



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO-METALÚRGICO
FACULTAD METALURGIA ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALUGIA

Trabajo de Diploma

*Lixiviación Ácida de los Residuales Sólidos
de la Tecnología Carbonato Amoniacal.*

Autora: Anali Medrano Choque

Curso 2006- 2007

Año 49 DE LA REVOLUCIÓN

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Yo Anali Medrano Choque la autora de este trabajo de diploma Titulado: **“Lixiviación Ácida de los Residuales Sólidos de la tecnología Carbonato amoniacal”**, certifico su propiedad intelectual a favor del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, el cual podrá hacer uso del mismo para fines docentes y educativos.

Tutora: Evangelia Pena García

Tutor: Dr. Amauri Palacios Rodríguez

Diplomante: Anali Medrano Choque

ISMM de Moa, Junio del 2007

PENSAMIENTO

*LO UNICO QUE ME PODRIA RECOMPENSAR UN POCO LA VIDA
ES VER TRIUNFANTES LOS IDEALES POR LOS CUALES HE
LUCHADO, POR LAS CUALES HA LUCHADO TODA UNA
GENERACION.*

DEDICATORIA:

- *A mis padres Ezequiel Medrano Donaires y Ana Maria Choque Escobar; cuya educación, valores y ejemplo me ha permitido alcanzar esta meta.*
- *A mi Amada Hermana Doris Medrano Choque que ha sido inspiración para mí en todos los aspectos de mi vida.*
- *A mi novio Okeyto D. M. Peters que ha estado a mi lado siempre, presente para que este trabajo se realice ya que es muestra entera de amor.*
- *A toda mi familia en general.*
- *A todos mis amigos y compañeros.*

RECONOCIMIENTOS:

Agradezco de forma sincera la colaboración de todas aquellas personas que han hecho posible la realización de este trabajo y mi formación profesional, en especial:

- *La Revolución Cubana que me brindo esta oportunidad de estudiar una carrera universitaria, y por el apoyo tan grande que hace a los pueblos hermanos de todo el mundo.*
- *A Mis Grandes Ejemplos y Amores Mis Padres y la inspiración en toda mi vida mi querida hermana.*
- *A mis tutores Dr. Amauri Palacios Rodríguez, Ing. Evangelia García Peña y a todo el departamento de metalurgia que siempre recibí su apoyo durante estos 6 años de formación, han sido un eslabón fuerte en la realización de este trabajo de diploma.*
- *A mí querido Novio Oketo D. M. Peters por apoyarme, cuidarme y brindarme su completa colaboración en la realización de este trabajo.*

- *A mis madres que tengo en Cuba, Nerexi Campos y familia, Elena y Familia, Odalvis y familia, Sady e hijas, Marina y familia y mis otras madres que también han estado siempre a mi lado y apoyándome para que este trabajo de diploma se realice.*
- *A los compañeros del Centro de Investigación por su apoyo brindándome los medios básicos y profesionales para la realización de este trabajo y también a los compañeros de la Empresa Ernesto Che Guevara por haberme apoyado en la realización de los análisis químicos.*
- *A mis amigos que tuve la oportunidad de conocer aquí en Cuba: Keydia, Nelvis, Tania, Yunaidis, Cesar, Víctor, Jean de Dios, Ahmed, Laweni, Yazmín, Odayla, Yudi, mis compañeros del aula, mis compañeros del colectivo de extranjeros y otros por haberme ayudado durante los 6 años de estudio y por haberme brindado su colaboración integra en este trabajo.*

RESUMEN.

El presente trabajo investigativo desarrolla un procedimiento para tratar los residuos sólidos de la tecnología carbonato amoniacal almacenados en la Empresa Ernesto Che Guevara, mediante una lixiviación ácida en presencia de dos agentes reductores, el sulfato de hierro (II) y la sacarosa, con el objetivo de comparar las extracciones de metales como el cobalto y manganeso presente en ellas.

Para ello se realizaron métodos cinéticos, a escala de banco definiendo los parámetros importantes que intervienen en el proceso, así como las condiciones más favorables que permitieron alcanzar buenas extracciones de cobalto y manganeso.

Se comprobó que a temperaturas de 90 °C, con una concertación de ácido sulfúrico de 20 g/L y una concentración de 1 g/L de sulfato de hierro (II), se pudieron alcanzar valores de extracción de cobalto de 34 % y de manganeso de 25,3 %, mientras que con la misma a diferencia de la concentración de sacarosa de 20,77 g/L, se obtuvieron resultados de cobalto de 27,3 % y de manganeso de 23 %.

También se obtuvieron los modelos cinéticos de ambos elementos, que explican las regularidades del proceso en función de los parámetros de estudio.

SUMMARY

The present investigative work develops a procedure to treat the solid residuals of the technology I carbonate amoniacal stored in the Company Ernesto Che Guevara, by means of a sour leaching in two agents' reducers presence, the iron sulfate (II) and the sucrose, with the objective of comparing the extractions of metals like the cobalt and present manganese in them.

For they were carried out it kinetic methods, to bank scale defining the important parameters that intervene in the process, as well as the most favorable conditions that allowed to reach good cobalt extractions and manganese.

He/she was proven that to temperatures of 90 °C, with an agreement of sulfuric acid of 20 g/L and a concentration of 1 g/L of iron sulfate (II), values of extraction of cobalt of 34% could be reached and of manganese of 25,3%, while with the same one contrary to the concentration of sucrose of 20,77 g/L, results of cobalt of 27,3% were obtained and of manganese of 23%.

The kinetic models of both elements were also obtained that explain the regularities of the process in function of the study parameters.

ÍNDICE

Introducción

General.....	1
--------------	---

Capítulo I Estado del Arte

1.1 Aspectos generales sobre la recuperación de cobalto.....	5
I.2 Caracterización de la materia prima (Composición química).....	13
I.2.1 Composición mineralógica.....	14
I.3 Propiedades físicas.....	15
I.3.1 Porosidad.....	15
I.3.2 Gravedad específica y peso Volumétrico.....	15
I.3.3 Granulometría.....	15

Capítulo II Termodinámica del proceso de lixiviación

II.1. Análisis Termodinámica.....	17
--	-----------

Capítulo III Metodología de la Experimentación

III.1. Estudio de algunos factores que influye en la recuperación de cobalto por medio de la lixiviación con sulfato de hierro II y sacarosa en medio ácido de los residuales sólidos por la tecnología carbonato amoniacal.....	26
III.2. Cálculos de la masa de sólido y la masa de líquido.....	29
III.3. Cálculos de la masa de ácido sulfúrico, de sulfato de hierro (II) y sacarosa.....	30
III.4. Reactivos y materiales utilizados.....	33
III.5. Instalación empleada en el proceso de investigación.....	34
III.6. Técnicas de análisis.....	34
III.6.1. Análisis mineralógico por el método de difracción de rayos X.....	34
III.6.2. Análisis químico por el método de fluorescencia de rayos X.....	35

III.6.3. Análisis químico por el método fotométrico (absorción atómica).....	35
III.7. Método cinético de la investigación.....	36

Capítulo IV Análisis de Resultados

IV.1. Influencia de la temperatura en el proceso de lixiviación.....	39
IV.2. Influencia de la concentración inicial de sulfato de hierro (II) en el proceso de lixiviación.....	46
IV.3. Influencia de la concentración inicial de la sacarosa.....	51
IV.4. Modelos cinéticos de cobalto y manganeso para sus respectivas recuperaciones a partir de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.....	55

Capítulo V. Valoración Económica.....57

Conclusión.....	60
Recomendaciones.....	61
Bibliografía.....	62

INTRODUCCION

Durante las ultimas dos décadas, la industria minero metalúrgica ha tenido que enfrentar grandes problemas, algunos de ellos relacionados con costos de minería y con procesos extractivos los que, continuamente se han ido incrementando debido a precios muy inestable y una preocupación social en relación a la contaminación producida por las plantas de tratamiento de minerales lateriticos. Esta situación se agrava al considerar otros factores como, la baja ley de los minerales, los elevados costos de amortización y energía así como 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 estrictas reglamentaciones en cuanto a la contaminación ambiental.

Los minerales lateriticos son tratados por tecnologías piro e hidrometalúrgicas, las primeras extraen alrededor de 70 % de níquel y el cobalto se pierde en las escorias. Mientras que las tecnologías hidrometalurgicas pueden recuperar mas del 80 % de níquel y 30% del cobalto contenido en la mena (tecnología Caron), y mas de 95 % y 90 % de níquel y cobalto por el procesamiento ácido. El objetivo de ambas tecnologías es la recuperación de níquel como elemento principal y se obtiene como producto final o semielaborado sinter de níquel, oxido de níquel y sulfuro de níquel y cobalto.

Una de las mayores reservas de cobalto conocida hasta la actualidad se localiza en la región norte del Oriente de Cuba, como se muestra en la tabla 1, cuya recuperación es limitada, puesto que aun no existe una tecnología de recuperación del cobalto como elemento principal, de forma análoga, también existen otras regiones en el mundo, donde este valioso metal se obtiene como acompañante del níquel y el cobre principalmente.

Tabla:0 De Principales reservas de cobalto a escala mundial (* 10⁶ t).

Países	En Explotación	Sin Explotar	Total
Canadá	97	-	97
Cuba	110	950	1060
EUA	-	74	74
Filipinas	-	176	176
Indonesia	6	109	115
Zaire	470	77	547
Zambia	145	No disponible	145

Los precios de cobalto y níquel en el mercado mundial actual se comportan de manera muy diferentes, siendo el precio del primero (cobalto) aproximadamente dos veces mayor al del segundo (níquel), además existen grandes fluctuaciones en los precios del níquel en los últimos tiempos, mientras que los precios de cobalto tienen mayor estabilidad. En el gráfico 1 se puede apreciar los precios, las producciones y las reservas actuales de los siguientes minerales.

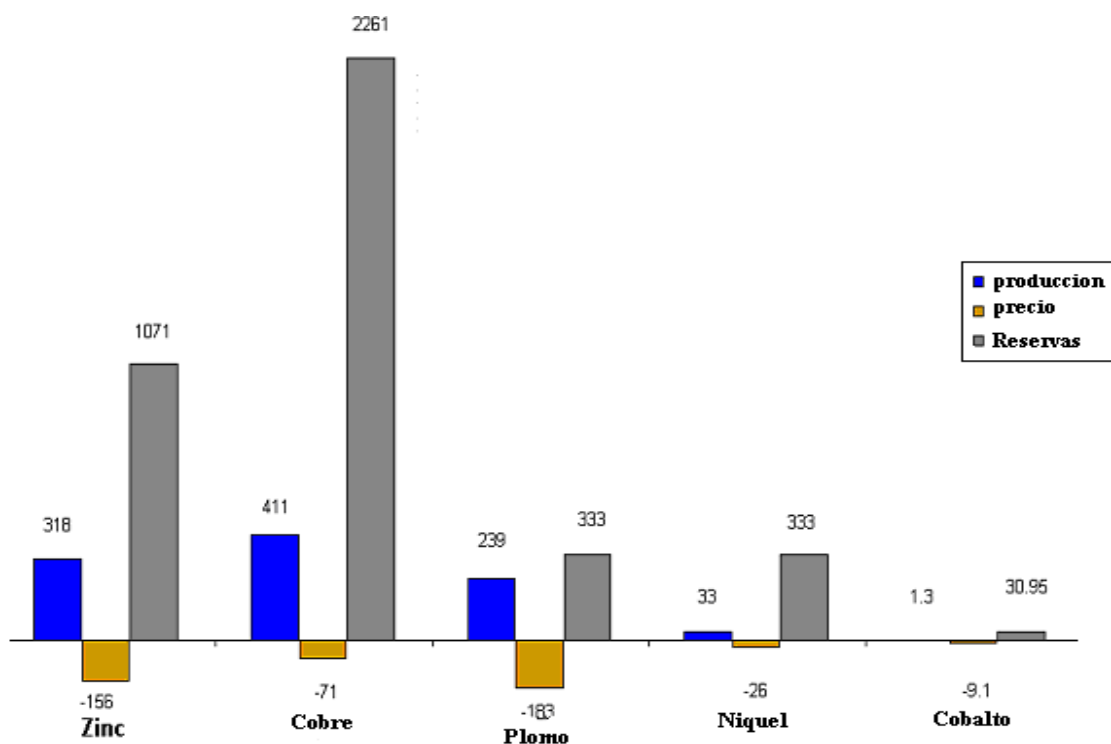


Figura 1. Comparación de la producción, precios y reservas del níquel, cobalto y Otros metales.

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

En el proceso de lixiviación se logran extraer selectivamente los metales de interés, para ello es necesario garantizar condiciones tecnológicas que permitan que el proceso extractivo sea eficiente.

Problema Científico de la Investigación: Es la baja recuperación de cobalto en la tecnología carbonato amoniacal.

Objeto de Estudio de la Investigación: Lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.

Objetivo del Trabajo: Determinar las regularidades cinéticas del proceso de lixiviación ácida con el empleo de diferentes agentes reductores para la recuperación selectiva de cobalto y manganeso a partir de los residuos sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.

Hipótesis: Si se determinan las regularidades cinéticas de la lixiviación ácida para la recuperación selectiva de cobalto y manganeso, entonces es posible la extracción de estos metales a partir de esta materia prima.

Metodología Científica de Investigación: Se realizó búsqueda de artículos, revistas y otros materiales que permiten la actualización del tema a desarrollar e intensificar la investigación teniendo en cuenta el estado del arte, encaminados a obtener resultados satisfactorios a través de nuevas vías.

El estudio fue realizado a través del diseño factorial completo $n\Theta$, estudiándose la influencia de diferentes variables sobre la extracción de cobalto y otros metales como el magnesio.

Aportes Científicos: Regularidades cinéticas del proceso de lixiviación ácida con el empleo de diferentes agentes reductores para la recuperación selectiva de cobalto y magnesio a partir de los residuos sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.

Obtención de los modelos cinéticos de cobalto y manganeso, los que permiten conocer la extracción de estos a diferentes condiciones de experimentación.

Aportes Sociales: Disminución de la contaminación de las aguas superficiales al disminuir los depósitos de colas mediante su tratamiento.

Aportes Económicos: Aprovechamiento racional e integral de un desecho de la producción de níquel en la tecnología carbonato amoniacal cuya reserva alcanza valores superiores a las miles de toneladas.

CAPITULO I. ESTADO DEL ARTE.

I.1.Aspectos generales sobre la recuperación de cobalto.

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 tecnología ácida, el níquel y el cobalto se disuelven selectivamente con soluciones de ácido sulfúrico. Luego de purificada la solución se obtienen el níquel y el cobalto en forma metálica u otras, a través de la reducción con hidrogeno, la electrolisis o la precipitación en forma de sales.

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

Existen conocimientos básicos acerca de la recuperación de níquel como elemento primario 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 totalmente diferente, lo que motiva a plantear que el origen de los minerales contenedores de níquel es diferente a los minerales contenedores de cobalto.

En Cuba 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 es cuando comienzan algunas investigaciones al respecto, estableciéndose cierta relación entre el manganeso y el cobalto en las lateritas. [Mustapha A-C 1977, Grupo de autores, 1968]

Varios investigadores del tema (Sinneker – 1969; Chukhrov; Gorsk y Sivtsov – 1989; Llorca y Mondeaux – 1991; Almaguer y Zanarzy – 1993; Rojas Pura – 1994; Lavaout - 1998), han llegado a la conclusión de que entre el 80 – 90 % de cobalto está asociado a los minerales oxidados de manganeso (asbolanas). De manera simultánea (Sobol – 1968; Aleojin y colaboradores – 1969; Cordeiro y colaboradores – 1987; Almaguer y Zanarzy – 1993; Rojas Pura – 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 absorbidos en los geles de hierro (goethita y hematita principalmente), de estas menas, pero además (Edison Velásquez, 1962, planteo que en el mineral serpentinita-laterita el cobalto reducido al tostarlo, lixiviarlo y después al volver a precipitarse; se encuentran en las colas en forma de hidróxido libre $\text{Co}(\text{OH})_3$, a consecuencia de que los sedimentos de los compuestos absorbidos de $\text{Co}(\text{NH})_3$, 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 tostarlo no es menor 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 de cobalto ya que se conoce que los silicatos de níquel y cobalto no se reducen por completo y no se lixivian después con el amoníaco.

Desde finales de la década del 50, al norte de las provincias orientales se puso en marcha la primera planta procesadora de minerales lateríticos para la obtención de níquel, empleando la lixiviación ácida a elevadas temperaturas construida por la compañía Moa Bay Mining, subsidiaria de Freeport Sulfur, después del triunfo de la revolución cubana la planta pasó a propiedad del gobierno adoptando el nombre de Pedro Soto 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.

Foris M. D (1997), Mustapha A-C. (1977), Estudiaron que el mineral de Nueva Caledonia que es un mineral soprolítico, seria 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 528K de temperatura y relación ácido mineral de 0,28 se lograron extracciones de 95 y 93 % de níquel y cobalto respectivamente.

Cairos D. T (1998), En Bulong el tiempo de permanencia de la pulpa en el reactor de lixiviación es aproximadamente 75 minutos, pero a cambio de un consumo de ácido excesivo, debido al alto contenido de elementos metálicos consumidores de reactivo ya que eso es una limitante económica en el proceso. En el proyecto Bulong se hace un estudio bastante detallado de los minerales de cobalto, algo de gran importancia que se tiene en cuenta para la puesta en marcha de la planta

Dr. Bryn Harris (2006), Starfield Resources obtiene recuperaciones positivas del procedimiento de prueba hidrometalúrgica del sulfuro masivo en Ferguson Lake. Ha dado como resultado recuperaciones en laboratorio entre el 98 y el 99,8% para el cobre y el níquel y entre el 60 y el 70% para el cobalto de muestras de sulfuro. Durante el proceso de tratamiento de dos fases.

Salhe Carolina (2005), Investigo acerca del estudio del mecanismo de disolución de sulfuros de cobre durante la lixiviación de sulfuros de baja ley, ya que este estudio también es aplicable al cobalto. Se caracteriza la cinética de extracción de cobre en la lixiviación ferrica de un mineral de cobre de baja ley, se identifica la naturaleza de dos fenómenos involucrados en la lixiviación ya que mientras más fenómenos se identifiquen el preestudio será más efectivo.

Ing. Velásquez Martha (1986), Realizo el estudio preliminar de la lixiviación de la cola vieja de Nicaro en presencia de ácido sulfúrico, aquí se reporta un efecto positivo en la recuperación de cobalto que alcanzo el orden de 20 a 30%, para

ello se utilizaron agentes portadores de ácido sulfúrico y gas y esto aumenta el costo de dicho proceso.

Chang C. A (2000), Planteo que generalmente la tecnología carbonato amoniacal consta de los procesos siguientes:

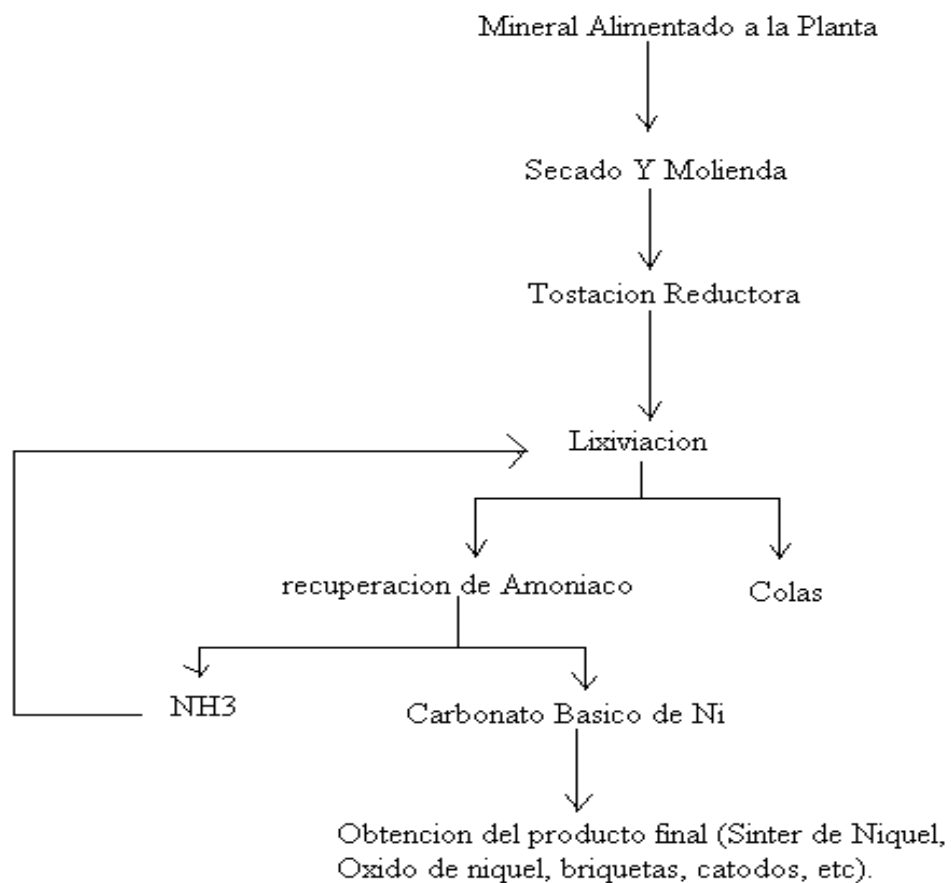


Figura: 1 La Tecnología Carbonato Amoniacal

Las principales perdidas de cobalto se localizan en la tostacion y en la lixiviación, por ejemplo:

- ❖ La masa de oxido de cobalto atrapado en las espinelas (magnetita y maghemita y ferritas), por la alta resistencia a la difusión interna de los reductores.
- ❖ La masa de oxido de cobalto atrapadas en la estructura cristalina de la hematina cristalizada durante la disociación de la goletita debido al recalentamiento y recristalización de las partículas muy finas ($< 0,020$ mm), por violación operativa del perfil de temperaturas de los hogares del (H2 – H4).
- ❖ La masa de oxido de cobalto que no logra reducirse por la insuficiente temperatura.
- ❖ La masa de cobalto hidrolizada debido ala deficiente composición del licor carbonato amoniacal (NH_3 y CO_2)
- ❖ La masa de cobalto que no se lixivio 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.

Chang A (2000), explica las principales causas de pérdidas de cobalto en las fábricas niquelíferas con tecnología carbonato amoniacal, estas se presentan a continuación.

- 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 bivalente.
 - . A las altas temperaturas que requiere su oxido bivalente para ser reducido completamente.
- Perdidas de cobalto por formar soluciones sólidas con la maghemita:

- . Al comienzo de la lixiviación se forma la magnetita, la cual al oxidarse hasta maghemita comienza a precipitar el Co^{3+} . En el caso de níquel no se aprecia ninguna pérdida. Esto se aprecia 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.
- Pérdidas por precipitación segregante o absorción del cobalto en los efectos de la estructura cristalina de lo OHH.
- . Estas reacciones se llevan a cabo paralelamente con las anteriores y son las mas peligrosas porque participa toda la masa de óxidos e hidróxidos formada durante la lixiviación en la que es mayoritaria la goethita.
- . La mayor parte de 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 composición mineralógica del cobalto en las menas lateríticas cubanas y conociendo que la tecnología carbonato amoniacal no extrae mas de 40% del cobalto contenido en el mineral inicial (ver tabla 1.1), [Chang C. A. R 2000], es posible estudiar la recuperación de cobalto como elemento primario, a partir de las colas y establecer las condiciones tecnológicas para su extracción.

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

	Nicaró	Pta. Gorda	Nonoc	Geenvale	Tocantins	Queensland Ni
Extracción	Ni: 78	80-82	82	82	75	82-84
Potencial, %	Co: 50	56-60	50	65	45	55-60

Extracción	Ni: 75,6	78-79	78-79	81-82	73	82-84
Real, %	Co: 20-25	35-40	45-47	59-60	33	40-44
Recuperac	Ni: 70,4	73-75	78	70-72	73	81
%.	Co: 20	30-35	39	40-45	33	40

Palacios, A y D el Toro (2001), En su estudio lograron obtener mas del 90 % de cobalto contenido en las colas a través de la lixiviación con sulfato de hierro (II) en medio ácido a temperaturas aproximadas de 373 Kelvin, pero no tuvieron en cuenta la posibilidad de trabajar con otros agentes reductores con lo que hubieran podido comparar los resultados obtenidos y economizar el proceso.

Rodríguez, J y Ramírez, Y (2003), En el trabajo se realizo un estudio sobre la posibilidad de utilizar mezclas de ácidos orgánicos oxálico y tartaricó para la recuperación de cobalto de las colas de la empresa comandante Ernesto Che Guevara. Se logro una extracción de promedio de cobalto de 43% en las primeras 48 horas con un flujo de 130 m³/min. a 323 Kelvin con una relación 1:3 de ácido oxálico y tartaricó respectivamente, se logra la recuperación de cobalto en un rango de tiempo de 2 días, lo que no favorece el proceso de lixiviación por ser un periodo extenso de lixiviación, además de llevarse a cabo con ácidos orgánicos que son de alto costo.

Palacios, A y Lovaina, D (2003), comprobaron que a temperatura de aproximadamente 368 Kelvin, concentración inicial de ácido sulfúrico de 120 gramos / L, contenido de sólido de 40% y concentración inicial de sulfato de hierro (II) de 0,5 gramos /L, se puede alcanzar eficiencia de extracción de 38% de níquel, 60% de cobalto y 35% de manganeso contenido en las colas, además de obtener el modelo cinético que explica las regularidades del proceso en función de los parámetros de estudio.

Palacios, A y Lores, M (2004), Trabajaron la Lixiviación de cobalto en columnas de lecho estático. Alcanzaron eficiencia de extracción de 57% (0,06g/l) para el cobalto y 62,77% (0,55g/l) para el manganeso a temperatura aproximadamente de 318 kelvin, concentración inicial de ácido sulfúrico de (15, 2 g/ l) contenido de sólido 2% y concentración inicial de sulfato de hierro (II) de (3,3 g/l). Y a temperatura de 298 Kelvin, la misma concentración de ácido sulfúrico, contenido de sólido de (1,3 g/l) alcanzaron eficiencia de extracción de 47,45 % (0,11 g/l) para el níquel. Además obtuvieron los modelos cinéticos de la extracción de cobalto, níquel y manganeso.

Bruguera (2005), realiza la investigación referida a la lixiviación en medio orgánico como una alternativa viable para el aprovechamiento racional de menas lateríticas cubanas fuera de balance, en ella obtiene resultados satisfactorios de recuperación de Co, con valores superior al 90%, pero el tiempo de retención para lograr este resultado es de 4 días lo que significa un periodo extenso de lixiviación, además se llevo a cabo con ácidos orgánicos que son de alto costo.

Martínez N. L (2006), Realizo la investigación de la Recuperaron de cobalto mediante la lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal, para incrementar las extracciones de dicho metal, los resultados fueron favorables, se comprobó que a temperaturas de 368 K, una concentración de ácido sulfúrico de 100g/L, 1 g/L de sulfato de hierro (II), así como un contenido de sólido de 40 %, se pueden alcanzar valores de extracción de cobalto en un 50 %, pero no se tuvo en cuenta el uso de otros agentes reductores, ni se logro la temperatura deseada.

En otras investigaciones realizadas [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 reductor, obteniendo 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 (>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 [Michael, E. et al, 1970]. Demostrando posteriormente por un grupo de especialistas cubanos y alemanes de la academia de ciencias la posibilidad de tratamiento y las posibles formas en que se pueden encontrar las combinaciones de manganeso, níquel y cobalto.

Aunque los estudios sobre la mineralogía de la laterita permiten asegurar que el níquel y el cobalto en sus principales proporciones se encuentran en diferentes minerales, los intentos de separar dichos metales o sus minerales por los métodos tradicionales de beneficio no han arrojado los resultados esperados. Las experiencias desarrolladas en este sentido en el ISMM De Moa, [González, J., 1986, Heredia K Maria, 1999] muestran que solo el beneficio químico ofrece discretos resultados positivos desde el punto de vista tecnológico, no siendo así en lo económico.

Tomando como base los antecedentes relacionados con la recuperación de cobalto y otros metales, se decidió ratificar la posibilidad de incrementar su extracción, lixiviando las colas de la tecnología carbonato amoniacal en un medio ácido, empleando el sulfato de hierro (II) y la sacarosa como agente reductor variando algunos factores como % de sólido, concentración de reactivo y temperatura.

Caracterización de la materia prima (colas).

1.2. Composición Química.

El trabajo realizado por Mojena L y García L, al evento por el 250 Aniversario de la 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 especial cualitativo la composición elemental de las colas, la que se produce en la tabla 1.2.

Tabla 2. Resultados del Análisis Espectral a una Muestra de Colas

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	Fosfora	Trazas
Cobre	Milésimas	Lantano	NI
Cromo	Unidades	Plomo	NI

Del análisis espectral se puede plantear lo siguiente, las colas están constituidas fundamentalmente por hierro (Fe), silicio (Si), aluminio (Al), magnesio (Mg), cromo (Cr), en menor cantidad existe níquel y pequeñas cantidades de cobalto (Co), (Cd, Bi, Ti, Moho).

La composición química cuantitativa de las colas, varia 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 1.3).

Tabla 3. Rango de Variación de la Composición Química Promedio de las Colas.

Elementos u Óxidos	Contenido %	Elemento 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 ₂	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	0,0006 - < 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, poli metálico, que necesita beneficiarse para su aprovechamiento integral en cualquiera de sus componentes.

I.2.1 Composición Mineralógica.

Realizado un estudio mineralógico a las colas producidas por la tecnología carbonato amoniacal, se confirmó cuáles 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.5).

Tabla 4. Minerales Encontrados por DR-X.

FASE MINERAL	FORMULA
Magnetita	FeO*Fe ₂ O ₃
Hematita	Fe ₂ O ₃
Cromita	FeO(Cr: Al) ₂ .O ₃
Forsterita	2(Mg _{0,96} Fe _{0,04})O*SiO ₂
Andalusita	Al ₂ SiO ₅
Maghemita	γ- Fe ₂ O ₃

A partir de los resultados de la RD-X y el análisis químico se estimó la composición mineralógica, la cual ofrecemos en la tabla 1.6.

Tabla 5. Composición Mineralógica.

FASE MINERALOGICA	FORMULA	CONTENIDO %
Magnetita	FeO. Fe ₂ O ₃	51,20
Cromita	(Fe, Mg)O.(Cr, Al) ₂ .O ₃	8,20

-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	100	100

Como se muestra en la tabla, la cola es una mena de fina granulometría, debido a que el mineral que se procesa en la planta de níquel es previamente triturado y molido hasta 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 – 0,030 mm), los contenidos de oxido de Al no presentan una regularidad bien definida, pero la distribución presenta una variación muy precisa a la del cromo.

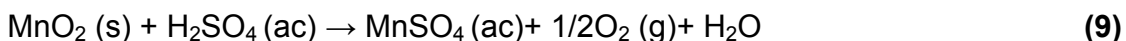
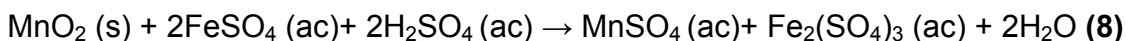
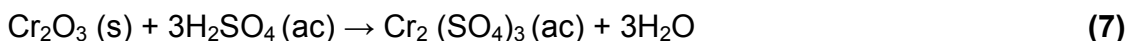
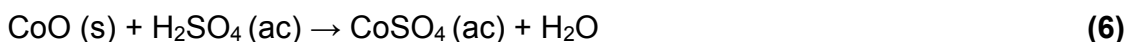
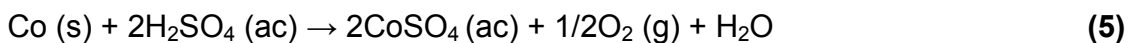
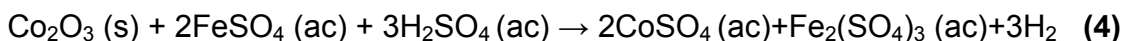
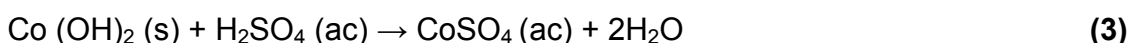
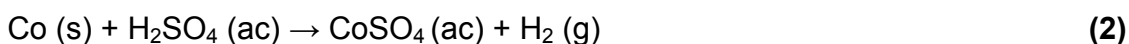
CAPITULO II. TERMODINAMICA DEL PROCESO DE LIXIVIACION.

La lixiviación es un proceso heterogéneo de extracción sólido – líquido mediante el cual pasan a la solución de forma selectiva uno o varios elementos metálicos, en presencia de un agente lixivante bajo determinadas condiciones.

II.1. Análisis termodinámico

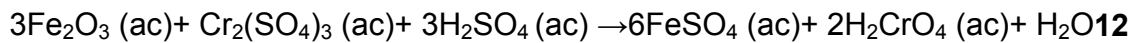
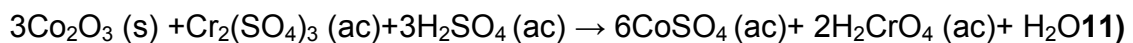
Para el análisis del proceso de lixiviación es necesario evaluar la espontaneidad de las posibles reacciones químicas, la magnitud en que estas puedan desarrollarse y las condiciones de temperaturas más propicias.

Las principales transformaciones físico-químicas que puedan ocurrir mediante la lixiviación con sulfato de hierro (II) en medio ácido de las colas obtenidas en la tecnología carbonato amoniacal, atendiendo a la forma en que se encuentran los minerales en ellas son:



Durante el proceso de lixiviación pueden existir otras reacciones colaterales, que muchas de ellas serán defendidas en el desarrollo del trabajo.

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 y hierro, produciéndose el cromo en forma hexavalente por las transformaciones 10, 11 y 12.



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

(II.1)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta G_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (II.2)$$

De una forma más detallada:

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT \quad (II.3)$$

$$\Delta S = \Delta S^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (II.4)$$

El resultado se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - T \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (II.5)$$

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/mol)

C_p : Variación de la capacidad calorífica (KJ/mol)

T: Temperatura (K)

La figura 2. muestra la posibilidad termodinámica de ocurrencia de todas las reacciones propuestas (reacción 1 - 9), donde se observa que la reacción de mayor espontaneidad es precisamente la reacción 7, en la cual, 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, magnesio y hierro, seguida por la ecuación 4 donde, reacciona el óxido de cobalto (III) (Co_2O_3) con el sulfato de hierro (II) (FeSO_4) en medio ácido (H_2SO_4), como tercera reacción mas probable esta la numero 1, reaccionando el cobalto metálico parcialmente reducido en los hornos de soleras múltiples (Co), la otra transformación es la 8 en la cual reacciona el óxido de manganeso (IV) (MnO_2) con el agente reductor también en medio ácido (H_2SO_4). Se puede decir 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.

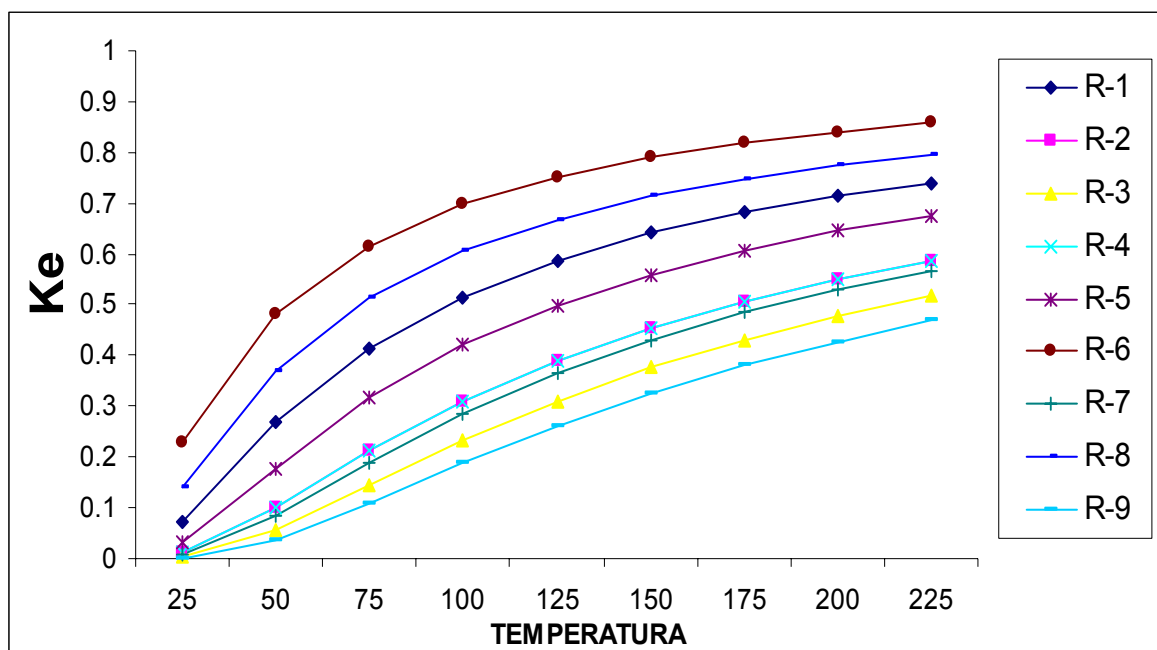


Figura 2. Posibilidad termodinámica de todas las reacciones propuestas, teniendo en cuenta el agente reductor (FeSO_4) y el medio.

La figura 3, muestra la posibilidad termodinámica de interacción de los óxidos superiores de cobalto y manganeso, presentes en la materia prima con el sulfato de hierro (II) en medio ácido, además de la presencia del cobalto 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 y 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 reducción de óxido de manganeso (IV) (MnO_2) y posteriormente la reacción del cobalto previamente reducido. Teniendo el cobalto las mayores posibilidades termodinámicas de ocurrencia, algo esencial para la selectividad del proceso de lixiviación.

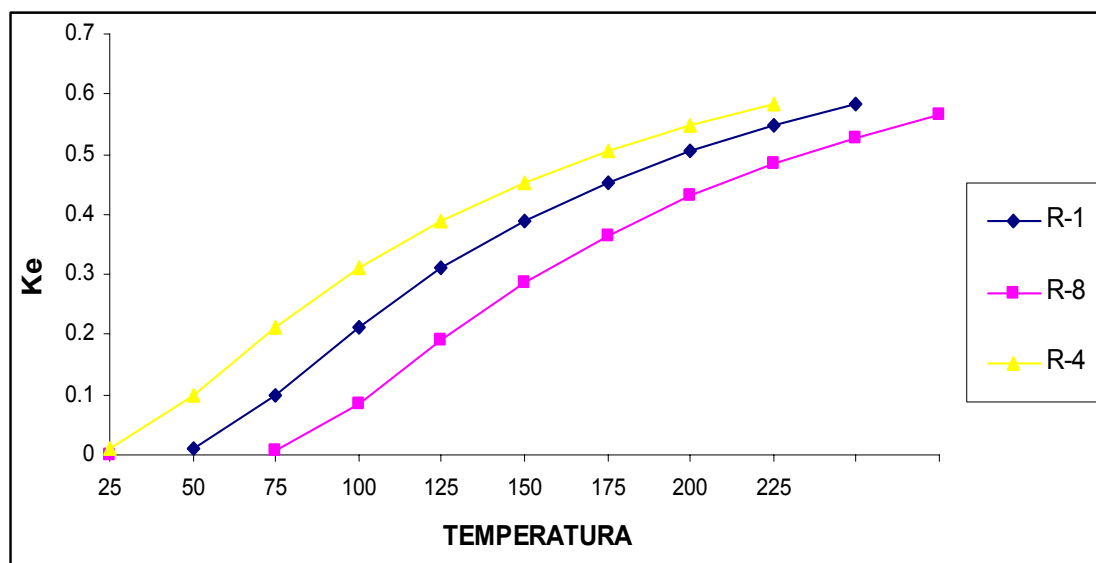
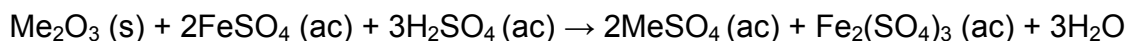


Figura 3: Influencia de la temperatura sobre la variación de Ke de óxidos superiores de manganeso, cobalto y el cobalto reducido con el sulfato de hierro (II) en medio ácido.

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



Las constantes de equilibrio que caracterizan estas reacciones son:

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

(II.6)

En función de las concentraciones sería:

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

(II.7)

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

$$K_c = \frac{c^3(H_2O) * c(Fe_2(SO_4)_3) * c^2(MeSO_4)}{c^3(H_2SO_4) * c(Me_2O_3) * c^2(FeSO_4)}$$

(II.8)

Si se consideran soluciones diluidas y concentración (H₂ O) constante y también constante la actividad (MeO) y actividad (Me₂O₃) y realizando las transformaciones pertinentes, la constante de equilibrio en función de las concentraciones quedaría:

$$K_c = \frac{c(Fe_2) * c^2(MeSO_4)}{c^3(H_2SO_4) * c^2(FeSO_4)} \quad (II.9)$$

La variación de energía libre esta dada por:

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (II.10)$$

Despejando en (II.10), se obtiene:

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

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 la figura 4, el cual relaciona la constante de equilibrio (K_e) con el inverso de la temperatura (1/T), nos da la posibilidad de conocer la reacción 4 la del oxido de cobalto (III) (Co₂O₃) reaccionando con sulfato de hierro (II) (FeSO₄) en un medio ácido (H₂SO₄) es la de mayor espontaneidad con relación a la reacción 5, donde el oxido de cobalto (III) (Co₂O₃) reacciona con el ácido sulfúrico (H₂SO₄), demostrándose una vez mas que la reacción 4 es la de mayor espontaneidad, muestra fundamental para la lixiviación del cobalto.

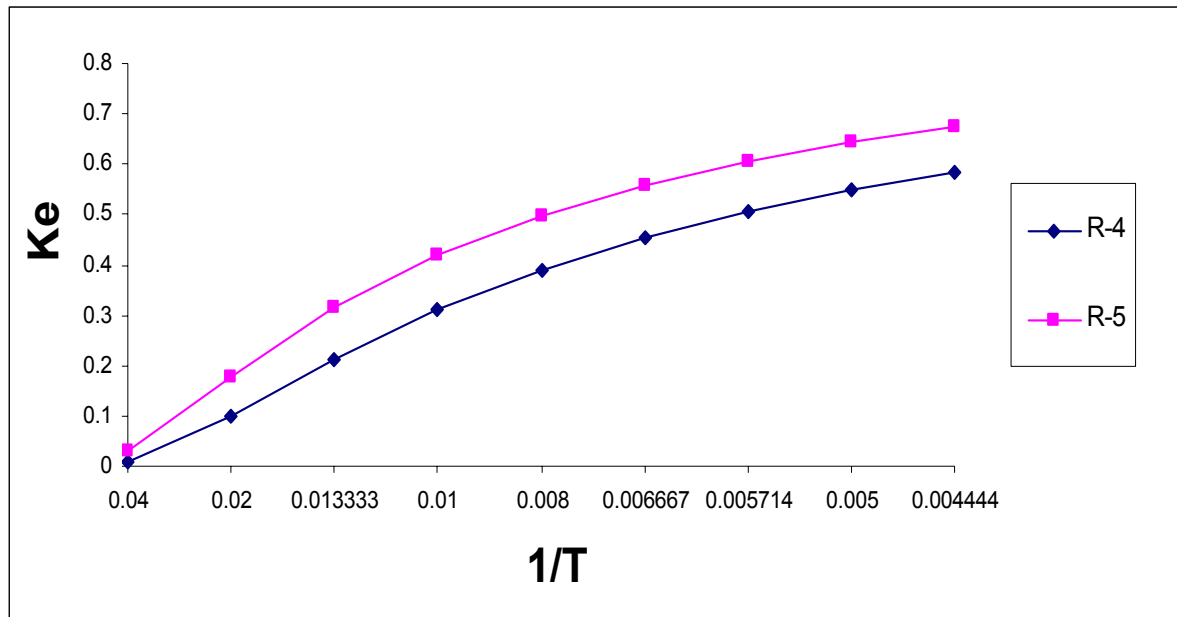
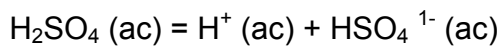
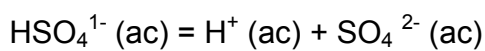


Figura 4: Constante de equilibrio (Ke) de las reacciones 4 y 5 en función del inverso de la temperatura, teniendo en cuenta el agente lixiviante y el medio.

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

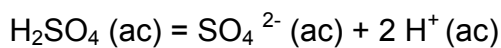


$$K_1 = \frac{c(\text{HSO}_4^-) * c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (\text{II.11})$$



$$K_2 = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) * c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_4^-)} \quad (\text{II.12})$$

Como resultado se obtiene:



$$K_3 = \frac{c(SO_4^{2-}) * c^2(H^+)}{c(H_2SO_4)} \quad (II.13)$$

Despejando la ecuación (II.13)

$$c(SO_4^{2-}) = \frac{K_3 * c(H_2SO_4)}{c^2(H^+)}$$

Y la combinación metálica disuelta se disocia según:



$$Ke = \frac{c(Me^{2+}) * c(SO_4^{2-})}{c(MeSO_4)} \quad (II.14)$$

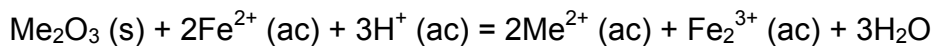
Sustituyendo se obtiene:

$$Ke = \frac{c(Me^{2+}) * K_3 * c(H_2SO_4)}{c(MeSO_4)} \quad (II.15)$$

Como:

$c(H_2SO_4)$ y $c(MeSO_4)$ es constante.

Entonces la transformación físico-química sería:



Y como la $c(H_2O)$ es constante:

$$Ke = \left[\frac{c^2(Me^{2+})}{c^3(H^+) * c^2(Fe^{2+})} \right] \quad (II.16)$$

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

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

$$c(Me^{2+}) = 10^{\frac{\left[-\frac{\Delta G}{2.3 \cdot RT} - \log c(Fe^{3+}) - 3pH + 2 \log c(Fe^{2+}) \right]}{2}} \quad (II.17)$$

Ahora despejamos Log:

$$\log \frac{c^2(Me^{2+})}{c^2(H^+) \cdot c(Fe^{2+})} = \frac{\Delta G}{2.3 RT}$$

$$\frac{c^2(Me^{2+})}{c^2(H^+) \cdot c(Fe^{2+})} = 10^{-\frac{\Delta G}{RT \cdot 2.3}}$$

$$c^2(Me^{2+}) = 10^{-\frac{\Delta G}{RT \cdot 2.3}} \cdot c^2(H^+) \cdot c(Fe^{2+})$$

$$c(Me^{2+}) = \sqrt{10^{-\frac{\Delta G}{RT \cdot 2.3}} \cdot c^2(H^+) \cdot c(Fe^{2+})}$$

$$c(Me^{2+}) = cH^+ \sqrt{10^{-\frac{\Delta G}{RT \cdot 2.3}} \cdot c(Fe^{2+})}$$

CAPITULO III. METODOLOGIA DE LA EXPERIMENTACION.

III.1. Estudio de algunos factores que influyen en la recuperación de cobalto por medio de la lixiviación con sulfato de hierro (II) y sacarosa en medio ácido de los residuos sólidos 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 a 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, desde las colas producida por la tecnología carbonato amoniacal.

En este capítulo se realiza un estudio de algunos factores que inciden en el proceso de lixiviación de las colas, buscando de ellos 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. 1998, Chalkley M, et all, 1998, Foris M.D, et all, 1997, Hellsten K.J, et all, 1998].

Además de los parámetros de temperatura y composición química de la solución abordado 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 A.N, et all 1975]

Los parámetros de estudio fueron:

- Temperatura del proceso.
- Concentración inicial del sulfato de hierro.
- Concentración de sacarosa.

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

En la investigación se utilizó muestra de cola en cantidades suficientes, la metodología utilizada durante la utilización de los experimentos es la siguiente:

1. Se tomó una muestra representativa de cola de la presa 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 cola fue sometida a un proceso de lavado con agua acidulada con el objetivo de eliminar la basicidad en ella adquirida en el proceso de lixiviación carbonato amoniacal, así como hidrocarburos productos de la reducción, luego se filtró y seco toda la muestra.
4. Para obtener la matriz de experimentación se utilizó el diseño factorial completo, que se basa, en combinar los factores con niveles escogidos. Se realizaron dos diseños de experimentos empleando las variables temperatura y concentración inicial de los agentes reductores (sulfato de hierro (FeSO_4) y sacarosa)
5. Teniendo en cuenta este diseño se procede al cálculo y determinación de los niveles de experimentación así como la realización de la matriz experimental codificada de investigación.
6. Se realizaron las pesadas de la materia prima y de reactivos, se mezcló el agua con la materia prima y se introdujeron al reactor hasta alcanzar la temperatura necesaria, posteriormente se le añadió el sulfato de hierro (II) o sacarosa y el ácido sulfúrico.

La investigación se realizó a escala de banco en un reactor de 19 litros de capacidad con un volumen de trabajo igual a 16.15 L. El tiempo de lixiviación de cada prueba fue de 30 minutos, tomado a partir de la experiencia práctica de investigaciones anteriores.

7. Se tomaron 6 muestras de la pulpa cada 5 minutos, después se filtraron, se secaron y se le realizó análisis por las técnicas de Fluorescencia de Rayos X, Absorción Atómica y Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).

8. Los resultados obtenidos son tratados por métodos estadísticos y se le realiza el análisis técnico y económico.

Tabla 7: Matriz codificada de investigación.

Nº de Exp.	X ₁	X ₂
1	+	+
2	-	+
3	+	-
4	-	-

Luego se determinaron los niveles de investigación los que se muestran a continuación.

Tabla 8: Niveles de Investigación.

Condiciones	c FeSO ₄ , g/L (c sacarosa, g/L)	Temperatura °C
Nivel mínimo	0.5 (280)	80
Nivel básico	0.75 (360)	85
Nivel máximo	1 (560)	90

A partir de estos niveles se conformo la matriz real de experimentación

Tabla 9: Matriz real de Experimentación.

Nº de Exp.	T °C	c FeSO ₄ , g/L (c sacarosa, g/L)
1	90	1 (41,54)
2	80	1 (41,54)
3	90	0,5 (20,77)

4	80	0,5 (20,77)
---	----	-------------

Después de conformar la matriz real se realizaron los cálculos necesarios para determinar la masa de cada una de las pruebas para garantizar las concentraciones y cantidades establecidas en la matriz anterior.

III.2. Calculo de la Masa de Sólido y la Masa de Líquido.

Primeramente se fijó el porcentaje de sólido que fue de un 30 % y el volumen de 17 L de pulpa.

Después se calcula la densidad de la pulpa para obtener la masa del sólido y del líquido utilizando la ecuación siguiente:

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

(III.2.1)

Donde:

ρ_{pulpa} : densidad de la pulpa (Kg./L)

$\rho_{sólido}$: densidad del sólido (Kg./L).

$\rho_{líquido}$: densidad del líquido (Kg./L).

$X_{sólido}$: por ciento de sólido %

.

Y conociendo que:

$\rho_{sólido} = 2.17 \text{ Kg/L}$ y $\rho_{líquido} = 1 \text{ Kg/L}$

Sustituyendo en la expresión anterior y despejando se obtiene la densidad de la pulpa.

$$\frac{1}{\rho_{pulpa}} = \frac{0,3}{2,17} + \frac{1-0,3}{1}$$

$$\rho_{pulpa} = 1.193 \text{ Kg / L}$$

Mediante la ecuación siguiente

$$m_{pulpa} = \rho_{pulpa} * V_{pulpa} \quad (III.2.2)$$

Donde:

m_{pulpa} = masa de la pulpa

V_{pulpa} = volumen de la pulpa.

ρ_{pulpa} : densidad de la pulpa.

Antes se realizo el cálculo del volumen útil de la pulpa:

$$V_{util} = V_{Total} * \alpha$$

$$V_{util} = 19 * 0.85$$

$$V_{util} = 16.15 L$$

Conociendo el volumen y la densidad de la pulpa se sustituye en la ecuación III.2.2 y se obtiene.

$$m_{pulpa} = 1.193 * 16.5$$

$$m_{pulpa} = 19.26 Kg$$

Aplicando la expresión siguiente:

$$m_{sol} = \frac{m_{pulpa} * \%_{sol}}{100}$$

$$m_{sol} = \frac{19.26 * 30}{100} \quad (III.2.3)$$

$$m_{sol} = 5.78 Kg$$

Se sustituye en la ecuación siguiente.

$$m_{liq} = \frac{m_{pulpa} * \%_{liquido}}{100}$$

$$m_{liq} = \frac{19.26 * 70}{100} \quad (III.2.4)$$

$$m_{liq} = 13.48 Kg$$

III.3. Calculo de la masa de ácido sulfúrico, de sulfato de hierro (II) y sacarosa.

La masa de ácido sulfúrico H_2SO_4 , de sulfato de hierro (II) $FeSO_4$ y sacarosa se obtuvieron a partir de cálculos estequiométricos realizados. Según la matriz real de experimentación la cantidad de ácido sulfúrico a utilizar se calculo para concentraciones de 20 g/L; la de sulfato de hierro (II) para 0,5 y 1 g/L.

Los valores de la masa del líquido fueron los calculados anteriormente correspondientes al % del sólido y la densidad de H_2O .

Masa de ácido sulfúrico:

Para 20 g/L y 30 % de sólido

$$m(H_2SO_4) = c(H_2SO_4) * V_{liq} \quad (III.3.1)$$

$$m(H_2SO_4) = c(H_2SO_4) * \frac{m_{liq}}{\rho_{liq}}$$

$$m(H_2SO_4) = 20 * \frac{13.48}{1}$$

$$m(H_2SO_4) = 269.6Kg$$

Donde:

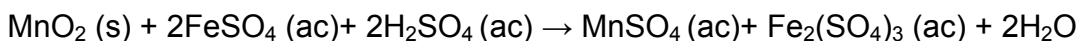
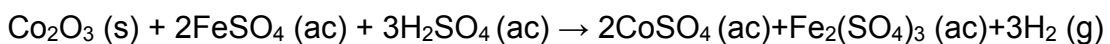
m (H_2SO_4): masa de ácido sulfúrico (Kg.)

c (H_2SO_4): concentración de ácido sulfúrico (g/L).

m_{liq}: masa del liquido (H_2O) (Kg.)

ρ_{liq}: densidad del líquido (Kg./L)

Masa de sulfato de hierro (II)



Para 0,5 g/L y 30 % de sólido.

$$\begin{aligned}
m(\text{FeSO}_4) &= c(\text{FeSO}_4) * V_{liq} \\
m(\text{FeSO}_4) &= c(\text{FeSO}_4) * \frac{m_{liq}}{\rho_{liq}} \\
m(\text{FeSO}_4) &= 0.5 * \frac{13.48}{1} \\
m(\text{FeSO}_4) &= 6.74 \text{ g}
\end{aligned}
\tag{III.3.2}$$

Para 1 g/L y 30 % de sólido

$$\begin{aligned}
m(\text{FeSO}_4) &= c(\text{FeSO}_4) * V_{liq} \\
m(\text{FeSO}_4) &= c(\text{FeSO}_4) * \frac{m_{liq}}{\rho_{liq}} \\
m(\text{FeSO}_4) &= 1 * \frac{13.48}{1} \\
m(\text{FeSO}_4) &= 13.48 \text{ g}
\end{aligned}$$

Masa de Sacarosa

Para 20,77 g/L y 30 % de sólido.

$$\begin{aligned}
m(\text{sacarosa}) &= c(\text{sacarosa}) * V_{liq} \\
m(\text{sacarosa}) &= c(\text{sacarosa}) * \frac{m_{liq}}{\rho_{liq}} \\
m(\text{sacarosa}) &= 20,77 * \frac{13.48}{1} \\
m(\text{sacarosa}) &= 280 \text{ g}
\end{aligned}
\tag{III.3.2}$$

Para 41,54 g/L y 30 % de sólido

$$\begin{aligned}
m(\text{sacarosa}) &= c(\text{sacarosa}) * V_{liq} \\
m(\text{sacarosa}) &= c(\text{sacarosa}) * \frac{m_{liq}}{\rho_{liq}} \\
m(\text{sacarosa}) &= 41,54 * \frac{13.48}{1} \\
m(\text{sacarosa}) &= 560 \text{ g}
\end{aligned}$$

Tabla 10: Matriz de materiales de experimentación.

No. P	T °C	m(H ₂ SO ₄),g	m(FeSO ₄),g y m(sacarosa),g	m(sólido), g	m(liquido),g
1	90	269.6	13.48 (560)	5.78	13.48
2	80	269.6	13.48 (560)	5.78	13.48
3	90	269.6	6.74 (280)	5.78	13.48
4	80	269.6	6.74 (280)	5.78	13.48

III.4. Reactivos y materiales utilizados.

El trabajo fue realizado en el laboratorio de Hidrometalurgia en el ISMM, donde se utilizaron los reactivos siguientes:

- Ácido sulfúrico con una concentración de 20 g/L.
- Sulfato de hierro (II) (FeSO₄)
- Sacarosa
- Residual Sólido de la tecnología carbonato amoniacal (Cola).

Los materiales y herramientas utilizados fueron los siguientes:

- Agitador mecánico
- Embudos
- Papel de filtro
- Materiales de protección
- guantes de amianto
- Balanza analítica
- reactor (19 L)
- Tubos de ensayo
- Beaker
- Termómetro
- Vidrio reloj

- Pipetas
- Bomba al vacío
- Estufa
- Buretas

III.5 Instalación empleada en el proceso de investigación.

III.6. Técnicas de análisis.

III.6.1. Análisis mineralógico por el método de difracción de rayos X.

Este método consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra, y mediante un detector montado en un goniómetro se mide el ángulo donde aparecen los rayos difractados, así como la intensidad de los mismos, basado en la ley de Bragg; cuya expresión matemática es la siguiente:

$$n\lambda = 2d \sin \alpha$$

Donde:

n: orden de difracción (1, 2, 3,...,n)

d : distancia interplanar de la red cristalina.

λ : longitud de onda de la radiación "X"

α : ángulo de incidencia entre los rayos X y el plan reticular de difracción..

III.6.2 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 la fluorescencia es proporcional al contenido de dicho elemento de la muestra. El espectrómetro es capaz de separar las diferentes longitudes de onda y determinar su intensidad. Y mediante la resolución de un sistema de ecuaciones se calculan las concentraciones de los diferentes elementos relacionándolos con una serie de

muestras patrones con que se calibro el equipo. Las mediciones se realizaron en un difractor de rayos X Phillips PW.

III.6.3. 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 dominado método espectrofotométrico de absorción atómica (el más empleado en los análisis) se utilizó en la determinación de la composición química de los sólidos y licores obtenidos del proceso de lixiviación investigado, así como el ICP.

III.7. Método cinético de la investigación.

El método de estudio cinético del proceso de lixiviación a escala de banco, 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:

$$\frac{d\xi(Me)}{d\tau} = k * C_1^a * C_2^b * C_3^c * e^{-\frac{E}{RT}} * \%sol^m \quad (III.7.1)$$

Donde:

ξ_{Me} : Extracción de cobalto (%).

k: Constante de velocidad.

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

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

C_3 : Concentración inicial de sacarosa (g/L).

E: Energía de activación (KJ/mol).

R: Constante universal de los gases (KJ/molK).

T: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

a: Coeficientes empíricos.

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

Para la influencia de los reactivos:
temperatura:

Para la influencia de la

$$\frac{d\xi_{Me}}{d\tau} = k * C_1^a \quad (\text{II.7.3})$$

$$\frac{d\xi_{Me}}{d\tau} = k * e^{\frac{-E}{RT}} \quad (\text{III.7.4})$$

Los coeficientes (a, E) se determina analíticamente por la siguiente relación:

Para la influencia de los coeficientes.

Para la influencia de la temperatura:

$$\frac{\left(\frac{d\xi_{Me}}{d\tau_1}\right)}{\left(\frac{d\xi_{Me}}{d\tau_2}\right)} = \frac{C_1^a}{C_2^a} \quad (\text{III.7.5})$$

$$\frac{\left(\frac{d\xi_{Me}}{d\tau_1}\right)}{\left(\frac{d\xi_{Me}}{d\tau_2}\right)} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_1}}}{e^{-\frac{E}{RT_2}}} \quad (\text{III.7.6})$$

Logaritmizando la expresión anterior (III.7.5):

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

Se despeja a:

$$a = \frac{\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_2}}{\log C_1 - \log C_2}$$

Logaritmizando la expresión anterior (III.7.6):

$$\log \frac{d\xi_{Me}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Me}}{d\tau_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Se despeja E:

$$E = \frac{\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_2}}{\frac{1}{2,31 * R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

El coeficiente b y E, también se calcula de la misma forma.

Los cálculos de extracción fueron realizados según la expresión:

$$\xi_{Me} = \frac{m(Me)_{inicial} - m(Me)_{final}}{m(Me)_{inicial}} * 100 \quad (III.7.4)$$

Donde:

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

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

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

CAPITULO IV: ANALISIS DE RESULTADOS.

IV.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE LIXIVIACION.

Analizando la influencia de la temperatura por medio de la figura 6 y 7, de la cinética del cobalto y manganeso cuando se emplea sulfato de hierro (II) como agente reductor.

Se interpreta que la extracción de cobalto depende directamente de la variable de estudio, con el aumento de la temperatura hasta 90 °C se obtiene recuperaciones de hasta 31,3% de cobalto a tiempo de 30 min. mientras que a ese mismo tiempo la recuperación es de 26,9% cuando la temperatura es de 80 °C.

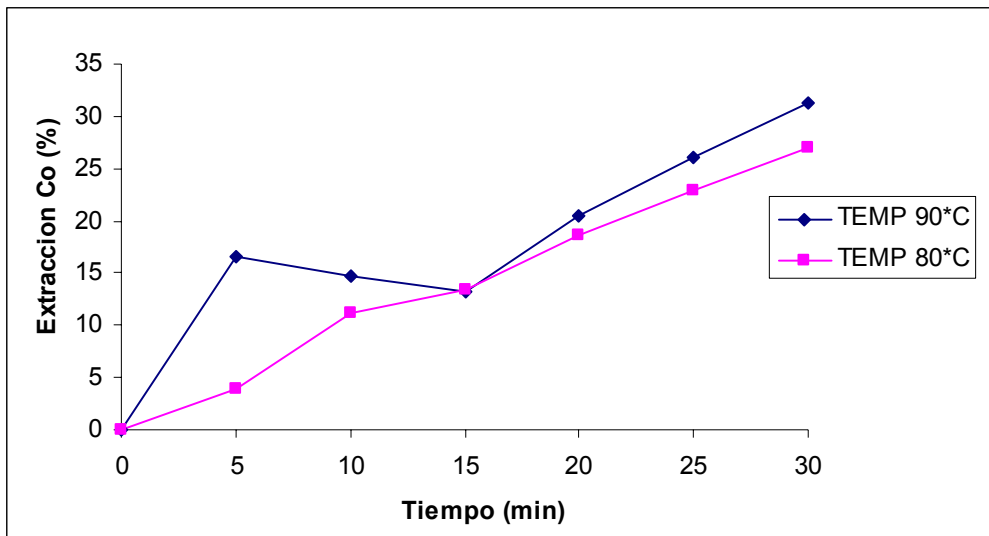


Figura 6. Extracción de cobalto en el tiempo teniendo en cuenta la temperatura.

En la figura se observa un crecimiento brusco de la recuperación del metal durante los primeros 5 minutos, luego la misma varía, aumentando ligeramente el valor de las extracciones de cobalto.

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

Teniendo en cuenta el Fig. 6 y las expresiones III.7.6.

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

$$T_2 = 80^\circ\text{C} \quad \text{y} \quad T_1 = 90^\circ\text{C}$$

$$\tau_1 = 2,6 \text{ min.} \quad \text{Y} \quad \tau_2 = 8,9 \text{ min.}$$

Despejando E y sustituyendo los valores se obtiene:

$$E = \frac{\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_2}}{\frac{1}{2,31 * R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$E = \frac{\log \frac{10}{2,6} - \log \frac{10}{8,9}}{\frac{1}{2,31 * 8,31} * \left(\frac{1}{378} - \frac{1}{388} \right)}$$

$$E = 573 \text{ KJ / molK}$$

El valor de la energía de activación muestra que en el proceso de lixiviación la etapa limitante es el régimen cinético, o sea, la etapa donde ocurre la reacción química, esta puede verse favorecida con un aumento de la temperatura durante el proceso.

Con este valor la expresión cinética resulta ser:

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k * e^{\frac{-573}{RT}}$$

El régimen en que se desarrolla el proceso es cinético.

En la figura 7, se muestra el comportamiento de las extracciones de manganeso respecto a la variación de la temperatura, se aprecia la influencia positiva de la variable sobre dicha especie metálica durante los primeros 5 minutos manifestándose un incremento de las extracciones de manganeso hasta 25,3 % a una temperatura de 90 °C, mientras que a 80 °C, las extracciones no son muy significativas de 20,9 %.

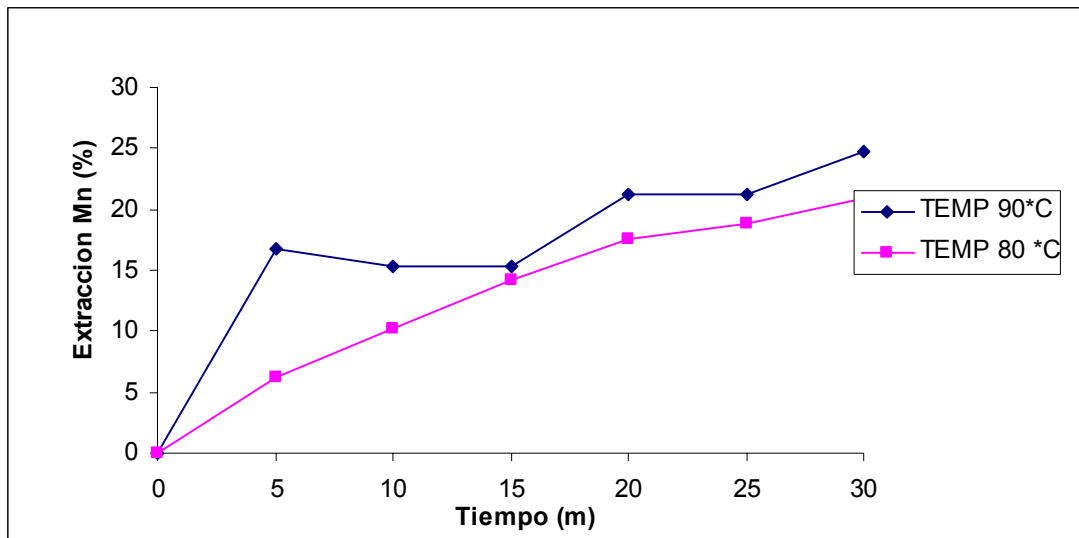


Figura 7. Extracción de manganeso en el tiempo teniendo en cuenta la temperatura.

En la figura se observa un crecimiento brusco de la recuperación del metal durante los primeros 5 minutos, luego la misma toma una forma sinusoidal, debido a otras reacciones de oxidación reducción que pueden ocurrir, y continua aumentando ligeramente el valor de las extracciones de manganeso

La influencia de la temperatura en la lixiviación del manganeso es mostrado mediante un análisis cuantitativo que permita determinar el grado de incidencia de este factor mediante la energía de activación.

$$T_2 = 80^{\circ}\text{C} \quad \text{y} \quad T_1 = 90^{\circ}\text{C}$$

$$\tau_1 = 5,2 \text{ min.} \quad \text{y} \quad \tau_2 = 12,2 \text{ min.}$$

Despejando E y sustituyendo los valores se obtiene:

$$E = \frac{\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_2}}{\frac{1}{2,31 * R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$E = \frac{\log \frac{10}{5,2} - \log \frac{10}{12,2}}{\frac{1}{2,31 * 8,31} * \left(\frac{1}{378} - \frac{1}{388} \right)}$$

$$E = 220 \text{ KJ / molK}$$

Verificándose que la etapa limitante es la del régimen cinético, y la expresión queda de la siguiente forma:

$$\frac{d\xi_{Mn}}{d\tau} = k * e^{\frac{-220}{RT}}$$

Estando en un régimen cinético

En la figura 8 y 9 se muestra la influencia de la temperatura con respecto a la extracción del cobalto y manganeso cuando se emplea como agente reductor la sacarosa.

A diferencia del análisis realizado anteriormente, para la recuperación de cobalto y manganeso con uso de la sacarosa se definen muy claramente las curvas cinéticas a diferentes temperaturas. Siendo directamente proporcional la relación que existe con la extracción.

Obteniendo paulatinamente un incremento en la extracción, logrando valores máximos de recuperación de cobalto a 90 °C de 27,3 % a los 25 minutos y de 21,9 % a los 30 minutos cuando la temperatura es a 80 °C.

Mientras que para recuperación de manganeso a 90 °C, es de 23 % a los 25 min. teniendo un decrecimiento a los 30 min. Hasta 21,19 % y de 20,6 % a los 30 min. cuando la temperatura de trabajo es de 80 °C.

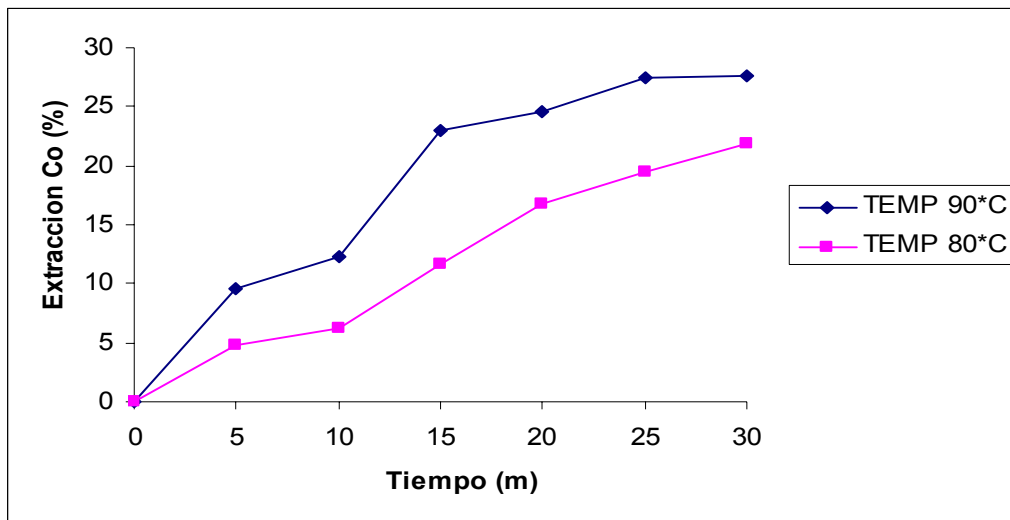


Figura 8. Extracción de Co con la sacarosa teniendo en cuenta el tiempo en función de la temperatura.

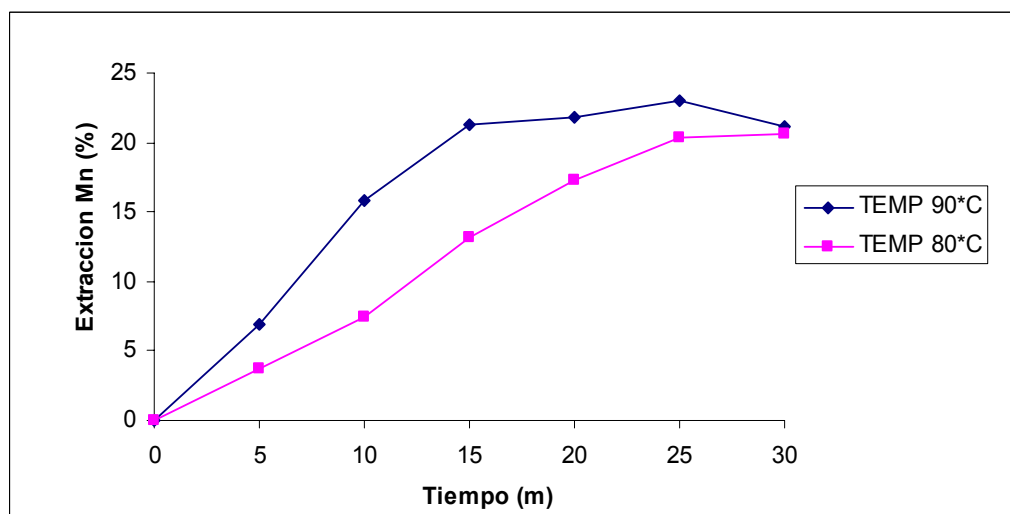


Figura 9. Extracción de Co con la sacarosa teniendo en cuenta el tiempo en función de la temperatura.

La influencia cuantitativa de la temperatura en la lixiviación del cobalto y el manganeso cuando se emplea como agente reductor la sacarosa se muestran en los cálculos siguientes:

$$\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_3} = -\frac{E}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_2 = 80^\circ\text{C} \quad \text{y} \quad T_1 = 90^\circ\text{C}$$

$$\tau_1 = 5 \text{ min.} \quad \text{y} \quad \tau_3 = 13,2 \text{ min.}$$

Despejando E y sustituyendo los valores se obtiene:

$$E = \frac{\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_3}}{\frac{1}{2,31 * R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$E = \frac{\log \frac{10}{5} - \log \frac{10}{13,2}}{\frac{1}{2,31 * 8,31} * \left(\frac{1}{378} - \frac{1}{388} \right)}$$

$$E = 248 \text{ KJ / molK}$$

El valor de la energía de activación muestra que en el proceso de lixiviación la etapa limitante es el régimen cinético, o sea, la etapa donde ocurre la reacción química, esta puede verse favorecida con un aumento de la temperatura durante el proceso.

Con este valor la expresión resulta ser:

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k * e^{\frac{-248}{RT}}$$

Para el análisis de la energía de activación de la reacción de manganeso cuando es empleado la sacarosa se realiza el cálculo siguiente

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

$$T_2 = 80^{\circ}\text{C} \quad \text{y} \quad T_1 = 90^{\circ}\text{C}$$

$$\tau_1 = 5,7 \text{ min.} \quad \text{y} \quad \tau_2 = 11,9 \text{ min.}$$

Despejando E y sustituyendo los valores se obtiene:

$$E = \frac{\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_2}}{\frac{1}{2,31 * R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$E = \frac{\log \frac{10}{5,7} - \log \frac{10}{11,9}}{\frac{1}{2,31 * 8,31} * \left(\frac{1}{378} - \frac{1}{388} \right)}$$

$$E = 182 \text{ KJ / molK}$$

El valor de la energía de activación muestra que en el proceso de lixiviación la etapa limitante es el régimen cinético, o sea, la etapa donde ocurre la reacción química, esta puede verse favorecida con un aumento de la temperatura durante el proceso.

Con este valor la expresión resulta ser:

$$\frac{d\xi_{Mn}}{d\tau} = k * e^{\frac{-182}{RT}}$$

IV.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION INICIAL DE SULFATO DE HIERRO (II) EN EL PROCESO DE LIXIVIACION.

La figura 10 muestra la extracción de cobalto con respecto al tiempo a diferentes concentraciones de sulfato de hierro (II), se aprecia la variación de la recuperación de cobalto con una influencia positiva de la cantidad de sulfato de hierro (II) sobre dicha extracción del metal.

Se observa como aumenta la extracción de cobalto, transcurrido solamente los primeros 5 minutos de la lixiviación con valores de 32,8% y 26,9%, para concentraciones de 1 g/L y 0,5 g/L respectivamente demostrándose que a mayores concentraciones de sulfato de hierro (II) existen mayores extracciones de cobalto.

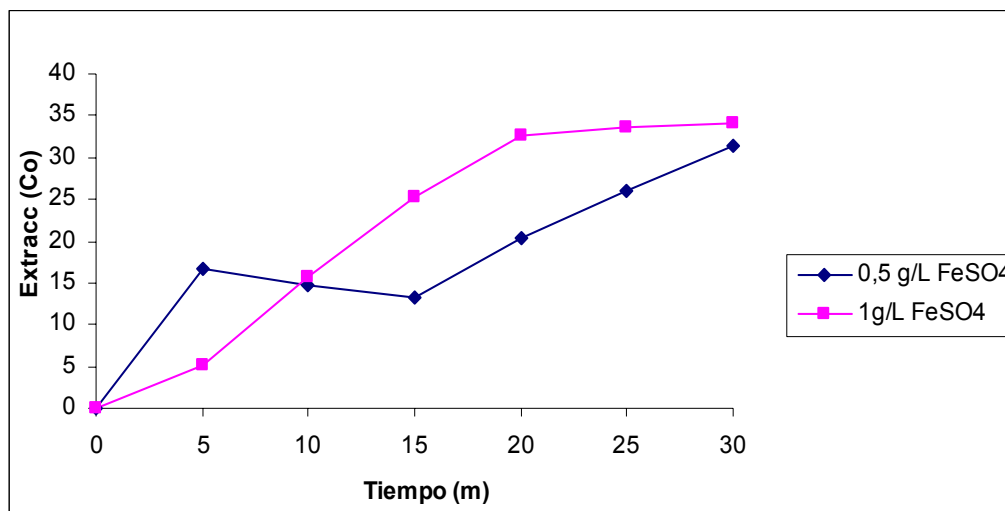


Figura 10. Extracción de cobalto en el tiempo variando la cantidad de sulfato de hierro (II).

Podemos observar claramente en la figura que hay un aumento de extracción de cobalto a los 5 minutos con una concentración de 0,5 g/L y que decrece hasta los 15 minutos, manteniéndose el resto del experimento por debajo de la prueba realizada a la concentración de 1 g/L de FeSO_4 , teniendo un cruce de las curvas a los 10 minutos.

Para el calculo del coeficiente (a) se tiene en cuenta la figura 10

$$\frac{\left(\frac{d\xi_{Me}}{d\tau_1} \right)}{\left(\frac{d\xi_{Me}}{d\tau_2} \right)} = \frac{C_1^a}{C_2^b}$$

Y logaritmizando la expresión anterior:

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

$$\tau_1 = 3,2 \text{ min.} \quad y \quad \tau_2 = 7,1 \text{ min.} \quad \tau_1 = 20 \text{ min.} \quad y \quad \tau_2 = 12,5 \text{ min.}$$

$$C_1 = 0.5 \text{ g/L} \quad y \quad C_2 = 1 \text{ g/L} \quad C_1 = 0.5 \text{ g/L} \quad y \quad C_2 = 1 \text{ g/L}$$

Despejando y sustituyendo a.

$$a = \frac{\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_2}}{\log C_1 - \log C_2}$$

$$a = \frac{\log \frac{10}{3,2} - \log \frac{10}{7,1}}{\log 0,5 - \log 1}$$

$$a = -0,573$$

El valor del orden de la reacción ocurre en el intervalo de 0-10 minutos, mientras que a mayores tiempos el coeficiente que se ajusta se muestra en el cálculo siguiente:

$$a = \frac{\log \frac{d \xi_{Co}}{d \tau_1} - \log \frac{d \xi_{Co}}{d \tau_2}}{\log C_1 - \log C_2}$$

$$a = \frac{\log \frac{20}{20} - \log \frac{20}{12,5}}{\log 0,5 - \log 1}$$

$$a = 0,680$$

Dando lugar a la expresión.

En el intervalo de 0-10 minutos.

En el intervalo de 10-30 minutos.

$$\frac{d \xi_{Co}}{d \tau} = k * C_{FeSO_4}^{-0.573}$$

$$\frac{d \xi_{Co}}{d \tau} = k * C_{FeSO_4}^{0.680}$$

Es decir, existe un comportamiento en la recuperación de cobalto variable en dependencia de la cantidad de sulfato de hierro inicial.

La figura 11, representa las expresiones del manganeso a diferentes concentraciones de sulfato de hierro (II). Se aprecia la influencia de la concentración de este sobre la recuperación del magnesio, la cual es positiva, , ya que a los 5 minutos, la extracción de manganeso para la mayor concentración de sulfato de hierro (II), alcanza alrededor del 25,3%, luego de una ligera disminución a partir de los 10 minutos, por debajo hasta del valor de extracción para la concentración menor de sulfato de hierro (II).

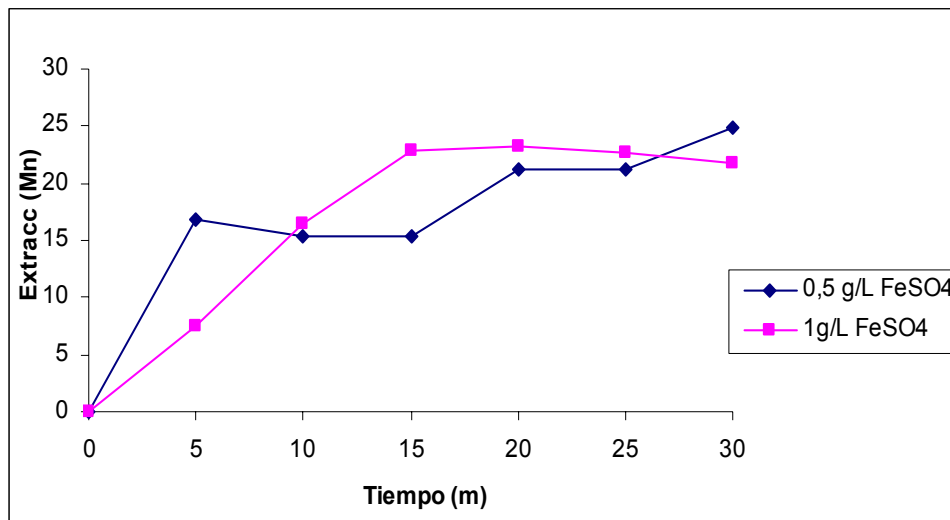


Figura 11. Extracción de manganeso en el tiempo variando la cantidad de sulfato de hierro (II).

Se observa en la figura que hay un aumento de extracción de manganeso a los 5 minutos con una concentración de 0,5 g/L y que decrece hasta los 15 minutos, manteniéndose el resto del experimento por debajo de la prueba realizada a la concentración de 1 g/L de FeSO_4 , teniendo un cruce de las curvas a los 10 y 22 minutos.

$$\tau_1 = 3,1 \text{ min.} \quad \text{y} \quad \tau_2 = 6,7 \text{ min.}$$

$$C_1 = 0.5 \text{ g/L} \quad \text{y} \quad C_2 = 1 \text{ g/L}$$

Se realiza el mismo procedimiento de cálculo, se despeja y sustituye, obteniendo:

$$a = \frac{\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_2}}{\log C_1 - \log C_2}$$

$$a = \frac{\log \frac{10}{3,1} - \log \frac{10}{6,7}}{\log 0,5 - \log 1}$$

$$a = -0,576$$

El valor del orden de la reacción ocurre en el intervalo de 0-10 minutos, mientras que a mayores tiempos el coeficiente que se ajusta se muestra en el calculo siguiente:

$$a = \frac{\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_2}}{\log C_1 - \log C_2}$$

$$a = \frac{\log \frac{20}{18,5} - \log \frac{20}{13}}{\log 0,5 - \log 1}$$

$$a = 0.509$$

Dando lugar a la expresión.

En el intervalo de 0-10 minutos.

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k * C_{FeSO_4}^{-0.576}$$

En el intervalo de 10-30 minutos.

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k * C_{FeSO_4}^{0.509}$$

Es decir, existe un comportamiento en la recuperación de cobalto variable en dependencia de la cantidad de sulfato de hierro inicial.

IV.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION INICIAL DE LA SACAROSA

La figura 12, refleja el comportamiento de la extracción de cobalto en el tiempo variando la concentración inicial de la sacarosa.

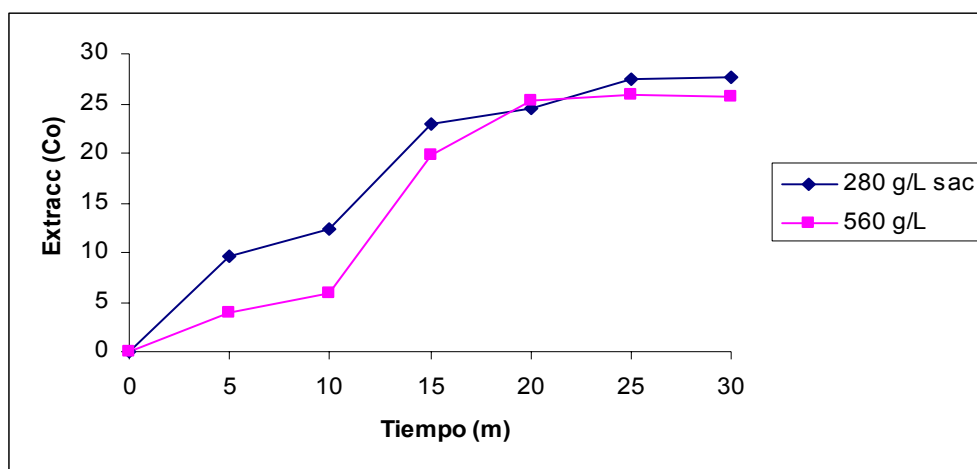


Figura 12. Extracción de cobalto en el tiempo variando la concentración inicial de sacarosa

Se muestra que a los 15 minutos de lixiviación la extracción de cobalto es de 25 % ya que se logra alcanzar la máxima extracción de 28 % a los 25 minutos a la concentración de 20,77 g/L mientras que a mayores concentraciones de sacarosa la extracción es inferior en todos los casos.

Para determinar el coeficiente (a), el cual tiene en cuenta la concentración de ácido sulfúrico en el sistema, se relaciona la figura 12 y la expresión III.7.5, la cual relaciona la extracción de cobalto en el tiempo con la concentración de sacarosa.

$$\frac{\left(\frac{d\xi_{Me}}{d\tau_1} \right)}{\left(\frac{d\xi_{Me}}{d\tau_2} \right)} = \frac{C_1^a}{C_2^a}$$

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

$$\tau_1 = 5 \text{ min.} \quad \text{y} \quad \tau_2 = 11,3 \text{ min.}$$

$$C_1 = 20,77 \text{ g/L} \quad \text{y} \quad C_2 = 41,54 \text{ g/L}$$

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

$$a = \frac{\log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_1} - \log \frac{d\xi_{Co}}{d\tau_2}}{\log C_1 - \log C_a}$$

$$a = \frac{\log \frac{10}{5} - \log \frac{10}{11,3}}{\log 20,77 - \log 41,54}$$

$$a = -0,373$$

Originando la expresión siguiente:

$$\frac{d\xi_{Co}}{d\tau} = k * C_{sacarosa}^{-0.373}$$

A continuación en la figura 13 se muestra la influencia inversa de la concentración de sacarosa a 280 g/L con los valores de extracción del manganeso de 23 % a los 25 minutos de lixiviación mientras que a mayores concentración de sacarosa (569 g/L), la extracción de manganeso es inferior, teniendo un solapamiento a partir de los 20 minutos.

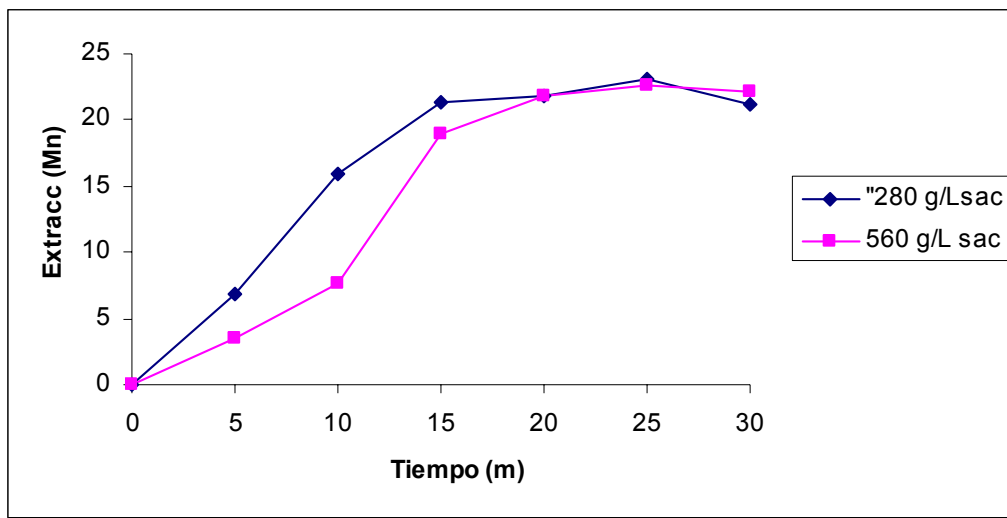


Figura 13 Extracción de manganeso en el tiempo variando la concentración de sacarosa.

Para determinar el coeficiente (α), el cual tiene en cuenta la concentración de sacarosa, se relaciona la figura 13 y la expresión III.7.5.

$$\tau_1 = 6,6 \text{ min.} \quad \text{y} \quad \tau_2 = 11,1 \text{ min.}$$

$$C_1 = 20,77 \text{ g/L} \quad \text{y} \quad C_2 = 41,54 \text{ g/L}$$

Despejando la expresión (a) y sustituyendo los valores se obtiene:

$$a = \frac{\log \frac{d \xi_{Co}}{d \tau_1} - \log \frac{d \xi_{Co}}{d \tau_3}}{\log C_1 - \log C_3}$$

$$a = \frac{\log \frac{10}{6,6} - \log \frac{10}{11,1}}{\log 20,77 - \log 41,54}$$

$$a = -0,205$$

Originando la expresión siguiente:

$$\frac{d \xi_{Mn}}{d \tau} = k * C_{sacarosa}^{-0.205}$$

Significando esto que a medida que aumenta la concentración inicial de sacarosa disminuye la extracción del manganeso.

IV. 4. MODELOS CINETICOS DE COBALTO Y MANGANESO PARA SUS RESPECTIVAS RECUPERACIONES A PARTIR DE LOS RESIDUALES SÓLIDOS DE LA TECNOLOGIA CARBONATO AMONIACAL.

Una vez realizado los cálculos correspondientes de los epígrafes anteriores se obtiene la ecuación cinética del proceso de lixiviación con sulfato de hierro (II) y sacarosa en medio ácido de los residuos sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, con el fin de obtener cobalto y manganeso.

Análisis literal del modelo cinético.

$$\frac{dc_{Me}}{d\tau} = k * (c(Me)_e - c(Me)_t) * C_{AR}^a * e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\frac{dc(Me)}{(c(Me)_e - c(Me)_t)} = k * C_{AR}^a * e^{-\frac{E}{RT}} * d\tau$$

Integrando:

$$\int_{c(Me)_t}^{c(Me)_e} \frac{dc(Me)}{(c(Me)_e - c(Me)_t)} = k * C_{AR}^a * e^{-\frac{E}{RT}} \int_0^{\tau} d\tau$$

Operando Integrales.

$$\ln(c(Me)_e - c(Me)_t) = k * C_{AR}^a * e^{-\frac{E}{RT}} * \tau$$

Ejecutando Operación

$$(c(Me)_e - c(Me)_t) = e^{k * C_{AR}^a * e^{-\frac{E}{RT}} * \tau}$$

Despejando

$$c(Me)_t = c(Me)_e - e^{k * C_{AR}^a * e^{-\frac{E}{RT} * \tau}}$$

Modelo cinético para el Cobalto

$$c(Co)_t = c(Co)_e - e^{k * C_{FeSO_4}^{0,573} * e^{-\frac{573}{RT} * \tau}}$$

$$c(Co)_t = c(Co)_e - e^{k * C_{sacarosa}^{-0,361} * e^{-\frac{248}{RT} * \tau}}$$

Modelo cinético para el Manganeo

$$c(Mn)_t = c(Mn)_e - e^{k * C_{FeSO_4}^{0,576} * e^{-\frac{220}{RT} * \tau}}$$

$$c(Mn)_t = c(Mn)_e - e^{k * C_{sacarosa}^{-0,198} * e^{-\frac{182}{RT} * \tau}}$$

CAPITULO V. VALORACION ECONOMICA.

Partiendo de los beneficios que pudiera adoptar la aplicación del proceso de lixiviación ácida para la recuperación del cobalto presente en los residuos sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, como la reducción del consumo de ácido sulfúrico y el incremento de la recuperación de cobalto.

Tomando las normas de consumo de ácido- mineral es de 0,055 t/t de mineral según datos experimentales y considerando que como promedio en la planta de lixiviación se procesa alrededor de 1000 t de mineral diario (residuo sólido), la cantidad de ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II) a emplear sería:

Consumo de ácido sulfúrico

$$\text{Consumo}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = t_{\text{mineral}} * \text{consumo}_{\text{acido-mineral}}$$

$$\text{Consumo}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1000 * 0.055$$

$$\text{Consumo}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 55 \text{ t (H}_2\text{SO}_4)$$

Consumo de sulfato de hierro (II).

$$\text{Consumo}_{\text{FeSO}_4} = t_{\text{mineral}} * \text{consumo}_{\text{reductor-mineral}}$$

$$\text{Consumo}_{\text{FeSO}_4} = 1000 * 0.0066$$

$$\text{Consumo}_{\text{FeSO}_4} = 6,6 \text{ t (FeSO}_4)$$

Consumo Sacarosa.

$$\text{Consumo}_{\text{sacarosa}} = t_{\text{mineral}} * \text{consumo}_{\text{reductor-mineral}}$$

$$\text{Consumo}_{\text{sacarosa}} = 1000 * 0,112$$

$$\text{Consumo}_{\text{sacarosa}} = 112. \text{ t (sacarosa)}$$

El costo promedio del ácido sulfúrico es de 72,53 US\$/t que en términos financieros representaría:

Costo promedio $_{(H_2SO_4)}$ = consumo $_{(H_2SO_4)}$ * precio del reactivo

Costo promedio $_{(H_2SO_4)}$ = $55 * 72,53$

Costo promedio $_{(H_2SO_4)}$ = US\$ 3989,15

El costo promedio del sulfato de hierro (II) es de aproximadamente 53 US\$/t, se obtiene que:

Costo de consumo $_{(FeSO_4)}$ = consumo $_{(FeSO_4)}$ * precio del agente reductor

Costo de consumo $_{(FeSO_4)}$ = $6,6 * 53$

Costo de consumo $_{(FeSO_4)}$ = US\$ 3498

El costo promedio de la sacarosa es de aproximadamente 53 US\$/t, se obtiene que:

Costo de consumo $_{(SACAROSA)}$ = consumo $_{(sacarosa)}$ * precio del agente reductor

Costo de consumo $_{(SACAROSA)}$ = $112 * 53$

Costo de consumo $_{(SACAROSA)}$ = US\$ 3498

Según se pudo comprobar la extracción de cobalto a estas condiciones es aproximadamente 85% por tanto obtendríamos:

$T_{cobalto} = t_{mineral} * 0,01 * Extraccion_{Co}$

$T_{cobalto} = 1\ 000 * 0.30 * 0.085 =$

$T_{cobalto} = 25,5$

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 US\$/t (2,49 US\$/lb.) y el metal se comercializa a un precio de 16 US\$/lb es decir, 33 070 US\$/t según London Metals Exchange (LME) por tanto se tendrá:

Costo de Producción = t Co*6 477 US\$/t

Costo de Producción = 25,5*6 477US\$

Costo de Producción = 164 \$

Valor total de Venta = t Co * 33 070 \$/t

Valor total de Venta =25,5 \$*33,070

Valor total de Venta = 843,285 \$

Por lo que la ganancia bruta seria:

Valor de venta – Costo de producción

Valor de venta = 843,285 - 164

Valor de venta = 679,28

De ahí la posibilidad del tratamiento de esta materia prima, en tales condiciones para la recuperación de cobalto como elemento primario en el proceso de lixiviación.

CONCLUSIONES

Una vez finalizado la investigación se llegó a la siguiente conclusión:

1. Se demostró experimentalmente la posibilidad de tratamiento de los residuos sólidos procedente de la tecnología carbonato Amóniacal. Mediante la lixiviación con sulfato de hierro (II) y sacarosa en medio ácido,
 - Las mejores condiciones de extracción de cobalto fueron de 34% con una concentración de sulfato de hierro 0,5 – 1 g/L, y de manganeso fueron extracciones máximas de 25,3 % con respecto a la misma concentración.
 - La temperatura influye positivamente en el proceso de lixiviación de cobalto y manganeso, a medida que aumenta esta, aumenta la recuperación de las especies metálicas.
 - El sulfato de hierro (II) influye positivamente en el proceso de recuperación de cobalto y manganeso mediante la lixiviación ácida, mientras que la adición de sacarosa influye inversamente proporcional con la extracción de estas especies metálicas, en las condiciones de estudio.
 - Se obtuvieron los modelos cinéticos del proceso de extracción de cobalto y magnesio mediante la lixiviación con sulfato de hierro (II) y sacarosa en medio ácido de los residuales sólidos.
 - Con el tratamiento integral de estos residuos sólidos, además de recuperarse el cobalto y magnesio, se mitiga la contaminación ambiental y ayudaría a mantener el equilibrio ecológico del sistema, proporcionándole a la región un ambiente saludable.

RECOMEDACIONES

- Realizar el estudio empleando flujo continuo de los reactivos involucrados en el proceso.
- Realizar un estudio de pre factibilidad para determinar las ganancias económicas del proceso de lixiviación de los residuos sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.

BIBLIOGRAFIA

1. Cairns D.T.(1998): Bulong Nickel laterite project. Cobalt Development Paper. May
2. Chalkley M, López I. (1998): El proceso de lixiviación ácida a presión para las lateritas de níquel y cobalto, parte 1, Revisión de las operaciones en Moa.
3. Chang C. A. R (2000): informe sobre las principales pérdidas de níquel y cobalto en la tecnología carbonato amoniacal.
4. Chang C. A. R (2000): Una visión sobre las reservas estratégicas de eficiencia metalúrgica en la tecnología carbonato amoniacal.
5. D. Robert, Alemany J. (1991): Economics factors in processing of laterites deposits. International Conference on acid leaching of laterites at Moa, Cuba.
6. Del toro, A. (2001): Recuperación de cobalto durante la lixiviación ácida con sulfato de hierro (II). Trabajo de Diploma. Facultad Metalurgia-Electromecánica (ISMM). Moa.
7. Fernández J. A (EGSC). (1979): Datos aportados sobre las colas.
8. Foris M. D, Collins M. J, Becker G. S, Matheson P.I, Leonard G. A. (1997): The Calliope project: Pressure acid leaching nickel laterites ore from New Caledonia. Hydrometallurgy and Refining of nickel and cobalt. 409-424 p.
9. Gordon R Wicker, Mahesh C, Jha. (1986): Development in the AMAX-COFREMMI acid leaching process for nickel laterites. 25th Annual Conference of metallurgist.
10. Gonzáles, J. (1986): Estudio del esquema de beneficio de las colas de Nicaro. Trabajo de Diploma. ISMM.
11. Grupo de autores. Sobre el componente de manganeso- cobalto – níquel en las lateritas. Serie laterita1. Academia de Ciencias de Cuba. La Habana. 1968.
12. Hellsten K. J, and Lewis C. R. (1996): The Cawse nickel laterite deposit, presented at "Australians Nickel Conference".

13. Hellsten K. J, Napier A. C. (1998): The Cawse nickel/cobalt project. The Cobalt Conference. Development Institute.
14. Hellsten K. J. (1996): Summary report for the Cawse nickel project. Centaur Mining and exploration Limited: Melbourne.
15. Heredia K Maria. (1999): Tratamiento de minerales serpentiniticos por vía de lixiviación ácida. Tesis en opción al título de master en ciencias. Moa.
16. Heredia K Maria. (1997): Lixiviación ácida a presión de los minerales limoniticos. Revista Minería y Geología. Vol. XIV. N^o 1.
17. Hernández, F. A. (1998): Determinación de esquemas racionales para la preparación y beneficio integral de minerales lateriticos. Tesis en opción al título de doctor en ciencias técnicas. ISMM. 118 P.
18. Hernández, S., Estrada, Nacer, O., y Otros. (1969): Estudio de la palletizacion y briquetizacion de los concentrados magnéticos de las colas de Nicaro. CIPIMM. (informe técnico)
19. Kakovski. (1979): Termodinámica y cinética de los procesos hidrometalurgicos. Editorial Metalurgia. P217.
20. Kokoev, V. A., Sobol Y. S. (1978): Metales no ferrosos. Moscú. N 8. Leyva, E. Rodríguez, J., y Ortiz, J. Estudio de la cromita contenida en las colas de Nicaro. Revista Minería y Geología. Volumen VII.
21. Leyva, E. Rodríguez, J., y Ortiz, J. (1995): Contribución al estudio estructural de los minerales componentes de las colas de Nicaro. Revista Minería y Geología. Volumen VII.
22. Maslenivski I. N y otros. (1969): Procesos de autoclaves de metales no ferrosos. Metalurgia. 349 p.
23. Martínez, N. L. (2006): Recuperación de cobalto mediante la lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal. Tesis de Ingeniería.
24. Mavrommatis, K., Hernández, A., Zaragoza, R., y Leyva, E. (2002): Operación 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 Metanica.

25. Michal E. and Conn W. (1970): Leaching of nickel lateritic ores with waste airon sulphate solutions. United State Patent. 3,761,566, Sep 25, American Metal Climax, Inc. N. Y.
26. Minproc Davy Joint Venture (1996): Cawse nickel/cobalt project Feasibility Study, Vol 1. Centaur Mining and exploration Limited: Melbourne.
27. Murray R Spiegel. (1966): Theory and problems of Statistics. Edicion Revolucionaria. La Havana.
28. Mustapha A-C. (1977): Contribución a la valoración de las ferralitas niquelíferas de Nueva Caledonia. CIPIMM. La Habana.
29. Norstrom D. R., Muñoz J. L (1986): Geochemical Thermodynamics. Editorial Blackwell Scientific, Publications. Palo Alto, Oxford, London, Boston, Vitoria, 477p.
30. Ponce, N., Carrillo, D., Gonzáles, C., Díaz, C., Rodríguez, J. (1981): Estudio complejo de las colas de Nicaro. I Simposio Introducción de los logros científico-tecnico en la industria basica nacional. CIME. C. Habana.
31. Palacios, R. A., y Del Toro, A. (2001): Recuperacion de cobalto mediante la lixiviacion con acido sulfurico de las colas de la tecnología carbonato amoniacal. Tesis de Ingenieria.
32. Palacios, R. A., y Lovaina, D. (2003): Recuperacion de cobalto y otros metales mediante la lixiviacion con acido sulfurico de las colas de la tecnología carbonato amoniacal. Tesis de Ingenieria.
33. Palacios, R. A., y Lores, M. (2004): Recuperacion de metales valiosos mediante la lixiviacion con acido sulfurico de las colas de la tecnología carbonato amoniacal. Tesis de Ingenieria.
34. Rodríguez, J., y Ferreiro, Y.(2001): Evaluación experimental de la recuperación de cobalto con acidos organicos a partir de las colas de la Empresa Rene Ramos Latour de Nicaro. Tesis de Ingeniería.
35. Senanayeke, G. y Das, G. K. (2004): A comparative study of leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulphuric acid containing sulphur dioxide. Hydrometallurgy. Volumen 72, N01-2. Disponible en:

<http://www.sciencedirect.com/science/journal/0304386X>.

36. Stamboliadis, E., Alevizos, G. and Zafiratos, J. (2004): Leaching residue of niqueliferous laterites as a source of iron concentrate. Minerals Engineering. Volumen 17, N^o 2. Disponible en:
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/08926975>.
37. Suwardjo, W., Gandarill, E., Lucero, T., Rivera, W., y Santiesteban, A. (1981): Tecnología para la obtención de sinter a partir de la mezcla de concentrado de los minerales magnetita. Centro de Investigaciones Metalúrgicas. CIME. C. Habana.
38. Zamora, J., Suwardjo, W., Veliz, J., Urrutia, T. (1981): Investigación sobre tostación magnetizantes de las colas de Moa usando carbón vegetal como agente reductor.
39. Zelikman A. N., Bolman G. M., Beliaevskaia L. V. y otros. (1975): Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia. Moscú, 492 p.