Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1471-1476

LIXIVIACIÓN DE RESIDUOS DE CATALIZADORES USADOS EN LA REFINACIÓN DE ACEITES VEGETALES, PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL

Ernesto de la Torre[*]*, Alicia Guevara, Ana Nepas*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

0255-6952 ©2009 Universidad Simón Bolívar (Venezuela)

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1471-1476

LIXIVIACIÓN DE RESIDUOS DE CATALIZADORES USADOS EN LA REFINACIÓN DE ACEITES VEGETALES, PARA LA RECUPERACIÓN DE NÍQUEL

Ernesto de la Torre[*]*, Alicia Guevara, Ana Nepas*

Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Metalurgia Extractiva, Quito-Ecuador

** E-mail:etorre@epn.edu.ec*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Los catalizadores usados, que constituyen actualmente un desecho de la industria de refinación de aceites vegetales, han sido caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) y análisis por espectrofotometría de absorción atómica (AA). Se han ensayado procesos de lixiviación ácida y alcalina para la recuperación de níquel presente en estos materiales, usando pretratamientos por tostación. Los resultados obtenidos permiten proyectar una aplicación industrial a este proceso.

Palabras Claves: *Lixiviación níquel, valorización catalizadores usados*

Abstract

Used catalysers, which are nowadays a residue from the vegetal oil industries, have been analyzed by the ray-x diffraction (DRX) and atomic absorption spectrophotometry (AA). There have been tested processes based on acid and alkaline leaching for the recuperation of nickel in these materials, by using pre-treatments of roasting. The obtained results let us find an industrial application to this process.

Keywords*: Nickel leaching, used catalyser valorization*

1. INTRODUCCION

Los minerales portadores de níquel en la naturaleza se los encuentra como sulfuros: pentlandita $Fe_5Ni_4S_8$ (con un 34% Ni), millerita NiS, linneites $(Fe,Co,Ni)_3S_4$, pirrotina-niquelífera; como arseniuros de níquel, asociados con cobalto: loellingita-nickeloan $As_2(Co,Fe,Ni)$ y como óxidos: garnierita $(Ni, Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$ y lateritas niquelíferas.

Los minerales concentrados comerciales de níquel poseen entre 6 – 20% Ni además de cobre y cobalto como impurezas, mientras que ciertos concentrados de cobre llegan a tener hasta 1% Ni, concentrados de pirrotina niquelífera tienen 0,8%Ni, y se encuentran lateritas con contenidos de hasta 3% Ni (Bleiwas [1], De la Torre *et al.* [2]).

La metalurgia extractiva del níquel a partir de estos minerales es muy compleja y costosa, dado que los procesos convencionales de fusión-conversión, sólo logran una mata blanca de niquel ("Mata Besemer") debido al alto punto de fusión de este (1455^{o}C) y del óxido de níquel, NiO (> 1900 ^{o}C), que contrasta con la menor tempertura de fusión del cobre blister (1084 ^{o}C). La "mata Besemer" formada por sulfuros de níquel y cobre con cantidades menores de cobalto, oro y platino, es tratada en base del Proceso INCO, que mediante un enfriamiento lento seguido de una molienda y separación magnética, recupera una aleación Ni, Cu, Co, Au, Pt que es refinada posteriormente. De los relaves de la separación magnética se recuperan por flotación, los sulfuros de níquel, que tratados por tostación en dos etapas (oxidante y reductora) permiten obtener níquel metálico (Wiseman *et al.*[3]).

El convertidor "TBRC modificado" trata matas Besemer y matas de níquel para producir níquel metálico. Este convertidor logra temperaturas mas elevadas que los convertidores convencionales, mediante quemadores oxi-fuel y la inyección de oxígeno al baño fundido. La rotación del aparato evita la formación de NiO.

La refinación del níquel se realiza en reactores MOND, que procesan al metal impuro, a 170 ^{o}C y 20 bar con inyección de monóxido de carbono, logrando volatilizar al níquel como níquel carbonilo

($Ni(CO)_4$), para luego recuperarlo por condensación, y descomposición térmica (Wiseman *et al*.[3]).

De igual forma los procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de níquel son costosos y complejos, requieren altas presiones y temperaturas, dada la baja solubilidad de los óxidos y sulfuros de níquel.

El proceso AMAX, realiza una lixiviación sulfúrica a 90 ^oC con inyección de aire, mientras que el proceso NIPPON-MINING, efectúa una lixiviación sulfúrica en autoclave a 170 ^oC y 50 Bar con la inyección de aire.

El proceso FALCON BRIDGE, hace una lixiviación con ácido clorhídrico (2600 g/L) y cloro gaseoso a 70 ^oC. El proceso SHERRITT-GORDON, se basa en una lixiviación amoniacal, a 83 ^oC y 7 Bar (Tyrole *et al*. [4]).

Las reservas mundiales estimadas de minerales de níquel ascienden a 50´000.000 de toneladas, con una producción de 800.000 ton/año y un precio de alrededor de 14.645 $USA/ton (Infometales.com, [5]). Los yacimientos más grandes se encuentran en Canadá, la antigua Unión Soviética, Nueva Caledonia, Australia y Cuba, por esta causa es de interés mundial dinamizar el reciclado de materiales con contenidos de níquel, como una de fuente alternativa para éste metal.

Por otro lado, los aceites y grasas vegetales son mezclas complejas de triésteres de glicerol, algunos de los aceites tal como son extraídos, no son directamente utilizables, por su falta de sabor, su consistencia inapropiada y un alto contenido de grupos difíciles de digerir. Adicionalmente, debido a su alta concentración de dobles enlaces, los aceites al natural se oxidan fácilmente en el aire, produciendo un sabor ácido, (aceite rancio). Este proceso reduce la vida útil de los aceites, lo cual limita enormemente su aplicación industrial, siendo necesaria la hidrogenación de aceites y grasas vegetales para consumo alimenticio (Fuentes et al., [6]).

La composición química de un aceite se da normalmente en términos de los ácidos grasos que resultan de una hidrólisis, así por ejemplo el aceite de soya tiene aproximadamente: ácido linolénico 8%, ácido linoleico 50%, ácido oleico 27%, ácido esteárico 4%, ácido palmítico 10% (este ácido tiene 16 carbonos y está completamente saturado).

Para su mejor aprovechamiento se debe disminuir al mínimo la cantidad de linolénico, disminuir un poco la de linoleico, aumentar la de oleico, sin pasar mucho eláidico a esteárico. Esto se logra obtener con una hidrogenación catalítica, parcial y controlada de los dobles enlaces, para obtener ácido oleico, sin una excesiva isomerización cis-trans de oleico a eláidico y sin excesiva hidrogenación a esteárico (Fuentes *et al*. [6]).

La reacción de hidrogenación se lleva a cabo utilizando un catalizador de níquel soportado o "Níquel Raney" a temperaturas entre 150 y 200 ^oC y 0.1 a 0.7 MPa de hidrogeno puro, en autoclaves con agitación moderada, alta temperatura y alta concentración de catalizador. Esto trae como consecuencia una concentración baja de hidrógeno en la superficie del catalizador y por lo tanto no se produce una hidrogenación excesiva.

Como las moléculas de reactivos son muy grandes se desean poros grandes que eviten un proceso limitado por difusión de reactivos o productos. Los metales como el níquel que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno y lo disocian homolíticamente (Fuentes *et al*.[6], Miguel [7]).

Casi todos los aceites aun cuando son purificados contienen compuestos de azufre, que envenenan al catalizador desactivándolo, por lo que es necesario cambiarlo frecuentemente. El fenómeno de la desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador.

Las principales causas son: 1) envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente; 2) coquificación (formación de carbón) de la superficie; 3) reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización); 4) pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador (Fuentes et al., [6]).

Cuando algunos catalizadores se desactivan pueden ser regenerados para recuperar sus propiedades total o parcialmente. El proceso de regeneración está relacionado con la naturaleza del proceso de desactivación y supone tratamientos costosos para la eliminación de las impurezas (Miguel [7]).

En este contexto, la industria productora y refinadora de aceites vegetales en el Ecuador, genera una importante cantidad de residuos (estimado 1000 ton/año), constituidos por arcillas decolorantes saturadas y catalizadores desactivados del procesos de hidrogenación, que constituyen actualmente desechos peligrosos y contaminantes que no tienen ninguna utilización y por el contrario causan severos daños al ambiente.

Frente a esta problemática, se ha desarrollado la caracterización de los catalizadores desactivados de la hidrogenación de aceites vegetales y se han realizado ensayos de fusión y lixiviación tendientes a valorizarlos, en el presente artículo se presentan los resultados de esta investigación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización del residuo

Se realiza un muestreo aleatorio de un catalizador desactivado utilizado en el proceso de hidrogenación de una empresa productora de aceites vegetales del D. M. de Quito.

La granulometría, densidad , humedad, volátiles, cenizas, carbón fijo, se determinan en base de las normas ASTM correspondientes. Se realiza la caracterización mineralógica del material inicial y del material calcinado a 600 ^{o}C, mediante difracción de rayos X (DRX) empleando el equipo D8 Advance, las concentraciones de varios metales se realiza por disgración ácida y espectroscopía de absorción atómica (AA) utilizando un equipo Perkin Elmer A.Analyst 300.

2.2 Ensayos de fusión y lixiviación

Para la fusión se utiliza un horno de crisol con calentamiento a gas. Se realiza una calcinación previa del residuo a 900 ^{o}C por 1 hora, para eliminar el material orgánico y luego se funde para obtener una mata de niquel. Se utilizan 50 g de muestra inicial y fundentes: cuarzo 12 g, borax 40 g, carbonato de sodio 60 g y pirita 15 g.

Con las matas obtenidas se realiza una lixiviación al 30% de sólidos con H_2SO_4 a 50 g/L, a 80 ^{o}C, durante 2 horas.

2.3 Ensayos de lixiviación

Se realizan ensayos de lixiviación a temperatura ambiente (aproximadamente a 20^{o}C) al 5% de sólidos con HCl; H_2SO_4, HNO_3, NH_4OH, a una concentración de los lixiviantes de 20 g/L, en lecho agitado a 700 rpm, durante 24 horas con el material inicial y con el material calcinado a 600 ^{o}C, trabajando con aire y sin aire (usando con crisol tapado).

Se realizan ensayos de lixiviación al 33% de sólidos con HCl a 20 g/L y 40 g/L; H_2SO_4 a 20 g/L y 40 g/L, en lecho agitado a 700 rpm, durante 24 horas con el material inicial y se determina la cinética de lixiviación del níquel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del residuo

En muestras obtenidas de los residuos del catalizador desactivado se efectuaron diversos análisis tendientes a caracterizarlos, determinar elementos valiosos que podrían valorizarlo, y orientar los futuros tratamientos.

Los resultados promedio se reportan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas y del residuo de catalizador desactivado.

Propiedades Físicas	
Granulometría, d_{80} (um)	250
Densidad real (g/cm^3)	1,71
Densidad aparente (g/cm^3)	0,57
Propiedades Químicas	
Humedad (%)	2,1
Material Volátil (%)	51,7
Cenizas (%)	45,5
Carbón fijo (%)	2,8
Níquel (%)	28,6
Sílice (%)	10,7
Sodio (%)	7,9
Aluminio (%)	6,7
Hierro (%)	0,5
Calcio (%)	0,14
Plomo (%)	0,02
Manganeso (mg/Kg)	54,9
Cromo (mg/Kg)	17,4
Cobre(mg/Kg)	14,9
Cinc (mg/Kg)	10,0
Cadmio (mg/Kg)	< 0,01
Plata (mg/Kg)	< 0,01
Arsénico (ug/Kg)	< 0,01

Como se puede apreciar en la Tabla 1, el residuo analizado tiene una granulometría fina, un elevado contenido de material orgánico volátil y de cenizas. Su contenido de níquel es elevadísimo (28,6%), inclusive superior al reportado para un concentrado comercial de este metal. Además se tiene sílice, sodio, aluminio y hierro como elementos constituyentes principales, el resto de elementos reportados podrían considerarse trazas.

En la Tabla 2, se presentan los resultados de los análisis mineralógicos, estos establecen que el níquel presente en el residuo analizado se encuentra en su mayor proporción en estado metálico y la calcinación del residuo, si bien elimina el material orgánico, oxida totalmente el níquel a NiO.

Se constata además en la muestra original, la presencia de azufre en foma de sulfatos de níquel, siendo esta una probable causa de la desactivación del catalizador.

Tabla 2. Análisis mineralógico del residuo de catalizador desactivado

Minerales determinados	*Residuo de catalizador desactivado inicial (%)*	*Residuo de catalizador desactivado calcinado a 600 °C (%)*
Cristobalita (SiO_2)	21	40
Bunsenita (NiO)	1	55
Níquel (Ni)	14	-
Sulfato de níquel ($NiSO_4.6H_2O$)	9	-
Silicato de aluminio y sodio ($AlNaSiO_4$)	3	5
Material Orgánico	52	-

3.2 Fusión sulfurante y lixiviación de la mata niquelífera con H2SO4

Los ensayos de fusión realizados con la adición de pirita como mineral sulfurante, permiten escorificar al aluminio, sodio, hierro, sílice del residuo y producir una mata niquelífera cuya composición mineralógica se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis mineralógico de la mata niquelífera.

Minerales determinados	*(%)*
Pentlandita ($Fe_5Ni_4S_8$)	45
Heazlewoodita (Ni_3S_2)	53
Oxihidróxido de níquel ($Ni_{1,94}O_3H_{0,91}$)	1
Cuarzo (SiO_2)	1

Este proceso concentra y separa al níquel como pentlandita ($Fe_5Ni_4S_8$) y heazlewoodita (Ni_3S_2), minerales que representan el 98% de la mata.

Los ensayos de lixiviación sulfúrica a 50 g/L de H_2SO_4 a 80 °C durante 2 horas, realizados con la mata niquelífera, solo reportan una recuperación del níquel disuelto inferior al 10%.

3.3 Lixiviación de residuo con diversos agentes lixiviantes, en pulpas diluidas

Según se puede constatar en la Tabla 4, los ensayos de lixiviación realizados con los agentes lixiviantes ácidos: HCl, H_2SO_4, HNO_3 y el residuo original demuestran una elevada disolución del níquel, una pequeña disolución del hierro y una incipiente solubilización del sodio y del calcio.

Los resultados son concordantes con las características mineralógicas del residuo, donde el níquel presente en forma metálica es soluble en medio ácido.

Por el contrario la utilización de NH_4OH, para una lixiviación amoniacal del níquel que aproveche su capacidad deformar complejos ha sido mínima.

Tabla 4. Recuperación de elementos solubles; residuo original; pulpas al 5% de sólidos; 24 horas.

Agente lixiviante concentración (20 g/L)	*Recuperación elementos en solución (%)*			
	Níquel	*Sodio*	*Calcio*	*Hierro*
HCl	68,5	1,2	0,2	12,7
H_2SO_4	88,2	0,9	0,0	21,6
HNO_3	74,1	0,3	0,2	12,1
NH_4OH	0,4	0,3	0,0	0,0

Los mejores resultados de lixiviación del níquel contenido en el residuo original, se consiguen con ácido sulfúrico (88% de recuperación). Esto sugiere que una proporción del níquel podría estar en forma de óxido NiO, el cual no es soluble en medio ácido.

Sin embargo, también se podría considerar que el niquel residual no soluble ha sufrido un recubrimiento hidrofóbico por parte de los aceites constituyentes del material, que evitan el ataque de la solución lixiviante, o la formación de azufre elemental hidrofóbico sobre la superficie del níquel, o a su vez la formación superficial de NiS, compuesto muy estable en un amplio rango de pH (2-14), y Eh entre +200mV y -600 mV (Garrels R.,[8]).

No se puede despreciar además la interacción entre los ácidos y el material orgánico presente en el residuo, el cual podría ser hidrolizado, consumiendo el agente ácido lixiviante.

Los resultados presentados en la Tabla 5, confirman la baja solubilidad en medio ácido del níquel oxidado, mientras que con el residuo calcinado en atmósfera sin aire (crisol tapado), tampoco se logra disolver totalmente el níquel, debido a que probablemente, el carbón producido por pirólisis del material orgánico o azufre elemental, o NiS, podrían recubrir parcialmente al níquel, evitando su disolución.

Tabla 5: Recuperación de níquel soluble; residuo calcinado; pulpas al 5% de sólidos; 24 horas

Agente lixiviante Concentración (20 g/L)	*Recuperación Ni en solución (%)*		
	Residuo original	*Residuo calcinado con aire a 600°C*	*Residuo calcinado sin aire a 600°C*
HCl	68,5	0,4	29,2
H_2SO_4	88,2	0,2	35,8
HNO_3	74,1	0,1	37,0
NH_4OH	0,4	0,1	0,0

3.4 Lixiviación de residuo con H2SO4 y HCl, en pulpas concentradas

Con el fin de evaluar el comportamiento del residuo en condiciones industriales de lixiviación, se realizaron ensayos con pulpas concentradas del 33% de sólidos, con HCl y H_2SO_4.

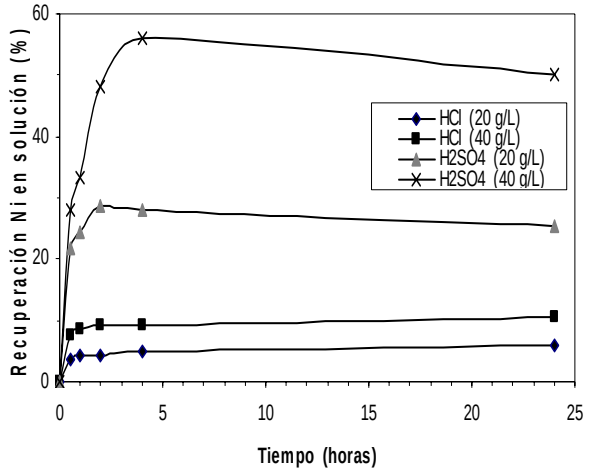


Figura 3. Cinética de la lixiviación de níquel en H_2SO_4 y HCl; Muestra: original; Pulpa al 33% de sólidos.

La cinética de disolución del níquel se presenta en la Figura 3, observándose las mejores recuperaciones (56%) con H_2SO_4 40 g/L a las 4 horas de proceso, con HCl las recuperaciones son inferiores y sólo llegan al 10%. Es importante resaltar que luego del proceso de lixiviación sulfúrica, quedan ripios con contenidos de 8% de níquel.

Se ha realizado un análisis económico preliminar para la implantación industrial del proyecto de lixiviación sulfúrica (40 g/L) del residuo original. Para este análisis se ha considerado una planta de 10 ton/mes y un precio del sulfato de níquel recuperado de 7 $USA/Kg, a partir de estos datos se logra un TIR del 38% y una recuperación de la inversión en un año.

4. CONCLUSIONES

- Se ha realizado la caracterización de un residuo de catalizadores desactivados del proceso de hidrogenación, usados en la industria productora y refinadora de aceites vegetales, determinándose un elevado contenido de níquel (28%), elemento que permitiría valorizar este residuo.
- Mediante una lixiviación sulfúrica a temperatura ambiente se ha logrando recuperar un 88% del níquel presente en el residuo, si bien el proceso debe ser optimizado, los resultados obtenidos permiten proyectar una aplicación industrial rentable para este proceso.
- Luego del proceso de lixiviación sulfúrica, todavía quedan ripios con elevados contenidos de níquel (8%), esta lixiviación parcial, podría deberse a la presencia de NiO, el cual no es soluble en medio ácido, a un recubrimiento hidrofóbico por parte de los aceites constituyentes del material que evitan el ataque de la solución lixiviante, o la formación de azufre elemental hidrofóbico sobre la superficie del níquel, o la formación superficial de NiS , sin despreciar la interacción entre los ácidos y el material orgánico presente en el residuo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores dejan constancia de su agradecimiento al personal técnico del Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX-EPN) por su cooperación en el desarrollo de esta investigación.

Esta es una contribución de la Escuela Politécnica Nacional (Quito, Ecuador).

La presente investigación contó el soporte financiero del Congreso Nacional del Ecuador, a través del proyecto DEMEX-SIGOB – 2004.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Bleiwas D.I. "Nickel Production 1987-1988", Extractive Metallurgy of Nickel & Cobalt, Proceedings of a symposium sponsored by the CiNiCo and Noferrous Pyrometallurgy Committees of The Metallurgical Society, at the 117th TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, January 25-28, 1988, 1.

[2] De la Torre E., De Cuyper J., Lucion Chr, "Estudio del comportamiento en la tostación de arseniuros de cobalto", *Politécnica*, 1993, Volumen XVIII No.1, 55.

[3] Wiseman L.G., Bale R.A., Chapman E.T., Martin B. "Inco´s copper cliff nickel refinery", Extractive Metallurgy of Nickel & Cobalt, Proceedings of a symposium sponsored by the CiNiCo and Noferrous Pyrometallurgy Committees of The Metallurgical Society, at the 117th TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, January 25-28, 1988, 373.

[4] Tyroler P.M., Sanmiya T.S., Hodkin E.W. "Hydrometallurgical processing on Inco´s pressure carbonyl residue", Extractive Metallurgy of Nickel & Cobalt, Proceedings of a symposium sponsored by the CiNiCo and Noferrous Pyrometallurgy Committees of The Metallurgical Society, at the 117th TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, January 25-28, 1988, 391.

[5] http://www.infometals.com/ (marzo 2008)

[6] Fuentes S., Díaz G., "Catalizadores. ¿la piedra filosofal del siglo xx?", La Ciencia para Todos, Fondo de cultura económica, México, 1997. Disponible en internet: http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm

[7] Miguel J., Hernández Luna, M., Herce, J.L., Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos. *UNAM*, 1993.

[8] Garrels R., Christ Ch. L., *Solutions, Minerals, and Equilibria*, 1er ed. Freeman, Cooper & Company, San Francisco, C.A., 1965.