



Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
''Dr. Antonio Núñez Jiménez''
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia - Química

CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN DE LAS COLAS DE LA TECNOLOGÍA CARBONATO AMONIACAL PARA LA EXTRACCIÓN DE COBALTO

**Tesis presentada en opción al título de Ingeniero en
Metalurgia y Materiales**

DENNIS URGELLES TAMAYO

MOA

2014



Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
''Dr. Antonio Núñez Jiménez''
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia Química

CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN DE LAS COLAS DE LA TECNOLOGÍA CARBONATO AMONIAICAL PARA LA RECUPARACIÓN DE COBALTO

**Tesis presentada en opción al título de Ingeniero en
Metalurgia y Materiales**

Autor: Dennis Urgelles Tamayo

Tutores: Prof. Asistente, Ing. Evangelia García Peña, Ms. C

Prof. Auxiliar, Ing. Amaury Palacios Rodríguez, Dr. C

MOA

2014

Yo: **Dennis Urgelles Tamayo**, autor de este trabajo de diploma, que tiene como tema **Cinética del proceso de lixiviación de las colas de la tecnología carbonato amoniacal para la extracción de cobalto** y los tutores, **Prof. Asistente, Ing. Evangelia García Peña, Ms. C.** y **Prof. Auxiliar, Ing. Amaury Palacios Rodríguez, Dr. C.**, declaramos la propiedad intelectual de este al servicio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para que disponga de su uso cuando se estime conveniente.

Firma del Diplomante

Firma del Tutor

Firma del Tutor

DEDICATORIA

- ❖ *Este trabajo va dedicado primeramente a mi madre Anabel Tamayo Leyva por su amor, confianza y sacrificio durante todos estos años de estudios.*
- ❖ *A mi papá, Dennis Urgelles Borges y a mi esposa Esther Morata Catalán que de una forma u otra me dieron su apoyo en todo momento para que yo pudiera alcanzar mi meta y cumplir este sueño.*
- ❖ *A mis suegros Mari Cruz Catalán Gómez y Enrique Morata Izquierdo por su ayuda incondicional y su apoyo en todo momento.*
- ❖ *A mi familia por darme su apoyo incondicional y en especial a mis hermanos David Urgelles Tamayo, Daniela Urgelles Palmero, y a mi madrastra.....*
- ❖ *A mis tutores, Evangelia García Peña, Amaury Palacios Rodríguez por su ayuda incondicional y por todo lo que dieron de sí mismos para que yo lograra alcanzar mi objetivo.*
- ❖ *A mis amistades que estuvieron ahí cuando más lo necesité para darme su apoyo y ayuda, Boubacar Yaranangore, Redel Aguilar Martínez, Omar Reyes Gonzales, Esbiel Velázquez Velásquez, Luis Vega Martínez.*
- ❖ *A todos los que de una forma u otra me ayudaron a la realización de mi tesis, a los que creyeron en mí.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de forma sincera la colaboración de todos aquellos que han contribuido a la realización de este trabajo, en especial:

- ❖ *A mis padres y a mi esposa por confiar en mí y darme aliento para seguir adelante en toda la etapa de estudiante.*
- ❖ *A mis tutores Evangelia García Peña y Amaury Palacios Rodríguez por su ayuda incondicional.*
- ❖ *A mis profesores que influyeron en mi formación profesional en todo lo largo de la carrera, Evagelia García Peña, Amaury Palacios Rodríguez, Lianis Columbie, Eulicer Maresma, Antonio Chang, Yunior Correa, Orleidis Loyola, Roger Samuel.*
- ❖ *A todos mis compañeros de aula, Yosbel, Redel, Yannelis, Yorlaydis, Omar, Boubacar Yaranangore, Jean Baptista, Anthony, Francisco, Esbiel, Alexis, Emilio, Ernesto, Joaquín que de una u otra forma me ayudaron en mi formación como profesional y como persona.*

PENSAMIENTO

La inteligencia consiste no solo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica.

Aristóteles

RESUMEN

El propósito de la investigación fue establecer el modelo cinético del proceso de lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal, empleando como agente lixivante el ácido sulfúrico y el sulfato de hierro (II) como agente reductor. La investigación se realizó a escala de laboratorio utilizando el diseño factorial fraccionario, donde se estudiaron como variables tecnológicas de entrada la concentración inicial de ácido sulfúrico, concentración inicial de sulfato de hierro (II), la temperatura, el contenido de sólido, la granulometría, Reynolds y el tiempo. En el trabajo se demostró que los parámetros influyen positivamente sobre la extracción de cobalto a excepción de la granulometría, que se comporta de manera inversa. A tiempos superiores a los 5 min, la extracción de cobalto se mantuvo prácticamente constante. Como producto se obtuvo un modelo cinético, el cual se validó experimentalmente con nuevas condiciones tecnológicas, las cuales fueron reproducibles con un mínimo error.

ABSTRACT

ÍNDICE

pág.

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL.....	4
1.1. Aspectos Teóricos	4
1.1.1. Lixiviación	4
1.1.2. Cinética de la lixiviación	7
1.1.3. Aspectos teóricos sobre el proceso de lixiviación ácida	8
1.1.4. Tratamiento de las colas de la tecnología CARON con el fin de extraer cobalto	10
1.2. Antecedentes	10
2. MATERIALES Y MÉTODOS	15
2.1. Materiales	15
2.1.1. Reactivos	15
2.1.2. Utensilios	15
2.1.3. Instalación empleada en el proceso de investigación.....	16
2.2. Metodologías y métodos	17
2.2.1. Metodología para la elección de los principales factores de la investigación	17
2.2.2. Metodología para la toma de muestra que se empleó en la investigación	18
2.2.3. Metodología de experimentación	18
2.3. Método cinético de investigación	33
2.4. Técnicas de análisis.....	36
2.4.1. Análisis químico por el método de Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	36
2.4.2. Análisis químico por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica	36
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
3.1. Análisis termodinámico	38
3.2. Análisis cinético	44
3.2.1. Influencia de la temperatura sobre la extracción de cobalto.....	44
3.2.2. Influencia de la concentración inicial de reactivo lixivante sobre la extracción de cobalto	45

3.2.3.	Influencia de la cantidad inicial de sulfato de hierro (II) sobre la extracción de cobalto	46
3.2.4.	Influencia de la granulometría sobre la extracción de cobalto	47
3.2.5.	Influencia del contenido de sólido inicial sobre la extracción de cobalto.....	48
3.2.6.	Influencia de la agitación sobre la extracción de cobalto	50
3.3.	Modelo cinético del proceso de lixiviación de cobalto.....	51
3.3.1.	Cinética del proceso de lixiviación.....	51
3.3.2.	Validación del modelo cinético.....	52
3.4.	Evaluación económica	53
3.5.	Evaluación ecológica.....	53
	Conclusiones parciales	54
	CONCLUSIONES.....	55
	RECOMENDACIONES.....	56
	BIBLIOGRAFÍA	57
	ANEXOS	60

INTRODUCCIÓN

El orden económico mundial exige de los países, un incremento en la eficiencia de su economía con el objetivo esencial de elevar su nivel competitivo y con ello conquistar un espacio en el mercado mundial. En Cuba la industria metalúrgica del níquel desempeña una ardua labor, debido a que su objetivo específico es elevar en cada una de sus empresas la productividad y la eficiencia. En los últimos veinte años la industria minero metalúrgica ha enfrentado serios problemas, referido fundamentalmente a los costos de minería y de procesos extractivos, que continuamente se han incrementado. La situación se hace más difícil al considerar la baja ley de metales valiosos en las menas, el agotamiento de las reservas de minerales y el incremento de los costos de amortización y de la energía eléctrica.

En el mundo contemporáneo la recuperación de cobalto se realiza a partir de diversas materias primas y por flujos tecnológicos diversos (Hellsten, 1996). En la década del 90 se investigan y ponen en marcha varios proyectos en el oeste australiano (Murrin, Bulong, Cawse) y al noreste de Australia el proyecto Calliope para menas oxidadas procedentes de Nueva Caledonia, las cuales en su esencia son variantes de la tecnología ácida (Carlson and Simons, 1961; Hellsten, 1996). Cuba, posee uno de los mayores yacimientos de menas lateríticas ubicadas en la zona Nicaro-Moa-Baracoa y utiliza la vía hidrometalúrgica carbonato amoniacal representada por la empresa "Comandante Ernesto Che Guevara" y la de lixiviación ácida a elevadas temperaturas, la empresa "Comandante Pedro Sotto Alba"- Moa Nickel S.A, en Moa para la extracción de níquel y cobalto.

Cuando se utiliza la tecnología de lixiviación ácida se recupera el 95 % de níquel y algo más del 90 % de cobalto y aplicando la lixiviación carbonato - amoniacal se logran extracciones de níquel menor o igual al 78 % y hasta un 38 % de cobalto. La recuperación relativamente baja del cobalto por la vía de la lixiviación carbonato amoniacal está relacionada con el hecho de que este metal ha sido contemplado como elemento satélite del níquel y las condiciones tecnológicas establecidas ha

respondido siempre a la máxima extracción de níquel como elemento primario. Las diferentes vías que se utilizan para el procesamiento de las menas lateríticas generan grandes volúmenes de residuales al año, los cuales se incrementan en la medida que aumenta la producción de las empresas; en la actualidad más de 7,3 millones de t/año de colas se vierten a los depósitos donde se almacenan y se incrementarán en la medida que aumente la producción de las empresas productoras de níquel.

Las colas constituyen un problema ambiental y son objeto de investigaciones que evalúan alternativas para su tratamiento, disposición y manejo, con el fin de minimizar el impacto negativo sobre el medio ambiente y a la vez lograr su revalorización, estas son consideradas un mineral de baja ley y es de interés la extracción de metales valiosos como el níquel y el cobalto que contienen. Algunos estudios se han encaminado al procesamiento de las colas de la tecnología carbonato amoniacal para la extracción de elementos metálicos contenidos en ellas, pero hasta el momento, no existe una tecnología para la extracción del cobalto como elemento principal, no obstante, sus usos lo colocan como un metal estratégico en la industria metalúrgica contemporánea, de ahí la gran importancia de obtener este valioso elemento. La necesidad de establecer el comportamiento cinético del proceso de lixiviación ácida para la extracción de cobalto es lo que constituye la **Situación problemática** de la investigación.

Por lo que el **Problema científico** es el insuficiente conocimiento sobre el modelo cinético que se adecue al proceso de lixiviación ácida para la extracción del cobalto contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

El **Objeto de estudio** es el proceso de lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

Se propone como **Objetivo** establecer el modelo cinético del proceso de lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal para la extracción del cobalto contenido en ellas.

Como **Hipótesis** se plantea que si se establece el modelo cinético del proceso de lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal, entonces se podrá extraer de forma selectiva el cobalto contenido en ellas.

El **Campo de acción** son las transformaciones físico – químicas que ocurren durante el proceso de lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

Objetivos específicos:

1. Caracterizar las colas de la tecnología carbonato amoniacal.
2. Experimentar en las condiciones de estudio.
3. Obtener el modelo cinético.

Metodología de la investigación:

Obtenida la información bibliográfica, se aplica el diseño factorial fraccionario de las principales variables que intervienen en el proceso de lixiviación ácida para la extracción del cobalto contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal. El análisis estadístico de correlación y regresión, auxiliados por métodos computacionales como el EXCEL y Statgraphics, para analizar la influencia de las principales variables en el proceso de lixiviación ácida para la extracción del cobalto y el análisis cinético con el que se logra el modelo para establecer el comportamiento del proceso.

En lo científico:

- El modelo cinético del proceso de lixiviación ácida para la extracción de cobalto a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

En lo económico:

- Se logrará una utilización racional e integral de los recursos minerales ya que se aprovechará un residual que contiene elementos valiosos.

En lo ecológico:

- Mitigación de la contaminación ambiental y disminución de las grandes acumulaciones de cola, favoreciendo el restablecimiento del ecosistema de la zona para que exista una buena biodiversidad y que no se altere la cadena biológica.

1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

En el capítulo se realizó la búsqueda bibliográfica referente al proceso de lixiviación ácida, con el fin de definir las condiciones bajo las cuales se ha llevado a cabo en estudios precedentes, para de esta forma desarrollar la investigación.

1.1. Aspectos Teóricos

1.1.1. Lixiviación

La lixiviación es el proceso por el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido, mediante la utilización de un disolvente líquido. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o los solutos pueden difundirse desde el sólido a la fase líquida, lo que produce una separación de los componentes originales del sólido. Es un proceso heterogéneo complejo de interacción de los reactivos disueltos con la sustancia sólida. La velocidad de lixiviación, es decir, la cantidad de sustancia que pasa a la solución en la unidad de tiempo (o la cantidad de reactivo consumido en la unidad de tiempo) depende de muchos factores: de la concentración de reactivos, temperatura, velocidad de mezclado, de la superficie de la fase sólida, etc., y, como regla, varía continuamente en el curso del proceso. En la forma general, la velocidad de lixiviación se puede representar como el producto $dG/dt = -j_s$,

donde:

G, es la cantidad de sustancia que se lixivia en la fase sólida;

j, el flujo de lixiviación, o sea, la cantidad de sustancia que se lixivia, que pasa a la solución en la unidad de tiempo de la unidad de superficie de fase sólida (la velocidad específica de lixiviación);

s, la superficie, en la cual sucede la lixiviación.

El proceso de lixiviación incluye tres etapas principales:

1. El transporte de los reactivos de la solución a la superficie de la reacción.
2. La reacción química.

3. El transporte de los productos solubles de la reacción de la superficie al volumen de la solución.

Cada una de estas etapas puede estar compuesta a su vez por varios escalones. Por ejemplo, las etapas de transporte pueden incluir la difusión a través de la capa de soluciones contigua a la superficie de la fase sólida y la difusión a través de la capa de productos sólidos de la reacción o a través de la capa porosa residual del material no lixiviado.

La cinética de todo proceso metalúrgico brinda la posibilidad de conocer cuan veloz es dicho proceso a través de su ocurrencia, así como la incidencia de múltiples factores durante el mismo. El proceso de lixiviación ácida es un proceso heterogéneo, el cual transcurre en varias etapas fundamentales:

1. Difusión del reactivo desde el volumen de la solución hasta la superficie del sólido.
2. Difusión del reactivo a través de la nueva capa de sólido formada o de los elementos inertes del sólido (mineral).
3. Reacción química.
4. Difusión del producto de la reacción química a través de la nueva capa de sólido formada o de los elementos inertes del mineral.
5. Difusión de los productos de la reacción química hacia el volumen de solución. Las etapas difusivas - 1, 2, 4 y 5 - pueden ocurrir, en dependencia de las características del sólido a lixiviar y la formación o no durante la operación de una nueva fase sólida. (Zelitsman 1975; Perry's 1999; Levenspiel 1986)

La cantidad de reactivo consumido o de sólido disuelto en la unidad de tiempo depende de varios factores presentes en el proceso como son:

- Concentración de los reactivos.
- Temperatura.
- Agitación.
- Naturaleza del mineral.
- Superficie de la fase sólida.
- Presencia de un agente externo

En la Figura 2.1 se muestran los flujos de reactivos y de productos de la lixiviación durante el proceso.

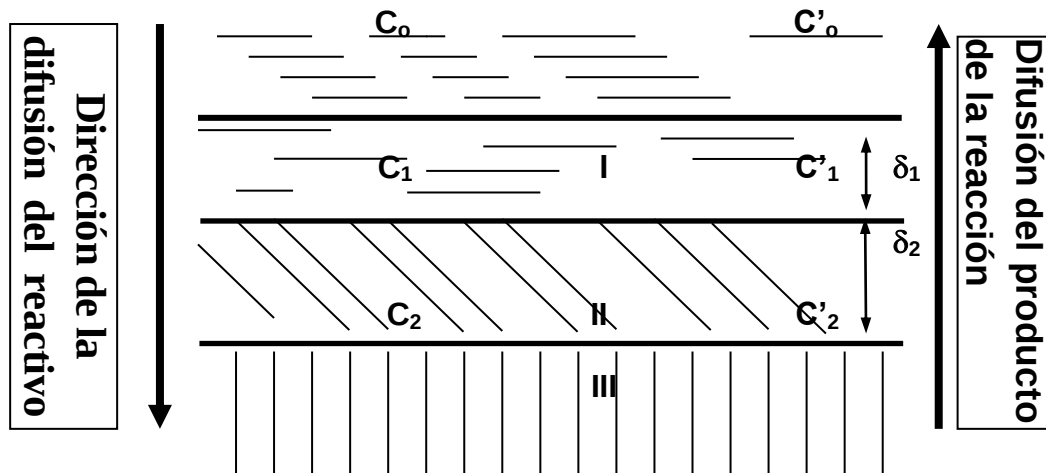


Figura 2.1 Representación esquemática del proceso de lixiviación

donde:

I. Capa de solución adyacente a la superficie sólida.

II. Capa de producto de la lixiviación (hidroalunitas).

III. Sólido mineral a reaccionar.

δ_1 . Espesor de la capa de líquido adyacente a la superficie sólida.

δ_2 . Espesor de la capa de sólido formada (hidroalunita)

C_0, C'_0 Concentración del reactivo y del producto de la reacción química respectivamente en el seno de la solución.

C_1, C'_1 Concentración del reactivo y del producto de la reacción química respectivamente en la superficie límite entre la solución y el sólido formado.

C_2, C'_2 Concentración del reactivo y del producto de la reacción química en la superficie reaccionante.

De forma general estas etapas estarían descritas por las expresiones siguientes:

$$J_1 = \frac{D_1}{\delta_1} (C_0 - C_1)$$

$$J_2 = \frac{D_2}{\delta_2} (C_1 - C_2)$$

$$J_3 = K \cdot (C_2 - \frac{1}{K_e} C'_2)$$

$$J_4 = \frac{D'_2}{\delta'_2} \cdot \frac{1}{K_e} (C'_2 - C'_1)$$

$$J_5 = \frac{D_1'}{\delta_1'} \cdot \frac{1}{Ke} (C_1' - C_0')$$

Si el régimen es estacionario la expresión general sería:

$$J = \frac{(C_0' - \frac{1}{Ke} C_0')}{\frac{\delta_1'}{D_1} + \frac{\delta_2'}{D_2} + \frac{1}{K} + \frac{1}{Ke} \left(\frac{\delta_1'}{D_1} + \frac{\delta_2'}{D_2} \right)}$$

Si la reacción química es irreversible el resultado sería entonces:

$$J = \frac{C_0'}{\frac{\delta_1'}{D_1} + \frac{\delta_2'}{D_2} + \frac{1}{K}}$$

El proceso puede estar limitado por la difusión, por la reacción química o por ambas a la vez, en el primer caso en el proceso tendría lugar un régimen difusivo, caracterizado por un pequeño valor de energía de activación; la velocidad del proceso podría incrementarse con el aumento de la concentración del reactivo y la agitación entre otros factores.

En el segundo caso la reacción tendría lugar en la zona cinética donde la energía de activación alcanza mayor valor y se ve afectada fundamentalmente por la variación de la temperatura.

Puede ocurrir un tercer estadio, siendo éste una situación intermedia entre los casos anteriores, también algunos autores le llaman etapa transitoria (Zelitman 1975).

1.1.2. Cinética de la lixiviación

Desde el punto de vista de la cinética de los procesos son múltiples las condiciones que pueden alterar la respuesta de una partícula aislada del mineral. Generalmente es necesaria la agitación de las pulpas para maximizar la cinética y por razones económicas se desean tiempos cortos de reacción.

En general un estudio de la cinética de la reacción puede proporcionar uno de dos tipos de información. Desde un punto de vista práctico, los estudios que se efectúan en un sistema dado bajo condiciones aproximadas a las encontradas comercialmente, proporcionan datos valiosos en ingeniería, que conducen de la operación a escala de laboratorio a las pruebas de piloto y a la operación en escala completa. Un segundo y fundamental resultado de un estudio cinético detallado proviene de la exitosa interpretación de velocidades en términos de mecanismos.

La mayoría de sistemas hidro y pirometalúrgicos son heterogéneos con la consecuencia de que la etapa lenta en una serie de reacciones puede ser también heterogénea, esto es, que involucra una interfase sólido – líquido, líquido – líquido o sólido – gas. En algunos casos, la etapa lenta en un sistema heterogéneo puede ser homogénea si la difusión a través de una de las fases controla la cinética.

1.1.3. Aspectos teóricos sobre el proceso de lixiviación ácida

La extracción de níquel y cobalto a partir de menas oxidadas por vía hidrometalúrgica es la que mayor desarrollo presenta en los últimos años, debido principalmente a las grandes reservas de esta materia prima, las altas extracciones de dichos elementos y los bajos costos de producción. Como característica común a todas las variantes hidrometalúrgicas aplicadas a escala industrial, está el hecho de que fueron diseñadas para la máxima extracción de níquel considerándose al cobalto como un elemento secundario.

El comportamiento de los minerales de níquel y cobalto ante determinados reactivos es diferente, lo que motiva plantear que el origen de los minerales contenedores de níquel es totalmente diferente a los minerales contenedores de cobalto, (Mustaphá, 1977) no queriendo esto decir que en las ferralitas neo caledonianas dichos minerales se presentan de igual manera que en las menas lateríticas cubanas, donde el níquel y el cobalto están distribuidos. Varios investigadores del tema (Mustaphá, 1977; Almaguer y Vitezslav, 1993; Rojas Purón, 1995; Lavaout, 1998) han llegado a la conclusión de que entre el 80 y 90 % del cobalto y entre el 10 y 20 % de níquel está asociado a los minerales oxidados de manganeso (asbolanas) de las menas lateríticas. De manera simultánea (Sobol, 1968; Almaguer y Vitezslav, 1993; Rojas Purón, 1995; Lavaout, 1998, Rodríguez Vega, 2000 (información verbal)) plantean que entre el 58 y 90 % de níquel y el 5 y 6 % de cobalto se encuentran absorbido en los geles de hierro (goethita y hematita principalmente) de estas menas. Desde finales de la década del 50, al norte de las provincias orientales se puso en marcha la primera planta procesadora de minerales lateríticos para la obtención de níquel, empleando la lixiviación ácida a elevadas temperaturas construida por la compañía Moa Bay Mining, subsidiaria de Freeport Sulphur, después del triunfo de la Revolución Cubana la planta pasó a propiedad del gobierno, con el nombre de Pedro Sotto Alba, la cual reinicia sus operaciones en 1961. La compañía mixta cubano-canadiense comprende operaciones de extracción,

refinación y comercialización de níquel más cobalto, donde sus activos incluyen la refinería de Fort Saskatchewan, en la ciudad Canadiense de Alberta, la fábrica Pedro Sotto Alba y una corporación comercializadora en Bahamas. El subproducto obtenido (sulfuro de níquel más cobalto) en la entidad cubana es enviado a la refinería para procesarlos a metales de elevada pureza.

Basados en un eficiente uso del agente lixivante por esta tecnología, la AMAX-COFREMMI diseña y pone en marcha una planta piloto, con el objetivo de procesar las menas serpentiniticas y limoniticas. En la misma, el mineral serpentinitico es tostado con el propósito de activar los minerales de magnesio y disolver la mayor cantidad de este durante un proceso de prelixiviación a presión atmosférica y posteriormente, el residuo sólido se somete al proceso de lixiviación a elevada temperatura, 270 °C, para así obtener altas extracciones de níquel y cobalto, (Gordon, 1986; Reid, 1991). El contenido de magnesio en el residuo sólido de la lixiviación atmosférica es superior a 1 % lo que provoca un alto consumo de ácido sulfúrico durante la lixiviación a elevadas temperaturas de este producto.

Una diferencia significativa del procesamiento de las menas oxidadas de níquel mediante la lixiviación ácida a elevadas temperaturas por los proyectos del oeste australiano con respecto a la mena tratada en Moa está dada por la mineralogía de estos yacimientos con la presencia de esmectita o nontronita como mineral principal en estas lateritas. Si se compara el mineral de Murrin Murrin (nontronita) y el de Moa (limonita), se aprecian diferencias significativas: contenido de magnesio de 1 % en la limonita, mientras que en el australiano es aproximadamente 3,7 %; el contenido de hierro en la nontronita no supera el 25 %, en la limonita es de alrededor del 50 % y los niveles de silicio en el país continente son elevados 42 % y el de los depósitos cubanos no supera el 9 %. Bulong y Cawse poseen una distribución mineralógica similar a Murrin Murrin, aunque en los minerales de Cawse, el contenido de cobalto es alto (0,7 %). El mineral de Nueva Caledonia que es un mineral saprolítico, sería muy conveniente tratarlo por el proceso de lixiviación ácida (característica similar al de Cuba) incluso con contenido de níquel y cobalto superiores a los depósitos cubanos. En las pruebas realizadas a 255 °C de temperatura y relación ácido mineral de 0,28 se lograron extracciones de 95 y 93 % de níquel y cobalto respectivamente. (Foris, 1997; Loftus, 1975).

En Bulong el tiempo de permanencia de la pulpa en el reactor de lixiviación es aproximadamente de 75 min; pero a cambio de un consumo de ácido excesivo,

debido al alto contenido de elementos metálicos consumidores del reactivo. En este proyecto se hace un estudio detallado de los minerales de cobalto, algo de gran importancia que se tiene en cuenta para la puesta en marcha de la planta. (Cairns, 1998).

El proceso de generación de residuales en las industrias del níquel se inició en Cuba con la arrancada en 1944 de la fábrica de níquel René Ramos Latour de Nicaro y posteriormente en 1986 de la empresa Ernesto Che Guevara de Moa, estos constituyen el desecho de la producción de níquel y a su vez una importante reserva de material útil para la recuperación de los elementos valiosos contenidos en ellos tales como el cobalto, níquel, manganeso y otros.

1.1.4. Tratamiento de las colas de la tecnología CARON con el fin de extraer cobalto

Dentro de la metalurgia el estudio del residuo sólido de la tecnología carbonato amoniacal, ha estado dividido en tres ramas fundamentales, como son: procesos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y beneficio de minerales.

1.2. Antecedentes

Palacios en el 2001 realiza una investigación sobre el comportamiento de diferentes parámetros físico – químicos del proceso de lixiviación con ácido sulfúrico de los escombros lateríticos para la extracción de cobalto donde obtuvo una extracción superior al 85 % y demostró que la influencia que ejercen las variables estudiadas sobre la extracción del cobalto en orden descendente es el siguiente: temperatura, concentración inicial del ácido sulfúrico, contenido de sólido, cantidad de azufre elemental añadido, agitación y granulometría de las partículas. En esta investigación la materia prima que se utilizó fueron los escombros lateríticos, además se empleó el azufre elemental como reductor y las condiciones bajo las cuales se desarrolló la experimentación fueron a elevadas temperaturas y presión.

Turro (2002) realizó un estudio del hidrotransporte de las colas del proceso CARON de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”. En el trabajo realiza una caracterización granulométrica, química y mineralógica de la fase sólida, determina que las fases principales presentes son: la maghemita, la magnetita y el cuarzo. Obtiene una caracterización reológica de sedimentación y de estabilidad de sus hidromezclas en medio amoniacal. Se determinó que las partículas inferiores a los 43 μm , con una composición química muy uniforme están conformadas por varias

fases mineralógicas, en la que sobresale principalmente la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\sigma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). El trabajo no tuvo en cuenta el aprovechamiento de las colas. Por su parte Lobaina (2003) realiza una revisión teórica y experimental sobre el posible desarrollo de un método o proceso factible para el tratamiento de las colas de la tecnología carbonato amoniacal donde el objetivo fundamental de la investigación, es recuperar el cobalto presente en el desecho industrial, cuyo contenido se encuentra en el orden de 0,08 a 0,12 %. Al parecer el FeSO_4 logra romper la estructura cristalina de las asbolanas, lo que propicia que el cobalto atrapado en su estructura aflore y sea pasado a la solución en forma de sulfato. Como resultado del trabajo se obtuvo que mediante la lixiviación con soluciones acidificadas de hierro 2+ se extrae cerca del 84 % del cobalto presente. Esta investigación fue sólo un paso más para el tratamiento de las colas amoniacaes, no sólo con el objetivo de recuperar el cobalto contenido en ella, sino también el manganeso, aluminio, cobre entre otros.

Di Yorio en el 2003 en investigaciones realizada a escala de laboratorio sobre la recuperación de níquel y cobalto de laterita ferruginosa del estado cojedes a través de la biolixiviación con cultivos de *Aspergillus Niger* donde recuperó 20 % de níquel, 95% de cobalto y 3,4 % de hierro, a los 28 días de lixiviación, lo cual es ideal en los procesos de lixiviación. Llegó a la conclusión de que, el cobalto presente en el mineral es altamente susceptible a la biolixiviación con cultivos de *Aspergillus Niger*, mientras que el níquel es poco susceptible. El ácido cítrico fue el más efectivo de los ácidos orgánicos comerciales en la extracción de níquel y cobalto, además, también se observó que un incremento en la densidad de pulpa produce un efecto negativo en la disolución del mineral laterítico. Por último, el medio de sales es el más eficiente para el crecimiento de *Aspergillus Niger* y para la producción de ácido cítrico.

Recomienda el pretratamiento del mineral con la finalidad de aumentar la susceptibilidad del níquel a la biolixiviación, a la vez que, la biolixiviación directa con medio de germen desgrasado de maíz debe ser optimizada, debido a que este medio presenta características apropiadas para ser utilizado en procesos a gran escala. En el trabajo se obtienen buenos resultados de extracción de cobalto pero utilizan la biolixiviación para lograr el objetivo y el tiempo de lixiviación es elevado.

En el 2004, Ariza lixivió las colas de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” con cuatro ácidos orgánicos (tartárico, oxálico, acético y cítrico). El objetivo

fundamental consistió en seleccionar el de mayor capacidad para extraer el níquel y cobalto contenido. El desarrollo de la investigación fue concebido a través de la aplicación de las técnicas de diseño de experimentos factoriales, para estudiar el comportamiento de las variables tiempo, concentración de ácido y relación líquido/sólido. Los mejores resultados se obtuvieron con el ácido cítrico, con el que se logró extracciones máximas de níquel de 77,40 % y de cobalto de 82,20 %; además de los elementos antes mencionados hubo extracciones las impurezas de manganeso, magnesio y hierro, con valores de 77,50; 75,30 y 65,70 % respectivamente. La aplicación de este método se limita por la utilización del ácido cítrico, ya que representa una fuente de alimento.

En investigaciones realizadas por Baldaquín en el 2004, se estudió la posibilidad de extraer el cobalto contenido en las colas de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”, en las cuales obtuvo elevadas extracciones. En este caso se determinó el modelo estadístico y cinético que rige el proceso de lixiviación con mezclas de ácidos orgánicos, pero los agentes lixiviantes son ácidos que poseen un precio considerable.

Rodríguez (2004) a partir de la lixiviación ácida reductora (con dióxido de azufre y ácido sulfúrico) de las colas de la planta niquelífera “Comandante Ernesto Che Guevara”, se trazó como objetivo principal determinar los parámetros que permiten obtener, con buenos índices de extracción, un licor de sulfato ferroso y de otros metales (níquel y cobalto), para ser utilizado posteriormente en el procesamiento de los nódulos marinos polimetálicos. Como resultado del trabajo se obtuvo, que al lixiviar las colas “amoniacales” en un medio ácido reductor y condiciones atmosféricas, es posible lograr altas extracciones del hierro, níquel y cobalto y obtener un licor de sulfato ferroso con una concentración relativamente alta de hierro $2+$ (agente reductor de posible uso en la lixiviación de los nódulos marinos). La investigación se restringe a obtener un reactivo para utilizarlo en otro proceso, y no para extraer por separado algún elemento de interés; lo que lo hace muy costoso y prolongado.

En investigación más reciente, García (2011) realizó la lixiviación ácida a presión atmosférica a las colas de la tecnología carbonato amoniacal, con el empleo de ácido sulfúrico; cuya realización se hizo a escala de laboratorio en un reactor de 4,5 L de capacidad. Comprobó que es posible una alta extracción de cobalto de forma selectiva, para temperatura de 95 °C, concentración inicial de sulfato de hierro $2+$ de

1 g/L, contenido de sólido de 24 % y concentración inicial de ácido sulfúrico de 40 g/L se obtiene una extracción de cobalto de aproximadamente 85 % en 15 minutos. El modelo estadístico–matemático obtenido permitió analizar que los parámetros utilizados influyen positivamente en la extracción de cobalto de manera descendente en el orden siguiente: temperatura, contenido inicial de sólido, concentración inicial de ácido sulfúrico y concentración inicial de sulfato de hierro 2+. En este trabajo solo se obtiene el modelo estadístico que rige el proceso de lixiviación ácida para la extracción de cobalto.

Hernández (2011) realizó una lixiviación orgánica de los residuos sólidos de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”. Para ello empleó mezclas de ácidos oxálico y tartárico como agente lixivante, se lograron extracciones de cobalto, níquel e hierro de 78; 60 y 35 %, respectivamente. La posterior precipitación y calcinación de las sales metálicas obtenidas a partir del licor de lixiviación, condujo a un producto con contenidos de 1,22 % de níquel, 0,33 % de cobalto y 65,50 % de hierro. Las pruebas de separación magnética húmeda con las colas residuales de la lixiviación muestran una tendencia a enriquecer el hierro en la fracción magnética con valores de hasta 50 %. Al considerar los costos por concepto de consumo de reactivo, sugiere que esta variante puede ser una alternativa viable. A modo de resumen, se puede decir que la vía hidrometalúrgica ha sido ampliamente utilizada por investigadores e instituciones en el estudio de las colas de la tecnología CARON, justificado por los bajos costos económicos con respecto a otros procesos.

En el 2011, Penedo experimenta a escala de laboratorio la lixiviación de las colas de la tecnología carbonato amoniacal, para lo que emplea como agente lixivante el ácido piroleñoso obtenido por pirólisis de bagazo de caña, el residuo de la destilación atmosférica del mismo, así como su combinación con soluciones de ácido sulfúrico. Los factores que se evaluaron fueron: la temperatura, la relación (Ácido Sulfúrico)/(Líquido pirolítico) y el tiempo. Las máximas extracciones de níquel y cobalto se alcanzaron combinando el ácido piroleñoso con una disolución de ácido sulfúrico; los porcentajes de extracción oscilaron entre el 82 y el 87 % para el Ni y del 87 al 90 % para el Co. En el trabajo se obtuvieron altas extracciones de níquel y cobalto pero el agente lixivante empleado fue el ácido piroleñoso, además las condiciones de temperatura fueron bajas, pero el tiempo de lixiviación es elevado.

Rodríguez (2012) lixivia las colas de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara con ácido sulfúrico para extraer cobalto, obtiene una extracción de 72 %, pero en

este caso se obtuvo el modelo estadístico matemático para evaluar la influencia de los parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación.

Mushinga en el 2012, realiza estudios relacionados con la lixiviación de los escombros lateríticos, donde obtiene el modelo estadístico para evaluar la influencia de las variables: temperatura, concentración inicial de agente reductor y la concentración inicial del ácido sulfúrico empleado para la lixiviación. Los resultados mostraron una recuperación de 68 % de cobalto. En esta investigación a diferencia de la desarrollada por Palacios, el agente reductor fue el sulfato de hierro heptahidratado pero la materia prima empleada fue el escombros o laterita fuera de balance.

En la patente concedida a Liu en el 2013 se refiere un procedimiento para la lixiviación de minerales de laterita niquelífera mediante el tratamiento hidrometalúrgico de las fracciones de “limonita” y “saprolita” del mineral de un modo secuencial a fin de recuperar el níquel y el cobalto. En particular, se combina la lixiviación ácida a presión elevada de la fracción de limonita del mineral con la lixiviación ácida a presión atmosférica de la fracción de saprolita del mineral en un medio que evita sustancialmente la precipitación del hierro como jarosita, y la recuperación del níquel y el cobalto a la vez que se desecha el hierro en forma de goetita y/o hematita. En esta invención la materia prima para la recuperación de níquel y cobalto es la laterita y la saprolita, además de que se realiza un proceso de lixiviación combinado.

Conclusiones del capítulo

1. Se realizó una amplia revisión del estado del arte, relacionado con la lixiviación de las colas de la tecnología carbonato amoniacal.
2. Existen grandes reservas en Cuba de residuales sólidos industriales producidos por la tecnología carbonato amoniacal.
3. La tecnología carbonato amoniacal no extrae más del 40% del cobalto presente en el mineral alimentado a la planta, mientras que por medio de la lixiviación ácida se extrae hasta un 90 %.
4. Entre el 80 y 90 % de cobalto y entre el 10 y 20 % de níquel está asociado a los minerales oxidados de manganeso (asbolanas) de las menas lateríticas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El capítulo tiene como objetivo exponer los materiales, equipamiento, métodos y metodologías para la experimentación de la lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal para establecer el modelo cinético que rige el proceso. A continuación se exponen los materiales, reactivos y equipos empleados durante la experimentación.

2.1. Materiales

2.1.1. Reactivos

- ✓ Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4) de 98 % de pureza.
- ✓ Sulfato de hierro (II) heptahidratado, ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
- ✓ Cola

Tabla 2.1 Composición química promedio de las colas

Elementos, %									
Fe	Ni	Co	Al	Mg	Mn	Cr	Zn	Cu	SiO ₂
43,65	0,39	0,092	4,63	2,23	0,74	1,91	0,039	0,01	6,79

De acuerdo a la composición química que se muestra en la tabla, la cola es un residual con bajo contenido de hierro, que necesita beneficiarse para su aprovechamiento integral en cualquiera de sus componentes.

2.1.2. Utensilios

1. reactor (erlenmeyer de 2 L)
2. agitador mecánico
3. balanza
4. papel de filtro
5. termómetro
6. bomba de vacío (para la filtración)
7. beaker

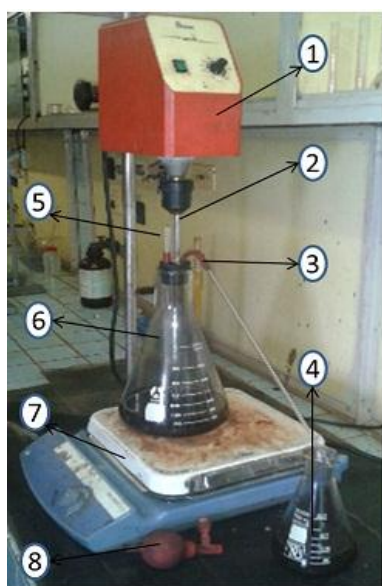
2.1.3. Instalación empleada en el proceso de investigación

Para la ejecución de la investigación fue necesario realizar una preparación de la materia prima, que consistió en tamizar los residuos sólidos en las fracciones $\pm 0,044$ mm, las cuales posteriormente fueron sedimentadas para ser empleadas en el proceso de lixiviación. El equipamiento utilizado para realizar la preparación de la muestra fue un tamizadora automática y una piscina de sedimentación como se muestra en la figura 2.1



Figura 2.1 Tamizadora y sedimentador para la clasificación granulométrica y preparación de las muestras.

Con el fin de lograr los objetivos propuestos, la parte experimental estuvo dirigida a simular a escala de laboratorio el proceso de lixiviación ácida, de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, para lo que se empleó la instalación que se muestra en la figura 2.2



Leyenda

1. Agitador mecánico
2. Impelente de paletas planas
3. Utensilio para extraer las muestras
4. Almacenaje de la muestra(erlenmeyer 500 ml)
5. Termómetro
6. Reactor(erlenmeyer 2000 ml)
7. Plancha para el calentamiento
8. Pera para la succión de la muestra

Figura 2.2 Instalación empleada

El pesaje de las muestras y de los reactivos se realizó en una balanza analítica y realizado el proceso de lixiviación las muestras tomadas se sometieron a un proceso de filtración con una bomba de vacío, como se muestra en las figuras 2.3 y 2.4.



Figura 2.3 Balanza analítica



Figura 2.4 Instalación de filtración

El secado de las muestras se realizó en una estufa a 90 °C durante 3 horas como se muestra en la figura 2.5.



Figura 2.5 Estufa

2.2. Metodologías y métodos

2.2.1. Metodología para la elección de los principales factores de la investigación

Los rangos experimentales de los parámetros de estudio se tomaron a partir de las experiencias prácticas de la industria e investigaciones preliminares realizadas. Los parámetros de estudio son:

- ✓ Concentración inicial del agente reductor (sulfato de hierro (II))
- ✓ Temperatura del proceso

- ✓ Concentración inicial de ácido sulfúrico
- ✓ Contenido de sólido
- ✓ Granulometría
- ✓ Reynold

2.2.2. Metodología para la toma de muestra que se empleó en la investigación

Para realizar el muestreo se empleó el procedimiento elaborado por la empresa “Comandante” Ernesto Che Guevara y aprobado por la Oficina Nacional de Recursos Minerales (ONRM, 2007). Se muestra en el Anexo.

2.2.3. Metodología de experimentación

La metodología que se utilizó para la realización de los experimentos se muestra a continuación:

1. Se tomó una muestra representativa de residuo sólido del depósito y se sometió a un proceso de homogenización y selección mediante el método de cuarteo.
2. El producto obtenido se sometió a análisis químico por fluorescencia de rayos X para determinar la composición química de la materia prima.
3. Las muestras fueron sometidas a un proceso de clasificación por medio de un proceso de tamizado y sedimentación para garantizar la granulometría de trabajo.
4. La investigación se llevó a cabo a escala de laboratorio en la instalación propuesta para tal objetivo (Figura 2.1), donde se realizó el cálculo para determinar el volumen útil ($V_{\text{útil}}$), debido a que los experimentos se realizaron en un reactor de 2 L y coeficiente de utilización (α) es del 85 % :

$$V_{\text{útil}} = V_{\text{total}} \cdot \alpha$$

$$V_{\text{útil}} = 1,7 \text{ L}$$

5. A partir del conocimiento de la información obtenida y de la matriz de experimentación codificada que se muestra en la tabla 2.2, se determinaron las cantidades de reactivos involucradas en las pruebas.

Para el diseño de la matriz de experimentación se utilizó el método factorial fraccionario, que está basado en todas las posibles combinaciones entre las variables de estudio y los niveles escogidos, para ello se usó la siguiente fórmula:

$$N = n^{\theta-k}$$

donde:

N: número de experimento

n: número de niveles

θ : número de factores

k: cantidad de variable reducida

Durante la investigación se estudiaron seis variables y dos niveles, donde se obtuvo la cantidad de pruebas siguientes: $2^{6-2} = 2^4 = 16$.

Tabla 2.2 Matriz de experimentación codificada

Nº	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
1	-	-	-	-	-	-
2	+	+	+	+	+	+
3	+	+	+	-	-	-
4	-	-	-	+	+	+
5	+	+	+	+	-	-
6	-	-	-	-	+	+
7	+	+	+	-	+	-
8	-	-	-	+	-	+
9	+	+	+	+	+	-
10	-	-	-	-	-	+
11	+	+	+	-	-	+
12	-	-	-	+	+	-
13	+	+	+	+	-	+
14	-	-	-	-	+	-
15	+	+	+	-	+	+
16	-	-	-	+	-	-

6. Teniendo en cuenta el diseño, se procede al cálculo y determinación de los factores y niveles de experimentación, los cuales se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Factores y niveles de experimentación

Factores/ Niveles	Temperatura (°C)	Concentración de H ₂ SO ₄ (g/L)	Concentración de FeSO ₄ (g/L)	Re	Granulometría (mm)	% Sólido
Mínimo	85	49	13	750	-325	20
Máximo	100	132	21	1250	+325	40

Una vez obtenidos los valores a los cuales se realizarán los experimentos se procede a la confección de la matriz real, la cual se muestra en la tabla 2.4

Tabla 2.4 Matriz real de experimentación

Nº	Temperatura	Concentración	Concentración	Re	Granulometría	%
1	85	44	8	750	-0,044	20
2	100	137	26	1250	+0,044	40
3	100	54	18	750	-0,044	20
4	85	127	16	1250	+0,044	40
5	100	54	18	1250	-0,044	20
6	85	127	16	750	+0,044	40
7	100	54	18	750	+0,044	20
8	85	127	16	1250	-0,044	40
9	100	54	18	1250	+0,044	20
10	85	127	16	750	-0,044	40
11	100	137	26	750	-0,044	40
12	85	44	8	1250	+0,044	20
13	100	137	26	1250	-0,044	40
14	85	44	8	750	+0,044	20
15	100	137	26	750	+0,044	40
16	85	44	8	1250	-0,044	20

Considerando que la densidad de la materia prima empleada es de 2,9 kg/L y usando la expresión:

$$\frac{1}{\rho_{pulpa}} = \frac{X_{sólido}}{\rho_{sólido}} + \frac{(1 - X_{sólido})}{\rho_{líquido}}$$

donde:

ρ_{pulpa} : densidad de la pulpa, kg/L

$\rho_{sólido}$: densidad del sólido, kg/L

$\rho_{líquido}$: densidad del líquido, kg/L

$X_{sólido}, (1 - X_{sólido})$: fracción másica del contenido de sólido y líquido.

Se sustituye los valores en la expresión 2.1 y teniendo en cuenta los contenidos de sólido, se tiene:

Para un 40 % de sólido:

$$m_{pulpa} = \rho_{pulpa} \cdot V_{útil}$$

$$\frac{1}{\rho_{pulpa}} = 0,738$$

por tanto

$$\rho_{pulpa} = 1,355 \text{ kg/L}$$

Para un 20 % de sólido

$$\frac{1}{\rho_{pulpa}} = 0,869$$

por tanto

$$\rho_{pulpa} = 1,151 \text{ kg/L}$$

La masa total de la pulpa se determina por la expresión siguiente:

$$m_{pulpa} = \rho_{pulpa} \cdot V_{\text{útil}} \quad (2.2)$$

Se sustituye y se emplea la expresión (2.2) para determinar la masa total de la pulpa para cada contenido de sólido

Para 40 % de sólido

$$m_{pulpa} = 1,355 \cdot 1,7$$

$$m_{pulpa} = 2,304 \text{ kg}$$

Para 20 % de sólido

$$m_{pulpa} = 1,151 \cdot 1,7$$

$$m_{pulpa} = 1,956 \text{ kg}$$

Una vez determinada la masa de la pulpa, se emplea la siguiente expresión para calcular la masa del sólido para cada caso:

$$m_{\text{sólido}} = m_{pulpa} \cdot \%_{\text{sólido}} \quad (2.3)$$

Se sustituye en la expresión 2.3 y se determina la masa del sólido en la pulpa.

Para 40 % sólido

$$m_{\text{sólido}} = 0,921 \text{ kg}$$

Para el 20 % de sólido

$$m_{sólido} = 0,391 \text{ kg}$$

Una vez determinada la masa de la pulpa, se emplea la siguiente expresión para calcular la masa del líquido para cada caso:

$$m_{sólido} = m_{pulpa} \cdot \%_{líquido} \quad (2.4)$$

Se sustituye en la expresión 2.4 y se determina la masa del líquido en la pulpa.

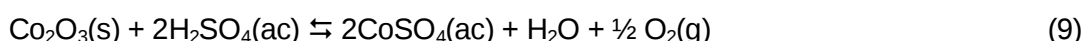
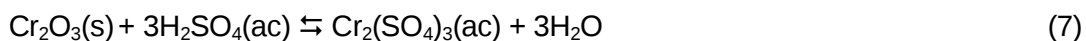
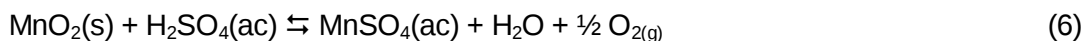
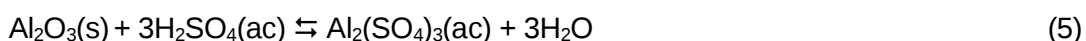
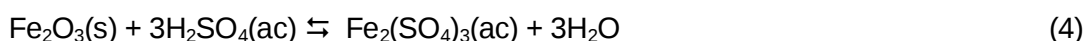
Para el 60 % de líquido

$$m_{líquido} = 1,382 \text{ kg}$$

Para el 80 % de líquido

$$m_{líquido} = 1,565 \text{ kg}$$

La masa de ácido sulfúrico se calculó estequiométricamente, basado en la composición química del mineral y la posible extracción según experiencias obtenidas industrialmente y a escala de laboratorio. (Samalea 1986; Del Toro, 2001, Lobaina 2003; Martínez, 2006). Para ello se tuvo en cuenta las posibles reacciones que ocurren en el proceso de lixiviación.



Se calcula la masa de metal contenido en las colas con la expresión siguiente:

$$m_{metal} = \frac{m_{cola} \cdot Ley_{metal}}{100} \quad (2.6)$$

Se usa la expresión 2.6 para calcular el magnesio contenido en la misma para cada caso.

Para un 40 % de sólido

$$m_{Mg} = \frac{0,921 \cdot 2,23}{100}$$

$$m_{Mg} = 0,021 \text{ kg}$$

Para un 20 % de sólido

$$m_{Mg} = \frac{0,391 \cdot 2,23}{100}$$

$$m_{Mg} = 0,009 \text{ kg}$$

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de magnesio debemos tener en cuenta que solo el 95 % del magnesio se lixivia, por lo tanto se debe calcular el magnesio transformado por la siguiente expresión:

$$m_{metal \text{ transf}} = \frac{m_{metal} \cdot G_{transf \text{ metal}}}{100} \quad (2.7)$$

Teniendo en cuenta la masa de magnesio contenido en el 40 % de sólido, se usa la expresión 2.7 para calcular el magnesio transformado.

$$m_{Mg \text{ transf}} = \frac{0,021 \cdot 95}{100}$$

$$m_{Mg \text{ transf}} = 0,020 \text{ kg}$$

Teniendo en cuenta la masa de magnesio contenido en el 20 % de sólido se utiliza la expresión 2.7 y se calcula el magnesio transformado.

$$m_{Mg \text{ transf}} = \frac{0,009 \cdot 95}{100}$$

$$m_{Mg \text{ transf}} = 0,008 \text{ kg}$$

Una vez determinada la masa de magnesio transformado para los diferentes valores de contenido de sólido, se calcula la masa de ácido sulfúrico por estequiometría aplicando la siguiente expresión:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m_{metal \text{ transf}} \cdot m_{M_{H_2SO_4}}}{m_{M_{metal}}} \quad (2.8)$$

Teniendo en cuenta la expresión 2.8 y los valores de las masas reales de magnesio transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido para cada caso.

- Para un contenido de 40 % de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,020 \cdot 98,060}{24,32}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,079 \text{ kg}$$

- Para un contenido de 20 % de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,008 \cdot 98,060}{24,32}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,033 \text{ kg}$$

Para un 40 % de sólido se emplea la expresión 2.6 para calcular el níquel contenido en la cola.

$$m_{Ni} = \frac{0,921 \cdot 0,39}{100}$$

$$m_{Ni} = 0,004 \text{ kg}$$

Para un 20 % de sólido se usa la expresión 2.6 para calcular el níquel contenido en la cola.

$$m_{Ni} = \frac{0,391 \cdot 0,39}{100}$$

$$m_{Ni} = 0,002 \text{ kg}$$

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de níquel se debe tener en cuenta que solo el 95,6 % del níquel se lixivia, por lo tanto, usando la expresión 2.7, se calcula el níquel transformado para cada caso.

Para un 40 % de sólido

$$m_{Ni \text{ transf}} = \frac{0,004 \cdot 95,6}{100}$$

$$m_{Ni \text{ transf}} = 0,003 \text{ kg}$$

Para un 20 % de sólido

$$m_{Ni \text{ transf}} = \frac{0,002 \cdot 95,6}{100} \cdot$$

$$m_{Ni \text{ transf}} = 0,002 \text{ kg}$$

Teniendo en cuenta la expresión 2.8 y los valores de las masas reales de níquel transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido para cada caso.

- Para un contenido de 40 % de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,003 \cdot 98,060}{58,69}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,006 \text{ kg}$$

- Para un contenido de 20% de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,002 \cdot 98,060}{58,69}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,002 \text{ kg}$$

Para un 40 % de sólido se usa la expresión 2.6 para calcular el hierro contenido en la cola.

$$m_{Fe} = \frac{0,921 \cdot 43,650}{100}$$

$$m_{Fe} = 0,402 \text{ kg}$$

Para un 20 % de sólido se utiliza la expresión 2.6 para calcular el hierro contenido en la cola.

$$m_{Fe} = \frac{0,391 \cdot 43,650}{100}$$

$$m_{Fe} = 0,171 \text{ kg}$$

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de hierro se debe tener en cuenta que solo el 10 % del hierro se lixivia, por lo tanto usando la expresión 2.7, se calcula el hierro transformado para cada caso.

Para un 40 % de sólido

$$m_{Fe \text{ transf}} = \frac{0,402 \cdot 10}{100}$$

$$m_{Fe \text{ transf}} = 0,040 \text{ kg}$$

Para el 20 % de sólido.

$$m_{Fe \text{ transf}} = \frac{0,171 \cdot 10}{100}$$

$$m_{Fe \text{ transf}} = 0,017 \text{ kg}$$

Teniendo en cuenta la expresión 2.8 y los valores de las masas reales de hierro transformado para cada contenido de sólido, se puede calcular el consumo de ácido para cada caso.

- Para un contenido de 40 % de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,040 \cdot 98,060}{55,85}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,71 \text{ kg}$$

- Para un contenido de 20 % de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,017 \cdot 98,060}{55,85}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,030 \text{ kg}$$

Para un 40 % de sólido se emplea la expresión 2.6 para calcular el cobalto contenido en la cola.

$$m_{Co} = \frac{0,921 \cdot 0,092}{100}$$

$$m_{Co} = 0,00085 \text{ kg}$$

Para un 20 % de sólido con la expresión 2.6 se puede calcular el cobalto contenido en la cola.

$$m_{Co} = \frac{0,391 \cdot 0,092}{100}$$

$$m_{Co} = 0,0004 \text{ kg}$$

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de cobalto se debe tener en cuenta que solo el 95 % del cobalto se lixivia, por lo tanto, usando la expresión 2.7, se puede calcular el cobalto transformado para cada caso.

Para el 40 % de sólido

$$m_{Co \text{ transf}} = \frac{0,00085 \cdot 95}{100}$$

$$m_{Co \text{ transf}} = 0,00081 \text{ kg}$$

Para el 20 % de sólido

$$m_{Co \text{ transf}} = \frac{0,0004 \cdot 95}{100}$$

$$m_{Co \text{ transf}} = 0,0003 \text{ kg}$$

Teniendo en cuenta la expresión 2.8 y los valores de las masas reales de cobalto transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido para cada caso.

- Para un contenido de 40 % de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,00081 \cdot 98,060}{58,94}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,0013 \text{ kg}$$

- Para un contenido de 20% de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,0003 \cdot 98,060}{58,94}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,0006 \text{ kg}$$

Para un 40 % de sólido se puede usar la expresión 2.6 para calcular el aluminio contenido en la cola.

$$m_{Al} = \frac{0,921 \cdot 4,630}{100}$$

$$m_{Al} = 0,043 \text{ kg}$$

Para un 20 % de sólido y usando la expresión 2.6 se calcula el aluminio contenido en la cola.

$$m_{Al} = \frac{0,391 \cdot 4,630}{100}$$

$$m_{Al} = 0,018 \text{ kg}$$

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de aluminio se debe tener en cuenta que solo el 10 % del hierro se lixivia, por lo tanto, usando la expresión 2.7, se calcula el aluminio transformado para cada caso.

Para un 40 % de sólido

$$m_{Al \text{ transf}} = \frac{0,043 \cdot 10}{100}$$

$$m_{Al \text{ transf}} = 0,004 \text{ kg}$$

Para un 20 % de sólido

$$m_{Al \text{ transf}} = \frac{0,018 \cdot 10}{100}$$

$$m_{Al \text{ transf}} = 0,002 \text{ kg}$$

Teniendo en cuenta la expresión 2.8 y los valores de las masas reales de aluminio transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido para cada caso.

- Para un contenido de 40 % de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,004 \cdot 98,060}{26,97}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,016 \text{ kg}$$

- Para un contenido de 20% de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,002 \cdot 98,060}{26,97}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,007 \text{ kg}$$

Para un 40 % de sólido se usa la expresión 2.6 para calcular el manganeso contenido en la cola.

$$m_{Mn} = \frac{0,921 \cdot 0,74}{100}$$

$$m_{Mn} = 0,007 \text{ kg}$$

Para un 20 % de sólido y usando la expresión 2.6 se calcula el manganeso contenido en la cola.

$$m_{Mn} = \frac{0,391 \cdot 0,74}{100}$$

$$m_{Mn} = 0,003 \text{ kg}$$

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de manganeso se debe tener en cuenta que solo el 69 % del manganeso se lixivia, por lo tanto, usando la expresión 2.7, se calcula el manganeso transformado para cada caso.

Para un 40 % de sólido

$$m_{Mn \text{ transf}} = \frac{0,007 \cdot 69}{100}$$

$$m_{Mn \text{ transf}} = 0,005 \text{ kg}$$

Para un 20 % de sólido.

$$m_{Mn \text{ transf}} = \frac{0,003 \cdot 69}{100}$$

$$m_{Mn \text{ transf}} = 0,002 \text{ kg} \cdot$$

Con la expresión 2.8 y los valores de las masas reales de manganeso transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido para cada caso.

- Para un contenido de 40 % de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,005 \cdot 98,060}{54,93}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,008 \text{ kg}$$

- Para un contenido de 20 % de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,002 \cdot 98,060}{54,93}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,002 \text{ kg}$$

Para un 40 % de sólido se usa la expresión 2.6 para calcular el cromo contenido en la cola.

$$m_{Cr} = \frac{0,921 \cdot 1,91}{100}$$

$$m_{Cr} = 0,018 \text{ kg}$$

Para un 20 % de sólido y usando la expresión 2.6 se calcula el cromo contenido en la cola.

$$m_{Cr} = \frac{0,391 \cdot 1,91}{100}$$

$$m_{Cr} = 0,007 \text{ kg}$$

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de cromo se debe tener en cuenta que solo el 5 % del cromo se lixivia, por lo tanto, usando la expresión 2.7, se calcula el cromo transformado para cada caso.

Para un 40 % de sólido

$$m_{Cr \text{ transf}} = \frac{0,018 \cdot 5}{100}$$

$$m_{Cr\ transf} = 0,001\ kg$$

Para un 20 % de sólido

$$m_{Cr\ transf} = \frac{0,007 \cdot 5}{100}$$

$$m_{Cr\ transf} = 0,0004\ kg$$

Teniendo en cuenta la expresión 2.8 y los valores de las masas reales de cromo transformado para cada contenido de sólido, se calcula el consumo de ácido para cada caso.

- Para un contenido de 40 % de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,001 \cdot 98,060}{52,01}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,002\ kg$$

- Para un contenido de 20% de sólido

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,0004 \cdot 98,060}{52,01}$$

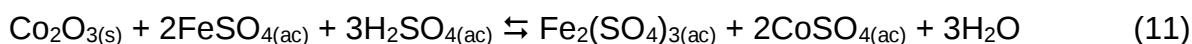
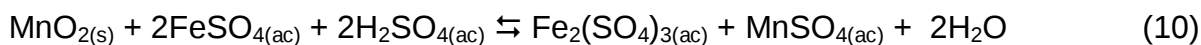
$$m_{H_2SO_4} = 0,001\ kg$$

La masa total de ácido sulfúrico consumido se muestra en la tabla 2.5, teniendo en cuenta el 1 % de exceso.

Tabla 2.5 Consumo de ácido sulfúrico.

	40 % sólido	20 % sólido
Metal	Consumo de H ₂ SO ₄ ,(kg)	Consumo de H ₂ SO ₄ ,(kg)
Fe	0,071	0,030
Ni	0,006	0,002
Co	0,00134	0,00057
Al	0,016	0,007
Mg	0,079	0,033
Mn	0,008	0,0036
Cr	0,002	0,001
Total	0,182	0,077
Total con exceso	0,184	0,078

Para determinar la masa de sulfato de hierro (II) heptahidratado se tuvo en cuenta las reacciones químicas siguientes:



Suponiendo que el 100 % de cobalto y manganeso se reduce, entonces la masa del sulfato de hierro (II) heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) se calcula por la siguiente expresión:

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{metal}} \cdot mM_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{mM_{\text{metal}}} \quad (2.9)$$

Sustituyendo los valores en la expresión 2.9, se calcula el consumo de sulfato de hierro (II) heptahidratado para reducir el óxido de cobalto para cada caso de contenido de sólido.

- Para un 40 % de sólido.

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,0008 \cdot 277,910}{58,94}$$

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 0,004 \text{ kg}$$

- Para un 20 % de sólido.

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{0,0004 \cdot 277,910}{58,94}$$

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 0,002 \text{ kg}$$

Sustituyendo los valores en la expresión 2.9, se calcula el consumo de sulfato de hierro (II) heptahidratado para reducir el óxido de manganeso.

- Para un 40 % de sólido.

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{0,007 \cdot 277,910}{54,93}$$

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 0,035 \text{ kg}$$

- Para un 20 % de sólido.

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{0,0034 \cdot 277,910}{54,93}$$

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 0,015 \text{ kg}$$

La masa total de sulfato de hierro (II) heptahidratado consumido se muestra en la tabla 2.6

Tabla 2.6 Consumo de sulfato de hierro (II) heptahidratado

	40 % sólido	20 % sólido
Metal	Consumo de FeSO₄·7H₂O (kg)	Consumo de FeSO₄·7H₂O (kg)
Co	0,004	0,002
Mn	0,035	0,015
Total	0,038	0,016

2.3. Método cinético de investigación

El método de estudio cinético del proceso de lixiviación a escala de laboratorio, tiene como fin la determinación de la velocidad de las transformaciones físico químicas, así como la influencia de los parámetros de estudio en el mismo, expresado a través de una ecuación que describe el modelo cinético.

Teniendo en cuenta que es un proceso heterogéneo y complejo, se partió de la expresión cinética general siguiente. (Smith 1966; Maslenivski 1969; Zelitman 1975; Rodríguez 1988)

$$-\frac{dc(Me)}{d\tau} = k.C_1^a.C_2^b...C_n^f.e^{\frac{-E}{RT}}.S^q.sol^m.Re^p$$

donde:

$c(Me)$.- concentración del metal en solución (g/L).

k .- Constante de velocidad.

$C_{1, 2, n}$.- Concentración de los reactivos 1, 2 - n (g/L).

E .- Energía de activación (kJ/mole).

R .- Constante universal de los gases (kJ/moles·K).

T .- Temperatura (K).

S .- Superficie (mm²).

sol .- Contenido de sólido (%).

Re .- Número de Reynolds.

a, b, f, q, m, p .- Coeficientes empíricos.

Donde a partir de los resultados experimentales, según el diseño empleado, se realiza el análisis individual de cada factor como se muestra a continuación:

Para la influencia del reactivo

$$\frac{dc(Me)}{d\tau} = k.C_1^a.C_2^b$$

Para la influencia de la temperatura

$$\frac{dc(Me)}{d\tau} = k.e^{\frac{-E}{RT}}$$

Para la influencia de la superficie de contacto

$$\frac{dc(Me)}{d\tau} = k.S^q.$$

Para la influencia del porcentaje de sólido

$$\frac{dc(Me)}{d\tau} = k.sol^m$$

Para la influencia de la agitación

$$\frac{dc(Me)}{d\tau} = k.Re^p$$

Los coeficientes (a, b, f, E, p, m, q) se determinan analíticamente por la siguiente relación:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_1 = k \cdot V \cdot C_1^a ; \left(\frac{dc}{dt}\right)_2 = k \cdot V \cdot C_2^a$$

Por tanto

$$\frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_2} = \frac{k \cdot V \cdot C_1^a}{k \cdot V \cdot C_2^a}$$

Se simplifica la expresión y se obtiene que

$$\frac{dt_1}{dt_2} = \frac{C_1^a}{C_2^a}$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior se obtiene que:

$$\ln \frac{dt_1}{dt_2} = \ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^a$$

Por tanto

$$\frac{\ln \left(\frac{dt_1}{dt_2} \right)}{\ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right)} = a$$

Para determinar el coeficiente "b" se parte de la expresión siguiente:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_1 = k \cdot V \cdot C_1^b ; \left(\frac{dc}{dt}\right)_2 = k \cdot V \cdot C_2^b$$

Por tanto

$$\frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_2} = \frac{k \cdot V \cdot C_1^b}{k \cdot V \cdot C_2^b}$$

Se simplifica la expresión y obtenemos que

$$\frac{dt_2}{dt_1} = \frac{C_1^b}{C_2^b}$$

Aplicamos logaritmo neperiano a la expresión y se tiene que

$$\ln \frac{dt_2}{dt_1} = \ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^b$$

Por tanto

$$\frac{\ln\left(\frac{dt_2}{dt_1}\right)}{\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)} = b$$

2.4. Técnicas de análisis

2.4.1. Análisis químico por el método de Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Consiste en hacer incidir un haz de rayos X con energía suficiente para excitar los diferentes elementos que componen la muestra. Los átomos excitados al pasar al estado normal emiten radiaciones X cuya longitud de onda va a ser característica de cada elemento y la intensidad de su fluorescencia es proporcional al contenido de dicho elemento en la muestra. El espectrómetro es capaz de separar las diferentes longitudes de onda y determinar su intensidad y mediante la resolución de un sistema de ecuaciones se calculan las concentraciones de los diferentes elementos relacionándolos con una serie de muestras patrones con las que se calibra el equipo. Se utiliza en la determinación de la composición química de las muestras sólidas que se obtuvieron producto de la lixiviación.

2.4.2. Análisis químico por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica

Se basa en la absorción selectiva de radiaciones electromagnéticas de diversas regiones del espectro por el sistema homogéneo. Como resultado de la absorción de radiación el cambio de energía del sistema es tan despreciable que generalmente no conduce a la alteración de la integridad de las moléculas de la sustancia absorbente. Cuando la fuente de radiación es específica de un elemento y utiliza la excitación por llamas donde se descompone la sustancia en átomos se denomina método espectrofotométrico de absorción atómica – es el más empleado en este trabajo. Se utiliza en la determinación de la composición química de los licores obtenidos del proceso de lixiviación investigado y como método de control.

Conclusiones del capítulo

- 1- Se expusieron los materiales métodos y metodología empleadas en la realización de la investigación.
- 2- Se empleó el método de diseño experimental factorial fraccionario para evaluar la influencia de los principales factores en la extracción del cobalto contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal.
- 3- Para el análisis de los resultados se empleó el método cinético para establecer el comportamiento del proceso.
- 4- Los análisis químicos fueron realizados utilizando la técnica de Fluorescencia de rayos.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Análisis termodinámico

Las principales transformaciones físico - químicas que pueden ocurrir durante la lixiviación de las colas de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y en presencia de sulfato de hierro (II) como agente reductor, atendiendo a la forma en que se encuentran los minerales en ellas son:

1. $\text{Co}_{(s)} + 2\text{FeSO}_{4(ac)} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{CoSO}_{4(ac)} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(s) + 2\text{H}_2(g)$
2. $\text{Co}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{CoSO}_{4(ac)} + \text{H}_2(g)$
3. $\text{Co}(\text{OH})_2(s) + \text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{CoSO}_{4(ac)} + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Co}_2\text{O}_3(s) + 2\text{FeSO}_{4(ac)} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = 2\text{CoSO}_{4(ac)} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(s) + 3\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Co}_2\text{O}_3(s) + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = 2\text{CoSO}_{4(ac)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{CoO}(s) + \text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{CoSO}_{4(ac)} + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{Cr}_2\text{O}_3(s) + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(ac) + 3\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{MnO}_2(s) + 2\text{FeSO}_{4(ac)} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{MnSO}_{4(ac)} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(s) + 2\text{H}_2\text{O}$
9. $\text{MnO}_2(s) + \text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{MnSO}_{4(ac)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$

Las principales transformaciones físico - químicas que experimenta el compuesto de cromo es, en primer orden, la ecuación 7, pero el sulfato de cromo (III) $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$ obtenido puede interactuar con los óxidos superiores de manganeso, cobalto e hierro, produciéndose el cromo en forma hexavalente por las transformaciones 10, 11 y 12.

10. $3\text{MnO}_2(s) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(ac) + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{MnSO}_{4(ac)} + 2\text{H}_2\text{CrO}_{4(ac)}$
11. $3\text{Co}_2\text{O}_3(s) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(ac) + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = 6\text{CoSO}_{4(ac)} + 2\text{H}_2\text{CrO}_{4(ac)} + \text{H}_2\text{O}$
12. $3\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(ac) + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = 6\text{FeSO}_{4(ac)} + 2\text{H}_2\text{CrO}_{4(ac)} + \text{H}_2\text{O}$

La figura 3.1, muestra la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones 1 a la 9.

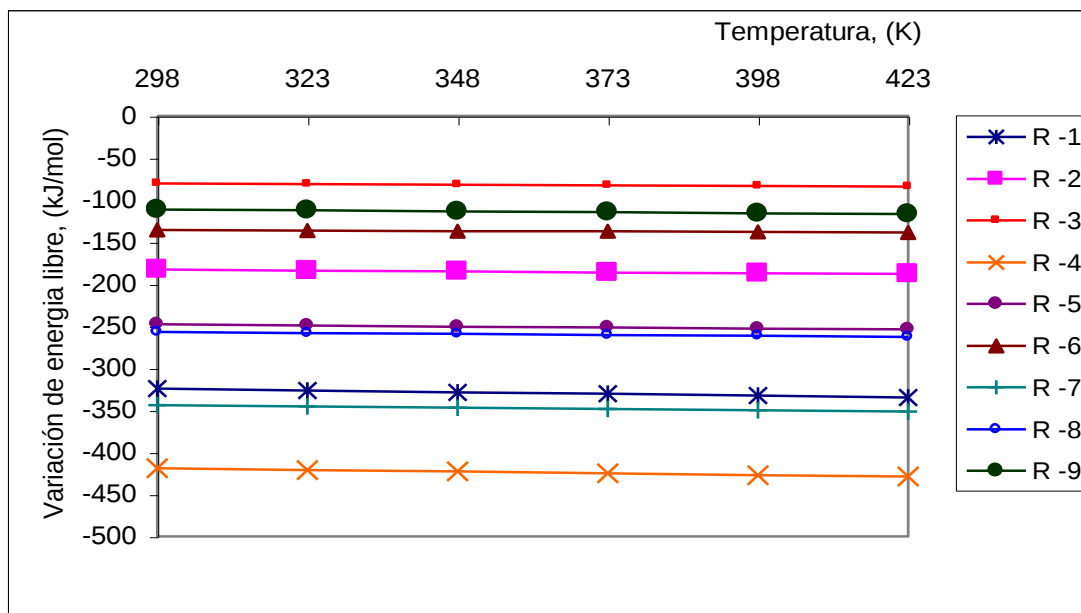


Figura 3.1 Posibilidad termodinámica de las reacciones 1 a la 9

La reacción de mayor espontaneidad es la 4, en la cual, interactúa el óxido de cobalto (III) con el sulfato de hierro (II) en medio ácido, seguida por la reacción 7 donde reacciona el óxido de cromo (III) con el ácido sulfúrico obteniendo como producto el sulfato de cromo (III), el cual posteriormente reacciona con los óxidos superiores de cobalto, manganeso y hierro. Como tercera reacción más probable es la 1, donde el cobalto metálico parcialmente reducido en los hornos reacciona con el sulfato de hierro (II) en medio ácido; la otra transformación es la 8 en la cual reacciona el óxido de manganeso (IV) con sulfato de hierro (II) también en presencia del ácido sulfúrico.

Se puede decir que: las transformaciones de mayor posibilidad son las que se lixivian con ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II), todas reacciones de oxidación reducción, excepto la reacción del óxido de cromo (III) que reacciona con ácido sulfúrico solamente.

En la figura 3.2 se muestra el comportamiento de la variación del potencial isobárico – isotérmico respecto a la temperatura en la interacción de óxidos superiores de hierro, manganeso y cobalto con el sulfato de cromo (III).

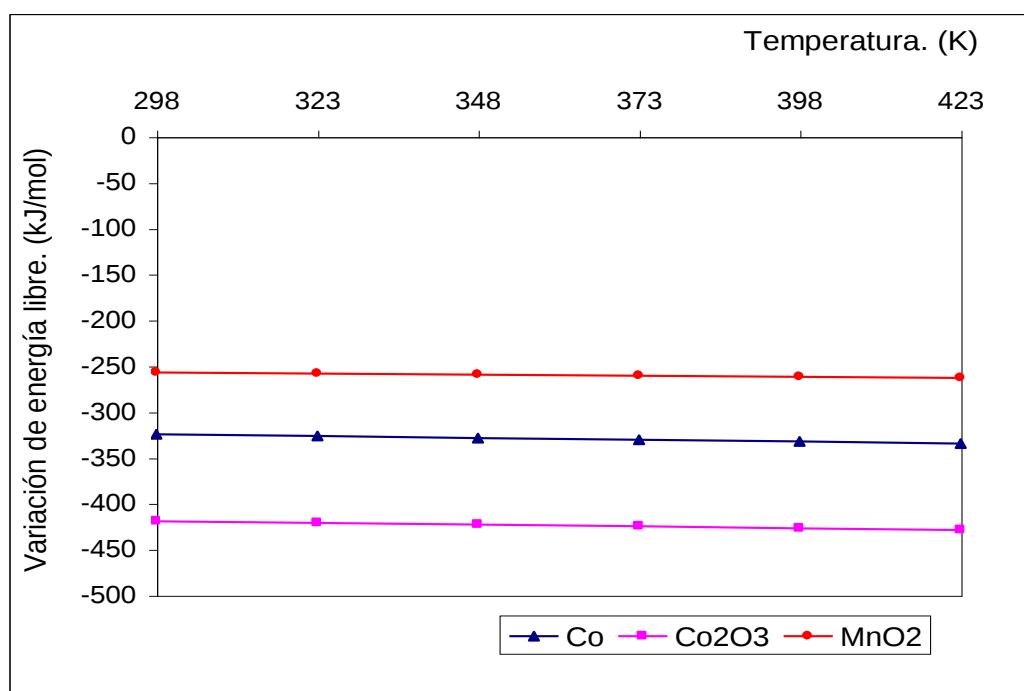
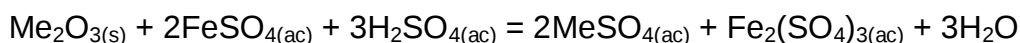


Figura 3.2 Comportamiento de la variación del potencial isobárico - isotérmico respecto a la temperatura en la interacción de óxidos superiores de hierro, manganeso y cobalto con el sulfato de cromo (III)

De manera general las transformaciones de los óxidos trivalentes se pueden describir de la manera siguiente:



Las constantes de equilibrio que caracterizan estas reacciones son:

$$K_e = \frac{a^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot a^2(\text{MeSO}_4)}{a^3(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot a(\text{Me}_2\text{O}_3) \cdot a^2(\text{FeSO}_4)} \quad 3.1$$

en función de las concentraciones sería:

$$K_c = \frac{c^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot c^2(\text{MeSO}_4)}{c^3(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot a(\text{Me}_2\text{O}_3) \cdot c^2(\text{FeSO}_4)} \cdot \frac{\gamma^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot \gamma(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot \gamma^2(\text{MeSO}_4)}{\gamma^3(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \gamma(\text{Me}_2\text{O}_3) \cdot \gamma^2(\text{FeSO}_4)} \quad 3.2$$

Si los coeficientes de actividad (γ) son constantes se obtiene:

$$K_c = \frac{c^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot c^2(\text{MeSO}_4)}{c^3(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot a(\text{Me}_2\text{O}_3) \cdot c^2(\text{FeSO}_4)} \quad 3.3$$

Si se consideran soluciones diluidas y $c(\text{H}_2\text{O})$ constante y también la $a(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$, $a(\text{Me}_2\text{O}_3)$ igual a la unidad por ser compuestos sólidos y realizando las

transformaciones pertinentes, la constante de equilibrio en función de las concentraciones resultaría: (Kakovski, 1979).

$$K_c = \frac{c^2 \text{MeSO}_4}{c^3 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot c^2 \text{FeSO}_4} \quad 3.4$$

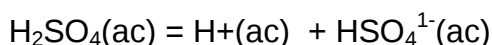
La variación de energía libre está dada por:

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad 3.5$$

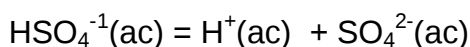
Despejando en 3.5, se obtiene:

$$\ln K_e = -\frac{\Delta G}{RT}$$

Partiendo del proceso de lixiviación y teniendo en cuenta que el mecanismo de disociación del ácido sulfúrico se realiza según las reacciones siguientes:

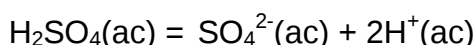


$$K_1 = \frac{c \text{HSO}_4^- \cdot c \text{H}^+}{c \text{H}_2\text{SO}_4} \quad 3.6$$



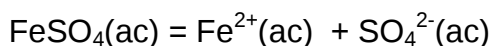
$$K_2 = \frac{c \text{SO}_4^{2-} \cdot c \text{H}^+}{c \text{HSO}_4^-} \quad 3.7$$

Como resultado se obtiene:



$$K_1 \cdot K_2 = K_3 = \frac{c \text{SO}_4^{2-} \cdot c^2 \text{H}^+}{c \text{H}_2\text{SO}_4} \quad 3.8$$

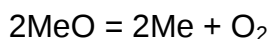
el mecanismo de disociación del sulfato de hierro es:



Su constante de equilibrio es:

$$K_4 = \frac{c \text{SO}_4^{2-} \cdot c \text{Fe}^{2+}}{c \text{FeSO}_4} \quad 3.9$$

El mecanismo de disociación de los óxidos superiores trivalentes se muestra a continuación:

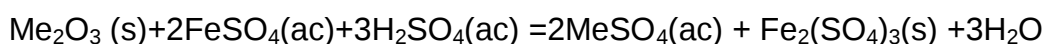


Y la combinación metálica disuelta se disocia según:



$$K_e = \frac{c\text{Me}^{2+} \cdot c\text{SO}_4^{2-}}{c\text{MeSO}_4} \quad 3.10$$

Entonces la transformación físico- química sería:



Y la constante de equilibrio:

$$K_e = \left[\frac{c^2\text{MeSO}_4}{c^3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot c^2\text{FeSO}_4} \right] \quad 3.11$$

Por lo que es posible llegar a la expresión siguiente:

$$\Delta G = -2,3 \cdot RT \log \left[\frac{c^2\text{MeSO}_4}{c^3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot c^2\text{FeSO}_4} \right] \quad 3.12$$

Por lo que es posible determinar en función de la temperatura, del reactivo lixivante y del agente reductor la cantidad de elemento metálico en equilibrio en la solución a través del modelo termodinámico siguiente:

$$c\text{MeSO}_4 = 10^{\left[\frac{-\frac{\Delta G}{2,3 \cdot RT} + 2\log c\text{FeSO}_4 - 3\text{pH}}{2} \right]} \quad 3.13$$

Realizando simulaciones con la expresión matemática (3.13), puede estimarse la influencia de los principales factores termodinámicos de equilibrio de la reacción y evaluando éstos, se pueden obtener curvas de isopH e isotermas de equilibrio, como se muestra en las figuras 3.3 y 3.4.

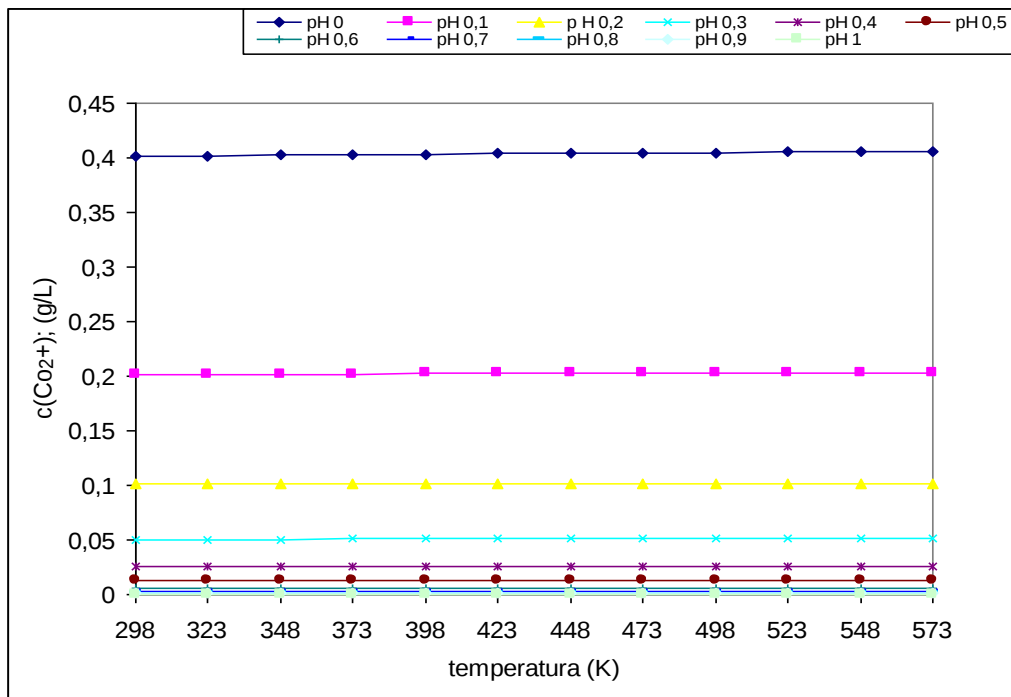


Figura 3.3 Curvas de isopH de equilibrio de la lixiviación del Co_2O_3

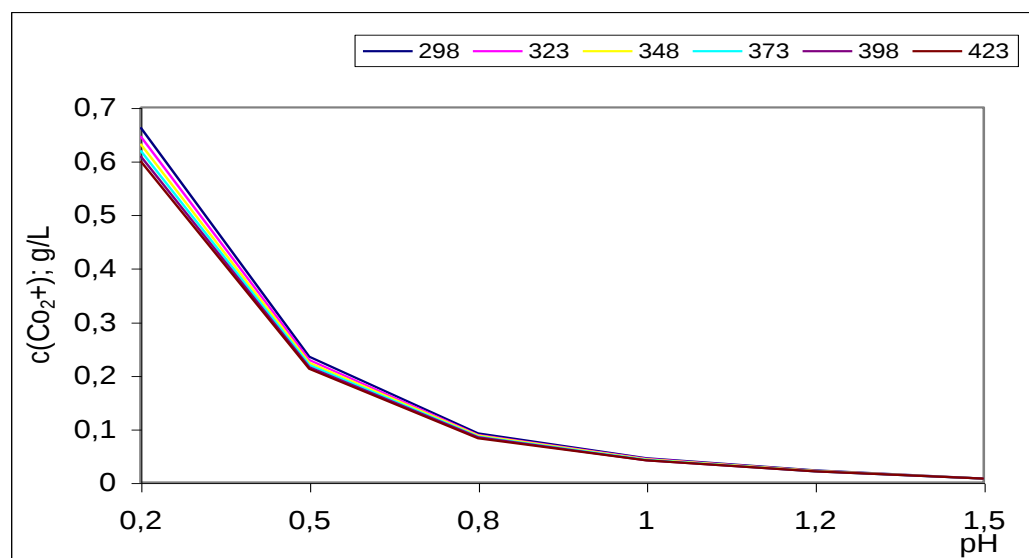


Figura 3.4 Isotermas de equilibrio de la lixiviación del Co_2O_3 a diferentes pH

En la figura 3.3 se muestra como varia la concentración de equilibrio del cobalto a diferentes concentraciones de ácido, es decir, a mayores pH, el contenido de cobalto en la solución tiende a ser menor, prácticamente a cualquier temperatura de simulación (entre 298 y 573 K).

La figura 3.4 muestra el comportamiento de las isotermas de equilibrio de la lixiviación del óxido de cobalto, donde se observa que existe un solapamiento en la

familia de curvas. Cuando aumenta el pH bajo la condición de temperatura constante, existe una disminución de la concentración de cobalto en el equilibrio.

3.2. Análisis cinético

Los resultados del estudio termodinámico del proceso de lixiviación del cobalto a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico señalan a la temperatura como uno de los factores principales que determinan la extracción del cobalto.

3.2.1. Influencia de la temperatura sobre la extracción de cobalto

En la figura 3.5 se refleja la influencia de la temperatura sobre la extracción de cobalto. En la misma se puede observar, que las extracciones de cobalto a temperaturas de 100 °C son superiores a las que se alcanzan cuando la temperatura es de 85 °C, esto es debido a una mayor ruptura de la estructura cristalina de los minerales portadores de cobalto y a la vez a la activación de estos para interactuar con el agente lixivante. Las extracciones de cobalto a 100 °C alcanzan valores de 43,886 %, mientras que en la serie a 85 °C promedia valores de 41,168 %, durante los primeros 5 minutos.

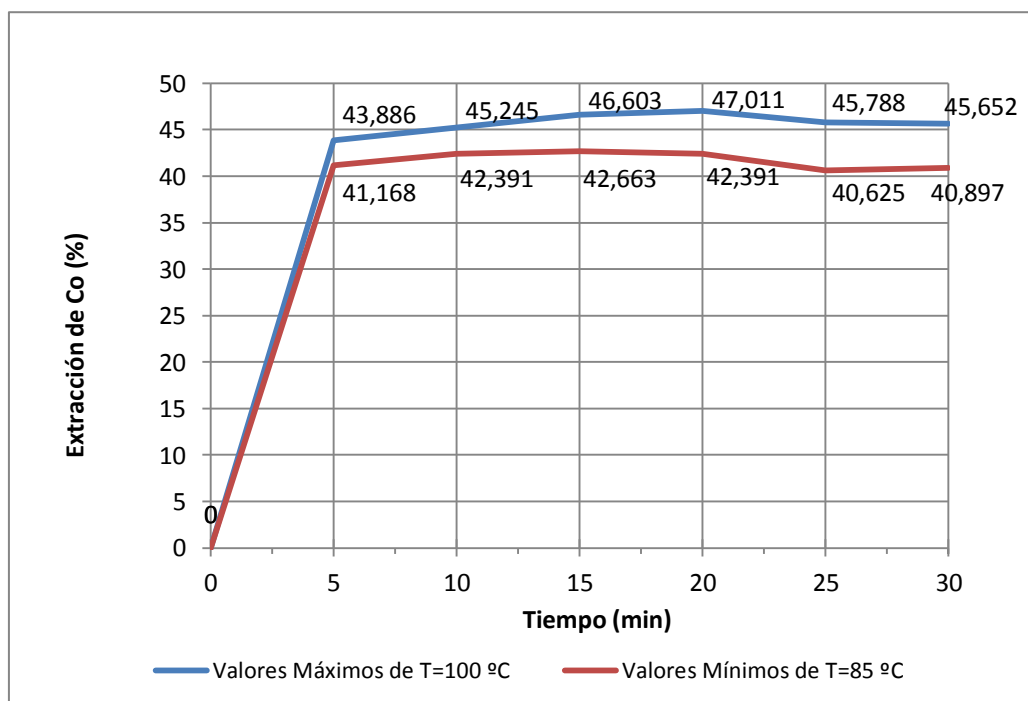


Figura 3.5 Extracción de cobalto en función del tiempo y la temperatura

Como regularidad en las curvas de extracción de cobalto a diferentes temperaturas se aprecia un incremento de la misma durante los primeros 5 minutos, y posterior a

los 20 min varía de forma sinusoidal. Este fenómeno resulta más pronunciado a medida que disminuye la temperatura, así por ejemplo las ondulaciones que transcurren a temperaturas de 85 °C son más pronunciadas que las que ocurren a 100 °C.

El valor de la energía aparente de activación es: 5 022,933 lo que implica que el proceso se desarrolla en un régimen difusivo.

3.2.2. Influencia de la concentración inicial de reactivo lixivante sobre la extracción de cobalto

La concentración inicial del agente lixivante (ácido sulfúrico) juega un papel fundamental en la cinética durante la extracción del cobalto a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

Para el análisis de la influencia del ácido sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación de las colas amoniacaes se realizó una serie de experimentos según la matriz diseñada y los resultados de las pruebas se muestran en la Figura 3.6.

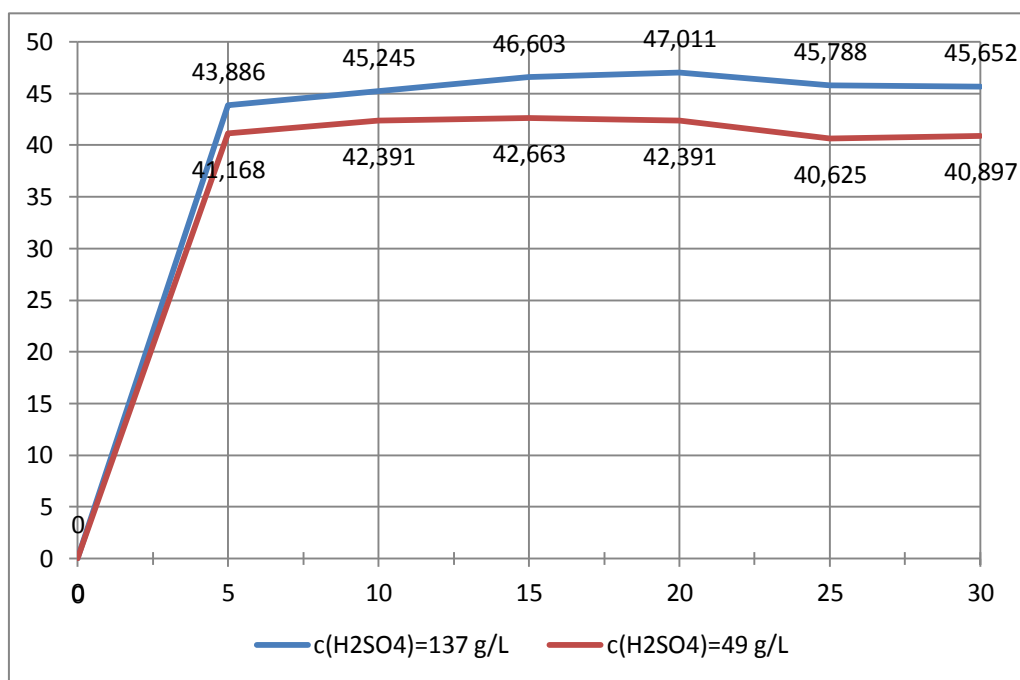


Figura 3.6 Extracción de cobalto en función del tiempo y el contenido inicial de ácido

Se aprecia la tendencia positiva que ejerce el incremento de la concentración inicial de ácido sobre la extracción de cobalto.

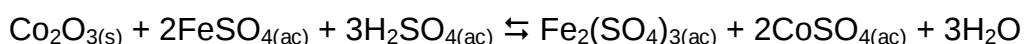
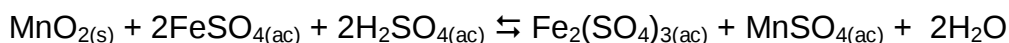
A partir de los resultados, se determinó el orden del proceso (coeficiente empírico) respecto a la concentración inicial de ácido, teniendo un valor de 0,065 el cual

demuestra que el orden de la reacción de lixiviación del cobalto a partir de la cola de la tecnología carbonato amoniacal respecto al ácido sulfúrico es fraccional.

Del análisis realizado sobre la influencia de la concentración de ácido inicial en el proceso de lixiviación de cobalto desde las colas se puede concluir que un incremento de la concentración inicial de ácido favorece la extracción de cobalto; desde 49 a 137 g/L la extracción tiene un incremento de 5 %.

3.2.3. Influencia de la cantidad inicial de sulfato de hierro (II) sobre la extracción de cobalto

La posible influencia positiva del sulfato de hierro (II) sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación de la colas de la tecnologías carbonato amoniacal ha sido tratada en diferentes trabajos. Considerando que uno de los principales agentes lixivante de los óxidos superiores de cobalto y manganeso es el sulfato de hierro II, que se genera durante el proceso(o se adiciona), pueden ocurrir las siguientes interacciones:



Para el estudio de la influencia del sulfato de hierro (II) sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación de las colas, se realizó una serie investigativa donde los resultados de las pruebas experimentales se muestran en la figura 3.7.

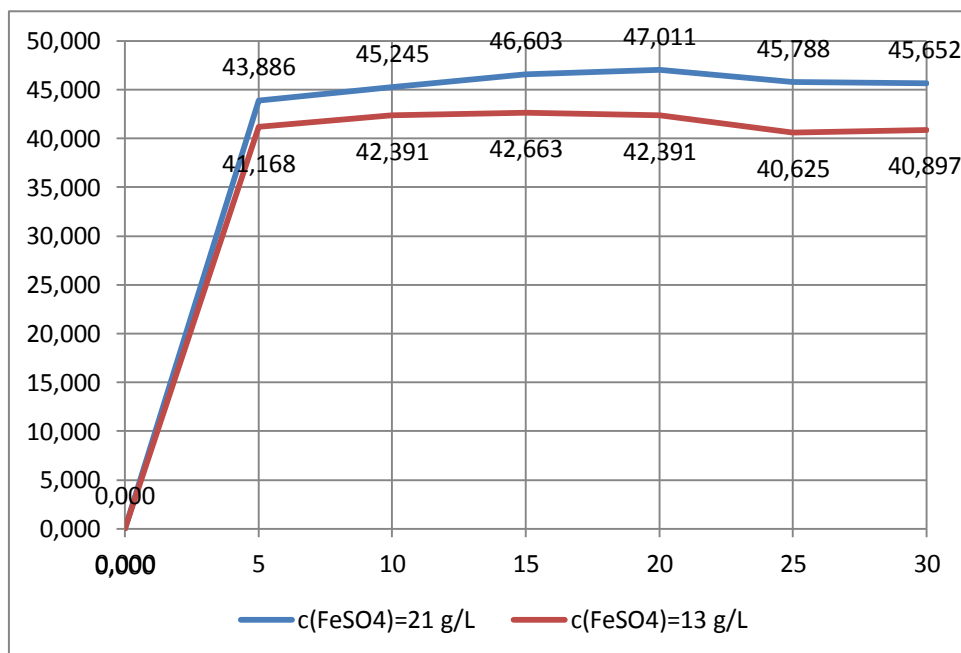


Figura 3.7 Extracción de cobalto en función del tiempo y el contenido inicial de sulfato de hierro (II)

En la figura 3.7 se puede observar que la presencia del sulfato de hierro (II) durante la lixiviación ácida de las colas favorece la extracción de cobalto en todas las pruebas realizadas. La comparación de las extracciones en función de las cantidades de agente reductor permite afirmar la existencia de una tendencia general al incremento de la extracción de cobalto con el incremento del contenido de sulfato de hierro (II) de 13 a 21 g/L; se incrementa de 42,391 a 47,011 respectivamente a los 20 minutos. Se determinó el orden del proceso respecto a la concentración inicial de sulfato de hierro (II), teniendo un valor de 0,135 el cual muestra que el orden de la reacción de lixiviación del cobalto a partir de la cola de la tecnología carbonato amoniacal respecto al agente reductor es fraccional.

3.2.4. Influencia de la granulometría sobre la extracción de cobalto

Como se conoce, una de las etapas principales en la cinética de la lixiviación de las colas es el acto de la reacción química que ocurre en la superficie del óxido lixiviable. La magnitud de esta superficie es determinante en la velocidad de la reacción y la misma depende en gran medida de la granulometría de la cola que se alimenta al proceso.

En la práctica industrial de lixiviación ácida de lateritas se utilizan tamaños de partículas menores de 0,083 mm y en experimentación realizada se emplearon granulometrías de – 0,044 a 0,00 mm y de – 0,083 a + 0,044 mm, todo esto sobre la base de que el cobalto se extrae fundamentalmente desde las partículas más finas.

Las extracciones de cobalto en función de la granulometría de la mena se muestran en la figura 3.8, en la misma se observa la tendencia de la extracción de cobalto con respecto al tamaño de las partículas. En ella se puede apreciar que a mayores tamaño de partículas, la recuperación del metal es menor debido a que se dificulta la penetración del reactivo lixivante hasta el centro de las partículas, limitando el contacto con los elementos principales a lixiviar, mientras que con la disminución de la granulometría se incrementa la interface de contacto, lo que conlleva a un aumento de la extracción del cobalto durante el proceso.

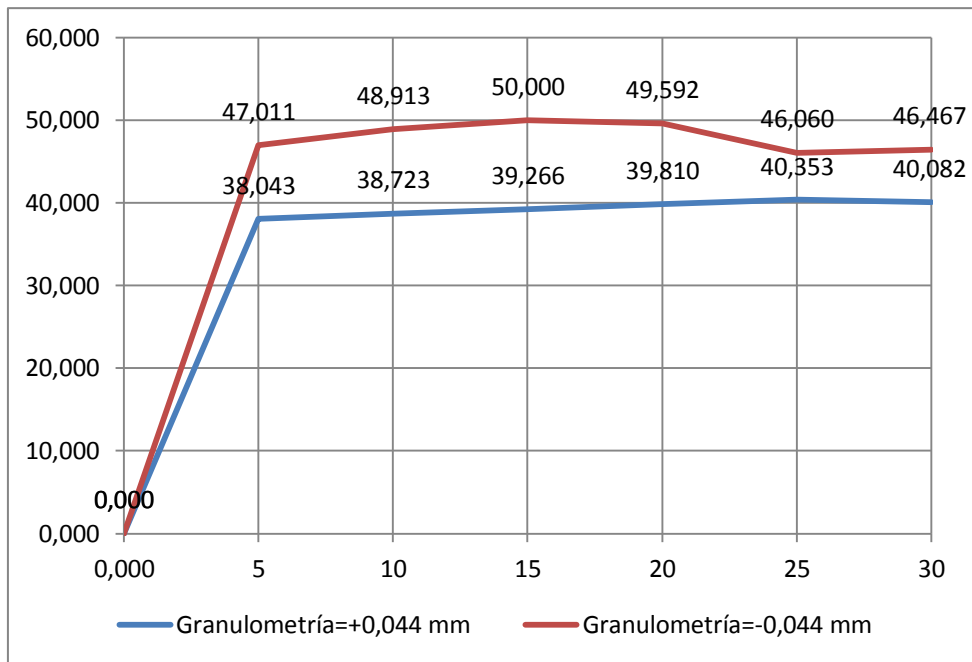


Figura 3.7 Extracción de cobalto en función del tiempo y la granulometría inicial

El orden del proceso respecto al tamaño inicial de la partícula es de - 0,352, el cual muestra que el orden de la reacción de lixiviación del cobalto a partir de la cola de la tecnología carbonato amoniacal respecto a la granulometría es fraccional, el signo negativo indica que la granulometría y la extracción de cobalto son inversamente proporcional.

3.2.5. Influencia del contenido de sólido inicial sobre la extracción de cobalto.

La influencia del contenido de sólido inicial puede ser significativa durante la lixiviación. Un alto contenido de sólido en la pulpa (mayor del 50 %) figura.3.8, (a), aumenta considerablemente la viscosidad de esta y a la vez dificulta la difusión del reactivo lixivante hasta el sólido, además de hacerse más difícil el proceso de agitación. Por el contrario si el contenido de sólido es bajo (inferior al 30 %) figura 3.8, (b) existe una elevada dilución del reactivo lixivante, lo que disminuye la concentración necesaria del reactivo para lixiviar el producto sólido. Debe existir entonces una variante (figura 3.8 (c)) para la cual la relación entre el líquido y el sólido es la adecuada desde el punto de vista hidrodinámico, la difusión del reactivo lixivante y de su concentración.

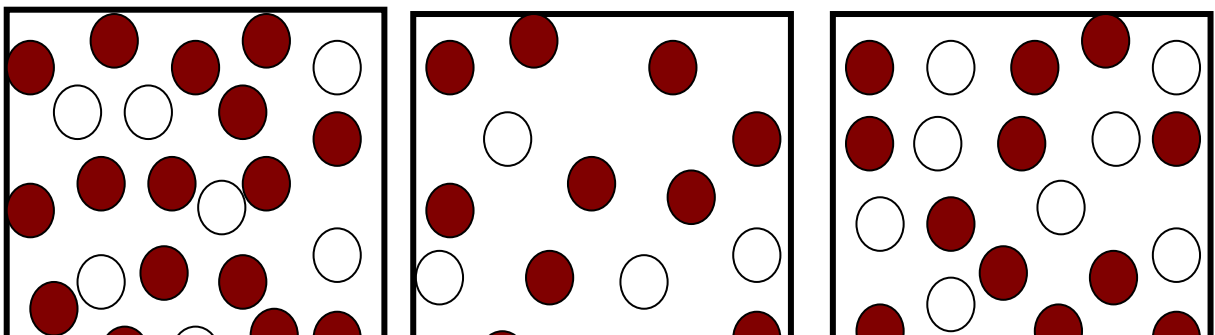


Figura 3.8 Comportamiento del por ciento de sólido en la pulpa

Como regularidad las extracciones de cobalto durante el proceso de lixiviación ácida dependen en gran medida de la cantidad de sólido en un volumen de trabajo determinado, ya que así será la cantidad de reactivo lixivante y la dilución de este. La influencia del contenido de sólido en las pulpas sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación de las colas se evaluó en las condiciones de 20 y 40 % de sólido.

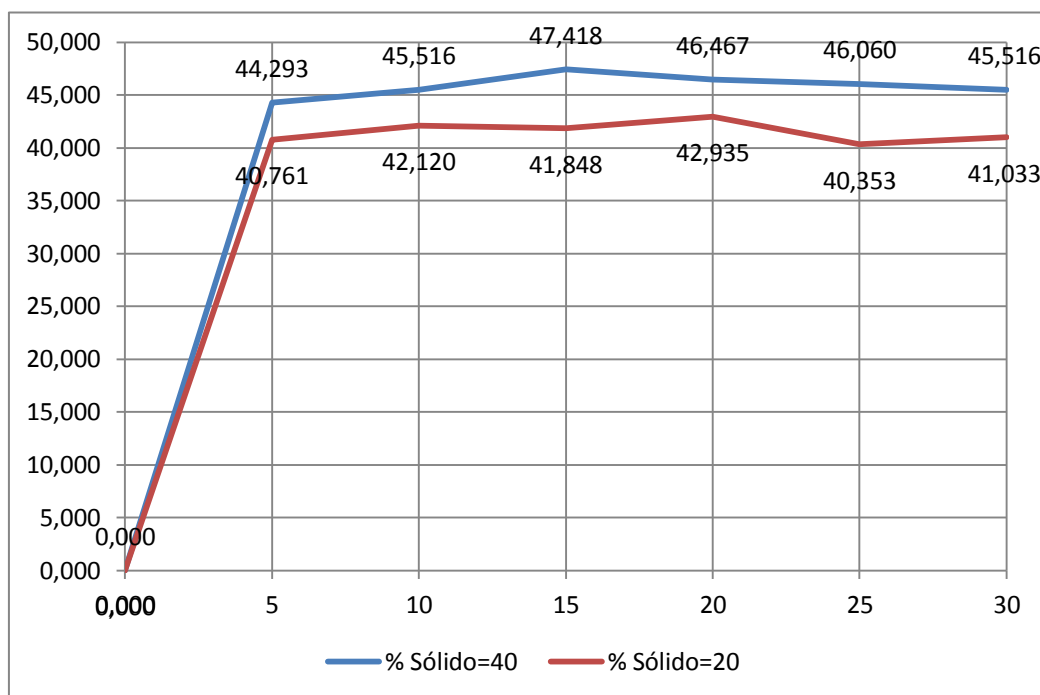


Figura 3.9 Extracción de cobalto en función del tiempo y el contenido de sólido inicial en la pulpa

De acuerdo a los resultados reflejados en la figura 3.9 se puede establecer que la cantidad de sólido adecuada para garantizar elevadas extracciones de cobalto

durante la lixiviación de las colas es de 40 % de la masa de pulpa. El orden del proceso respecto al contenido de sólido inicial en la pulpa es de 0,060, el cual muestra que el orden de la reacción de lixiviación del cobalto a partir de la cola de la tecnología carbonato amoniacal respecto al por ciento de sólido es fraccional.

3.2.6. Influencia de la agitación sobre la extracción de cobalto

La función principal de la agitación durante el proceso de lixiviación es homogenizar la pulpa alimentada en el reactor con los reactivos añadidos al mismo, para evitar las sobresaturaciones de reactivos en determinadas zonas, así como la uniformidad de la temperatura en el sistema y la no sedimentación del sólido en el fondo del reactor.

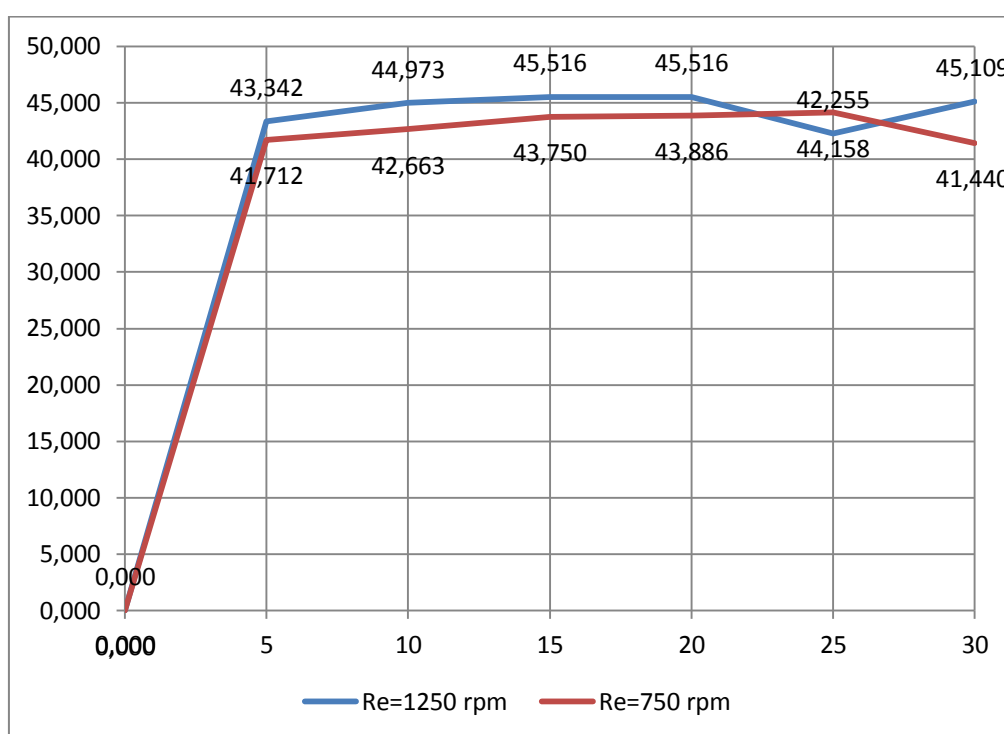


Figura 3.10 Extracción de cobalto en función del tiempo y la agitación

En la figura 3.10 se aprecia una influencia significativa de la agitación sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación en el rango de estudiado (750 – 1250 rpm). Esto puede estar dado en el hecho de que los valores del criterio de Reynolds alcanzados en la instalación investigativa se mantenían en el rango pequeño de un régimen hidrodinámico de transición. El nivel de influencia de la agitación sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación es 0,040.

3.3. Modelo cinético del proceso de lixiviación de cobalto

3.3.1. Cinética del proceso de lixiviación

Procesada la información experimental se obtiene la ecuación cinética del proceso de lixiviación ácida de los minerales con baja ley de níquel, con el fin de obtener cobalto con las características siguientes:

$$-\frac{dc(Me)}{d\tau} = k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040} \cdot (C_e - C_t)$$

donde

$$C_e CoSO_4 = \sqrt{e^{\frac{\Delta G}{RT}} \cdot C^3_{H_2SO_4} \cdot C^2_{FeSO_4}}$$

Se multiplica la ecuación por -1

$$\frac{dc(Me)}{d\tau} = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040} \cdot (C_e - C_t)$$

$$\frac{dc(Me)}{(C_e - C_t)} = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040} \cdot d\tau$$

Integrando la ecuación anterior se obtiene:

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dc_{Me}}{(C_e - C_t)} = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040} \cdot \int_0^t dt$$

Al resolver la ecuación anterior el resultado es:

$$\ln(C_e - C_t)/C_0 = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040} \cdot t$$

Se evalúan los puntos en la ecuación y se obtiene que:

$$\ln \frac{(C_e - C_t)}{(C_e - C_0)} = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040} \cdot t$$

donde:

$$M = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040}$$

Por tanto

$$\ln \frac{(C_e - C_t)}{(C_e - C_o)} = -M \cdot t$$

Aplicando exponencial para eliminar el logaritmo y considerando que $C_o = 0$, la expresión queda de la manera siguiente:

$$\frac{(C_e - C_t)}{(C_e)} = e^{-M \cdot t}$$

Por tanto el modelo cinético queda expresado de la forma siguiente:

$$C_t = C_e(1 - e^{-M \cdot t})$$

3.3.2. Validación del modelo cinético

La validación del modelo se realiza mediante la contraposición de los resultados experimentales y los resultados logrados con ayuda del modelo.

Después de simulado aplicando el modelo se obtuvieron los resultados teóricos y prácticos, los cuales se muestran en la figura siguiente.

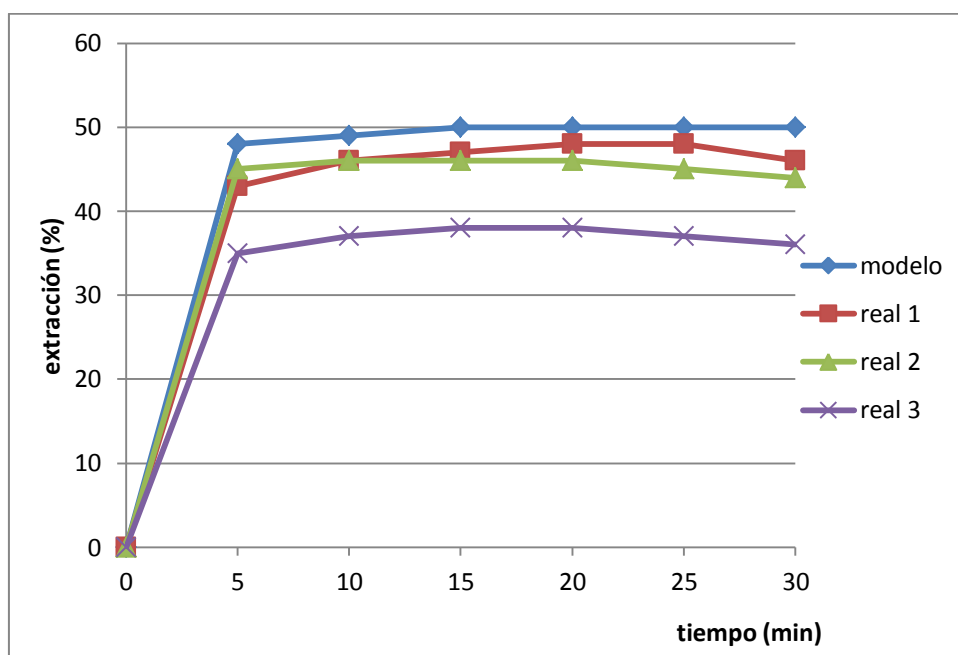


Figura 3.11 Valores obtenidos experimentalmente y por simulación bajo las siguientes condiciones:

Real 1: $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c\text{H}_2\text{SO}_4=150\text{ g/L}$, $c\text{FeSO}_4=25\text{ g/L}$, % sólido=35, granulometría=0,044 mm y $Re=1750$.

Real 2: $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c\text{H}_2\text{SO}_4=140\text{ g/L}$, $c\text{FeSO}_4=20\text{ g/L}$, % sólido=44, granulometría=0,083 mm y $Re=1750$.

Real 3: $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c\text{H}_2\text{SO}_4 = 30\text{ g/L}$, $c\text{FeSO}_4 = 10\text{ g/L}$, $\% \text{ s\acute{o}lido} = 40$, granulometr\'ia = $-0,044\text{ mm}$ y $\text{Re} = 500$.

Seg\'un se observa en la figura 3.11, existe similitud entre el modelo y la pr\'actica real, lo que muestra su adecuaci\'on.

3.4. Evaluaci\'on econ\'omica

Partiendo de los beneficios que pudiera aportar la aplicaci\'on del proceso de lixiviaci\'on \'acida para la extracci\'on del cobalto contenido en las colas del proceso carbonato amoniacal como elemento primario, se toma como base de c\'alculo el consumo de reactivos en el proceso de lixiviaci\'on como materiales auxiliares para procesar 1 t de cola.

En primer lugar se analiza la adici\'on de sulfato de hierro (II) como agente reductor y el consumo de \'acido sulf\'urico por tonelada de cola procesada.

Considerando un consumo de sulfato de hierro (II) de $0,000877496\text{ t}$ y de \'acido sulf\'urico de $0,004148179\text{ t}$ se tendr\'ia que:

Si el costo promedio del \'acido sulf\'urico es de $101,93\text{ USD}$ la tonelada, entonces:

$$0,004148179 \cdot 101,93 = 0,423\text{ USD/t de H}_2\text{SO}_4$$

Con respecto al sulfato de hierro (II) que se a\'nade al proceso, con un precio en el mercado de $90,00\text{ USD}$ la tonelada, se tiene que:

$$0,000877496 \cdot 90,00 = 0,079\text{ USD/t de FeSO}_4$$

Por lo que el costo por consumo de reactivo es de:

$$0,423 + 0,079 = 0,502\text{ USD/t}$$

3.5. Evaluaci\'on ecol\'ogica

Teniendo en cuenta la posibilidad del tratamiento de la cola de la tecnolog\'ia carbonato amoniacal como materia prima para la recuperaci\'on de cobalto como elemento principal en el proceso de lixiviaci\'on \'acida a presi\'on atmosf\'erica, es posible proponer un dise\'no de una tecnolog\'ia para el procesamiento de este residual, el cual se muestra en la figura 3.12.

Materia prima inicial (colas)



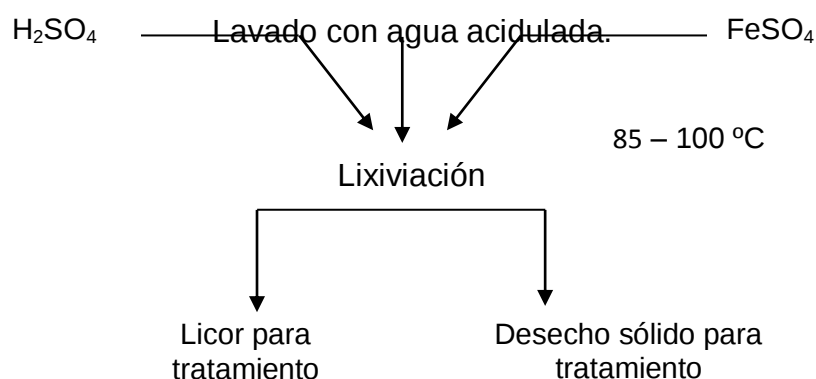


Figura 3.12 Diseño tecnológico para el tratamiento de las colas

El objetivo del lavado con agua acidulada es para eliminar los restos de amoníaco presente en la materia prima, ya que este es una base y el proceso posterior es lixiviación con ácido sulfúrico.

Ecológicamente es factible en un futuro poder diseñar una tecnología que trate las colas amoniacaes, sería de gran utilidad ya que se extraería el cobalto que se pierde en estos residuales, lo cual proporcionará grandes beneficios a la economía del país, además ayudaría a eliminar las grandes acumulaciones de este desecho sólido y favorecería a restablecer el ecosistema de la zona, para que exista una buena biodiversidad y que no altere la cadena biológica, también enriquecería el contenido de hierro en el desecho.

Conclusiones parciales

- Las variables independientes de estudio tienen una influencia positiva en la extracción de cobalto, mientras que la granulometría lo hace de manera inversa, para los tiempos y concentraciones estudiadas.
- El modelo cinético validado arrojó resultados adecuados a los obtenidos experimentalmente.
- El comportamiento de las variables se corresponden con los elementos de simulación cinética.

CONCLUSIONES

Del análisis de los principales resultados del trabajo se concluye que:

Mediante la investigación del proceso de lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal se estableció el modelo cinético que rige dicho proceso,

$$C_t = C_e(1 - e^{-M \cdot t})$$

$$M = -k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,056} \cdot C_{FeSO_4}^{0,135} \cdot e^{\frac{5022,933}{RT}} \cdot S^{-0,352} \cdot sol^{0,060} \cdot Re^{0,040}$$

y se determinó como influyeron cada una de las variables tecnológicas en la recuperación de cobalto demostrándose que; la temperatura, la concentración inicial del sulfato de hierro (II), la concentración inicial de ácido, el contenido de sólido y la agitación tiene una influencia positiva y directamente proporcional en la extracción del mismo, mientras que la granulometría de las partículas tiene un efecto inverso, estos parámetros determinan la velocidad de reacción según el modelo cinético validado.

RECOMENDACIONES

- Investigar la influencia de otros factores en el proceso de lixiviación.
- Realizar el estudio cinético del comportamiento de los diferentes elementos.
- Realizar el escalado de la investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Brugueras N. 2005. Evaluación del proceso de recuperación del cobalto mediante la lixiviación con ácidos orgánicos de las menas lateríticas fuera de balance. Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Moa, ISMM.
2. Castillo, G.; Villafañe, C. 2003. Recuperación de Ni y Co de laterita ferruginosa del estado Cojedes a través de la biolixiviación con cultivos de *Aspergillus Niger*. Trabajo especial en opción al título de ingeniero Metalúrgico. Caracas. Universidad Central de Venezuela.
3. Colectivo de autores. 1968. Componente de manganeso – cobalto – níquel en las lateritas. Serie laterita 1. La Habana, Academia de Ciencias de Cuba.
4. Del Toro A. 2001. Lixiviación de residuales sólidos de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” utilizando el sulfato de hierro II como agente reductor y ácido sulfúrico para lixiviar. Trabajo de diploma. Moa, ISMM.
5. Garbey A. 2005. Recuperación de cobalto a partir de las colas de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” mediante el uso de mezclas de ácidos oxálicas y tartáricas. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
6. García-Peña E. et al. 2011. Extracción de cobalto por lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal. Tesis en opción al título de Master en Ciencias. Moa. ISMM.
7. Godinez M. 2005. Lixiviación del sólido residual de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y sulfato de Fe II como agente reductor en lecho fijo en columnas. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
8. Jones D. 2000. Procedimiento para la extracción de valores de níquel/cobalto a partir de mena o concentrado, que comprende someter la

mena a oxidación a presión, someter el licor obtenido a un tratamiento de precipitación y someter el precipitado a una etapa de lixiviación.

9. Kakovski. 1979. Termodinámica y cinética de los procesos hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia. Moscú. 217p.
10. Lobaina D. 2003. Lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal en presencia de ácido sulfúrico como agente lixivante y sulfato de hierro II como reductor. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
11. Martínez L. 2006. Lixiviación del sólido residual de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y sulfato de Fe II como agente reductor. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
12. Medrano A. 2007. Lixiviación Ácida de los Residuales Sólidos de la tecnología Carbonato amoniacal. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
13. Mustapha C. 1977. Contribución a la valoración de las ferralitas níquelíferas de Nueva Caledonia. La Habana, CIPIMM.
14. Mushinga, A. 2012. Extracción de cobalto por medio de lixiviación ácida a partir de los escombros lateríticos empleando sulfato de cobre como agente reductor. Trabajo de diploma. Moa, ISMM.
15. Nebreda M. 1998. Método para la recuperación de níquel y de cobalto, a partir de los minerales de laterita, por medio de la lixiviación combinada a presión atmosférica y a presión moderada.
16. Nebreda M. 1999. Recuperación de níquel y cobalto a partir de minerales.
17. Palacios A. 2001. Recuperación de cobalto por medio de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos. Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias Técnicas. Moa, ISMM.

18. Peláez R. 2002. Evaluación experimental de la recuperación de cobalto mediante la lixiviación orgánica a partir de las colas de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
19. Penedo, M. et al. 2011. Extracción de níquel y cobalto de colas del proceso Caron aplicando líquidos de pirolisis. Universidad de Oriente. 17 p
20. Perry`s R., Ch. C. 1999. Chemical Engineers Hanbook. Editorial Pueblo y Educación. Tomo I.
21. Ramírez Y. 2002. Recuperación de cobalto a partir de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal empleando mezclas de ácidos orgánicos oxálicos y tartáricos. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
22. Rodríguez-Dominguez J. 2012. et al. Recuperación de cobalto por lixiviación ácida a partir de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM
23. Samalea G. 1996. Lixiviación de las colas viejas de la tecnología carbonato amoniacal en medio ácido con SO_2 y H_2SO_3 . Informe Técnico. Cuba, Nicaro.
24. Zelikman A “et al”. 1975. Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia, Moscú. 492p.

ANEXOS

Procedimiento empleado para extracción de la muestra de cola en el dique.

Programa para la toma de una muestra representativa de las colas del proceso industrial de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”.

INTRODUCCIÓN

La industria del níquel, ya sea mediante la tecnología carbonato amoniacal o la de lixiviación ácida a presión, genera cada año un elevado volumen de residuos sólidos (colas), ya que estos procesos solamente recuperan alrededor del 2 % de los elementos útiles contenidos en las menas enviadas al proceso, su estudio resulta una vía necesaria para el aprovechamiento máximo de nuestros recursos minerales. Como parte de las investigaciones que se desarrollan para el tratamiento de las colas de la tecnología carbonato amoniacal, en el Centro de Investigaciones de Níquel (CEINNIQ) se desarrolla el proyecto “Recuperación de Co, Ni y otros valores metálicos a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal” para lo cual se requiere de una muestra representativa del material depositado en la Presa de Colas de la Empresa “Cdte. Ernesto Che Guevara con un peso aproximado de 3 t, para investigar a escala de laboratorio y miniplanta la posible separación y concentración de los minerales útiles contenidos.

La selección del sitio de toma, la extracción, preparación y caracterización del material y la organización general de los trabajos se realizarán con la participación de especialistas del Centro de Investigaciones del Níquel, de la empresa “Cdte. Ernesto Che Guevara” y del ISMM.

Breve caracterización del lugar de toma de la muestra.

La Presa de Colas de la Empresa “Cdte. Ernesto Che Guevara se localiza a menos de un Km. al oeste de la planta, constituye un depósito ubicado al norte del Yacimiento Punta Gorda, entre la carretera Moa –Baracoa y la franja litoral,

limita al este por el cauce del río Moa y su zona de seguridad medioambiental, al oeste está limitada por las instalaciones del Puerto de Moa. Las colas almacenadas durante más de 20 años, provienen mayoritariamente del procesamiento de las menas limoníticas y serpentínicas del Yacimiento Punta Gorda, y a partir del 2005 del Yacimiento Yagrumaje Norte.

La cortina de la presa está siendo sistemáticamente modificada para incrementar su capacidad según el ritmo de producción de la Planta, sus características principales son:

Cota inicial de la superficie terreno ----- 5.0 m SNM.

Superficie actual ----- 232,0 Ha.,

Perímetro actual ----- 7,2 Km.

Altura referente al nivel del mar (Mínima) ----- 5,0 m

Altura referente al nivel del mar (Máxima) ----- 15,0 m

Crecimiento estimado de la cortina por año ----- 1,5 m

Altura final estimada por proyecto ----- 21,0 m

Está ubicada dentro de las siguientes coordenadas Este 701000/703500; Norte 222380/224000.

Caracterización geoquímica de los materiales depositados

Sobre las operaciones de vertimiento de residuales del proceso industrial de la planta en la Presa de Colas se tienen datos confiables a partir de 1987 hasta la fecha.

La tabla No.1 muestra el tonelaje de los materiales vertidos por año y el contenido de Níquel, Hierro y Cobalto. Se destacan valores paulatinamente descendentes del contenido de Níquel en las colas debido al descenso del contenido de níquel en el mineral y al incremento de la eficiencia industrial. De manera que los mejores contenidos se encuentran en la parte inferior del perfil y en las áreas de almacenamiento iniciales.

También se cuenta con los registros de cuatro pozos perforados en el Sector de Inicio del almacenamiento, los mismos cuentan con datos de las muestras tomadas a lo largo de todo el perfil, alcanzado con perforaciones con auxilio de barrenas helicoidales, estas muestras tienen además de sus descripciones, resultados de Ni, Co, Fe, SiO₂, MgO, Mn, S, Zn, Ca y Cao. [Ver Tabla No. 2.]

Tabla No. 1 Cantidad de Mineral depositado en el dique de colas.

Año	Toneladas de mineral.	Ni	Co	Fe
1987	230095	0,600	0,087	*43,886
1988	860049	0,545	0,079	*43,886
1989	1194438	0,485	0,079	43,886
1990	965667	0,490	0,08	44,656
1991	913130	0,390	0,077	44,830
1992	980684	0,462	0,079	44,045
1993	928822	0,446	0,085	43,951
1994	894896	0,462	0,091	44,260
1995	1363864	0,407	0,095	45,219
1996	1873932	0,385	0,095	47,500
1997	2506242	0,374	0,101	46,990
1998	2576590	0,307	0,080	49,130
1999	2655524	0,308	0,079	47,150
2000	2732629	0,291	0,076	47,570
2001	2680996	0,306	0,084	47,630
2002	2746407	0,320	0,097	47,922
2003	2740388	0,310	0,090	46,830
2004	2759113	0,286	0,083	47,460
2005	2800679	0,334	0,081	43,880
2006	2858602	0,290	0,075	43,563
2007	2908050	0,269	0,069	45,656
2008	2587617	0,277	0,072	47,154
2009	2568435	0,342	0,076	47,796
TOTAL	45326849	0,340	0,083	46,369

Nota: * Asumido.

En el mes de Agosto de 2006, la UB Minera indicó la realización de 4 perforaciones orientativas en la Presa de Colas con el objetivo de caracterizar un sector para la extracción de una muestra con fines tecnológicos. Un resumen de los resultados, se presentan en la Tabla No. 2. Estos pozos fueron perforados en el depósito inicial

(1987-1997), situado cerca de la carretera, la distancia entre los mismos es de unos 12-15 m y se encuentran alineados aproximadamente en la dirección Oeste-Este.

No.	Este	Norte	Cota Boca del pozo
1	701164,1090	222563,8740	15,1610
2	701521,5850	222535,8680	15,0660
3	701879,5830	222507,7250	15,6210
4	702235,7420	222479,6200	15,9750

En la Tabla No.2, se muestra una evaluación comparativa de los resultados promedio de cada uno de los pozos con el material depositado en los tres primeros metros a partir de la boca de los pozos. Los cálculos para los tres primeros metros, se efectuaron, teniendo en cuenta el comportamiento del alcance promedio de la retroexcavadora, prevista como equipo de extracción, bajo las condiciones de un solo banco, así como las condiciones de seguridad de las operaciones.

En la misma se destaca que, en general, los mayores contenidos de Níquel se encuentran hacia los niveles más bajos, coincidiendo con las capas depositadas en los primeros años. El comportamiento de la variabilidad de los contenidos en profundidad, se muestra en la Tabla. No 2 A, en la misma se observa que de los elementos útiles el más variable es el Níquel, presentando valor máximo en el Pozo No.1. El elemento menos variable en profundidad, de los 10 estudiados, es el Hierro, con coeficientes de variación muy estables, entre 2,41 y 2,59 %. Del resto de los elementos estudiados, el más variable es el Azufre S, alcanzando su coeficiente de variación un valor máximo de 131,19% en el Pozo No. 3.

Comportamiento de la variabilidad vertical en los pozos. Tabla No. 2A

Pozo	%SiO ₂	%MgO	%Ni	%Fe	%Co	%Cu	%Zn	%Mn	%Ca	%CaO	%S
1	14,04	15,05	28,20	2,41	25,15	17,26	13,60	14,95	80,26	71,92	18,61
2	15,52	17,46	24,72	2,49	10,95	23,83	4,59	16,14	22,40	20,94	24,31
3	15,88	20,79	19,25	2,59	7,87	16,57	8,73	14,42	39,93	40,09	131,9
4	14,42	16,29	17,06	2,41	8,50	15,52	8,78	13,93	20,26	19,95	94,66

Selección de los puntos de muestreo

Considerando que el resultado promedio de la calidad de los materiales depositados desde el año 1987 hasta el 2009 es:

Elementos

Ni = 0,340 %; Co = 0,083% ; Fe = 46,369 %

Tendremos que los mismos son representativos de todo el material depositado durante más de 20 años de operaciones de la Planta Industrial. Estos materiales son característicos, casi exclusivamente del procesamiento del mineral del Yacimiento Punta Gorda, pues las operaciones en el Yacimiento Yagrumaje Norte comenzaron a principios del 2005 alimentándose a la Planta en cantidad limitada. Si se comparan los resultados promedio de los tres primeros metros en cada uno de los pozos, con los resultados promedio de todo el material almacenado, se puede ver que el Pozo No. 2 es el que mejor se ajusta a la condición de representatividad, según se muestra en la tabla No. 3.

Tabla No. 3

Localización	Ni %	Co%	Fe%
En toda la Presa	0.340	0.083	46.369
En el Pozo N o. 2	0.330	0.080	42.100
Desviación %	5.17	4.76	8.84

La Tabla No 4 muestra las desviaciones en % al comparar la calidad de todo el material depositado con cada uno de los pozos perforados.

Tabla No. 4

Criterios comparados	Elementos		
	Ni %	Co%	Fe%
Presa - Pozo No. 1	16.70	7.32	5.95
Presa - Pozo No. 2	5.17	4.76	8.84
Presa - Pozo No. 3	0.57	10.71	11.87
Presa - Pozo No. 4	13.79	7.14	11.22

Teniendo en cuenta que las desviaciones posibles de obtener por extrapolación de los contenidos dentro del área de influencia de los Pozos (8 metros) no superan el 10 %, se considera que se puede obtener una muestra de todo el material depositado con una desviación total que no debe superar el 15 %. Por todos estos aspectos, el estudio y localización del punto de extracción, pueden garantizar una muestra representativa de los materiales promedios depositados con la confiabilidad adecuada para el propósito de este proyecto.

Partiendo de los resultados anteriores, de las características del material almacenado y de las áreas donde los equipos puedan trabajar sin peligro, se determina que se puede realizar la extracción del material del Pozo No.2.

Organización de los trabajos de extracción

Características ingeniero- geológicas del área.

El área del depósito de colas presenta un corte que en forma descendente, está formado por las siguientes capas:

- Una capa de color negro, de composición limo arcillosa, no plásticas. La que se clasifica por el SUCS, como ML. Este material cuando está saturado es muy blando llegando a fluir.
- Una capa de cieno, de composición areno arcillosa con abundante materia orgánica constituida por mangles en descomposición, corales y conchas con un fuerte olor propio de la materia en descomposición. Este material clasifica por el SUSC como SM.
- La capa siguiente está constituida por arcilla muy plástica de color abigarrado, con pequeñas concreciones duras de Fe. Este material clasifica por el SUCS, como CH.
- Le sigue una capa de sedimentos marinos de composición arenosa de granos gruesos con restos de corales, conchas y caracoles. Este material clasifica por el SUCS, como SM.

De acuerdo con las características de las primeras tres capas sobre la que yace el depósito de colas, y la alta humedad del área; la extracción del mismo tiene un alto grado de complejidad, no así el de la muestra la que puede ser extraída sin grandes dificultades.

Para la extracción de la muestra se hará una excavación de tres metros de profundidad por cuatro en los lados; teniendo como centro el punto definido por

las coordenadas X-701521; Y- 222535 (Pozo No 2). Esta excavación se realizará con una retroexcavadora y el transporte deberá ser en 3 big bag de 1t, en un camión.

El material extraído será trasladado hacia el Centro de Investigaciones del Níquel para su homogeneización y caracterización.

Secuencia del trabajo:

1. Se marcaran las cuatro esquinas del áreas y luego se delimitarán los bordes con una marca visible sobre la cola.
2. Se sitúa la retroexcavadora alineada con el sentido de la excavación y se mueve hasta un punto donde pueda realizar un corte vertical del extremo opuesto de la excavación.
3. Se comienza a realizar la excavación en una esquina, hasta alcanzar tres metros de profundidad. Cuidando no llenar el cubo; para evitar una presión excesiva, que provoque el derrumbe de las paredes o el atascamiento de la retroexcavadora.
4. Se desplaza la excavación hacia el otro lado hasta llegar al límite y cuidando que se conserve la profundidad de tres metros.
5. Se desplaza la retroexcavadora y se comienza un nuevo ciclo hasta terminar la extracción.

Medidas para evitar el atascamiento de los equipos:

1. La retroexcavadora no llenará el cubo para evitar sobrecargas en las orugas.
2. Solamente se trabajará después de no menos de cuatro días sin lluvias.
4. Se tendrá en el área alguna madera u otro material que pueda ser empleado para aumentar la superficie de apoyo de la retroexcavadora por si ocurre algún peligro de atascamiento.

Validación de la muestra

Para la validación de la muestra, se establece un sistema de muestreo aleatorio después de la homogenización y se analiza por absorción atómica en el laboratorio central del CEINNIQ.