

RECUPERACION DE METALES DEL LICOR DE DESECHO WL EN FORMA DE COMPUESTOS QUIMICOS

RECUPERATION OF METALS FROM WL WASTE LIQUOR AS CHEMICAL COMPOUNDS

MERCEDES SOSA MARTINEZ
PEDRO RAFAEL BASSAS

E-mail: msosa@moa.minbas.cu
Instituto Superior Minero Metalúrgico Dr. Antonio Núñez Jiménez
Centro de Investigaciones de las Lateritas

RESUMEN: El licor de desecho de la empresa niquelera Pedro Soto Alba-Moa Nickel S.A., conocido como WL, es un licor de gran acidez; contiene elementos pesados junto a otros metales que no son asimilados por el proceso metalúrgico y quedan en el licor, que al verterse, impacta en forma negativa el medio ambiente. Mediante precipitación selectiva en tres etapas, se logra recuperar aluminio y manganeso en forma de sales dobles; níquel, cobalto, cobre y zinc en forma de sulfuros y un licor concentrado de cromo. Se empleó el sulfuro de sodio, el hidróxido de amonio y el hidrógenosulfuro de amonio como agentes precipitantes. El licor residual resultante de este tratamiento pierde su acidez y tiene un bajo contenido de elementos pesados que lo hacen menos agresivo al medio.

Palabras clave: licor de desecho, WL, medio ambiente, metales, sales dobles.

ABSTRACT: The waste liquor of the nickel plant Pedro Soto Alba-Moa Nickel S.A. of Moa, known like WL, is a liquor of high acidity that contains heavy metals and other elements that are not assimilated by the metallurgical process. The spilling of liquor hits in negative form the environment, so, by means of selective precipitation in three stages using sodium sulfide, ammonium hydroxide and hydrogen sulfide of ammonium like precipitant agents it is recovered aluminum and manganese in form of double salts; nickel, cobalt, copper and zinc in sulfide form and a concentrated liquor of chromium. The resulting residual liquor of this processing loses its acidity and has a low content of heavy elements that make it less aggressive to environment.

Key words: waste liquor, WL, environment, metals, double salts.

INTRODUCCIÓN

En la empresa niquelera Pedro Soto Alba-Moa Nickel S.A., localizada en Moa, las menas lateríticas son lixiviadas según la tecnología ácida a presión. Esta tecnología genera desechos gaseosos, sólidos y líquidos, entre los que se encuentra el licor denominado WL (waste liquor), caracterizado por una composición química rica en metales y un alto grado de acidez, que lo convierten en un fuerte agente contaminante. Esta problemática ha generado a lo largo de los años el desarrollo de investigaciones en busca de su solución.

Entre las variantes adoptadas está la neutralización del licor, mediante diferentes agentes, para reducir sus propiedades agresivas (Sifontes, 1974; Casado y García, 1986). Otra variante consiste en la recirculación del licor al propio proceso productivo (Sovol, 1981), la cual ha tenido resultados positivos en ocasiones.

Un número considerable de investigaciones ha estado enfocado a recuperar los valores metálicos presentes en el licor utilizando zeolitas naturales (Pérez, 1991) y algunos métodos químicos (García, 1988; Fonseca, 1988; Morrell, 1990; Calzadilla, 1994; Labadié, 1995; Landazury, 1995; Barrabia, 1997).

En la literatura consultada no se reportan investigaciones sobre la extracción de los metales contenidos en este licor mediante métodos de precipitación selectiva. Investigaciones realizadas por la autora (Sosa, 1998) han demostrado que es posible extraer los metales contenidos en el WL y convertirlos en compuestos químicos de aceptable pureza.

El presente trabajo expone una variante de tratamiento que emplea métodos de precipitación selectiva a diferentes valores de pH usando el sulfuro de sodio, hidróxido de amonio e hidrogenosulfuro de amonio como agentes precipitantes para extraer los metales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

- Licor de desecho (WL).
- Sulfuro de sodio (1mol/L). P. A. EINECS 2152115.
- Ácido sulfúrico (d = 1,83 kg/cm³, MERCK).
- Carbonato de calcio. P. A. EINECS 2319841.
- Hidróxido de amonio (25% en NH₃). P.A.
- Sulfato de amonio (1mol/L). P. A. EINECS 2319841.
- Hidrogenosulfuro de amonio industrial (138,9 g/L).

Equipos

- pH-metro PHILLIPS.
- Agitador mecánico de vidrio.
- Plancha eléctrica. WLN. 1 kW.
- Bomba de vacío. Marca BH- 461 - M 220v 0.55 kW. 1390 r.p.m.
- Estufa eléctrica. Labor Type: LP - 403. 60 Hz 220v. 114 kW.
- Difractómetro de rayos X, PHILLIPS PW 1840.
- Espectrofotómetro de absorción atómica UNICAM SOLAA R 927.
- Horno eléctrico. Marca TIPCHOL 16251/ 11 220 v, 60 Hz.

Condiciones de trabajo

Para calcular los valores óptimos de pH a los cuales tendría lugar la precipitación se emplearon las expresiones reportadas en la literatura (Zelikman et al., 1975, p. 355). Se calculó la variación de energía libre para conocer la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones de precipitación a las temperaturas 298 y 328 K y a presión de 101,3 kPa. Los datos se tomaron de la literatura (Perry y Chilton, 1985).

Las reacciones de precipitación que deben ocurrir son las siguientes:

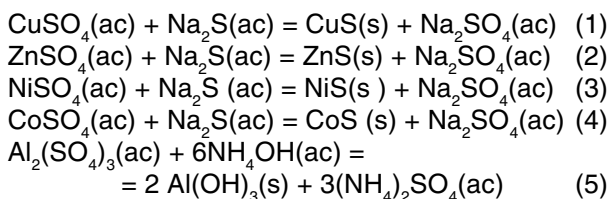


TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL LICOR DE DESECHO WL (G/L)									
Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Cr	Al	Mn	Mg	H ₂ SO ₄
0,03	0,0002	0,0009	0,0009	0,21	0,36	4,18	0,94	2,06	3,58

La composición química del licor WL y el esquema del tratamiento al mismo compuesto de tres etapas se muestran en la tabla 1 y en la figura 1 respectivamente.

PARTE EXPERIMENTAL

Etapa 1. Precipitación de los sulfuros de cobre, cinc, níquel y cobalto, con el agente precipitante sulfuro de sodio

Primeramente se aplicó un diseño de experimento factorial a dos niveles para determinar la influencia de las varia-

bles temperatura (T) y velocidad de agitación (k) sobre el porcentaje de extracción de los metales, en la precipitación de los sulfuros de níquel, cobalto, cobre y cinc. Para ello se fijaron los valores máximos y mínimos de cada variable y se diseñó la matriz experimental que se muestra más abajo.

Niveles	T, K	k, r.p.m.
Máximo	328	160
Mínimo	298	90

Matriz experimental

Nº. de experimentos	X ₁	X ₂	X ₁ · X ₂
1	-	-	+
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	+

Procedimiento:

Se miden 1 000 mL de licor (WL) y se transfieren a un vaso de precipitado de 1000 mL de capacidad. Se ajusta el pH hasta 2,4 unidades añadiendo 2,54 g de carbonato de calcio, se mantiene la muestra en constante agitación hasta obtener el sulfato de calcio (sólido blanco) y se separa. A la disolución resultante se le añaden 40 mL de disolución de sulfuro de sodio. Se obtiene el sulfuro de cobre, cinc, níquel y cobalto (precipitado negro), se filtra al vacío y se seca en la estufa a 60 °C, se pesa y se somete a análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica.

Etapa 2. Precipitación y purificación del hidróxido de aluminio por adición de hidróxido de amonio y obtención de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.

Procedimiento:

La disolución resultante de la etapa 1 se vierte en un vaso de precipitado de 1000 mL, se añaden 44 mL de hidróxido de amonio hasta estabilizar el pH en 6,8 unidades. Se obtiene un precipitado (amarillo parduzco) de hidróxido de aluminio impurificado y se filtra al vacío. El licor pasa a la tercera etapa del proceso. El sólido se vierte al vaso de precipitado, se añaden 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, se coloca en la plancha hasta disolución total y se filtra en caliente para separar los sulfuros de níquel y cobalto remanentes e incorporarlos a la etapa anterior. Se repite el proceso a la disolución resultante empleando 52 mL de hidróxido de amonio para obtener nuevamente el precipitado de hidróxido de aluminio, se filtra y la solución resultante pasa a la tercera etapa. Se toma una muestra del sólido, se pesa y se somete a análisis químico.

Al precipitado se añaden 16 mL de ácido sulfúrico concentrado y 40 g de sulfato de amonio, se coloca en la plancha y la disolución se concentra por evaporación hasta un quinto del volumen inicial; se agita constantemente en un baño de agua hasta lograr la cristalización de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado impurificada, según la reacción:

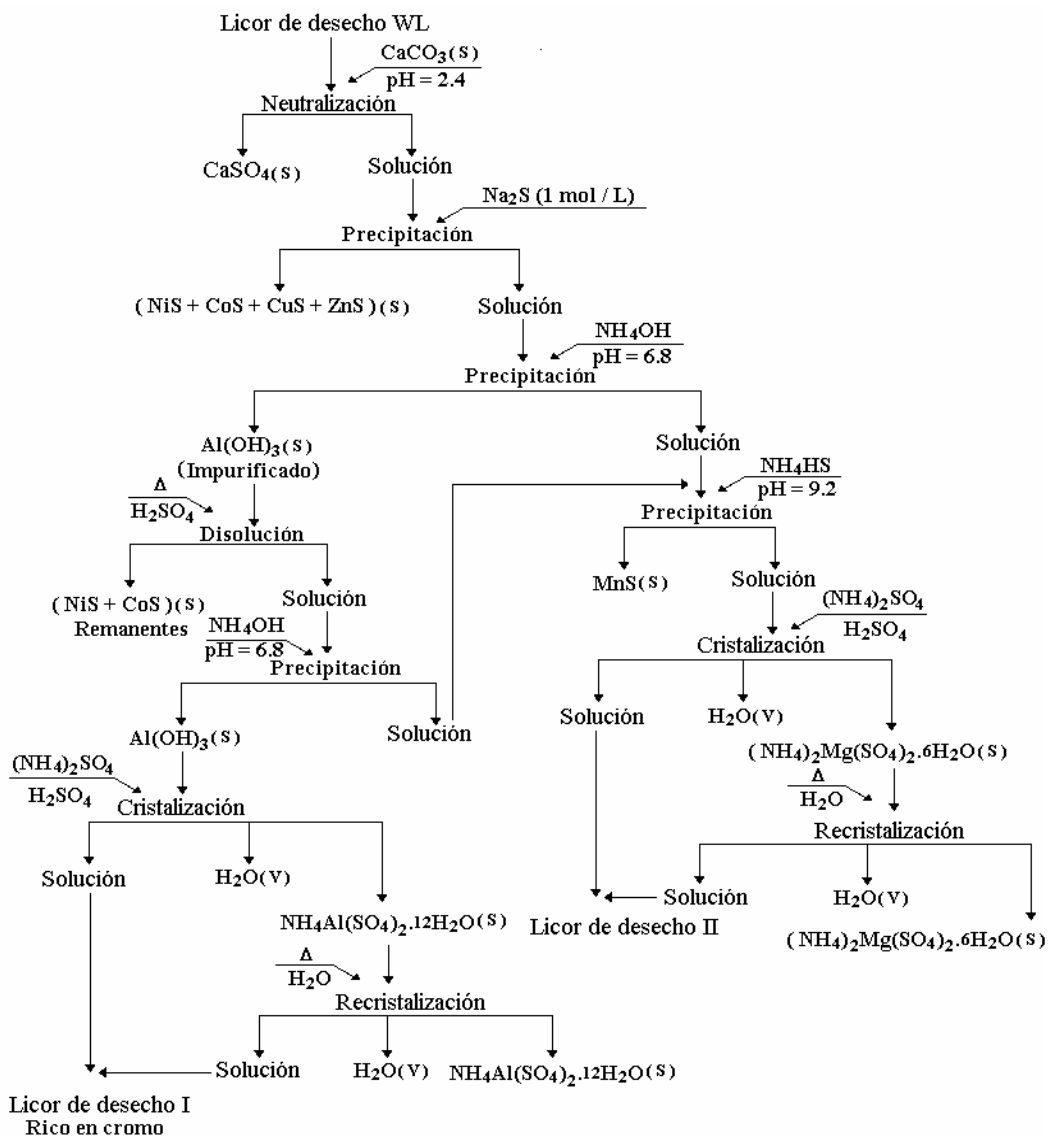
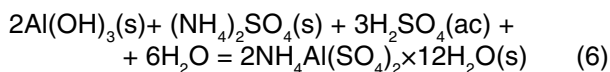


Fig. 1. Esquema de tratamiento del licor de desecho WL.

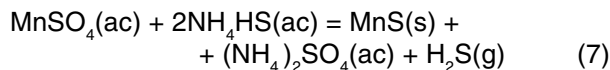


Posteriormente se recrystaliza varias veces para separar la mayor cantidad posible de impurezas. Se seca en la estufa a 40 °C, se pesa y se somete a análisis químico. Al licor de desecho resultante de esta etapa (licor I) se realiza análisis químico.

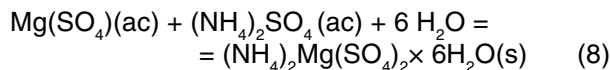
Etap 3. Precipitación del sulfuro de manganeso por adición de hidrogenosulfuro de amonio y obtención de la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado

Procedimiento:

Las soluciones resultantes de la primera y segunda etapas se vierten en un vaso de precipitados de 1000 mL y se añaden 76 mL de hidrogenosulfuro de amonio hasta ajustar el pH de la disolución entre 9,2 y 9,5 unidades; se obtiene un precipitado (gris) de sulfuro de manganeso, según:



El sólido se separa por filtración y se seca en la estufa. A la disolución resultante, se añaden 3 g de sulfato de amonio y se concentra por evaporación hasta un quinto del volumen inicial para obtener por cristalización la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado según la reacción:



Luego se purifica por recrystalización, se filtra y seca en la estufa a 40 °C; se pesa y se somete a análisis químico. Al licor de desecho (licor II) se realiza análisis químico.

RESULTADOS

Los valores de pH (tabla 2) mostraron la factibilidad de la precipitación selectiva de los sulfuros de níquel, cobalto, cobre, zinc, manganeso y del hidróxido de aluminio. Los

TABLA 2. VALORES DE pH DE PRECIPITACIÓN DE LOS SULFUROS Y EL HIDRÓXIDO METÁLICO

Compuestos	NiS	CoS	CuS	ZnS	MnS	Al(OH) ₃
pH	1,83	1,91	0,65	0,16	7,19	4,41

valores de energía libre calculados (tabla 3) para las reacciones de precipitación de los sulfuros y el hidróxido, arrojaron una mayor espontaneidad para la temperatura de 328 K respecto a 298 K.

La tabla 4 refleja la composición química de sulfuros obtenidos en la etapa 1.

Los modelos estadístico-matemáticos indican la influencia positiva que sobre la precipitación de la mezcla de sulfuros ejerce el aumento de la temperatura y la velocidad de agitación.

$$\xi_{Ni} = 82,65 + 1,17k + 5,29T + 0,20kTx_{Co}$$

$$\xi_{Co} = 82,46 + 1,13k + 5,20T + 0,30kT$$

Los contenidos de aluminio del sólido obtenido en la etapa 2 (tabla 5), permiten asegurar que se trata, efectivamente, del hidróxido de aluminio, aunque impurificado por otros metales. La figura 2 revela la formación de la

TABLA 3. VALORES DE ENERGÍA LIBRE CALCULADAS PARA LAS REACCIONES DE PRECIPITACIÓN DE LOS SULFUROS A LAS TEMPERATURAS 298 Y 328 K

Ecuaciones	G ^o ₂₉₈ (kJ)	G ₃₂₈ (kJ)
(1)	- 305,321	- 25665,3
(2)	- 244,63	- 56710,5
(3)	- 226,24	- 47733,3
(4)	- 233,80	- 40413,9
(5)	- 24344,8	-5811720,4

sal doble de aluminio y amonio dodecahidratado.

La tabla 6 muestra la composición química de la sal obtenida. Al comparar estos resultados con los reportados por la literatura (Alfa Aesar, 1995-1996), se pudo constatar que los valores de concentración para las impurezas se encuentran dentro del rango permisible, excepto para los elementos hierro y magnesio, cuyos contenidos exceden en alguna medida los mismos.

La tabla 7 expone la composición química del sulfuro

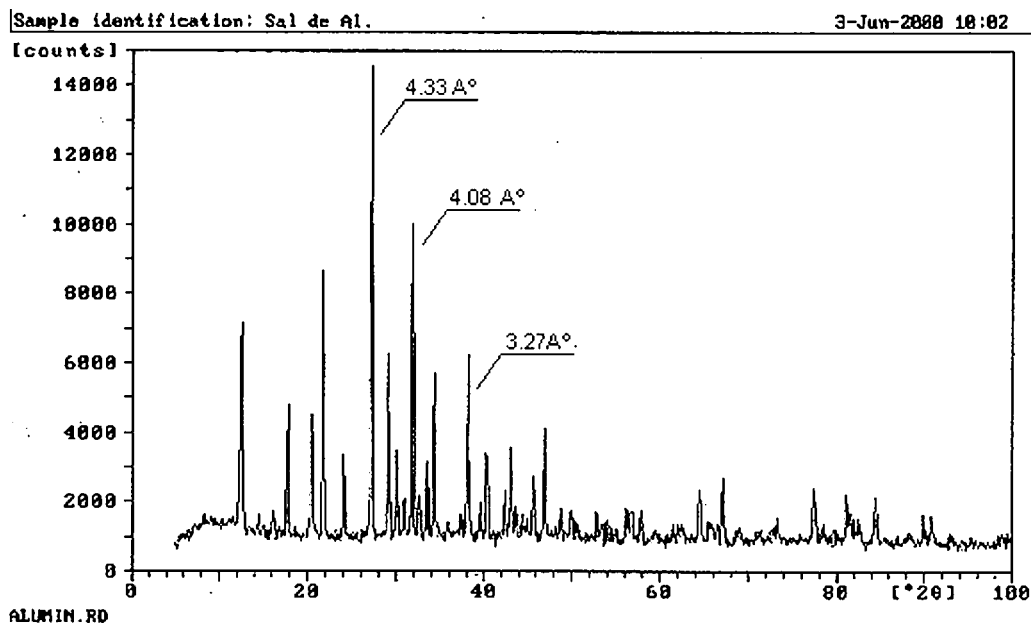


Fig. 2. Difractograma del sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidro.

TABLA 4. CONCENTRACIÓN MEDIA (%) DE LOS ELEMENTOS EN LA MEZCLA DE SULFUROS (NiS, CoS, CuS, ZnS) ETAPA 1

Nº pruebas	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
I	1,613	0,332	0,052	0,517	0,065	0,084	0,237	1,51	1,113
II	1,832	0,362	0,059	0,585	0,061	0,083	0,243	1,853	1,124
III	2,033	0,405	0,057	0,623	0,075	0,095	0,382	1,884	1,254
IV	2,071	0,408	0,058	0,635	0,077	0,096	0,411	1,886	1,283

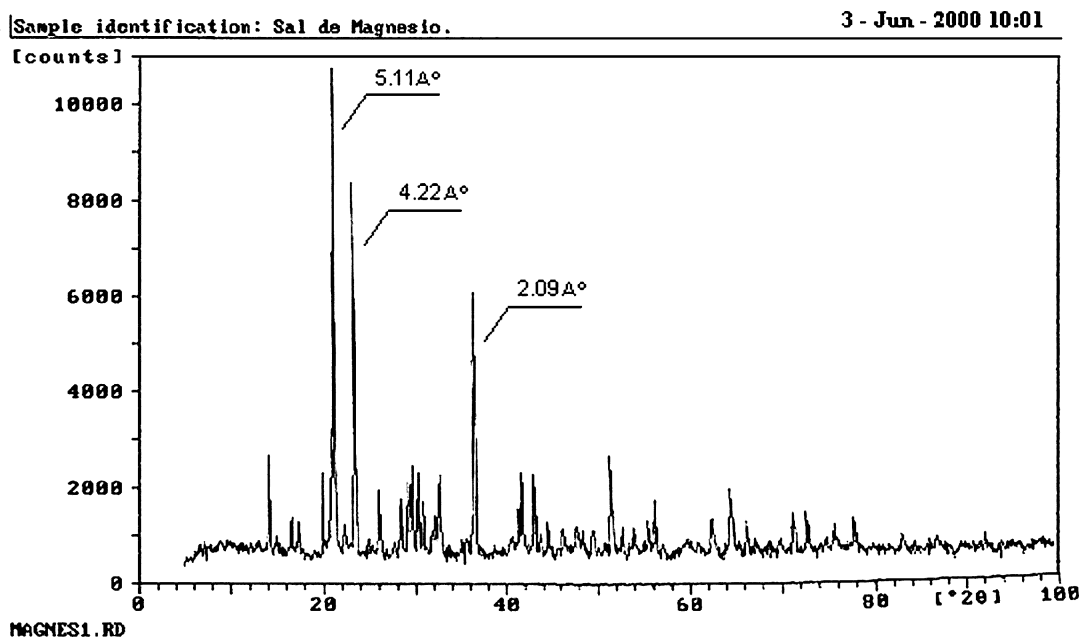


Fig. 3. Difractograma al sulfato doble de magnesio y amonio dodecahidratado.

de manganeso obtenido en la etapa 3. Los resultados alcanzados para la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado, fueron corroborados por los resultados de los análisis químicos (tabla 8) y por difracción de rayos X (Fig. 3). Se pudo constatar igualmente que los valores de concentraciones para los elementos que constituyen impurezas en esta sal, se encuentran dentro de los rangos permisibles (Alfa Aesar, 1995-1996).

El licor I constituye una fuente de obtención de cromo atendiendo a la alta concentración que alcanza en él este metal (tabla 9). El licor II que queda como residual del tratamiento, tiene un valor de pH de 7,5 unidades y contenidos poco significativos de elementos metálicos pesa-

dos (tabla 9), lo que lo hace de un efecto contaminante considerablemente menor que el licor original WL.

CONCLUSIONES

- El tratamiento aplicado al licor de desecho WL, permite obtener sales dobles con valores de impurezas dentro del rango permisible para la mayoría de los metales que contienen.
- Los mejores resultados de precipitación de los sulfuros de níquel, cobalto, cobre y zinc, se obtuvieron para la temperatura de 328 K y velocidad de agitación de 160 r.p.m.

TABLA 5. CONCENTRACIÓN MEDIA (%) DE LOS ELEMENTOS EN EL HIDRÓXIDO DE ALUMINIO (Al(OH)₃) ETAPA 2

Nº pruebas	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
I	0,080	0,013	Trazas	0,004	0,348	0,589	0,252	16,17	1,77
II	0,038	0,008	0,0	0,002	0,369	0,244	0,283	20,08	1,71
III	0,062	0,015	0,0	0,008	0,352	0,212	0,313	20,60	1,75
IV	0,083	0,012	Trazas	0,009	0,365	0,610	0,336	19,51	1,66

TABLA 6. CONCENTRACIÓN MEDIA (%) DE METALES EN EL SULFATO DOBLE DE ALUMINIO Y AMONIO DODECAHIDRATADO (NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O) ETAPA 2

Nº pruebas	Ni	Co	Cu	Zn	Mg	Mn	Al	Cr
I	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003	0,0006	5,895	Trazas
II	0,001	0,000	Trazas	0,000	0,003	0,0009	5,896	Trazas
III	Trazas	0,000	0,000	0,000	0,003	0,0009	5,896	Trazas
IV	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,0008	5,896	Trazas

TABLA 7. CONCENTRACIÓN MEDIA (%) DE LOS ELEMENOS EN EL SULFURO DE MANGANESO (MnS) (%) ETAPA 3									
Nº pruebas	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
I	0,043	0,022	0,002	0,104	0,144	1,001	44,08	1,917	0,011
II	0,022	0,030	0,003	0,006	0,095	0,821	44,08	1,067	0,015
III	0,025	0,023	0,002	0,006	0,061	0,798	44,09	2,116	0,008
IV	0,014	0,027	0,002	0,006	0,059	0,787	44,10	2,107	0,009

TABLA 8. CONCENTRACIÓN MEDIA (%) DE LOS ELEMENTOS EN EL SULFATO DOBLE DE MAGNESIO Y AMONIO HEXAHIDRATADO ((NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O) ETAPA 3									
Nº pruebas	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
I	0,0079	0,0017	0,0011	0,0012	0,0179	6,6800	0,2498	0,0258	0,0013
II	0,0082	0,0020	0,0006	0,0016	0,0186	6,6920	0,2520	0,0249	0,0018
III	0,0088	0,0020	0,0010	0,0017	0,0187	6,7010	0,2482	0,0264	0,0020
IV	0,0083	0,0019	0,0009	0,0015	0,0184	6,691	0,2500	0,0257	0,0017

TABLA 9. CONCENTRACIONES MEDIAS (G/L) DE LOS ELEMENTOS EN LOS LICORES DE DESECHO									
Licor de desecho I . Etapa 2									
Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	
Trazas	0,0002	Trazas	0,0003	0,201	0,0200	0,1126	Trazas	0,2245	
Licor de desecho II. Etapa 3									
0,0004	0,0005	Trazas	0,0002	0,0020	1,439	0,196	Trazas	Trazas	

- En el proceso de tratamiento se genera un licor rico en cromo (licor I) con posibilidades de aprovechamiento industrial.
- Con la metodología de extracción propuesta, se reduce considerablemente el impacto al medio ambiente al eliminar la acidez del licor residual (licor II) y disminuir su contenido de metales pesados.

BIBLIOGRAFÍA

- ALFA AESAR [JOHNSON MATHEY CARTALOG COMPANY]: The Right Chemicals, The Right Chemistry, 1995-1996.
- BARRABIA, E.: "Estudio preliminar de una variante de recuperación de valores metálicos a partir del licor ácido de la E.P.S.A". Trabajo de diploma, Facultad de Metalurgia, ISMM, Moa, 1997.
- CALZADILLA, P.A.: "Recuperación de cromo contenido en el WL". Trabajo de Diploma, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1994.
- CASADO, J; Y R. GARCÍA: "Tratamiento de residuales con coral", Informe Técnico, CIS, Moa, 1986.
- FONSECA, M.: "Separación de níquel y cobalto en licores ácidos", Informe Técnico, CIS, Moa, 1988.
- GARCÍA, R.: "Tratamiento de residuales de la E.P.S.A", Informe Técnico, CIS, Moa, 1988.
- LABADIÉ, S. Y OTROS: "Tecnología del tratamiento del licor WL con pulpa de sedimentos coralinos y ca". Trabajo de Diploma, ISPJAE, La Habana, 1995.
- LANDAZURY, S.: "Proceso de tratamiento del licor WL con amoníaco". Trabajo de Diploma, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1995.
- MORRELL, A.: "Desarrollo de una metodología para la descontaminación del WL y recuperación de algunos valores metálicos". Trabajo de Diploma, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1990.
- PÉREZ, F.: "Estudio cinético de la reacción de neutralización del licor WL con un pH = 4,5", Informe, Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica, La Habana, 1991.
- PERRY, R. Y C. CHILTON: Chemical engineers Handbook, T. I, Edición Revolucionaria, La Habana, 1985.
- SIFONTE, S.: "Determinación de las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor WL con carbonato de calcio", Informe CIS, Moa, 1974.
- SOSA, M. M.: "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, 1998.
- SOVOL, I.: "Utilización del licor WL al 20% para el lavado de las colas del mineral laterítico", Informe CIS, Moa, 1981.
- ZELIKMAN, A. N., G. M. VOLDMAN Y L. V. BELIAEVSKAYA: Teoría de los procesos hidrometalúrgicos, pp. 328-352, Editorial Metalurgia, Moscú, 1975.