



República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"
Facultad: Metalurgia y Electromecánica
Departamento: Metalurgia

Trabajo de Diploma

Recuperación de metales valiosos mediante la lixiviación con ácido sulfúrico de las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

Autora : Mairelys Lores Arter.

Firma:-----
MLA

Tutores: Dr. Amaury Palacio Rodríguez.

Firma:-----

Ing. Rolman Peláez Rivera.

Firma:-----
Rolman Peláez Rivera

Moa 2004

"Año del 45 Aniversarios del Triunfo de la Revolución"

PENSAMIENTO

La más hermosa y noble de todas las labores humanas es la del sembrador en cualquiera de sus aplicaciones que suponga utilidad para sus semejantes.

A.L. Casillas.

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo de diploma a mi mamá Olga Arter Chávez, a mi papá Martín Lores Reyes y a mi hermano Fray Luis Calderín Arter por la confianza que depositaron en mí, por su paciencia, por su apoyo espiritual y material y porque en sus bocas nunca hubo un no cuando se trataba de mi preparación integral como profesional.

Gracias.

AGRADECIMIENTO

Agradezco esta memoria escrita a todas aquellas personas que han colaborado en la realización de la misma, especialmente a Félix Cáceres Cáceres y a mis tutores el Dr. Amaury Palacios Rodríguez y al Ing. Rolman Peláez Rivera; por su gran empeño y dedicación para la culminación del presente trabajo.

A todos muchas gracias.

Resumen

En el producto de desecho (colas) de la tecnología carbonato amoniacal se pierde alrededor del 60 % del cobalto junto con otros metales valiosos contenidos en el mineral alimentado a la planta, por lo que este desecho constituye un recurso aprovechable para la recuperación del cobalto presente en el mismo, disminuyendo de esta forma el impacto ambiental que generan estas colas.

En este trabajo se desarrolló un procedimiento para tratar las colas almacenadas en la planta de níquel Ernesto Che Guevara, mediante una lixiviación ácida en presencia de sulfato de hierro(II), con el objetivo fundamental de incrementar las extracciones de metales como el cobalto, níquel y manganeso presente en ellas. Para ello se aplicaron métodos estadísticos y cinéticos a escala de laboratorio para definir los parámetros fundamentales que intervienen en el proceso así como las condiciones más favorables que permitieron alcanzar altas recuperaciones.

Comprobándose que a temperatura de aproximadamente 45 °C, concentración inicial de ácido sulfúrico de 15,2 g/L, contenido de sólido de 2 % y concentración inicial de sulfato de hierro(II) de 3,3 g/L se pueden alcanzar eficiencias de extracción de 57 % (0,06 g/L) para el cobalto y 62,77 % (0,55 g/L) para el manganeso y a temperatura de 25 °C, concentración inicial de ácido sulfúrico de 15,2 g/L, contenido de sólido de 5 % y concentración inicial de sulfato de hierro de 1,3 g/L se pueden alcanzar eficiencias de extracción de 47,45 % (0,11 g/L) para el níquel, además se obtuvieron los modelos cinéticos que explican las regularidades del proceso en función de los parámetros de estudio para cada metal estudiado y se realizó la simulación de los mismos.

Summary

About 60 % cobalt together with other valuable metals contained in the ore fed to the plant is lost in CARON PROCESS waste product (tailings); thereby this waste is a useful resource for the recovery of the cobalt present in the wastes, which reduces the environmental impact generated by these wastes. A procedure was developed to perform this job in order to treat the tailings stored at Comandante Ernesto Che Guevara Níquel Plant, by an acid leaching process in the presence of iron sulphate (II), with the main objective of increasing metal extractions such as cobalt, nickel and manganese present in the tailings. For this purpose, statistical and kinetic methods at laboratory scale were applied in order to define the main parameters required by process, as well as the most favourable conditions to obtain high recoveries.

It was tested that at temperature of about 45°C, initial concentration of the sulphuric acid of 15,2 g/L, solid content of 2 % and initial concentration of iron sulphate (II) of 3,3 g/L, extraction efficiencies of 57 % (0,06 g/L) for cobalt and 62,77 % (0,55 g/L) for manganese and at a temperature of 25 C°, initial concentration of sulphuric acid of 15,2 g/L, solid content of 5 % and initial concentration of iron sulphate of 1,3 g/L, extraction efficiencies of 47,45 % (0,11 g/L) can be obtained for nickel, also the kinetic models explaining the process regularities regarding the technological parameters were obtained and simulated.

Índice

Introducción	1
Capítulo I. Estado del arte	5
I.1- Aspectos generales sobre la recuperación del cobalto.....	5
I.2- Caracterización de la materia prima (colas).....	22
I.2.1- Composición química.....	22
I.2.2- Composición mineralógica.....	24
I.3- Propiedades físicas.....	25
I.3.1- Porosidad.....	25
I.3.2 Gravedad específica y peso volumétrico.....	25
I.3.3 Granulometría.....	25
Capítulo II. Termodinámica y cinética del proceso de lixiviación	28
II.1- Análisis termodinámico.....	28
II.2- Cinética del proceso de lixiviación.....	40
Capítulo III Metodología de la experimentación	44
<i>III.1- Estudio de factores que influyen en la recuperación de cobalto y otros metales por medio de la lixiviación con sulfato de hierro (II) en medio ácido de las colas producida por la tecnología carbonato amoniacal</i>	44
III.2 Cálculo de la masa de sólido y de líquido.....	49
III.3 Cálculo de la masa de ácido sulfúrico y de sulfato de hierro (II).....	51
III.4- Reactivos y materiales utilizados.....	56
III.5- Instalación empleada en el proceso de investigación.....	56
III.6- Técnicas de análisis.....	58
III.6.1- Análisis químico por el método de fluorescencia de rayos X.....	58
III.6.2- Análisis químico por el método fotométrico (absorción atómica).....	58
III.7- Método cinético de investigación.....	58
Capítulo IV. Análisis de los resultados	62
IV.1 Análisis estadístico de los resultados experimentales.....	62
IV.2 Análisis de la influencia de la temperatura en el proceso de lixiviación.....	64
IV.3 Análisis de la influencia de la concentración de sulfato de hierro(II) en el proceso de lixiviación.....	68
IV.4 Análisis de la influencia de la concentración de ácido sulfúrico en el proceso de lixiviación.....	72
IV.5 Análisis de la influencia del contenido de sólido en el proceso de lixiviación.....	75
IV.6 Modelo cinético del proceso de recuperación de cobalto, níquel y manganeso a partir de las colas carbonato amoniacales.....	79
Capítulo V. Valoración económica y ecológica	89
Conclusiones	94
Recomendaciones	95
Bibliografía	96

Introducción

Nuestro país posee una de las mayores reservas de yacimiento laterítico del mundo, los cuales son procesado por vías hidrometalúrgicas: la tecnología carbonato amoniacal llevada a cabo en las Empresas Comandantes René Ramos Latour de Nicaro y Ernesto Che Guevara de Moa y la tecnología de lixiviación ácida a elevadas temperaturas desarrollada en la planta Comandante Pedro Sotto Alba, también de Moa.

El objetivo de ambas tecnologías es la recuperación de níquel como elemento principal que se obtiene como producto final o semielaborado (sínter de níquel, óxido de níquel y sulfuro de níquel y cobalto).

Una de las mayores reservas de cobalto conocida hasta el momento se localiza en la región norte del oriente de Cuba, como se muestra en la Tabla # 1, cuya recuperación es limitada, puesto que no existe una tecnología de recuperación del mismo como elemento principal, de forma análoga existen otras regiones en el mundo, donde este estratégico metal se obtiene como satélite del níquel principalmente.

Tabla # 1 Principales reservas de cobalto a escala mundial (x 10³ t).

Países	En explotación	Sin explotar	Total
Canadá	97	-	97
CEI	200	20	220
Cuba	110	950	1060
EUA	-	74	74
Filipinas	-	176	176
Indonesia	6	109	115
Zaire	470	77	547
Zambia	145	No disponible	145

Fuente: INCO, World Nickel Outlook: 5 and 10 years

Los precios del cobalto y el níquel en el mercado mundial actual se comportan de manera muy diferentes, siendo el precio del primero aproximadamente cuatro veces mayor al del segundo, además existen grandes fluctuaciones en los precios del níquel en los últimos tiempos, mientras que los precios del cobalto tienen mayor estabilidad.

Los minerales lateríticos son tratados por tecnologías pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas, las primeras extraen aproximadamente el 70 % de níquel y el cobalto se pierde en las escorias, algunas tecnologías tratan de recuperar el 40 % del cobalto presente en este desecho.

Con la tecnología carbonato amoniacal no se recupera más del 40 % del cobalto presente en el mineral limonítico y serpentinitico, mientras que por medio de la lixiviación ácida se logra extraer el 90 % del cobalto contenido en las limonitas, por tanto la tecnología carbonato amoniacal vierte hacia la presa de colas cerca del 60 % del cobalto que se encuentra en el mineral que se alimenta a la fábrica.

Como consecuencia esta tecnología genera grandes volúmenes de colas al año, cuyos desechos ocasionan un serio desequilibrio en el ecosistema de la región y fuera de ella.

Los desastres ecológicos ocasionados por los grandes depósitos de colas están relacionados con el deterioro de las áreas boscosas y el consecuente deterioro de la fauna, la erosión de los suelos y la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, lo cual se recrudece con los altos niveles de precipitación de la región; a esto se le une los problemas que ha tenido que enfrentar la industria minero metalúrgica, algunos de ellos se concretan en: costos de minería y de procesos extractivos que continuamente se han ido incrementando; precios muy inestables en el mercado mundial y una preocupación social creciente en relación con la contaminación ambiental producida por las plantas de tratamiento de materias primas. Esta situación empeora al considerar otros factores como, la cada

vez más baja ley de los minerales, la subida de los costos de amortización y de energía, y el agotamiento de las reservas.

Estas industrias realizan grandes esfuerzos para reducir los costos de producción y recobrar la rentabilidad, así como para cumplir con las cada vez más estrictas limitaciones en cuanto a la contaminación ambiental.

Las tecnologías actuales se han establecido con el objetivo de transformar los minerales portadores de níquel hasta lograr las mayores recuperaciones del metal, mientras que la recuperación del cobalto tiene un papel secundario; dentro de las posibilidades que aun existen para incrementar la recuperación de cobalto a partir de estas menas puede incluirse el tratamiento metalúrgico de las llamadas colas, tomando en consideración el contenido de cobalto existente en ellas.

El **problema científico** de la presente investigación radica en la baja recuperación del cobalto y de otros metales contenidos en las lateritas por la tecnología carbonato amoniacal.

Esta investigación tiene como **objeto de estudio** las colas producida por esta tecnología.

El **objetivo** del trabajo consiste en analizar la influencia de los principales parámetros que permitan la recuperación selectiva del cobalto y de otros metales a partir de este desecho industrial, mediante la lixiviación ácida en columnas.

Hipótesis: Si existen en las colas de este proceso compuestos de cobalto y otros metales (Ni, Mn) solubles en ácido sulfúrico, entonces es posible la recuperación selectiva de estos metales a partir de esta materia prima.

Metodología científica de investigación.

Para la elaboración de este trabajo fue necesario en primer lugar realizar búsquedas de artículos, revistas y otros materiales que permitieron la actualización del tema a desarrollar, para de esa forma trabajar sobre la base de intensificar los

trabajos realizados por especialistas en dicha materia, encaminados a obtener resultados satisfactorios a través de nuevas vías, apoyándonos a través de medios como la computadora.

Este estudio se planificó a través de el diseño factorial completo 2^4 , estudiándose la influencia de distintas variables sobre las extracciones del cobalto, níquel y manganeso. El mismo se realizo haciendo uso del software Estatgraphcs.

Aportes científicos sociales y económicos.

Obtención de los modelos cinéticos del cobalto, el níquel y el manganeso, los que permiten conocer las extracciones de estos a diversas condiciones de experimentación.

Disminución de los desastres ecológicos, de los deterioros de áreas boscosas, de la fauna, de la erosión de los suelos y la contaminación de aguas superficiales al disminuir los depósitos de colas mediante su tratamiento.

Aprovechamiento de materiales que constituyen un desecho de la producción de níquel en las tecnologías Carbonato Amoniacal cuyas reservas alcanzan valores superiores a los miles de toneladas.

Capítulo I. Estado del arte.

I.1- Aspectos generales sobre la recuperación del cobalto.

La recuperación de níquel y cobalto a partir de materias primas oxidadas por vía hidrometalúrgica presenta en los últimos años un gran desarrollo científico y técnico debido principalmente a las grandes reservas de esta materia prima, las altas recuperaciones alcanzables de níquel y cobalto y los costos de producción relativamente bajos. Todas las variantes hidrometalúrgicas aplicadas a escala industrial se asemejan en que las mismas fueron diseñadas para lograr la máxima recuperación de níquel considerando al cobalto como un elemento secundario.

De las tecnologías analizadas (Carbonato Amoniacal y Ácida) la tecnología de lixiviación ácida ha resultado ser la de mayor eficiencia metalúrgica debido a que a partir de ella se puede recuperar el 95 % de níquel y el 90 % de cobalto.

Mediante la misma, el níquel y el cobalto se disuelven selectivamente con soluciones de ácido sulfúrico respecto a otros metales presentes en la materia prima. Luego de ocurrida la precipitación se redisuelve y se purifica la solución obteniéndose el níquel y el cobalto en forma metálica u otras, a través de la reducción con hidrógeno, la electrolisis o la precipitación en forma de sales.

Además de las altas recuperaciones de níquel y cobalto que ofrece la lixiviación ácida la misma tiene como ventaja un costo de producción inferior al que se logra en la tecnología carbonato amoniacal, además presenta un contenido de magnesio inferior al 1 % exigencia esta para evitar un sobre consumo de ácido sulfúrico (agente lixivante); pero su desventaja fundamental radica en que solo es factible para menas limoníticas, o sea, menas oxidadas de níquel y cobalto con bajos contenidos de magnesio.

Existen conocimientos básicos acerca de la recuperación de níquel en todo el mundo a partir de la lixiviación ácida, pero pocos han dedicado sus estudios a la recuperación de cobalto como elemento principal.

El comportamiento de los minerales de níquel y cobalto ante determinados reactivos es diferente, lo que motiva a plantear que el origen de los minerales contenedores de níquel es diferente a los minerales contenedores de cobalto.

Aunque en nuestro país se han utilizado las menas lateríticas con fines metalúrgicos desde hace casi un siglo, es limitada la información sobre los minerales contenedores de cobalto, solo a partir de la década del 60 cuando comienzan algunas investigaciones al respecto, estableciéndose cierta relación entre el manganeso y el cobalto en las lateritas.

Varios investigadores del tema (Sinneker., 1969; Chukhrov; Gorsk y Sivtsov., 1989; Llorca y Mondeaux., 1991; Almaguer y Zanarzy., 1993; Rojas Purón., 1994; Lavaout., 1998) han llegado a la conclusión de que entre el 80 – 90 % de cobalto y entre el 10 – 20 % de níquel está asociado a los minerales oxidados de manganeso (asbolanas) de las menas lateríticas. De manera simultánea Sobol., 1968; Aleojin y colaboradores., 1969; Cordeiro y colaboradores., 1987; Almaguer y Zanarzy., 1993; Rojas Purón., 1994; Lavaout., 1998, Rodríguez Vega A., 2000 (información verbal) plantean que entre el 58 – 90 % de níquel y el 5 – 6 % de cobalto se encuentran absorbido en los geles de hierro (goethita y hematita principalmente) de estas menas. Además (Edizón Velásquez ,1962, planteó que en el mineral serpentinita-laterita el cobalto reducido al calcinarlo y después al volver a precipitarse; se encuentra en las colas entre una de sus formas como hidróxido libre $\text{Co}(\text{OH})_3$, a consecuencia de que el sedimento de los compuestos absorbidos de $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{+++}$ no han sido formados en el proceso de lixiviación, lo que facilita su descomposición al calentar las colas cuando de la pulpa se elimina el amoníaco residual; también comprobó que el grado de reducción del cobalto al calcinarlo es mayor que el del níquel, así como supuso a través de sus estudios que el cobalto no extraído con hierro bivalente se encuentra en forma de cobalto - silicato, cierta cantidad del cual se halla en el mineral serpentinita; por lo que es un gran inconveniente para lograr una máxima extracción del cobalto por que se conoce que los silicatos de níquel y cobalto no se reducen por completo y no se lixivian después por el amoníaco.

Desde finales de la década del 50, al norte de las provincias orientales se puso en marcha la primera planta procesadora de menas lateríticas para la obtención de níquel, empleando la lixiviación ácida a elevadas temperaturas construida por la compañía Moa Bay Mining, subsidiaria de Freeport Sulfur; después del Triunfo de la Revolución Cubana la planta pasó a propiedad del gobierno adoptando el nombre de Pedro Sotto Alba, la cual inició sus operaciones en 1961.

El subproducto obtenido (sulfuro de níquel + cobalto) es enviado a la refinería de níquel y cobalto en Fort Saskatchewan, Alberta, Canadá, 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 serpentínicas y limoníticas. En la misma la mena serpentínica es tostada 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 elevadas temperatura (Kakovski. - 1979 y Heredia K María. - 1999), para así obtener elevadas extracciones de níquel y cobalto a 270 °C. En esta tecnología la serpentina es tostada a temperaturas mayores de 650 °C para elevar el contenido de óxido de magnesio libre, lo que conlleva a un incremento del consumo energético. (Gordon R Wicker, Mahesh. C., 1986 y Heredia K María., 1999).

El contenido de magnesio en el residuo sólido de la lixiviación atmosférica, es superior a 1 % lo que provoca un elevado consumo de ácido sulfúrico durante la lixiviación a elevadas temperaturas de este producto.

También se realizaron investigaciones similares con el propósito de conocer cuales son las condiciones para el tratamiento de los minerales serpentínicos (con elevado contenido de níquel) donde la temperatura mínima de calentamiento fue de 650 °C, lo que conllevaría a un elevado consumo de energía (Heredia K María., 1999).

En los finales de la década del 90, se han desarrollado varios proyectos en el oeste de Australia y en Nueva Caledonia para el procesamiento de las menas oxidadas de níquel mediante la lixiviación ácida a elevadas temperaturas. Una diferencia significativa con respecto a la mena tratada en Moa es la presencia de esmectita o nontronita como mineral principal en estas lateritas (Murray R Spiegel., 1966).

Comparando el mineral de Murrin Murrin (nontronita) y el de Moa (limonita), se pueden apreciar varias diferencias: el control del bajo contenido de magnesio (1 %) mientras que el australiano es aproximadamente 3,7 %; el contenido de hierro de este último no supera el 25 %, en Cuba es de alrededor del 50 % y los niveles de silicio es de un 42 % y el de los depósitos cubanos no supera el 9 %. Similar a Murrin Murrin, Bulong y Cawse poseen su distribución mineralógica, aunque este último con alto contenido de cobalto (0,7 %) (Hellsten K.J, and Lewis C. R., 1996, Hellsten K.J, Hellsten K.J., 1996 y Napier A.C., 1998).

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 M. D, Collins M. J, Becker G.S., 1997 y Mustapha A-C., 1977).

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 el proyecto Bulong 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 una planta (Cairns D.T. Bulong., 1998).

También en Cawse hay tratamiento diferenciado a los minerales de sílico - cobalto para ser sometidos al proceso de lixiviación ácida donde el subproducto final

contiene aproximadamente 40 % de cobalto (Hellsten K.J, and Lewis C. R., 1996, Hellsten K.J., 1996, Hellsten K.J, Napier A.C., 1998). Las condiciones de lixiviación son similares a las realizadas en Moa.

E. Stamboliadis, G. Alevizos y J. Zafiratos, 2004, están trabajando en la lixiviación de las menas lateríticas ubicadas en el centro y norte de Gracia utilizando como agente lixivante el ácido sulfúrico diluido.

G. Senanayake y G. K. Das, 2004, lixiviaron menas lateríticas (con tamaño de partícula entre 90 - 125 μm) por un espacio de tiempo de 6 h con ácido sulfúrico variando su concentración en el rango (0 - 0,72 mol/L), a presión atmosférica, T = 90 °C y una concentración de SO_2 de 0,3 mol/L en solución en reactores de vidrio; obteniendo una extracción de Mn de más del 90 % en menos de 30 min y en ese mismo tiempo se logró una extracción de hierro entre el 20 – 40 % en dependencia de la concentración de ácido, siendo la relación de extracción entre el Ni/Fe = 0,7 - 0,9.

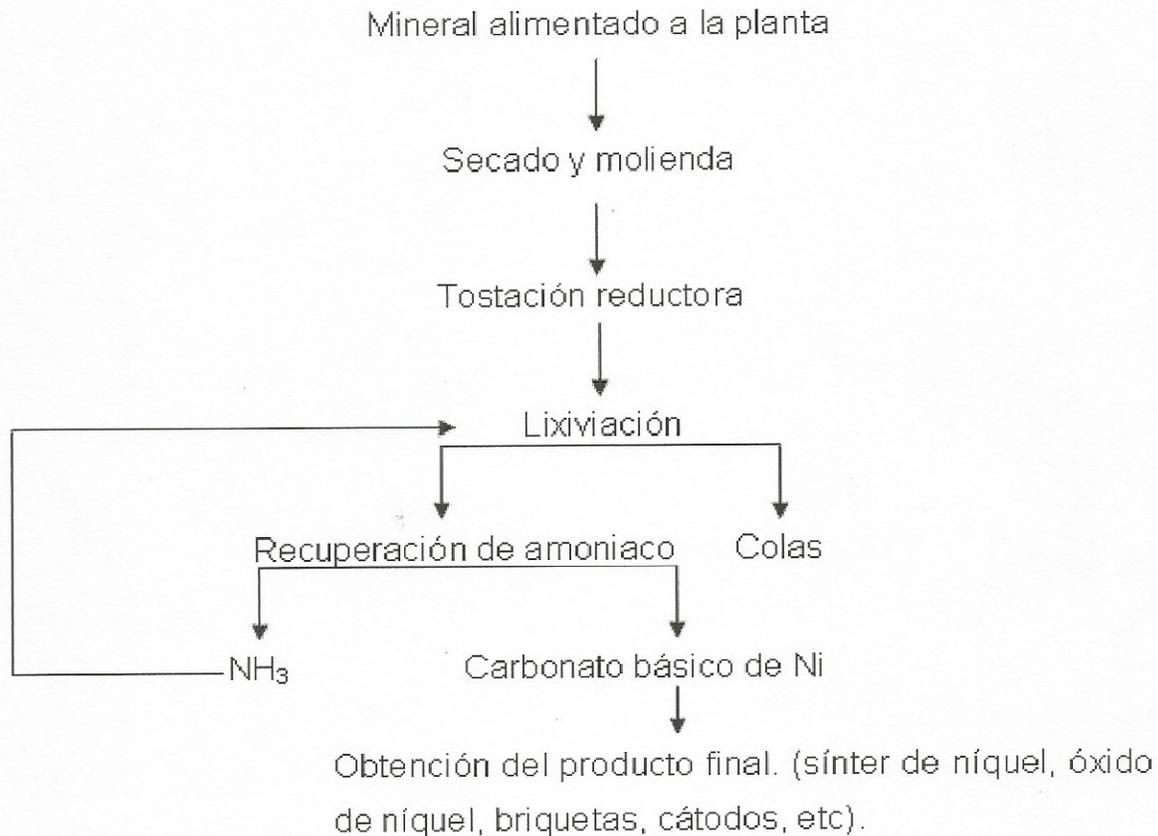
Dentro de la variante hidrometalúrgica existe la tecnología carbonato amoniacal (Proceso Caron) es la más antigua, puesta en marcha a nivel industrial en 1942 en Nicaro, Cuba; en la actualidad existen varias fábricas que laboran bajo esta tecnología: Nicaro, Cuba; Queensland Níquel y Greenvale, en Australia; Tocantins, Brasil; Nonoc, Filipinas; Punta Gorda, Cuba, generando todas ellas grandes acumulaciones de desechos sólidos (colas).

La misma se basa en la lixiviación con soluciones carbonato amoniacales de la mezcla 3:1 de limonita / serpentina previamente reducida. La recuperación de níquel en estos casos no supera el 80 %, la de cobalto no es mayor del 40 %, además de contener las colas considerables cantidades de elementos valiosos.

El proceso Caron en comparación con otras tecnologías hidrometalúrgicas, posee como desventaja relativa el alto consumo de energía y combustible, involucrado mayoritariamente en el secado, reducción y sinterización como proceso

pirometalúrgico y la electrólisis como proceso electrometalúrgico (D. Robert, Alemany J., 1991 y Norstrom D. R., Muñoz J. L., 1986).

Generalmente la tecnología carbonato amoniacal consta de los procesos siguientes:



Las principales pérdidas de cobalto en esta tecnología se localizan en la tostación reductora y en la lixiviación (Chang C. A. R., 2000), por ejemplo:

La masa de óxido de cobalto atrapadas en las espinelas (magnetita, maghemita y ferritas) por la alta resistencia a la difusión interna de los reductores.

La masa de óxido de cobalto atrapadas en la estructura cristalina de la hematita cristalizada durante la disociación de la goethita debido al recalentamiento y recristalización de las partículas muy finas (-0,020 mm) por violación operativa del perfil de temperatura en los hogares del 2 - 4.

La masa de óxido de cobalto que no logra reducirse por la insuficiente temperatura.

La masa de cobalto hidrolizada debido a la deficiente composición del licor carbonato amoniacal (NH_3 y CO_2).

La masa de cobalto que no se lixivió al ser cubierta por una determinada masa de OHH precipitada y la sal doble de magnesio.

La masa de cobalto que forma soluciones sólidas con el sistema magnetita - maghemita que precipita durante la lixiviación causada por las altas concentraciones de cobalto en el licor residual.

La masa de cobalto que se pierde con el licor de las colas.

Por otra parte (Chang A.) explica las principales causas de pérdidas de cobalto en las fábricas niquelíferas con tecnología Carbonato Amoniacal, estas se presentan a continuación:

1- Para el cobalto, los valores de extractable son bajos (50-60 % en hornos de reducción) debido a:

Su pobre contenido en el mineral alimentado.

A su presencia apreciable en forma trivalente.

A las altas temperaturas que requiere su óxido bivalente para ser reducido completamente (8900-1000 °C).

2- Pérdidas de cobalto por formar soluciones sólidas con la maghemita:

Al comienzo de la lixiviación se forma la magnetita, la que al oxidarse hasta maghemita comienza a coprecipitar el Co^{3+} . En el caso del níquel no se apreció ninguna pérdida. Esto se explica por el pequeño radio iónico del Co^{3+} en relación con el Ni^{2+} , al ser las pérdidas de cobalto proporcional a su concentración en el licor de contacto.

3- Pérdidas por coprecipitación segregante o adsorción del cobalto en los defectos de la estructura cristalina de los OOH:

Estas reacciones se llevan a cabo paralelamente con las anteriores y es la más peligrosa porque participa toda la masa de óxidos e hidróxidos formada durante la lixiviación en la que es mayoritaria la Goethita.

La mayor parte del cobalto coprecipitado no se recupera comportándose por la siguiente regularidad:

Mientras mayor es la aeración específica en los reactores de lixiviación, mayor es la pérdida de cobalto debido a que los óxidos obtenidos tendrán mayores defectos y por tanto mayor capacidad de alojamiento para el Co^{3+} .

Considerando la distribución mineralógica del cobalto en la menas lateríticas cubanas y conociendo que la tecnología carbonato amoniacal no extrae más del 40 % (ver Tabla I.1) (Chang C. A. R., 2000) del cobalto contenido en el mineral inicial, es posible estudiar la recuperación de cobalto como elemento primario, a partir de dicha materia prima (colas) y establecer las condiciones tecnológicas para su extracción, mediante la lixiviación ácida (ácidos orgánicos e inorgánicos).

Tabla I.1 Eficiencia metalúrgica de las principales empresas que trabajan por la tecnología Carbonato- Amoniacal.

	Nicaro	Pta. Gorda	Nonoc	Geenvale	Tocantins	Queensland Ni
Extracción potencial, %	Ni-78	80-82	82	82	75	82 - 84
	Co-50	56-60	50	65	45	55 - 60
Extracción real, %	Ni-75,6	78-79	79-80	81-82	73	82-84
	Co-20-25	35-40	45-47	59-60	33	40-44
Recuperación, %	Ni - 70.4	73-75	78	70-72	73	81
	Co - 20	30-35	39	40-45	33	40

Ponce, N., Carrillo, D., González, C., Díaz, C., y Rodríguez, J., 1981. Ofrecen el diagnóstico y la composición cuantitativa de las fases mineralógicas presentes en las colas de Nicaro, además responden las interrogantes sobre la posible variación de las colas por la acción del intemperismo y la posible reoxidación de las mismas en el transcurso del tiempo; comprobando que la fase mineralógica predominante en las colas es la magnetita (55,71 %), el olivino (21,64 %), minerales arcillosos (9,66 %), cuarzo (5,12 %), cromoespina (3,98 %), y minerales de manganeso (0,81 %); y determinando además que el 3 % restante se reparte entre la materia orgánica, los carbonatos y otras fases insignificantes presentes en las colas. Se confirma que el quimismo está determinado por las fases mineralógicas y que los valores y magnitudes químico-mineralógicas tienen tendencia al aumento o la disminución según la profundidad.

Díaz, y Fernández, J., 1981. Estudiaron algunas de las fases presentes en las colas de la planta Pedro Sotto Alba realizándose una caracterización preliminar cualitativa de las muestras por Difracción de Rayos X (DRX), también se realizó un estudio de las muestras por análisis térmico diferencial (ATD) y a partir de este se valoró cuantitativamente el H₂O y el SO₃ presente en las muestras analizadas. Se detectó

la presencia de un sulfato de aluminio y se propone una fórmula para el mismo. Se realizaron determinaciones del SO_3 presente por el método gravimétrico y se compararon con los resultados obtenidos por el ATD, se identificaron otras fases presentes como la magnetita, la geothita, el yeso y el sulfato de hierro posiblemente hidratado. Se realizó una caracterización con vista a su aprovechamiento en otras ramas de la industria nacional, determinando su composición típica: Fe(tot): 50,2 %; FeO: 1,86 %; SiO_2 : 3,5 %; Al_2O_3 : 6,1 %; MgO: 0,3 %; CaO: 1,1 %; MnO: 0,65 %; Cr_2O_3 : 1,9 %; NiO: 0,13 %; Co: 0,05 % y S: 4 %.

Díaz, A., Herrera, V. y Cruz, C. Determinaron mediante el empleo de la Difracción de Rayos X y la Espectrometría Moessbauer la composición y los tipos de sulfuros de hierro en las colas tostadas, así como la composición de las dos fases principales que se presentan con estructura del tipo espinela (serie Fe_3O_4 - Fe_2O_3 , y espinela de hierro y aluminio).

Expresando que las colas de Moa están constituidas en lo fundamental por hierro (más del 50 % en peso). El aluminio, azufre, silicio, cromo y calcio se encuentran presentes contribuyendo a la composición en aproximadamente un 11,3 % en peso. Detectaron la presencia de otros elementos en proporciones mucho menores como son manganeso, magnesio, níquel y cobalto. Para el aprovechamiento industrial del hierro en este material se han planteado diferentes esquemas de beneficio.

Una de las variantes planteadas consiste en transformar la hematita en magnetita en una atmósfera reductora y lograr el beneficio de esta última mediante la separación magnética por vía húmeda.

Leyva, E., Rodríguez, J. y Ortiz, J. 1995. Ofrecen la composición elemental cualitativa o cuantitativa, así como cierta información a cerca de la morfología de algunas partículas minerales presentes en muestras de colas de Nicaro, obtenidas a partir de dos clasificaciones sucesivas en un clasificador mecánico de espiral, separación magnética húmeda y concentración en mesas de sacudidas. Llegando a la conclusión de que el grado de utilidad de las colas de Nicaro por métodos de

beneficio mecánico está limitado por la composición sustancial de los minerales existentes en la misma.

Otros especialistas de este centro (E. Leyva y otros, 1995) estudiaron la "Contribución estructural de los componentes de las colas de Nicaro", en el cual plantean que más del 80 % en peso de este residuo es inferior a 100 μm .

Hernández, S., Estrada, O., Nacer y Otros, 1969. Informan sobre los trabajos investigativos realizados para la pelletización y la briquetización de los concentrados magnéticos de las colas de Nicaro. En la pelletización se determinó la humedad óptima (25 %) así como la utilización de la bentonita y la melaza de caña como agente aglutinante, el tiempo de pelletización, el índice de abrasión, la presión óptima de de briquetización (300 kg/cm²), la influencia de envejecimiento sobre las características de las briquetas, el tiempo de envejecimiento óptimo (48 a 72 h). Consideran las colas de Nicaro pueden ser utilizadas como base de materia prima para cualquier desarrollo siderúrgico del país, viéndose limitada su utilización para aceros corrientes por su alto contenido de cromo.

Zamora, J., Véliz, J., Gil, M. 1981. Desarrollaron una tecnología para la producción de pellets calcinados conteniendo elementos de aleación natural, cromo y níquel. La materia prima básica que utilizarón en sus estudios fueron los residuos minerales (colas) de la producción de níquel de la planta Cmdte. Pedro Sotto Alba.

Estos pellets pueden ser utilizados para la exportación, con fines de producción de aceros de baja aleación y alta resistencia, como reductor se puede usar bagazo, finos de antracita o carbón vegetal de producción nacional, presentan las características físico-químicas de las colas de la PSA y mediante un análisis técnico económico de los aspectos fundamentales se muestran las ventajas de esta producción. Plantean como desventaja el alto contenido de azufre que pasa al metal fundido, empleo de mayor consumo energético o empleo costosos de métodos de desulfuración y el contenido alto de cromo no deseado para aceros no aleados.

En su investigación propusieron realizar el estudio experimental en la planta piloto de Nicaro, sirviéndole de base para esta propuesta, la valoración económica de la producción de 100 mil toneladas al año de pellets calcinados.

Suwardjo, W., Gandarilla, E., Lucero, T., Rivera, W., y Santiestevan, A., 1981. Realizaron pruebas en el Industria Sideromecánica (SIME) de sinterización utilizando minerales representativos de la mezcla de concentrado de la cola de Nicaro (fresca y vieja) y concentrado de magnetita del yacimiento este de Santiago de Cuba.

En este trabajo se plantea que las colas de la Planta de Nicaro, en comparación con los demás minerales ferrosos cubanos, han sido ampliamente estudiados en instituciones cubanas y extranjeras, fundamentalmente en Centros de Investigaciones de la antigua Unión Soviética.

También plantea que "por sus reservas acumuladas, sus características específicas, el grado de estudio a que han sido sometidos y sus semejanzas con las colas de la futura planta de níquel, constituyen una materia prima ferrífera de perspectiva inmediata y en efecto serán procesadas junto a las magnetitas del este de Santiago de Cuba en la Planta Siderúrgica Integrada, que se construirá en nuestro País en un futuro no lejano". Este trabajo incluye un análisis de la efectividad técnico – económica que pudiera aportar su implementación industrial.

En otro informe del CIS de Nicaro en cooperación con especialistas de la ex URSS se expusieron resultados sobre el proceso de beneficio de separación por vía húmeda, resultando ser la beneficiabilidad de hierro desde las colas frescas de un 68,6 % y de las colas depositadas de un 67-71 %.

Zamora, J., Suwardjo, W., Véliz, J. y Urrutia, T, 1981. Desarrollaron una investigación en la que efectuaron la tostación magnetizante (conversión del óxido no magnético (Fe_2O_3) al óxido magnético (Fe_3O_4) de las colas de Moa usando carbón vegetal como agente reductor, determinando los parámetros tecnológicos más convenientes para continuar la investigación a escala de planta piloto. Entre

las conclusiones de su trabajo está la posibilidad de obtener un concentrado con 62 % de hierro con un 59 % de desulfuración primaria, cuya utilización para la producción de pellets calcinados puede constituir una nueva vía de utilización económica de nuestros recursos. En este trabajo se estudia en específico la variante de efectuar la tostación con carbón vegetal cubano como agente reductor, empleando los finos de coque, finos de antracita, la lignita, la turba y otros de origen vegetal como el bagazo y el carbón vegetal. Utilizándose como agente reductor el carbón vegetal debido a que se obtiene a partir de los recursos forestales propios y presenta la ventaja de no aportar azufre.

González, J., 1986. Realizó un análisis de diferentes métodos de aplicación de los esquemas para una obtención de un concentrado más rico de hierro mediante la separación magnética, realizándose un estudio del comportamiento de las fracciones magnéticas de las colas de Nícaro a diferentes intensidades de campo magnético a escala de laboratorio.

Leyva, E., Rodríguez, J. y Ortiz, J., 1995. Estudiaron la cromita contenida en las colas de Nícaro. El objetivo principal de su trabajo consistió en mostrar los resultados del análisis químico puntual a diferentes granos de cromita estudiado en un microscopio electrónico de barrido acoplado a una microsonda electrónica presentando los resultados del análisis químico puntual a diferentes granos de la cromoespinela existente en las colas de Nícaro, se hace una valoración de las posibilidades del esquema de extracción de la espinela, se realiza un análisis de la calidad del concentrado obtenido y la posibilidad de su utilización como materia prima para la producción de ferrocromo.

Resultados obtenidos:

	Elementos (% en peso)					
	Fe	Cr	Al	Si	Mg	O ₂
Gramos de cromita en muestras de cola	15,79	31,60	11,34	0,23	7,18	33,86
	15,70	31,60	11,04	0,11	7,22	34,33
	16,11	31,93	13,13	0,13	9,00	29,70
Valor promedio	15,87	31,71	11,84	0,16	7,80	32,62

En su trabajo reflejan también que en investigaciones nacionales que han tenido el objetivo de desarrollar tecnologías alternativas para la fusión de la cromita refractaria en mezcla con serpentina niquelífera en calidad de fundente se pudo desarrollar un procedimiento mediante el cual se logra un ferróniquel con un 41 - 45 % de Cr, , 6 - 8 % de C, 3 - 5 % de Ni. Esto resulta de gran interés porque el concentrado de cromita obtenido de las colas de Nicaro, se convierte en una potencial fuente de materia prima de mejor composición química y de grandes posibilidades para la producción de ferrocromo.

Mavrommatis, K,.. Hernández, A ,. Zaragoza, R y E Leyva, 2002. Demostraron que el níquel y el cobalto de las colas puede ser reciclado en la producción de acero en alto grado, sobre el 90 %. Las condiciones de equilibrio usadas, así como los cálculos termodinámico llevados a cabo indican que la inyección de colas en EAF (horno de arco eléctrico) parece posible si un concepto de inyección pudiera ser desarrollado.

García, I,. Castellanos, J,. Montejo, E y Aja, R., 2002. Hacen un recuento de las investigaciones realizadas en la década de 1960-1970 para la producción de hierro esponja, en Cuba, dirigidas al abastecimiento de chatarra sintética para la incipiente siderurgia cubana y de los ensayos industriales de producción de acero utilizando hierro esponja.

Además expresan que las colas de la industria niquelífera constituyen una de las fuentes de mayor importancia con que contamos. Primero por sus reservas, y segundo porque están disponible a cielo abierto en las colas de estas fábricas y por tanto no se precisa de apertura de minas ni movimientos estériles.

Colas obtenidas en el CIPIMM mediante una modificación al proceso ácido de Moa y sometidos a tostación magnetizante (950 °C, 2 % antracita y 1 hora de retención) en un horno de botella seguido por separación magnética de baja intensidad mejoran los contenidos de hierro en el concentrado.

La separación magnética húmeda en un campo magnético de 900 y 800 Gauss reportó un 76 % de rendimiento en peso y recuperación de hierro de 84,6 %.

En investigaciones realizadas en el Centro de Investigaciones Siderúrgico de Nicaro, (CIS), se notó una reacción endotérmica al realizarse análisis térmico a dichas colas, o sea, la absorción de calor, en la zona de 300 y 700 °C, por lo que se previó que en las colas existe no solo humedad interna, sino la humedad cristalina y además de sales carbónicas en pequeñas cantidades.

Rodríguez, J. y Ferreiro, Y., 2001. Lograron obtener a partir de las colas de la tecnología Caron una recuperación de cobalto mayor del 70 % a temperatura ambiente y tiempos de lixiviación relativamente bajos con ácido tartárico. Comprobaron que aumentando el por ciento de sólido por encima de 5, la concentración de ácido de 0,365 mol/L y el flujo de 100 ml/min, disminuía la extracción de cobalto.

Rodríguez, J. y Peláez, R., 2002. Alcanzaron extracciones de cobalto de 76 % a temperatura ambiente con 0,2 mol/L de concentración de ácido tartárico, 2 % de sólido y un flujo de 100 mL/min en los dos primeros días, luego de 75 mL/min en los restantes tres días.

Rodríguez, J. y Ramírez, Y., 2003. En el trabajo se realizó un estudio sobre la posibilidad de utilizar mezclas de ácidos orgánicos oxálico y tartárico para la recuperación de cobalto de las colas de la empresa Comandante Ernesto Ché Guevara de la Serna. Se logró una extracción promedio de cobalto de 43 % en las primeras 48 h con un flujo de 130 mL/min a 50 °C con una relación 1:3 de ácido oxálico y tartárico respectivamente.

Velásquez, E., 1962. Realizó un estudio sobre la lixiviación de las colas nuevas y viejas de Nicaro en medio ácido con sulfato de hierro (II) a temperatura de trabajo de 90 °C por espacio de 1 h, alcanzándose extracciones de 24,5 % de níquel y 82,9 % de cobalto en las colas recién formadas así como 15 % de níquel y 62,3 % de cobalto en las colas viejas, obteniéndose los mejores resultados a partir de las colas nuevas; esto se debe al fenómeno de envejecimiento de dicha colas y al realizarse las pruebas con estas en formas de terrones.

Sobre el proceso de lixiviación del cobalto, especialistas de la Academia de Ciencias de Berlín, conjuntamente con el instituto de investigaciones tropicales de la República de Cuba (1969), realizaron investigaciones para la proyección del desarrollo de la producción de níquel y cobalto y se comprobó la existencia de un componente de manganeso – cobalto – níquel, aclarándose su carácter químico, el 100 % del cobalto y cerca del 17 % de níquel están vinculados a este componente (conocido como Asbolanas), también demostraron experimentalmente la lixiviación de 100 % del cobalto contenido en este componente, mediante una ebullición por 10-20 min de 10 g de laterita con 40 mL de ácido sulfúrico del 0,75 %, agregando 175 mg de iones Fe^{2+} en forma de sulfato de hierro (II).

En investigaciones realizadas (Velásquez, M. y Samalea, G., 1986), se hace un estudio exhaustivo sobre la lixiviación de las colas de la tecnología carbonato amoniacal en medio ácido con SO_2 y H_2SO_4 en un tiempo de 90 min y temperatura de trabajo de 30 °C, concluyéndose la posibilidad del tratamiento de esta materia prima con dichos reactivos, lográndose extracciones de 80 % de níquel y 90 % de

cobalto, pero dicha solución posee una alta contaminación de hierro siendo un 25 % con respecto al inicial.

Para la realización de esta investigación los mismos se apoyaron en reportes e investigaciones previas de algunos autores los cuales plantearon que el efecto que origina la presencia de los iones sulfito en los licores de lixiviación se debe a que el cobalto sorbido se halla en forma de compuestos que tienen azufre y los iones sulfito atacan dichos compuestos de azufre permitiendo el retorno del cobalto a la solución y con ello la disminución del contenido del mismo en el residuo.

Palacios, A. y DelToro, A., 2001. Lograron obtener más del 90 % del cobalto contenido en las colas a través de la lixiviación con sulfato de hierro (II) en medio ácido a temperaturas aproximadas a 100 °C.

Palacios, A. y Lovaina, D., 2003. Comprobaron que a temperatura de aproximadamente 95 °C, concentración inicial de ácido sulfúrico de 120 g/L, contenido de sólido de 40 % y concentración inicial de sulfato de hierro de 0,5 g/L se pueden alcanzar eficiencias de extracción de 38 % de níquel, 60 % para el cobalto y 35 % para el manganeso contenidos en las colas, además de obtener el modelo cinético que explica las regularidades del proceso en función de los parámetros de estudio.

En otras investigaciones (Hernández F A., 1998) se comprobó que una de las variantes de lixiviación de los minerales de cobalto es mediante el empleo del sulfato de hierro (II) (FeSO_4) como agente lixivante, obteniéndose resultados de extracción de cobalto muy atractivos. Se comprobó posteriormente por un grupo de especialistas alemanes en la Academia de Ciencias de Cuba, la obtención de altas recuperaciones de cobalto (mayores al 90 %) en corto tiempo y con pequeñas cantidades de reactivo lixivante. Desde la década del 70 se habían realizado algunos trabajos respecto a la lixiviación de las lateritas con soluciones residuales de sulfato de hierro (II) en condiciones de autoclaves a elevadas temperaturas y la inyección de oxígeno (Michal, E. y Conn, W., 1970).

Demostrándose posteriormente por un grupo de especialistas cubanos y alemanes de la academia de ciencia la posibilidad de tratamiento y las posibles formas en que se pueden encontrar las combinaciones de manganeso, níquel y cobalto.

Basándonos en la gran mayoría de los antecedentes antes mencionados acerca de la recuperación de cobalto, se decidió ratificar la posibilidad de incrementar la extracción de cobalto lixiviando las colas de la tecnología Carbonato Amoniacal en un medio ácido, empleando el sulfato de hierro (II) como agente reductor.

I.2- Caracterización de la materia prima (colas).

I.2.1- Composición química.

En el trabajo presentado por Mojena L y García L, al Evento por el 250 Aniversario de Fundación de la Universidad de La Habana, a una muestra de colas tomada directamente del rechazo de la planta de recuperación de amoníaco se determinó por análisis espectral cualitativo la composición elemental de las colas, la que se reproduce en la Tabla I.2.1.

Tabla I.2.1 Resultados del análisis espectral de la cola.

Elementos	Contenidos, %	Elementos	Contenidos, %
Aluminio	Unidades	Cobalto	Centésimas
Bismuto	Milésimas	Manganeso	Unidades
Hierro	Unidades	Molibdeno	Trazas
Cadmio	Centésimas	Níquel	Décimas
Silicio	Unidades	Titanio	Milésimas*
Magnesio	Unidades	Fósforo	Trazas
Cobre	Milésimas	Lantano	NI
Cromo	Unidades	Plomo	NI

NI – No identificado.

* En otras investigaciones este elemento se ha determinado cuantitativamente y su contenido está en el orden de las décimas.

Del análisis espectral se puede plantear que las colas están constituidas fundamentalmente por Fe, Si, Al, Mg, Cr, en menor cantidad existe el Ni, Bi, Co, Cd, Ti y Mo.

La composición química cuantitativa de las colas, varía en dependencia de las características del mineral alimentado a la planta de extracción de níquel y de su eficiencia, se ha podido determinar que esta oscila en un amplio rango (ver Tabla I.2.2).

Tabla I.2.2 Rango de variación de la composición química promedio de las colas.

Elementos u óxidos.	Contenido, %	Elementos u óxidos.	Contenido, %
Fe _{TOTAL}	38,40 – 44,20	SiO ₂	15,40 - 20,54
FeO	13,17 – 18,50	MgO	9,54 - 13,80
Fe ₂ O ₃	37,65 - 45,10	MnO	0,67 - 2,22
Al ₂ O ₃	3,25 – 5,30	NiO	0,37 - 0,57
Cr ₂ O ₃	2,35 – 4,00	CuO	0,006 - <0,01
CoO	0,09 – 0,12	Fe ⁰	0,13 - 0,43

De la tabla anterior podemos inferir que estamos en presencia de un mineral de hierro pobre, polimetálico, que necesita beneficiarse para su aprovechamiento integral en cualquiera de sus componentes.

Tabla I.2.3 Composición química de la muestra de sólidos residuales industriales usada en el estudio experimental.

Elementos	Mn	Co	Ni	K	Na	Cu	Fe
Contenido (%)	0,753	0,084	0,333	0,02	0,078	0,003	46,5

I.2.2- Composición mineralógica.

Realizado un estudio mineralógico a las colas producidas por la tecnología carbonato amoniacal, se confirmó cuales fases mineralógicas están presentes en la materia prima, el análisis se realizó por difracción de rayos X (DR-X) y las fases se relacionan en la Tabla I.2.4.

Tabla I.2.4 Minerales encontrados por DR-X.

Fase mineral	Fórmula
Magnetita	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
Hematita	Fe_2O_3
Cromita	$\text{FeO}(\text{Cr: Al})_2 \cdot \text{O}_3$
Forsterita	$2(\text{Mg}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
Andalusita	Al_2SiO_5
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A partir de los resultados de la DR-X y el análisis químico se estimó la composición mineralógica, la cual ofrecemos en la Tabla I.2.5.

Tabla I.2.5 Composición mineralógica.

Fase mineralógica.	Fórmula	Contenido, %.
Magnetita.	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	51,20
Cromita.	$(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2 \cdot \text{O}_3$	8,20
Forsterita.	$2(\text{Mg}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	25,10
Andalucita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	4,80
Fase Desconocida.	Fe – Si Mineral.	8,00

I.3- Propiedades físicas.

I.3.1- Porosidad.

El análisis pignométrico de las colas refleja que esta posee un 42,50 % de poros, una humedad molecular capilar de 42,40 %. Esto se debe a que en los hornos de la planta de níquel la hematita (fase ferrosa fundamental) se reduce a magnetita, producto de esta reducción escapa del mineral parte del oxígeno contenido, dejando pequeños poros en los granos de magnetita, lo que provoca una configuración esponjosa en los granos.

I.3.2 Gravedad específica y peso volumétrico.

La gravedad específica se encuentra en el rango de 3,60 - 3,85 t/m³ y su peso volumétrico entre 1,30 - 1,46 t/m³ según datos aportados por Fernández. J. A (EGSC) en 1979.

I.3.3 Granulometría.

La Tabla I.3.1 ofrece la composición granulométrica de una muestra de cola, el contenido y la distribución de Fe, Cr₂O₃ y Al₂O₃ por clases de tamaño.

Tabla I.3.1 Composición granulométrica de las colas.

Tamaño de las clases, mm.	Rendimiento, %	Contenidos, %.			Distribución, %.		
		Fe _{TOTAL}	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe _{TOTAL}	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
+ 0,20	2,20	32,76	1,83	3,55	1,70	1,70	2,30
- 0,20 + 0,125	2,30	34,39	1,26	3,25	1,80	1,50	2,20
- 0,125 + 0,070	22,30	36,40	2,74	3,81	18,70	24,60	24,30
-0,070 + 0,040	11,18	40,40	3,65	3,44	11,10	17,60	11,70
-0,040 + 0,030	11,40	45,40	4,20	3,58	12,10	19,50	11,80
- 0,030 + 0,020	13,50	44,24	2,13	3,15	13,90	11,80	12,30
-0,020 + 0,010	11,60	45,74	1,83	3,10	12,40	8,70	10,40
-0,010 + 0,00	25,20	48,14	1,42	3,44	28,30	14,60	25,00
TOTAL.	100,00	42,74	2,45	3,46	100,00	100,00	100,00

Como se muestra las colas es un mineral de fina granulometría, debido a que el mineral de cabeza que se procesa en la planta de níquel es previamente triturado y molido hasta un 80 % de las partículas menores a 0,074 mm.

El contenido y la distribución del hierro aumenta con la disminución del tamaño de las partículas, mientras que para el cromo los mayores contenidos y distribución están entre 0,125 mm y 0,030 mm; los contenidos de Al₂O₃ no presentan una regularidad bien definida, pero la distribución presenta una variación muy parecida a la del cromo.

De lo anteriormente analizado se puede concluir que:

Existen grandes reservas en Cuba y en el mundo de colas producida por la tecnología carbonato amoniacal.

La tecnología carbonato amoniacal no recupera más del 40 % del cobalto presenten en el mineral alimentado a la planta, mientras que por medio de la lixiviación ácida se extrae hasta un 90 %.

Entre el 80 – 90 % de cobalto y entre el 10 – 20 % de níquel está asociado a los minerales oxidados de manganeso (asbolanas) de las menas lateríticas.

Las colas están constituidas fundamentalmente por Fe, Si, Al, Mg, Cr, y en menor cantidad existe Ni, Co y otros metales.

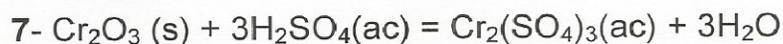
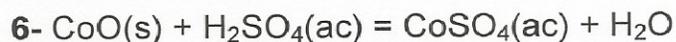
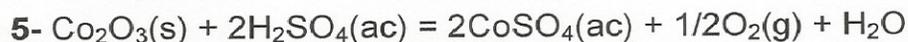
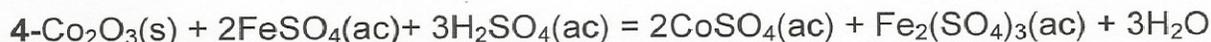
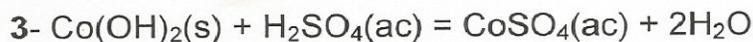
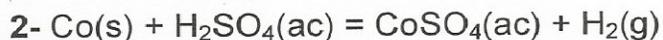
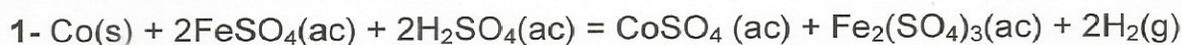
Las colas poseen un 42,50 % de poros lo que es muy favorable para la lixiviación, así el agente lixivante penetra con mayor facilidad.

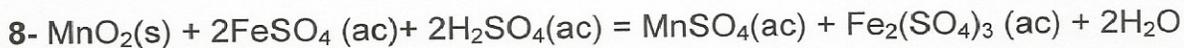
Capítulo II. Termodinámica y cinética del proceso de lixiviación.

La lixiviación es un proceso heterogéneo de extracción sólido-líquido mediante el cual pasan a la solución de forma selectiva uno o varios elementos en presencia de un agente lixivante bajo determinadas condiciones de temperatura, presión del reactivo gaseoso, régimen de agitación de la pulpa, granulometría del mineral, contenido de sólido, concentración de reactivos, entre otros. Esta puede ser directa o inversa, es decir a través de ella se puede pasar a la solución de forma selectiva un metal o un grupo de metales de interés en el proceso que se lleva a cabo, o se puede pasar a la solución aquellos elementos contenidos en el mineral que constituyan impurezas dentro del mismo.

II.1- Análisis termodinámico.

Para el análisis del proceso de lixiviación es necesario evaluar la espontaneidad de ocurrencia de las posibles reacciones químicas, la magnitud en que estas puedan desarrollarse y las condiciones de temperaturas más propicia. Las principales transformaciones físico - químico que pueden ocurrir durante la lixiviación con sulfato de hierro (II) (agente reductor de los óxidos superiores de manganeso y cobalto) en medio ácido (el agente lixivante es el ácido sulfúrico) de las colas obtenidas en la tecnología carbonato amoniacal, atendiendo a la forma en que se encuentran los minerales en ellas son:





En la figura II.1.1 muestra la posibilidad termodinámica de ocurrencia de todas las reacciones propuestas (reacción 1 hasta la 9), donde se observa que la reacción de mayor espontaneidad es precisamente la reacción 4, en la cual, reacciona el óxido de cobalto (III) (Co_2O_3) con el sulfato de hierro (II) (FeSO_4) en medio ácido (H_2SO_4), seguida por la reacción 7 donde reacciona el óxido de cromo (III) (Cr_2O_3) con el ácido sulfúrico (H_2SO_4) obteniendo como producto el sulfato de cromo (III), el cual posteriormente reacciona con los óxidos superiores de cobalto, manganeso y hierro (figura II.1.5), como tercera reacción más probable está la número 1, reaccionando el cobalto metálico (Co) parcialmente reducido en los hornos de soleras múltiples con el sulfato de hierro (II) (FeSO_4) en medio ácido (H_2SO_4), la otra transformación es la 8 en la cual reacciona el óxido de manganeso (IV) (MnO_2) con sulfato de hierro (II) (FeSO_4) también en medio ácido (H_2SO_4); llegando a la conclusión que las transformaciones de mayor posibilidad son las que se lixivian con sulfato de hierro (II) en medio ácido, excepto la reducción del óxido de cromo (III) que reacciona con ácido sulfúrico solamente.

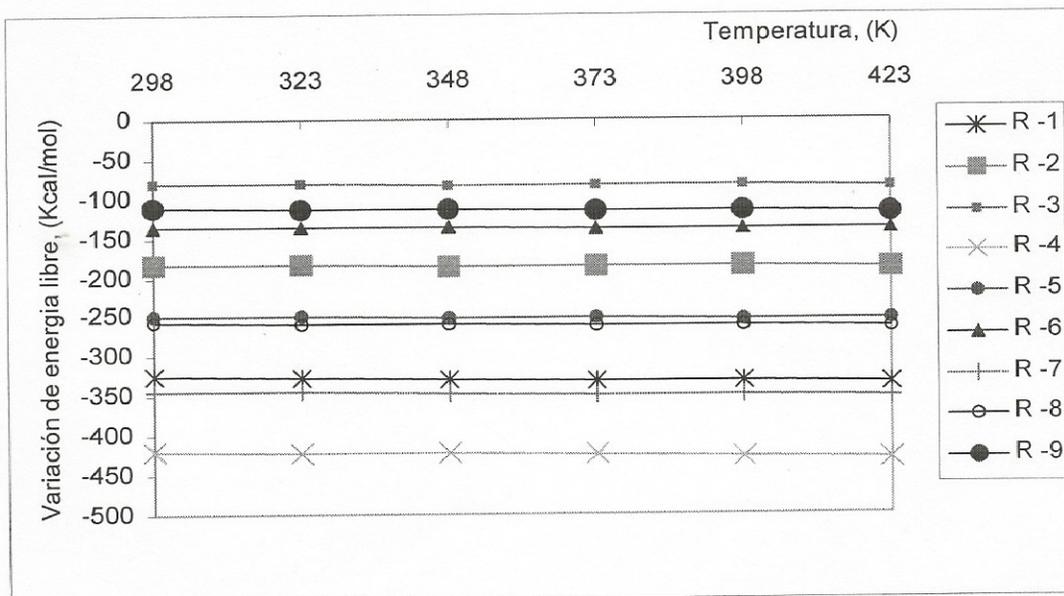


Figura II.1.1 Posibilidad termodinámica de todas las reacciones propuestas, teniendo en cuenta al agente lixivante y el medio.

En la figura II.1.2 muestra la posibilidad termodinámica de interacción de los óxidos superiores de Co y Mn, presentes en la materia prima con el sulfato de hierro (II) en medio ácido, además de la presencia del Co como elemento metálico, el cual fue parcialmente reducido en los hornos de soleras múltiples, operación tecnológica llevada a cabo por esta tecnología (reacciones 1, 4, 8); se observa que la reacción de mayor ocurrencia es la reducción del óxido de cobalto(III) (Co_2O_3), la cual muestra una gran espontaneidad, seguida por la reacción del cobalto reducido y posteriormente la reducción de óxido de manganeso(IV) (MnO_2). Teniendo el cobalto las mayores probabilidades termodinámicas de ocurrencia, algo esencial para la selectividad del proceso de lixiviación.

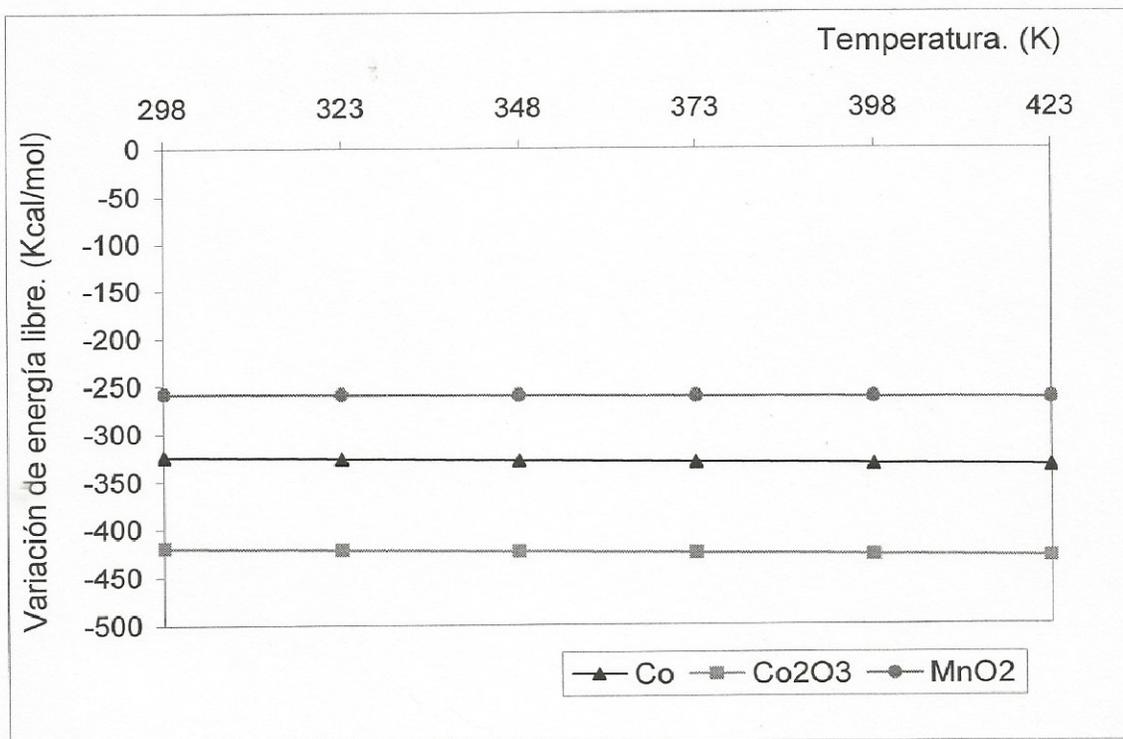


Figura II.1.2 Influencia de la temperatura sobre la variación de energía libre de los óxidos superiores de manganeso, cobalto y el cobalto reducido.

Haciendo un análisis de la probabilidad de ocurrencia de las reacciones 4 y 5 teniendo en cuenta al agente lixivante y al medio en que se desarrollen e interpretando en la figura II.1.3, el cual relaciona la constante de equilibrio (K_e) con el inverso de la temperatura ($1/T$), da la posibilidad de conocer que la reacción 4,

es decir, la del óxido de cobalto (III) (Co_2O_3) reaccionando con sulfato de hierro (II) (FeSO_4) en un medio ácido (H_2SO_4) es la de mayor espontaneidad con relación a la reacción 5, donde el óxido de cobalto (III) (Co_2O_3) reacciona con el ácido sulfúrico (H_2SO_4), demostrándose una vez más que la reacción 4 es la de mayor espontaneidad, muestra fundamental para la lixiviación del cobalto.

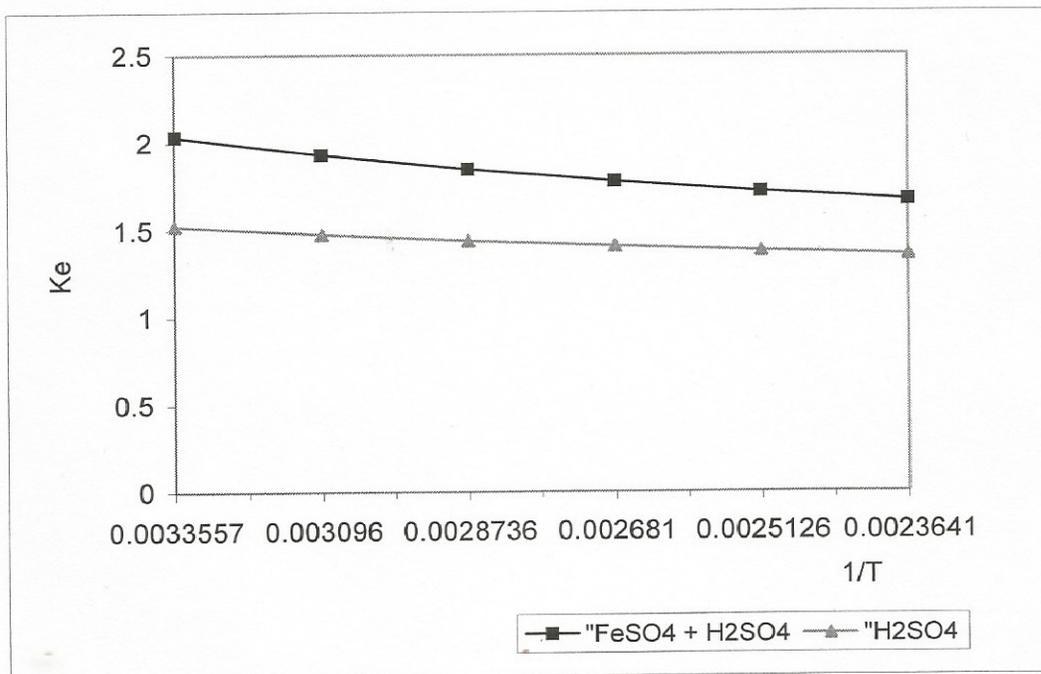


Figura II.1.3 Constante de equilibrio de las reacciones 4 y 5 en función del inverso de la temperatura, teniendo en cuenta el agente lixivante y el medio.

Analizando en la figura II.1.4 se puede interpretar que probabilidad de ocurrencia presentan las reacciones 1 y 2, teniendo en cuenta al agente lixivante y al medio en que se desarrollen, el cual relaciona el potencial isobárico-isotérmico con la temperatura, este nos da la posibilidad de conocer que la reacción 1, es decir, la

del cobalto parcialmente reducido reaccionando con sulfato de hierro (II) (FeSO_4) en medio ácido (H_2SO_4), es la de mayor espontaneidad con relación a la reacción 2, donde el cobalto parcialmente reducido reacciona con el ácido sulfúrico (H_2SO_4); quedando una vez más demostrado que las transformaciones en que esta presente el sulfato de hierro (II) en medio ácido son las de mayores posibilidades termodinámicas, demostrándose lo interpretado en la figura II.1.1.

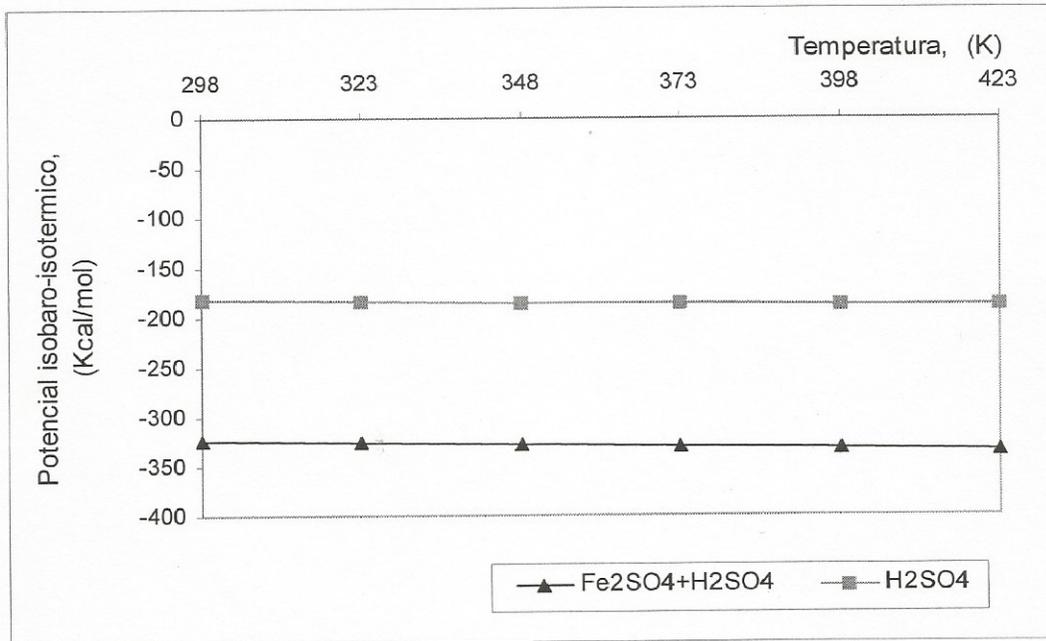
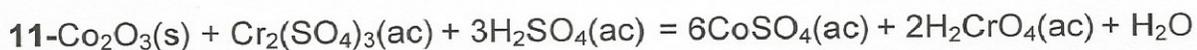
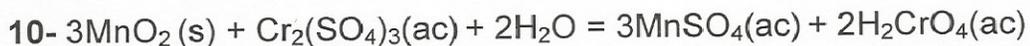
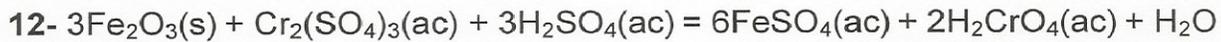


Figura II.1.4 Potencial isobárico-isotérmico de las reacciones 1 y 2 en función de la temperatura, teniendo en cuenta el agente lixivante y el medio.

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





La posibilidad de ocurrencia de estas reacciones se muestra en la Figura II.1.5, pirolusita (MnO_2) con el sulfato de cromo trivalente es poco probable, mientras que las reacciones de reducción del óxido de cobalto (III) (Co_2O_3) y el óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) poseen una alta posibilidad de ocurrencia en el orden descrito, considerando que el aporte del cromo hexavalente es producto de estas interacciones.

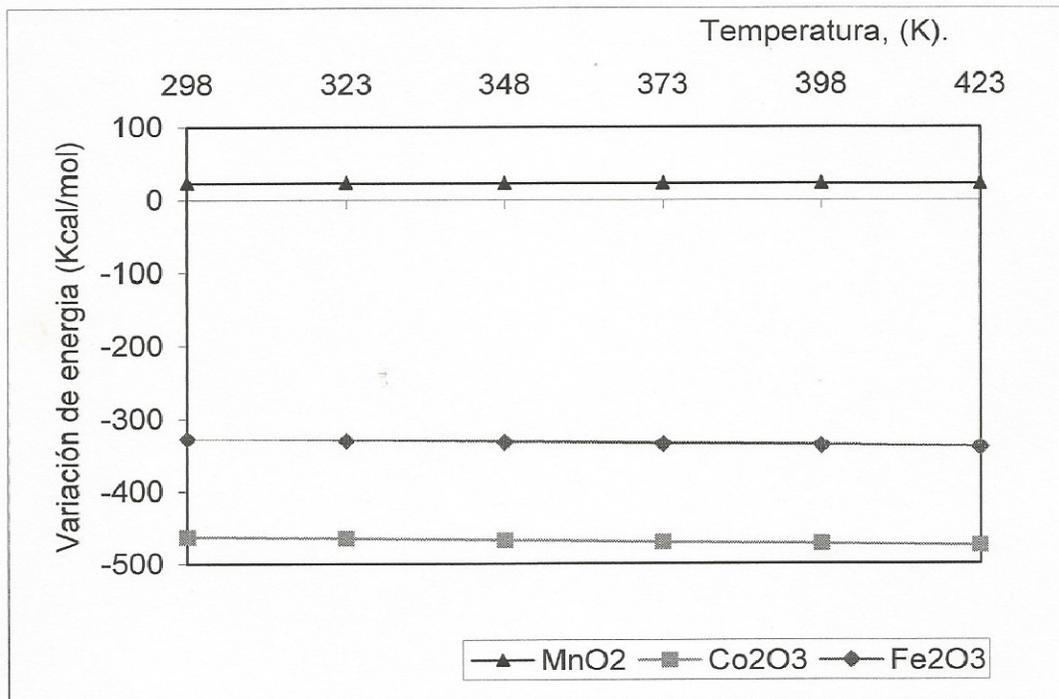


Figura II.1.5 Posibilidad termodinámica de la interacción de óxidos superiores hierro, manganeso y cobalto con el sulfato de cromo (III).

La probabilidad y magnitud de ocurrencia de las principales transformaciones físico-químicas se evaluó a través de la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.1.1})$$

$$\Delta G = \Delta G_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (\text{II.1.2})$$

De una forma más detallada:

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT \quad (\text{II.1.3})$$

$$\Delta S = \Delta S^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{II.1.4})$$

Y como resultado se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - T \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{II.1.5})$$

Donde:

ΔG : Variación de energía libre (kJ/mol)

ΔH^0 : Variación de entalpía en condiciones estándar (kJ/mol)

ΔS^0 : Variación de entropía en condiciones estándar (kJ/molK)

C_p : Variación de la capacidad calorífica (kJ/molK)

T: Temperatura (K)

De manera general las transformaciones de los óxidos bivalentes y trivalentes se pueden describir:



Las constantes de equilibrio que caracterizan estas reacciones son:

$$K_e = \frac{a(\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{MeSO}_4)}{a(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot a(\text{MeO})} \quad (\text{II.1.7.a})$$

$$K_e = \frac{a^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot a^2(\text{MeSO}_4)}{a^3(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot a(\text{Me}_2\text{O}_3) \cdot a^2(\text{FeSO}_4)} \quad (\text{II.1.7.b})$$

En función de las concentraciones sería:

$$K_c = \frac{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{Me}(\text{SO}_4))}{c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{MeO})} \cdot \frac{\gamma(\text{H}_2\text{O}) \cdot \gamma(\text{Me}(\text{SO}_4))}{\gamma(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \gamma(\text{MeO})} \quad (\text{II.1.8.a})$$

$$K_c = \frac{c^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot c^2(\text{MeSO}_4)}{c^3(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{Me}_2\text{O}_3) \cdot c^2(\text{FeSO}_4)} \cdot \frac{\gamma^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot \gamma(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot \gamma^2(\text{MeSO}_4)}{\gamma^3(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \gamma(\text{Me}_2\text{O}_3) \cdot \gamma^2(\text{FeSO}_4)} \quad (\text{II.1.8.b})$$

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

$$K_c = \frac{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{Me}(\text{SO}_4))}{c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{MeO})} \quad (\text{II.1.9.a})$$

$$K_c = \frac{c^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot c^2(\text{MeSO}_4)}{c^3(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{Me}_2\text{O}_3) \cdot c^2(\text{FeSO}_4)} \quad (\text{II.1.9.b})$$

Si se consideran soluciones diluidas y las $a(\text{MeO}) = 1$ y $a(\text{Me}_2\text{O}_3) = 1$, realizando las transformaciones pertinentes, la constante de equilibrio en función de las concentraciones quedaría:[17]

$$K_e = \frac{c^2(\text{MeSO}_4)}{c^3(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (\text{II.1.9.c})$$

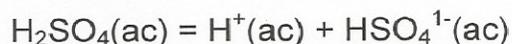
La variación de energía libre está dada por:

$$\Delta G = -R T \ln K_e \quad (\text{II.1.10})$$

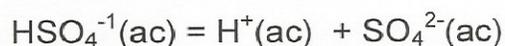
Despejando en II.1.10, se obtiene:

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

Partiendo del proceso de lixiviación y teniendo en cuenta que el ácido sulfúrico se disocia según la reacción siguiente:

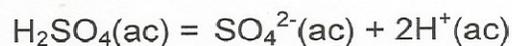


$$K_1 = \frac{c(\text{HSO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (\text{II.1.11})$$



$$K_2 = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_4^-)} \quad (\text{II.1.12})$$

Como resultado se obtiene:



$$K_3 = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (\text{II.1.13})$$

Despejando en II.1.13:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_3 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c^2(\text{H}^+)}$$

Y la combinación metálica disuelta se disocia según:



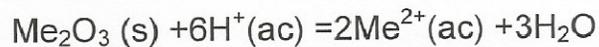
$$K_e = \frac{c(\text{Me}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{MeSO}_4)} \quad (\text{II.1.14})$$

Sustituyendo se obtiene:

$$K_e = \frac{c(\text{Me}^{2+}) \cdot K_3 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c(\text{MeSO}_4) \cdot c^2(\text{H}^+)} \quad (\text{II.1.15})$$

como la $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ y la $c(\text{MeSO}_4)$ son constantes,

Entonces la transformación físico.-.química en forma iónica sería:



Y como la $c(\text{H}_2\text{O})$ es constante:

$$K_e = \left[\frac{c^2(\text{Me}^{2+})}{c^6(\text{H}^+)} \right] \quad (\text{II.1.16})$$

Es posible llegar a la siguiente expresión:

$$\Delta G = -2,3 \cdot RT \log \left[\frac{c(\text{Me}^{2+})}{c^2(\text{H}^+)} \right] \quad (\text{II.1.17})$$

Por lo que es posible determinar en función del reactivo lixivante y la temperatura la cantidad de elemento metálico en la solución a través de:

$$c(\text{Me}^{2+}) = 10^{-\frac{\Delta G}{2.3 \cdot RT} - pH} \quad (\text{II.1.18})$$

Para el caso de los metales bivalentes cuando se lixivian con sulfato de hierro(II) en medio ácido, el cálculo podría ser de la manera que a continuación se expone:

$$c(\text{Me}^{2+}) = 10^{\frac{\left[-\frac{\Delta G}{2.3 \cdot RT} - \log c(\text{Fe}^{3+}) - 3pH + 2 \log c(\text{Fe}^{2+}) \right]}{2}} \quad (\text{II.1.19})$$

Teniendo en cuenta las anteriores expresiones matemáticas pueden estimarse la influencia de los principales factores termodinámicos, y evaluando estos, se pueden obtener curvas de isopH e isotermas de equilibrio, como se muestra en las figuras II.1.6 y II.1.7.

En la figura II.1.6 se muestra como varía la concentración de cobalto de equilibrio a diferentes temperaturas, es decir a mayores temperaturas el contenido de cobalto en la solución tiende a ser menor que en condiciones normales de temperatura, mientras que a mayores cantidades del elemento en la solución requiere de mayores cantidades de ácido sulfúrico, es decir que depende del pH de la solución, este tiene que ser pequeño para que la concentración de cobalto sea relativamente alta y mantener el equilibrio del sistema. De manera similar es el comportamiento de las isotermas de equilibrio, figura II.1.7, el cual muestra que a medida que disminuye el pH de la solución aumenta el contenido de cobalto en esta.

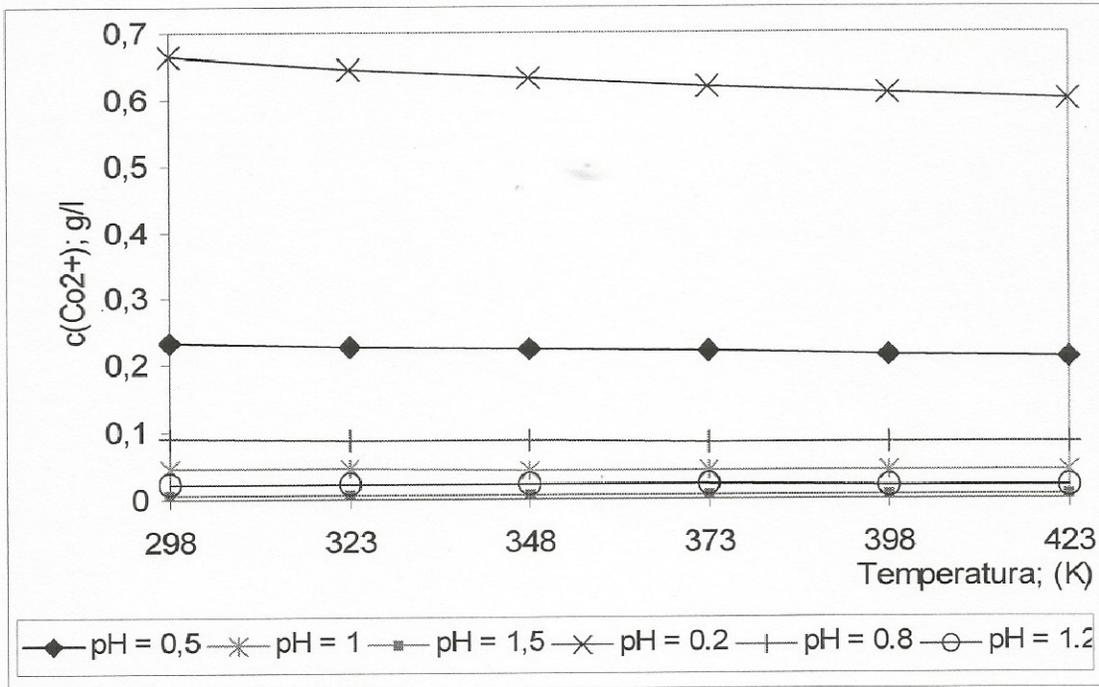


Figura II.1.6 Curvas de isopH de equilibrio de la lixiviación del Co₂O₃.

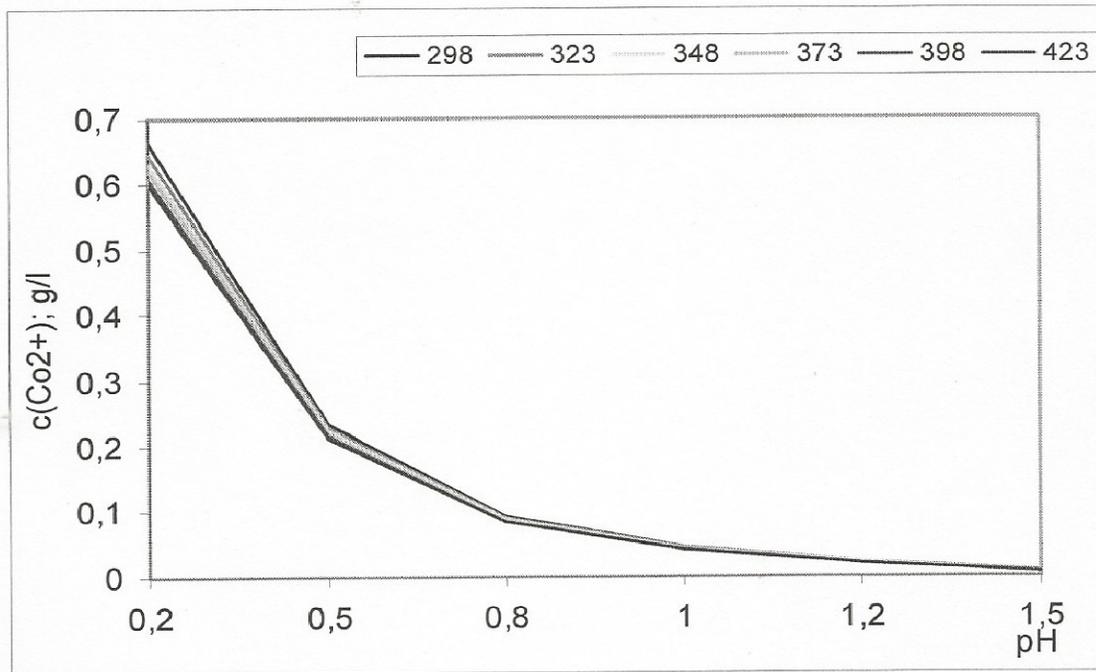


Figura II.1.7 Isotermas de equilibrio de la lixiviación del Co₂O₃ a diferentes pH.

II.2- Cinética del proceso de lixiviación

La cinética de todo proceso metalúrgico nos 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 es un proceso heterogéneo, el cual transcurre en varias etapas fundamentales:

1- Difusión del reactivo desde el volumen de solución hasta la superficie del sólido.

Difusión del reactivo a través de la nueva capa de sólido formada o de los elementos inertes del sólido.

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.

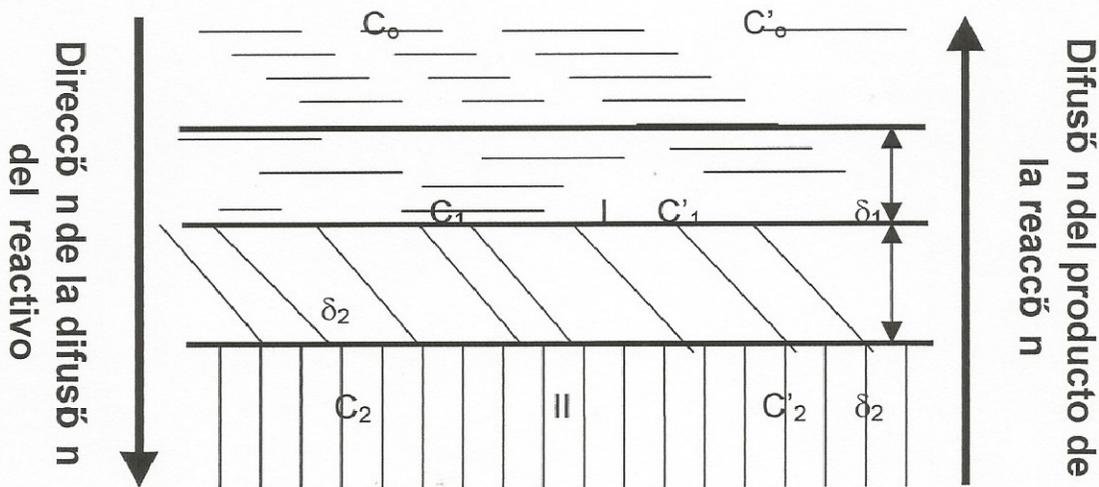
Las etapas difusivas - 1, 2, 4 y 5 - pueden ocurrir, en dependencia de las características del sólido a lixiviar y la formación o no durante la operación de una nueva fase sólida.

La cantidad de reactivo consumido 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 el siguiente esquema se muestran los flujos de reactivos y de productos de la lixiviación durante el proceso.



Esquema II.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.

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.

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

C_1 , C_1' . Concentración del reactivo y el 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 el producto de la reacción química en la superficie reaccionante.

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

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

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

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

$$J_4 = \frac{D_2'}{\delta_2'} \cdot \frac{1}{K_e} (C_2' - C_1')$$

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

Si el régimen es estacionario la expresión general sería:

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

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, en el primer caso el proceso tendría lugar en 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 con la variación de la temperatura.

Puede ocurrir un tercer estadio, siendo este una situación intermedia entre los casos anteriores, también algunos autores le llaman etapa transitoria.[27]

Por los análisis antes realizados se concluye que:

Termodinámicamente es posible la lixiviación de los óxidos superiores de cobalto con sulfato de hierro (II) en medio ácido, con preferencia de este sobre los óxidos superiores de manganeso.

El sulfato de hierro (II) que se forma durante el proceso es un agente lixivante y a la vez un agente reductor de los óxidos superiores de cobalto y manganeso, aunque con una alta preferencia por el último.

La concentración de cobalto en equilibrio aumenta cuando se incrementa la concentración de hidrógeno (disminuye pH) y cuando existe un incremento de la temperatura.

Capítulo III Metodología de la experimentación.

III.1- Estudio de factores que influyen en la recuperación de cobalto y otros metales por medio de la lixiviación con sulfato de hierro (II) en medio ácido de las colas producida por la tecnología carbonato amoniacal.

Las investigaciones precedentes sobre el proceso de lixiviación ácida de las menas lateríticas han estado dirigidas a estudiar los factores que influyen en el proceso de manera independiente o la combinación de algunos de ellos, sin establecer relaciones que permitan indicar el comportamiento de estas menas durante la lixiviación, mucho menos se ha realizado un estudio integrador y exhaustivo para la recuperación del cobalto como elemento de primer orden, en las colas producida por la tecnología carbonato amoniacal.

En este capítulo se hace un estudio de algunos factores que inciden en el proceso de lixiviación de las colas, buscando en ello las regularidades físico - químicas que permitan indicar el comportamiento de este proceso, o que permita actuar sobre las variables que afectan estas relaciones, con el objetivo de conducir al buen funcionamiento del proceso de lixiviación del cobalto con esta nueva materia prima.

Los rangos experimentales de los parámetros de estudio estuvieron tomados a partir de las experiencias prácticas de la industria e investigaciones realizadas al respecto (Comandante Pedro Soto Alba, Proyecto Murrin Murrin, Bulong entre otras). (Cairns D.T. Bulong, 1998; Chalkley M, López I., 1998; Foris M. D, Collins M. J, Becker G.S., Matheson P. I., 1997; Hellsten K.J, Napier A.C., 1998).

El estudio integral cinético del proceso de lixiviación con sulfato de hierro (II) en medio ácido, debe su importancia a que no existen antecedentes sobre el tratamiento de las colas para la recuperación de cobalto.

Además de los parámetros de temperatura y composición química de la solución abordados en el capítulo anterior para el estudio de la cinética es necesario determinar la influencia de las variables que influyen directamente en el proceso de lixiviación (Zelikman, Bolman y Beliaeuskaia 1975).

Los parámetros de estudio fueron:

- Temperatura del proceso.
- Concentración inicial del sulfato de hierro (II).
- Concentración inicial de ácido sulfúrico.
- Contenido de sólido

Además se tuvo en cuenta las características de la materia prima (colas), las posibles transformaciones de fases durante el proceso y las características de los productos de la lixiviación.

En la investigación se utilizaron muestras de cola en cantidades suficientes, la metodología utilizada durante los experimentos es la siguiente:

- 1.- Se tomó una muestra representativa de la presa de cola y fue sometida a un proceso de homogenización y selección mediante el método de cuarteo.
- 2.- A la muestra se le realizó un análisis químico por Fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X para así conocer la composición química y mineralógica de la materia prima a tratar.
- 3.- La investigación fue llevada a cabo a escala de laboratorio en tres reactores de columna de 250 mL de capacidad.

4.- Teniendo en cuenta el diseño factorial completo se realizó el cálculo y determinación de los niveles de experimentación y posteriormente se conformó la matriz experimental codificada.

5.- Se realizaron las pesadas de la materia prima y de reactivos, se preparó la solución lixiviadota, vertiendo en un beaker el agua correspondiente para la prueba seguida de la adición del ácido necesario y por último se le añadió el sulfato de hierro (II), luego se mezcló y se depositó en un recipiente para ir añadiéndolo en los reactores de columna durante 24 h con un flujo de 1 L/día .

6.- Se tomaron seis muestras de licores a intervalo de 4 h, después se filtraron y se le realizaron análisis por las técnicas de fluorescencia de rayos X y absorción atómica.

7.- Los resultados obtenidos son tratados por métodos estadísticos y analizados tecnológicamente.

Para el diseño de la matriz se utilizó el método factorial completo 2^4 , que está basado en variar solamente un parámetro y mantener los otros invariables.

Tabla III.1.1 Matriz codificada de investigación.

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

Luego de conformar la matriz codificada, determinamos los niveles de investigación para la realización de dicha investigación; la misma se muestra a continuación:

Tabla III.1.2 Niveles de investigación

Condiciones	T (°C)	c(FeSO ₄) (g/L)	c(H ₂ SO ₄) (g/L)	% Sólido
Nivel mínimo	25	1,3	5,20	2
Nivel básico	35	2,3	10,20	3,5
Nivel máximo	45	3,3	15,20	5

Estos niveles se escogieron a partir de cálculos teóricos y pruebas realizadas.

A partir de estos niveles pudo ser conformada la matriz real de experimentación.

Tabla III.1.3 Matriz real de experimentación.

Nº de Expe	Temperatura, °C	c(H ₂ SO ₄), g/ L	c(FeSO ₄), g/L	% Sólido
1	45	14,91	16,10	5,00
2	25	14,91	16,10	5,00
3	45	5,10	16,10	5,00
4	25	5,10	16,10	5,00
5	45	14,91	6,35	5,00
6	25	14,91	6,35	5,00
7	45	5,10	6,35	5,00
8	25	5,10	6,35	5,00
9	45	15,09	16,29	2,00
10	25	15,09	16,29	2,00
11	45	5,16	16,29	2,00
12	25	5,16	16,29	2,00

13	45	15,09	6,42	2,00
14	25	15,09	6,42	2,00
15	45	5,16	6,42	2,00
16	25	5,16	6,42	2,00

Después de conformada la matriz real de experimentación se realizaron los cálculos necesarios para determinar la masa real a utilizar de cada una de las pruebas para garantizar las concentraciones y cantidades de los mismos planteadas en la matriz anterior.

III.2 Cálculo de la masa de sólido y de líquido

El cálculo de la masa de sólido y la masa de líquido se realizó de la siguiente forma:

Se fijó el por ciento de sólido (2 % y 5 %).

Utilizando la ecuación que a continuación se muestra se calculó la densidad de la pulpa para luego realizar el cálculo de la masa de sólido y la masa de líquido correspondiente al 2 % de sólido.

$$\frac{1}{\rho_{sól}} = \frac{X_{sól}}{\rho_{sól}} + \frac{1 - X_{sól}}{\rho_{liq}} \quad (\text{III.2.1})$$

Donde:

ρ_{pulpa} : Densidad de la pulpa

$\rho_{sól}$: Densidad del sólido

ρ_{liq} : Densidad del líquido

$X_{sól}$: Fracción en peso del sólido

y sabiendo que:

$$\rho_{sól} = 2,74 \text{ g/cm}^3 \text{ y } \rho_{liq} = 1 \text{ g/cm}^3$$

Sustituyendo estos valores en la expresión mostrada y despejando la densidad de la pulpa se obtiene como resultado:

$$\rho_{pulpa} = 1,013 \text{ g/cm}^3$$

Haciendo uso de la siguiente expresión:

$$m_{pulpa} = \rho_{pulpa} \cdot V \quad (III.2.2)$$

Donde:

m_{pulpa} : Masa de la pulpa

V : Volumen de la pulpa

Se pudo realizar el cálculo de la masa de la pulpa a utilizar durante el proceso, conociendo que:

$V = 1\text{L}$ y tomando el valor de densidad de la pulpa calculada anteriormente.

Sustituyendo estos valores en la expresión III.2.2 obtuvimos que:

$$m_{pulpa} = 1013 \text{ g}$$

Aplicando la expresión mostrada a continuación:

$$m_{sólido} = x\%_{sólido} \cdot m_{pulpa} \quad (III.2.3)$$

donde:

$m_{\text{sólido}}$: Masa de sólido

Se sustituyeron los valores correspondientes obteniéndose como resultado:

$$m_{\text{sólido}} = 20,26 \text{ g}$$

A continuación desarrollamos la expresión mostrada:

$$m_{\text{líquido}} = m_{\text{pulpa}} - m_{\text{sólido}} \quad (\text{III.2.4})$$

Donde:

$m_{\text{líquido}}$: Masa de líquido

Se sustituyen los valores de la masa de pulpa y de sólidos calculadas

obteniendo como resultado:

$$m_{\text{líquido}} = 992,6 \text{ g}$$

Realizando el análisis anterior y utilizando las mismas expresiones se efectuaron los cálculos para el 5% de sólido. Los resultados obtenidos fueron los que a continuación se muestran:

$$\rho_{\text{pulpa}} = 1,033 \text{ g/cm}^3 \quad m_{\text{sólido}} = 51,64 \text{ g}$$

$$m_{\text{pulpa}} = 1033 \text{ g} \quad m_{\text{líquido}} = 981,2 \text{ g}$$

III.3 Cálculo de la masa de ácido sulfúrico y de sulfato de hierro (II).

El cálculo de las masas de ácido sulfúrico y de sulfato de hierro(II) se realizaron a partir de la estequiometría. Teniendo en cuenta la matriz real de experimentación la cantidad de ácido sulfúrico a utilizar se calculó para una concentración de 5,20 y 15,20 g/L; la de sulfato de hierro (II) fueron calculadas para 1,3 y 3,3 g/L. Para el

caso del sulfato de hierro (II) lo que se utilizó fue sulfato de hierro (II) hepta hidratado por lo que fue necesario calcular la masa de este teniendo en cuenta las concentraciones antes mencionadas y a partir de ella se obtuvo la masa real de sulfato hierro (II) a utilizar. Los valores de masa de líquido fueron los calculados en el epígrafe anterior tomando en este caso el valor correspondiente a cada por ciento de sólido.

Las expresiones utilizadas así como los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Masa de ácido sulfúrico:

para 5,20 g/L y 2 % de sólido

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{liquido}}}{V} \quad (\text{III.3.1})$$

Donde:

$m(\text{H}_2\text{SO}_4)$: Masa de ácido sulfúrico

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$: Concentración de ácido sulfúrico

Sustituyendo los valores correspondientes obtuvimos que:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,16 \text{ g}$$

para 15,20 g/L y 2 % de sólido

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{liquido}}}{V}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15,09 \text{ g}$$

para 5,20 g/L y 5 % de sólido

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{liquido}}}{V}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,10 \text{ g}$$

para 15,20 g/L y 5 % de sólido

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{liquido}}}{V}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 14,91 \text{ g}$$

Masa de sulfato de hierro (II):

para 1,3 g/L y 2% sólido

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Fe}^{2+}) \cdot \frac{M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Fe})} \quad (\text{III.3.2})$$

Donde:

$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$: Masa de sulfato de hierro (II) hepta hidratado.

$c\text{Fe}^{2+}$: Concentración de hierro 2+

$M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$: Masa molar del sulfato de hierro (II) hepta hidratado.

$M(\text{Fe})$: Masa molar del hierro

Sustituyendo en la expresión mostrada anteriormente cada uno de los valores que le corresponden se obtuvo el resultado siguiente:

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 6,47 \text{ g}$$

A continuación haciendo uso de la siguiente expresión y del resultado obtenido anteriormente se realizó el cálculo de la masa real de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a utilizar:

$$M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{liquido}}}{V} \quad (\text{III.3.3})$$

$$M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 6,42 \text{ g}$$

Para la concentración de 1,3 g/L se realizaron los cálculos de la misma forma.

para 1,3 g/L y 5 % de sólido

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{liquido}}}{V}$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 6,35 \text{ g}$$

para 3,3 g/L y 2 % de sólido

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Fe}^{2+}) \cdot \frac{M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Fe})}$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 16,41 \text{ g}$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{liquido}}}{V}$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 16,29 \text{ g}$$

para 3,3 g/L y 5 % de sólido

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{liquido}}}{V}$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 16,10 \text{ g}$$

A partir del procedimiento llevado a cabo pudo ser conformada la matriz de materiales de experimentación.

Tabla III.3.1 Matriz de materiales de experimentación.

Nº de Exp.	Temperatura, °C	m(H ₂ SO ₄), g	m(FeSO ₄), g	m (Sólido), g	m(líquido), g
1	45	14,91	16,10	51,64	981,16
2	25	14,91	16,10	51,64	981,16
3	45	5,10	16,10	51,64	981,16
4	25	5,10	16,10	51,64	981,16
5	45	14,91	6,35	51,64	981,16
6	25	14,91	6,35	51,64	981,16
7	45	5,10	6,35	51,64	981,16
8	25	5,10	6,35	51,64	981,16
9	45	15,09	16,29	20,26	992,64
10	25	15,09	16,29	20,26	992,64
11	45	5,16	16,29	20,26	992,64
12	25	5,16	16,29	20,26	992,64
13	45	15,09	6,42	20,26	992,64
14	25	15,09	6,42	20,26	992,64
15	45	5,16	6,42	20,26	992,64
16	25	5,16	6,42	20,26	992,64

III.4- Reactivos y materiales utilizados

Este trabajo fue realizado en el ISSS de Moa, donde se utilizaron los siguientes reactivos:

- Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4) a 98% de pureza.
- Sulfato de hierro (II) hepta hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).
- Cola procedente de la tecnología carbonato amoniacal.

Los materiales y herramientas utilizados fueron los siguientes:

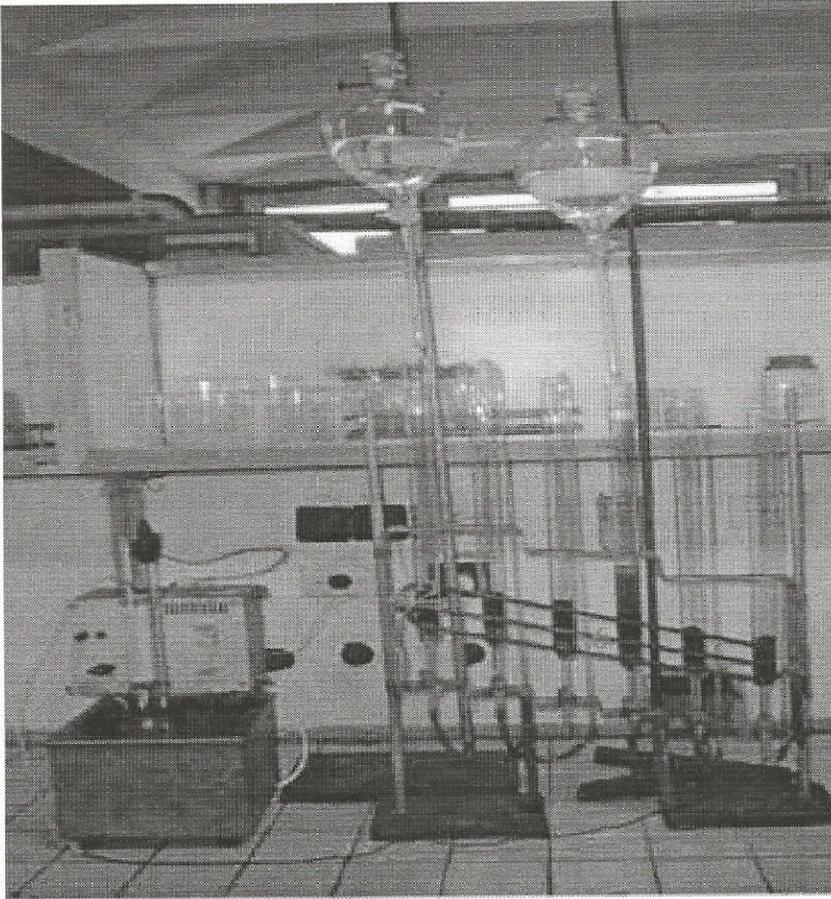
- | | |
|----------------------------|----------------|
| - Termostato | - Vidrio reloj |
| - Balanza analítica | - Beaker |
| - Embudos | - Termómetro |
| - Materiales de protección | - Espátula |

III.5- Instalación empleada en el proceso de investigación.

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 las colas de la tecnología carbonato amoniacal, en reactores verticales en columnas de lecho fijo (sólido estático).

Donde el termostato juntamente con una resistencia fue empleado para calentar el interior del revestimiento de los reactores de columnas, para así calentar la muestra hasta la temperatura deseada, el regulador de velocidad del agitador no se utilizó porque este no fue objeto de estudio y se mantuvo constante.

La comunicación existente entre los reactores de columna se estableció a través de la ley de los vasos comunicantes (método de Sifón).



Esquema III.5.1. Representación de la instalación utilizada para la investigación.

- 1 – Solución de ácido sulfúrico con sulfato de hierro(II) hepta hidratado.
- 2 – Cola de la tecnología carbonato amoniacal.
- 3 – Termostato.
- 4 – Capa de vidrio.
- 5 – Reactor de columna.
- 6 – Resistencia.

III.6- Técnicas de análisis.

III.6.1- Análisis químico por el método de fluorescencia de rayos X.

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.

Mediante la resolución de un sistema de ecuaciones se calculan las concentraciones de los diferentes elementos relacionándolos con una serie de muestras patrones con que se calibró el equipo. Las mediciones se realizaron en un difractómetro de rayos X Phillips PW

III.6.2- Análisis químico por el método fotométrico (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 es denominado método espectrofotométrico de absorción atómica (fue el más empleado en este trabajo) y se utilizó en la determinación de la composición química de los sólidos y licores obtenidos del proceso de lixiviación investigado.

III.7- 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.[18, 25]

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k \cdot c_1^a \cdot c_2^b \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \% \text{ sólido}^m \quad (\text{III.7.1})$$

Donde:

ξ_{Co} - Extracción de cobalto (%).

k - Constante específica de velocidad.

C_1 - Concentración inicial de ácido sulfúrico (g/L).

C_2 - Concentración inicial de sulfato de hierro(II) (g/L).

E - Energía aparente de activación (J/mol).

R - Constante universal de los gases (J/molK).

T - Temperatura (K).

% sólido - Contenido de sólido.

a, b, m.- Coeficientes empíricos.

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 de los reactivos:

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k \cdot c_1^a \quad (\text{III.7.2.a})$$

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k \cdot c_2^b \quad (III.7.2.b)$$

Para la influencia de la temperatura:

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (III.7.2.c)$$

Para la influencia del contenido de sólido:

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k \cdot \% \text{ sólido}^m \quad (III.7.2.d)$$

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

$$\frac{\left(\frac{dm}{d\tau_1}\right)}{\left(\frac{dm}{d\tau_2}\right)} = \frac{C_1^a}{C_2^a} \quad (III.7.3)$$

Y logaritimizando la expresión anterior:

$$\log \frac{d\xi_{Me}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Me}}{d\tau_2} = a (\log C_1 - \log C_2) \quad (III.7.3.a)$$

$$\Delta \log \frac{d\xi_{Me}}{\tau} = a \Delta \log c$$

$$a = \frac{\Delta \log \frac{d\xi_{Me}}{\tau}}{\Delta \log c}$$

$$a = \frac{\log \left(\frac{\xi}{\tau_1} - \frac{\xi}{\tau_2} \right)}{\log(c_2 - \log c_1)}$$



$$E = \frac{-k \left(\log \frac{c}{\tau_1} - \log \frac{c}{\tau_2} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Los coeficientes de cada expresión (a, b, m) y la energía aparente de activación (E), se determinan por el método gráfico; para ello es necesario realizar dos experimentos los cuales se diferencien en las magnitudes de los parámetros físico - químicos seleccionados, ya sea la concentración de reactivos para determinar "a" y "b" y el contenido de sólido para determinar "m".

Capítulo IV. Análisis de los resultados.

IV.1 Análisis estadístico de los resultados experimentales.

A partir de la información experimental obtenida se realizó un análisis estadístico, con el fin de lograr un modelo de regresión que se adecuara a los parámetros de estudio (Murria., 1966), pero que a la vez contribuyera a comprobar los resultados obtenidos en el modelo cinético. Los resultados obtenidos en el laboratorio fueron sometidos en primer orden a un control de homogeneidad para el caso de la influencia de los principales parámetros sobre la concentración de cobalto, níquel y manganeso, posteriormente a un análisis de correlación múltiple empleando el software profesional Estatgraphs; arribando a los modelos estadísticos para cada uno de los metales de estudio:

Modelo estadístico matemático referido al cobalto:

$$c(\text{Co}) = 0,027 + 0,007X_1 + 0,009X_2 + 0,001X_3 \quad (\text{IV.1.1})$$

Modelo estadístico matemático referido al níquel:

$$c(\text{Ni}) = 0,041 + 0,024X_2 \quad (\text{IV.1.2})$$

Modelo estadístico matemático referido al manganeso:

$$c(\text{Mn}) = 0,166 + 0,028X_3 + 0,044X_4 + 0,042X_1X_3 \quad (\text{IV.1.3})$$

Siendo:

X_1 : Temperatura

X_2 : Concentración de ácido sulfúrico

X_3 : Concentración de sulfato de hierro (II)

X_4 : Por ciento de sólido

El modelo estadístico matemático indica que el de mayor concentración en solución es el manganeso, seguido del níquel y por último el cobalto; lo que no quiere decir que en ese mismo orden esté la recuperación de dichos metales porque ese análisis hay que hacerlo con respecto a la masa inicial de cada uno en el mineral.

Analizando el modelo estadístico matemático del cobalto se puede apreciar que los parámetros que influyen sobre su recuperación son la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y la concentración de sulfato de hierro (II) en ese mismo orden de significación.

Para el níquel el parámetro de mayor significación es la concentración de ácido sulfúrico. Este parámetro en la recuperación del mismo tiene una influencia mayor que para el caso del cobalto.

Cuando se analiza el manganeso se puede apreciar que los parámetros que más influyen en su recuperación son el por ciento de sólido y la concentración de sulfato de hierro (II) (este parámetro en la recuperación del mismo tienen una influencia mayor que para el caso del cobalto), siendo el de mayor significación el primero; también influyen la combinación de la temperatura y la concentración de sulfato de hierro (II).

Análisis cinético de los resultados experimentales

Todos los resultados fueron graficados en función del tiempo, para conocer las variaciones que sufre la concentración de cobalto, níquel y manganeso a medida que transcurre el tiempo de lixiviación. Los mismos se realizaron a partir de la determinación del promedio de cada uno de los factores analizados con sus correspondientes concentraciones, concluyéndose que desde el punto de vista tecnológico las mayores extracciones de cobalto (50 - 57 %) se logran en las primeras 12 horas de comenzada la prueba, de la misma forma ocurrió para el caso del níquel con extracciones (47,45 - 45,19 %) y el manganeso con (60,11 - 62,77

%). Estas extracciones se alcanzaron a temperaturas de trabajo de 25 y 45 °C respectivamente; demostrándose que el agente lixivante (FeSO_4), en medio ácido ataca con gran factibilidad a los minerales contenedores de manganeso y cobalto. .

IV.2 Análisis de la influencia de la temperatura en el proceso de lixiviación.

Analizando la figura IV.2.1 se puede interpretar que la concentración de cobalto depende intensamente de la temperatura, con solamente 4 horas de lixiviación a 45 °C se puede obtener una concentración de 0,035 g/L de cobalto, esto se debe 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 y a 25 °C son relativamente más bajas, siendo la mayor de 0,023 g/L a las 12 horas.

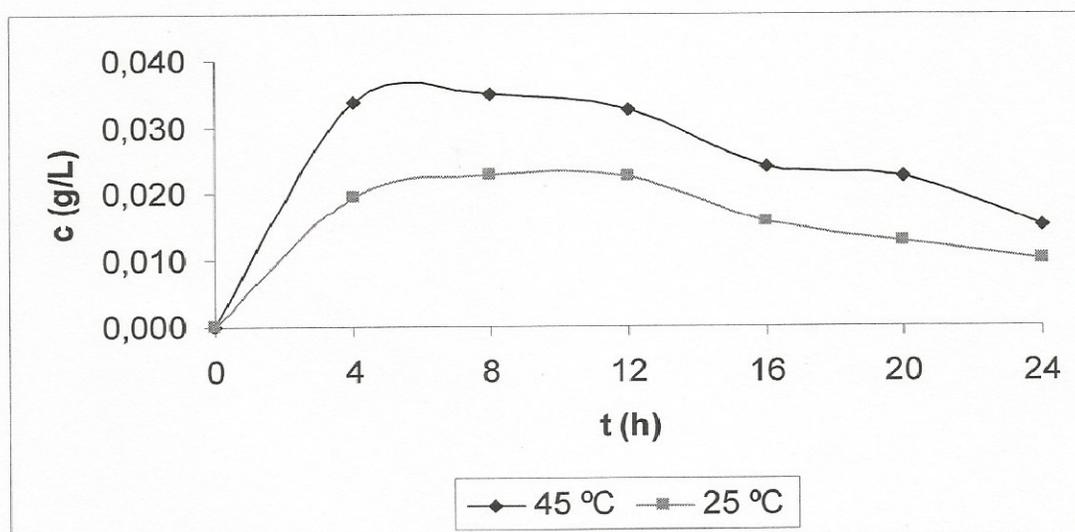


Figura IV.2.1 Concentración de cobalto en el tiempo teniendo en cuenta la temperatura.

En la curva de concentración de cobalto a diferentes temperaturas, se aprecia un incremento brusco de la concentración durante las primeras 4 horas de prueba, posteriormente la misma varía de forma sinusoidal disminuyendo ligeramente a partir de las 12 horas.

Para realizar un análisis más profundo sobre la influencia de la temperatura en la lixiviación del cobalto es necesario un análisis cuantitativo que nos permita determinar el grado de incidencia de este factor mediante la energía de activación del proceso para valorar el régimen en que éste ocurre.

A partir de la información obtenida, y empleando la figura VI.2.1 y la expresión III.7.3.a se determina la energía aparente de activación del proceso, tomando como referencia el comportamiento de la recuperación promedio de cobalto de las dos temperaturas de estudio.

$$\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_2} = -\frac{E}{2,3 \cdot R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$T_2 = 25 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{y} \quad T_1 = 45 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Despejando E, y sustituyendo los valores se obtiene:

$$E = -333,74 \text{ J/mol}$$

El valor de energía de activación obtenido en este proceso de lixiviación indica que la etapa limitante es la difusiva.

Teniendo en cuenta este valor la expresión resultante sería:

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k \cdot e^{\frac{333,74}{RT}}$$

Analizando la figura IV.2.2 se puede interpretar que la concentración de níquel con 8 horas de lixiviación a 25 °C es de 0,055 g/L y a 45 °C son relativamente más bajas, siendo la mayor de 0,048 g/L a las 12 horas. Comprobándose que la temperatura no es un factor significativo en la recuperación del níquel.

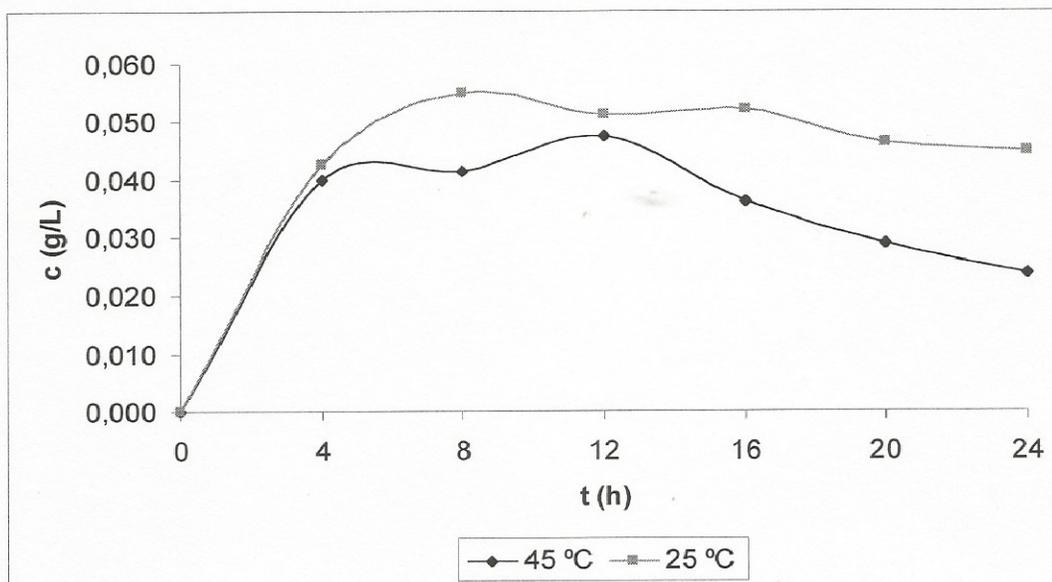


Figura IV.2.2 Concentración de níquel en el tiempo teniendo en cuenta la temperatura.

En la curva de concentración de níquel a diferentes temperaturas también se aprecia un incremento brusco de la concentración durante las primeras 4 horas de prueba, posteriormente la misma varía de forma sinusoidal disminuyendo ligeramente después de las 12 horas.

Para este caso el valor de energía de activación es el siguiente:

$$E = 180,48 \text{ J/mol}$$

Igual que para el cobalto la energía de activación del níquel indica que la etapa limitante es la difusiva.

La expresión resultante al sustituir este valor en la expresión III.7.2 b es el siguiente:

$$\frac{d\xi_{Ni}}{d\tau} = k \cdot e^{\frac{-183,50}{RT}}$$

Analizando la figura IV.2.3 se puede interpretar que la concentración de manganeso con 8 horas de lixiviación a 45 °C es de 0,23 g/L y a 25 °C son relativamente más bajas, siendo la mayor de 0,14 g/L a las 12 horas. Comprobándose que la temperatura influye positivamente en la recuperación del manganeso.

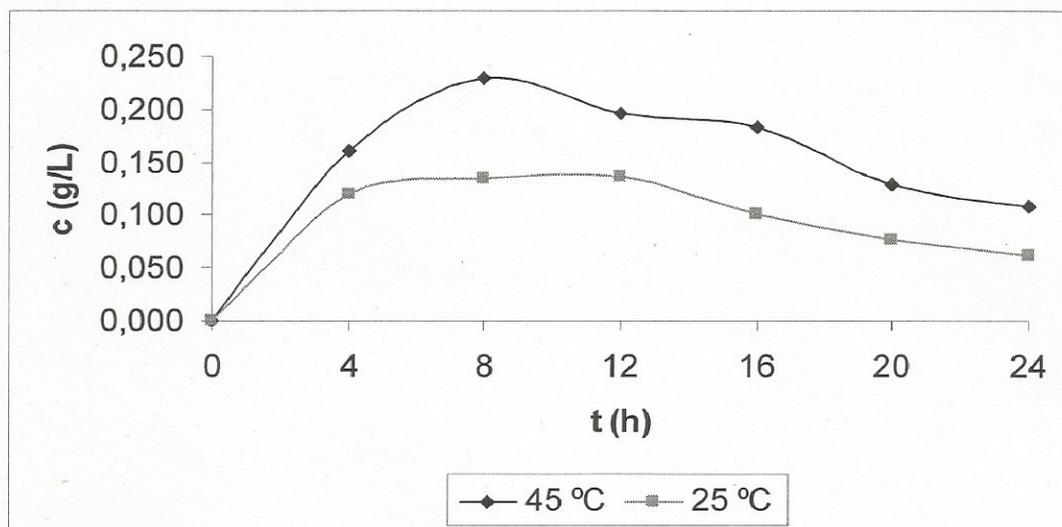


Figura IV.2.3: Concentración de manganeso en el tiempo teniendo en cuenta la temperatura.

Durante las primeras 8 horas se manifiesta un incremento de la concentración, posteriormente la misma varía de forma sinusoidal disminuyendo ligeramente después de las 12 horas.

Utilizando la expresión III.7.3 a determinamos el valor de la energía de activación siendo este igual a:

$$E = -185,48 \text{ J/mol}$$

Verificándose que la etapa limitante es la difusiva.

La expresión resultante al sustituir este valor en la expresión III.7.2 b es el siguiente:

$$\frac{d\xi_{Mn}}{d\tau} = k.e^{\frac{185,48}{RT}}$$

IV.3 Análisis de la influencia de la concentración de sulfato de hierro(II) en el proceso de lixiviación.

La figura IV.2.4 muestra la concentración de cobalto con respecto al tiempo, pero con diferentes cantidades de sulfato de hierro (II). En la misma se refleja la variación de la concentración de cobalto en dependencia de la cantidad de sulfato de hierro (II) en el tiempo, pudiéndose apreciar la influencia positiva que ejerce el incremento de la cantidad de sulfato de hierro (II) sobre la concentración de dicho metal. Se observa que la concentración de cobalto con 8 horas de lixiviación con una concentración de sulfato de hierro (II) de 3,3 g/L es de 0,031 g/L y a 1,3 g/L es relativamente más bajas, siendo la mayor de 0,028 g/L a las 4 horas.

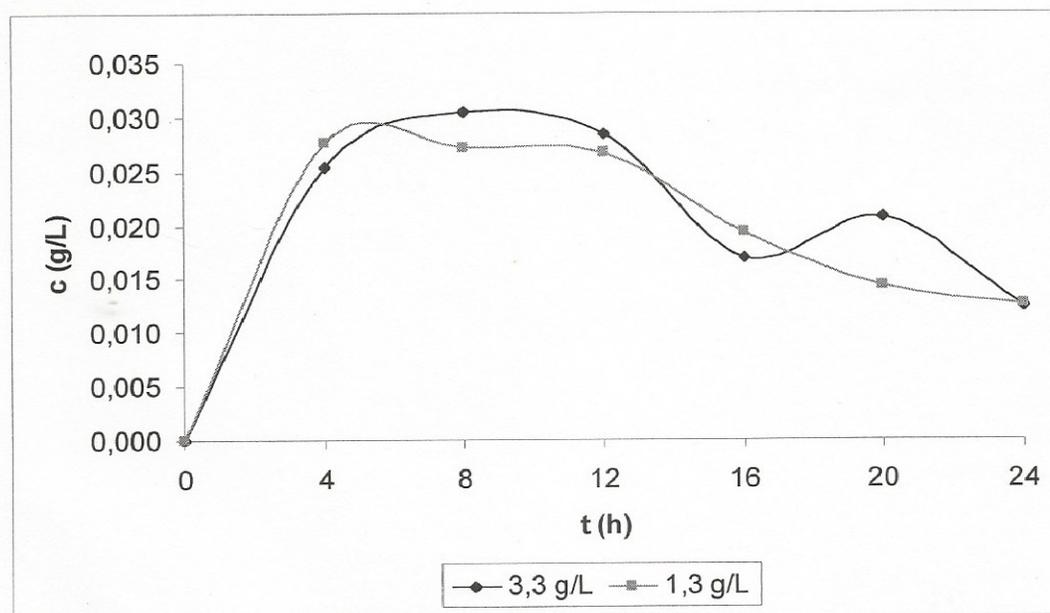


Figura IV.2.4: Concentración de cobalto en el tiempo variando la cantidad de sulfato de hierro(II).

Durante las primeras 4 horas se manifiesta un incremento brusco de la concentración, posteriormente la misma varía de forma sinusoidal disminuyendo después de las 8 horas.

Haciendo uso de la información obtenida en la Figura IV.2.4 y utilizando la expresión III.7.3.a, se calcula el coeficiente b:

$$\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_0} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} = b (\log C_0 - \log C_1)$$

Despejando b y sustituyendo el valor de la concentración se obtiene como resultado:

$$b = 0,42$$

Dando lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k \cdot c(\text{FeSO}_4)^{0,42}$$

Analizando la figura IV.2.5 se aprecia el comportamiento del níquel a diferentes de concentraciones de sulfato de hierro (II). Para ambas concentraciones se manifiesta un incremento de la concentración durante las primeras 12 horas de prueba alcanzando valores de concentraciones de 0,54 g/L y 0,46 g/L; siendo la de mayor concentración cuando la concentración de sulfato de hierro (II) es de 1,3 g/L. Demostrándose la influencia negativa de este parámetro sobre la recuperación de este metal.

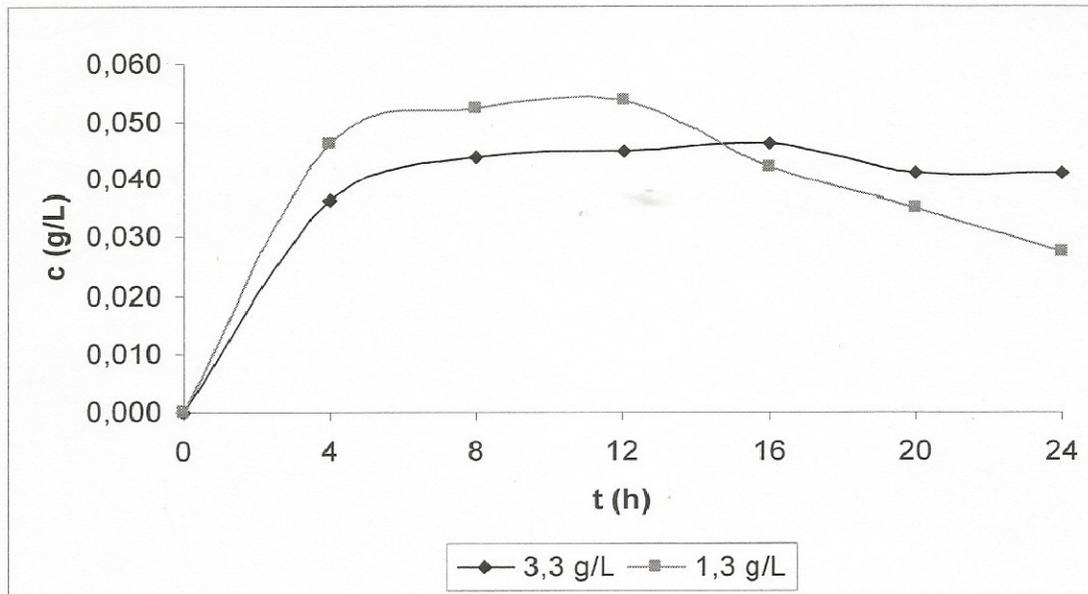


Figura IV.2.5: Concentración de níquel en el tiempo variando la cantidad de sulfato de hierro(II).

Durante las primeras 12 horas se manifiesta un incremento de la concentración, posteriormente la misma varía de forma sinusoidal disminuyendo.

Despejando b y sustituyendo el valor de la concentración en la expresión III.7.2 a se obtiene como resultado:

$$b = -0,29$$

Dando lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{d\xi_{Ni}}{d\tau} = k \cdot c(FeSO_4)^{-0,29}$$

La figura IV.2.6 representa el comportamiento del manganeso a diferentes concentraciones de sulfato de hierro (II). Se aprecia la influencia positiva que tiene este parámetro para dicho metal.

Para una concentración de 3,3 g/L se obtiene un valor de concentración de 0,20 g/L mientras que para 1,3 g/L la concentración es de 0,16 g/L. La máximas concentraciones tienen lugar a las 8 horas.

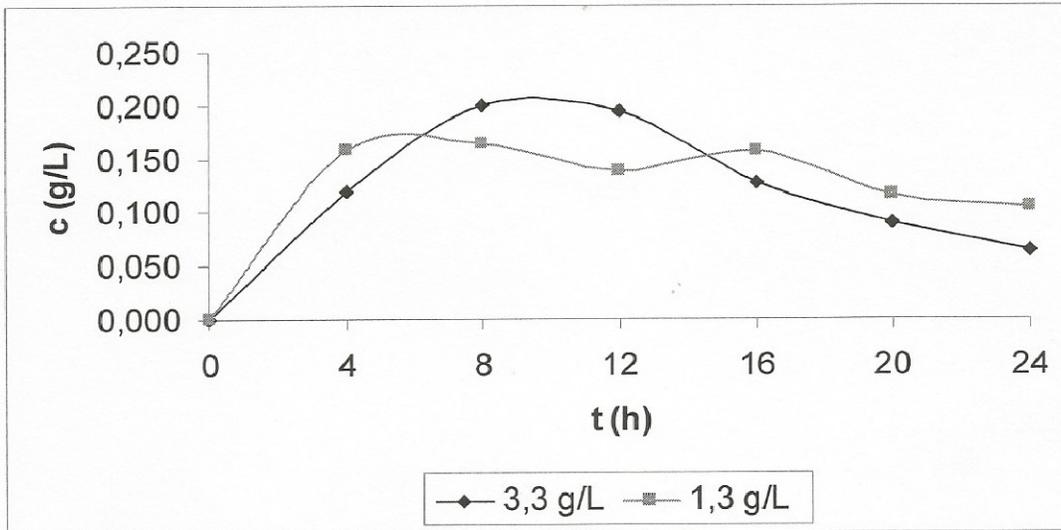


Figura IV.2.6 Concentración de Manganeso en el tiempo variando la cantidad de sulfato de hierro(II).

Durante las primeras 4 horas se manifiesta un incremento brusco de la concentración, después de las 8 horas la misma disminuye de forma sinusoidal.

Realizando el despeje de b y sustituyendo el valor de la extracción en la expresión III.7.2 a se obtiene como resultado:

$$b = 0,13$$

Dando lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{d\xi_{Mn}}{d\tau} = k \cdot c(\text{FeSO}_4)^{0,13}$$

IV.4 Análisis de la influencia de la concentración de ácido sulfúrico en el proceso de lixiviación.

La figura IV.2.7 refleja como se comporta la concentración de cobalto con respecto al tiempo variando la concentración de ácido sulfúrico, en dos condiciones de estudio.

En la misma se aprecia la influencia positiva que ejerce el incremento de la cantidad de ácido sulfúrico sobre la concentración del metal. En las 4 primeras horas de comenzada la lixiviación la concentración de cobalto fue de 0,035 g/L para una concentración de ácido de 15,2 g/L y de 0,024 g/L para una concentración de ácido de 5,2 g/L en 12 horas.

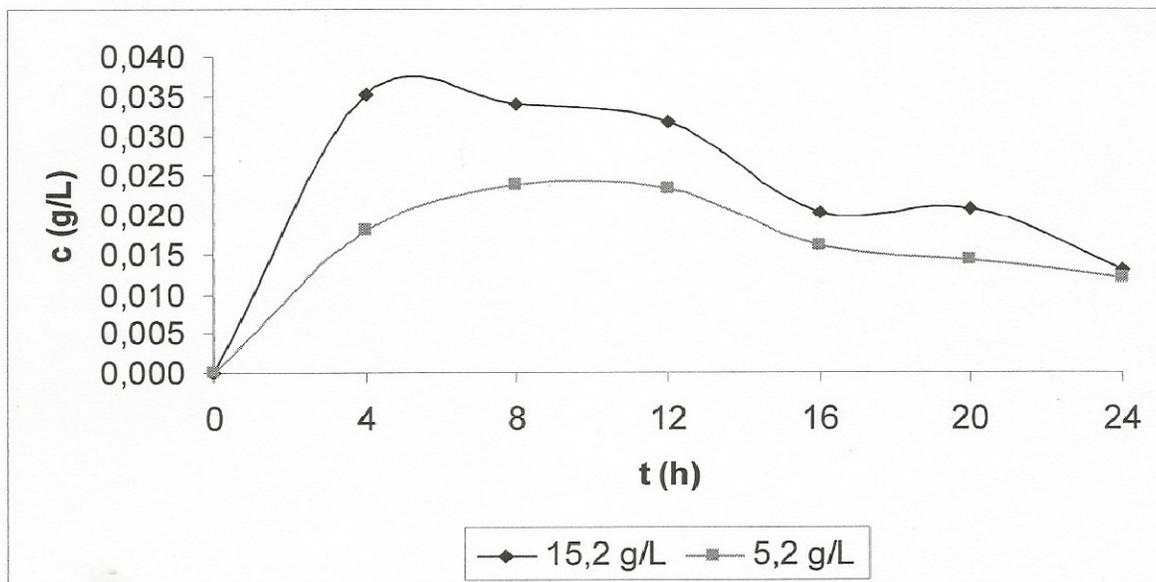


Figura IV.2.7 Concentración de cobalto en el tiempo variando el volumen de ácido sulfúrico.

Durante las primeras 4 horas se manifiesta un incremento brusco de la concentración, después de las 12 horas la misma disminuye de forma sinusoidal.

Para el cálculo del coeficiente a , el cual tiene en cuenta la concentración de ácido sulfúrico en el sistema, se tiene en cuenta la figura VI.2.7 y la expresión III.7.3.a, la cual relaciona la extracción de cobalto en el tiempo con la concentración de ácido.

$$\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_0} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} = a (\log C_0 - \log C_1)$$

Despejando a de la expresión y sustituyendo los valores se obtiene:

$$a = 0,41$$

La expresión resultante es:

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k.c(H_2SO_4)^{0,41}$$

La figura IV.2.8 muestra el comportamiento del níquel a diferentes concentraciones de ácido. En el mismo se observa que a mayores concentraciones de ácido se obtienen valores de concentraciones de metal superiores.

En las 12 primeras horas de comenzada la lixiviación la concentración de níquel fue de 0,069 g/L para una concentración de ácido de 15,2 g/L y de 0,030 g/L para una concentración de ácido de 5,2 g/L.

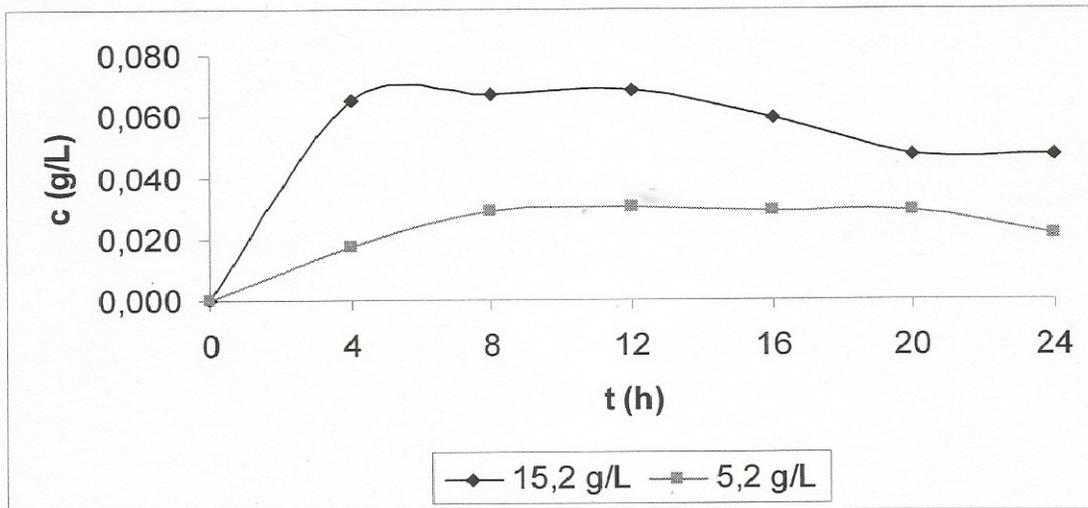


Figura IV.2.8 Concentración de níquel en el tiempo teniendo en cuenta la concentración de ácido sulfúrico.

Durante las primeras 4 horas se manifiesta un incremento brusco de la concentración, después de las 12 horas la misma disminuye de forma sinusoidal.

Despejando a de la expresión III.7.3 a y sustituyendo los valores se obtiene:

$$a = 0,97$$

La expresión resultante es:

$$\frac{d\xi_{Ni}}{d\tau} = k \cdot c(H_2SO_4)^{0,97}$$

En la figura IV.2.9 se aprecia la influencia positiva que tiene la concentración de ácido sobre la concentración del manganeso alcanzándose a 15,2 g/L una concentración de 0,23 g/L y a 5,2 g/L una de 0,14 g/L, alcanzándose las mayores concentraciones a las 8 horas.

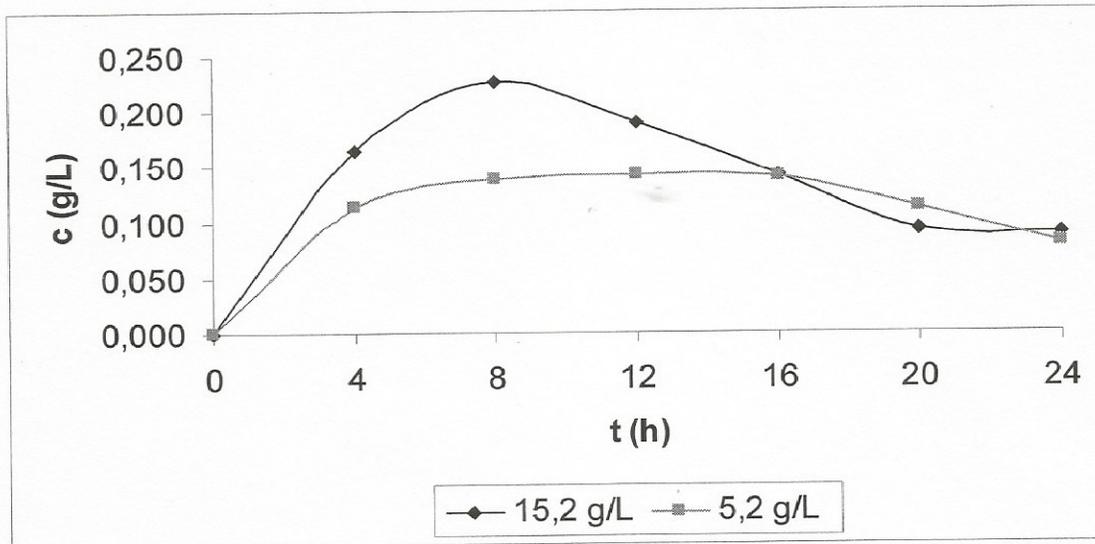


Figura IV.2.9 Concentración de Manganeso en el tiempo teniendo en cuenta la concentración de ácido sulfúrico.

Durante las primeras 8 horas se manifiesta un incremento de la concentración, después la misma disminuye de forma sinusoidal.

Despejando a de la expresión III.7.3 a y sustituyendo los valores se obtiene:

$$a = 0,53$$

La expresión resultante es:

$$\frac{d\xi_{Mn}}{d\tau} = k \cdot c(H_2SO_4)^{0,53}$$

IV.5 Análisis de la influencia del contenido de sólido en el proceso de lixiviación.

El contenido de sólido es un elemento de gran importancia en los procesos de lixiviación debido a que según sus características el agente lixivante podrá ejercer una mayor influencia en su superficie permitiendo una mayor concentración del metal contenido en el mismo.

En la figura IV.2.9 se aprecia la influencia positiva que tiene el por ciento de sólido sobre la concentración del cobalto alcanzándose con un 2 % una concentración de 0,032 g/L a las 8 horas y con un 5 % una de 0,028 g/L a las 4 horas.

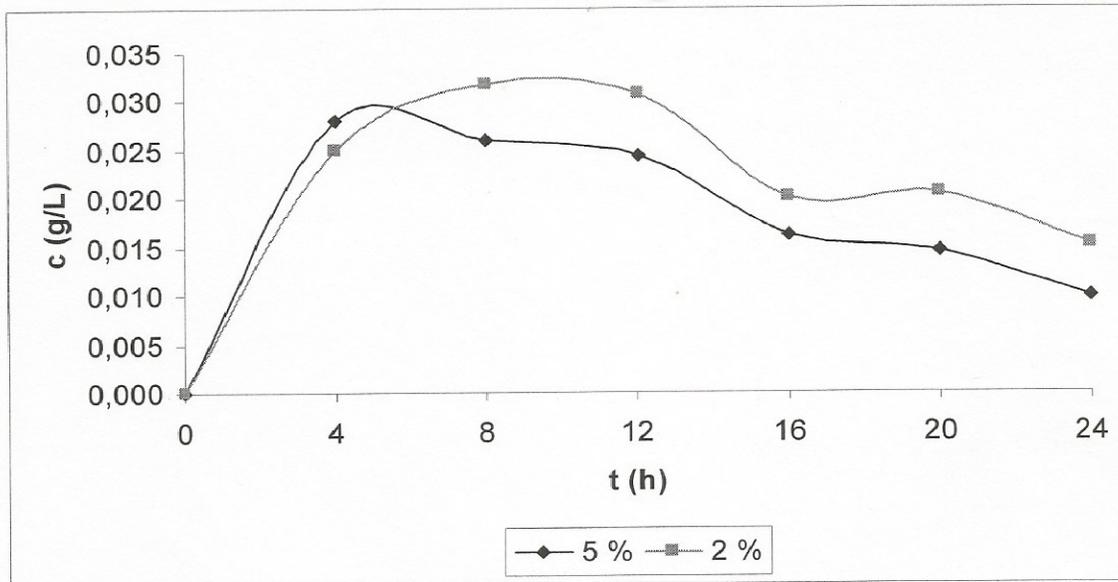


Figura IV.2.10: Concentración de cobalto en el tiempo variando contenido de sólido.

Durante las primeras 4 horas se aprecia un incremento brusco de la concentración, después las 8 horas la misma disminuye de forma sinusoidal.

Haciendo uso de la información obtenida en la figura IV.2.10 y utilizando la expresión III.7.3. a , se calcula el coeficiente m:

Despejando m de la expresión III.7.3 a y sustituyendo el valor de la concentración se obtiene como resultado:

$$m = 0,17$$

Dando lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k \cdot \% \text{ Sólido}^{0,17}$$

En la figura IV.2.11 se aprecia que con un 5 % de sólido la concentración de níquel es de 0,056 g/L a las 8 horas y con un 2 % es de 0,048 g/L a las 4 horas, llegando a la conclusión que este parámetro tiene una influencia negativa sobre la recuperación de dicho metal.

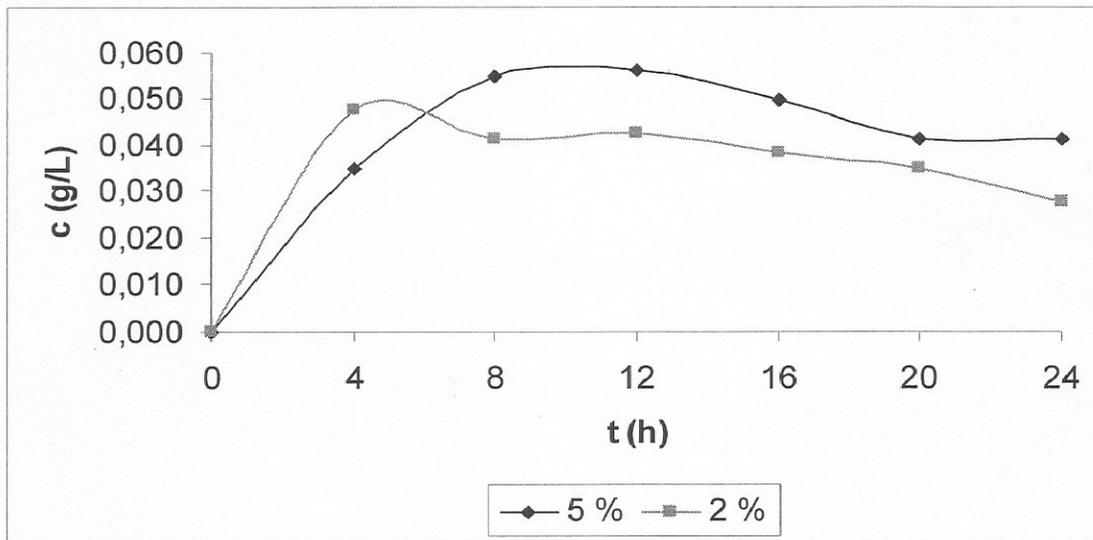


Figura IV.2.11 Concentración de níquel en el tiempo variando contenido de sólido.

Durante las primeras 4 horas se aprecia un incremento brusco de la concentración, después las 8 horas la misma disminuye de forma sinusoidal.

Despejando m de la expresión III.7.3 a y sustituyendo el valor de la concentración se obtiene como resultado:

$$m = -0,25$$

Dando lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{d\xi_{Ni}}{d\tau} = k \cdot \% \text{ Sólido}^{-0,25}$$

En la figura IV.2.11 se aprecia que con un 5 % de sólido la concentración de manganeso es de 0,15 g/L a las 4 horas y con un 2 % es de 0,22 g/L a las 8 horas, llegando a la conclusión que este parámetro tiene una influencia positiva sobre la recuperación de dicho metal.

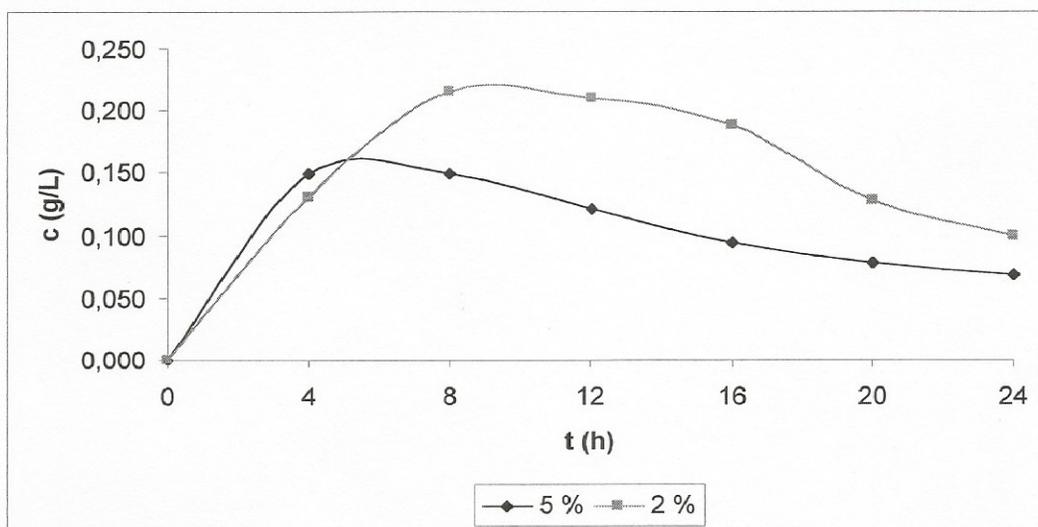


Figura IV.2.12 Concentración de Manganeso en el tiempo variando contenido de sólido.

Durante las primeras 4 horas se aprecia un incremento brusco de la concentración, después las 8 horas la misma disminuye de forma sinusoidal.

Despejando m de la expresión III.7.3.a y sustituyendo el valor de la concentración se obtiene como resultado:

$$m = 0,07$$

Dando lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{d\xi_{Mn}}{d\tau} = k \cdot \% \text{ Sólido}^{0,07}$$

IV.6 Modelo cinético del proceso de recuperación de cobalto, níquel y manganeso a partir de las colas carbonato amoniacaes.

Procesada la información del epígrafe anterior se obtiene la ecuación cinética del proceso de lixiviación con sulfato de hierro(II) en medio ácido de las colas de la tecnología carbonato amoniacal para cada metal estudiado.

Modelo cinético para el cobalto.

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{333,74}{RT}} \cdot \% \text{ Sólido}^{0,17} \quad (IV.3.1)$$

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = 0,035 \cdot C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{333,74}{RT}} \cdot \% \text{ Sólido}^{0,17}$$

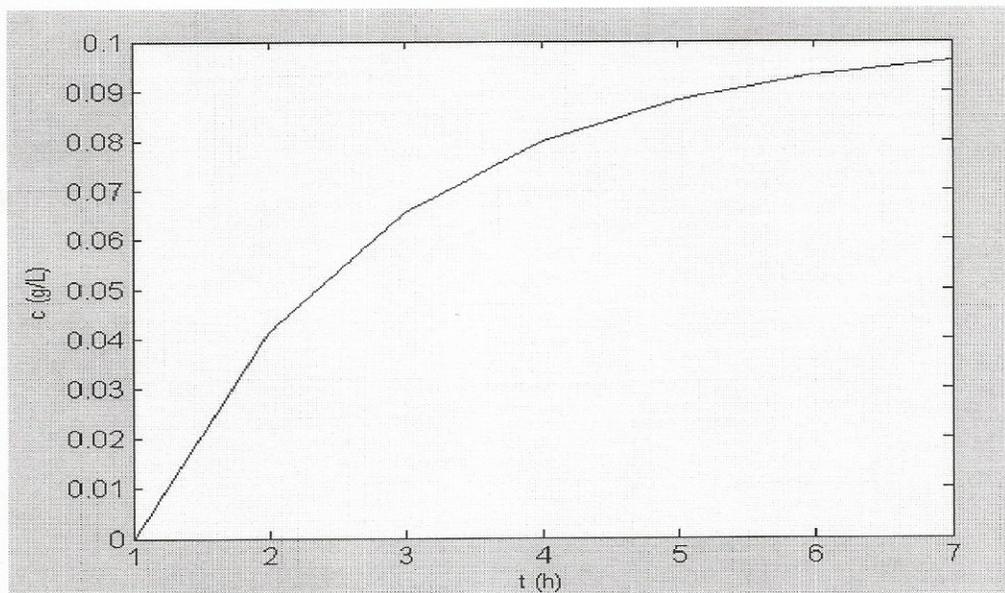


Figura IV.2.13 Simulación del modelo cinético del cobalto

En la figura IV.2.13 se muestra que a temperatura de 60 ° C, concentración de ácido sulfúrico de 17,2 g/L, concentración de sulfato de hierro (II) de 3,3 g/L y con un 2 % de sólido se logra una concentración de cobalto de 0,095 g/L.

Modelo cinético para el níquel.

$$\frac{d\xi_{Ni}}{d\tau} = k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,97} \cdot C_{FeSO_4}^{-0,29} \cdot e^{\frac{-183,50}{RT}} \cdot \%Sólido^{-0,25}$$

$$\frac{d\xi_{Ni}}{d\tau} = 0,006 \cdot C_{H_2SO_4}^{0,97} \cdot C_{FeSO_4}^{-0,29} \cdot e^{\frac{-183,50}{RT}} \cdot \%Sólido^{-0,25} \quad (IV.3.2)$$

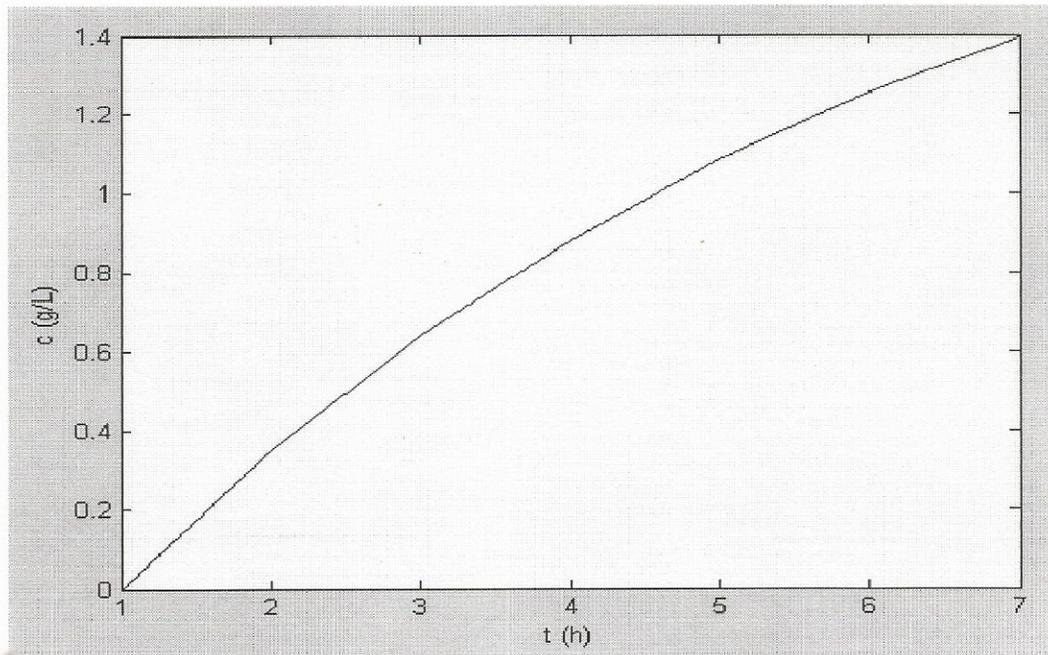


Figura IV.2.14 Simulación del modelo cinético del níquel

En la figura IV.2.14 se muestra que a temperatura de 55 ° C, concentración de ácido sulfúrico de 90 g/L, concentración de sulfato de hierro (II) de 1,3 g/L y con un 2 % de sólido se logra una concentración de níquel de 1,39 g/L.

Modelo cinético para el manganeo

$$\frac{d\xi_{Mn}}{d\tau} = k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,53} \cdot C_{FeSO_4}^{0,13} \cdot e^{\frac{185,48}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,07} \quad (IV.3.3)$$

$$\frac{d\xi_{Mn}}{d\tau} = 0,007 \cdot C_{H_2SO_4}^{0,53} \cdot C_{FeSO_4}^{0,13} \cdot e^{\frac{185,48}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,07}$$

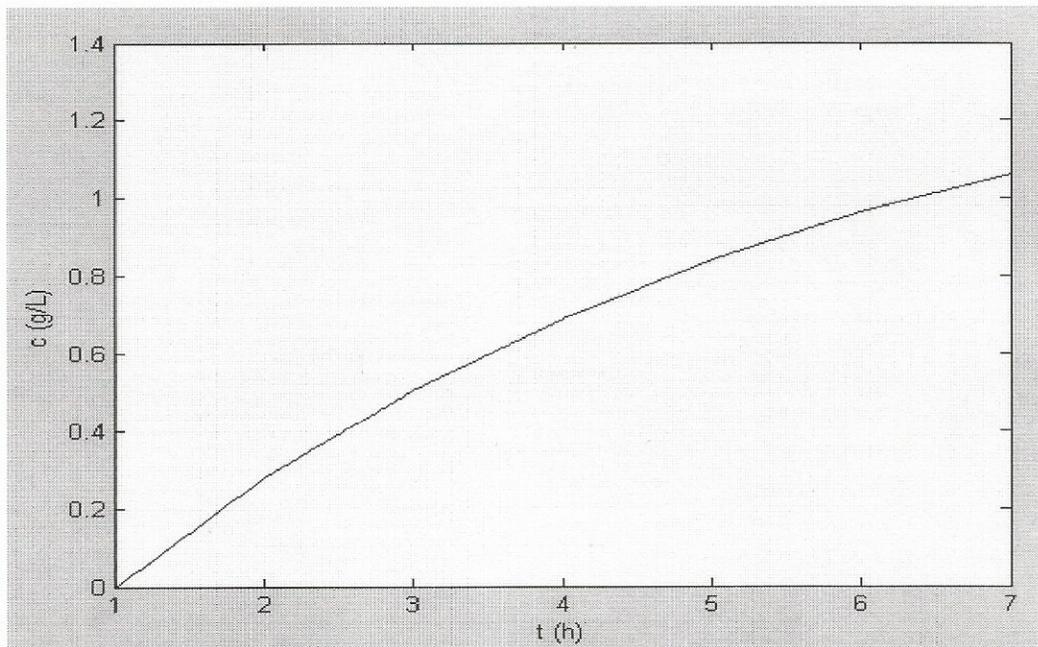


Figura IV.2.15 Simulación del modelo cinético del manganeso

En la figura IV.2.15 se muestra que a temperatura de 60 ° C, concentración de ácido sulfúrico de 17,2 g/L, concentración de sulfato de hierro (II) de 3,3 g/L y con un 2 % de sólido se logra una concentración de manganeso de 1,06 g/L.

Para validar la simulación del modelo cinético de los metales analizados se realizaron tres pruebas obteniéndose los siguientes resultados:

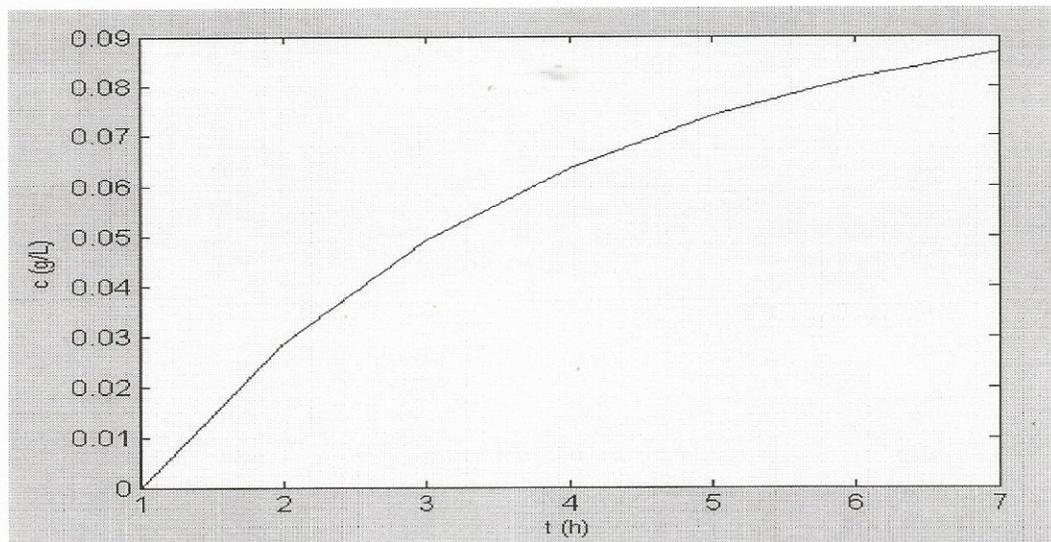


Figura IV.2.16 Simulación del modelo cinético del cobalto

En la figura IV.2.16 se muestra que a temperatura de 60°C , concentración de ácido sulfúrico de 17,2 g/L, concentración de sulfato de hierro (II) de 3,3 g/L y con un 2 % de sólido se logra una concentración de cobalto de 0,087 g/L, siendo esta ligeramente inferior que la lograda teóricamente.

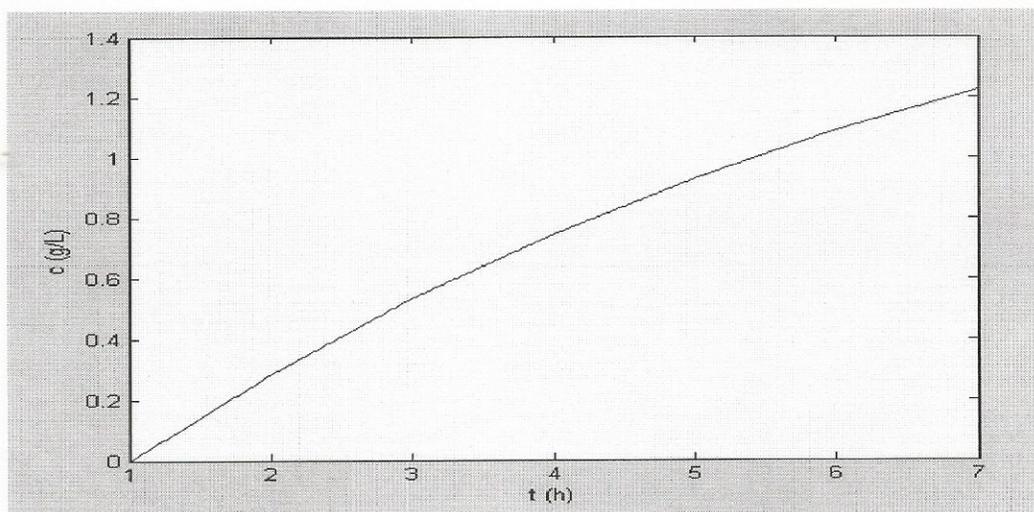


Figura IV.2.17 Simulación del modelo cinético del níquel

En la figura IV.2.17 se muestra que a temperatura de 55 ° C, concentración de ácido sulfúrico de 90 g/L, concentración de sulfato de hierro (II) de 1,3 g/L y con un 2 % de sólido se logra una concentración de níquel de 1,23 g/L, siendo esta ligeramente inferior que la lograda teóricamente.

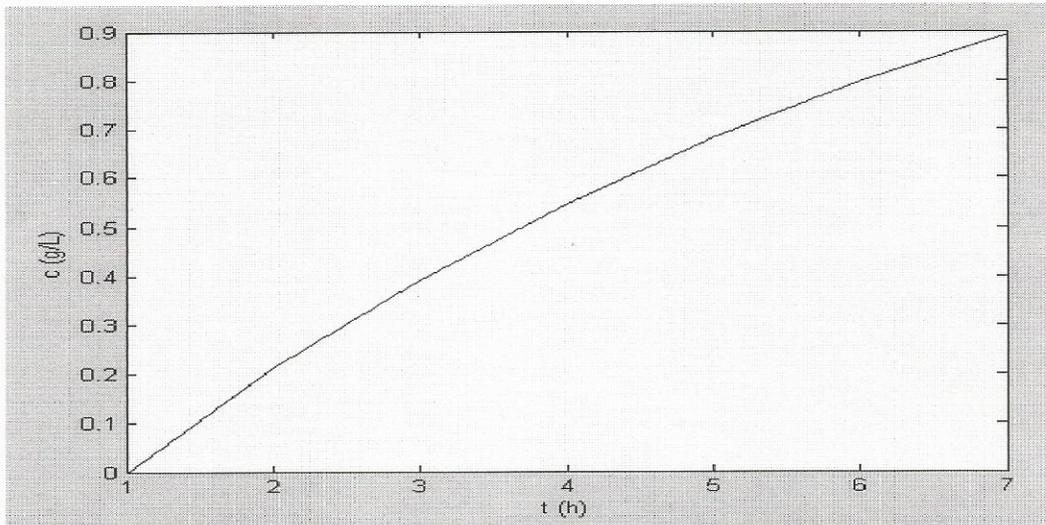


Figura IV.2.18 Simulación del modelo cinético del manganeso

En la figura IV.2.18 se muestra que a temperatura de 60 ° C, concentración de ácido sulfúrico de 17,2 g/L, concentración de sulfato de hierro (II) de 3,3 g/L y con un 2 % de sólido se logra una concentración de cobalto de 0,89 g/L, siendo esta ligeramente inferior a la lograda teóricamente.

El modelo cinético obtenido anteriormente es desarrollado para obtener una expresión final que nos permita determinar los valores de extracciones de los metales de estudio. Este procedimiento es el que a continuación se muestra.

$$-\frac{d(Co)}{d\tau} = k \cdot (c(Co)_e - c(Co)_t) C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSQ}^{0,42} \cdot e^{\frac{-33374}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,17}$$

Integrando la ecuación se obtiene:

$$\int_{c_0}^{c_\tau} \frac{dc(Co)}{(c(Co)_e - c(Co)_\tau)} = k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{-333,74}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,17} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau$$

Resolviendo la ecuación anterior:

$$\log \frac{(c(Co)_e - c(Co)_{\tau_2})}{(c(Co)_e - c(Co)_{\tau_1})} = k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{333,74}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,17} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau$$

$$-\log(c(Co)_e - c(Co)_{\tau_2}) - \log(c(Co)_e - c(Co)_{\tau_1}) = k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{333,74}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,17} \cdot (t_2 - t_1)$$

$$\log(c(Co)_e - c(Co)_{\tau_1}) - \log(c(Co)_e - c(Co)_{\tau_2}) = k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{333,74}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,17} \cdot (t_2 - t_1)$$

Considerando que $\tau_1 = 0$ y $c(Co)_{\tau_1} = 0$; se obtiene:

$$\log(c(Co)_e) - \log(c(Co)_e - c(Co)_{\tau_2}) = k \cdot (C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{333,74}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,17} \cdot \tau_2$$

$$-\log(c(Co)_e - c(Co)_{\tau_2}) = k \cdot (C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{333,74}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,17} \cdot \tau_2 - \log(c(Co)_e)$$

Como resultado la expresión final para la determinación de la concentración de cobalto en función del tiempo:

$$c(Co)_{\tau_2} = c(Co)_e - c(Co)_e \cdot e^{k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{333,74}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,17} \cdot \tau_2}$$

Asumiendo que $C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{333,74}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,17} = H$

Se deduce que:

$$c(Co)_{\tau_2} = c(Co)_e \cdot (1 - e^{k \cdot H \cdot \tau_2})$$

Donde:

$$c(\text{Co})_e = 10^{\frac{-\Delta G}{2,3 \cdot RT} - pH + \log c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$k = \frac{1}{H\tau_2} \cdot \log \left(\frac{c(\text{Co})_{t_1} - c(\text{Co})_e}{c(\text{Co})_{t_2} - c(\text{Co})_e} \right)$$

Para el cálculo de la extracción de cobalto se utilizó la siguiente expresión:

$$\zeta_{\text{Co}} = \frac{m\text{Co}_{\text{inic}} - m\text{Co}_{\text{resid}} \cdot f}{m\text{Co}_{\text{inic}}} \cdot 100$$

$$m\text{Co}_{\text{inic}} = m_{\text{inic}} \cdot \% \text{Co}_{\text{inic}}$$

$$m\text{Co}_{\text{resid}} = m_{\text{resid}} \cdot \% \text{Co}_{\text{resid}}$$

m_{inic} ; m_{resid} .- masa de cola y de residuo (unidad de peso)

$m\text{Co}_{\text{inic}}$; $m\text{Co}_{\text{resid}}$.- masa de cobalto en la cola y en el residuo (unidad de peso)

$\% \text{Co}_{\text{inic}}$; $\% \text{Co}_{\text{resid}}$.- contenido de cobalto en la cola y en el residuo (%)

f.- factor de extracción del elemento trazador

Para este cálculo se emplea como elemento trazador el hierro ya que no sufre grandes cambios cuantitativos durante el proceso y su balance se expresa:

$$m_{\text{inic}} \cdot \% \text{Fe}_{\text{inic}} = m_{\text{resid}} \cdot \% \text{Fe}_{\text{resid}}$$

$$f = \frac{m_{\text{inic}}}{m_{\text{resid}}} = \frac{\% \text{Fe}_{\text{resid}}}{\% \text{Fe}_{\text{inic}}}$$

Obteniéndose la ecuación:

$$\xi_{Me} = \frac{m(Co)_{inicial} - m(Co)_{final} \cdot \left(\frac{m(Fe)_i}{m(Fe)_f} \right)}{m(Co)_{inicial}}$$

Donde:

ξ_{Me} : Extracción del metal hacia la solución (%)

$m(Co)_{inicial}$: Contenido de metal en la mena inicial (%)

$m(Co)_{final}$: Contenido de metal en la mena lixiviada (%)

$m(Fe)_i$: Contenido de hierro en la mena inicial (%)

$m(Fe)_f$: contenido de hierro en la mena lixiviada (%)

Se sabe que:

$$m = c \cdot V$$

c.- concentración (g/L)

V.- volumen (L).

Por tanto:

$$mCo_{soluc.} = c(Co)_{\tau 2} V_{soluc} = mCo_{inic} - mCo_{resid}$$

Entonces:

$$\xi_{Co_{\tau_2}} = \frac{c(Co)_{soluc} \cdot V_{soluc}}{mCo_{inic}} \cdot 100 \quad (VI.3.5)$$

$$\xi_{Co_{\tau_2}} = \left[c(Co) \cdot \left(1 - e^{C_{H_2SO_4}^{0,41} \cdot C_{FeSO_4}^{0,42} \cdot e^{\frac{333,74}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,17} \cdot \tau} \right) \right] \frac{V_{soluc}}{mCo_{inic}} \cdot 100$$

Teniendo en cuenta todo el procedimiento llevado a cabo para obtener la expresión que determina el valor de las extracciones de cobalto la cual depende de la concentración inicial del metal en una mena dada, del volumen de material a utilizar así como de la ecuación del modelo cinético; se continuó con el mismo para obtener las expresiones de los demás metales de interés. Las mismas se presentan a continuación:

Para el Níquel

$$\xi_{Ni_{\tau_2}} = \left[c(Ni)_e \cdot \left(1 - e^{k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,97} \cdot C_{FeSO_4}^{-0,29} \cdot e^{\frac{-18350}{RT}} \cdot \%Sólido^{-0,25} \cdot \tau} \right) \right] \frac{V_{soluc}}{mC_{inic}} \cdot 100$$

$$\zeta_{Ni_{\tau_2}} = \frac{c(Ni)_{soluc} \cdot V_{soluc}}{mNi_{inic}} \cdot 100$$

Para el Manganeso

$$\xi_{Mn_{\tau_2}} = \left[c(Mn) \cdot \left(1 - e^{k \cdot C_{H_2SO_4}^{0,53} \cdot C_{FeSO_4}^{0,13} \cdot e^{\frac{18548}{RT}} \cdot \%Sólido^{0,07} \cdot \tau} \right) \right] \frac{V_{soluc}}{mC_{inic}} \cdot 100$$

$$\zeta_{Mn_{\tau_2}} = \frac{c(Mn)_{soluc} \cdot V_{soluc}}{mMn_{inic}} \cdot 100$$

Conclusiones del capítulo

Existe una influencia positiva en todos los parámetros de estudio en la recuperación de manganeso y cobalto, excepto en el níquel que la concentración de ácido es la que tiene una influencia positiva.

Las mayores concentraciones de cobalto, níquel y manganeso se verificaron durante las primeras 12 horas de lixiviación.

A través de la ecuación que describe el modelo cinético se aprecia que existe una correlación directa entre la variable dependiente (concentración del cobalto, níquel o manganeso) y las variables independientes (temperatura, cantidad inicial de ácido sulfúrico, cantidad de sulfato de hierro (II) y por ciento de sólido.

Capítulo V. Valoración económica y ecológica.

Partiendo de los beneficios que pudiera aportar la aplicación del proceso de lixiviación ácida para la recuperación del cobalto, níquel y manganeso presentes en las colas de la tecnología carbonato amoniacal, como la reducción del consumo de ácido sulfúrico y el incremento de la recuperación de de estos metales se realizó una valoración económica .

Tomando las normas de consumo de ácido: mineral que es de 0,098 t/t de mineral y el consumo de sulfato de hierro (II) es de 0,003 t/t de mineral según datos experimentales y considerando que como promedio en la planta de lixiviación se procesa alrededor de 160 000 t de mineral diario (colas), la cantidad de ácido sulfúrico y sulfato de hierro(II) a emplear sería:

Consumo de ácido sulfúrico: 15 680 t

Consumo de sulfato de hierro(II): 500 t

El costo promedio del ácido sulfúrico es de aproximadamente 72,53 USD/t.

Costo de consumo = Consumo de reactivo · Precio de reactivo

Costo de consumo = 1,137270,4 USD/año

El costo promedio del sulfato de hierro(II) es de aproximadamente 53 USD/t.

Costo de consumo = 26 500 USD/año

Según se pudo comprobar la extracción de cobalto es aproximadamente 57 %, por tanto obtendríamos:

$160\ 000\ t \cdot 0,00084 \cdot 0,57 = 76,61\ t$ de cobalto

La extracción de níquel es aproximadamente de 47,45 %, por tanto obtendríamos:

$$160\,000\text{ t} \cdot 0,0033 \cdot 0,4745 = 250,54\text{ t de níquel}$$

Para determinar el posible beneficio que se puede obtener aplicando la presente variante tecnológica y conociendo que el costo de una tonelada de sulfuro de (Ni + Co) es de 6 477 USD/t (2,94 USD/lb) y el cobalto se comercializa a un precio de 21 USD/lb, es decir, 46 298,07 USD/t, el níquel se comercializa a 5,60 USD/lb, es decir, 12 346,15 USD/t según el LME (Bolsa de intercambio de Londres), por tanto se tendrá:

Costo de producción para el cobalto:

$$76,61\text{ t} \cdot 6\,477\text{ USD/t} = 496\,202,97\text{ USD}$$

Costo de producción para el níquel:

$$250,54\text{ t} \cdot 6\,477\text{ USD/t} = 1\,622\,747,58\text{ USD}$$

Valor total de venta para el cobalto:

$$76,61\text{ t} \cdot 46\,298,07\text{ USD/t} = 3\,546\,895,14\text{ USD}$$

Valor total de venta para el níquel:

$$250,54\text{ t} \cdot 12\,346,15\text{ USD/t} = 3\,093\,204,42\text{ USD}$$

Por lo que la ganancia bruta diaria del cobalto sería:

Valor de venta - Costo de producción

$$3\,546\,895,14 - 496\,202,97 = 3\,050\,692,17\text{ USD}$$

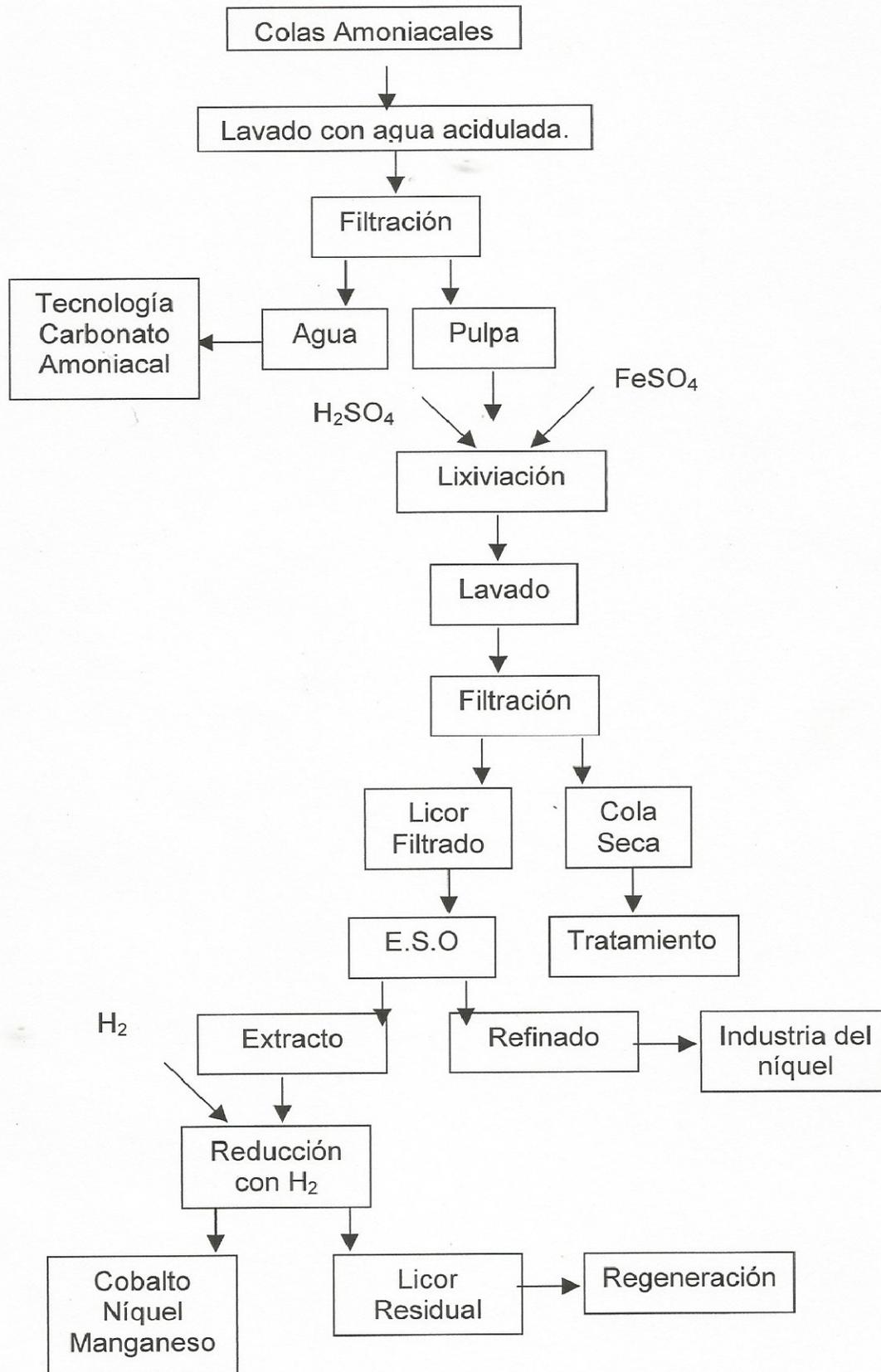
La ganancia bruta diaria del níquel sería:

$$3\,093\,204,42 - 1\,622\,747,58 = 1\,470\,456,84\text{ USD}$$

Se demostró la posibilidad del tratamiento de esta materia prima para la recuperación de cobalto y níquel en el proceso de lixiviación a través del esquema que se muestra a continuación, el cual está formado por diferentes etapas.

Las etapas fundamentales que forman parte del esquema propuesto son:

- 1- Lavado: El lavado tiene como objetivo eliminar de la materia prima inicial el amoníaco presente pues el contenido de este no es recomendable para el posterior proceso de lixiviación que se desarrollará en medio ácido.
- 2- Filtración: La filtración o separación de fases se realiza para aumentar el contenido de sólido en la pulpa hasta el 40 % y 45 %.
- 3- Lixiviación: Tiene como objetivo pasar a la solución de forma selectiva el cobalto y los demás metales de interés presentes en la pulpa alimentada.
- 4- Extracción con solvente orgánico: En esta operación el extrayente a utilizar para cada uno de los metales forma con ellos un compuesto complejo que se disuelve en la fase orgánica, y de esta forma quedan en la fase acuosa los metales contaminantes.
- 5- Reducción con H₂: Tiene como objetivo obtener el cobalto, níquel y manganeso en forma metálica con alta pureza teniendo en cuenta que sus potenciales deben ser mayor que el del dihidrógeno, por tanto la selectividad de este último depende de su carácter reductor el cual aumenta en la medida que aumenta el pH de la solución o la presión del dihidrógeno.



Esquema V. Proposición del diseño de un esquema para la lixiviación de las colas.

Ecológicamente es factible en un futuro poder montar una tecnología que trate estos desechos, porque se recuperaría el cobalto que se pierde mediante la tecnología carbonato amoniacal, esto le produciría grandes beneficios a la economía del país, además ayudaría a eliminar las grandes acumulaciones de este desecho industrial y favorecería a restablecer el ecosistema de la zona para que exista una buena biodiversidad; disminuiría el deterioro de las áreas boscosas y de la fauna, la erosión de los suelos y la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas y también enriquecería el contenido de hierro en el desecho.

Conclusiones.

1. Se comprobó que a temperatura de aproximadamente 45 °C, concentración inicial de ácido sulfúrico de 15,2 g/L, contenido de sólido de 2 % y concentración inicial de sulfato de hierro (II) de 3,3 g/L se pueden alcanzar eficiencias de extracción de 57 % (0,06 g/L) para el cobalto y 62,77 % (0,55 g/L) para el manganeso y a temperatura de 25 °C, concentración inicial de ácido sulfúrico de 15,2 g/L, contenido de sólido de 5 % y concentración inicial de sulfato de hierro de 1,3 g/L se pueden alcanzar eficiencias de extracción de 47,45 % (0,11 g/L) para el níquel.
2. Los modelos cinéticos del proceso de extracción de cobalto, níquel y manganeso mediante la lixiviación con sulfato de hierro (II) en medio ácido de las colas se describe por las ecuaciones (IV.3.1), (IV.3.2) y (IV.3.3).
3. Simulando los modelo cinético para las nuevas condiciones se logró obtener una concentración de cobalto de 0,087 g/L y de manganeso de 0,89 g/L con una temperatura de 60 ° C, concentración de ácido sulfúrico de 17,2 g/L, concentración de sulfato de hierro (II) de 3,3 g/L y con un 2 % de sólido. Para el níquel se obtuvo una concentración de 1,23 g/L con una temperatura de 55 ° C, concentración de ácido sulfúrico de 90 g/L, concentración de sulfato de hierro (II) de 1,3 g/L y con un 2 % de sólido.

Recomendaciones.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se recomienda:

Realizar investigaciones que permitan conocer las regularidades físico - químicas del proceso, incluyendo todos los factores que intervienen en el mismo y realizar un escalado hasta pruebas a escala piloto.

Hacer un estudio de prefactibilidad económica que contribuya a explicar la posibilidad de una nueva tecnología y un análisis profundo del impacto ambiental con la eliminación de las colas procedentes de la lixiviación carbonato amoniacal.

Bibliografía.

1. Cairns D.T. Bulong Nickel laterite project. Cobalt Development Paper. Mayo, 1998.
2. Chalkley M, López I. El proceso de lixiviación ácida a presión para las lateritas de níquel y cobalto, parte 1, Revisión de las operaciones en Moa, 1998.
3. Chang C. A. R. Informe sobre las principales pérdidas de níquel y cobalto en la tecnología carbonato amoniacal. 2000.
4. Chang C. A. R. Una visión sobre las reservas estratégicas de Eficiencia Metalúrgica en la tecnología Carbonato Amoniacal. 2000.
5. Robert. D, Alemany J. Economics factors in processing of laterites deposits. International Conference on acid leaching of laterities at Moa, Cuba, 1991.
6. Díaz, Herrera, V. y Cruz, C. Estudio de enriquecimiento en Hierro de las colas de Moa (Informe Técnico).
7. Díaz. y Fernández, J. Caracterización física de residuos sólidos de la Planta Cmdte Pedro Sotto Alba. Simposio: Introducción de Logros Científico – Técnicos en la Industria básica nacional. SIME. C. Habana, 1981.
8. Del Toro.Ch. A. Recuperación de cobalto durante la lixiviación ácida con sulfato de hierro (II). Trabajo de diploma. Facultad Metalurgia - Electromecánica(ISMM). Moa, 2001.
9. <http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/2/3/0/7/>. D.H. Rubisov, J.M. Krowinkel, V.G. Papangelakis. Sulphuric acid pressure leaching of laterites - universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends. Hydrometallurgy. Vol.58 N° .1, 2000.

10. <http://www.min-eng.com/hydro-ref56.html>. D.H. Rubisov, V.G. Papangelakis. Sulphuric acid pressure leaching of laterites - speciation and prediction of metal solubilities "at temperature". Hydrometallurgy. Vol.58 N° .1, 2000.
11. <http://www.chemconnect.com/library/journals-c.html>. D.H. Rubisov, V.G. Papangelakis. Sulphuric acid pressure leaching of laterites - a comprehensive model of a continuous autoclave. Hydrometallurgy , Vol.58 N° .2, 2000.
12. Foris M. D, Collins M. J, Becker G.S., Matheson P. I., Leonard G. A.. The Calliope project: Pressure acid leaching nickel laterites ore from New Caledonia. Hydrometallurgy and Refining of nickel and cobalt .1997.
13. Gordon R Wicker, Mahesh C, Jha, Development in the AMAX- COFREMMI acid leaching process for nickel laterites.25th Annual Conference of metallurgist .1986.
14. Grupo de autores. Sobre el componente de manganeso - cobalto - níquel en las lateritas. Serie laterita 1. Academia de Ciencias de Cuba. La Habana, 1968.
15. González, J.. Estudio del esquema de Beneficio de las Colas de Nicaro Trabajo de Diploma ISMM. 1986.
16. García, I., Castellanos, J, Montejo, E., Aja, R. Perspectiva de la Producción Nacional de Hierro Esponja en Cuba para la industria siderúrgica nacional Memoria del Evento Metánica. 2002.
17. Hellsten K.J, and Lewis C. R. The Cawse nickel laterite deposit, presented at "Austalian Nickel Conference. 1996".
18. Hellsten K.J, Napier A.C. The Cawse nickel/cobalt project. The cobalt Conference. Development Institute.1998.
19. Hellsten K.J. Summary report for the Cawse nickel project. Centaur Mining and exploration Limited: Melbourne.1996.

20. Heredia K María. Tratamiento de minerales serpentínicos por vía de lixiviación ácida. Tesis en opción al título de master en ciencias. Moa. 1999 .
21. Heredia K. M. Lixiviación ácida a presión de los minerales limoníticos. Revista Minería y Geología. Vol. XIV. Nº 1.1997.
22. Hernández F A. Determinación de esquemas racionales para la preparación y beneficio integral de minerales lateríticos. Tesis en opción al título de doctor en ciencias técnicas. ISMM, 1998.
23. Hernández, S., Estrada, Nacer, O. y Otros. Estudio de la pelletización y briquetización de los concentrados magnéticos de las colas de Nicaro. CIPIMM 1969 (informe Técnico).
24. Kakovski. Termodinámica y cinética de los procesos hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia. 1979.
25. Leyva, E. Rodríguez, J y. Ortiz., J. Estudio de la Cromita Contenida en las Colas de Nicaro. Revista Minería y geología. Volumen VII. 1995.
26. Leyva, E.,. Rodríguez, J y Ortiz., J. Contribución al estudio estructural de los minerales componentes de las colas de Nicaro. Revista Minería y geología. Volumen VII. 1995.
27. <http://www.Sciencedirect.com/science/journal/08926875>. E. Stamboliadis, G. Alevizos and J. Zzafiratos. Leaching residue of niqueliferous laterites as a source of iron concentrate. Minerals Engineerring. Volumen17, Nº 2, 2004.
28. <http://www.Sciencedirect.com/science/journal/0304386X>. E.G. Senanayeke y G. K. Das. A comparative study of Leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulphuric acid containing sulphur dioxide. Hidrometallurgy. Volumen72, Nº 1-2, 2004.

29. Mustapha A-C. Contribución a la valoración de las ferralitas níquelíferas de Nueva Caledonia. CIPIMM. La Habana. 1977.
30. Mavrommatis, K Hernández, A. Zaragoza, R y Leyva, E. Aproximación Sostenible al Reciclado de Colas de la Producción metalúrgica en Cuba en el Ciclo de producción de Acero en Horno de Arco Eléctrico. Memoria del Evento Metánica. 2002.
31. Norstrom D. R., Muñoz J. L.. Geochemical Thermodynamics. Editorial Blackwell Scientific, Publications. Palo Alto, Oxford, London, Boston, Victoria 1986.
32. Ponce, N., Carrillo, D., González, C., Días., C Rodríguez , J. Estudio Complejo de las colas de Nicaro. I Simposio: Introducción de Logros Científico – Técnicos en la Industria básica nacional. CIME. C. Habana, 1981.
33. Palacios R.A y Del Toro.A: Recuperación de cobalto mediante la lixiviación con ácido sulfúrico de las colas de la tecnología carbonato amoniacal. Tesis de Ingeniería. 2001.
34. Palacios R. A y Lovaina, E. D: Recuperación de cobalto y otros metales mediante la lixiviación con ácido sulfúrico de las colas de la tecnología carbonato amoniacal.. Tesis de Ingeniería. 2003.
35. Rodríguez G, J y Ferreiro G, Y: Evaluación experimental de la recuperación de cobalto con ácidos orgánicos a partir de las colas de la Empresa René Ramos Ltour de Nicaro. Tesis de Ingeniería. 2001.
36. Rodríguez G, J y Peláez R, R: Evaluación experimental de la recuperación de cobalto mediante la lixiviación orgánica a partir de las colas de la Empresa Ernesto Ché Guevara. Tesis de Ingeniería. 2002.
37. Rodríguez G, J y Ramírez C, Y: Lixiviación orgánica de los residuos sólidos de la empresa Comandante Ernesto Ché Guevara para la recuperación de cobalto..Tesis de Ingeniería. 2003.

38. Sinnecker Horst. Algunas posibilidades del desarrollo de la producción del níquel – cobalto en Cuba, 1969.
39. Suwardjo, W.,Gandarilla, E.,. Lucero., T.,. Rivera, W., Santiestevan, A. Tecnología para la obtención del sinter a partir de la mezcla del concentrado de las colas de Nicaro y concentrado de los minerales magnetita. Centro de Investigaciones metalúrgicas. CIME. C. Habana. 1981.
40. Velásquez Edizón. Recursos de cobalto en nicaro y modos de su utilización, 1962.
- 41.<http://www.webmineral.com/data/cattiente.shtml>.Whittington, B.I. and Muir, D., Pressure acid leaching of nickel laterites: a review. Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review, Vol. 21 No. 6,2000.
42. Zelikman A. N., Bolman G. M., Beliaeuskaia L. V. y otros. Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia, Moscú 1975.
43. Zamora, J., Veliz, J., Gil, M. Tostación magnetizante de colas de Moa con carbón vegetal como agente reductor. Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME), C. Habana, 1981.
44. Zamora, J., Suwardjo, W., Veliz, J., Urrutia, T. Producción de Pelets calcinados a partir de las colas de Moa.. Simposio: Introducción de Logros Científico-Técnicos en la Industria básica nacional. CIME. C. Habana, 1981.