



Evaluación del alto consumo de reactivo al no existir ensemillamiento en el sulfuro de níquel

TESIS EN OPCION AL TÍTULO DE INGENIERA

METALÚRGICA Y MATERIALES

AUTOR: Adisnei Columbié Durán

Moa, 2024





Evaluación del alto consumo de reactivo al no existir ensemillamiento en el sulfuro de níquel

TESIS EN OPCION AL TÍTULO DE INGENIERA

METALÚRGICA Y MATERIALES

AUTOR: Adisnei Columbié Durán

TUTOR(ES): MsC. Airem Garbey Frometa

Ing. Ernesto Martínez De la Cruz

Moa, 2024

Agradecimientos

Agradezco grandemente a mis padres por haber apoyado cada paso en este camino tan corto pero al mismo tiempo tan largo, Le doy la gracias a mi amado esposo porque en cada madrugada de este paseo estuvo ahí para decir (no te canses ya falta poco). Además de agradecer a todos los involucrados en esta misión que gracias a dios salimos victoriosos.

Pensamiento

- "El camino del conocimiento nunca termina, este trabajo es solo un capítulo en mi viaje de aprendizaje."
- "Que este trabajo sea una fuente de inspiración para seguir buscando nuevas respuestas y desafiando las ideas preestablecidas."
- "La búsqueda del conocimiento es un viaje continuo, espero que este trabajo sea un pequeño paso en la dirección correcta."

Resumen

El trabajo investiga la precipitación del sulfuro de níquel a partir del licor de reboso de la Planta de Calcinación y Sínter, de la Empresa de Níquel, “Comandante Ernesto Che Guevara”. Se realizaron experimentos a escala de laboratorio que permitieron conocer las características físicas químicas del sulfuro obtenido, mediante el empleo del diseño factorial completo para la planificación de los experimentos. Los contenidos de níquel en el sulfuro obtenido en la evaluación a escala laboratorio reflejan la obtención de un producto por debajo de la norma como lo es el experimento A el cual es el mas adecuado para poner en práctica y llevar a cabo, presentando mejores condiciones desde el punto de vista tecnológico e industrial.. Estos resultados confirman que el procedimiento del ensemillamiento es factible ya que se arroja resultados verdaderamente calificados para realizar mejoras en el proceso a llevar en la fábrica y en la obtención del níquel.

Astrabct:

This work investigates the precipitation of nickel sulfide from the overflow liquor of the Calcination and Sintering Plant, at the Nickel Company, "Comandante Ernesto Che Guevara". Laboratory-scale experiments were carried out to determine the physicochemical characteristics of the sulfide obtained, using a full factorial design for experiment planning. The nickel content in the sulfide obtained in the laboratory-scale evaluation reflects the obtaining of a product below the standard, such as experiment A, which is the most suitable to put into practice and carry out, presenting better conditions from the technological and industrial point of view. These results confirm that the seeding procedure is feasible since it yields truly qualified results to make improvements in the process to be carried out at the factory and in the obtaining of nickel.

Índice

Introducción.....	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 Antecedentes sobre la separación del níquel en medio amoniacal	3
1.1.1 Investigaciones y tecnologías que tratan la separación del níquel y el cobalto en medio amoniacal.....	3
1.2.1.- Trabajos de Investigaciones que tratan la separación del níquel y el cobalto en medio amoniacal.....	3
1.1.2.-Procesos tecnológicos utilizados para la separación del níquel y el cobalto	5
1.3.1.-Efecto del gasto del agente precipitante sobre el proceso de precipitación de sulfuros	8
1.3.2.-Efecto de la temperatura sobre el proceso de precipitación de sulfuros.	8
1.3.3.- Influencia de la concentración inicial de níquel en el licor sobre el proceso de precipitación de sulfuro.	9
1.3.4.- Influencia de la concentración inicial de cobalto en los licores sobre el proceso de precipitación de sulfuro.	10
1.3.5.- Influencia del grado de oxidación sobre el proceso de precipitación de sulfuros	10
1.3.6.- Influencia de la velocidad de adición del agente precipitante.	11
1.4.1.- Características físico químicas del licor carbonato amoniacal.	12
1.4.2.-Características físico químicas del hidrógeno sulfuro de amonio.....	13
1.4.3.-Características físico químicas de los sulfuros de níquel + cobalto.....	15
1.6.- Cinética de la reacción de precipitación selectiva de níquel y cobalto en medio amoniacal.	18
1.8.1 Aspectos relacionados con diferentes plantas con tecnología carbonato-amoniacal	24
1.8.2 Características de los sulfuros de níquel.....	25
1.9 Limitaciones en el proceso de precipitación de níquel	27
1.9.1 Optimización para un buen proceso de precipitación y propuestas que se han realizado.....	27
Conclusiones del capítulo 1	28
CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	30
2.1 Métodos utilizados para la investigación	30
2.2 Reactivos, equipos y técnicas empleadas	30
2.2.1 Reactivos empleados	30
2.2.2 Materiales empleados en la investigación	30
2.2.3 Técnicas de análisis empleadas	30
2.2.3.1 Método volumétrico	31
2.2.3.2 Método de Absorción Atómica	31
2.3 Procesamiento para la realización de los experimentos a escala de el laboratorio	31
2.4 Diseño estadístico	31
2.3 Procedimiento experimental a escala de laboratorio	33
2.5 Conclusiones del Capítulo 2.	34
CÁPITULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	34
3.1 Evaluación de los resultados obtenidos	34

3.2 Análisis de los resultados del proceso de ensemillamiento	35
3.3 Resultados finales	40
3.4 Valoración del impacto ambiental	41
3.5 Conclusiones del capítulo 3.	41
Conclusiones	42
Recomendaciones	44
Bibliografía	¡Error! Marcador no definido.
Anexos	47

Introducción

La industria minero-metalúrgica de los minerales lateríticos, como principales procesos de extracción de níquel y cobalto desarrolló los procesos:

- Lixiviación ácida a presión
- Lixiviación carbonato- amoniacal

En el ámbito de la industria minera y metalúrgica, el tratamiento de menas con contenido de níquel ha sido un proceso crucial para la extracción y refinación de este metal. En Cuba, la tecnología amoniacal ha desempeñado un papel fundamental en la producción de níquel, ya que se ha utilizado para el procesamiento de minerales sulfurosos de este metal, permitiendo la obtención de concentrados de alta calidad y la recuperación eficiente de este.

La empresa Comandante Ernesto Che Guevara de Moa, en Holguín, Cuba, ha sido reconocido por su experiencia en el uso de la tecnología amoniacal para el tratamiento de menas de níquel, destacándose por sus procesos innovadores y eficientes en la producción de este metal estratégico. A través de sus métodos especializados, han logrado optimizar la extracción y purificación del níquel, contribuyendo al desarrollo de la industria minera cubana.

El esquema tecnológico está basado en la Lixiviación carbonato-amoniacal del mineral reducido. Se emplea una minería a cielo abierto, el mineral se alimenta a la fábrica y es procesado en diferentes plantas hasta obtener los productos finales que hoy están certificados y con un fondo exportable que poseen certificación con la Norma Cubana de conformidad a los productos. Este se obtiene en la última etapa del esquema tecnológico un licor de reboso en los sedimentadores de carbonato de níquel, que por su contenido de metales disueltos y sólidos excede considerablemente los límites de vertimiento en la presa cola, para ello se implementó un proceso de precipitación del níquel disuelto en el licor mencionado anteriormente en forma de sulfuro de níquel usando como agente precipitante el hidrogeno sulfuro de amonio, este níquel al no ser recuperado afecta a la economía y la actividad productiva en la Unidad Básica de Calcinación y Sínter.

El incremento de las pérdidas de níquel ha sido resultado de la gran inestabilidad en la dosificación de hidrogeno sulfuro de amonio o de sodio al reboso del sedimentador de carbonato y de la inestabilidad del níquel disuelto logrado en la destilación. Para la empresa es de vital importancia que el contenido de níquel disuelto en la muestra de control sea mínimo, en valores por debajo de los 0.12 g/L, sobrepasar este rango conlleva:

- Aumento en el consumo de reactivo necesario para recuperar el níquel.
- Aumento de las pérdidas de níquel en el efluente lo que incide directamente en la eficiencia metalúrgica de la planta.
- Problemas medio ambientales en el municipio.

A nivel mundial, los tratamientos de sulfuros para la obtención de metales como el níquel han sido objeto de constante investigación y desarrollo. Diversas tecnologías y procesos se han implementado en diferentes países para mejorar la eficiencia y sostenibilidad de la extracción de este metal a partir de minerales sulfurados. Estos avances han permitido no solo incrementar la producción de níquel, sino también reducir el impacto ambiental asociado a estas operaciones mineras.

En resumen, el tratamiento de menas con contenido de níquel, el uso de tecnología amoniacal en Cuba y los tratamientos de sulfuros a nivel mundial son aspectos fundamentales en la industria minera y metalúrgica, que han contribuido significativamente al desarrollo y optimización de los procesos de extracción y refinación del níquel, constituyendo un metal clave en diversas aplicaciones industriales.

Problema de la investigación: El elevado consumo de hidrógeno sulfuro de amonio utilizado en el proceso de precipitación de sulfuro de níquel al no existir ensemillamiento en la planta Calcinación y Sínter.

Objetivo general: Analizar la influencia del ensemillamiento en el consumo de hidrógeno sulfuro de amonio utilizado en el proceso de precipitación de sulfuro de níquel.

Objeto de estudio: Proceso de precipitación de sulfuro de níquel ocurrido en la UBP Calcinación y Sínter de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara.

Hipótesis de investigación: Si se implementa correctamente el ensemillamiento en el licor de reboso con vistas a la precipitación de sulfuro entonces puede lograrse la disminución del consumo de hidrógeno sulfuro de amonio.

Tareas de investigación:

- Búsqueda bibliográfica relacionada con la temática tratada en la investigación.
- Realización de experimentos a escala de laboratorio.
- Análisis de los resultados de la investigación.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes sobre la separación del níquel en medio amoniacal

1.1.1 Investigaciones y tecnologías que tratan la separación del níquel y el cobalto en medio amoniacal.

La separación selectiva del cobalto y níquel en forma de sulfuros Mixtos de Ni + Co a partir de las soluciones carbonato amoniacal, es un problema al que han sido dedicados una cantidad considerable de trabajos científicos. En este capítulo se realiza una síntesis de algunas investigaciones efectuadas por especialistas cubanos y extranjeros, para separar el níquel y el cobalto de los licores carbonato amoniacales en forma de sulfuros y la disolución de los mismos, se da una valoración de los resultados, además de mostrar los métodos a escala industrial desarrollado con este objetivo.

1.2.1.- Trabajos de Investigaciones que tratan la separación del níquel y el cobalto en medio amoniacal

En los trabajos de M.H.Caron fue establecido que bajo determinadas condiciones de la destilación fraccionada de las soluciones carbonato amoniacales se puede obtener carbonato básico de níquel con un contenido pequeño de cobalto. Una de las principales condiciones para la eficiencia de la separación entre estos metales, es la formación de complejos estables de pentammin cobalto que limitadamente pasan al precipitado con descomposición posterior de los complejos de níquel (Caron, 1997)/.

Este método permite la obtención de carbonato de níquel con una relación de Ni :Co=700 :1 y el carbonato de cobalto con una relación de Ni :Co de 170 :1, en soluciones que contienen 12-13 g/l de níquel y 0,5-0,6 g/l de cobalto.

En otros trabajos fue establecido/ (Roy, 1953) ; (Dobrojotov, 1956)/ que polvos metálicos de gran calidad pueden ser obtenidos por reducción con hidrógeno del níquel y el cobalto de las soluciones amoniacales, bajo altas temperaturas y presión (36-40 atm. y 175-180°C). La reducción del níquel se realiza en presencia de sulfato de hierro(II) como catalizador y en la reducción del cobalto, para esta función, se utiliza una mezcla de sulfuros y cianuros de sodio. En ambos casos es necesario adicionar productos de superficies activas para evitar las incrustaciones en el interior de los reactores. Las extracciones resultaron superiores al 99% del metal de interés y menores de 0,4 % del otro elemento.

El método de separación selectiva de los metales de estas soluciones, directamente por adición controlada de un agente precipitante y formación de sulfuros mixtos insolubles, ha sido sugerido en toda una gama de trabajos. Pruebas a escala de laboratorio / (col., 1971) /, usando sulfuro de hidrógeno como agente precipitante, han demostrado la efectividad del método, logrando separar el 90- 97% del cobalto, con pocas cantidades de níquel y obtener un sulfuro con relaciones másicas níquel /cobalto (Ni :Co) =1- 3: 1.

Las investigaciones realizadas en la extinta URSS / (Guiproníquel, 1977) /, sobre la precipitación de estos metales en medio amoniacal, reportó la posibilidad de obtener concentrados de sulfuro con relación másica níquel/cobalto de 3,04 y recuperaciones del 93 % del cobalto y 1,12% de níquel. Las relaciones másicas Ni/Co en los licores de estas prueba fue de 400 :1. Bajo estos criterios se planteó la factibilidad de introducir el método en la industria cubana del níquel.

Recientemente, Investigaciones realizadas a escala de banco y empleando licores industriales generados por la lixiviación, han demostrado que es posible lograr extracciones de más del 85% de cobalto con bajo por ciento de precipitaciones de níquel (menores de un 5%) manteniendo la relación másica de Ni/Co en el sulfuro en 2-4 por ciento (/Lobaina & Suárez, 1994) /. En todas estas pruebas el agente precipitante utilizado fue el hidrógeno sulfuro de amonio (NH₄HS).

En otro trabajo de investigación, encaminados a sustituir el hidrógeno sulfuro de amonio por una solución acuosa de sulfuro de sodio, como agente precipitante, se reportan resultados aceptables /Lobaina,1998/ donde las precipitaciones de cobalto se mantuvieron superiores a 75% y las de níquel

por debajo de 9%. Para las pruebas se utilizaron licores industriales de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” con concentraciones de cobalto entre 0,15-0,35 g/l y el níquel entre 10 y 11 g/l.

La extracción por solventes, una de las técnicas de última generación desarrollada para la separación de metales en solución, también ha sido probada para la separación de níquel y cobalto directamente en licores amoniacales. Ritcey, basado en investigaciones a escala de laboratorio, utilizando licores amoniacales sintéticos / (Ritcey, 1973)/, plantea la factibilidad de esta técnica; sus resultados muestran extracciones por encima de 99 por ciento de cobalto, tratando el licor con ácido versático 10 y recuperaciones en este mismo orden, utilizando LIX 64N para el níquel. Sin embargo plantea la necesidad de resolver múltiples problemas que se generan al pasar a trabajar con licores industriales.

Tomando como base los resultados de estas y otras investigaciones, han surgido varias variantes tecnológicas con el fin de extraer el cobalto de los licores productos de la lixiviación.

1.1.2.-Procesos tecnológicos utilizados para la separación del níquel y el cobalto

La extracción de cobalto no fue contemplada en el proceso Caron original / (Caron, Estudio de la extracción de cobalto en medio amoniacal, 1950)/ pero, con el fin de incrementar su eficiencia, fue incorporado en las plantas de procesamiento de minerales lateríticos a partir de la década del 70 (Nonoc, Filipina; Sereď, Checoslovaquia; Queensland, Australia. / (Sherrittg, 1992) /. Para lograr la descobaltización de los licores, se han puesto en explotación diferentes esquemas tecnológicos que responden a particularidades del proceso, a continuación se resumen los más importantes.

Esquema Sherritt de descobaltización

Su objetivo principal es la separación máxima de cobalto de los licores productos de la lixiviación con dos fines: evitar la contaminación por cobalto del producto final y lograr aprovechar las ventajas económicas que ofrece la comercialización de este metal / (Sherrittg, 1992/).

La tecnología se basa en dos etapas en serie de separación de cobalto en reactores tubulares utilizando sulfuro de hidrógeno como agente precipitante. En la primera etapa es descobaltizado parte del licor producto de la planta de lixiviación. En la segunda, es enriquecido el sulfuro obtenido en la etapa anterior y a la vez, es mezclado y descobaltizado el licor restante de primera etapa junto al de segunda etapa de lixiviación.

Aproximadamente 2/3 partes del licor de primera etapa de lixiviación es enviada a la segunda etapa de separación de cobalto, mientras que su licor producto es reciclado a tanques de contacto. En ambas

etapas el licor a descobaltizar es mezclado, previo a su entrada en el reactor tubular, con una recirculación del sulfuro mixto obtenido en la propia etapa.

El esquema Sherritt es utilizado en varios complejos que utilizan la tecnología carbonato amoniacal a nivel mundial: Nonoc, Filipina y PTPNI en Indonesia. Se caracteriza por su sencillez, permite obtener sulfuros mixtos con una relación másica Ni /Co aproximadamente 1,5-2 :1 y logra una eficiencia de recuperación del cobalto superior al 97 por ciento. Con muy bajas precipitaciones de níquel..

Esquema Queensland de separación de los metales.

Yabolú, Australia ha desarrollado, dentro del esquema Caron, un proceso nuevo para la separación de cobalto y níquel del licor amoniacal/ (Sherritt, Caron process study. Technical evaluation, 1992) /, en el que combinan la extracción por solventes y la precipitación de sulfuro.

El licor producto de la planta de lixiviación, inicialmente es tratado para la separación del manganeso y la sílice, luego se somete a calentamiento con el objetivo de eliminar el amoniaco, a causa de los perjuicios que este ocasiona en la separación del níquel con el solvente orgánico. Posteriormente la solución es clarificada, enfriada, aireada, filtrada y tratada con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para lograr el paso de los iones cobaltosos remanentes a cobalticos. Este paso minimiza las pérdidas del solvente orgánico que tiende a formar complejos muy estables de cobalto (II).

El níquel es separado a través de la extracción por solvente y el cobalto es precipitado con hidrógeno sulfuro de amonio a partir del refinado, obteniéndose un sulfuro de cobalto con relación másica de Ni /Co = 1: 40. posteriormente el níquel es eliminado de la fase orgánica usando un licor fuerte carbonato amoniacal, lográndose concentraciones aproximadas de 75 g/l de níquel que son alimentadas a posteriores etapas de concentración del metal.

Estas características, unidas a varias modificaciones tecnológicas en otras partes del proceso, hacen del complejo metalúrgico Queensland níquel Inc., el más eficiente entre las tecnologías Caron. / (Reid, 1979/.)

Esquema Outokumpu Oy de separación de los metales.

El proceso de Tocantins, Brasil, ha puesto en marcha otra variante de separación de los metales dentro del proceso Caron, la secuencia tecnológica aplicada a esta planta, hasta obtener el carbonato básico de níquel (BNC), es similar a las llevadas a cabo en los procesos Caron tradicionales, luego el carbonato básico de níquel es redissuelto en el electrolito gastado proveniente de la planta de electrólisis de níquel y

pasa al proceso de separación de cobalto, donde este metal es separado a través de la extracción por solventes y continua a posteriores etapas de electrólisis, mientras que la solución descobaltizada pasa a la planta de electrólisis de níquel / (Sherritt, Caron process study, 1992)

Esquema Sered de separación de los metales.

Sered, antigua República Checoslovaca, empleó durante muchos años un proceso de descobaltización basado en la precipitación selectiva de níquel y cobalto utilizando el sulfuro de sodio (Na_2S) como agente precipitante, de relativa abundancia en Europa. El precipitado obtenido constituía un sulfuro con una relación Ni/Co aproximadamente de 8-10: 1, que era purificado de hierro y azufre antes de pasar a la sección de electrólisis / (col. H. y., 1996) /.

Como resultado de esta operación el níquel y el cobalto pasaban a formar complejos solubles en el licor y eran sometidos nuevamente a un proceso de precipitación con Na_2S , el recobrado de este proceso estaba en el orden del 70-80% del cobalto y el metal restante era reciclado al proceso. El sulfuro obtenido proseguía una serie de etapas hasta la electrólisis, para obtener como producto final cátodos de cobalto de alta pureza.

Esquema actual de las plantas Cubanas en operación.

El esquema actual para la separación de cobalto fue introducido, en forma de “Esquema Corto”, en la Empresa “René Ramos Latour” en 1983 y luego en la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”, su objetivo principal es mantener el producto final dentro de los niveles tolerados de cobalto. Tecnológicamente su estructura es similar a la primera etapa del esquema *Sherritt*.

1.3- Factores que influyen sobre el proceso de precipitación de sulfuros a partir de licores carbonato amoniacaes

Un gran número de investigaciones desarrolladas en este campo, han sido encaminadas a demostrar la influencia de un grupo de factores sobre la selectividad y la eficiencia de la reacción de precipitación de

sulfuros mixtos amoniacaes, usando para ello diferentes sustancias como agentes precipitantes. El efecto de la influencia de estos factores, en estas investigaciones, se muestra a continuación:

1.3.1.-Efecto del gasto del agente precipitante sobre el proceso de precipitación de sulfuros

En investigaciones realizadas a escala de laboratorio usando sulfuro de hidrógeno como agente precipitante / (Herrera, Reporte técnico del proceso carbonato amoniacal. Informe técnico planta Nicaro, 1964) / fue establecido que el aumento del gasto de sulfuro de hidrógeno no ejerce influencia sobre los niveles de extracción de níquel y cobalto en licor en el intervalo estudiado. En todos los casos el gasto garantizaba alcanzar concentraciones suficientes en la solución para la precipitación total del cobalto.

En trabajos posteriores (col. /, y., 1971)/se observaron similares resultados, pero se estableció la influencia contraria de este mismo factor sobre el producto sólido de la reacción, o sea sobre el sulfuro obtenido, donde el aumento del gasto propiciaba un aumento de la relación Ni/Co en el precipitado. Estos resultados son explicados por la formación de zonas de sobresaturación localizadas de la solución por parte del agente precipitante, donde la competitividad de las reacciones de precipitación de níquel y cobalto disminuye a medida que se agota el cobalto de la solución y luego el reactivo en exceso comienza a precipitar el níquel.

Otras investigaciones desarrolladas, haciendo uso del hidrógeno sulfuro de amonio como precipitante / (Muñoz, 1995) /, destacan una disminución de la concentración residual del cobalto en los licores, a medida que se aumenta el gasto de agente precipitante.

1.3.2.-Efecto de la temperatura sobre el proceso de precipitación de sulfuros.

La temperatura es uno de los factores que mayor influencia posee sobre la velocidad de las reacciones químicas. La influencia de esta variable, sobre la reacción de precipitación de sulfuros, ha sido tratada someramente en algunas investigaciones, a continuación se resaltan los elementos más importantes en este campo:

En pruebas realizadas para demostrar el efecto de la temperatura sobre la cinética de precipitación de los sulfuros a partir de licores carbonato amoniacales / (col. K. y., 1971) / se comprobó, que en el intervalo experimentado (27°C-70°C), el tiempo total del proceso de precipitación disminuye con el aumento de la temperatura, los autores argumentaron los resultados debido al aumento que experimenta el movimiento de las partículas en la solución.

Esta investigación también mostró la significativa influencia que posee este efecto sobre la calidad del precipitado obtenido; Manteniendo la eficiencia de precipitación en el orden del 99 a 100%, la relación másica Ni/Co en el precipitado varió en las pruebas realizadas, desde 1,5 a 4,8 al aumentar la temperatura desde 30°C hasta 70°C.

Otro elemento que denotó estar fuertemente influenciado con la temperatura, fue el consumo del agente precipitante, el cual disminuyó con el aumento de la temperatura, en el intervalo de 30°C hasta 70°C la relación H₂S/Co disminuyó desde 4 a 2,5 en todos los casos. Este comportamiento, según los autores, se debe al incremento de la actividad iónica al aumentar la temperatura de la solución.

1.3.3.- Influencia de la concentración inicial de níquel en el licor sobre el proceso de precipitación de sulfuro.

Algunos autores / (Herrera & col., separación del níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones carbonatos amoniacales, 1964,1971) / han observado, que durante el proceso de precipitación de sulfuro, la concentración inicial de níquel en los licores carbonato amoniacales no manifestaba una influencia apreciable sobre la cinética de precipitación del cobalto. hecho justificado por los valores de las constantes de inestabilidad de ambos complejo que determinan su prioridad de precipitación en este medio.

Por otro lado la variación de la concentración de níquel trae como consecuencia el aumento o disminución de la relación Ni/Co en los licores sometidos a la precipitación y esto conlleva a que ,

manteniendo la concentración de cobalto en los licores constantes, al variar la concentración de níquel, se obtengan variaciones de la relación Ni/Co en el producto sólido de la reacción. En sus experimentos estos autores / (col. K. y., Estudio de la separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en soluciones carbonatos amoniacales, 1971) / muestran que al variar la concentración desde 6 a 11 g/l de níquel en el licor a descobaltizar, se incrementa la relación Ni/Co de 0,5 a 1,5. En todos los casos la eficiencia de precipitación fue aproximadamente del 96% y la concentración inicial de cobalto permaneció constante e igual a 0,4 g/l.

1.3.4.- Influencia de la concentración inicial de cobalto en los licores sobre el proceso de precipitación de sulfuro.

En pruebas de descobaltización de licores amoniacales con diferentes concentraciones de cobalto, manteniendo constante la concentración de níquel y usando el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante / (Kasavin, Reporte de investigación. Nicaro, NO518, 1970) / se observó, que de licores con bajas concentraciones de cobalto (aproximadamente 0,1 g/l), era imposible obtener relaciones Ni/Co en el sulfuro menores de 8 mientras que al aumentar su concentración, se evidenciaba una acción retardadora de la coprecipitación del níquel que permitía obtener relaciones Ni/Co en el sulfuro aproximadamente igual a 2. Durante estas experiencias las extracciones de cobalto se mantuvieron por encima del 90% del cobalto inicial.

1.3.5.- Influencia del grado de oxidación sobre el proceso de precipitación de sulfuros

Varios han sido los trabajos (col. & Suárez, 1971.1997). / en los cuales ha sido imposible reproducir los resultados de la reacción de precipitación partiendo de licores con iguales concentraciones de sus elementos constituyentes y en igualdad de condiciones experimentales, este fenómeno se le atribuye a la

influencia significativa del grado de oxidación del cobalto en los complejos que forman los licores de trabajo / (Kasavin y col., Separación de níquel y cobalto por formación de sulfuros en soluciones carbonatos amoniacales, 1971) /. La influencia se basa en el aumento que experimenta la velocidad de precipitación de cobalto al aumentar la relación $\text{Co (II)}/\text{Co (III)}$ del licor a descobaltizar, lógicamente el cobalto en estado oxidado (III) tiene que ser reducido antes de su precipitación a sulfuro /Capote, 1996/ y esta etapa es más rápida o lenta dependiendo de la cantidad de Co (III) que exista en solución.

Otros investigadores sobre el tema / (Herrera & Kasavin y col., 1964,1971) / solo se limitan a aceptar la influencia de este factor sobre la selectividad de la reacción pero no muestran resultados que corroboren esta afirmación.

El grado de oxidación también posee influencia sobre el consumo de agente precipitante / (Samalea, Separación de cobalto en soluciones amoniacales con ácido sulfhídrico en reactores tubulares. La minería en Cuba 1974, 1978)/, mientras mayor es la relación $\text{Co (II)}/\text{Co (III)}$ menor es el consumo de sulfuro de hidrógeno reportados en las pruebas. Este hecho se debe a la existencia de la reacción de reducción, previa a la precipitación, que provoca un consumo adicional del agente precipitante.

1.3.6.- Influencia de la velocidad de adición del agente precipitante.

En investigaciones realizadas bajo régimen hidrodinámico de difusión / (González G. , 1991) /, se afirma, que la velocidad de adición del reactivo precipitante posee influencia sobre el proceso. Principalmente es la selectividad de la reacción, la que resulta alterada para velocidades de adición alta, este fenómeno se asocia a la formación de zonas de sobresaturación locales que, al precipitar el cobalto continúan haciéndolo con el níquel. La disminución de esta velocidad por debajo de ciertos niveles provoca el mismo efecto en la selectividad de la reacción. Las causas de este fenómeno se basan en la transformación del ion sulfuro, a través de las reacciones de reducción del ion cobalto (III) y de sustitución del sulfuro de níquel, a azufre elemental, tiosulfatos, sulfitos con lo cual pierde sus propiedades precipitantes en el medio.

En este trabajo el agente precipitante utilizado es el hidrógeno sulfuro de amonio y el modelo de contacto usado: adición del agente precipitante a una velocidad conocida.

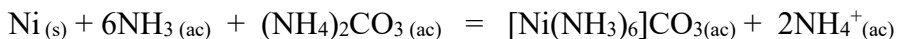
1.4.-Características físico químicas de los productos involucrados en la reacción.

Este acápite tiene como objetivo recopilar las características físicas y químicas de las sustancias involucradas en el proceso de precipitación de sulfuros en medio amoniacal así como del producto obtenido de dicha reacción.

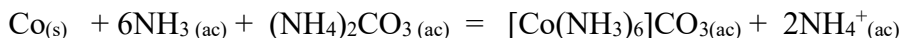
1.4.1.- Características físico químicas del licor carbonato amoniacal.

Durante el proceso de lixiviación en la tecnología carbonato amoniacal / (col. H. y., Comportamiento de sulfuro precipitado en la planta de lixiviación para el control de cobalto., 1883)/, el níquel y el cobalto presentes en el mineral reducido son extraídos por el proceso de disolución de los valores metálicos en soluciones carbonato amoniacales, en presencia de aire según las ecuaciones de las reacciones siguientes :

O₂



O₂



Se ha demostrado que en este proceso, el níquel es oxidado completamente a níquel (II) a diferencia del cobalto que es oxidado a cobalto (II) y luego a cobalto (III), en presencia de un exceso de aire / (Fiffe, Cinética de la disolución del níquel y el cobalto metálicos en soluciones carbonatos -amoniacales, 1985) dando lugar a una solución azul oscura que evidencia la presencia de los complejos de níquel, cuya intensidad varía en función de la concentración de este elemento en solución y con una densidad ligeramente superior a la del agua.

El níquel que se encuentra en estado de valencia (II) se presenta fundamentalmente como hexammin, el cual es muy estable según se reporta (Latimer /., 1952)/:



Por otra parte, los diagramas de fase representados en la literatura / (Asare, Heterogeneous equilibria in amonia/laterite leaching system, 1980) / muestran que el cobalto se presenta en la solución amoniacal acuosa como una variedad de amminocomplejos de cobalto (III) y cobalto (II), cuyas concentraciones y

estabilidades relativas son una función de la temperatura, pH, contenido del metal, concentración amonio-amoniacal, el tipo y concentración del anión y el grado de equilibrio.

A diferencia del níquel, en estos licores se ha demostrado (/Fiffe C. , 1998)/ que las aminas de cobalto presentan diferentes estados de oxidación, previéndose una mayor estabilidad para el ion hexammincobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, cuyo contenido en los licores industriales puede alcanzar hasta el 45% del cobalto total. Los restantes iones complejos de cobalto identificados en estos licores son : los iones hexammincobalto (II) y acuapentammincobalto (III) **(Fiffe, Cinetica de la disolucion de niquel y cobalto metalicos en soluciones carbonatos amoniacaes , 1985)**

Es conocido que en los licores carbonato amoniacaes **/(Smirnov y col., 1988) /**, los amminocomplejos de cobalto (III) son más estables que los amminocomplejos de níquel (II) y estos a su vez, son más estables que los amminocomplejos de cobalto (II); debido a esto, se establece el siguiente orden de estabilidad:



En reportes técnicos analizados / (Sherritt, 1992) /, se muestra que los datos de equilibrio para los sulfuros de níquel y cobalto y para el ion hexamminíquel (II) y para el ion hexammincobalto (II) en solución con un exceso de amoniaco indican que *el* cobalto puede ser recobrado casi cuantitativamente antes que ocurra una precipitación cuantitativa del níquel, por el contrario el cobalto (III) puede ser recobrado solo después de su reducción a cobalto (II).

1.4.2.-Características físico químicas del hidrógeno sulfuro de amonio.

El actual agente precipitante se obtiene como resultado de la absorción del sulfuro de hidrógeno en una solución amoniacal al 25%, donde su solubilidad es muy alta.

Las características de la mezcla está altamente influenciada por las propiedades de las sustancias que la componen. Como característica típica tenemos su coloración amarillo negruzca y olor peculiar que denota su presencia.

El hidrógeno sulfuro de amonio, a pesar de haber demostrado su potencialidades para la precipitación de sustancias en medios ácidos y básicos, caracteriza al proceso cualitativamente de crítico, por el peligro que engendra, para la vida humana. Los riesgos críticos que ofrece, a los procesos donde es utilizado, se debe al sulfuro de hidrógeno.

Como se conoce, el sulfuro de hidrógeno (H₂S), es un gas incoloro y combustible de densidad relativa al aire de 1.189. Los daños que se reportan al entrar en contacto con este gas, se muestra en la tabla (1.1).

Tabla 1.1.- Daños que ocasiona el contacto con el sulfuro de hidrógeno.

A Local	Irritante 3, inhalación 3.
A Sistema.	Inhalación 3.
Crónica Local.	Irritación 3
Crónica Sistema.	Irritante 3, inhalación 3.

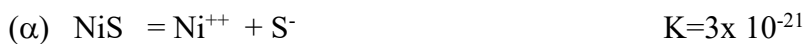
Un análisis de la tabla anterior permite definir los peligros a que se enfrenta un individuo durante su contacto con este gas, ya sea por un tiempo breve o prolongado. Nótese que el resultado en todos los casos, es severo (3). El análisis de sus propiedades toxicológicas / (Sax, 1968)/ complementa lo anteriormente planteado, pues se conoce que es un gas irritante y asfixiante, capaz de absorberse a través de la piel. En bajas concentraciones (20-150 ppm) provoca irritación en los ojos; concentraciones ligeramente superiores, irritación en las vías respiratorias seguidos de edemas pulmonares y cuando las concentraciones sobrepasan los 500 ppm, ocasiona daños severos e incluso la muerte.

Todas estas características reflejan la necesidad de una forma de operación que asegure la calidad total del proceso y a la vez constituyen elementos indispensables en la evaluación de futuros proyectos de modificación.

1.4.3.-Características físico químicas de los sulfuros de níquel + cobalto.

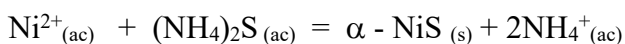
El producto de la reacción de precipitación de cobalto a partir de licores amoniacaes, lo constituye una mezcla de sulfuros de níquel y de cobalto a la que comúnmente se le denomina sulfuro mixto.

Según los datos de la literatura / (Latimer, 1954) / es posible la existencia de tres formas de sulfuros de níquel con los siguientes valores de constantes de solubilidad:



Estos autores plantean que en medio alcalino es más probable la formación del tipo(α) con pequeñas cantidades de (β) y (γ).

Se conoce de la literatura / (Blanco, 1982) / que el α -NiS, sólido amorfo, precipita por adición de disoluciones de sulfuro de amonio, a las sales acuosas de Ni (II), según la ecuación de reacción:



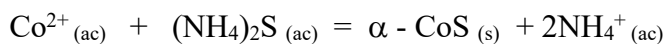
el cual es poco soluble en agua, pero soluble en ácidos fuertes diluidos, y se torna poco soluble en estos, cuando se mantiene en contacto con disoluciones acuosas de sulfuros o de polisulfuros.

Para el caso de los sulfuros de cobalto, la literatura plantea que en medio amoniacal se tienen evidencias de la formación de dos tipos de sulfuros: la modificación (α) y (β), pero es mayormente probable obtener la modificación (β) en este medio.



Según se reporta en la literatura / (Ullman, 1931)/ el alfa sulfuro de cobalto (II), α -CoS se halla en la naturaleza como Seyeporita. Se forma como precipitado amorfo cuando las soluciones acuosas de sulfuro

de amonio son añadidas a soluciones acuosas de sales de cobalto (II) como se muestra en la ecuación de reacción siguiente:



El precipitado obtenido es prácticamente insoluble en agua, pero se disuelve en ácidos diluidos, incluido el ácido acético. Cuando el precipitado está fresco corresponde al α -CoS.

Mientras el α -CoS es amorfo, el β -CoS es de estructura hexagonal, el cual es obtenido más fácilmente por métodos secos calentando el cobalto en polvo a 700°C en una corriente de sulfuro de hidrógeno y posteriormente calentando a 750-800°C en alto vacío.

Otros investigadores han reportado / (Remy, 1972); (Capote, 1996)/ que el sulfuro de cobalto (II) es solamente homogéneo cuando contiene un cierto exceso estequiométrico de azufre en la relación molar 1,05:1. Su red cristalina es estable solo cuando una cierta proporción de sitios de la red perteneciente a los átomos de cobalto se mantienen sin ocupar.

También se reporta / (Durrant, 1962); (Capote, Aspectos de la termodinámica de la precipitación - oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto, 1998)/ que el sulfuro de cobalto (III) precipita al pasar sulfuro de hidrógeno a través de una solución acuosa de una amina de cobalto (III), pero su relativa inestabilidad hace que calentando cambie a una mezcla de sulfuro de cobalto (II), CoS, y polisulfuro de cobalto, CoS₂.

Por otra parte, las características de filtración de los sulfuros mixtos son malas debido fundamentalmente a las peculiaridades de las partículas obtenidas durante el proceso de precipitación (partículas muy pequeñas). Las pruebas de filtración realizadas / (Sinkko y col., 1997) /, han demostrado que de todas formas el producto final queda con una alta humedad hasta del 50 %, lo cual lo hace un material pastoso tipo betún de zapatos, muy difícil de manipular. Además se sabe que cuando son secados en exceso, se oxidan violentamente en contacto con el aire, o se inflaman, logrando altas temperaturas en el interior del material.

Se ha reportado en la literatura / (Acevedo, 1985) y (Capote, 1996)/ que los sulfuros obtenidos en medio básico, experimentan alteraciones inmediatas y pasan a formas casi insolubles en ácidos débiles. Midlenton y Ward demostraron que los sulfuros de níquel (II), cobalto (II) y cobalto (III) obtenidos en estas condiciones en ausencia de aire tienen la siguiente composición Ni(SH)₂, Co(SH)₂ y Co(SH)₃.

Secados en atmósfera inerte pierden H_2S dando NiS , CoS y Co_2S_3 . Su disolución en ácidos es con evolución de H_2S y muestran un envejecimiento en el tiempo que los hace menos solubles.

La oxidación de los sulfuros obtenidos en medio básico es gradual o violenta, en dependencia de la temperatura de contacto con la superficie activa del precipitado. En pruebas realizadas en el laboratorio, el producto seco (en atmósfera inerte a 60°C) era capaz de arder en contacto con el aire, dando una oxidación completa a sulfato en toda su superficie/ (Capote, 1996) /.

1.5.- Aspectos generales de la termodinámica de la precipitación de los sulfuros de níquel + cobalto.

Desde el punto de vista hidrometalúrgico, los procesos de precipitación se analizan a partir de un enfoque termodinámico, donde entran a valorarse los criterios energéticos y de espontaneidad en que transcurren. Este acápite tiene como objetivo recopilar los elementos reportados en la literatura sobre este enfoque, o sea las características termodinámicas del proceso de precipitación de sulfuro a partir del licor producto de la lixiviación carbonato amoniacal.

Las posibles reacciones que intervienen en el proceso de precipitación de sulfuros mixtos de níquel y cobalto en medio amoniacal fueron estudiadas por Capote/ (Capote, Aspectos de la termodinámica de la precipitación -oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto, 1998) /.

En este trabajo se analizan aspectos termodinámicos del proceso de precipitación de los sulfuros, tomando como base el cálculo de la energía libre y la constante de equilibrio del sistema, para los cuales fueron necesarios utilizar el principio de correspondencia de la entropía, desarrollado por Crics y Cobee, / (Crics y Cobee, 1964) / y de la isoterma de reacción / (Glaseen, 1961); (Guerásimov, 1971)/ respectivamente. El estudio termodinámico se desarrolla en el intervalo de temperatura entre 303 K y 318 K, intervalo que comprende parcialmente los valores que toma esta variable a la entrada del circuito de descobaltización en el proceso industrial.

Para plantear las posibles ecuaciones químicas a ocurrir durante este proceso, estos autores / (Capote, 1996)/ tuvieron en cuenta los siguientes criterios. :

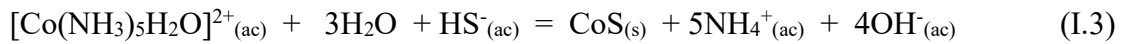
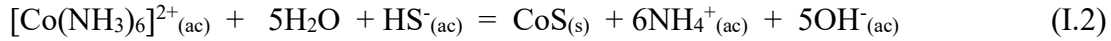
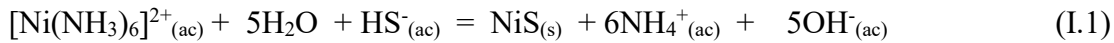
- En el proceso carbonato amoniacal las especies iónicas contempladas para el níquel, corresponde al ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ que según la literatura / (Fiffe, 1985) / es la especie más probable.
- Para el caso del cobalto, se tuvieron en cuenta las especies $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ consideradas por investigadores / (Reyes y col., 1989); (Asare, 1980)/ que son las especies que pueden estar presentes en los licores industriales.

Los sistemas considerados en la investigación fueron:

<i>Sistema</i>	<i>Solución de trabajo</i>	<i>Agente precipitante</i>
I	licor carbonato-amoniaco	Hidrógeno sulfuro de amonio

Las ecuaciones de las reacciones químicas propuestas en el proceso de precipitación de sulfuro, para cada sistema estudiado, se muestran a continuación:

Sistema I: Para este sistema que emplea como agente precipitante el ion hidrógeno sulfuro de amonio, se proponen las siguientes reacciones:



Como conclusión de este estudio se plantea que, para el sistema, todas las reacciones son espontáneas en el intervalo de temperatura estudiado. El proceso de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto en licor carbonato amoniaco, empleando como agente precepitante, se ve favorecido con respecto al que emplea hidrógeno sulfuro de amonio, tal como lo demuestran los valores de las constantes de equilibrio; además se concluye que el aumento de la temperatura, no favorece la espontaneidad del proceso y que no es posible alcanzar el equilibrio químico, según indica los valores de la constante de equilibrio (K) que se observan en la tabla analizada.

1.6.- Cinética de la reacción de precipitación selectiva de níquel y cobalto en medio amoniaco.

El enfoque cinético de los procesos de precipitación constituye una herramienta de análisis que brinda una información muy valiosa y necesaria para comprender la esencia de estos fenómenos.

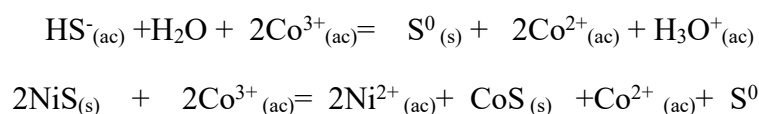
Para lograr incidir de manera efectiva sobre la calidad del proceso de precipitación de sulfuro, no es suficiente el conocimiento de la naturaleza y estabilidad de los complejos en medio amoniaco, es necesario conocer también las características cinéticas del proceso.

La forma en que, mayoritariamente, se encuentra el cobalto en estos licores (Fiffe, Cinética de la disolución de níquel y cobalto metálicos en soluciones carbonatos amoniacales, 1985)/, constituye una particularidad de este proceso que hace requerir un tiempo adicional para su reducción a la valencia (II) y luego precipitar en forma de sulfuro de cobalto (II) / (González, Cinética de la precipitación de sulfuros de cobalto de los licores amoniacales que contienen níquel, 1991) /.

Tabla 1.2.- Valores de energía libre (kJ) y de la constante de equilibrio para los diferentes sistemas de precipitación.

Reacción	Valor	303 K	308 K	313 K	318 K
I.1	ΔG	-392,358	-391,989	-391,644	-391,323
	K	$4,4 \cdot 10^{67}$	$3,0 \cdot 10^{66}$	$2,3 \cdot 10^{65}$	$1,9 \cdot 10^{64}$
I.2	ΔG	-442,23	-442,002	-441,8	-441,619
	K	$1,7 \cdot 10^{76}$	$9,2 \cdot 10^{74}$	$5,4 \cdot 10^{73}$	$3,5 \cdot 10^{72}$
I.3	ΔG	-652,197	-653,986	-655,783	-657,589
	K	$2,7 \cdot 10^{112}$	$8,2 \cdot 10^{110}$	$2,8 \cdot 10^{109}$	$1,0 \cdot 10^{108}$
I.4	ΔG	-1016,907	-1016,097	-1015,249	-1014,364
	K	$2,0 \cdot 10^{166}$	$2,1 \cdot 10^{169}$	$7,9 \cdot 10^{169}$	$4,2 \cdot 10^{175}$

La reducción del cobalto, en los referidos licores, puede ser propiciada por el propio hidrógeno sulfuro de amonio, a través del ion hidrógeno sulfuro (HS^-) o por la reacción de sustitución que se efectúa con el sulfuro de níquel tal y como se muestra a continuación:



Esta última reacción además de representar la reducción del cobalto, representa el proceso de intercambio a través del cual se purifica el concentrado de sulfuro.

Investigaciones realizadas / (González, Cinética de la precipitación de sulfuro de cobalto de los licores amoniacales que contiene níquel, 1991) / sobre la cinética de la reacción de precipitación del cobalto en este medio, usando como agente precipitante el hidrógeno sulfuro de amonio adicionado a una velocidad determinada, confirman que la reacción es de primer orden.

En trabajos más recientes (Suárez, 1998) se ha definido que esta reacción, cuando se utiliza el modelo de contacto la adición rápida del agente precipitante, es instantánea y en todos los casos el tiempo de reacción no excede de 20 segundos, tal y como se muestra en el gráfico 1.1. Estos resultados coinciden con los obtenidos en otros trabajos donde el tiempo de residencia, de los reactores usados para efectuar la reacción, no excede los 20 segundos / (Samalea S., 1978); (Sherritt, 1992)/.

La cinética del proceso depende en gran medida del agente precipitante que se utilice en el proceso/ (Suárez, 1998) /.Los trabajos iniciales de precipitación tanto en medio ácido /Roy,1961/ como básico / (Kasavin, 1970) / se iniciaron usando sulfuro de hidrógeno como precipitante y para el caso que nos concierne (básico), los estudios cinéticos realizados a licores industriales evidencian que el proceso de precipitación se caracteriza por tres etapas / (Kasavin y col. K., 1971) /:

- La primera etapa es lenta y en ella tiene lugar la saturación de la solución con el sulfuro de hidrógeno hasta un estado de equilibrio, ocurre la reducción del Co(III) a Co(II) y la velocidad de precipitación comienza a aumentar lentamente.
- La segunda etapa se caracteriza por la precipitación intensiva de los sulfuros.
- La tercera y última etapa se caracteriza por una caída brusca de la concentración de cobalto en la solución, lo cual equivale a una disminución en la precipitación de cobalto, es por tanto esta etapa donde precipita la mayor cantidad de níquel.

Por razones de calidad del proceso (ver acápite 1.4.2), ha sido necesario sustituir el agente precipitante utilizado originalmente por el hidrógeno sulfuro de amonio líquido.

La cinética de este proceso, al variar el estado físico del agente precipitante, conlleva a que se produzca la desaparición de la etapa de solubilización del gas en el licor, etapa lenta del proceso y que coadaya a la selectividad de la reacción de descobaltización, pues en la medida que transcurre el paso del gas a la solución, va transcurriendo la reacción, primando un orden termodinámico y evitando el efecto de sobresaturación local.

Otra información vital, desde el punto de vista cinético, lo constituye el esquema del sistema de reacciones múltiples que define al proceso.

Dentro de los trabajos consultados sobre la precipitación selectiva de los sulfuros de níquel + cobalto, varios coinciden en proponer un cuerpo básico similar de reacciones / (Samalea, 1978); (González, 1990), (Sherritt, 1992); (Muños, 1995)/, sin embargo tienden a no contemplar todas las especies de cobalto existente.

El sistema de reacciones propuesto por Capote en sus investigaciones / (Capote, Aspectos de la termodinámica de la precipitación -oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto, 1998) /, parece ser el más aceptado y completo. Se basa en las reacciones termodinámicamente posible para todas las especies existente en solución, reportadas por la literatura especializada / (Osseo Asare, 1980); (Fiffe, 1985); (Reyes y col., 1989)/.

Variación de la Concentración de Cobalto en el tiempo usando Hidrosulfuro de Amónico como agente precipitante.

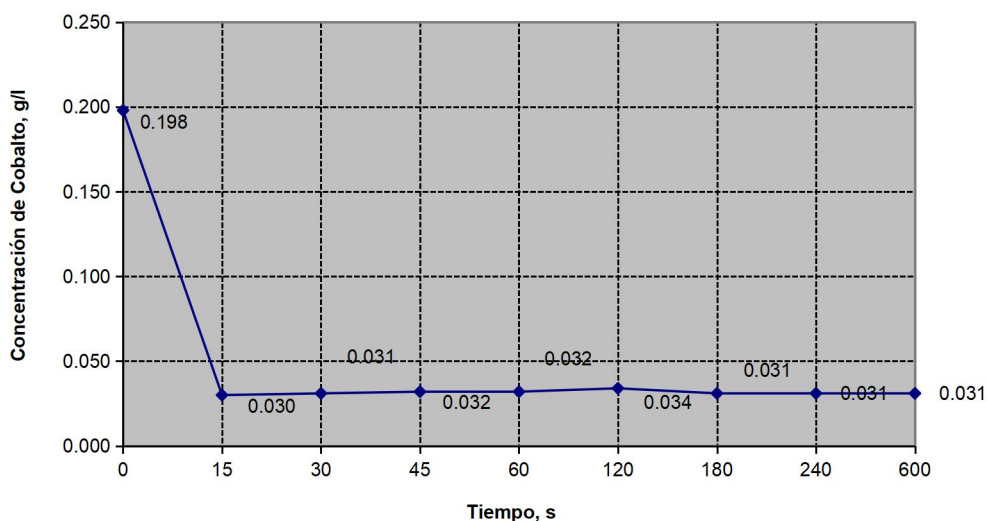


Figura 1.1 Tiempo experimental de precipitación del cobalto, tomando como base la variación de su concentración en los licores industriales.

Tiempo en que ocurre la reacción de descobaltización de los licores ≈15 seg.

Condiciones de la experiencia:

Agente precipitante: hidrógeno sulfuro de amonio

Temperatura: 26,6°C

Características del Licor de partida(g/l).

<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>NH₄</i>	<i>CO₂</i>
9,07	0,198	57,2	37,5

En la figura 1.2, se muestra de forma simplificada el sistema de reacciones múltiples propuesto por Capote, cuando se utiliza el hidrógeno sulfuro de amonio como agente precipitante / ver acápite 1.5/.

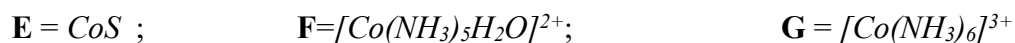
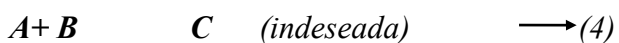
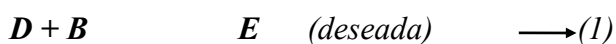


Figura 1.2.- Sistema de reacciones múltiple para la precipitación de sulfuro en medio amoniacal.

Tal y como se interpreta del modelo de reacción, la precipitación de sulfuros de níquel y cobalto en medio amoniacal es un proceso constituido por varias reacciones serie - paralelo que compiten simultáneamente; por tanto es imprescindible, para lograr la selectividad de la reacción, favorecer el desarrollo de aquellas que involucran el paso del cobalto a sulfuro y retardar la conversión de los elementos que, por razones económicas y de calidad, afecten el proceso.

1.7.-Características de calidad exigidas por el mercado para el sulfuro de níquel + cobalto.

Los actuales esfuerzos para lograr un producto comercializable, que permita explotar el potencial de cobalto de nuestros yacimientos, continúan vigentes. Se basan en proyectar nuestro producto final hacia un producto que se adecue a las exigencias del mercado.

Varios son las entidades extranjeras a las que les interesa la compra de nuestro sulfuro, todas lógicamente demandan el producto con ciertas características que aseguran la calidad, tanto del producto final como del proceso tecnológico que utilizan y para los cuales, el sulfuro cubano no es más que una materia prima.

1.8.-Antecedentes realizados a escala de banco

Investigaciones realizadas a escala de banco y empleando licores industriales generados por la lixiviación, han demostrado que es posible lograr extracciones demás del 85% de cobalto con bajo contenido de precipitados de níquel (menores de un 5%) manteniendo la relación másica de Ni / Co en el sulfuro entre 2 a 4 % .En todas estas pruebas el agente precipitante utilizado fue el hidrógeno sulfuro de amonio (NH₄HS). En otro trabajo de investigación, encaminados a sustituir el hidrógeno sulfuro de amonio por una solución acuosa de sulfuro de sodio, como agente precipitante, se reportan resultados aceptables donde las precipitaciones de cobalto se mantuvieron superiores a 75% y las de níquel por debajo de 9%.

Para las pruebas se utilizaron licores industriales de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara con concentraciones de cobalto entre 0,15 - 0,35g/L y el níquel entre 10-11g/L. (Rondon, 2011)

1.8.1 Aspectos relacionados con diferentes plantas con tecnología carbonato-amoniaco

El proceso de Nicaro está basada en el proceso de lixiviación carbonato amoniaco, con capacidad de diseño aproximadamente de 20000 t/año de níquel. El mineral que se alimenta contiene 1,18 % de níquel, 0,089 % de cobalto, 6 – 8 % de magnesio, 38,6 % de hierro, 12 -16 % de óxido de silicio, con una humedad de 4,5 %. La ley del mineral requerido debe ser como promedio 1,37 % de níquel y 38 % de hierro.

Este mineral niquelífero es reducido selectivamente, siendo posteriormente sometido a una lixiviación amoniaco en determinadas condiciones, donde el níquel metálico fundamentalmente pasa a la solución. Esta solución rica en níquel, se somete a una destilación precipitando en forma de carbonato básico de níquel, el que por un proceso de calcinación y sinterización es llevado hasta óxido de níquel y sinter (77% y 70 % de níquel).

Como método de separación de cobalto, se utiliza la precipitación de los sulfuros mixtos de níquel y cobalto, utilizando como agente precipitante el hidrógeno sulfuro de amonio (NH_4HS).

Actualmente el proceso de obtención de la planta Comandante René Ramos Latour está basado en la precipitación del cobalto en dos circuitos:

1. Circuito de precipitación de segunda etapa

2. Circuito Licor Producto.

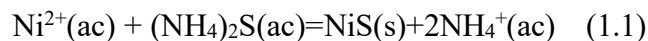
El circuito de segunda etapa permitió mejorar la calidad del sulfuro de níquel + cobalto obtenido en calidad en una relación Ni/Co de 2,4 a 1,7. Al circuito de segunda etapa se alimenta como semilla la pulpa de la primera etapa de precipitación lo que contribuye a mejorar el indicador antes mencionado. (Durán, 2013)

El proceso de tecnología Caron, localizado en filipinas llamado Nonoc, fue diseñado en 1920, con una capacidad de diseño de 34000 t/año de níquel y 15000 t/año como metal sólido de cobalto, teniendo una capacidad real aproximadamente de 25000 t/año de níquel y 1350 t/año de cobalto, con

un porcentaje de recuperación de 72 – 75 % de níquel y de un 45 – 47 % de cobalto. El mineral alimentado al proceso contiene 1,22 % níquel, 0,10 % de cobalto, 3 % de magnesio, 38 – 39 % de hierro, con una humedad de un 3 %. La tecnología previó la separación del cobalto, en reactores tubulares utilizando el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante. Se utilizó como método de separación de cobalto, la precipitación de níquel y cobalto (a presión normal) como sulfuros mixtos, con una proporción de Ni:Co de (1,5-2) empleando como agente sulfurante, sulfuro de amonio (NH₄)₂S, con una eficiencia de recuperación de cobalto superior al 97 % y con una baja precipitación de níquel. Obteniendo como productos finales, níquel en forma de briqueta y polvo, además de sulfuro mixto de níquel y cobalto.

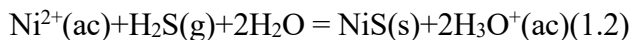
1.8.2 Características de los sulfuros de níquel

Breve caracterización de los sulfuros de níquel. De acuerdo a lo estipulado en la bibliografía, se conoce (P B. , 1992) que el NiS es un sólido amorfo, que precipita por adición de disoluciones de sulfuro de amonio a las sales acuosas de Ni (II), según la ecuación de reacción:



Este es poco soluble en agua, pero soluble en ácidos fuertes diluidas, y se hace poco soluble en estos, cuando se mantiene en contacto con disoluciones acuosas de sulfuro o de polisulfuros.

Por el contrario, el NiS cristalino se obtiene por adición de sulfuro de hidrógeno a las sales acuosas de Ni (II) en medio acético según:



El de beta sulfuro níquel (II) es preparado también por adición de sulfuro de hidrógeno a soluciones acuosas de sulfato de níquel (II) , (C, 1945) el cual precipita con exceso de azufre, tal como se presenta en la siguiente reacción química:



Se conoce (Mellor J, 1937) que el sulfuro de hidrógeno no actúa en soluciones acuosas de sales en níquel (II) que contienen ácidos minerales libres, o alta concentración de ácido acético, pero en soluciones neutras todo el níquel puede precipitar en forma de sulfuro de níquel (II) hidratado, actuando el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante.

También plantea que los sulfitos de los metales alcalinos, hidrógenosulfatos y tiosulfatos, en soluciones ligeramente ácidas proporcionan el sulfuro de hidrógeno necesario para precipitar el sulfuro metálico por doble descomposición de las sales de níquel (II) formadas primeramente, donde se analiza que la precipitación depende de la acidez de la solución, naturaleza del ácido, concentración del sulfuro de hidrógeno en la solución y la temperatura.

(Burms, 1944) demostró que el sulfuro de níquel (II) precipita de soluciones neutras o alcalinas utilizando el sulfuro de hidrógeno o el sulfuro de amonio como agente precipitante. El mismo es poco soluble en exceso de reactivo, formando una solución coloidal pardo oscura. Esta solución coloidal coagula al añadirle ácido acético y calentarla hasta ebullición, pero en presencia de un exceso de cloruro de amonio se minimiza su formación.

(J, 1933) también reporta que con el incremento de la acidez de la solución, la proporción de las sales de níquel (II) precipitadas como sulfuro decrece. Algunos investigadores han encontrado que el tiempo requerido para la aparición del precipitado del sulfuro metálico en solución saturada con sulfuro de hidrógeno, se incrementa con el aumento de la acidez de la solución.

En otras bibliografías (Remy, 1973) se muestra que el sulfuro de níquel (II) insoluble, precipitado en condiciones analíticas ordinarias está compuesto de una mezcla de tres formas de sulfuro de níquel (II), las cuales pueden ser separadas más o menos completamente por la adición de soluciones de ácido clorhídrico de concentración 2 molL⁻¹.

El NiS, se presenta en la corteza terrestre como mineral mollerita. Es de estructura romboédrica y se obtiene manteniendo el NiS en contacto con la solución a partir de la cual se obtiene. Esta reacción parece ser reversible. También existe la pentladita, el NiS₂ y Ni₃S₄, estos se pueden encontrar incongruentemente fundidos Ni₆S₅ y Ni₇S₆ obtenidos de fundidos o de degradación térmica del NiS.

Para la realización del análisis termodinámico del proceso de precipitación desulfuros están basadas en las reacciones más probables de acuerdo a las especies metálicas existentes en el licor industrial ya mencionado. Las reacciones seleccionadas para la investigación están en función de las utilizadas en otras investigaciones, por ejemplo (Cuba, 2004) y de acuerdo a las características de los sulfuros de níquel. Las mismas se muestran a continuación, donde se valora la influencia de la temperatura.

1.9 Limitaciones en el proceso de precipitación de níquel

Las principales limitaciones que presenta el proceso de precipitación de níquel son limitaciones tecnológicas que hoy en día en la fabrica se trabaja para erradicar esas limitaciones.

Limitaciones tecnológicas.

No precipita más del 35 % del níquel.

Limitaciones con la adición del floculante, (muchas tupiciones en las líneas).

Limitaciones con el suministro de hidrosulfuro a la industria.

Insuficiente capacitación de los operadores en el manejo en la comprensión de las cartas tecnológicas (ensemillamiento).

Manejo de los flujos de licor a precipita.

1.9.1 Optimización para un buen proceso de precipitación y propuestas que se han realizado.

En un buen proceso de precipitación es necesario que todas las instalaciones funcionen correctamente (otros, 2007)recogen los aspectos relacionados con la revisión detallada de los equipos donde se realizan las operaciones de más interés en la precipitación, concluyen que la concentración de hidrógeno sulfuro de sodio es muy variable, en la Empresa Comandante René Ramo Latourt esta oscila entre 60 y 80 gL⁻¹. El flujo de la pulpa de sulfuro de níquel más cobalto bombeado hacia los filtros no obedecen a un balance establecido, por lo que en ocasiones se desestabiliza el sedimentador de sulfuros. Las diferencias entre el cobalto precipitado y el envasado, conjuntamente con las causas que provocan las pérdidas de níquel y amoniaco durante el proceso de filtración están dadas en que para determinar la precipitación de cobalto no se toma el licor que realmente va a la precipitación, se toma el licor que se bombea hacia la planta de

recuperación de amoniaco, esto es de gran importancia puesto que de la calidad de estas operaciones dependen las otras.

Para la recuperación de níquel y cobalto se han realizado diversas propuestas como es el caso de la realizada por el (Centro de investigaciones de la laterita s.a) dondese propone aplicar la tecnología de extracción por solventes (XS) para recuperar el cobalto presente en el licor, y el intercambio iónico (IX) para el tratamiento del efluente líquido en la tecnología carbonato amoniacal, pues esto permitiría la extracción selectiva de cobalto (superior al 98 %), ya que su relación con el Ni sería 40:1, pero este proyecto nunca se llevó a la práctica. Para ello hay que hacer un mayor número de evaluaciones en cuanto a las características de la mena que se procesa y fiabilidad económica puesto que implicaría cambios importantes en la industria.

También (P F. , 2007)presenta un proyecto para la separación de cobalto de los sulfuros mixtos mediante la electrodeposición de cátodos de cobalto de alta pureza, retornando el níquel a la planta de lixiviación y lavado en una solución carbonato amoniacal. Estos cálculos se basaron en estudios realizados por la Sherritt, los cuales definieron un tiempo de recuperación para la inversión, pero el proyecto nunca se realizó por causas similares a la anterior. Para el caso de los aspectos relacionados con el níquel han sido muchas y muy diversas las propuestas realizadas, todo esto de acuerdo a las perspectivas que se han valorado en cada una de las etapas, como es el caso del trabajo presentado por Cuba, Grupo de mercado-CIS, (1998) que es un análisis sobre las perspectivas del mercado del níquel en un futuro inmediato, referido a 1998.

Conclusiones del capítulo 1

- Los elementos descritos por investigadores, constituyen una base de partida para la precipitación del níquel proveniente del efluente de licor de reboso de los sedimentador de carbonato de níquel. Desde que se valoró la posibilidad para recuperar el níquel disuelto.
- Las investigaciones realizada por otros autores no ofrecen una solución integral a la situación problemática planteada, al lograrse una recuperación parcial del níquel proveniente del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel, con altos consumo de agente precipitante.

- Las investigaciones realizada por otros autores no ofrecen un análisis más detallado sobre el proceso de recuperación de níquel de reboso del sedimentador de carbonato de níquel a escala de banco.

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Introducción

Este Capítulo tiene como objetivo exponer la metodología, materiales y métodos empleados en la investigación, la misma se desarrolló en el Laboratorio Central de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara a partir del licor de reboso del sedimentador de carbonato y pulpa de sulfuro de níquel obtenidas en la UBP Calcinación Sínter de dicha empresa.

2.1 Métodos utilizados para la investigación

- Método de análisis y síntesis. Este método se utiliza para la realización de una valoración del estado del arte fundamentalmente aunque está presente a lo largo de la investigación.
- Método inductivo y deductivo. Se utiliza para la determinación de los modelos que caracterizan el comportamiento de los diferentes elementos durante el proceso de ensemillamiento.
- Método experimental. Se utiliza para el desarrollo experimental de la investigación, el cual nos permitirá definir la influencia de los diferentes parámetros tecnológicos en el proceso.

2.2 Reactivos, equipos y técnicas empleadas

A continuación se relacionan los principales reactivos, equipos y materiales utilizados en la investigación.

2.2.1 Reactivos empleados

- Licor de reboso
- Sulfuro de níquel
- Floculante Floapam 920
- Hidrógeno sulfuro de amonio

2.2.2 Materiales empleados en la investigación

- Probetas
- Agitador manual
- Balanza analítica
- Jeringuillas

2.2.3 Técnicas de análisis empleadas

En la investigación se emplearon dos técnicas de análisis el método volumétrico para determinar la cantidad de amoniaco se empleó y absorción atómica para el análisis del níquel total y disuelto obtenido.

2.2.3.1 Método volumétrico

El análisis volumétrico consiste en la determinación cuantitativa de sustancias químicas por medio de medición exacta de volúmenes de las disoluciones que entran en reacción .

2.2.3.2 Método de Absorción Atómica

La técnica está basada en el hecho de que los átomos en estado fundamental de un determinado elemento absorben la energía emitida por una fuente de excitación del mismo elemento.

2.3 Procesamiento para la realización de los experimentos a escala de el laboratorio

Para realizar los experimentos planificados con vistas a caracterizar el licor de reboso del sedimentador de carbonato de la planta de Calcinación y Sínter de la Empresa de níquel “Comandante Ernesto Che Guevara”. Se toman muestras del licor de reboso del sedimentador de carbonato, de la pulpa de sulfuro de níquel y del reactivo de hidrogeno sulfuro de amonio de la planta de Calcinación y Sínter utilizada en el proceso industrial.

La muestra de licor de reboso fue tomada en la descarga del sedimentador SD-101, en 2 frascos plástico de 5 litros de capacidad herméticamente cerrado, se escoge una muestra de 100 ml para realizarle el análisis químico.

La muestra del hidrosulfuro de amonio se toma en la salida del tanque TK-145B ubicado en la sección de Cobalto (donde se prepara para ambas plantas), se toma una muestra de 100 ml para el posterior proceso de análisis químico.

La muestra de Floculante Floapam 920 se toma en la planta de Calcinación y Sínter y se prepara en el laboratorio central con una concentración de 0,5g/L que es el consumo de la planta actualmente.

La muestra de la semilla se tomara por las líneas del fondo del sedimentador SD-102 mediante una toma muestras.

Inicialmente la muestra de licor y la del reactivo de precipitación tomada se envían al laboratorio y se le hacen análisis químico, una vez obtenidos los resultados, se procede a los cálculos para el ajuste del régimen de operación para cada una de las etapas que se evalúa (para un 5,10 y 15 % de reactivo), estos son valores prefijados en el diseño de experimentos, para lo que se emplea el licor del día día con composición físico- químicas diferentes.

2.4 Diseño estadístico

El diseño estadístico de experimentos contempla una amplia variedad de estrategias experimentales, que son optima para obtener información a partir de resultados experimentales, una de ellas es el diseño factorial completo 2ⁿ .Este método describe los experimentos mas adecuados para conocer para conocer

simultáneamente que efecto tienen (n) factores, sobre una respuesta y descubrir si interraccionan entre ellos. (Proenza, 2013)

Esta tabla (Tabla 2.1) se relaciona la matriz codificada a partir del cual se planifican los experimentos.

Tabla 1.Matriz experimental codificada

Codificacion	Licor de reboso (mL)	Semilla (mL)	Reactivo (mL)	Floculante (mL)	Total (mL)
Experimento 1A	1700	0	2,00	7,23	1751
Experimento 2A	1700	100	2,00	7,23	1906
Experimento 3A	1700	200	2,00	7,23	1906
Experimento 4A	1700	300	2,00	7,23	1906
Experimento 1B	1700	0	3,00	7,23	1652
Experimento2B	1700	100	3,00	7,23	1907
Experimento3B	1700	200	3.,00	7,23	1907
Experimento4B	1700	300	3,00	7,23	1907
Experimento 1C	1700	0	4,00	7,23	1653
Experimento 2C	1700	100	4,00	7,23	1908
Experimento 3C	1700	200	4,00	7,23	1908
Experimento 4C	1700	300	4,00	7,23	1908
Experimento 1D	1700	0	7,00	7,23	1657
Experimento 2D	1700	100	7,00	7,23	1912
Experimento 3D	1700	200	7,00	7,23	1912
Experimento 4D	1700	300	7,00	7,23	1912

2.3 Procedimiento experimental a escala de laboratorio

Se realizaron cuatro pruebas una de ellas corrida en blanco, otras para el 5, 10,15 % de reactivo. Primeramente sin semilla y después se realizó con semilla 510 ml de recirculación. Se tomaron para los experimentos diez litros de licor de reboso, se utilizó cuatro probetas de 2000 ml, el agitador es manuable y seguidamente se le añade el reactivo de precipitación, manteniendo durante un tiempo de tres minutos la agitación, seguidamente se detiene agitación y se deja en reposo la muestra tratada, a los 20 minutos se procede a la toma de las muestras de licor clarificado para su análisis químico. La concentración del reactivo de precipitación, hidrógeno sulfuro de amonio, utilizado en el experimento fue de 142.03 g/L ml, para las corridas correspondientes al 5 % se le adicionaron 85mL de semilla, para el del 10% se le adiciona 170 ml de semilla y para el 15 por ciento de precipitación 255 mL de semilla. Para la toma de las muestras de licor tratados en los experimentos se usan pomos plásticos de 120mL de capacidad con tapa plástica a presión para todos los casos. Para la evaluación se utilizó semilla, se tomaron muestras de licor y reactivo, se le realizan análisis químicos y se aplica el procedimiento descrito anteriormente.

Tabla 2. Niveles de experimentación.

En la tabla (Tabla 2.2) se muestran los valores de los niveles de estudio de la variable participación de semilla.

Variables	Valor minimo	Valor medio	Valor máximo	Valor má
%de participación de semilla (%)	5	10	15	
Volumen de participación de la semilla (ml)	85	170	255	

2.4 Consumo de reactivo real y estequiométrico

En el cálculo de los valores estequiométrico se tendrá en cuenta un exceso de reactivo de un 40 %.

Tabla 3 Flujo de reactivo real y estequiométrico respectivamente.(Días productivo del 21/26 de mayo)

Día productivo	Destilación promedio	Concentración del reactivo	Níquel disuelto en	Promedio del flujo de	Flujo de reactivo estequiométrico
-----------------------	-----------------------------	-----------------------------------	---------------------------	------------------------------	--

	(m ³ /h)	(g/L)	la muestra C1 (g/L)	reactivo real (L/min)	(L/min)
21	148.750	144.890	0.070	10.620	3.212
22	178.238	142.100	0.086	18.910	4.822
23	201.238	142.310	0.145	18.260	9.166
24	162.663	143.310	0.096	18.200	4.860
25	251.125	139.220	0.122	23.140	9.731
26	236.033	140.735	0.106	22.070	7.947
Promedio	196.341	142.147	0.104	18.533	6.623

2.5 Conclusiones del Capítulo 2.

Se estableció el método para la realización de los experimentos, se analizaron los parámetros de operación, diseño experimental, se tomaron las muestras para la evaluación a escala de laboratorio, se definió los equipos de análisis químico utilizado en el trabajo.

CÁPITULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

3.1 Evaluación de los resultados obtenidos

En la Tabla. 3.1, se muestran las normas establecidas en la UBP Calcinación y Sínter de las concentraciones de níquel total y disuelto respectivamente además del níquel en suspensión calculado

$$\text{NiT} = \text{NiD} - \text{NiS} \quad \text{NiS} = \text{NiT} - \text{NiD}$$

Donde NiT: es el níquel total obtenido en el laboratorio

NiD: níquel disuelto obtenido en el laboratorio

NiS: níquel suspendido, teniendo en cuenta las dos variables anteriormente mencionadas

Tabla 1. Normas de las principales variables analizadas

	Ni T (g/L)	Ni D (g/L)	Ni S (g/L)	NH ₃ (g/L)	V. S. (m/h)	Dens. Sem. S (g/L)
Norma	0,01	0,003	0,007	<2	>6	≥1040

3.2 Análisis de los resultados del proceso de ensemillamiento

En la tabla 2 se expresan las concentraciones de amoníaco, níquel total, níquel disuelto, densidad de la semilla, velocidad de sedimentación y el níquel disuelto calculado. Estos resultados son correspondientes a la precipitación alcanzada durante el tratamiento de licor de rebose, la información brindada será necesaria en epígrafes posteriores durante el análisis de dichos resultados.

Tabla 2. Resultados obtenidos en el laboratorio

Experimentos	Ni T (g/L)	Ni D (g/L)	Ni S (g/L)	NH ₃ (g/L)	V. S. (m/h)	Dens. Sem. S (g/L)
En blanco A	0.07	0.001	0.069	0.71	-	1061.21
Experimento 1	0.005	0.0004	0.0046	2.11	10.75	1061.21
Experimento 2	0.006	0.004	0.002	1.9	10.38	1061.21
Experimento 3	0.003	0.0006	0.0024	2.08	12.54	1061.21
Experimento 4	0.003	0.0008	0.0022	1.52	9.03	1061.21
En blanco B	0.15	0.05	0.1	1.95	-	1048.8
Experimento	0.01	0.004	0.006	2	6.1	1048.8

1						
Experimento 2	0.01	0.003	0.007	2.17	5.71	1048.8
Experimento 3	0.01	0.003	0.007	1.95	6.45	1048.8
Experimento 4	0.01	0.005	0.005	2.05	4.51	1048.8
En blanco C	0.214	0.088	0.126	1.743	-	1168.65
Experimento 1	0.05	0.01	0.04	1.45	6.02	1168.65
Experimento 2	0.03	0.009	0.021	1.16	5.57	1168.65
Experimento 3	0.01	0.006	0.004	1.92	5.28	1168.65
Experimento 4	0.01	0.004	0.006	2.07	4.75	1168.65
En blanco D	0.2	0.07	0.13	2.00	-	1132.91
Experimento 1	0.01	0.006	0.004	2.45	4.88	1132.91
Experimento 2	0.009	0.006	0.003	2.51	5.98	1132.91
Experimento 3	0.01	0.001	0.009	2.49	4.83	1132.91
Experimento 4	0.006	0.001	0.005	2.34	3.92	1132.91

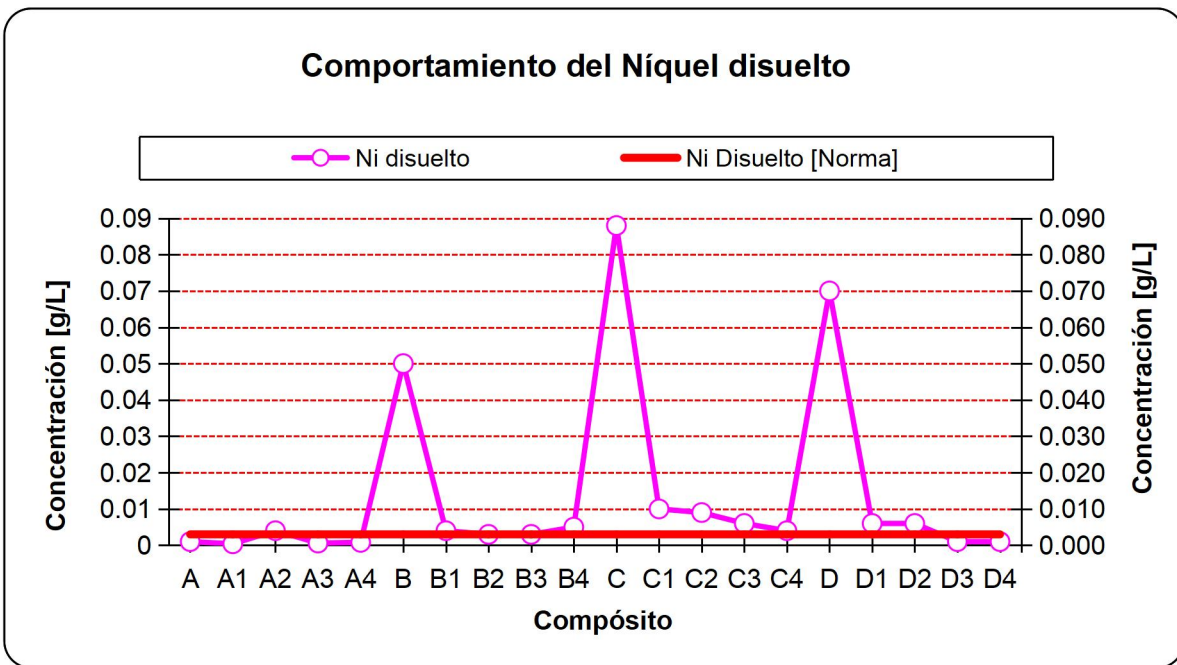


Grafico 3.1 Comportamiento del níquel disuelto

En este grafico se evidencia que con los valores de concentración níquel disuelto en las muestras analizadas están dentro de la norma en el 80 % de los casos para las condiciones y concentraciones de las diferentes sustancias utilizadas en los experimentos A, concluyéndose que estos son los de mejor resultados teniendo en cuenta solamente las concentraciones de níquel disuelto.

Comportamiento del Níquel Total (g/L)

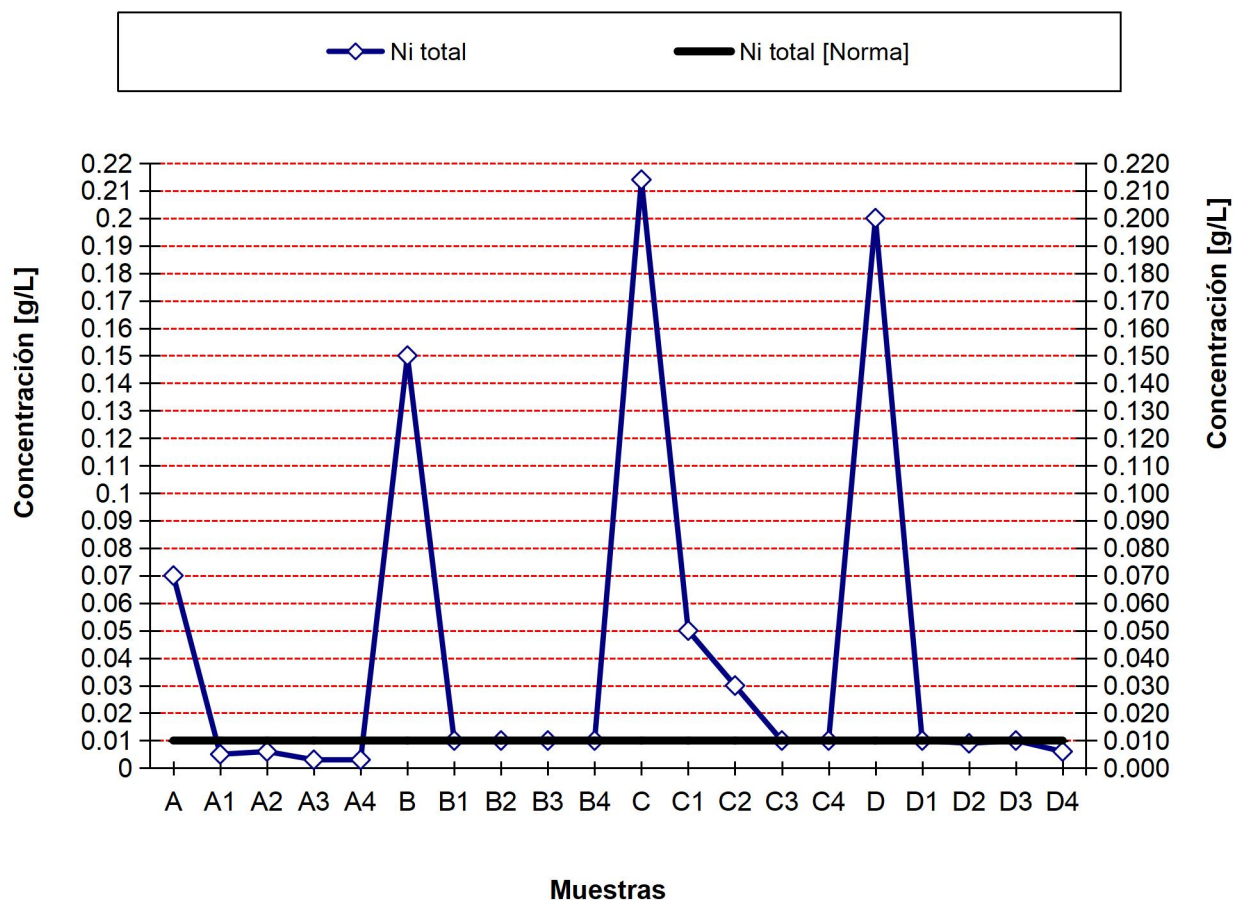


Grafico 3.2 Comportamiento del Níquel Total.

En este grafico se evidencia que con los valores de concentración níquel total en las muestras analizadas están dentro de la norma en el 80 % de los casos para las condiciones y concentraciones de las diferentes sustancias utilizadas en los experimentos A, B y D, concluyéndose que estos son los de mejor resultados teniendo en cuenta solamente las concentraciones de níquel total.

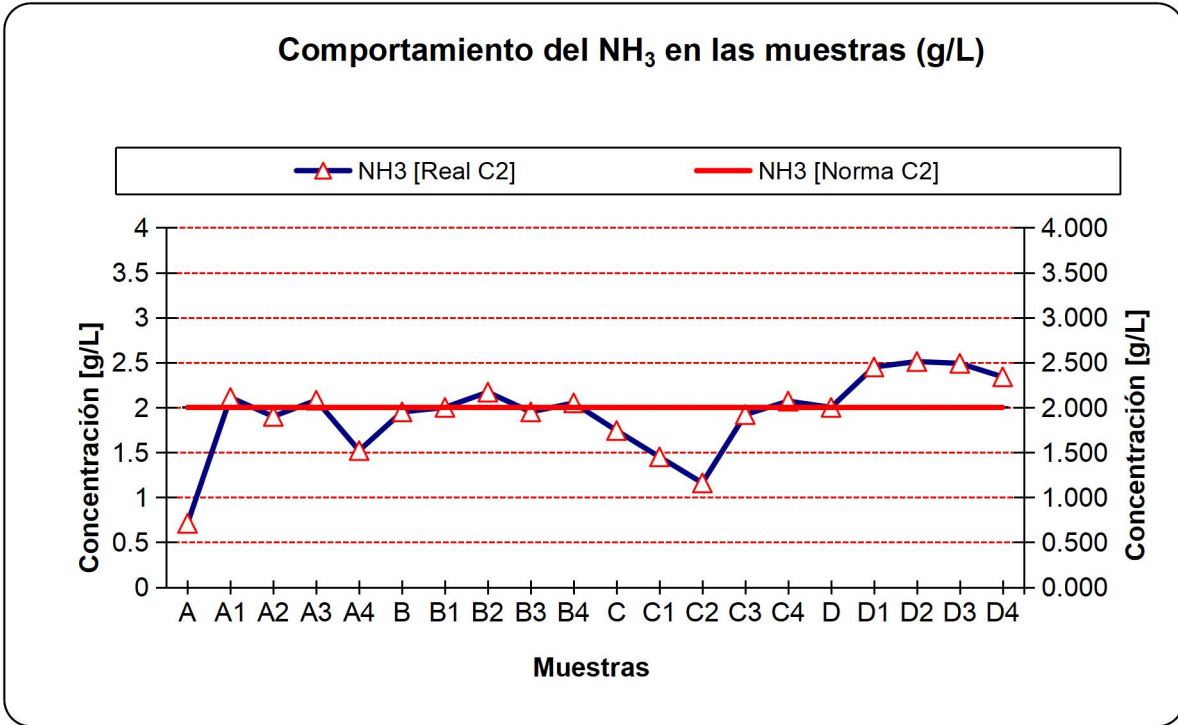
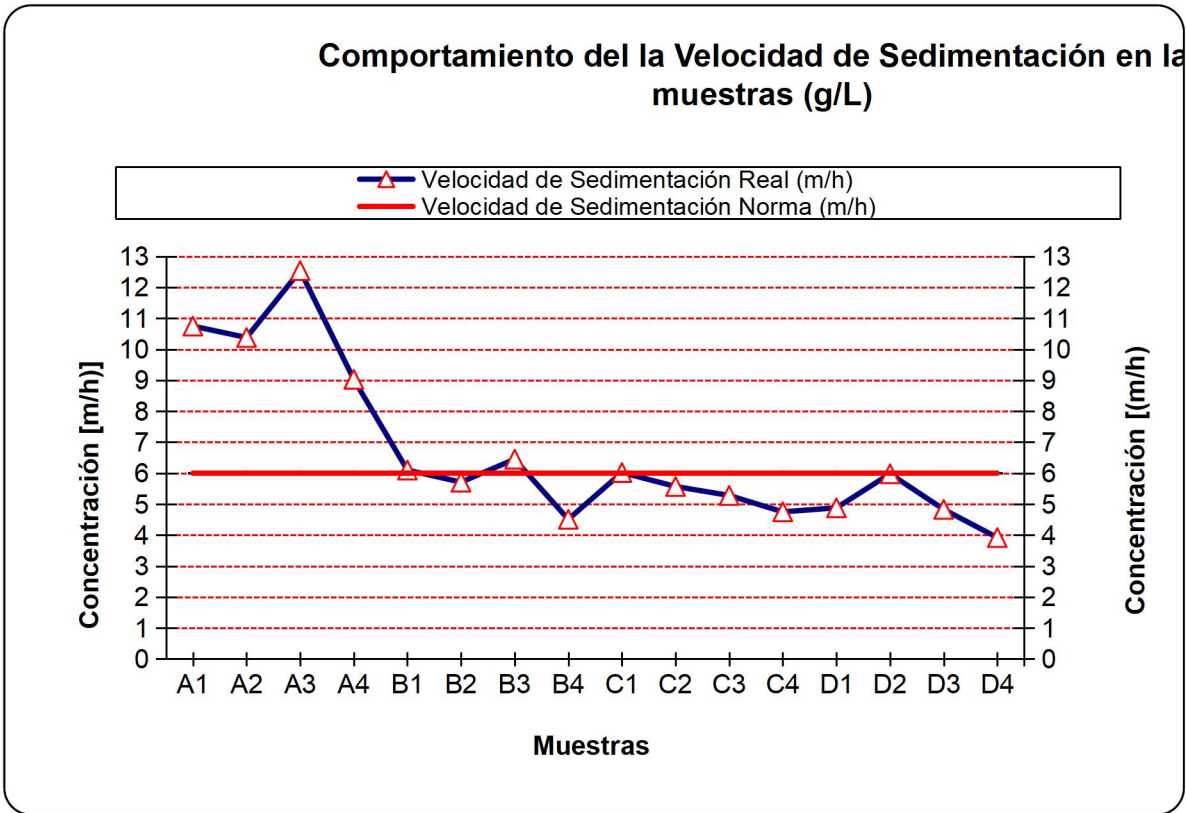


Grafico 3.3 Comportamiento del NH₃ en las muestras

En este grafico se evidencia que con los valores de concentración de amoniaco en las muestras analizadas están dentro de la norma en el 80 % de los casos para las condiciones y concentraciones de las diferentes sustancias utilizadas en los experimentos C, concluyéndose que estos son los de mejor resultados teniendo en cuenta solamente las concentraciones de amoniaco.



3.4 Grafico del comportamiento de la velocidad de sedimentación

En este grafico se evidencia que con los valores de la velocidad de sedimentación en las muestras analizadas están dentro de la norma en el 100 % de los casos para las condiciones y concentraciones de las diferentes sustancias utilizadas en los experimentos A, concluyéndose que estos son los de mejor resultados teniendo en cuenta solamente la velocidad de sedimentación.

3.3 Resultados finales

Teniendo en cuenta los datos mostrados en las tablas y gráficos anteriores se puede concluir respecto al ensemillamiento lo siguiente:

Los resultados más favorables en cuanto a la velocidad de sedimentación se obtuvieron en el caso de los experimentos A las cuales estuvieron por encima del valor mínimo establecido en la norma (6 m/h), específicamente en la muestra en la que se utilizó un 10 % de la semilla.

Los resultados más favorables en cuanto a las concentraciones de níquel disuelto se obtuvieron en el caso de los experimentos A las cuales estuvieron por debajo del valor máximo establecido en la norma (0.003 g/L), específicamente en las muestras en las que se utilizó un 10 y un 15 % respectivamente de la semilla.

Los resultados más favorables en cuanto a las concentraciones de níquel total se obtuvieron en el caso de los experimentos A, B y D las cuales estuvieron por debajo del valor máximo establecido en la norma

(0.01 g/L), específicamente en las muestras en las que se utilizó un 15 % de la semilla (específicamente en el caso de los experimentos A y D).

Los resultados más favorables en cuanto a las concentraciones de níquel suspendido se obtuvieron en el caso de los experimentos A y B las cuales estuvieron por debajo del valor máximo establecido en la norma (0.007 g/L), específicamente en las muestras en las que se utilizó un 15 % de la semilla (aunque en el caso de los experimentos A con un 5 % de la semilla también se obtuvieron resultados favorables).

Los mejores resultados en cuanto a níquel total, disuelto y suspendido respectivamente, a la velocidad de sedimentación se obtuvieron usando dosis de 7.23 ml de floculante, 2 ml de reactivo y 15% de semilla.

3.4 Valoración del impacto ambiental

Durante años el hombre en su actividad productiva no tuvo necesidad de pensar en las consecuencias de estar en el medio ambiente. En la actualidad existen industrias que requieren de un elevado consumo de energía y de reactivos, que al final o en el transcurso del proceso generan gases y residuos sólidos y líquidos, los que afectan directamente a la atmósfera y al medio ambiente.

En nuestro municipio una de las empresas que genera residuales líquidos en su proceso tecnológico es la Comandante Ernesto Che Guevara. Estos a su vez constituyen un permanente foco de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas las cuales ocasionan afectaciones ecológicas, deterioro de la flora y la fauna aledaña a los depósitos, además de constituir considerables pérdidas a la economía del país por el no aprovechamiento de metales disueltos, aumentando la concentración de casi todos los elementos por encima de los valores admisibles para el agua potable.

3.5 Conclusiones del capítulo 3.

- Los modelos estadísticos para los porcentajes de (5,10,y15%) en el proceso de ensemillamiento muestran que las variables independientes de mayor influencia en el proceso de precipitación del sulfuro de níquel son la agitación y concentración del agente precipitante
- Desde el punto de vista socio ambiental la disminución de la dosificación de reactivo disminuye los daños al ecosistema, así como una mejora en las estructuras metálicas de las instalaciones y equipos automáticos de control de procesos.

Conclusiones

- Se pudo comprobar que la influencia de los factores, porcentaje de precipitación para la obtención del níquel y porcentaje de recirculación de sulfuro en forma de semilla en el proceso de precipitación de sulfuros a partir de licor de reboso de la planta Calcinación y Sínter en la Empresa de Níquel “Comandante Ernesto Che Guevara ” a escala de laboratorio arroja que los mejores resultados es para 10% de semilla.

Recomendaciones

Realizar el estudio mas profundo en la caracterización del licor obtebnido en el laboratorio durante el proceso de ensemillamiento a realizar.

Realizar el estudio de que con una variación de floculante va obtener mejores resultados.

Bibliografía

Asare, O. (1980). *Heterogeneous equilibria in ammonia/laterite leaching system*. International laterite Symposium 1979.

Blanco J., Química inorgánica II, Ediciones ENPES, La Habana. 1982

Capote Flores. N., “Caracterización del proceso de precipitación-oxidación de sulfuros mixtos obtenidos a partir de licores carbonato amoniacaes”. Tesis de Maestría, Universidad de Oriente, 1996.

Caron. (1950). *Estudio de la extracción de cobalto en medio amoniacal*.

col., / y. (1971). *Separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones carbonato amoniacal*.

col., / y., & Suárez. (1971.1997). *Separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en soluciones carbonatos amoniacaes*.

col., H. y. (1883). *Comportamiento de sulfuro precipitado en la planta de lixiviación para el control de cobalto*. Empresa " Comandante Rene Ramos Latout.

col., H. y. (1996). *Optimización del circuito de precipitación de cobalto en el licor producto utilizando la tecnología de ensemillamiento en los reactores con agitación*. Informe técnico. Planta piloto, Nicaro.

col., H. y. (1971). *Separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones carbonatos amoniacaes*.

col., K. y. (1971). *Estudio de la separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en soluciones carbonatos amoniacaes*.

Durán, F. P. (2013). *Evaluación a escala industrial del ensemillamiento para la precipitación del cobalto en los licores de segunda etapa*.

FIFFE, J. Cinética de la disolución del níquel y el cobalto metálicos en soluciones carbonato-amoniacaes. Tesis de Doctorado, Universidad de Oriente. Santiago de Cuba. 1985.

González. (1991). *Cinética de la precipitación de sulfuro de cobalto de los licores amoniacaes que contiene níquel*. Centro de Investigación del níquel. Moa: Informe técnico.

- Guiproníquel. (1977). *Estudio sobre la precipitación de los metales en medio amoniacal.*
- Herrera. (1964). *Reporte técnico del proceso carbonato amoniacal. Informe técnico planta Nicaro.*
- Herrera, & col., K. y. (1964,1971). *separacion del níquel y cobalto por el metoo de formacion de sulfuros en las soluciones carbonatos amoniacaes.*
- Kasavin. (1970). *Reporte de investigacion. Nicaro,NO518.*
- Kasavin y col., K. (1971). *Separacionn de níquel y cobalto por formacion de sulfuros en soluciones carbonatos amoniacaes .*
- Latimer, /. (1952). *Estudio de la composicion fisco quimico del carbonato amoniacal.*
- Muñoz. (1995). *Evalación del proceso de separación de níquel y cobalto.Revista Minería y Geología.Vol,XII NIpag49.*
- OSSEO, A y W. Ashine. Heterogeneous equilibria in amonia/laterite leaching system. Internacional laterite Simposium. 1979.
- Reid. (1979/.). *Estudio del proceso quessland .*
- Ritcey. (1973). *Extracción por solventes .*
- Rondon, I. (2011). *Precipitacion del níquel en forma de sulfuro del licor de reboso del sedimentador de carbonato. Cuba.*
- Samalea. (1978). *Separacion de cobalto en soluciones amoniacaes con acido sulfhidrico en reactores tubulares. La minería en Cuba 1974.*
- Sherrittg. (1992). *Caron process study. Technical evaluation.*
- SSSuárez. (1998). *Analisis del proceso de precipitacion de sulfuros a partir de los licores carbonatos amoniacaes. Universidad de Oriente : Tesis en opcion a Master en ingeniería de procesos .*

Anexos



