

**PROCESO DE RESINA-EN-PULPA PARA LA RECUPERACION DE NIQUEL Y COBALTO DE PULPAS DE COLAS DE LA TECNOLOGIA CARON CON RESINAS IMINODIACÉTICAS.**

**RESIN-IN-PULP PROCESS FOR NICKEL AND COBALT RECOVERY FROM TAILINGS PULPS CARON'S TECHNOLOGY USING IMINODIACETIC RESINS.**

Yilian Batista López<sup>(1)</sup>, Esteban Alfonso Olmo<sup>(1)</sup>

En la tecnología carbonato – amoniacal, primera probada a nivel industrial para el tratamiento de lateritas, se produce la emisión al medio de una pulpa de desecho (colas) con contenidos de metales en la fase líquida que no fueron recuperados durante el proceso, la cual es enviada a una represa llamada colera, donde es almacenada para su posible uso posterior. La concentración de níquel en solución es 45 veces mayor que la concentración de cobalto, por lo que se muestra en este trabajo solamente la recuperación del níquel. Para el nivel de níquel estudiado de 450 mg /L disuelto en la fase líquida de la pulpa de desecho, la cantidad recuperable anualmente es de unas 900 t de níquel. Se empleó una resina iminodiacética para estudiar la posible recuperación de los bajos niveles de níquel y cobalto disueltos en las pulpas procedentes de la planta de lixiviación y lavado procesadas por la mencionada tecnología conocida también como Tecnología Caron mediante el proceso de resina en pulpa (RIP) empleando 5 etapas para la sorción en sistema a contracorriente de pulpa –resina. Para la selección de la resina apropiada fueron determinadas las curvas de carga en níquel y cobalto de cada una de las resinas. Para la desorción de los metales de la resina cargada seleccionada se emplearon soluciones de ácido sulfúrico de varias concentraciones a 50°C. El empleo de soluciones con concentración de ácido sulfúrico 1.5 M resultó la más adecuada en el proceso de desorción, alcanzándose concentraciones de níquel en el eluato mayores de 19.0 g/ L y la posible obtención de la sal doble de Ni y amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>NiSO<sub>4</sub>6H<sub>2</sub>O.

**Palabras clave:** Recuperación de níquel y cobalto, resinas iminodiacéticas, tecnología Caron

In the carbonate - ammoniacal technology, the first proven at industrial level for the laterites treatment, the emission takes place to the means of a waste pulp (lines) with contents of metals in the liquid phase that were not recovered during the process, which is send to one dam called cholera, where it is stored for its possible later use.

For the level of the studied nickel of 450 mg / L dissolved annually in the liquid phase of the pulp the recoverable quantity is of about 900 t.

An iminodyacetic resin was used to study the possible recovery of the first floor nickel levels and cobalt dissolved in the pulps coming from the leaching plant and laundry also processed by the mentioned well-known technology as Technology Caron by means of the process of resin in pulp using 5 stages for the sorption in reverse current system to pulp - resin.

For the selection of the appropriate resin the load curves were determined in nickel and cobalt of each one of the resins. For desorption of the metals of the selected loaded resin solutions of sulphuric acid of several concentrations were used at 50 C°. The use of solutions with concentration of sulphuric acid 1.5 M was the most appropriate in the desorption process, being reached nickel concentrations in the eluato bigger than 19.0 g / L and the obtaining of the double salt of Ni and ammonium. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>NiSO<sub>4</sub>6H<sub>2</sub>.

**Keywords:** Recovery of nickel and cobalt, iminodiacetic resins, Caron technology.

**Recibido:** 11 de septiembre del 2012

**Aprobado en su forma original:** 20 de mayo del 2013

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona 12028 Km<sup>1/2</sup> Boyeros, La Habana, Cuba, CP-10800 Correo electrónico: [yilian@cipimm.minbas.cu](mailto:yilian@cipimm.minbas.cu)

## INTRODUCCIÓN

Las pulpas lixiviadas carbonato-amoniacaes de lateritas reducidas en la tecnología Caron, se someten por lo general al proceso de decantación y lavado a contracorriente (C.C.D) para la obtención de una solución preñada de níquel (Estrada, Castellanos y otros, 1972).

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

En Cuba existen dos plantas, en las empresas de Nicaro (René Ramos Latour) y Punta Gorda (Ernesto Che Guevara), aunque en la actualidad sólo opera ésta última.

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 (Estrada, Castellanos y otros, 1972); (Slotsov L, Alfonso E, 1975); (Slotsov L, Alfonso E, 1977); (Slotsov L, Alfonso E. Reporte de investigación No RI -555,2005)

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 (Gavin Freeman, 2003), usados comercialmente en la recuperación de oro, plata y uranio.

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. Además, la resina presente en la pulpa puede re-extraer parte de estos metales precipitados (Slotsov L, Alfonso E, 1975)

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 respectivamente.

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.

Teniendo en cuenta que estos sorbentes cargados con Ni y Co no son regenerables con soluciones fuerte carbonatos amoniacaes, se pueden ser regenerar con ácido sulfúrico.

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 Nicaro, de modo de establecer de forma preliminar los principales parámetros de operación en la recuperación de níquel y cobalto por este procedimiento que permita comprobar su viabilidad económica preliminar.

**MATERIALES Y MÉTODOS**

El proceso de resina en pulpa consiste en que el contacto con la resina se produce directamente en la pulpa.

Los metales disueltos en la fase líquida de la pulpa se adsorben en la resina, la cual es separada de la pulpa por medio de una malla con una apertura tal que permita el paso de la pulpa, reteniendo sobre la malla la resina. Los metales contenidos en la resina saturada son desorbidos con solución de ácido sulfúrico, la resina regenerada y lavada con agua es recirculada al proceso de resina en pulpa el cual se lleva a cabo generalmente en reactores tipo pachuca.

Pulpa fresca de la cuarta etapa de lavado de la empresa de Nicaro.

En la tabla I, se muestra la composición de la muestra procesada.

La densidad de la pulpa era de 1.403 y el % sólidos de 39.0%

Para la separación de la resina de la pulpa se empleó una malla de material sintético de 0.2 mm de apertura.

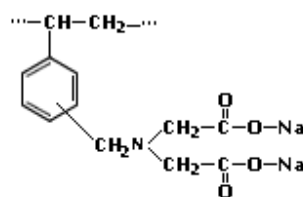
Las resinas iminodiacéticas tienen la propiedades de un reactivo específico ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos.

Tamaño típico del grano 0.60 – 0.85 mm.

Capacidad Total de Intercambio Iónico, Forma H<sup>+</sup>, ( húmedo volumétrico): 1.1 – 2.0 eq / L.

Sus ventajas sobre las demás es la selectividad que muestran hacia metales de transición y el carácter de ácido débil del grupo funcional facilita la fácil regeneración con ácido mineral.

La fórmula del grupo funcional es



**Tabla 1. Composición de la pulpa procesada.**

Metal	Ni	Co	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	pH
Solución mg/L	450.0	10.0	100.0-	-	<0.7	3.0	2.4	12740.0	6000.0	8.5
Sólido p.p.m.	4200	800.0	49800.0	482000	54	330.0	6800	-	-	-

Resinas iminodiacéticas

Tamizadas por malla para la separación de las partículas menores de 0.2 mm en forma H<sup>+</sup>

El tiempo de contacto con agitación de la pulpa y las resinas – 180 minutos.

Soluciones de ácido sulfúrico de concentración de 1.0 M, 1.5 M y 2M.

Preparadas a partir de ácido sulfúrico de 97.0% de pureza (d = 1.83).

Las pruebas de resina en pulpa se realizaron en 5 etapas a contracorriente en pomos plásticos provistos de una malla con apertura de 0.2 mm para la separación de la resina de la pulpa. Para la agitación de los pomos con pulpa y resina se utilizaba un agitador de bandeja de laboratorio.

Tiempo de contacto de cada etapa con agitación – 35 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

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fig 1 CARGA DE Ni EN RESINAS IMINODIACÉTICAS

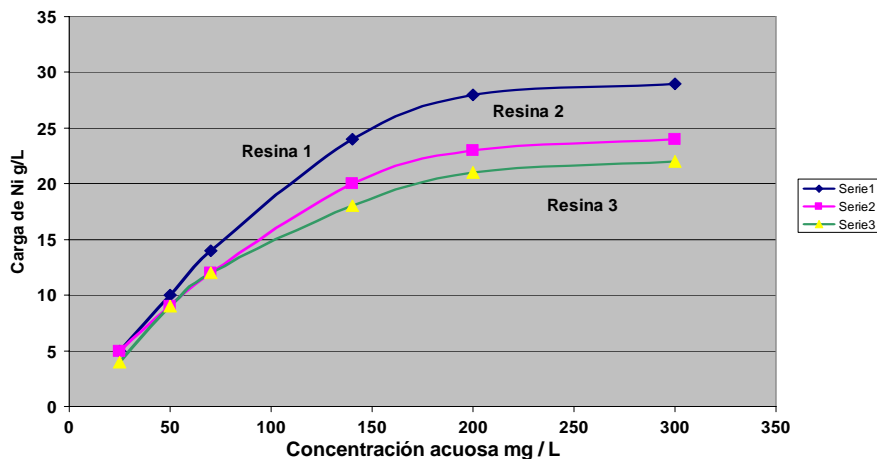


Figura 1. Carga de Ni en resinas iminodiacéticas

Fig 2 CARGA DE Co EN RESINAS IMINODIACETICAS

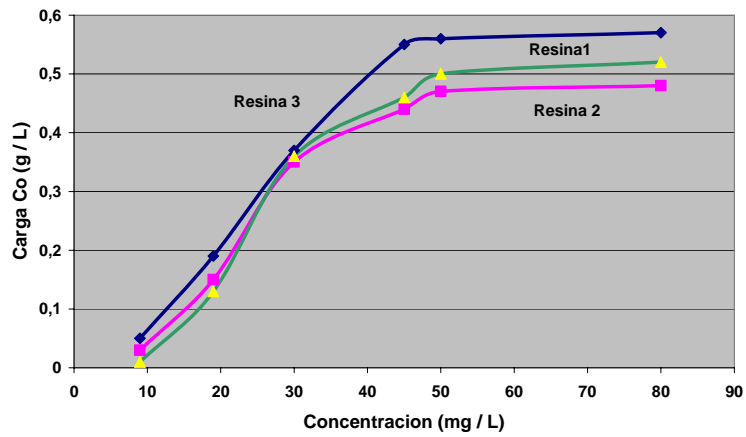


Fig. 2. Carga de Co en resinas iminodiacéticas

Fig. 3 CARGA EN RESINA IMINODIACETICA

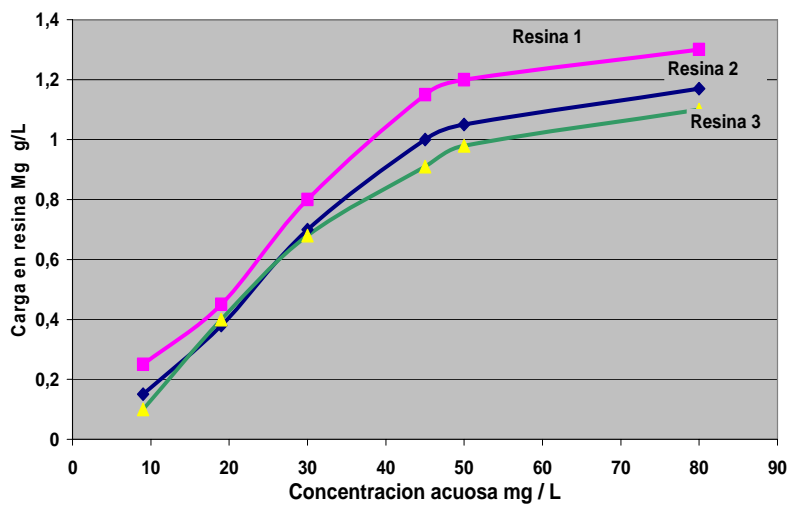


Figura 3. Carga de Mg en resinas iminodiacéticas

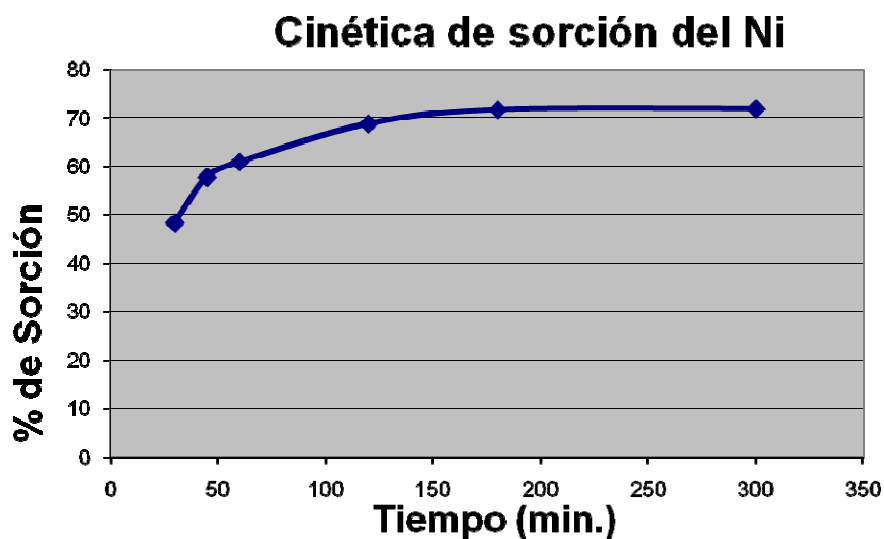


Figura 4. Concentración de Ni por tiempo en la resina 1

Tabla 2. 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
<b>FASE LÍQUIDA (mg/L)</b>					
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
<b>FASE RESINA (g/L)</b>					
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

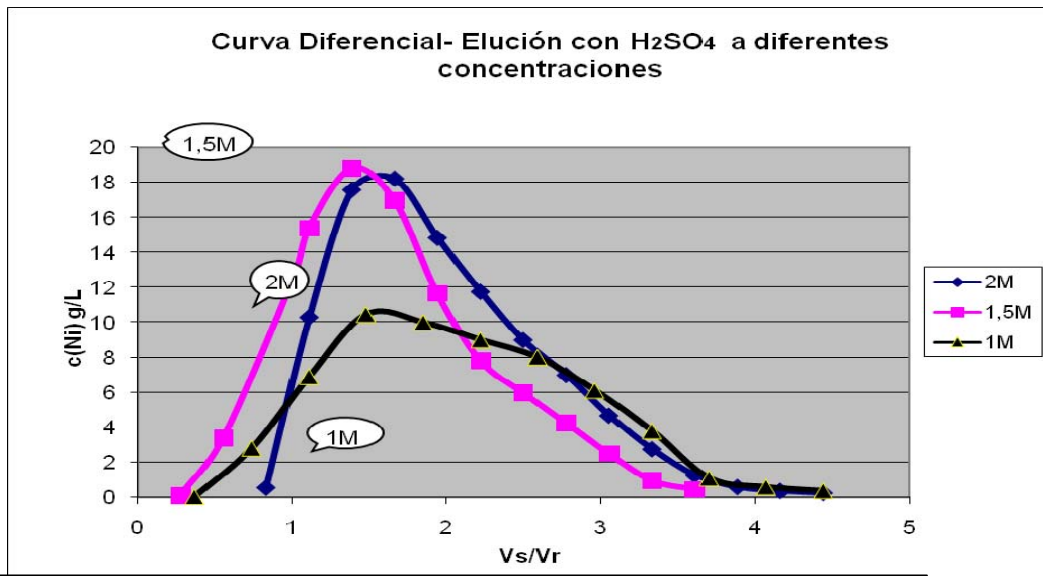


Figura 5. Curva de desorción diferencial para el Ni empleando como solución desorbedora H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes concentraciones en la resina 1.

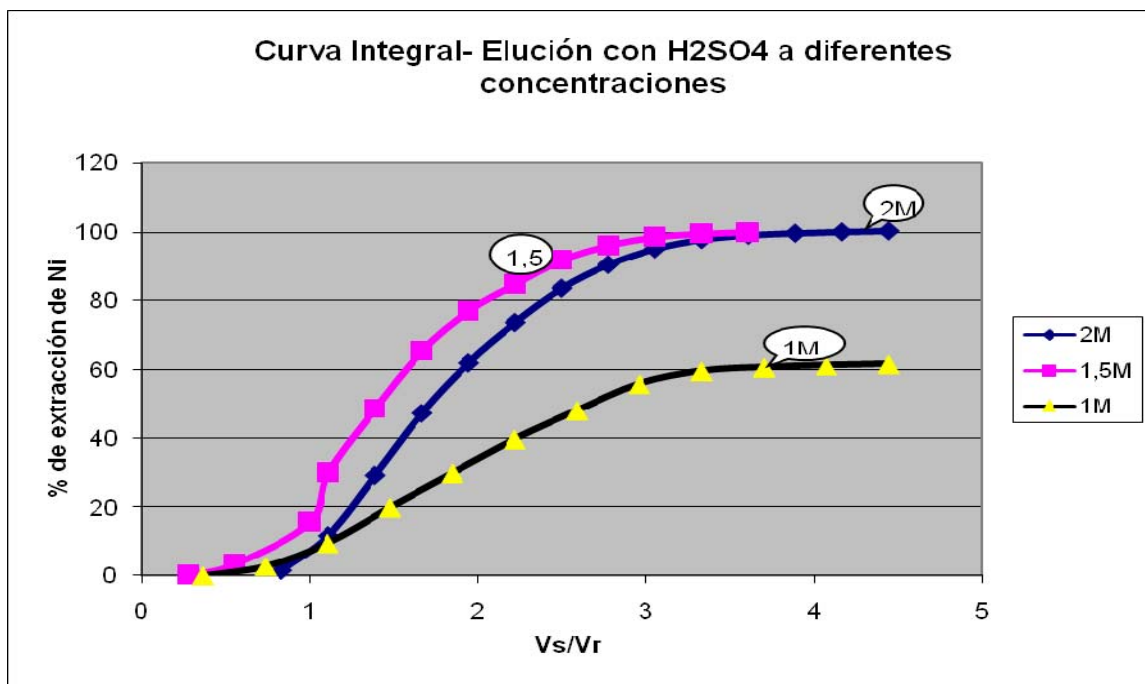


Figura 6. Curva de desorción acumulativa para el Ni empleando como solución desorbedora H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes concentraciones

Las curvas de carga para el níquel, cobalto y magnesio se muestran en las figuras 1, 2 y 3. La extracción de níquel fue mayor para la resina 1, aunque las otras exhiben índices aceptables comparativamente.

Con relación al cobalto no se aprecia una diferencia notable de extracción en las resinas 1 y 2, siendo mayor en la resina 3.

El magnesio se comporta de forma similar al cobalto, siendo la mayor extracción en la resina 1.

En la figura 4 se muestra la cinética de carga de la resina 1 (resina marca Lewatit TP 207), seleccionada como la mejor en las pruebas de carga de metales.

Se observa que a partir de los 180 minutos se alcanza la máxima adsorción de níquel en las condiciones dadas.

Después de alcanzado el equilibrio en el proceso de sorción en sistema a contra corriente de resina pulpa, se determinaron los contenidos de metales en las fase líquidas y sólidas de la pulpa, así como en la fase resina (Tabla II), observándose máximas extracciones de níquel y cobalto de las fases líquidas y sólidas de la pulpa de 95.0 – 97.0% para la fase líquida y 2.0 –5% para la fase sólida.

La desorción de los metales de la resina 1 fue estudiada con soluciones de ácido sulfúrico 1.0M, 1.5M y 2M.

En la figura 5 se muestran los resultados de la desorción, observándose que la máxima concentración de níquel (19 g/L) se obtiene con la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.5M al pasar 1.39 volumen de solución de ácido por volumen de resina.

La desorción completa de Ni (Fig. 6) se logra al pasar 4.45, 3.6 y 3.9 volúmenes de ácido 1.0M, 1.5M y 2M por volumen de resina, respectivamente.

Los mejores resultados se obtuvieron con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.5 M como solución desorbedora con la cual se alcanza concentración de Ni en los eluatos similares a las obtenidas con la solución 2.0M. y se requiere menor volumen de solución por volumen de resina para lograr la total desorción del mismo

La presencia de sulfato de amonio en la solución desorbedora puede dar lugar a la formación de la sal doble de sulfato de amonio y sulfato de níquel. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>NiSO<sub>4</sub>6H<sub>2</sub>O.

## CONCLUSIONES

1.- Se ha demostrado la posibilidad real de procesar las colas de la tecnología carbonato – amoniaco para recuperar el níquel y el cobalto contenido en fase líquida de la pulpa y parte de estos metales co-precipitados durante el proceso de lixiviación y lavado del mineral laterítico reducido.

2.- Las máximas extracciones de níquel y cobalto alcanzadas de las fases líquidas y sólidas de la pulpa son de 95.0 – 97.0% para la fase líquida y 2.0 –5% para la fase sólida

3.- Es posible la obtención de eluatos con concentración de hasta 19.0 g/L, de níquel, y 1.39 g/L de cobalto con el empleo de solución de ácido sulfúrico 1.5 M como solución desorbedora.

4.- En las condiciones establecidas en las pruebas de sorción en sistema a contracorriente de resina y pulpa, se comprobó que a partir de la cuarta etapa más del 95 % del Ni y Co de la fase líquida de la pulpa y la extracción adicional de más del 2% del Ni y 5.0% del cobalto de la fase sólida.

## BIBLIOGRAFIA

Estrada, S.; Castellanos, J. y otros. 1972. Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel, 1 ed. Instituto Cubano del Libro, La Habana, 198 p.

Gavin Freeman. 2003. Literature Review for a resin-in-pulp process for recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings. Berend Wassink, Dept. Of Metals and Materials Engineering. The University of British Columbia. Vancouver, B: C: Canada V6T 1Z4 Dic.

Gavin Freeman. 2005. Towards a Resin-in-Pulp Process for Recovery of Nickel and Cobalt from Laterite Leach Tailings: an Imminodiacetic Acid Ion Exchange resin Prospective Resin. Sherrit International Corporation, 900-354<sup>th</sup> Avenue SW Calgary Alberta, Canada, T2POJ1.

Slotsov, L.; Alfonso, E. 1975. Empleo de las resinas en el proceso amoniacal para la recuperación de níquel y cobalto. Segunda etapa: Tratamiento de la pulpa. Informe Proyecto 73047, CIPIMM, La Habana, Cuba.

Slotsov, L.; Alfonso, E. 1977. Tratamiento de la serpentina por la tecnología carbonato-amoniaco con el empleo de porción en pulpas. Reporte Técnico No 270, CIPIMM, La Habana, Cuba.

Slotsov, L.; Alfonso, E. 1975. Extracción por sorción de Ni y Co de la pulpa carbonato amoniaco del mineral reducido de la fábrica de Nicaro. Reporte de investigación No RI -555, CIPIMM, La Habana, Cuba.