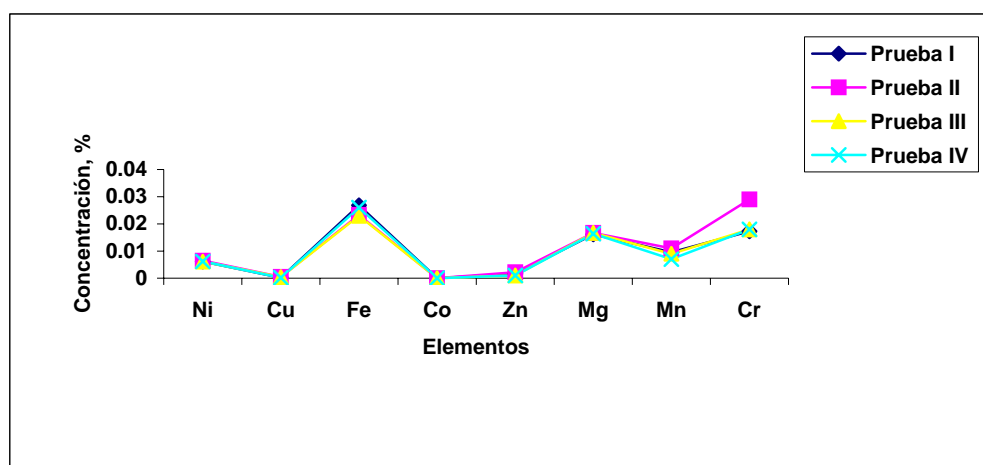


FIGURA 2. Variación del contenido de las impurezas en la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratada.

Los mayores contenidos de aluminio en la sal se corresponden a los de la prueba I, para un pH igual a 2,63 unidades y volumen de amoniaco añadido de 60 mL.

En el análisis por Difracción de Rayos X (figura 3), se observan líneas de difracción que corresponden a la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado y otras que pertenecen a las impurezas que presenta la misma, las cuales están en los rangos mínimos permisibles para este tipo de compuesto reportado en la literatura (Alfa Aesar, 1992-1993, 1995 – 1996).

En la etapa 2 se trata la disolución III, con hidróxido de amonio hasta alcanzar un valor de pH igual a 6 unidades, precipita nuevamente un sólido de color amarillento negruzco, correspondiente a la mezcla II, de hidróxido de aluminio y cromo, cuya

composición química se refleja en la tabla 4, donde además se observan contenidos de los elementos que constituyen impurezas y pérdidas.

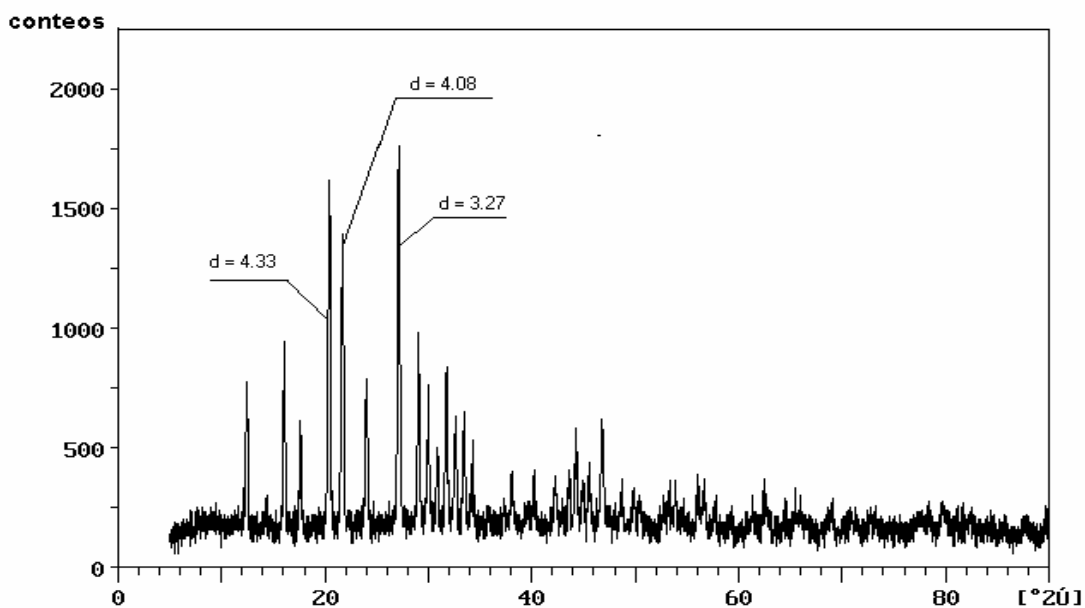
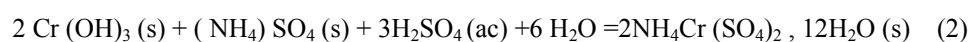


FIGURA 3. Sal Sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.

TABLA 4. VALORES ALCANZADOS PARA LA MEZCLA (II) DE HIDRÓXIDOS DE ALUMINIO Y CROMO $(Cr(OH)_3) + (Al(OH)_3)$, %.									
Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0,0785	0,0103	0,0008	0,1013	1,663	0,2148	0,5356	11,84	2,751
2	0,0762	0,0105	0,0007	0,1018	1,700	0,2532	0,5802	10,98	2,641
3	0,0755	0,0109	0,0007	0,1020	1,694	0,2156	0,5625	11,68	2,624
Media	0,0767	0,1262	0,0007	0,1017	1,686	0,2279	0,5594	11,50	2,672

La mezcla II, es tratada con ácido sulfúrico y con sulfato de amonio hasta un valor de pH alrededor de 1,7 unidades y se separa un sólido por cristalización, el cual es sometido a un proceso de recristalización, y por sus características físicas se puede inferir que corresponde, según ecuación (2), a la sal sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado.



Estos resultados se corroboran por los análisis de Espectrofotometría de Absorción Atómica mostrados en la tabla 5, donde se observan contenidos de cromo alrededor de un

5% y para los elementos que constituyen impurezas, los mayores valores se corresponden al aluminio y en menor medida al hierro, los que oscilan entre un 54,9 y 68,4 (figura 4).

TABLA 5. VALORES ALCANZADOS PARA EL SULFATO DOBLE DE CROMO Y AMONIO DODECAHIDRATADO ($NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), %									
Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0,0035	0,0005	0	0,0008	0,0575	0,0085	0,0011	0,247	5,701
2	0,0032	0,0005	0	0,0008	0,0520	0,0086	0,0009	0,232	5,697
3	0,0030	0,0004	0	0,0010	0,0490	0,0088	0,0008	0,258	5,432

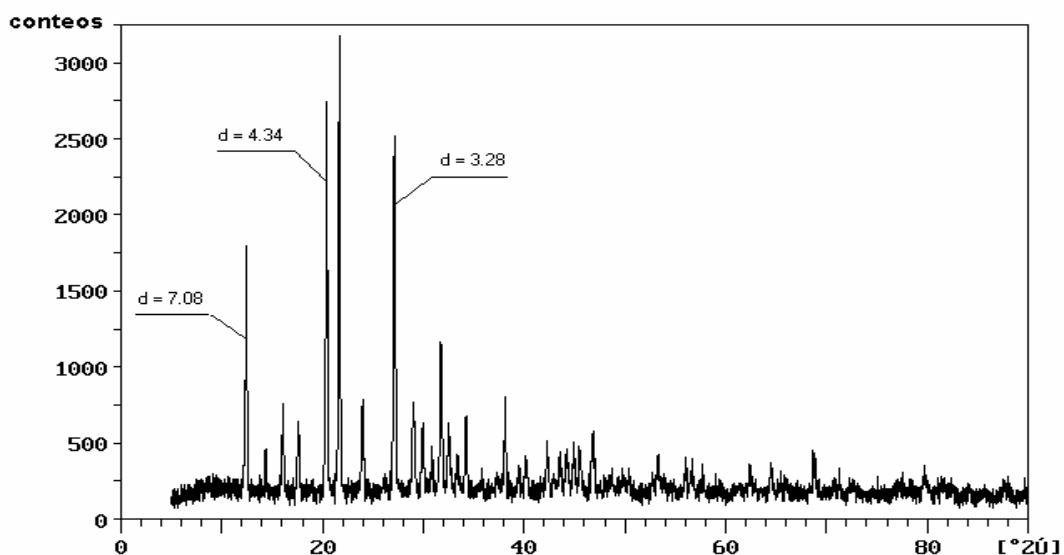


FIGURA 4. Sal sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado

En el análisis por difracción de Rayos X mostrado en la figura 4, se observan las líneas que corresponden a la sal sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado y otras que pertenecen a las impurezas que presenta esta sal.

La figura 5 muestra la variación del contenido de impurezas en el sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado, las cuales están en los rangos mínimos permisibles para este tipo de compuesto reportado en la literatura (Alfa Aesar, 1992 -1993, 1995 – 1996).

Una vez separada la sal sulfato doble de cromo y amonio a partir de las disoluciones IV y V, se obtiene un sólido III, con pigmentación verde, el cual presenta contenidos de cromo alrededor de un 10 %, las principales impurezas en este caso son el hierro y aluminio según se muestra en la tabla 6, por lo que se infiere que este pigmento

puede ser utilizado para pinturas de agua y aceites, para barnizados cerámicos, así como para obtener cromo metálico.

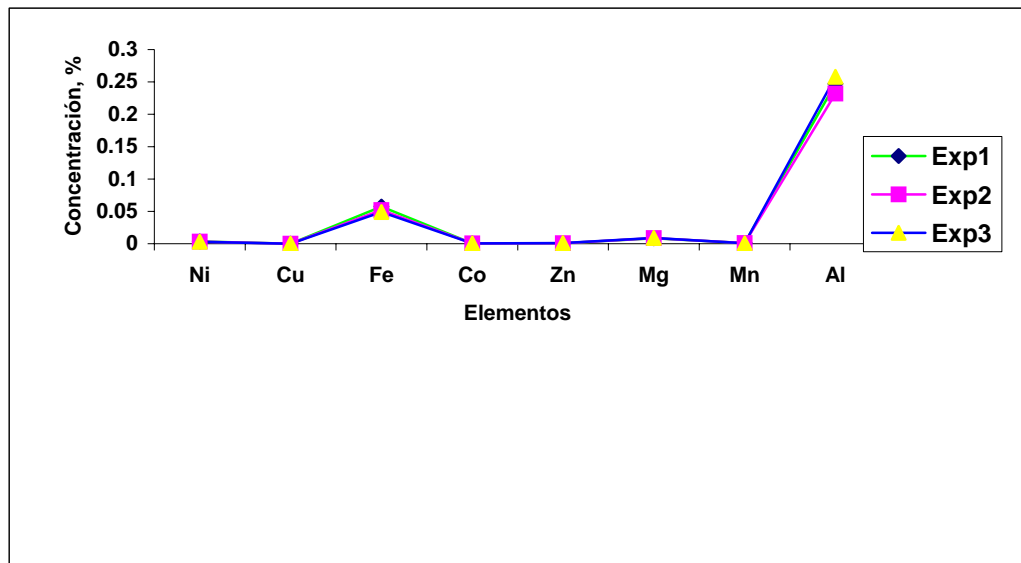


FIGURA 5. Variación del contenido de las impurezas en el sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado.

Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	AL	Cr
1	0,1997	0,0257	0,0012	0,1741	5,2290	0,68	1,4060	2,05	10,18
2	0,1985	0,0254	0,0016	0,1720	5,2054	0,67	1,3820	2,06	10,19
3	0,1964	0,0283	0,0013	0,1692	5,1856	0,63	1,3999	2,06	10,17
Media	0,1982	0,0264	0,0013	0,1717	5,2066	0,66	1,3959	2,06	10,18

Otro aspecto desarrollado en el trabajo se refiere a la determinación del modelo estadístico matemático, según los resultados experimentales de extracción de aluminio para las diferentes pruebas, mostrados en la tabla 3, y a través de los cálculos estadístico, se determina la relación entre el porcentaje de extracción y los dos factores analizados en el proceso de cristalización, el valor de pH y el volumen de reactivo añadido, según se muestra en la expresión (I), se determina que el modelo es adecuado, la menor influencia sobre el proceso la ejerce la variación de pH de trabajo y en mayor cuantía el volumen de reactivo añadido, mientras que la influencia la interacción entre ambos es más notable.

$$\bar{E}_{Al} = 6,2216 + 0,0033,X_1 + 0,027,X_2 + 0,0517,X_1,X_2 \quad (I)$$

CONCLUSIONES

- 1- El esquema de tratamiento aplicado al licor de desecho WL, permite la separación y recuperación de las sales: sulfato doble de cromo y amonio dodecahidratado y sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado, ambas con bajos contenidos de impurezas, según los resultados de los análisis químicos realizados.
- 2- Se comprobó la influencia del pH y el volumen de amoniaco añadido en el proceso de cristalización del sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado, lográndose los mejores resultados en el caso de la interacción entre ambos parámetros y para el aumento del volumen de amoniaco añadido, según muestra el modelo estadístico matemático determinado.
- 3- En el esquema de tratamiento se genera un sólido III rico en cromo, con impurezas de hierro y aluminio y a su vez con un bajo contenido del resto de los elementos metálicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFA AESAR [JOHNSON, MATHEY CARTALOG COMPANY]: The Right Chemicals, The Right Chemistry, 1995 – 1996.
- ALFA AESAR [JOHNSON, MATHEY CARTALOG COMPANY]: The High Purity, Chemicals and Materials, 1992 – 1993.
- CALZADILLA, A., 1994. Recuperación de cromo contenido en el WL. Trabajo de Diploma, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba.
- GARCÍA, R. 1982. “Reducción de hierro (III) y cromo (VI) en el licor crudo con dióxido de azufre”. Informe Técnico, CIS, Moa.
- GUTIERREZ, M., 1991. Procedimiento para la obtención de compuestos de cromo a partir del licor de desecho de la Empresa Pedro Soto Alba. Trabajo de Diploma, Facultad de Ciencias Naturales (Universidad de Oriente) Santiago de Cuba.
- LEGAN, P.J., 1990. Estudio de la separación del hierro y manganeso del licor WL. Trabajo de Diploma, Facultad de Ciencias Naturales (Universidad de Oriente) Santiago de Cuba.
- SOSA, M. y BARRABIA, E., 1997. Estudio preliminar de una variante de recuperación de valores metálicos a partir del licor ácido de la E,P,S,A. Trabajo de Diploma (ISMM), Facultad de Metalurgia, Moa.

- SOSA, M., 1998. Separación de compuestos químicos a partir del licor RL, de la Empresa Pedro Soto Alba. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba.
- SOSA, M., LABRADA, E. Y MIRANDA, A., 2000. Estudio sobre el aprovechamiento del licor de desecho WL de la Empresa Cdte Pedro Soto Alba. Trabajo de Diploma. Facultad de Metalurgia y Electromecánica (ISMM), Moa.
- SOSA, M., y Bassas, P., 2001. Recuperación de metales del licor de desecho wl en forma de compuestos químicos. *Minería y Geología*, 18 (3-4) : 107-112
- SOVOL, I, 1981. Utilización del licor WL al 20% para el lavado de las colas del mineral laterítico, Informe CIS, Moa.
- Proyecto de Invención sobre aprovechamiento de licores de desecho, Facultad de Ciencias Naturales (Universidad de Oriente) Santiago de Cuba, 1996.
- SANTIESTEBAN, C. D., 1994. Estudio preliminar para la recuperación de cromo en el WL. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales (Universidad de Oriente) Santiago de Cuba.