



Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”

Trabajo de Diploma

Título: Estudio del proceso de recirculación de sulfuro en la ECG a escala de banco.

Autor: Urbano Reyes Leyva

Tutores: Ing. Alexander Garcés Rigñack.
Dr. C. Miguel Garrido Rodríguez.

Moa, 2008



**Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”**

Trabajo de Diploma

Título: Estudio del proceso de recirculación de sulfuro en la ECG a escala de banco.

Autor: Urbano Reyes Leyva

Firma.....

Tutores: Ing. Alexander Garcés Rigñack.

Firma.....

Dr. Miguel Garrido Rodríguez.

Firma.....

Moa, 2008

Dedicatoria.

A mis hijas por ser para mí los seres más queridos y en especial a Lixania por haberse graduado con título de oro.

Agradecimientos.

A mi familia que me ha apoyado mucho en todo momento y que han luchado a mi lado para alcanzar este objetivo.

A mi compañeros de trabajo que me han alentado durante todo este tiempo.

De manera especial a los tutores Alexander Garcés y Miguel Garrido por su ayuda, orientación y dedicación para la realización de este trabajo.

A los trabajadores del Laboratorio Central de la ECG por su colaboración en la realización de los análisis químicos.

A todos los que en algún momento han ayudado a mi formación.

Muchas Gracias.

Índice.

Introducción	.1
Capítulo 1. Marco Teórico	.3
1.1 Tecnología Carbonato Amoniacal.	.3
1.1.1 Desarrollo de la Tecnología Carbonato Amoniacal	.3
1.1.2 Esquemas Tecnológicos	.4
1.1.3 Flujo tecnológico del proceso de Lixiviación Carbonato Amoniacal en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara	.6
1.1.4 Flujo tecnológico de la planta de Separación de Cobalto	.7
1.2 Revisión bibliográfica	.9
1.3 Aspectos teóricos generales	14
1.3.1 Análisis termodinámico del proceso	14
1.3.2 Termodinámica de las reacciones de reducción del Cobalto (III) a Cobalto (II)	5
1.3.3 Reacción de reducción del Cobalto III con el sulfuro de Níquel	20
1.3.4 Termodinámica de las reacciones de intercambio Ni-Co	22
Capitulo II. <i>Materiales y Métodos</i>	24
2.1 Descripción de la instalación experimental a escala de banco	24
2.2 Metodología de Investigación	24
2.4 Equipos y técnicas de análisis químico utilizadas	27
Capitulo III. Análisis de los resultados	29
3.1 Análisis de los resultados experimentales	29
3.1.1 Comportamiento del Níquel	30
3.1.2 Comportamiento del Cobalto	31
3.2 Análisis de los resultados estadísticos matemáticos	31
3.2.1 Concentración de Níquel	31
3.2.2 Concentración de Cobalto	31
3.3 Apuntes generales sobre los modelos matemáticos	31
Conclusiones	33
Recomendaciones	34
Bibliografía	35

RESUMEN.

El trabajo de diploma, Estudio del proceso de recirculación de sulfuro en la ECG a escala de banco, de la planta de precipitación de sulfuros mixto de níquel y cobalto, tiene como objetivo analizar la influencia de factores en la concentración final de Níquel y Cobalto total en el circuito de recirculación a escala de banco.

Se realizó una planificación matemática de experimentos utilizando el Método Factorial completo, considerando como variables de entrada la densidad, el porcentaje de recirculación y la agitación para evaluar la influencia de éstos sobre la concentración de níquel y cobalto total en la solución final.

Se obtuvieron los modelos matemáticos estadísticos que determinan el comportamiento de las variables dependientes en función de la variación de las variables independientes en el rango analizado. Se comprobó que la interrelación de las variables es la que mayor influencia ejerce en el circuito de ensemillamiento.

ABSTRACT.

The present thesis work, solid recycle process study on Nickel and Cobalt sulphide precipitation plant on ECG at bank scale. It has as objective to evaluate the influence of factors and your effects in Ni and Co concentration on final solution.

It was made a mathematic test schedule, using Complete Factorial Method, we can obtain mathematic model, that determinate the dependence between the dependents and independents variables in the analysed range of the independents variables.

It was proven that the interrelationship between independents variables is the biggest influences in process.

Introducción

La industria minero metalúrgico de los minerales lateríticos, como principales procesos de extracción de Ni y Co desarrolló los procesos:

1. Lixiviación Ácida a presión.
2. Lixiviación Carbonato Amoniacal.

La tecnología Carbonato Amoniacal, diseñada en sus inicios para la extracción de níquel, la presencia de cobalto en el producto final es considerada como una impureza y constituye una pérdida económica importante para el proceso.

Muchas fueron las modificaciones realizadas en el proceso con el objetivo de disminuir el contenido de cobalto. Una de las modificaciones introducida fue la precipitación selectiva del cobalto en forma de sulfuro, con los objetivos siguientes:

- Controlar la concentración del cobalto en el licor de la lixiviación carbonato amoniacal, evitando el alto contenido de cobalto en el producto final.
- Diversificar la producción de la industria obteniendo un concentrado de sulfuros de níquel y cobalto.
- Incrementar la eficiencia metalúrgica de Cobalto en la empresa.

En la práctica la modificación introducida al proceso tecnológico no satisface los objetivos planteados al caracterizarse por:

- Recuperación de cobalto inferior al 90 %.
- Alta relación Ni / Co en el sulfuro.
- Uso inadecuado del ensemillamiento.

Estos resultados evidencian la necesidad de realizar una investigación a una escala más próxima a la industrial que permita elevar el nivel de conocimiento sobre la teoría de ensemillamiento, estableciendo como problema de esta investigación el siguiente:

- Poco conocimiento teórico sobre el circuito de ensemillamiento a escala de banco.

Estos elementos permiten establecer como **hipótesis de la investigación** la siguiente:

- El porcentaje de recirculación, el tiempo de agitación y la densidad del sulfuro influyen en la eficiencia del circuito de ensemillamiento.

Hasta el presente se han realizados investigaciones científicas con el objetivo de analizar la influencia de algunos factores sobre el proceso de ensemillamiento y en el posterior proceso de precipitación de sulfuro a escala de laboratorio.

El presente trabajo tiene como **objetivo**;

- Analizar la influencia de la agitación, el porcentaje de sólido y la densidad del sulfuro en el circuito de ensemillamiento a escala de banco.

Objetivos parciales:

- Caracterizar termodinámicamente las transformaciones físico – químicas del proceso de recirculación de sulfuros a escala de banco.
- Analizar la influencia de algunos parámetros tecnológicos en la eficiencia del ensemillamiento a escala de banco.
- Obtener modelos matemáticos estadísticos que describan el proceso a escala de banco.

Para lograr los objetivos propuestos nos trazamos las siguientes tareas de investigación:

1. Caracterizar el licor producto obtenido en la planta de Lixiviación de ECG y la pulpa de sulfuro mixta obtenida en la planta de Cobalto.
2. Montar instalación experimental a escala de banco.
3. Determinar método para realizar el diseño de experimento.
4. Ensayos de recirculación de sulfuro mixto con licor producto a escala de banco
5. Procesamiento de la base de datos obtenida.

Capítulo I: Marco Teórico

1.1 Tecnología Carbonato Amoniacal

En este epígrafe se analizará la historia del desarrollo de la tecnología carbonato amoniacal; los esquemas tecnológicos utilizados para la aplicación de la tecnología; el flujo tecnológico del proceso de Lixiviación Carbonato Amoniacal en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara y específicamente en la planta de Separación de Cobalto.

1.1.1 Desarrollo de la Tecnología Carbonato Amoniacal

El estudio del procesamiento del mineral limonita se remonta a los años 20, cuando el profesor Caron de Delf University, Holanda, emprendió el estudio del mineral de Dutch East Indies (Indonesia). De este trabajo dedujo que la vía de procesamiento más económica consistía en un horno de reducción seguido de una lixiviación a presión atmosférica en una solución de amoníaco – carbonato de amonio. No fue hasta 1943 en que se aplicó este proceso comercialmente, cuando la Freeport Sulphur Company de Louisiana inició el diseño y la construcción de una planta en Nicaro, Cuba. La planta fue presupuestada y administrada por el gobierno de Estados Unidos de América, como parte del esfuerzo de la guerra.

En 1947, la planta fue preservada y la Freeport fue sustituida por la Nacional Lead, quien reinició la planta en 1952 para proporcionar níquel para la guerra de Corea. Inmediatamente comenzó la construcción de diez nuevos hornos de reducción para complementar la producción de los doce construidos en 1944 (un incremento de la capacidad en un 80% a 22000 t/año de níquel). La expansión de la planta se completó en 1957. Los depósitos de Nicaro fueron parcialmente explotados por el gobierno de Estados Unidos de América y por la Freeport Sulphur Company y otros. La planta de tratamiento, la que procesa todo el mineral de Nicaro, fue explotada por el gobierno de los EUA entre los años 1944 – 1947. En 1951 esta fue rehabilitada y operada por la Níquel Processing Corporation con la Nacional Lead Company y Fomento de Minerales Cubanas, S.A. La producción aumentó hasta 22679,6185 t/año de níquel en 1957. En 1960 la planta fue nacionalizada pasando a ser una de las principales fuentes de divisa para el país.

1.1.2 Esquemas Tecnológicos

➤ Proceso de Nicaro

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

Este mineral niquelífero es reducido selectivamente, siendo posteriormente sometido a una lixiviación amoniacal en determinadas condiciones, donde el níquel metálico fundamentalmente pasa a la solución. Esta solución rica en níquel, se somete a una destilación precipitando en forma de carbonato básico de níquel, el que por un proceso de calcinación y/o sinterización es llevado hasta óxido de níquel y/ sinter (77% y 70% de níquel).¹

Como método de separación de cobalto, se utiliza la precipitación de los sulfuros mixtos de níquel y cobalto, utilizando como agente precipitante el hidrógeno sulfuro de amonio (NH₄HS).²

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

1. Circuito Licor Producto.
2. Circuito de precipitación de segunda etapa.

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

➤ Proceso Nonoc

El proceso de tecnología Caron, localizado en filipinas llamado Nonoc, fue diseñado en 1920, con una capacidad de diseño de 34000 t/año de níquel y 15000 t/año como metal sólido de cobalto, teniendo una capacidad real aproximadamente de 25000 t/año de níquel y 1350 t/año de cobalto, con un porcentaje de recuperación de 72 – 75% de níquel y de un 45 -47% de cobalto. El mineral alimentado al proceso contiene 1,22% de

¹ Metalurgia Extractiva de los Minerales Oxidados de Níquel. Instituto Cubano del Libro. La Habana, 1972

² Informe de Sherrit sobre el proceso de Caron, 1991

níquel, 0,10% de cobalto, ,3% de magnesio, 38 -39% de hierro, con una humedad de un 3%.

La tecnología previó la separación del cobalto, en reactores tubulares utilizando el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante. Se utilizó como método de separación de cobalto, la precipitación de níquel y cobalto (a presión normal) como sulfuros mixtos, con una proporción de Ni: Co de (1,5 - 2):1, empleando como agente sulfurante, sulfuro de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, con una eficiencia de recuperación de cobalto superior al 97% y con una baja precipitación de níquel. Obteniendo como productos finales, níquel en forma de briqueta y polo, y sulfuro mixto de níquel y cobalto.³

➤ **Proceso Tocantins**

Tecnología Australiana con una capacidad de diseño de 5000t/año de níquel, teniendo como capacidad real de 4500 t/año de níquel metálico y 300 de cobalto metálico aproximadamente. El mineral alimentado al proceso contiene 1,5% de níquel, 0,05 - 0.3% de cobalto, 0,05 – 0,2% de cobre, 15 - 40% de hierro.

Una parte del cobalto es separada de la solución de lixiviación precipitando los sulfuros mixtos de cobalto – cobre, como parte de la etapa de separación de cobre. Luego, la solución pasa a la etapa de concentración de níquel, precipitando el carbonato básico de níquel y cobalto. La torta de carbonato básico de níquel se disuelve nuevamente en el electrolito agotado de la etapa final de extracción electrolítica de níquel. El cobre restante es separado por medio de la precipitación con polvo de cinc y el cinc soluble es separado por extracción por solvente. Luego el cobalto se separa de esta solución por extracción por solvente, entonces la fase orgánica es separada y el cobalto es extraído electrolíticamente. Se obtienen como productos finales metal de níquel (cátodo) y metal de cobalto (cátodo). Sulfuro mixto de cobre – cobalto.⁴

➤ **Proceso Queensland**

Este esquema combina la extracción por solvente y la precipitación de sulfuros, inicialmente el licor es tratado para la separación del manganeso, sílice y por calentamiento se elimina el amoníaco, para evitar su influencia en la separación del níquel con el solvente orgánico, posteriormente la solución es tratada con peróxido de hidrógeno para lograr la oxidación del cobalto (II) a cobalto (III), lo que evita las pérdidas

³ Sherrit.1992, Simposium.1988

⁴ Idem a 3

de cobalto al formar complejos más estables. El níquel es separado por la extracción con solventes y el cobalto es precipitado con hidrogeno sulfuro de amonio, obteniendo un sulfuro con relación másica de Ni / Co de 1:40. El níquel y el cobre son separados de la fase orgánica utilizando carbonato de amonio acuoso concentrado, para producir una solución que contiene una concentración de 75g/L de níquel. El cobre es separado de la solución de níquel a través de la sulfuración, produciendo un sulfuro mixto con una proporción Cu : Ni de 6:1. Luego, la solución de níquel pasa a la etapa de concentración de níquel.

➤ **Proceso Outokumpu Oy**

En este esquema se ha introducido una nueva variante a la separación de los metales en el proceso Caron, la secuencia de etapas es similar hasta la obtención del carbonato básico de níquel, luego se disuelve en el electrolito proveniente de la planta de electrolisis de níquel, pasando a una etapa de separación de cobalto mediante la extracción con solvente y continua a electrolisis, mientras la solución descobaltizada pasa a la electrolisis del níquel

1.1.3 Flujo tecnológico del proceso de Lixiviación Carbonato Amoniacal en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara.

El proceso tecnológico en esta empresa está basado en la lixiviación carbonato-amoniaca, los sulfuros obtenidos por esta vía, experimentan una reacción de oxidación violenta al separarse por filtración de la solución, lo que dificulta su transportación y almacenamiento.

El mineral oxidado de níquel después de reducido selectivamente, se somete a una disolución carbonato-amoniaca con determinadas condiciones, donde un 80 % del níquel pasa a la solución, acompañado del cobalto. Esta solución rica en níquel, es sometida a una destilación y luego se calcina el carbonato de níquel (II) obtenido en la misma, hasta óxido de níquel (II), en el proceso de sinterización se puede aglomerar el producto y reducir parte del óxido de níquel hasta metal, aumentando su contenido de níquel hasta el 90 %.

El mineral presenta un contenido promedio de hierro, níquel y cobalto igual a 38 %, 1.27 % y 0.09 % respectivamente, además están presentes el cobre, cinc, manganeso, aluminio, cromo, magnesio entre otros.

El mineral con una relación limonita – serpentina de 3 : 1, se transporta a la fabrica, donde se recepciona y se somete al proceso de secado, luego se realiza la molienda en los molinos de bolas, trasladándose a los silos de almacenamiento, de donde pasa a los hornos de reducción donde ocurre la tostación reductora de los óxidos de níquel y cobalto hasta metal y la reducción hasta magnetita de los óxidos de hierro, el mineral reducido es enfriado hasta una temperatura de (200 a 220) °c.

Una vez enfriado el mineral es enviado a la etapa de lixiviación, después se realiza la separación líquido sólido en sedimentadotes, la fase liquida es licor producto contenedora de níquel y cobalto y la pulpa es bombeada a la segunda etapa de turboareadores.

El licor producto se bombea al reactor tubular adicionándosele hidrosulfuro de amonio, la pulpa se descarga a un espesador y el licor de reboso es enviado a recuperación de amoniaco para la destilación, el sulfuro es filtrado y secado, el carbonato de níquel obtenido durante la destilación es bombeado a espesadores, la pulpa es filtrada y la torta se transporta hasta el horno de tambor rotatorio para la calcinación. En este horno ocurre la disociación del carbonato y la oxidación de los sulfuros, obteniéndose oxido de níquel, el cual se transporta hasta la maquina de sinterización, reaccionando con el carbón antracita produciendo el sinter de níquel o producto final.

1.1.4 Flujo tecnológico de la planta de Separación de Cobalto.

Para elevar la calidad de los productos finales de Oxido y Sínter de níquel, se realizó una modificación al proceso tecnológico carbonato amoniacal, que consiste en disminuir la concentración de cobalto en el licor, para ello es tratada la solución con hidrogeno sulfuro de amonio (NH₄HS) a determinadas condiciones para lograr una precipitación selectiva del cobalto (II) en forma de sulfuros.

El flujo tecnológico de precipitación de cobalto, inicialmente el licor producto de la primera etapa se lixiviación y lavado se bombea hacia la parte se recuperación de amoniaco para su filtración, eliminando las partículas en suspensión en el tanque 118,

luego se bombea a los tanque agitadores TK – 128, 129 y 130 C a los que se le adiciona pulpa recirculada del fondo de los sedimentadotes 233 / 234 en condición de semilla. En esos tanques agitados se logra el intercambio iónico del níquel del sulfuro mixto con el cobalto contenido en el licor producto, lográndose la reducción del cobalto (III) a cobalto (II) el que reaccionara con el hidrogeno sulfuro de amonio (NH₄HS) o el sulfhidrato de sodio (NaHS) en el reactor tubular donde se produce la reacción de precipitación del cobalto (II) y parte del níquel (II) contenido en el licor, lográndose un sulfuro mixto con una relación de 1.5 - 2.5, luego se bombea a los tanques sedimentadores 233 – 234. El sulfuro mixto se bombea por el fondo a los filtros y el reboso a recuperación para el proceso de destilación. La torta de sulfuro descargada de los filtros, con una humedad del 50% se envía al proceso de secado ambiental y el licor efluente de los filtros va a la caja distribuidora que alimenta los sedimentadores.

En la tabla 1.1.1 se indican las características fundamentales de las materias primas y productos del proceso de precipitación de sulfuros.

Tabla 1.1.1 Características de las materias primas y productos del proceso de precipitación.

Materiales		Características							
Licor filtrado a descobaltizar									
Sólido	Concentración (g/l)					Densidad			
ppm	C(Ni)	C(Co)	C(Fe)	C(NH ₃)	C(CO ₂)	<i>g / l</i>			
20	9-11	0.25-0.5	0.03	>75	>37.5	1020			
Licor producto del fondo del sedimentador									
Sólido	Contenido (%)					Precipitaci ón de Ni	Precipitación de Co		
ppm	C(Ni)	C(Co)	C(Fe)	C(NH ₃)	C(CO ₂)	%	%		
20	8-9	0.03	0.03	>72	>35	12	88		
Sulfuros mixtos									
Sólido	Contenido (%)						Tamaño	Densidad	
%	C(Ni)	C(Co)	C(Fe)	C(Mg)	C(Mn)	C(Zn)	C(Cu)	<i>μm</i>	<i>g / l</i>
15	15-24	6-10	0.5	0.05	0.01	0.01	2.5	8	3.5

En la tabla 1.1.2 se indican las características principales de las operaciones metalúrgicas en la separación del cobalto mediante las etapas siguientes:

1. Recirculación de sulfuros.
2. Precipitación de sulfuros.
3. Separación líquido – sólido.
4. Secado de sulfuros precipitados.

Tabla 1.1.2 Características de las operaciones metalúrgicas en la separación del cobalto

Operaciones tecnológicas			
Ensemillamiento	Tanque deensemillamiento		
	Tiempo de retención (min)	Relación licor/semilla	Agitación rpm
	28	150	80
Precipitación	Reactor tubular		
	Tiempo de residencia (s)	Temperatura en (°C)	Relación NH₄HS/Cobalto
	6	38	0.98
Separación líquido – sólido	Sedimentador		
	Densidad de fondo (g/l)	Sólidos en reboso (ppm)	Floculantes (g/t) de sulfuros
	1080	20	150
Secado de sulfuros	Filtro prensa		
	Tiempo de filtrado (h)	Tiempo de lavado (min)	Presión (MPa)
	30	15	5.6

1.2 Revisión bibliográfica

La separación del cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacales ha sido objeto de un gran número de investigaciones científicas con el objetivo de determinar la influencia de los parámetros en la precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de las soluciones carbonato amoniacales.

En investigaciones realizadas (Herrera y Kasavin, 1971; Suárez, 1998) se ha analizado la influencia del grado de oxidación del cobalto en la solución amoniacal en el proceso de precipitación, pues el incremento de la relación cobalto (II) / cobalto (III) favorece la cinética del proceso y la disminución del consumo de agente precipitante usado en la reducción del cobalto (III) a cobalto (II). Este resultado indica la importancia del control en el proceso tecnológico de la relación cobalto (II) / cobalto (III) en el licor producto de lixiviación pues el cobalto (III) constituye aproximadamente el 90% del cobalto total y ese solo se precipita una vez reducido a cobalto (II), lo cual se logra al reaccionar con el hidrógeno sulfuro de amonio.

El estudio de los procesos de precipitación utilizando el sulfuro de amonio como agente precipitante (Samalea, 1968) demostró la influencia de la concentración inicial de cobalto, el consumo de agente precipitante y la recirculación de semilla en la eficiencia del proceso de precipitación. En esta investigación se analiza la cinética del proceso para diferentes concentraciones iniciales del cobalto (0.6 g/l; 0.306g/l; 0.22g/l) y para relaciones $H_2S / c(Co)$ de 3.6, 2.2, 1.7 veces el estequiométrico, obteniendo como tiempo óptimo de precipitación 15s, alcanzando extracciones del 99% y relación Ni/Co de 5:6 en el sólido, pero no determina las ecuaciones cinéticas. También se analiza el uso del ensemillamiento, el cual permita incrementar la recuperación de cobalto y disminuir el consumo de sulfuro de hidrogeno. En esta investigación no se estudia el mecanismo de intercambio entre el sulfuro de níquel y el cobalto en solución con el uso de semilla. Otro aspecto estudiado es el uso de la aireación, introduciendo aire (2 l/min) durante 10 minutos; logrando incrementar la recuperación del cobalto, pero no se analiza el mecanismo que justifique este comportamiento.

La evaluación experimental del proceso de separación de níquel y cobalto (Muñoz y Col, 1995), permite analizar la influencia de los factores: gasto de reactivo y semilla en la cinética del proceso de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto, concluyendo que el incremento de reactivo precipitante provoca una disminución de la concentración de cobalto en el licor residual, siendo mínima con en incremento del gasto de semilla, lo cual se explica mediante la reacción de intercambio iónico entre el sulfuro de níquel y el cobalto en solución. Sin embargo no se realiza un estudio experimental del proceso de

intercambio entre el níquel y el cobalto que permita determinar el gasto óptimo de semilla en función de la velocidad de este proceso de intercambio.

Investigación en la Empresa Cmdte. René Ramos Latour (Hernández, 1996) se comprobó que el ensemillamiento favorece el intercambio de níquel precipitado y la liberación de los iones sulfuros para reducir el cobalto (III) al cobalto (II), precipitar cobre y algo de cobalto, mejorando la calidad del sulfuro al variar la relación níquel cobalto de 2.22 a 1.09 y además disminuir el consumo de agente precipitante hasta un 30%. Los datos experimentales muestran la disminución del contenido de níquel desde 16.89 hasta 8.79%, sin embargo no existe un incremento del cobalto al variar de 7.6 a 8.09%. En este trabajo no se analiza las transformaciones físico - químicas que fundamenten estas variaciones, no hay información acerca de la semilla usada, tales como porcentaje de sólido, densidad y composición química.

En trabajos realizados (Menés, 1998) en el ISMM, se analizan la influencia del uso del hidrógeno sulfuro de amonio y sulfuros de sodio en la precipitación de sulfuros, evaluándose la eficiencia del proceso en función de la relación (níquel / cobalto) en el licor de entrada y salida del proceso (licor carbonato amoniacal), relación (agente precipitante-metal), consumo específico de agente precipitante, porcentaje de ensemillamiento, porcentaje de precipitación de níquel y cobalto. No se caracterizan las fases sólidas obtenidas en la precipitación de sulfuros.

En la investigación realizada en la Universidad de Oriente sobre la precipitación de sulfuros (Suárez, 1998) se analiza la influencia de los factores siguientes:

1. Modelo cinético de mezclado.
2. Concentración inicial de níquel en el licor.
3. Concentración inicial de cobalto en el licor.
4. Grado de oxidación del cobalto.
5. Consumo de agente precipitante.
6. Temperatura del licor.

En las conclusiones del trabajo se indica que la precipitación del níquel y cobalto se favorecen para las condiciones siguientes:

A. Precipitación del níquel.

- Alta concentración inicial de níquel.

- Baja concentración de cobalto.
- Alta concentración de cobalto (III).
- Alta dosificación del agente precipitante.
- Alta temperatura.

B. Precipitación de cobalto.

- Alta concentración inicial de cobalto total en el licor.
- Alta dosificación del agente precipitante.
- Alta concentración de cobalto (III).
- La temperatura no afecta la eficiencia de la precipitación.

En esta investigación no se analiza la etapa de ensemillamiento en el proceso tecnológico, en la cual tiene lugar el proceso de reducción del cobalto (III) a cobalto (II), así como la reacción de intercambio entre el sulfuro de níquel precipitado y el cobalto (II) en solución. Además no se realiza la identificación de las fases cristalinas existentes en el producto obtenido y no se estudia el comportamiento de otros iones metálicos presentes en el licor carbonato amoniacal.

En el informe técnico (Chaviano, 2000) se analiza la influencia del ensemillamiento en la eficiencia de la precipitación de cobalto en la tecnología carbonato amoniacal, a partir de resultados experimentales obtenidos en Marinduque y en el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica. En el mismo se comparan las eficiencias de la precipitación de cobalto al utilizar una etapa previa de ensemillamiento y sin ella, indicándose que el uso de la semilla favorece el proceso al lograr la reducción del cobalto (III) a cobalto (II). El mejor resultado se obtuvo con 148.7% de recirculación de semilla al reducirse el 49.9 % del cobalto (III) y un ahorro del agente precipitante de un 31.68%. En este informe no se especifican las características del sulfuro utilizado como semilla tales como densidad, porcentaje de sólido, relación níquel/cobalto y temperatura.

Al comparar estos resultados con los ofrecidos en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, no es posible definir las causas que influyen en la efectividad del proceso, pues no se conocen las condiciones experimentales (agitación, temperatura, concentraciones de cobalto (III) y cobalto (II) en licor producto, relación níquel/cobalto en la semilla).

Las investigaciones realizadas en el Instituto Superior Minero Metalúrgico Antonio Núñez Jiménez (Cuello, 2001) se analiza la influencia de la aireación en las distintas etapas del proceso de precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonatos amoniacales, considerando como factores influyentes: la temperatura, la agitación y el flujo de aire. Tanto en la etapa de preparación de semilla como la aireación del concentrado de sulfuros, se comprobó la redisolución de los sulfuros de cobalto y níquel, no favoreciendo la separación selectiva de estos metales, siendo superior la redisolución durante la aireación de los concentrados de sulfuros. La aireación en la etapa de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto, tampoco favorece la precipitación selectiva del cobalto o níquel, al incrementarse la concentración de ambos metales en la solución. En general se comprobó que en ninguna de las etapas tiene lugar la reacción de intercambio entre el sulfuro de níquel y el cobalto presente en la solución, ni la formación individual de compuesto solubles de estos metales.

Otras de las investigaciones realizadas en el Instituto Superior Minero Metalúrgico (Slix. y M. Garrido, 2000) analizaron la influencia de otros factores tecnológicos: Por ciento de semilla, temperatura, agitación y tiempo de residencia en la eficiencia del proceso de precipitación obteniendo los modelos matemáticos que caracterizan el proceso. Además se corroboró que en la etapa de ensemillamiento no tiene lugar la reacción de intercambio entre el níquel precipitado y el cobalto en solución. En este estudio no se analizó el proceso de reducción de cobalto (III) a cobalto (II), ni se realizó una caracterización de los sulfuros de níquel y cobalto obtenidos en la experimentación.

En el trabajo de diploma (Yanet Santana e Yanelis López, 2002) se realizó un estudio del circuito de ensemillamiento en la planta de precipitación de sulfuros mixto de níquel y cobalto en la Ernesto Che Guevara, evaluando la influencia de los factores que inciden en el proceso de ensemillamiento y su interrelación con la recuperación selectiva del cobalto. La investigación se realizó a escala industrial y de laboratorio. En la industria se hizo un muestreo en los reactores del circuito, para caracterizar las transformaciones químicas, controlándose la concentración de níquel, cobalto y otros elementos en la fase líquida; bajo diferentes condiciones de recirculación de semilla. Se comprobó que el porcentaje de recirculación de semilla influye positivamente en el proceso de disminución del contenido de cobalto (III) en el licor.

En el laboratorio se realizó una planificación matemática de experimento con la temperatura, la agitación, el porcentaje de recirculación y la densidad como variables de entrada comprobándose que el porcentaje de recirculación y la densidad influyen positivamente en el proceso de reducción del cobalto (III). Se obtuvieron ecuaciones que definen el modelo matemático estadístico que determina el comportamiento de las variables dependientes en función de la variación de las variables independientes dentro del rango analizado.

En el trabajo de Diploma en opción a Doctor en ciencias (Garrido 2003), obtiene ecuaciones que muestran la influencia de variables independientes en el proceso de recirculación de sulfuros de cobalto y níquel a escala de laboratorio, siendo la más significativa la densidad de la pulpa. En el propio trabajo se recomienda continuar las investigaciones a una mayor escala para favorecer la precipitación selectiva del Cobalto en la solución amoniacal.

1.3 Aspectos teóricos generales.

1.3.1 Análisis termodinámico del proceso

El análisis termodinámico se basa en las reacciones más probables teniendo en cuenta las especies iónicas más estables en el licor carbonato amoniacal.

En el proceso carbonato – amoniacal la especie iónica contemplada para el níquel, corresponde al ion hexamin níquel $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ que es la especie más probable⁵.

Para el caso del cobalto se tuvieron en cuenta las especies hexamin cobalto (II) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, acuopentamin cobalto (II) $[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ y hexamin cobalto (III) $[Ni(NH_3)_6]^{3+}$, consideradas como las especies que pueden estar presentes en los licores industriales.⁶

La influencia de la temperatura en el circuito de ensemillamiento se determina por la dependencia del potencial isóbaro – isotérmico con la temperatura, expresado a través de la ecuación (1.3.1).

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (1.3.1)$$

⁵ Fifle, J. (1985)

⁶ Reyes E. ; Álvarez M. (1989) y Óseo Asara (1980)

Para la entalpía se emplea la ecuación siguiente:

$$\Delta H_{rT_2}^0 = \Delta H_{r298}^0 + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1.3.2)$$

donde:

ΔH_{rT_2} : Entalpía de reacción a la temperatura T_2 .

ΔH_{r298}^0 : Entalpía de reacción a la temperatura 298 K.

La variación de la capacidad calorífica se calcula por la expresión siguiente:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{final}) - \sum C_p(\text{inicial}) \quad (1.3.3)$$

Después de realizar una serie de transformaciones se llega a la expresión general siguiente:

$$\Delta H = \Delta H_{r298}^0 + \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\chi}{3} T^3 + \dots \quad (1.3.4)$$

Para el caso de la variación de entropía en función de las capacidades caloríficas, se calcula por la expresión:

$$\Delta S_T = \Delta S_{r298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1.3.5)$$

Sustituyendo las expresiones (1.3.3) y (1.3.5) en (1.3.1) se obtiene la expresión:

$$\Delta G_{rT}^0 = \Delta H_{r298}^0 - T\Delta S_{r298}^0 + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1.3.6)$$

El proceso de ensemillamiento se realiza a temperaturas cercanas al estado de referencia ($T=298\text{K}$), por tanto asumiendo que $\Delta C_p = 0$ se cumple que:

$$\Delta G_{rT}^0 = \Delta H_{r298}^0 - T\Delta S_{r298}^0 \quad (1.3.7)$$

Aplicando la expresión (1.3.7) a las reacciones (II), (III) y (IV) se pueden obtener los valores del Potencial Isóbaro – Isotérmico correspondientes, y luego aplicando la ecuación de Isoterma de Reacción⁷ se puede conocer la constante de equilibrio que caracteriza la reacción.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e \quad (1.3.8)$$

donde:

⁷ Guerásimov (1971) y Glasstone (1961)

ΔG^0 : Variación de energía libre

R: constante universal de los gases, 8.314 j/mol K

T: Temperatura, K

K_e : constante de equilibrio

de aquí se obtiene que:

$$\ln K_e = \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (1.3.9)$$

Sustituyendo la expresión (1.7) en (1.9) se obtiene:

$$\text{Log}K_e = -\frac{\Delta H_{r298}^0}{2,303RT} + \frac{\Delta S_r^0}{2,303R} \quad (1.3.10)$$

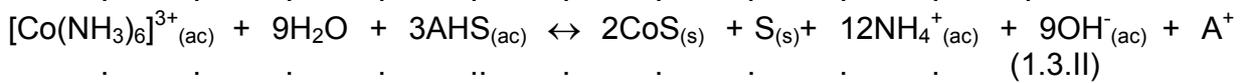
1.3.2 Termodinámica de las reacciones de reducción del Cobalto (III) a Cobalto (II).

Los cálculos termodinámicos y los diagramas de fase representados en la literatura Osseo Asare, 1979/ muestran que el Cobalto se presentan en la solución amoniacal acuosa con una variedad de amino complejos de Cobalto (III) y Cobalto (II), cuyas concentraciones y estabilidades relativas son una función de la Temperatura, PH, contenido del metal, concentración Amonio-amoniacal, el tipo y concentración del anión y el grado de equilibrio.

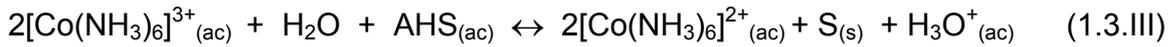
Las aminas de cobalto presentan diferentes estados de oxidación, previéndose una mayor estabilidad para el ión hexamin cobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, cuyo contenido en los licores industriales han sido analizados por diferentes investigadores, se indica hasta el 45% del Cobalto total /Castellanos, 1974; Fiffe 1985/ y en investigaciones posteriores /López, e Y, Santana, 2001/ han demostrado que el complejo representa mas del 90 % del cobalto total en la solución carbonato amoniacal.

La mayor estabilidad del ión hexamin cobalto (III) se explica porque a diferencia de las soluciones acuosas de cobalto, la reducción del ión cobalto (III) es muy poco probable, debido al menor valor del potencial de reducción. Por ello se considera que la reacción de precipitación del cobalto a partir del complejo hexamin y pentamin cobalto (III) no ocurre directamente teniendo lugar la reducción del cobalto (III) a cobalto (II).

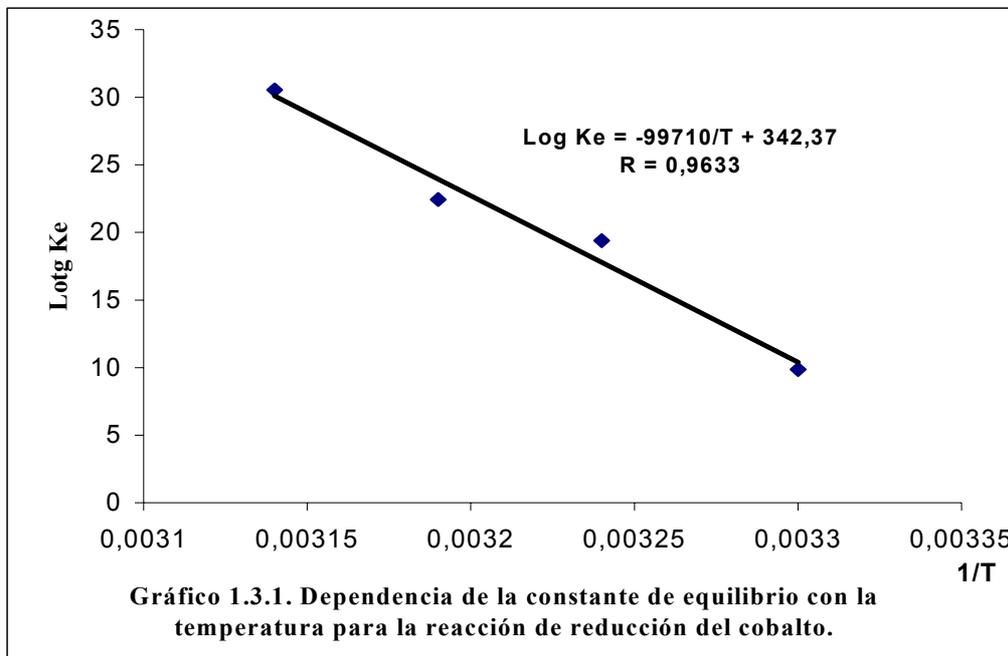
Para analizar la influencia de la temperatura en la reacción de reducción del Co III a Co II se aplica el método indirecto a partir de las ecuaciones:



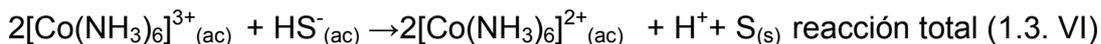
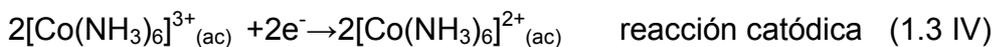
Combinando ambas ecuaciones se obtiene la reacción de reducción del cobalto III a cobalto II representada por la reacción (1.3.13.II).



En el gráfico 1.3.1 se muestra que el incremento de la temperatura provoca un aumento en el valor de la constante de equilibrio, favoreciendo el grado de desarrollo de la reacción de reducción.



La reducción se puede representar mediante las medias ecuaciones reacciones de oxidación reducción siguientes:



Cumpléndose que:

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \left\{ \frac{a^2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{a^2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} \right\} + \frac{RT}{ZF} \ln(\text{HS}^-) + 2.303 \frac{RT}{ZF} \text{pH} . \quad (1.3.2.1)$$

Basado en los datos termodinámicos en condición estándar es posible calcular E^0 , obteniéndose la dependencia del potencial de reducción con la relación de las actividades del cobalto (III)/cobalto (II), la concentración del anión hidrogeno sulfuro y del PH en la solución amoniacal. En el grafico 1.3.2 se han representado las variaciones del potencial de reducción en dependencia del pH, comprobándose que a temperatura de 315 K y relaciones de las actividades del cobalto desde 10 hasta 14 es posible la reacción de reducción del cobalto III a cobalto II, favoreciéndose la reacción con el incremento del PH.

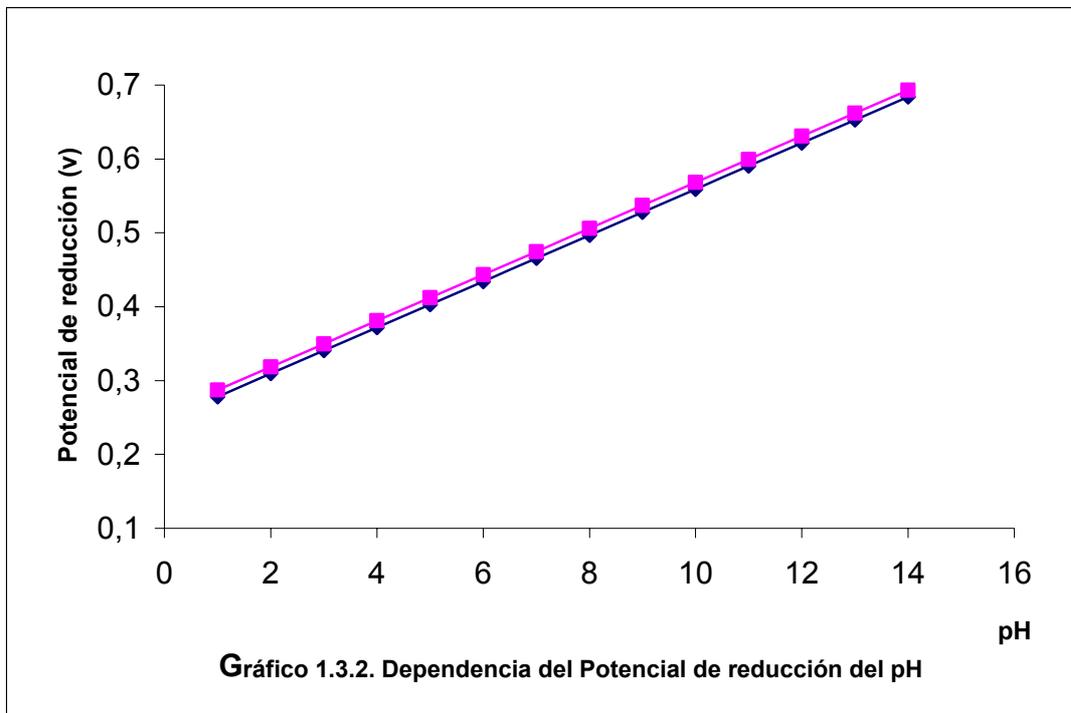


Gráfico 1.3.2. Dependencia del Potencial de reducción del pH

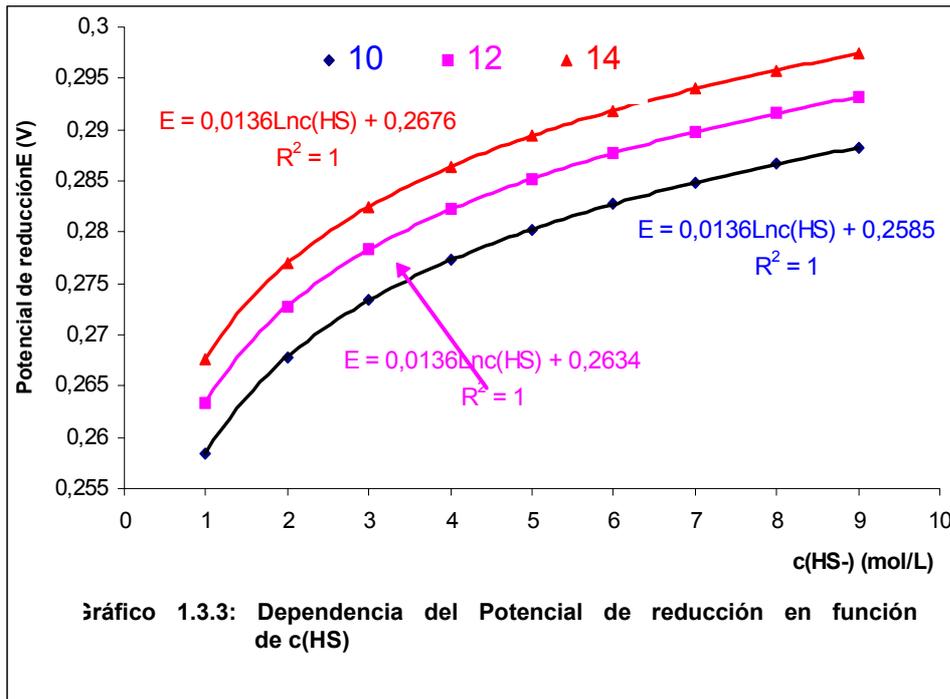
Además conociendo que la solución amoniacal se comporta como una solución buffer con pH 9 se cumple que:

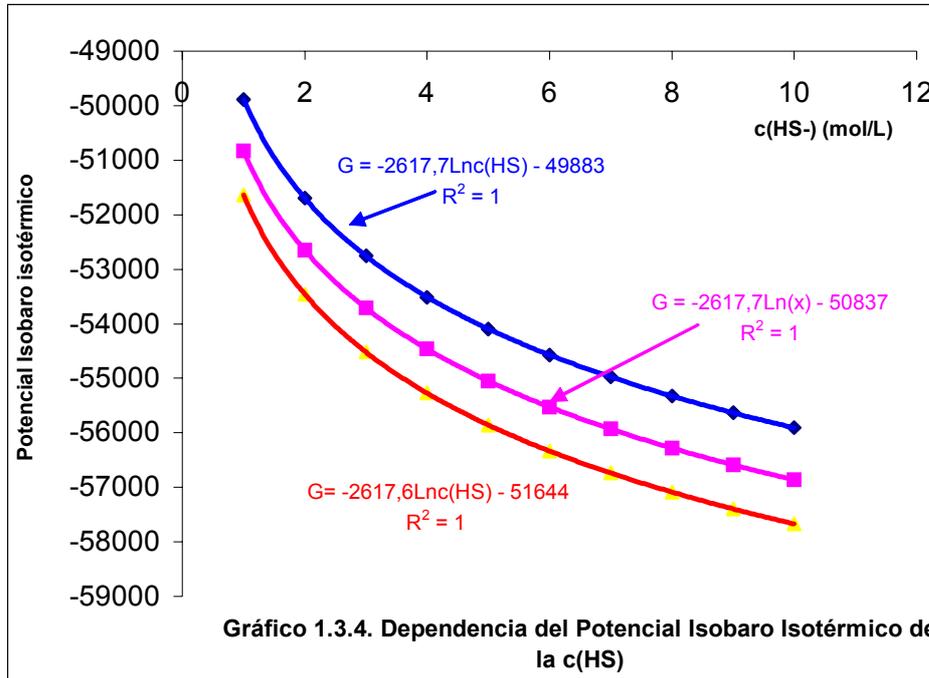
$$E = -0.445 + 2 \frac{RT}{ZF} \ln \left\{ \frac{a[Co(NH_3)_6]^{3+}}{a[Co(NH_3)_6]^{2+}} \right\} + \frac{RT}{ZF} \ln(HS^-) \quad . \quad . \quad . \quad 1.3.2.2$$

Ecuación que indica la dependencia del potencial de la reacción de reducción en función de la relación de las actividades del cobalto III/ cobalto II y la concentración del anión hidrogeno sulfuro.

En el grafico 1.3.3 se representan las curvas correspondientes para las relaciones de actividades del Cobalto III / Cobalto II en la solución carbonato amoniacal de 10, 12, 14 respectivamente, para diferentes concentraciones del agente reductor, comprobándose

que el incremento de la concentración del anión hidrogeno sulfuro, provoca un aumento en el potencial de reducción y la disminución del Potencial Isotérmico de la reacción tal como se indica en el grafico 1.3.4, favoreciéndose la reacción de reducción del hexamin cobalto (III).





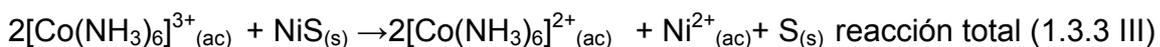
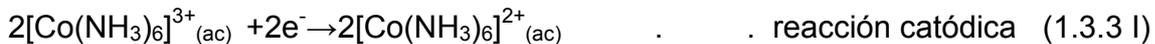
En el equilibrio se cumple que E=0, luego la dependencia de la relación de actividades en función de la concentración de agentes precipitante se determina por la ecuación:

$$\ln \left\{ \frac{a[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{a[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} \right\} + \frac{RT}{ZF} \ln(\text{HS}^-) = -16.40 - 1/2 \ln[a(\text{HS}^-)] \quad (1.3.2.3.)$$

Comprobándose que el incremento de la concentración del agente reductor favorece la reducción del hexamin cobalto (III).

1.3.3 Reacción de reducción del Cobalto III con el sulfuro de Níquel.

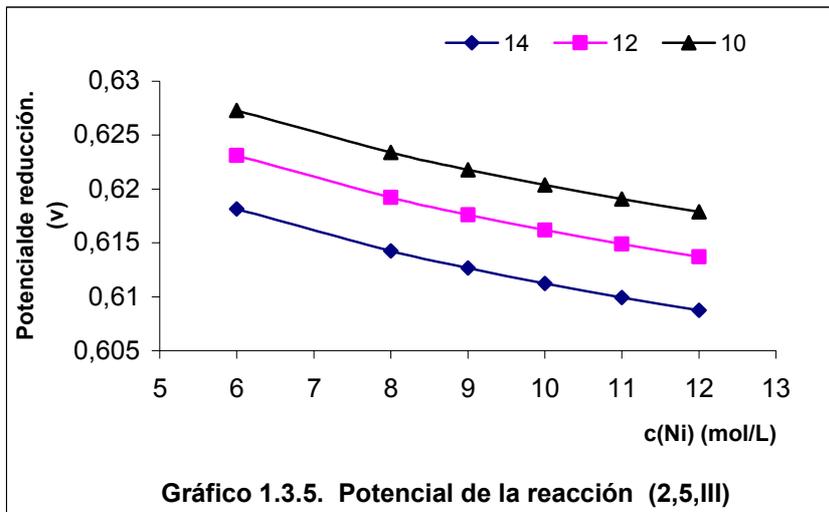
También es posible la reducción del cobalto III a cobalto II, a través de la reacción intercambio con el níquel en forma de sulfuro al adicionar semilla a la solución carbonato amoniacal, este proceso se representa por las medias ecuaciones siguientes:



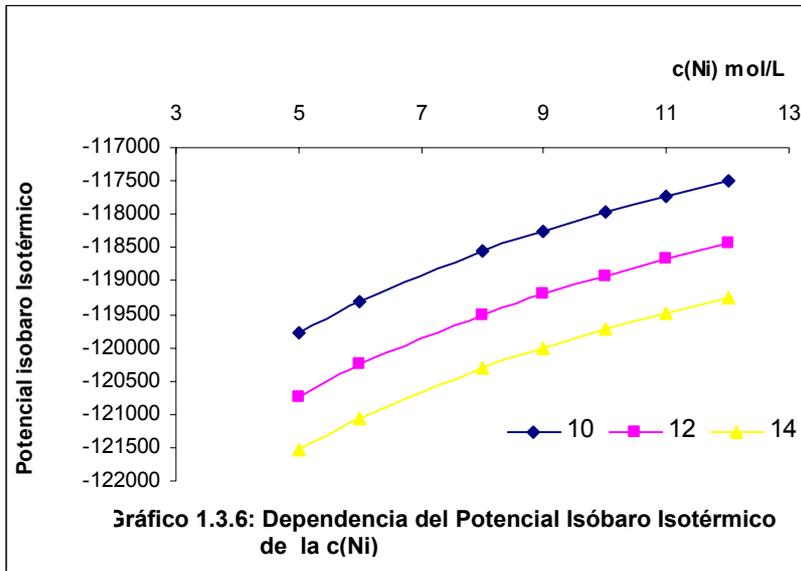
Donde:

$$E = 0.58 + \frac{2.303RT}{ZF} \ln \left\{ \frac{a^2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{a^2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} \right\} - 2.303 \frac{RT}{ZF} \log[a(\text{Ni}^{2+})] \quad (1.3.3.1)$$

El incremento de la concentración de níquel no favorece la reducción del hexamin cobalto III, tal como se muestra en los gráficos 1.3.5 y 1.3.6, en los que se representan el potencial de reducción y potencial de isóbaro isotérmico respectivamente para relaciones de actividades del Cobalto III: cobalto II en la solución carbonato amoniacal de 10,12,14, para diferentes concentraciones de níquel, corroborándose que el incremento de la concentración del níquel, provoca la disminución del potencial de reducción e incremento del potencial isóbaro isotérmico.



Además en ambos gráficos es posible analizar la influencia de la relación de actividades (cobalto III/cobalto II) en el desarrollo de esta reacción a concentraciones constantes de níquel en la solución carbonato amoniacal, comprobándose que a mayor valor de esta relación se incrementa el potencial de reducción y a su vez se disminuye el Potencial isóbaro isotérmico, favoreciéndose la reacción de reducción del hexamin cobalto III, comportamiento que cualitativamente se explica mediante la aplicación del principio de Le Chatelier.

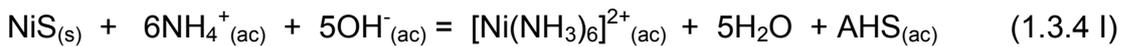


1.3.4 Termodinámica de las reacciones de intercambio níquel-cobalto.

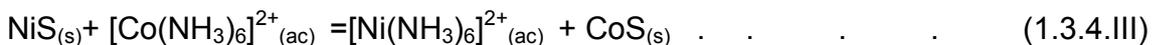
La obtención del sulfuro de cobalto puede ocurrir a expensas de la reacción de intercambio del sulfuro de níquel en fase sólida y el cobalto en solución.

Para analizar la influencia de la temperatura en el grado de desarrollo de la reacción, se aplica el método indirecto a las reacciones de precipitación de ambos metales

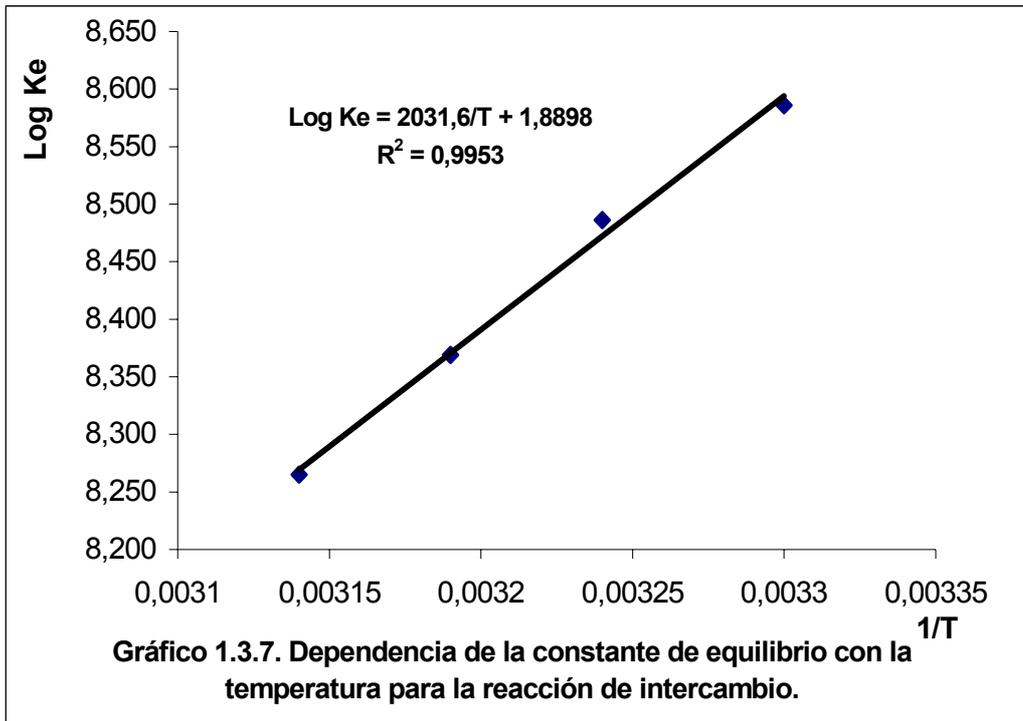
se obtiene el sistema de reacciones siguiente:



Sumando ambas reacciones:



La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura se muestra en el gráfico 1.3.7, donde se comprueba que la disminución de la temperatura provoca el incremento de la constante de equilibrio, aumentando el grado de desarrollo de la reacción de intercambio incrementándose la extracción selectiva de cobalto.



Otro factor considerado es la dependencia de la concentración del complejo hexamin cobalto (II) en la concentración de equilibrio del complejo hexamin níquel, a temperaturas constantes, comprobándose que el incremento de la concentración del hexamin cobalto II, favorece la reacción de intercambio en la solución carbonato amoniacal según el principio de Le Chatelier, incrementándose la extracción selectiva de Cobalto.

Capítulo II. Materiales y Métodos.

2.1 Descripción de la instalación experimental a escala de banco.

Para el desarrollo de la investigación se utilizó una instalación a escala de banco, formada por un reactor discontinuo con agitación mecánica y deflectores. Anexo (1)

2.1.1 Datos de la instalación.

Reactor.

- Diámetro interior $D=0.285$ m
- Altura interior $H=0.345$ m

Agitador.

- Diámetro del impelente $D=.086$ m
- Ancho de las paletas del impelente 0.013 m
- Distancia del impelente al fondo del tanque 0.075 m
- Longitud de la paleta del impelente 0.035 m
- Angulo de inclinación de las paletas del impelente 45°
- Potencia del motor 130 w
- Corriente 220 v
- Revoluciones: De 50 a 2000 r/min.

Baffles

- Ancho de los baffles 0.025 m
- Altura de los baffles 0.30 m

2.2 Metodología de Investigación.

La investigación se realizó por el método experimental Factorial Completo, pues para medir como influyen k factores en un proceso y descubrir si interaccionan entre ellos, el **diseño factorial completo 2^k** es la estrategia experimental óptima.

En la investigación experimental a escala de banco se analizó la influencia de los siguientes factores en el proceso:

- Densidad X_1
- % de Recirculación de semilla X_2
- Agitación X_3

En variables de salida:

- Concentración de Ni Y_1

- Concentración de Co Y_2

El número de ensayos se determinó de acuerdo con la función exponencial (2, 3)

$$N = 2^n \quad (2, 3)$$

Donde;

N – número de experimentos.

n – número de factores.

Determinándose la concentración inicial y final de níquel y cobalto en el licor producto y al licor del fondo del sedimentador, se obtuvieron los modelos estadísticos matemáticos, que muestran la correlación de los parámetros tecnológicos con la eficiencia del proceso de ensemillamiento.

Teniendo en cuenta la ecuación (2.3) se determinó en 8 el número de experimentos a realizar con tres replicas cada uno para un total de veinticuatro experimentos, la matriz modificada se muestra en tabla (2, 2,1).

Tabla 2.2.1. Planificación matemática de experimento (Matriz Experimental).

Experimento	Densidad (g/L)	% de semilla	Agitación (rpm)
	X_1	X_2	X_3
I	+	+	+
II	-	+	+
III	+	-	+
IV	-	-	+
V	+	+	-
VI	-	+	-
VII	+	-	-
VIII	-	-	-

Tabla 2.2.2. Planificación de experimento.

Experimento	Densidad (g/L)	% de semilla	Agitación (rpm)
	X₁	X₂	X₃
I	1160	300	400
II	1080	300	400
III	1160	150	400
IV	1080	150	400
V	1160	300	315
VI	1080	300	315
VII	1160	150	315
VIII	1080	150	315

Los niveles de las variables de entradas se indican en la tabla (2,2,2) y se establecieron basados en investigaciones realizadas con anterioridad y la práctica industrial.

Tabla 2.2.3. Niveles de experimentación.

Variables	Nivel Mínimo	Nivel Máximo
Densidad (g/L)	1080	1160
% de semilla	150	300
Agitación (rpm)	315	400

Para realizar la investigación en el proceso de ensemillamiento se utilizó el licor producto y la semilla procedente de la planta de precipitación de cobalto, la composición se muestra en la tabla (2.2.3). En la investigación se puso en contacto el licor con la semilla en diversas condiciones y se tomaron muestras para determinar la concentración de níquel, cobalto y otros elementos.

Tabla 2.3.4. Composición de las soluciones iniciales.

Elementos	Licor producto (g/L)	Licor de la semilla (g/L)	sólido de la semilla %
Níquel	9.7033	9.15	23.26
Cobalto	0.4196	0.0115	10.74
Hierro	0.005067	0.0085	0.25
Magnesio	0.0443	0.0245	0.05
Manganeso	0.07366	0.0475	0.01
Zinc	0.014	0.016	0.01
Azufre	3.0126	2.97	
Cobre	0.07533	0.0004	2.05
Silicio	0.0043	0.008	
Aluminio	0.002	0	

2.4 Equipos y técnicas de análisis químico utilizadas.

2.4.1 Equipos

Se utilizó una balanza Sartorius para ajustar con precisión la densidad de la pulpa en cada uno de los experimentos realizados con ayuda de una probeta de 1000 mL las principales características de la balanza son:

Sartorius Basic.

Modelo BP 3100 P

- Capacidad de Pesada de 600 a 3100 g.
- Desviación 0.02 g.
- Corriente de 12 a 30 v.

Se realizaron lecturas de la composición granulométrica a tres muestras de la pulpa utilizada en los experimentos para determinar su composición granulométrica, incluido fracción de mayor tamaño y diámetro medio de las partículas para ello se utilizó el equipo:

Analizador compacto para medir tamaño y distribución de partículas por difracción de rayos láser.

Es una técnica novedosa usada a nivel mundial que da la posibilidad de hacer mediciones de 0.03 a 300 μm utilizando 62 canales, se emplea para medir polvos, pulpas, suspensiones y coloides con gran afinidad.

Los resultados de la composición granulométrica de la muestra se muestran en la tabla del Anexo 4. Se refleja como tamaño medio de las partículas 8 μm y como diámetro máximo 18 μm .

2.4.2 Análisis químicos por ICP.

La espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Las peculiares características del sistema de excitación por plasma hacen de esta técnica una valiosa herramienta universal para el análisis de elementos de la tabla periódica estas se relacionan a continuación:

- Excitación de las líneas más sensibles para casi todos los elementos.
- Linealidad en un rango de 6 órdenes
- Rango analítico que comprende constituyentes mayoritarios, minoritarios, trazas y ultra trazas. La adopción del espectrómetro de masas como detector posibilita la cuantificación de determinados elementos a niveles de pico gramo/litro (ppq).
- Mínimos efectos matriz.
- Posibilidad de corrección de interferencias.
- Este es uno de los métodos más modernos, exactos y eficiente por su rapidez y precisión.

Este método se aplicó en la determinación de las concentraciones de los elementos metálicos en la solución.

Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.**3.1 Análisis de los resultados experimentales.**

Para realizar el estudio de los factores que influyen en el proceso de recirculación de semilla en forma de sulfuro se realizaron varios experimentos de acuerdo al diseño de experimento obtenido según el método de Factorial Completo con las variables independientes escogidas, obteniéndose una base de datos Anexos 2 que garantizan la interpretación de los resultados.

3.1.1 Comportamiento del Níquel.

El comportamiento del níquel se analizó teniendo en cuenta su concentración en el licor después del proceso de recirculación de semilla y comparando esta con el valor presente en la solución de licor producto inicial sin tratamiento.

En general se comprobó la influencia de las condiciones experimentales en la concentración de níquel final en la solución de licor producto, caracterizado por un comportamiento irregular durante las pruebas a escala de banco, tal como se puede observar en la tabla 3.1.I del Anexo 2, en los que se obtienen concentraciones finales de Níquel inferior a la concentración inicial del licor producto de referencia (experimento 2) y en los experimentos I, III, IV, V, VI, VII, VIII donde se obtienen valores superiores a la concentración final.

En los experimentos IV, V, VI se alcanzan los mejores resultados referidos a la concentración de níquel en el licor, en estos casos superior a los 9,9 g/L. en el experimento IV se alcanza el mayor valor equivalente a 9.975 g/L bajo condiciones mínimas de densidad y recirculación y máxima de agitación, en cambio en el experimento V se alcanza el valor de 9.42 g/L bajo condiciones de máxima densidad y recirculación con mínima agitación.

En la prueba VI existe una correspondencia con los resultados en la prueba para el cobalto total en solución, pues se pone de manifiesto una relación inversamente proporcional en las concentraciones de ambos elementos. En la prueba V también se evidencian resultados inversamente proporcionales en las concentraciones finales de ambos elementos.

En los experimentos I, III, VII, se alcanzan resultados por encima de los 9.8 g/L superiores en este caso también a la concentración inicial de níquel teniendo en común valores de densidad máxima. Ver gráfico 2, Anexo 3.

De modo general no existe un factor que influya de manera decisiva en el proceso, mas bien se pone de manifiesto la interrelación de las tres variables independientes.

3.1.2 Comportamiento del Cobalto.

El comportamiento del Cobalto se analizó teniendo en cuenta su concentración total en el licor, después del proceso de recirculación de semilla y comparando esta con el valor presente en la solución de licor producto inicial sin tratamiento.

En general se comprobó la influencia de las condiciones experimentales en las concentraciones de Cobalto total al final de los experimentos al obtenerse un comportamiento no estable en las pruebas realizadas, tabla 3.1.2. Anexo 2. En la mayoría de los experimentos se observa disminución en las concentraciones del cobalto total al minuto 15 de experimentación, indicando la existencia de transformaciones físico químicas mediante la cual el cobalto pasa de la fase líquida (licor) a la sólida (sulfuros), esto incide de manera positiva en la calidad del producto final atendiendo a la relación Ni/Co al aumentar el grado de selectividad del Cobalto. No obstante existen diferencias marcadas en los resultados de cada uno de los experimentos. , grafico 3.Anexo 3

En los experimentos II y VI se alcanzan los mejores resultados atendiendo a la disminución de la concentración de cobalto en la solución, debido a la influencia de las variables independientes: porcentaje de recirculación la que se prefijó en el nivel máximo (300 %).

En el caso de la prueba VI existe una correspondencia con el análisis del níquel donde también se obtienen elevados valores como analizamos anteriormente, corroborando la hipótesis propuesta.

En los experimentos III, IV, y VIII se alcanzaron los valores más altos en la concentración de Cobalto total en solución, caracterizados por la influencia de las variables independientes porcentaje de recirculación y densidad los que se prefijaron en los niveles mínimos en tres y dos experimentos respectivamente,

Un análisis comparativo de ambos resultados muestra la influencia de las variables independientes porcentaje de recirculación y densidad del sulfuro recirculado, en la eficiencia del circuito de recirculación, incrementándose esta en los niveles máximos de experimentación para la recirculación.

3.2 Análisis de los resultados estadísticos matemáticos.

Para determinar los modelos estadísticos matemáticos de las variables de salida: concentración de Níquel y concentración de Cobalto se utilizaron métodos estadísticos que permitieron determinar la dependencia lineal de estas variables de salida en función de la densidad del sulfuro recirculado, % de recirculación y agitación.

3.2.1 Concentración de Níquel.

El modelo estadístico obtenido a partir del ajuste de las variables, corroboró que las variables de mayor incidencia se describen mediante la ecuación siguiente:

$$C(\text{Ni}) = 9,855 + 0,026x_{12} - 0,069x_{23} + 0,033x_{123}$$

El índice de correlación obtenido es de 0.9645, con lo cual se comprueba la existencia de una correlación lineal entre la concentración de Ni y la interacción de las variables densidad del sulfuro recirculado, % de recirculación de sulfuro y agitación, correspondiéndose con el análisis de los resultados realizado donde no se determinó de forma precisa la incidencia de una variable de entrada en específico.

3.2.2 Concentración de Cobalto.

El modelo estadístico obtenido a partir del ajuste de las variables, corroboró que las variables de mayor incidencia se describen mediante la ecuación siguiente:

$$C(\text{Co}) = 0,37 + 0,004x_1 - 0,02x_2 + 0,012x_{12} - 0,006x_{23}$$

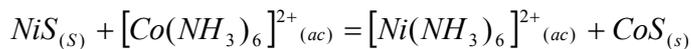
El índice de correlación obtenido es de 0.9906, con lo cual se comprueba la existencia de una correlación lineal entre la concentración de Cobalto y las variables y sus interacciones, densidad del sulfuro recirculado, % de recirculación de sulfuro y agitación. Correspondiéndose con el análisis de los resultados realizado, donde se determinó la influencia del % de recirculación de sulfuro como variable más significativa para el cobalto de salida y la interacción de estas con la densidad y la agitación.

3.3 Apuntes generales sobre los modelos matemáticos.

En general los modelos estadísticos matemáticos obtenidos indican la existencia de una correlación lineal entre las variables de salida concentración de níquel y cobalto, en función de las variables analizadas en el intervalo evaluado. Se demostró que en los niveles experimentados solo el porcentaje de recirculación de semilla en forma de sulfuro mostró un efecto de significación para el caso de la concentración del cobalto, ya que de modo general se manifiestan las interacciones entre las variables independientes como las de mayor incidencia en el proceso de intercambio planteado acorde con el mecanismo planteado.

El incremento en las concentraciones de Ni en la mayoría de los experimentos corrobora la efectividad de los factores tomados y se puede asociar con las transformaciones químico-físico en el sistema:

- Intercambio del níquel presente en la fase sólida (sulfuro) con el Cobalto presente en el licor carbonato amoniacal mediante la reacción:



- Reducción del Cobalto (III) a Cobalto (II).



Estas ocurren según el análisis termodinámico (Garrido 2003)

Conclusiones:

1. Los resultados experimentales obtenidos corroboraron las transformaciones físicas químicas en el proceso de intercambio iónico de Níquel - Cobalto planteado por la teoría de la termodinámica bajo las condiciones estudiadas.
2. La investigación a escala de banco muestra que las condiciones experimentales de mayor eficiencia en el circuito de ensemillamiento vienen dadas por la interrelación de las variables independientes en los procesos descritas en los modelos matemáticos obtenidos.
3. Se obtuvieron los modelos matemáticos estadísticos que describen el proceso de recirculación a escala de banco tanto para el níquel como el cobalto con un elevado coeficiente de correlación.

Recomendaciones.

1. Realizar estudio cinético del proceso a escala de banco.
2. Analizar el comportamiento de otros elementos metálicos a esta escala.
3. Analizar la influencia de los factores estudiados en las fases cobalto (III) y cobalto (II) a esta escala.
4. Analizar el comportamiento de los elementos metálicos en el sólido.

Bibliografía.

1. ALPIZAR, J. Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales. Universidad de la Habana. 1990.
2. AKHTAR, K Y I. ul Haq; Preparation and characterization of uniformly coated particles by homogeneous precipitation (cobalt compounds on nickel compounds). *Advanced Powder Technology*. Vol. 12. N° 3. 2003. P 291-456.
3. CHANG, A. R. y M. Sosa. Consideraciones sobre la termodinámica del proceso de lixiviación carbonato amoniacal, 2^{da} parte. *Revista Minería y Geología*. Vol. 5 N° 1. 1987.
4. CHAVIANO, J. Informe técnico. Empresa Comandante Ernesto Che Guevara. 2000.
5. CASTELLANOS, J. Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel. La Habana. 1974.
6. GARCIA, G. Diferencia en los contenidos de sulfuro enriquecido. Informe técnico. Empresa Comandante René Ramos Latour. 1998.
7. GARRIDO, M. Precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacales. Tesis en opción al título de Master en Metalurgia Extractiva. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 2000. 80p.
8. GARRIDO, M. O. Lovaina y E. Fernández. Precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacales. *Revista Minería y Geología* N° 3-4. Volumen XVII 2000.
9. GARRIDO, M. O. Lovaina y E. Fernández. Precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacales. *Revista Minería y Geología* N° 3-4. Volumen XVIII 2001.
10. GONZALES, L. Cinética de la precipitación de sulfuros de cobalto de los licores amoniacales que contienen níquel. Informe técnico. Centro de Investigación del níquel. Moa. 1991.
11. HERNANDES, R. Comportamiento del sulfuro precipitado en la planta de lixiviación para el control del cobalto. Informe técnico. Empresa Comandante René Ramos Latour. 1983.

12. LOPEZ, Y e Y, Santana. Estudio del circuito de ensemillamiento de Cobalto en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 2002.
13. MITROFANOV, S. Investigación de la capacidad de enriquecimiento de los minerales. Mir. Moscú. 1982.
14. SHERRIT G. Caron process study. Technical evaluation. 1992.
15. SLIX, M. Precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacales. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 2000.
16. ZELIKMAN, A; G. Voldman y L. Veliaevskaya. Teoría de los procesos Hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia. 1975. 492p.

Anexo 1. Instalación.



Figura 1



Figura 2



Figura 3

Anexo 2. Recirculación de sulfuros de Níquel y Cobalto**Tabla I Ensemillamiento Níquel**

Experimentos	Densidad (g/cm ³)	Recirculacion (%)	Agitacion (rpm)	Concentracion (g/L)
1	1160	300	400	9,63
2	1080	300	400	9,85
3	1160	150	400	9,93
4	1080	150	400	9,82
5	1160	300	315	10,2
6	1080	300	315	9,91
7	1160	150	315	9,87
8	1080	150	315	9,78
9	1160	300	400	9,7
10	1080	300	400	9,69
11	1160	150	400	9,9
12	1080	150	400	10,01
13	1160	300	315	10,07
14	1080	300	315	9,9
15	1160	150	315	9,7
16	1080	150	315	9,86
17	1160	300	400	9,88
18	1080	300	400	9,82
19	1160	150	400	9,94
20	1080	150	400	9,99
21	1160	300	315	9,88
22	1080	300	315	9,77
23	1160	150	315	9,7
24	1080	150	315	9,4

Tabla II Ensemillamiento Cobalto

Experimentos	Densidad (g/cm ³)	Recirculacion (%)	Agitacion (rpm)	Concentracion (g/L)
1	1160	300	400	0,392
2	1080	300	400	0,3816
3	1160	150	400	0,3178
4	1080	150	400	0,3
5	1160	300	315	0,4068
6	1080	300	315	0,401
7	1160	150	315	0,3368
8	1080	150	315	0,36
9	1160	300	400	0,386
10	1080	300	400	0,381
11	1160	150	400	0,337
12	1080	150	400	0,376
13	1160	300	315	0,406
14	1080	300	315	0,385
15	1160	150	315	0,31
16	1080	150	315	0,37
17	1160	300	400	0,392
18	1080	300	400	0,362
19	1160	150	400	0,32
20	1080	150	400	0,367
21	1160	300	315	0,406
22	1080	300	315	0,39
23	1160	150	315	0,3558
24	1080	150	315	0,35

Anexo 3

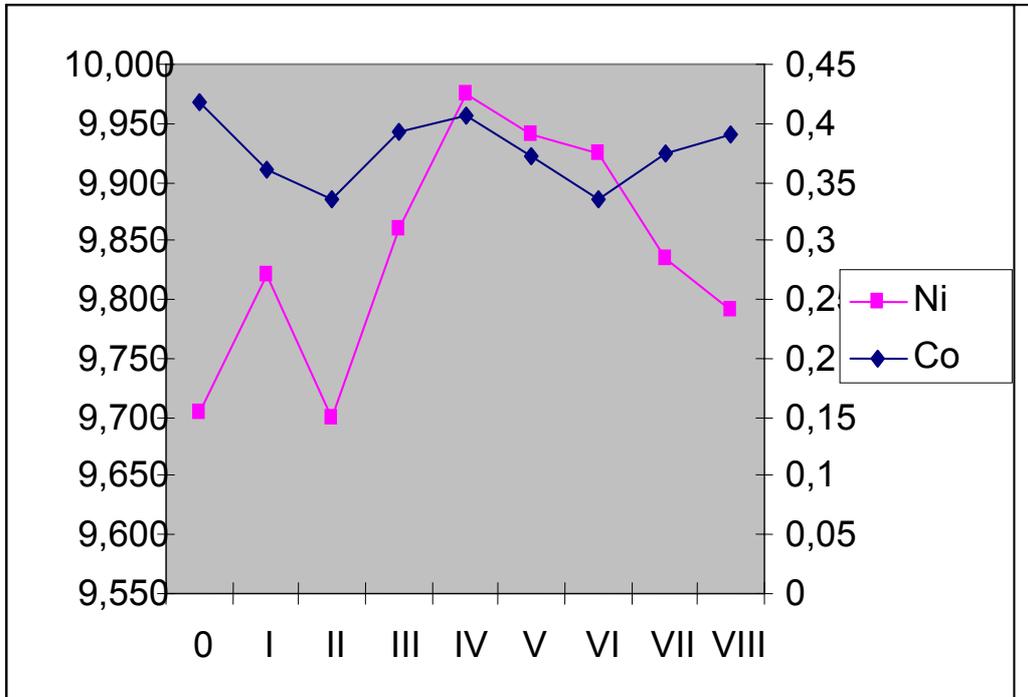


Gráfico 1.

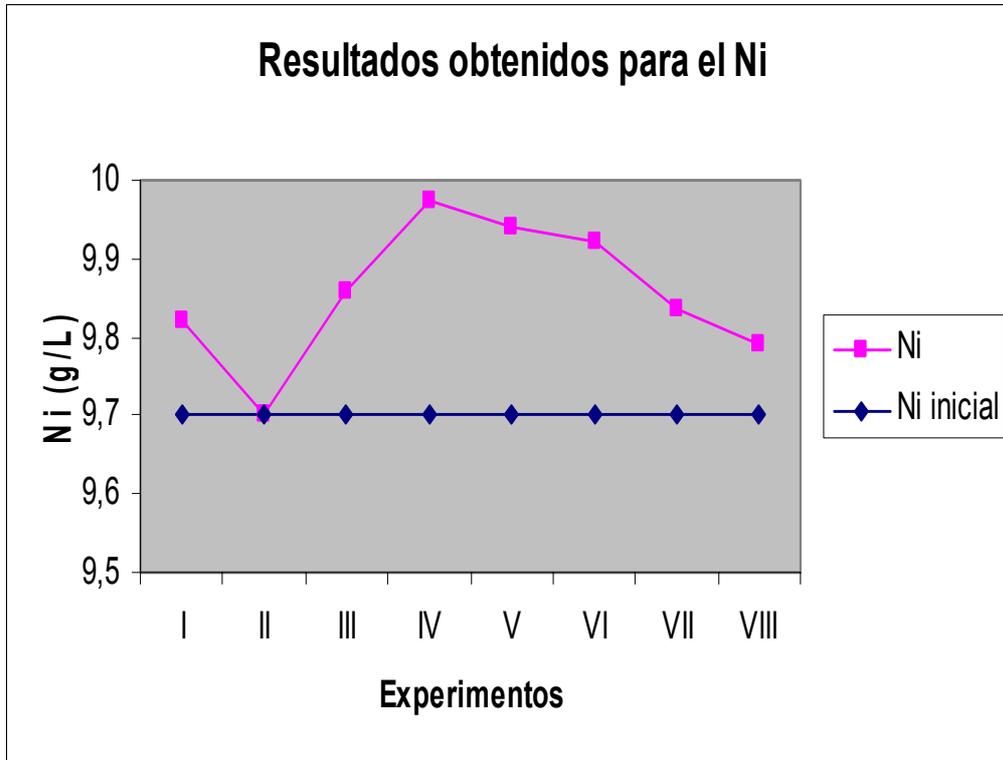


Gráfico 2.

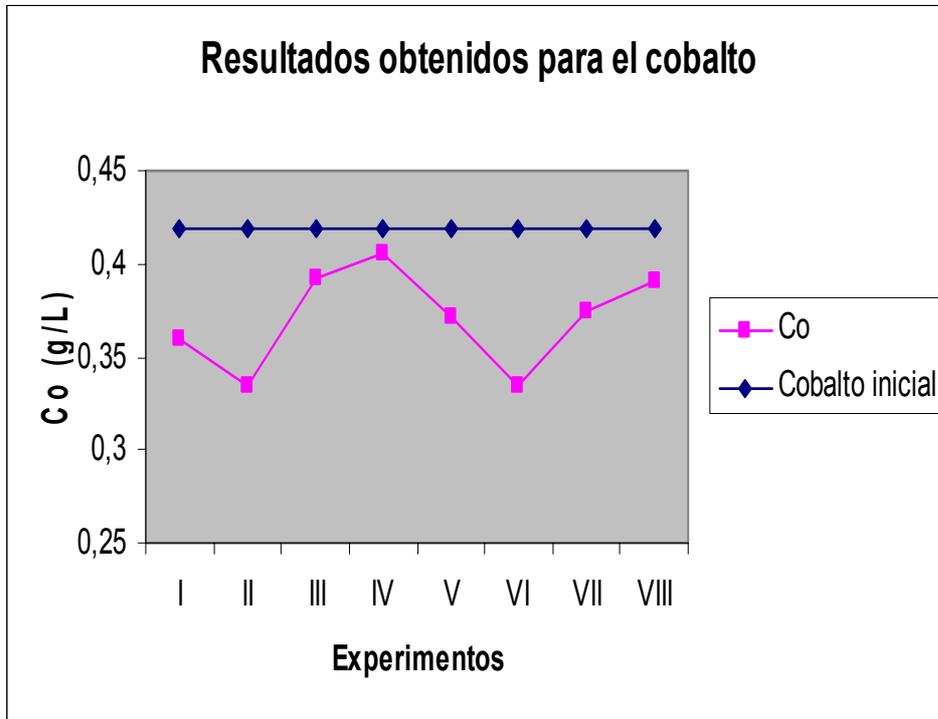


Gráfico 3.

Anexo 4

Composición granulométrica de la muestra de sulfuro sólido.

Clases de tamaño [µm]	Retenido %			Promedio
	I	II	III	
> 5	75,74	73,84	76,46	75,35
>10	30,49	30,75	31,17	30,80
>15	5,81	6,5	5,98	6,10
>20	0,63	0,81	0,61	0,68
>25	0,11	0,15	0,11	0,12
>30	0	0	0	0,00