



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

**RECUPERACIÓN DE COBALTO POR
LIXIVIACIÓN ÁCIDA A PARTIR DE LOS
RESIDUALES SÓLIDOS DE LA TECNOLOGÍA
CARBONATO AMONIACAL**

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

JAVIER RODRÍGUEZ DOMÍNGUEZ

MOA

2012



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

**RECUPERACIÓN DE COBALTO POR
LIXIVIACIÓN ÁCIDA A PARTIR DE LOS
RESIDUALES SÓLIDOS DE LA TECNOLOGÍA
CARBONATO AMONIAACAL**

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

Autor: Javier Rodríguez Domínguez

Tutores: Prof. Asistente., Ing. Evangelia García Peña, MSc
Prof. Aux., Ing. Amaury Palacios Rodríguez, Dr C

**MOA
2012**



Pensamiento

Tenemos que dar nuestros pasos de avance en sentido tecnológico, crear nuestra técnica, la técnica que son nuestros propios técnicos, suministrar la base para que avancemos nosotros por nuestra propia cuenta, para que no tengamos que recibir siempre técnicos de países amigos que vengan a enseñarnos cada cosa como hay que hacerla, para que después caminemos con nuestros propios pies.

Ernesto "Ché" Guevara

AGRADECIMIENTOS

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

- A la revolución cubana por darme la oportunidad de cursar mis estudios y alcanzar el título de Ingeniero.
- Un agradecimiento muy especial a mis tutores Evangelia García Peña y Amaury Palacios Rodríguez por su ayuda incondicional.
- A mi tía Elizabet Lozada por todo lo que hizo y ha hecho por mí.
- A Arlet por su ayuda desinteresada.
- A Juan Alberto, por toda su ayuda y apoyo para que esta investigación se realizara.
- A Carlos Mendoza por su ayuda incondicional.
- A mi tío Esmérito Rodríguez.
- A todas las personas que de una u otra forma me ayudaron y creyeron en mí.

DEDICATORIA

- ◆ A mis padres Felina y Laudelino, cuya educación, valor y ejemplo, me ha permitido alcanzar esta meta.
- ◆ A mi segunda madre, mi tía Elizabeth Lozada por darme ánimo y apoyarme en todo.
- ◆ A mis tutores, Evangelia García y Amaury Palacios por su ayuda incondicional, dedicación y por todo lo que hicieron por mí.
- ◆ A mis abuelos queridos, Rosa, José, Evelia.
- ◆ A mis hermanos(a), Gisela, Yurkis, Marianne, Yuliesky.
- ◆ A mi tío Esmérito Rodríguez
- ◆ A mis primos(a), Yamilet, Yoli, Laritza, Luis Angel (tito), Leodan, keyli, etc.
- ◆ A mis tíos (a), Héctor, Miguel, Maritza.
- ◆ A mis amigos, Yudiel, Pablo, Juan Alberto, Pável, Yane, etc.
- ◆ A todos los que de una forma u otra me ayudaron a la realización de mi tesis, a los que me apoyaron cuando me hizo falta, a los que creyeron en mí.

RESUMEN

La investigación tiene como objetivo determinar la influencia de los principales parámetros que intervienen en el proceso de lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, empleando un agente reductor. Para llevar a efecto el propósito de la investigación se empleó el diseño factorial completo, donde se estudiaron como variables independientes: la temperatura, la concentración inicial de sulfato de hierro (II) y la concentración inicial de ácido sulfúrico, cuya realización fue a escala de laboratorio en un reactor de 2 L de capacidad. Se obtuvo un modelo estadístico – matemático, el que permitió analizar la influencia de los principales parámetros, determinándose que los mismos influyen de forma positiva en la extracción de cobalto, en el orden siguiente: concentración inicial de sulfato de hierro (II), concentración inicial de ácido sulfúrico y temperatura.

ABSTRACT

The investigation has as objective to determine the influence of the main parameters that intervene in the process of leaching out of the residual solids of the technology ammoniacal carbonate; using an reducer agent since these they are ignored. To take to effect the purpose of the investigation the complete factorial design it was used, where they were studied as independent variables: the temperature, the initial concentration of iron sulphate (II) and the initial concentration of sulfuric acid, whose realization went to laboratory scale in a reactor of 2 L of capacity. A statistical and mathematical model was obtained, the one that allowed to analyze the influence of the main parameters, being determined that the same ones influence in a positive way in the cobalt extraction, in the following order: initial concentration of iron sulphate (II), initial concentration of sulfuric acid and temperature.

ÍNDICE	PÁG.
INTRODUCCIÓN _____	1
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL _____	4
1.1 Antecedentes _____	4
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS _____	16
Reactivos _____	16
2.2 Características de la materia prima (residual sólido) _____	16
2.3 Materiales _____	19
2.3.1 Instalación empleada en el proceso de investigación. _____	19
2.4 Principales factores que influyen en la extracción de cobalto contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal, por medio de la lixiviación ácida _____	21
2.5 Método de modelación estadística _____	29
2.6 Técnicas de análisis _____	33
2.6.1 Análisis químico por el método de Fluorescencia de Rayos X (FRX) _____	33
2.6.2 Análisis químico por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica. _____	33
2.6.3 Análisis químico por el método de Plasma Inductivamente Acoplado _____	34
Conclusiones parciales _____	34
CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS _____	35
3.1 Análisis termodinámico _____	35
3.1.2 Termodinámica del proceso de lixiviación ácida _____	37
3.2 Análisis estadístico _____	40
3.3 Influencia de la temperatura _____	43
3.4 Influencia de la concentración inicial del sulfato de hierro (II) (agente reductor) _____	44
3.5 Influencia de la concentración inicial del ácido sulfúrico (agente lixivante) _____	46
3.6 Evaluación económica _____	47
3.7 Evaluación ecológica _____	48
Conclusiones parciales _____	49
CONCLUSIONES _____	50
RECOMENDACIONES _____	51
BIBLIOGRAFÍA _____	52

INTRODUCCIÓN

El orden económico mundial exige de los países, un incremento en la eficiencia de su economía con el objetivo esencial de elevar su nivel competitivo y con ello conquistar un espacio en el mercado mundial.

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

Las menas lateríticas son tratadas por vías pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas, las primeras recuperan aproximadamente el 70 % del níquel contenido en la mena y la mayor parte del cobalto se pierde en la escoria. En la tecnología hidrometalúrgica de lixiviación carbonato amoniacal se logran extracciones de níquel de hasta un 80 % y se recupera no más de 40 % de cobalto, sin embargo con la utilización de la tecnología de lixiviación ácida, se extrae el 95 % de níquel y más del 90 % de cobalto.

Cuba, posee uno de los mayores yacimientos de menas lateríticas y utiliza para la extracción de níquel y cobalto la tecnología carbonato amoniacal representada por las empresas “Comandante René Ramos Latour” en Nicaro, “Comandante Ernesto Che Guevara” en Moa y la de lixiviación ácida a elevadas temperaturas a la empresa “Comandante Pedro Soto Alba”- Moa Nickel S.A, en Moa. Como producto final o semielaborado se obtiene sínter de níquel y sulfuros de níquel más cobalto. Una de las principales reservas de cobalto conocida hasta el momento a nivel mundial se localiza en la región norte del oriente cubano, cuya

mena con el procesamiento carbonato amoniacal, no logra altas recuperaciones de este metal.

De manera análoga, existen otras regiones en el mundo donde el cobalto se obtiene principalmente como satélite del níquel o del cobre. Hasta el momento, no existe una tecnología para la extracción del cobalto como elemento principal, no obstante, sus usos lo colocan como un metal estratégico en la industria metalúrgica contemporánea, de ahí la gran importancia de obtener este valioso elemento.

La generación de los residuales sólidos de la industria del níquel en Cuba, se comenzó con la puesta en marcha en 1943 de la empresa “Comandante René Ramos Latour”, seguida en 1959 con el inicio de la empresa “Comandante Pedro Soto Alba” - Moa Nickel S.A y posteriormente en 1986 con la arrancada de la fábrica “Comandante Ernesto Che Guevara”, las colas constituyen el desecho sólido de la producción de níquel y a la vez una importante materia prima para la obtención de otros elementos valiosos contenidos como el cobalto.

Los volúmenes de residuales sólidos se incrementan en la medida que aumenta la producción de níquel de las empresas. En la actualidad, más de siete millones de t/a se vierten a las presas donde se depositan, lo cual ocasiona serios desequilibrios al ecosistema de la región y fuera de ella, provocando la contaminación de ríos y mares por arrastres de los mismos.

Situación problemática. La necesidad de establecer vías para el tratamiento de los residuales sólidos generados por la tecnología carbonato amoniacal para la extracción del cobalto.

Por lo que el **Problema científico** de esta investigación es el insuficiente conocimiento de la influencia de los principales parámetros tecnológicos que intervienen en la lixiviación ácida para la extracción del cobalto contenido en los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.

El **Objeto de estudio** es el proceso de lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.

Se propone como **Objetivo** determinar la influencia de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal para la extracción del cobalto contenido en ellos.

Como **Hipótesis** se plantea que si se determina la influencia de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, entonces se podrá extraer el cobalto de forma selectiva.

El **Campo de acción** son las transformaciones químicas que ocurren durante la lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.

Objetivos específicos:

- 1- Caracterizar los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.
- 2- Experimentar en las condiciones de estudio la influencia de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal para la extracción del cobalto contenido en dichos residuales.
- 3- Obtener el modelo estadístico.

Metodología de la investigación:

Obtenida la información bibliográfica, se aplica el diseño factorial completo de las principales variables que intervienen en el proceso de lixiviación ácida para la extracción del cobalto contenido en los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal. El análisis estadístico de correlación y regresión, auxiliados por métodos computacionales como el EXCEL, para analizar la influencia de las principales variables en el proceso de lixiviación ácida para la extracción del cobalto.

En lo científico:

- Comportamiento de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, para la extracción del cobalto.

En lo económico:

- Obtención de mayores ingresos por concepto de recuperación del cobalto.

En lo social:

- Disminución de la contaminación ambiental.
- Aprovechamiento racional e integral de los recursos minerales.
- Generación de fuente de empleo.

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

INTRODUCCIÓN

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

1.1 Antecedentes

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

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

La tecnología de lixiviación ácida es la de mayor eficiencia metalúrgica, con el empleo de ella es posible extraer el 95 % de níquel y el 90 % de cobalto, la misma fue desarrollada por primera vez en 1959 en Cuba con la puesta en marcha de la Empresa “Comandante Pedro Soto Alba”; en la década del 90 se investigan y ponen en marcha varios proyectos en el oeste australiano (Murrin Murrin, Bulong, Cawse) y al noreste de Australia el proyecto Calliope para menas oxidadas

procedentes de Nueva Caledonia, las cuales en su esencia son variantes de la tecnología ácida. Mediante esta tecnología, el níquel y el cobalto respecto a otros metales presentes en la materia prima se disuelven selectivamente con soluciones de ácido sulfúrico; luego de purificada la solución se obtienen los metales antes mencionados en forma metálica o sales, a través de la reducción con hidrógeno, la electrólisis o la precipitación.

Dentro de las ventajas que ofrece la lixiviación ácida además de las altas extracciones de níquel y cobalto se puede señalar un costo de producción inferior al que se logra en la tecnología carbonato amoniacal, con la limitante de solo procesar la capa limonítica del yacimiento, la cual presenta contenido de magnesio inferior a un 1 % exigencia esta para evitar un sobre consumo de ácido sulfúrico (agente lixivante) y así el incremento de los costos.

En el mundo, sobre el proceso de lixiviación ácida de los minerales lateríticos existen conocimientos básicos acerca de la extracción de níquel, solo algunos investigadores han dedicado sus estudios a la extracción de cobalto como elemento principal, también se ha estudiado su extracción de forma conjunta con el níquel y el cobre.

El comportamiento de los minerales de níquel y cobalto ante determinados reactivos es diferente, lo que motiva plantear que el origen de los minerales contenedores de níquel es totalmente diferente a los minerales contenedores de cobalto, (Mustapha, 1977) no queriendo esto decir que en las ferralitas neocaledonianas dichos minerales se presentan de igual manera que en las menas lateríticas cubanas, donde el níquel y el cobalto están distribuidos.

Varios investigadores del tema (Mustapha, 1977; Almaguer y Vitezslav, 1993; Rojas Purón, 1995; Lavaout, 1998) han llegado a la conclusión de que entre el 80 y 90 % del cobalto y entre el 10 y 20 % de níquel está asociado a los minerales oxidados de manganeso (asbolanas) de las menas lateríticas. De manera simultánea (Sobol, 1968; Almaguer y Vitezslav, 1993; Rojas Purón, 1995; Lavaout, 1998, Rodríguez Vega, 2000 (información verbal)) plantean que entre el 58 y 90 % de níquel y el 5 y 6 % de cobalto se encuentran absorbido en los geles de hierro (goethita y hematita principalmente) de estas menas.

Desde finales de la década del 50, al norte de las provincias orientales se puso en marcha la primera planta procesadora de minerales lateríticos para la obtención

de níquel, empleando la lixiviación ácida a elevadas temperaturas construida por la compañía Moa Bay Mining, subsidiaria de Freeport Sulphur, después del triunfo de la Revolución Cubana la planta pasó a propiedad del gobierno, con el nombre de Pedro Soto Alba, la cual reinicia sus operaciones en 1961. En 1994 fue creada la compañía mixta cubano-canadiense la cual comprende operaciones de extracción, refinación y comercialización de níquel más cobalto. Sus activos incluyen la refinería de Fort Saskatchewan, en la ciudad Canadiense de Alberta, la fábrica Pedro Soto Alba y una corporación comercializadora en Bahamas. El subproducto obtenido (sulfuro de níquel + cobalto) en la entidad cubana es enviado a la refinería de níquel y cobalto para procesarlos a metales de elevada pureza.

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

Una diferencia significativa del procesamiento de las menas oxidadas de níquel mediante la lixiviación ácida a elevadas temperaturas por los proyectos del oeste australiano con respecto a la mena tratada en Moa está dada por la mineralogía de estos yacimientos con la presencia de esmectita o nontronita como mineral principal en estas lateritas. (Cairns, 1998; Foris, 1997; Hellsten, 1996). Si se compara el mineral de Murrin Murrin (nontronita) y el de Moa (limonita), se aprecian diferencias significativas: contenido de magnesio de 1 % en la limonita, mientras que en el australiano es aproximadamente 3,7 %; el contenido de hierro en la nontronita no supera el 25 %, en la limonita es de alrededor del 50 % y los niveles de silicio en el país continente son elevados 42 % y el de los depósitos cubanos no supera el 9 %. Bulong y Cawse poseen una distribución mineralógica

similar a Murrin Murrin, aunque en los minerales de Cawse, el contenido de cobalto es alto (0,7 %). (Cairns, 1998; Foris, 1997; Hellsten, 1996).

El mineral de Nueva Caledonia que es un mineral saprolítico, sería muy conveniente tratarlo por el proceso de lixiviación ácida (característica similar al de Cuba) incluso con contenido de níquel y cobalto superiores a los depósitos cubanos. En las pruebas realizadas a 255 °C de temperatura y relación ácido mineral de 0,28 se lograron extracciones de 95 y 93 % de níquel y cobalto respectivamente. (Foris, 1997; Loftus, 1975).

En Bulong el tiempo de permanencia de la pulpa en el reactor de lixiviación es aproximadamente de 75 min; pero a cambio de un consumo de ácido excesivo, debido al alto contenido de elementos metálicos consumidores del reactivo. En este proyecto se hace un estudio detallado de los minerales de cobalto, algo de gran importancia que se tiene en cuenta para la puesta en marcha de la planta. (Cairns, 1998).

También en Cawse hay tratamiento diferenciado a los minerales de sílico – cobalto para ser sometidos al proceso de lixiviación ácida donde el subproducto final contiene aproximadamente 40 % de cobalto (Hellsten, 1996, 1998). Las condiciones de lixiviación son similares a las realizadas en Moa.

La tecnología carbonato amoniacal (Proceso Caron) es la más antigua, puesta en marcha a nivel industrial en 1943 en Nicaro, Cuba; en la actualidad existen varias fábricas que laboran bajo esta tecnología: Nicaro y Punta Gorda en Cuba; Queensland Níquel y Greenvale en Australia; Tocantins en Brasil y Nonoc en Filipinas, generando todas ellas grandes acumulaciones de residuos sólidos. Esta tecnología se basa en la lixiviación con soluciones carbonato amoniacal de la mezcla 3:1 de limonita / serpentina previamente reducida. La recuperación de níquel en estos casos no supera el 80 %, la de cobalto no es mayor del 40 %, además de contener los residuales considerables cantidades de elementos valiosos.

El proceso Caron en comparación con otras tecnologías hidrometalúrgicas, además de la baja extracción de níquel y cobalto posee como desventaja relativa, el alto consumo de energía y combustible, involucrado mayoritariamente en el secado, reducción y sinterización como proceso pirometalúrgico. (Chang, 2000; Kokoev, 1975).

La tecnología carbonato amoniacal consta de siete procesos fundamentales según se muestra en la figura 1.1.

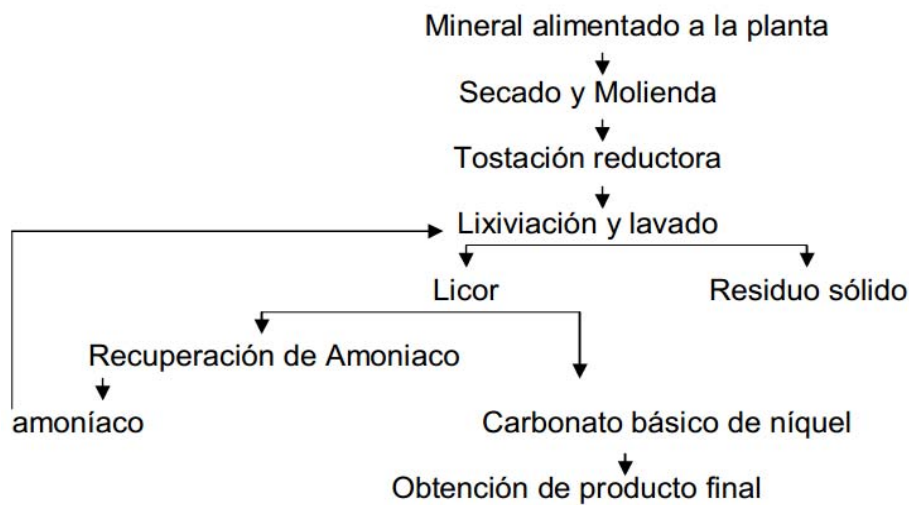


Figura 1.1 Procesos fundamentales de la tecnología carbonato amoniacal.

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

- La masa de óxido de cobalto atrapada en las espinelas (magnetita, maghemita y ferritas) por la alta resistencia a la difusión interna de los reductores.
- La masa de óxido de cobalto atrapada en la estructura cristalina de la hematita cristalizada durante la disociación de la goethita, debido al recalentamiento y recristalización de las partículas muy finas (-0,020 mm) por violación operativa del perfil de temperatura en los hogares del 2 al 4.
- La masa de óxido de cobalto que no logra reducirse por la insuficiente temperatura.
- La masa de cobalto hidrolizada debido a la deficiente composición del licor carbonato amoniacal (NH_3 y CO_2).
- La masa de cobalto que no se lixivió al ser cubierta por una determinada masa de OH 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.

Considerando la distribución mineralógica del cobalto en las menas lateríticas cubanas y conociendo que la tecnología por lixiviación carbonato amoniaca no extrae más del 40 % del cobalto contenido en el mineral inicial, como se muestra en la tabla 1.1, (Chang, 2000), es posible estudiar la extracción del cobalto como elemento primario a partir de los residuales sólidos y establecer las condiciones tecnológicas para su extracción.

Tabla 1.1 Eficiencia metalúrgica de las principales empresas que trabajan por la tecnología carbonato – amoniaca

		Nicaró	Punta Gorda	Nonoc	Greenvale	Tocantins	Queensland Ni
Extracción potencial, %	Ni	78	80–82	82	82	75	82 – 84
	Co	50	56–60	50	65	45	55 – 60
Extracción real, %	Ni	75.6	78–79	79–80	81–82	73	82–84
	Co	20–25	35–40	45–47	59–60	33	40–44
Recuperación %	Ni	70.4	73–75	78	70–72	73	81
	Co	20	30–35	39	40–45	33	40

En los últimos años, algunos investigadores han dirigido sus esfuerzos al aprovechamiento racional de los principales valores metálicos contenidos en los residuos sólidos ó aguas residuales de algunas empresas, tal es el caso que existen diversas alternativas para el tratamiento de los residuales provenientes de la industria minero metalúrgica debido a que estos constituyen recursos naturales no renovables. De ahí la importancia de desarrollar investigaciones que permitan la transformación futura y una mayor eficiencia en el aprovechamiento de los recursos en la actualidad.

En la década del 70 se realizaron 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 (Colectivo de autores, 1968). Demostrándose posteriormente por un grupo de especialistas cubanos y alemanes de la academia de ciencia la posibilidad de tratamiento y las posibles formas en que se pueden encontrar las combinaciones de manganeso, níquel y cobalto, aunque los resultados obtenidos fueron satisfactorios desde el punto de vista de las extracciones del elemento de interés, la materia prima empleada para la investigación no fue un residual sino mineral laterítico, la

instalación fue una autoclave y se hizo con inyección de oxígeno, lo cual trae consigo la necesidad de crear condiciones especiales en el equipamiento para poder lograr los parámetros de trabajo y con ello los resultados esperados.

Investigaciones realizadas con las colas viejas de la Empresa “Comandante René Ramos Latour, Nicaro (Samalea, 1996); emplean como agente reductor el SO_2 y el H_2SO_3 , donde se obtienen altas extracciones de cobalto, superiores a 90 %, pero existe el inconveniente de la necesidad de producir el gas reductor, el cual encarece el proceso.

La lixiviación de las colas de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” fue estudiada (Del Toro, 2001) utilizando el sulfato de hierro (II) como agente reductor y ácido sulfúrico para lixiviar, en este caso se obtienen extracciones de cobalto superiores a 90 %, se considera que las altas extracciones estuvieron dadas por los valores de temperatura logrados en el proceso, 95 °C. A pesar de que se realizó a altas temperaturas que favorecen la extracción de cobalto, no se trabajó con el equipamiento idóneo, es decir, hermeticidad del reactor, lo que trae consigo altas evaporaciones que influyen en los resultados de las altas extracciones.

En investigaciones realizadas sobre la recuperación de cobalto por medio de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos (Palacios , 2001) se demostró que la influencia de las variables es en orden descendiente de la forma siguiente: temperatura, concentración inicial del ácido sulfúrico, contenido de sólido, cantidad de azufre elemental añadido, agitación y granulometría de las partículas. Este trabajo se desarrolló bajo condiciones de altas temperaturas, donde se obtienen extracciones de cobalto superiores a 93 % con contenidos de sólidos de 45 y 48 %, la temperatura de trabajo no debe superar los 220 °C ya que podrían disolverse otros elementos presentes en la materia prima y con ello una contaminación de la solución lixiviada. En esta investigación aunque se obtienen altas extracciones de cobalto, la materia prima que se emplea son los escombros lateríticos, además el equipamiento que se utilizó es complejo y se emplea el azufre como agente reductor, el cual requiere de condiciones especiales para el trabajo; el contenido de sólido es alto, así como también es alta la concentración de ácido sulfúrico, lo cual está dado por el proceso empleado.

Trabajos de laboratorio (Peláez, 2002) con las colas de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” han sido realizados por el método de lixiviación con ácidos

orgánicos, donde se obtuvo extracciones de cobalto de 60 %, la temperatura de trabajo es de 27 °C y el tiempo de retención es de tres días, aunque se obtienen altas extracciones de cobalto y la temperatura a la cual se logran los resultados es baja, se tiene el inconveniente del tiempo de retención el cual es alto, además de que se emplean ácidos que son necesarios adquirirlos mediante la compra en el mercado internacional, los precios de éstos son elevados, lo que encarece el proceso, la instalación en que se desarrolla la investigación es sencilla y fácil de manipular pero no es todo lo idónea para lograr los resultados esperados.

Brugueras en 2005, realiza la lixiviación en medio orgánico como una alternativa viable para el aprovechamiento racional de menas lateríticas cubanas fuera de balance. Se obtienen resultados satisfactorios de recuperación de cobalto, con valores superior al 90 %, pero el tiempo de retención para lograr este resultado es de cuatro días, lo que significa un periodo extenso de lixiviación, además los ácidos orgánicos son de alto costo.

Con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos por Del Toro, 2001 sobre la lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniaco en presencia de ácido sulfúrico como agente lixivante y con sulfato de hierro (II) como reductor, Lobaina, 2003 aplica a escala de laboratorio los métodos estadísticos y cinéticos para definir los parámetros que intervienen en el proceso, así como las condiciones favorables que permiten alcanzar altas extracciones de cobalto. Se obtienen extracciones superiores a 60 % en un tiempo de 15 min. Aunque se logra un tiempo de retención bajo, se alcanzan los valores de temperaturas esperados, 95 °C, por lo que el régimen cinético era preponderante para la ocurrencia de la reacción, dado por la deficiente hermeticidad de la instalación. Los contenidos de sólidos fueron altos (40 y 45 %), al igual que las concentraciones iniciales de ácido sulfúrico (100 y 120 g/L), condiciones establecidas para el trabajo en autoclaves.

En el 2006 un grupo de investigadores se dieron a la tarea de realizar un estudio con el objetivo de recuperar el Cobalto existente en los residuos o escombros de las empresas Comandante Ernesto Che Guevara y Pedro Soto Alba del municipio de Moa. Di Yorio, Betancourt, Vivas y Rus, con el estudio de la extracción de níquel, cobalto e hierro en lateritas por medio de lixiviación ácida en columnas. La lixiviación se realizó a la temperatura de tostación, la cual fue de 673, 873 y 1023

K. Con estas pruebas, se determinaron condiciones de selectividad para las cuales el níquel y el cobalto se hacen solubles con respecto al hierro, recuperando 17 veces más níquel que hierro y hasta 26 veces más cobalto que hierro y con una alta velocidad del proceso, donde la mayoría de la recuperación se realiza en las primeras 24 h. Aunque la recuperación de níquel y cobalto no es baja el tiempo de lixiviación es elevado.

Otros autores como Penedo, Muñoz, Falcón, Ballester, González y Blázquez, se dedicaron a estudiar la extracción de níquel y cobalto de los residuales sólidos del proceso Caron para ello el agente reductor usado fue el ácido piroleñoso. Los resultados de extracción y selectividad obtenidos indican que el ácido piroleñoso del bagazo combinado con ácido sulfúrico 1 mol/L, tiene la capacidad de lixiviar el níquel, cobalto, hierro, manganeso y magnesio. Con la combinación de estos ácidos, en relación 1/1 en volumen y a una atmósfera de presión, se alcanzaron extracciones de níquel y cobalto de 64,09 y 83,30 % respectivamente.

Ballester-Pérez, Bruguera-Amaran, Rodríguez-Gamboa, y Coto-Pérez, estudiaron la recuperación del cobalto mediante la lixiviación con ácido tartárico de una mena laterítica fuera de balance cubana. Para el desarrollo de la investigación se empleó el ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) como agente lixivante, a la concentración de 0,25 y 0,5 mol/L. Se realizaron pruebas experimentales a las concentraciones de 0,25 y 0,5 mol/L. A los cuatro días de lixiviación se logra extraer el 88 % del cobalto, a la concentración de 0,5 mol/L y a la concentración de 0,25 mol/L se extrajo el 70 %. Con el mismo tiempo de lixiviación también se analizó la influencia de la temperatura y se obtuvo que a 60 °C la extracción de cobalto es de alrededor del 90 %. A los 40 °C no superó el 70 %. A pesar de que la extracción de cobalto fue alta, la materia prima empleada fueron los escombros lateríticos y el tiempo de lixiviación era elevado.

Otros autores como Ferreiro-Guerrero, Santiesteban-Domínguez, Leyva-Ramirez, Leyva González y Machado Rueda, evaluaron experimental la recuperación del cobalto con ácido orgánico a partir de los residuales sólidos de la empresa "René Ramos Latour" de Nicaro, en la experimentación se recuperó hasta un 63 % del cobalto presente en las colas mediante la lixiviación ácida a la temperatura ambiente y en un tiempo de 4 días. Aunque la recuperación de cobalto no es baja el tiempo de lixiviación es alto.

El estudio desarrollado sobre la lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II) como agente reductor (Martínez, 2006) demostró que con una concentración de ácido sulfúrico de 100 g/L, 1 g/L de sulfato de hierro (II) y un contenido de sólido de 40 %, se alcanzan valores de extracción de cobalto de 50 %, en este caso el valor obtenido es inferior a los de otros estudios realizados en condiciones similares, lo que está dado porque no se logró la temperatura establecida en el diseño, 95 °C, además no se tuvo en cuenta el uso de otros agentes reductores.

Otra variante estudiada para la recuperación del cobalto (Sosa, 2007) es la que tiene lugar durante el tratamiento químico de precipitación selectiva del licor residual con vistas a su descontaminación y la transformación de los compuestos metálicos solubles en otros que permitan su separación del desecho, por las determinaciones realizadas, los difractogramas muestran la presencia de este elemento en una concentración de un 5 %, .pero en este trabajo el objetivo es la recuperación de especies metálicas a partir del residual líquido de la empresa Pedro Soto Alba, en forma de sulfuro.

Medrano (2007) propone una tecnología para recuperar el cobalto de los residuales sólidos de la empresa "Comandante Ernesto Che Guevara". En esta se emplea como agentes reductores la sacarosa y el sulfato de hierro (II), se determinó que ambos reductores pueden ser empleados para recuperar el cobalto a partir de esta materia prima, 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, en las condiciones de estudio la extracción de cobalto con sulfato de hierro (II) fue de 34 %, el cual es un valor bajo comparado con los obtenidos por otros autores, en este caso la temperatura de trabajo fue de 90 °C, además se emplea la sacarosa como reductor que es un biomaterial y encarece el proceso.

García, E. (2011) estudió la extracción de cobalto por lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal. La investigación se llevó a cabo a presión atmosférica, donde se estudiaron como variables independientes: la temperatura, la concentración inicial de sulfato de hierro (II), el contenido inicial de sólido y la concentración inicial de ácido sulfúrico, cuya realización fue a escala de laboratorio en un reactor de 4,25 L de capacidad. Para

temperatura de 95 °C, concentración inicial de sulfato de hierro (II) de 1 g/L, contenido de sólido de 24 % y concentración inicial de ácido sulfúrico de 40 g/L se obtiene una extracción de cobalto de 89 % en un tiempo de 15 min, a pesar de que la extracción de cobalto es alta las pruebas no se realizaron en una instalación idónea.

La patente desarrollada por Jones en el 2000, describe un procedimiento para la extracción de valores de Ni/Co a partir de mena o concentrado, para obtener un licor conteniendo valores de esos metales provenientes de la suspensión resultante de oxidación por presión; posteriormente someter el licor a un tratamiento de precipitación selectiva para obtener un sólido que contenga hidróxido de níquel/cobalto y someterlo a una etapa de lixiviación con una solución de amonio para producir una solución que contenga valores de níquel/cobalto y un residuo; en el procedimiento que se propone aunque se obtiene cobalto, el objetivo fundamental es la extracción del níquel.

El trabajo desarrollado por Di Yorio -"et. al"-, se basa en la lixiviación dinámica de lateritas niquelíferas con ácido sulfúrico y cítrico para extraer por vía hidrometalúrgica: níquel y cobalto. Posterior a la lixiviación, se busca la precipitación selectiva de níquel y cobalto en ambas disoluciones ácidas, se utiliza una relación de pulpa del 20 % en peso y una variación de temperatura entre 60 y 80 °C. Se obtuvo a 80 °C una recuperación de níquel de 73,4 % en ácido sulfúrico y de 20,29 % en ácido cítrico, mientras que de cobalto se obtuvo 46,29 y 38,88 % en sulfúrico y cítrico respectivamente, en cuatro horas. En esta investigación las extracciones de cobalto no son altas a pesar de lograr altas temperaturas, además la materia prima que se utiliza son lateritas niquelíferas.

Conclusiones parciales.

En el capítulo se concluye que:

1. Se realizó una amplia revisión del estado del arte, relacionado con la temática de investigación.
2. Existen grandes reservas en Cuba de residuales sólidos industriales producidos por la tecnología carbonato amoniacal.

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

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

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

El capítulo tiene como objetivo exponer las metodologías para la experimentación de la lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal para determinar la influencia de los principales parámetros que influyen en el proceso. A continuación se exponen y explican los materiales, reactivos y equipos empleados durante la experimentación.

Reactivos

- Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4) de 98 % de pureza.
- Sulfato de hierro (II), ($FeSO_4$).
- Residual Sólido (cola).

2.2 Características de la materia prima (residual sólido)

La cola es una pulpa de color negro que constituye el desecho de la planta de Lixiviación y Lavado, la cual se somete a destilación para recuperar el NH_3 y CO_2 que contiene la misma. Posee una densidad de 1600 - 1700 g/L; la temperatura es de 43 °C y la relación líquido sólido de 0,8.

2.2.1 Características del líquido que la forma

Solución Carbonato Amoniacal

Concentración (g/L)	NH_3 - 55; CO_2 - 28,5; Ni - 0,18; Co - 0,4
Densidad (g/L)	1020
Temperatura (°C)	43
PH	8 ÷ 9
Viscosidad (cP)	1
Conductividad del líquido (mS/cm)	> 20.

2.2.2 Características del sólido que la forma

Mineral Reducido

Densidad real (t/m³) 3,8
 Tamaño medio de las partículas (mesh) (80 % - 200; 20 % +100)
 Composición química (%) Ni - 0,33; Fe - 45; MgO - 5; Co - 0,08; SiO₂ - 10; Cu - 0,02.

En la tabla 2.1 se muestra el análisis espectral de una muestra de cola.

Tabla 2.1 Análisis espectral de una muestra de cola

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

NI – No identificado.

En otras investigaciones este elemento se ha determinado cuantitativamente y su contenido está en el orden de las décimas. Del análisis espectral se puede plantear, que las colas están constituidas fundamentalmente por hierro, sílice, aluminio, magnesio, cromo y manganeso, en menor cantidad existe níquel y cobalto y pequeñas cantidades de bismuto, cadmio, titanio y molibdeno.

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

Tabla 2.2 Composición química promedio de las colas

Elementos, %										
Ni	Co	Fe	Mg	Cu	Zn	Mn	Ca	Al	Cr	SiO₂
0,38	0,08	44,69	4,77	0,02	0,04	0,76	0,15	4,50	1,83	5,65

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

2.2.3 Composición Mineralógica

Realizado un estudio mineralógico a las colas producidas por la tecnología carbonato amoniacal (Ponce, 1979), se confirmó las fases mineralógicas presentes en la materia prima, el análisis se realizó por difracción de rayos X (DR-X) y las fases se relacionan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Composición mineralógica (DR-X)

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

A partir de los resultados de la DR-X y el análisis químico (Ponce, 1979) estimó la composición mineralógica, la cual se ofrece en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Composición mineralógica de las colas

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

Mineralógicamente la cola está formada en orden decreciente de su contenido por magnetita, forsterita, cromita, una fase desconocida y andalucita.

2.2.4 Porosidad.

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

2.2.5 Gravedad específica y peso volumétrico.

La gravedad específica se encuentra en el rango de 2,63 a 3,85 t/m³ y su peso volumétrico entre 1,30 y 1,46 t/m³ según datos aportados por Fernández de la empresa de Geología de Santiago de Cuba en 1979.

2.2.6 Granulometría.

En la tabla 2.5, se ofrece la composición granulométrica de una muestra de cola, el contenido y la distribución de hierro, cromo y aluminio por clases de tamaño.

Tabla 2.5 Composición granulométrica de las colas

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

2.3 Materiales

Materiales y herramientas:

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

2.3.1 Instalación empleada en el proceso de investigación.

Con el fin de lograr los objetivos propuestos en la investigación, la parte experimental estuvo dirigida a simular a escala de laboratorio el proceso de

lixiviación ácida, de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, para lo que se empleó la instalación que se muestra en la figura 2.1.

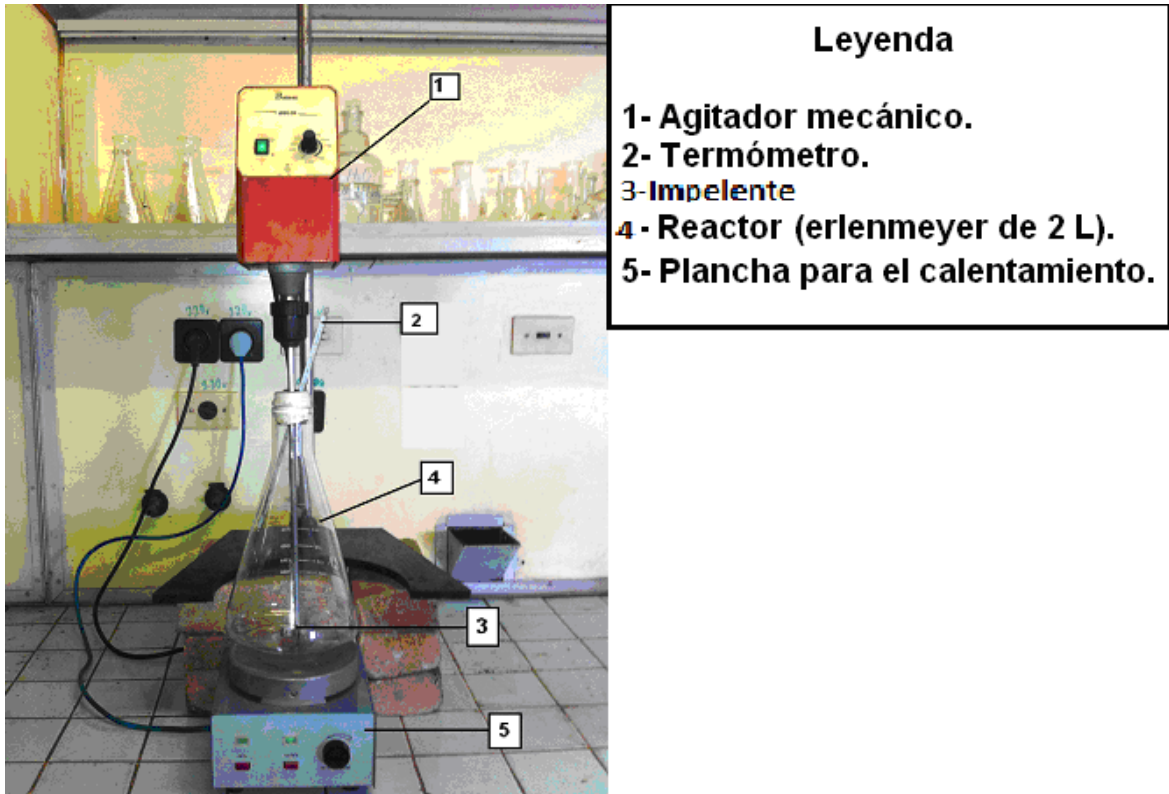


Figura 2.1 Descripción de la instalación

El pesaje de las muestras y de los reactivos se realizó en una balanza digital, una vez realizado el proceso de lixiviación las muestras tomadas se sometieron a un proceso de filtración con una bomba de vacío, como se muestra en la figura 2.2 y 2.3.

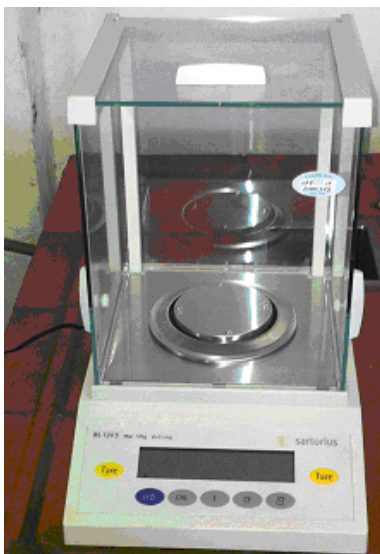


Figura 2.2 Balanza digital

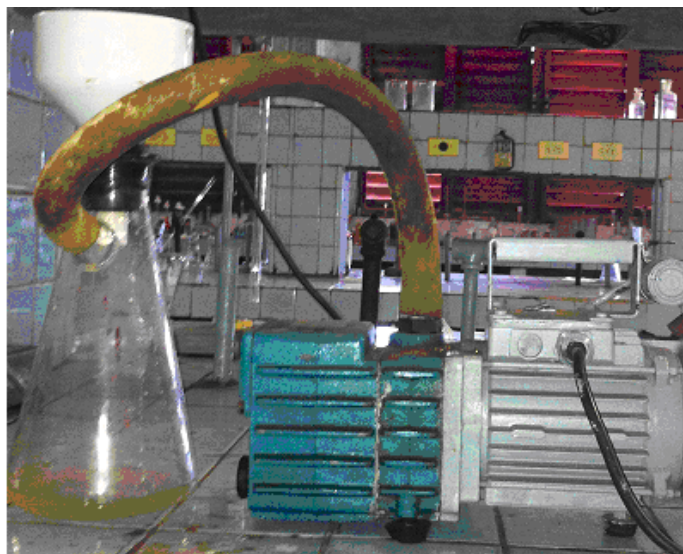


Figura 2.3 Bomba de vacío

El secado de las muestras se realizó en una estufa a 85 °C durante 8 horas como se muestra en la figura 2.4.



Figura 2.4. Estufa

2.4 Principales factores que influyen en la extracción de cobalto contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal, por medio de la lixiviación ácida

Una vez montada la instalación se pasó a determinar los principales factores que influyen en la extracción de cobalto contenido en los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, por medio de la lixiviación ácida.

Los rangos experimentales de los parámetros de estudio se tomaron a partir de las experiencias prácticas de la industria e investigaciones preliminares realizadas. (Samalea, 1986; Del Toro, 2001; Palacios, 2001, Lobaina 2003; Martínez, 2006; Medrano, 2007). Además de los parámetros de temperatura y composición química de la solución referidos en el capítulo anterior, es necesario determinar la influencia de las variables que intervienen directamente en el proceso de lixiviación. (Zelitman, 1975).

Los parámetros de estudio son:

- Concentración inicial del agente reductor sulfato de hierro (II).
- Temperatura del proceso.
- Concentración inicial de ácido sulfúrico.

En la investigación se trabajó con parámetros constante como la agitación (750 rpm), contenido de sólido (40 %), tiempo (20 min) y granulometría (0,074 mm).

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

Se utilizó una muestra representativa de las colas almacenadas en el dique para conocer el comportamiento durante la lixiviación. Para realizar el muestreo se empleó el procedimiento elaborado por la empresa “Comandante” Ernesto Che Guevara y aprobado por la Oficina Nacional de Recursos Minerales (ONRM, 2007).

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

1. Se tomó una muestra representativa de residuo sólido del depósito y se sometió a un proceso de homogenización y selección mediante el método de cuarteo.
2. El producto obtenido se sometió a análisis químico por fluorescencia de rayos X para determinar la composición de la materia prima.
3. La investigación se llevó a cabo a escala de laboratorio en la instalación propuesta para tal objetivo (Figura 2.1), donde se realizó el cálculo para determinar el volumen útil, debido a que los experimentos se realizaron en un reactor de 2 L, pero se trabajó con una capacidad de 1 L. De ahí que el volumen de trabajo, para un coeficiente de utilización (α) del 85 % es:

$$V_{trab} = V_{útil} \cdot \alpha$$

$$V_{trab} = 1 \cdot 0,85$$

$$V_{trab} = 0,850L$$

4. A partir del conocimiento de la información obtenida y de la matriz de experimentación codificada que se muestra en la tabla 2.6, se determinaron las cantidades de reactivos involucradas en las pruebas.

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

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

donde:

N: número de experimento;

n: número de niveles;

θ : número de factores.

Durante la investigación se estudiaron tres variables y dos niveles, donde se obtuvo la cantidad de pruebas siguientes: $2^3 = 8$.

Tabla 2.6 Matriz de experimentación codificada

Pruebas	X ₁	X ₂	X ₃
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

5. Teniendo en cuenta el diseño, se procede al cálculo y determinación de los factores y niveles de experimentación, los cuales se muestran en la tabla 2.7.

Tabla 2.7 Factores y niveles de experimentación

Factores Niveles	Temperatura (°C)	Concentración de H₂SO₄ (g/L)	Concentración de FeSO₄ (g/L)
Mínimo	80	209	50
Básico	90	232	55
Máximo	100	256	60

Una vez obtenidos los valores a los cuales se realizarán los experimentos se procede a la confección de la matriz real, la cual se muestra en la tabla 2.8

Tabla 2.8 Matriz real de experimentación

Factores Pruebas	Temperatura (°C)	Concentración de H ₂ SO ₄ (g/L)	Concentración de FeSO ₄ (g/L)
1	100	256	60
2	80	256	60
3	100	209	60
4	80	209	60
5	100	256	50
6	80	256	50
7	100	209	50
8	80	209	50

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

$$\frac{1}{\rho_{pulpa}} = \frac{X_{sólido}}{\rho_{sólido}} = \frac{1 - X_{sólido}}{\rho_{líquido}} \quad (2.1)$$

donde:

ρ_{pulpa} : densidad de la pulpa;

$\rho_{sólido}$: densidad del sólido;

$\rho_{líquido}$: densidad del líquido;

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

Sustituyendo los valores los valores en la expresión:

$$\frac{1}{\rho_{pulpa}} = \frac{0,4}{2,9} = \frac{1 - 0,4}{1}$$

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

$$\rho_{pulpa} = 1,355$$

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

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

Sustituyendo y empleando la expresión (2.2) se determina la masa total de la pulpa.

$$m_{pulpa} = 1,355 \cdot 0,850 \frac{kg}{L} \cdot L$$

$$m_{pulpa} = 1,152 \text{ kg}$$

Una vez determinada la masa de la pulpa, se emplea la siguiente expresión:

$$m_{pulpa} = m_{40\%} \cdot (1 - \%sól) \quad (2.3)$$

El 40 % de la pulpa es sólido, conociendo el porcentaje de sólido se sustituye en la expresión 2.3 y se determina la masa del sólido en la pulpa.

$$m_{sólido} = m_{pulpa} \cdot (1 - \%sól)$$

$$m_{sólido} = 1,152 \cdot (1 - 0,4)$$

$$m_{sólido} = 0,461 \text{ kg}$$

Para determinar la masa del líquido en la pulpa se emplea la expresión 2.3

$$m_{líquido} = m_{pulpa} \cdot (1 - \%líquido)$$

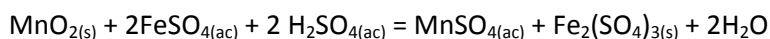
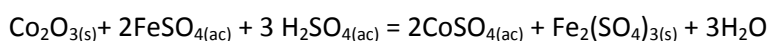
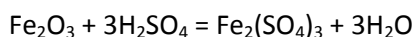
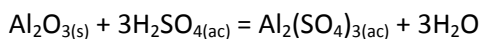
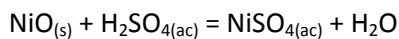
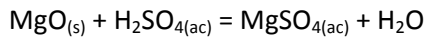
$$m_{líquido} = m_{pulpa} \cdot (1 - 0,6)$$

$$m_{líquido} = 0,691 \text{ kg}$$

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

Masa de ácido sulfúrico (H₂SO₄)

Para la determinación de la masa de ácido sulfúrico se tuvieron en cuenta las reacciones químicas siguientes:



Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el óxido de magnesio asumiendo que todo el magnesio se lixivía. Primeramente se calcula la masa de magnesio contenido en el residual sólido.

$$m_{Mg} = \frac{m_{cola} \cdot \% Mg_{inicial}}{100}$$

$$m_{Mg} = \frac{0,461 \cdot 4,770}{100}$$

$$m_{Mg} = 0,022 \text{ kg}$$

Una vez determina la masa de magnesio por estequiometría se calcula la masa de ácido sulfúrico.

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m_{Mg} \cdot mM_{H_2SO_4}}{mM_{Mg}}$$

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,022 \cdot 98,060}{24,310}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,089 \text{ kg}$$

Cálculo de la masa de níquel inicial en el residual sólido

$$m_{Ni} = \frac{m_{cola} \cdot \% Ni_{inicial}}{100}$$

$$m_{Ni} = \frac{0,461 \cdot 0,380}{100}$$

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

Cálculo para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el níquel, por estudios realizados anteriormente aproximadamente el 10 % del níquel contenido en el residual sólido se lixivia a las condiciones que se realizó este estudio.

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m_{Ni} \cdot mM_{H_2SO_4}}{mM_{Ni}}$$

$$m_{H_2SO_4} = \frac{(0,002 \cdot 0,1) \cdot 98,060}{58,710}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,0003 \text{ kg}$$

Cálculo de la masa inicial de aluminio en la materia prima (Mp)

$$m_{Al} = \frac{m_{cola} \cdot \% Al_{inicial}}{100}$$

$$m_{Al} = \frac{0,461 \cdot 4,500}{100}$$

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

Cálculo para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el aluminio, asumiendo que solo el 10 % contenido en el residual sólido se lixivia.

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m_{Al} \cdot 3(mM_{H_2SO_4})}{2(mM_{Al})}$$

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,021 \cdot 0,1 \cdot 3(98,060)}{2(26,980)}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,011 \text{ kg}$$

Cálculo de la masa de cobalto en el residual sólido, asumiendo que el 100% del cobalto se encuentra en forma de óxido.

$$m_{Co} = \frac{m_{cola} \cdot \%Co_{inicial}}{100}$$

$$m_{Co} = \frac{0,461 \cdot 0,08}{100}$$

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

Suponiendo que todo el cobalto se lixivia la masa de ácido sulfúrico necesaria es:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m_{Co} \cdot (mM_{H_2SO_4})}{(mM_{Co})}$$

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,0004 \cdot (98,060)}{58,930}$$

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

Cálculo para determinar la masa de hierro contenido en el residual sólido.

$$m_{Fe} = \frac{m_{cola} \cdot \%Fe_{inicial}}{100}$$

$$m_{Fe} = \frac{0,461 \cdot 44,690}{100}$$

$$m_{Fe} = 0,206 \text{ kg}$$

Para determinar la masa de ácido sulfúrico necesaria para lixiviar el hierro, se asumió que solo el 10 % contenido en el residual sólido se lixivía.

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m_{Fe} \cdot (mM_{H_2SO_4})}{(mM_{Fe})}$$

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,206 \cdot 0,1 \cdot 3(98,060)}{2(55,850)}$$

$$m_{H_2SO_4} = 0,054 \text{ kg}$$

Cálculo de la masa inicial de manganeso contenida en el residual sólido.

$$m_{Mn} = \frac{m_{cola} \cdot \% Mn_{inicial}}{100}$$

$$m_{Mn} = \frac{0,461 \cdot 0,760}{100}$$

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

Teniendo en cuenta que el manganeso reacciona fácil con el ácido sulfúrico se asume que todo el manganeso se lixivía.

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m_{Mn} \cdot (mM_{H_2SO_4})}{(mM_{Mn})}$$

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,004 \cdot (98,060)}{54,940}$$

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

La masa total de ácido sulfúrico se determinó mediante la suma de las masas de ácido sulfúrico que reacciona con cada elemento.

$$m_{H_2SO_4} nec = m_{H_2SO_4} Ni + m_{H_2SO_4} Co + m_{H_2SO_4} Mn + m_{H_2SO_4} Mg + m_{H_2SO_4} Fe + m_{H_2SO_4} Al$$

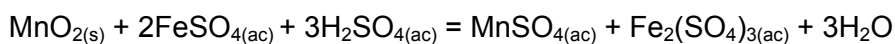
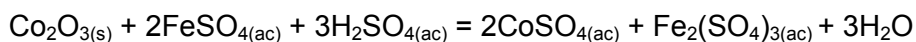
$$m_{H_2SO_4} nec = 0,0003 + 0,001 + 0,006 + 0,089 + 0,054 + 0,011$$

$$m_{H_2SO_4} nec = 0,161 \text{ kg}$$

La concentración inicial de sulfato de hierro (II) se determinó en base a cálculos estequiométricos de acuerdo a la cantidad de cobalto y manganeso que existe en el residual sólido.

Masa de sulfato de hierro (II)

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



Suponiendo que todo el cobalto y el manganeso se reduce al 100 % la masa se ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) se determina de la siguiente forma:

Cálculo de la masa necesaria de sulfato de hierro (II) heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) para reducir el óxido de cobalto.

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{m_{Co} \cdot (mM_{FeSO_4 \cdot 7H_2O})}{(mM_{Co})}$$

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{0,0004 \cdot 277,910}{58,930}$$

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 0,003 \text{ kg}$$

Cálculo de la masa necesaria de (FeSO₄·7H₂O) para reducir el óxido de manganeso.

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

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,004 \cdot 277,910}{58,930}$$

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 0,035 \text{ kg}$$

La masa necesaria de (FeSO₄·7H₂O) se determina por la suma del (FeSO₄·7H₂O) que reacciona con los óxidos de cobalto y manganeso.

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \text{ nec} = m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \text{Co} + m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \text{Mn}$$

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \text{ nec} = 0,003 + 0,035$$

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \text{ nec} = 0,039 \text{ kg}$$

2.5 Método de modelación estadística

Los resultados obtenidos fueron tratados por métodos estadísticos y analizados técnicamente, para obtener el modelo estadístico- matemático, según la metodología que se muestra:

1. Control de homogeneidad de los valores (según filas).

a) Por cada una de las filas se toman los valores dudosos, por apreciación del investigador (y*).

b) Determinación del valor promedio (sin tener en cuenta el error)

$$\bar{y} = \frac{y_a + y_b + \dots + y_n}{n - 1} \quad n: \# \text{ de repeticiones}$$

c) Determinación de la desviación cuadrática (sin incluir el dudoso)

$$Dc = \sqrt{\frac{\left(\bar{y} - y_a\right)^2 + \left(\bar{y} - y_b\right)^2 + \dots + \left(\bar{y} - y_n\right)^2}{n - 1}}$$

d) Cálculo del valor del criterio t de student. $t_{\text{calc}} = \frac{\bar{y} - y_1}{Dc}$ *

e) Determinación de t_{tab} – grados de libertad $f = n - 1$, nivel de significación $\alpha = 0,05$.

f) Comparación de los criterios $t_{\text{calc}} - t_{\text{tab}}$.

Si $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$, el valor se corresponde con los otros valores de la serie y participa en el resto de los cálculos (NO hay que eliminarlo).

El valor promedio de cada una de las filas estará en función del análisis anterior. Si durante las pruebas realizadas no existen errores, pasar directamente al punto 2

2. Cálculo de la dispersión por fila y control de su homogeneidad.

a) Se determina la dispersión por cada una de las filas según:

$$S_1^2 = \left[\left(\bar{y}_1 - y_a \right)^2 + \left(\bar{y}_1 - y_b \right)^2 + \dots + \left(\bar{y}_1 - y_n \right)^2 \right] \cdot \frac{1}{n-1}$$

b) Suma de las dispersiones.

$$\sum_{i=1}^N S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + \dots + S_n^2 \quad N: \# \text{ de experimentos}$$

c) Cálculo del criterio de Cochran (G) para cada fila.

$$G_{calc} = \frac{S_{i\text{máx}}^2}{\sum S_i^2}$$

Para 1 grado de libertad $f_1 = n - 1, f_2 = N, \alpha = 0,05$

Si $G_{calc} < G_{tab}$, la dispersión es homogénea de cada fila analizada con respecto a la población.

3. Cálculo de la dispersión de reproducibilidad.

a) $S_y^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N S_i^2$

b) Error de reproducibilidad. $S_y = \sqrt{S_y^2}$

c) Cálculo del criterio t student $t_{calc} = \frac{S_y}{S_y^2}$

d) Determinación $t_{tab}, f = N(n - 1), \alpha = 0,05$.

e) Comprobación de los criterios $t_{calc} - t_{tab}$.

Si $t_{calc} > t_{tab}$, la diferencia entre los valores de la respuesta en diferentes puntos del plano está comprobada estadísticamente.

4. Cálculo del valor medio de respuesta y control del significado de su diferencia.

a) Valor del criterio de t student $t_{calc} = \frac{\bar{y}_{máx} - \bar{y}_{min}}{S_y \cdot \sqrt{\frac{1}{n_{máx}} + \frac{1}{n_{min}}}}$.

b) Determinación de t_{tab} , $f = n_{max} + n_{min}$.

c) Comprobación del criterio $t_{calc} - t_{tab}$

Si $t_{calc} > t_{tab}$, la diferencia entre los valores de la respuesta en diferentes puntos del plano está comprobado estadísticamente.

5. Determinación de los coeficientes de la ecuación de regresión.

$$b_o = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2 + \bar{y}_3 + \dots + \bar{y}_N}{N} \quad b_1 = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2 + \bar{y}_3 - \dots - \bar{y}_N}{N} \quad b_n = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2 - \bar{y}_3 + \dots + \bar{y}_N}{N}$$

Este cálculo se realiza tomando los valores verticales de la matriz.

La ecuación de regresión es: $\xi = b_o + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_{12} X_1 X_2 + \dots + b_N X_N$

6. Control estadístico del significado de los coeficientes de la ecuación de regresión.

a) Error de la prueba. $S_p = \frac{S_y}{\sqrt{N \cdot n}}$

b) Cálculo del criterio t student. $t_{calc} = \frac{b_o}{S_p}; t_{calc} = \frac{b_1}{S_p}; t_{calc} = \frac{b_N}{S_p}$

c) Determinación t_{tab} , $f = N(n - 1)$, $\alpha = 0,05$.

d) Comprobación de los criterios $t_{calc} - t_{tab}$.

Si $t_{calc} > t_{tab}$, los coeficientes de la ecuación son significativos.

Si $t_{calc} < t_{tab}$, los coeficientes de la ecuación no son significativos.

7. Control de la adecuación de la ecuación de regresión.

a) Se realiza el cálculo para cada punto del plano.

$$\hat{y}_1 = \pm b_o \pm b_1 \pm b_2 + \dots \pm b_N$$

$$\hat{y}_2 = \pm b_o \pm b_1 \pm b_2 + \dots \pm b_N$$

$$\hat{y}_N = \pm b_o \pm b_1 \pm b_2 + \dots \pm b_N$$

b) Dispersión de adecuación.

$$S_{adec}^2 = \frac{n}{N - n - 1} \left[\left(\bar{y}_1 - \hat{y}_1 \right)^2 + \left(\bar{y}_2 - \hat{y}_2 \right)^2 + \dots + \left(\bar{y}_n - \hat{y}_n \right)^2 \right]$$

c) Se calcula el criterio de Fisher. $F_{calc} = \frac{S_{adec}^2}{S_y^2}$

d) Determinación $F_{tab} : f_1 = N - (n - 1), f_2 = N (n - 1), \alpha = 0,05$.

e) Comprobación del criterio $F_{calc} - F_{tab}$.

Si $F_{calc} < F_{tab}$; el modelo es adecuado al objeto investigado.

8. Cálculo del coeficiente de correlación.

Prueba	\bar{y}_i	\hat{y}_i	$\left(\bar{y}_i - \hat{y}_i\right)^2$	$y_G = \frac{\sum \bar{y}_i}{N}$	$\left(\hat{y}_i - y_G\right)^2$
1					
2					
3					
N					
	$\sum \bar{y}_i =$		$\sum(1)^2$		$\sum(2)^2$

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum(1)^2}{\sum(2)^2}}$$

Los coeficientes de correlación pueden tomar los siguientes significados.

1- $R = 0$, No hay correlación.

2- $R = 1$, Relación positiva.

3- $R = -1$, Relación negativa

Todo el análisis estadístico fue auxiliado de programas profesionales de la materia como el EXCEL.

Cada una de las pruebas diseñadas se repitió tres veces y en las tablas y figuras se expresa el valor medio, con su previa limpieza de datos en los casos necesarios.

Los cálculos de extracción se realizaron según la expresión:

$$\xi_{Me} = \frac{\%Me_{\text{mineral}} - \%Me_{\text{cola}} \cdot f}{\%Me_{\text{mineral}}} \cdot 100 \quad (2.4)$$

Donde:

ξ_{Me} : Extracción del metal hacia la solución, %;

$\%Me_{\text{mineral}}$: Contenido de metal en la muestra inicial, %;

$\%Me_{\text{cola}}$: Contenido de metal en la muestra lixiviada, %;

f : Factor de variación del elemento trazador.

2.6 Técnicas de análisis

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

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

2.6.2 Análisis químico por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica

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

2.6.3 Análisis químico por el método de Plasma Inductivamente Acoplado

Es una técnica basada en el método fotométrico utilizando como elemento excitador de los átomos la inducción de una corriente de plasma, lo que motiva a ampliar el espectro de descomposición, respecto al método de absorción atómica. En la investigación se emplea para realizar el análisis a las muestras de control. Estas técnicas de última generación se emplean en varias fases de la investigación, para determinar la composición química de las muestras de estudio—herramientas fundamentales— para los posteriores análisis y valoraciones del proceso.

Conclusiones parciales

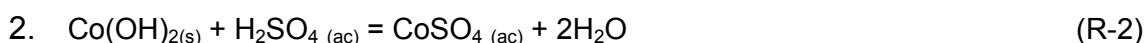
1. Los residuales sólidos (colas) poseen un 42 % de poros lo que es muy favorable para la lixiviación, así el agente lixivante penetra con mayor facilidad, es un mineral de fina granulometría, debido a las previas operaciones tecnológicas de trituración y molienda, la cual se realiza hasta 80 % de las partículas menores de 0,074 mm.
2. Se empleó el método de diseño experimental factorial completo para evaluar la influencia de los principales factores en la extracción del cobalto contenido en los residuales sólidos.

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

A continuación se muestran los principales resultados de la investigación, así como el análisis realizado a cada una de las variables de estudio.

3.1 Análisis termodinámico

Las principales transformaciones físico - químicas que pueden ocurrir durante la lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II) como agente reductor son:



En la figura 3.1 se muestra la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las principales reacciones de lixiviación.

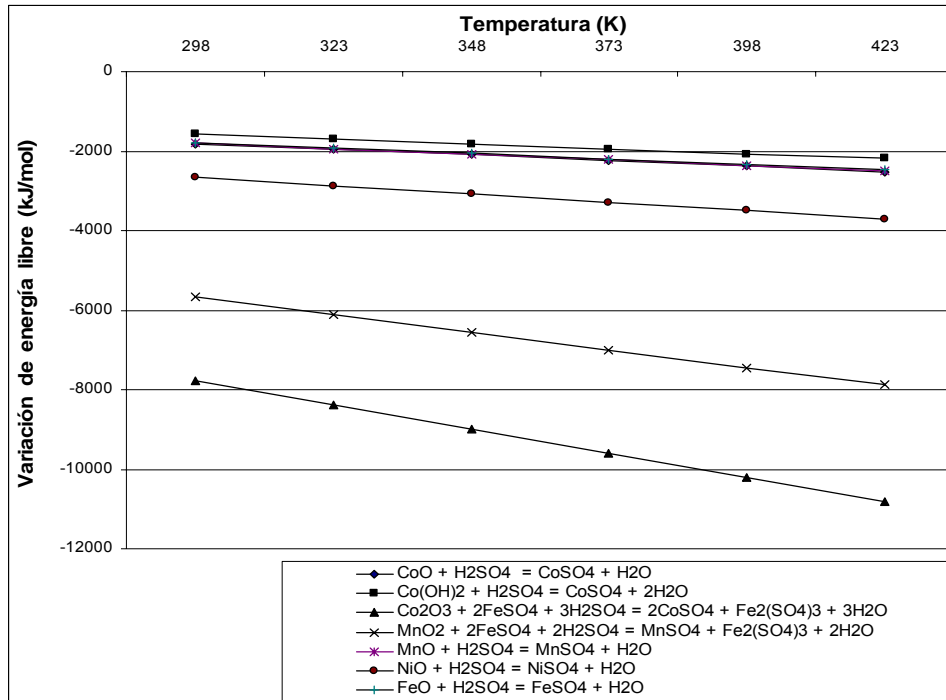


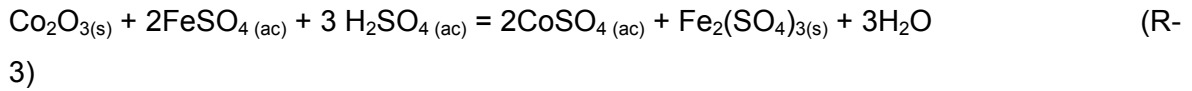
Figura 3.1 Posibilidad de ocurrencia de las reacciones

Analizando la figura, la reacción con mayor espontaneidad es (R-3), en la cual, reacciona el óxido de cobalto (III) con el sulfato de hierro (II) en un medio ácido. Seguida por la reacción (R-4), donde reacciona el MnO₂ con el sulfato de hierro (II) en medio ácido obteniéndose como producto el sulfato de manganeso (MnSO₄). Posteriormente ocurre la reacción del óxido de níquel con el ácido sulfúrico dando como producto en sulfato de níquel (NiSO₄), como cuarta reacción es la (R-1) donde reacciona el óxido de cobalto (CoO) con el ácido sulfúrico obteniéndose como producto el sulfato de cobalto; las demás transformaciones que ocurren son las de ácido sulfúrico con los óxidos de (MnO, FeO y Co(OH)₂) dando como producto el (MnSO₄, FeSO₄ y CoSO₄). La reacción del Co(OH)₂ con el H₂SO₄ es poco espontánea, es decir que se lixivian muy poco cobalto en forma de sulfato.

Se puede decir que: las transformaciones de mayor posibilidad son las que se lixivian con ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II), todas reacciones de oxidación reducción.

3.1.2 Termodinámica del proceso de lixiviación ácida

Para calcular los diferentes valores de concentración de equilibrio del Co^{2+} . Se partió de la siguiente reacción:



Una vez seleccionada la reacción y usando la expresión 3.2 se calcula la constante de equilibrio.

$$K_e = \frac{c^2 \text{CoSO}_4}{c^2 \text{FeSO}_4 \cdot c^3 \text{H}_2\text{SO}_4} \quad (3.2)$$

Aplicando la siguiente expresión:

$$\ln K_e = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (3.3)$$

Combinando la expresión 3.2 y 3.3 se tiene que:

$$\ln \frac{c^2 \text{CoSO}_4}{c^2 \text{FeSO}_4 \cdot c^3 \text{H}_2\text{SO}_4} = -\frac{DG}{RT} \quad (3.4)$$

Aplicando la operación inversa de los logaritmos la expresión queda de la siguiente forma:

$$\frac{c^2 \text{CoSO}_4}{c^2 \text{FeSO}_4 \cdot c^3 \text{H}_2\text{SO}_4} = e^{\frac{DG}{RT}} \quad (3.5)$$

Despejando ($c\text{CoSO}_4$) se tiene que:

$$c^2 \text{CoSO}_4 = e^{\frac{DG}{RT}} \cdot c^2 \text{FeSO}_4 \cdot c^3 \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (3.6)$$

Sustituyendo los valores de la reacción (R-3) en la expresión 3.6 se tiene que la concentración de CoSO_4 es:

$$c^2 \text{CoSO}_4 = e^{\frac{DG}{RT}} \cdot c^2 \text{FeSO}_4 \cdot c^3 \text{H}_2\text{SO}_4$$
$$c \text{CoSO}_4 = \sqrt{e^{\frac{DG}{RT}} \cdot c^2 \text{FeSO}_4 \cdot c^3 \text{H}_2\text{SO}_4}$$

A partir de cálculos estequiométricos se determinó la masa de H_2SO_4 y FeSO_4 . Una vez calculadas las masas de H_2SO_4 y FeSO_4 respectivamente se asumió una serie de concentraciones tanto de H_2SO_4 como FeSO_4 para analizar el posible comportamiento de la extracción de cobalto bajo diferentes condiciones de trabajo. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3.2; 3.3 y 3.4 se

muestra el comportamiento de la relación entre las variables de estudio y la extracción de cobalto. Los efectos miden la influencia que tiene una combinación de factores en la respuesta. Existe interacción cuando el efecto de un factor es diferentes a distintos niveles de otro(s) factor(res).

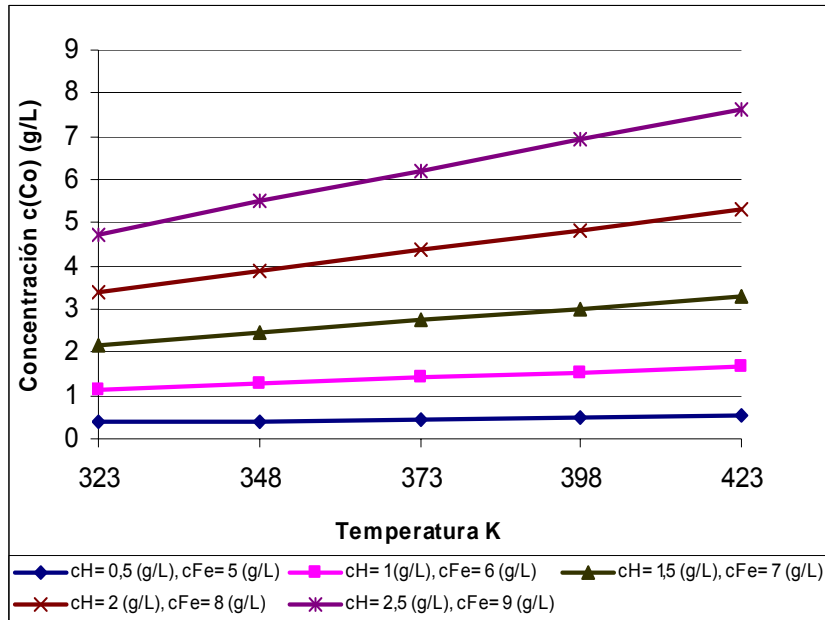


Figura 3.2 Relación de extracción de cobalto (T vs $c(\text{Co}^{2+})$)

Se observa que en la interacción de la temperatura con la concentración inicial de ácido sulfúrico, la mayor concentración de cobalto se logra a una concentración de 2,5 g/L de H^+ y a una temperatura de 432 K, a estas condiciones la concentración de Co^{2+} es de 7,8 g/L. Lo cual indica que la extracción depende significativamente de la concentración inicial de ácido sulfúrico.

La figura 3.3, muestra una relación entre la temperatura y la concentración de sulfato de hierro (II) a diferentes valores de concentraciones de ácido sulfúrico.

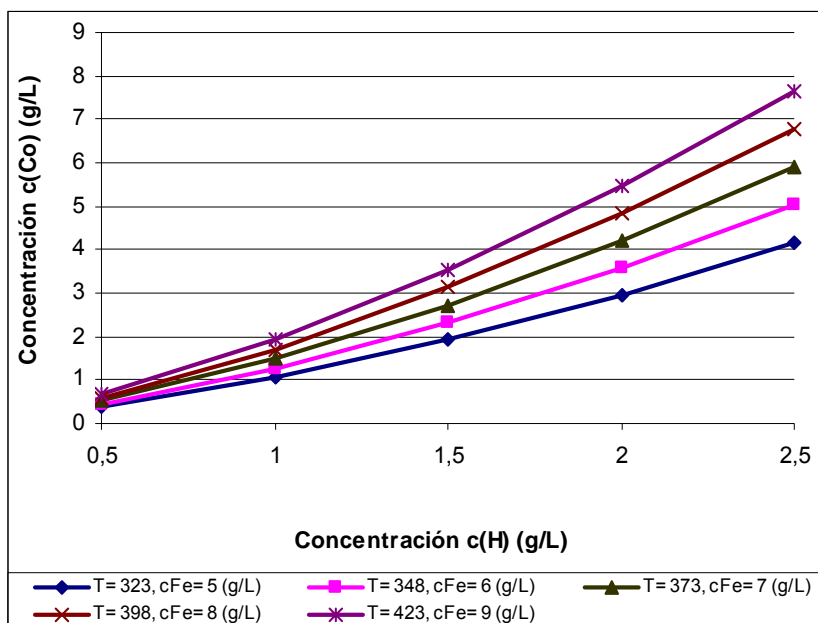


Figura 3.3 Relación de extracción de cobalto ($c(\text{Co}^{2+})$ vs $c(\text{H}^+)$)

En la interacción concentración inicial de ácido y concentración de cobalto, la mayor extracción de cobalto ocurre cuando la concentración de ácido es máxima, lo que indica que el parámetro que más influye en la extracción es la concentración inicial de ácido; en la figura se observa que el valor máximo de concentración de Co^{2+} se logra a una temperatura de 423 K y a una concentración de 9 g/L de Fe^{2+} .

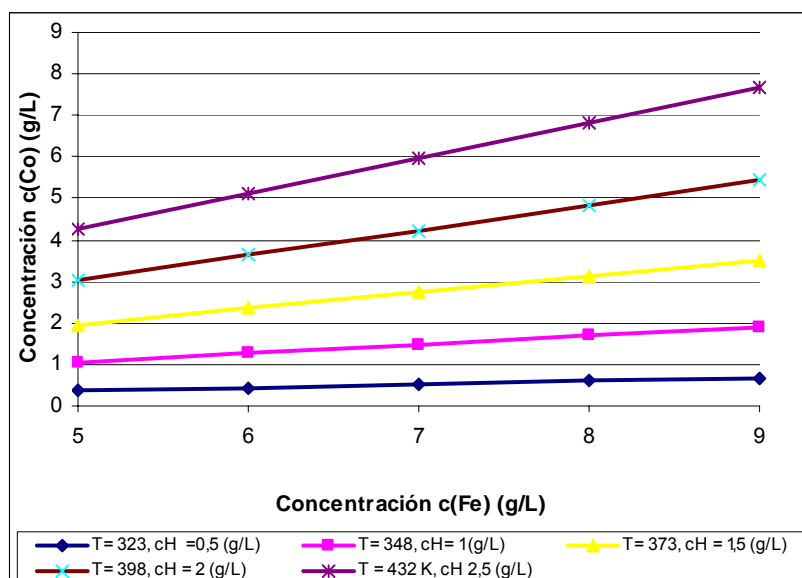


Figura 3.4 Relación de extracción de cobalto ($c(\text{Co}^{2+})$ vs $c(\text{Fe}^{2+})$)

En la interacción de las variables concentración inicial de sulfato de hierro (II) y concentración inicial de cobalto, la mayor extracción de cobalto ocurre a máximos

valores de concentración de sulfato de hierro (II), lo que indica que esta variable influye en la extracción de cobalto.

3.2 Análisis estadístico

El análisis estadístico, se realizó con el fin de obtener un modelo de regresión que se adecuará a los parámetros de estudio.

Los resultados de laboratorio obtenidos fueron sometidos en primer orden a un control de homogeneidad y luego se determinó los valores de extracción, para el caso de la influencia de los principales parámetros sobre la extracción de cobalto.

Los valores promedios de extracción de cobalto se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Extracciones promedios de cobalto

Pruebas Extracción	1	2	3	4	5	6	7	8
Co (%)	57,957	63,451	64,067	67,516	66,495	70,475	71,322	67,012
Ni (%)	61,566	60,960	55,294	58,244	64,151	51,677	52,601	56,018
Mn (%)	59,258	52,920	51,855	54,774	53,745	57,427	55,589	58,904
Fe (%)	13,000	14,567	14,791	13,448	13,784	14,343	11,099	13,672

Posteriormente los datos fueron sometidos a la determinación de la dispersión por filas y control de la homogeneidad basada en el criterio de Cochran como se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Dispersión por filas

Cobalto (Co)			Manganeso (Mn)		
No.	Dispersión S_i^2	Cochran (G)	No.	Dispersión S_i^2	Cochran (G)
1	3,68	0,068	1	8,71	0,162
2	0,32	0,006	2	8,93	0,166
3	2,08	0,039	3	3,08	0,057
4	12,48	0,232	4	1,29	0,024
5	5,22	0,097	5	2,47	0,046
6	10,60	0,197	6	1,94	0,036
7	4,08	0,076	7	0,07	0,001
8	2,14	0,040	8	6,60	0,123

En la tabla 3.3 se muestra el valor del criterio de Cochran calculado y tabulado, el cual se emplea para determinar la homogeneidad de los valores de las filas de las pruebas realizadas.

Tabla 3.3 Criterio de Cochran calculado y tabulado

Cochran calculado	Cochran tabulado
0,13	0,6798

El valor del criterio de Cochran calculado es menor que el valor tabulado, por lo que existe una homogeneidad entre los valores de las diferentes filas que muestran las pruebas.

Partiendo del conocimiento anterior se determina la dispersión de reproducibilidad y el error de reproducibilidad, los que se emplean para calcular el criterio t de student de las pruebas y comparar con el tabulado. Los valores se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Dispersión y error de reproducibilidad

Dispersión de Reproducibilidad, S_y^2	Error de Reproducibilidad, S_y	t_{cal}	t_{tab}
5,07	2,25	2,59	1,86

En el caso de estudio el valor calculado es mayor que el tabulado, por lo que es reproducible.

Luego del análisis de la representatividad de la información se llegó al modelo estadístico de regresión siguiente:

$$\xi_{co} = 117,26 + 1,91 \cdot T + 2,56 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) + 4,95 \cdot c(\text{FeSO}_4) - 2,29 \cdot T \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) - 2,06 \cdot T \cdot c(\text{FeSO}_4) - 1,96 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{FeSO}_4) - 1,39 \cdot T \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{FeSO}_4)$$

El control estadístico del coeficiente de la ecuación de regresión por medio de la comparación de los valores del criterio de la t de student calculada con el valor tabulado.

Resultó ser el error de la prueba. $S_p = 0,56$

En la tabla 3.5 se muestra cada coeficiente de la ecuación de regresión con su respectiva t de student calculada y la t de student tabulada.

Tabla 3.5 Significación de los coeficientes de la ecuación de regresión

Coeficientes	Valor	t _{calc}	Coeficientes	Valor	t _{calc}
b_o	66,04	117,26	b_{T·c(H₂SO₄)}	-1,29	-2,29
b_t	1,08	1,91	b_{T·c(FeSO₄)}	-1,16	-2,06
b_{c(H₂SO₄)}	1,44	2,56	b_{c(H₂SO₄)·c(FeSO₄)}	-1,10	-1,96
b_{c(FeSO₄)}	2,79	4,95	b_{T·c(H₂SO₄)·c(FeSO₄)}	- 0,78	-1,39
t _{tabulado} = 1,86					

Los valores modulares de t de student calculados que son inferiores al valor t de student tabulado son considerados no significativos, por lo que son excluidos de la ecuación.

La adecuación de la ecuación de regresión se determina por la dispersión de adecuación de cada uno de los puntos del plano de investigación y comparando con el valor del criterio de Fisher, se obtiene que la dispersión de adecuación es:

$S^2_{adec} = 0,00$ y el valor del criterio Fisher tabulado es 2,31.

Como el F_{cal} es menor que el F_{tab} , el modelo es adecuado al objeto investigado en los parámetros de estudio, lo que corrobora que el coeficiente de correlación entre la extracción de cobalto y las demás variables independientes es $R = 1$.

Partiendo de este criterio se obtiene el modelo de regresión para la extracción de cobalto siguiente:

$$\xi_{co} = 117,26 + 1,91 \cdot T + 2,56 \cdot c(H_2SO_4) + 4,95 \cdot c(FeSO_4) - 2,29 \cdot T \cdot c(H_2SO_4) - 2,06 \cdot T \cdot c(FeSO_4) - 1,96 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

Según el modelo obtenido para el rango de parámetros estudiados, la extracción de cobalto media es de 66,04 %.

Los efectos b_T , b_{cFeSO_4} y $b_{cH_2SO_4}$ miden cómo afecta cada factor a la extracción de cobalto. El tratamiento que provoca un mayor cambio de rendimiento es la concentración de b_{cFeSO_4} , el valor $b_{cFeSO_4} = 4,95$ indica que el rendimiento aumenta en esa cantidad al variar la concentración de sulfato de hierro (II), en orden decreciente el segundo parámetro que más influye es la

$b_{\text{CH}_2\text{SO}_4} = 2,54$. Al variar la concentración inicial del ácido sulfúrico de 209 a 256 g/L también trae consigo un incremento en la recuperación de cobalto de 2,89 %, el tercer parámetro que influye en la lixiviación es la temperatura de 80 a 100 °C, para optimizar el proceso de lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, es necesario realizar los principales ajustes en la concentración de sulfato de hierro (II) en primer orden, seguido de la concentración de ácido sulfúrico y por último la temperatura.

Observando sólo los efectos principales, las mejores condiciones para realizar el proceso es a valores de 100 °C temperatura, concentración inicial del sulfato de hierro (II) de 60 g/L, concentración inicial de ácido sulfúrico de 256 g/L. Sin embargo, esta interpretación se deberá matizar al considerar las interacciones. Los efectos miden la influencia que tiene la combinación de factores en la extracción de cobalto. Se plantea que existe interacción cuando el efecto de un factor es diferente a distintos niveles de otro(s) factor(es). Se puede comprender si evaluamos el efecto de cada factor por pares de experimentos. Tienen influencia negativamente las interacciones $b_{T.\text{CH}_2\text{SO}_4}$; $b_{T.b_{\text{FeSO}_4}}$ y $c_{\text{CH}_2\text{SO}_4.b_{\text{FeSO}_4}}$.

3.3 Influencia de la temperatura

Los resultados del estudio termodinámico y estadístico experimental del proceso de lixiviación del cobalto a partir de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II) como agente reductor señalan a la temperatura como uno de los factores principales que determinan la extracción del cobalto.

En la figura 3.5 se muestra la extracción promedio de cobalto para los valores mínimos y máximos de temperatura.

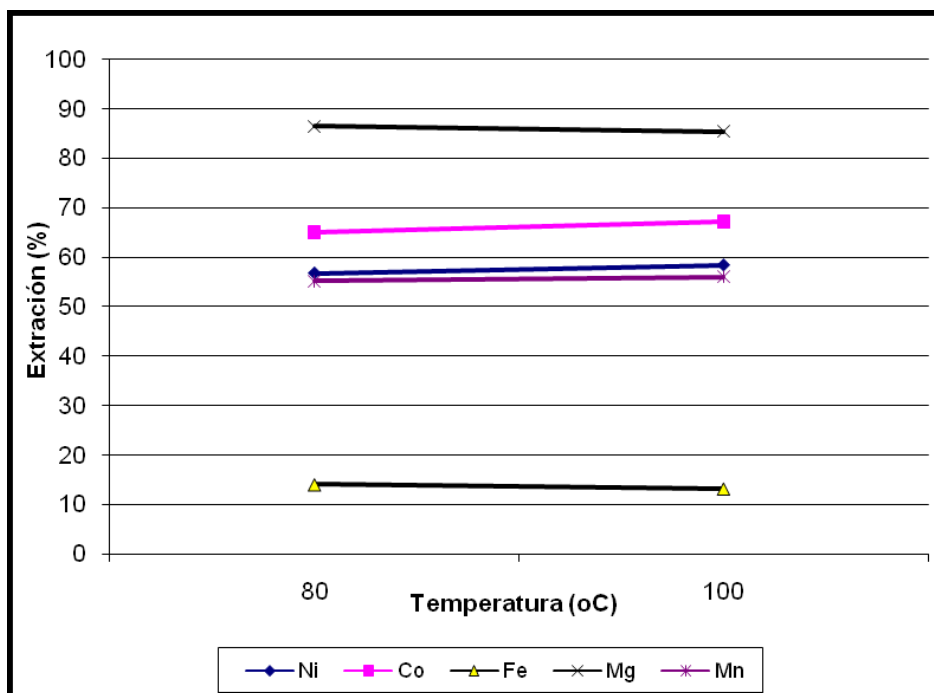


Figura 3.5 Extracción promedio de cobalto variando la temperatura

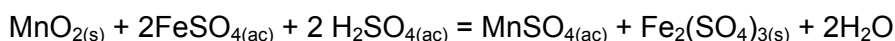
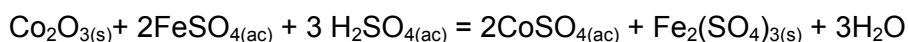
La temperatura como una de las variables del proceso de lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, expone los mayores valores de extracción de cobalto a 100 °C; donde se obtiene una extracción promedio de cobalto superior a 67,11 %, mientras que para temperaturas de 80 °C, la extracción promedio no supera el 65 % para un tiempo de lixiviación de 20 min, como se observa en la figura a medida que aumenta la temperatura la extracción de cobalto se incrementa en un 2,15 %. La extracción del níquel es directamente proporcional a la temperatura, a medida que aumenta la temperatura son mayores los valores de extracción, a una temperatura de 80 °C la extracción promedio fue de 56,72 y a 100 °C se extrae un 58,4 %, el comportamiento de hierro es similar al níquel, no así el magnesio y el manganeso, estos últimos se comportan similar al cobalto, lo que indica que existe una influencia significativa de la temperatura en la extracción de cobalto.

3.4 Influencia de la concentración inicial del sulfato de hierro (II) (agente reductor)

La influencia del sulfato de hierro (II) como agente reductor sobre la recuperación de cobalto durante la lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal ha sido tratada en diferentes trabajos. El sulfato de hierro (II) que se alimenta al proceso de lixiviación tiene la función de agente reductor y

evita la formación del cromo (VI), disminuyendo la presencia de este en la solución; producto de la interacción del sulfato de hierro (II) con los óxidos superiores de manganeso y cobalto.

Considerando que uno de los principales agentes reductores de los óxidos superiores de cobalto y manganeso es el sulfato de hierro (II), pueden ocurrir las siguientes interacciones:



En la figura 3.6 se muestra la curva de influencia de la concentración inicial de sulfato de hierro (II) en la extracción de cobalto.

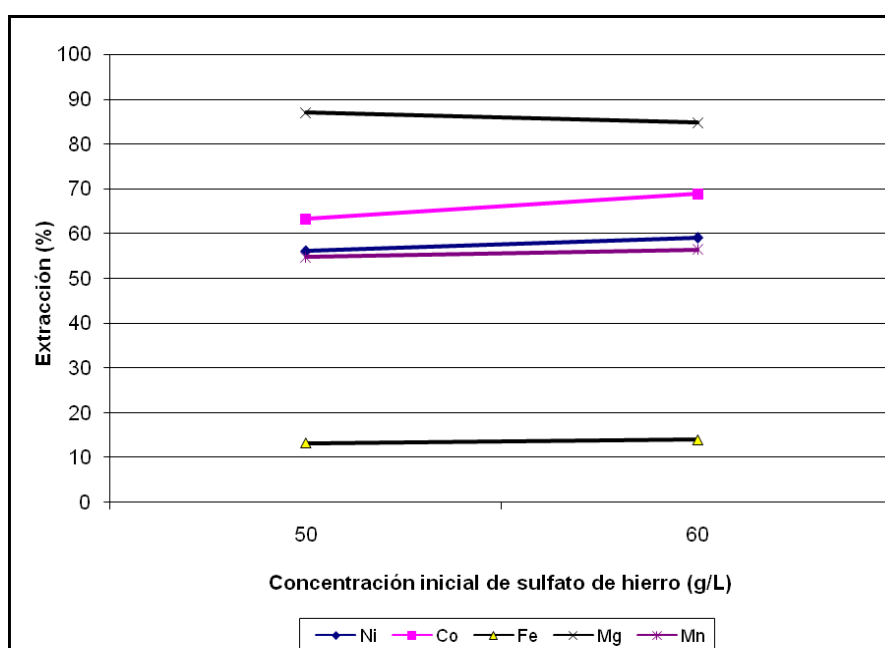


Figura 3.6 Extracción de cobalto variando la concentración inicial de sulfato de hierro (II)

La figura muestra la extracción de cobalto respecto a la concentración inicial de sulfato de hierro (II). Para concentraciones iniciales de sulfato de hierro (II) de 60 g/L, la extracción de cobalto es de 69 % para un tiempo de 20 min y para concentraciones iniciales de 50 g/L, la extracción es de 65 %. El comportamiento del manganeso y magnesio es similar al del cobalto. También la extracción de níquel y de hierro es directamente proporcional a la concentración del sulfato de hierro (II). Según se puede ver como regularidad en esta figura, la mayor extracción de cobalto se obtiene a la concentración de 60 g/L al tiempo de 20 min, a partir de ese tiempo los valores de extracción de cobalto que se obtienen son

mínimos llegando a ser constantes. Es decir que 20 min es suficiente para realizar el proceso de lixiviación de los residuales sólidos.

3.5 Influencia de la concentración inicial del ácido sulfúrico (agente lixiviante)

La concentración inicial del agente lixiviante (ácido sulfúrico) juega un papel fundamental en la extracción del cobalto a partir de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal. En la práctica industrial como parámetro que refleja el contenido de ácido en la pulpa de lixiviación es la relación ácido : mineral.

La regulación de la concentración inicial de ácido sulfúrico en el proceso de lixiviación depende de:

Velocidad de sedimentación de la pulpa lixiviada.

- Cálculos estequiométricos
- Porcentaje de sólido.
- Ácido libre.
- Eficiencia del proceso.
- Tiempo de retención de la pulpa.

En la figura 3.7 se muestra la curva de influencia de la concentración inicial de ácido sulfúrico en la extracción de cobalto contenido en los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal.

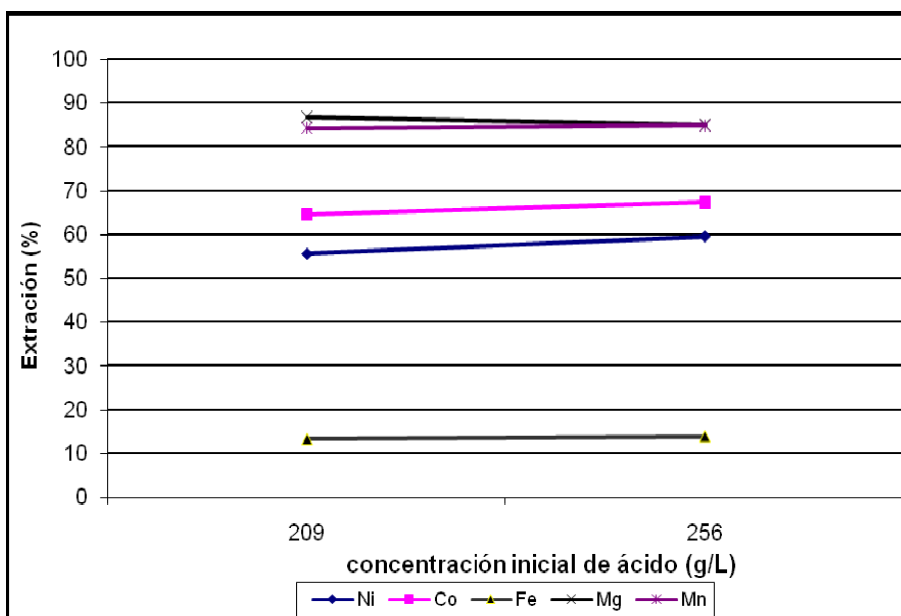


Figura 3.7 Extracción de cobalto variando la concentración inicial de ácido sulfúrico

Según se puede observar en la figura, la concentración inicial de ácido sulfúrico (agente lixiviante) influye sobre la extracción de cobalto, es decir, la mayor extracción promedio de cobalto se logró a una concentración inicial de 256 g/L, el valor de extracción promedio es de 69 % y para 209 g/L, el valor de extracción es de 65 %. En las curvas se observa la tendencia a un aumento de la extracción de cobalto cercana a 3 % a medida que se aumenta la concentración de ácido sulfúrico, de forma similar se comporta el magnesio, el níquel, hierro y manganeso, los cuales son directamente proporcional a la concentración de ácido sulfúrico. El tiempo de lixiviación fue de 20 min y a partir de ese tiempo los incrementos son mínimos hasta que se hacen prácticamente constantes.

3.6 Evaluación económica

Partiendo de los beneficios que pudiera aportar la aplicación del proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica para la extracción del cobalto contenido en los residuales sólidos del proceso carbonato amoniacal como elemento primario, se toma como base de cálculo el consumo de reactivos en el proceso de lixiviación como materiales auxiliares para procesar 1 t de cola.

En primer lugar se analiza la adición de sulfato de hierro (II) como agente reductor y el consumo de ácido sulfúrico por tonelada de cola procesada. Considerando un consumo de sulfato de hierro (II) de 0,000084 t y de ácido sulfúrico de 0,000350 t se tendría que:

Si el costo promedio del ácido sulfúrico es de 72,53 USD la tonelada, entonces:
 $0,000350 \cdot 72,53 = 0,025398$ USD/t de H_2SO_4

Con respecto al sulfato de hierro (II) que se añade al proceso, con un precio en el mercado de 90.00 USD la tonelada, se tiene que:

$0,000084 \cdot 90,00 = 0,007599$ USD/t de $FeSO_4$ Por lo que el costo por consumo de reactivo es de:

$0,025398 + 0,007599 = 0,013$ USD/t

Si se diseña una planta para producir 20 t de cobalto al año y si dicha planta tiene una eficiencia de 85 %, conociendo que el contenido inicial de cobalto en la materia prima es de 0,08 %, será necesario procesar una cantidad de 26133 t de cola por lo que el consumo de reactivos para este propósito es:

$$29412 \cdot 0,000084 = 2,483 \text{ t de FeSO}_4$$

$$26133 \cdot 0,000350 = 10,299 \text{ t de H}_2\text{SO}_4$$

Por lo que el costo por consumo de reactivos para procesar 26133 t de cola sería de:

$$2,483 \cdot 90 = 223,502 \text{ USD/t de FeSO}_4$$

$$10,299 \cdot 72,53 = 747,004 \text{ USD/t de H}_2\text{SO}_4$$

$$223,502 + 747,004 = 970,506 \text{ USD/t}$$

Considerando que son 20 t de cobalto contenido y el precio del cobalto es de 17,45 USD/libra, entonces se obtendría por concepto de venta 767,81 USD y la ganancia sería de 418,80 USD.

Si se tiene en cuenta que el cobalto que se obtiene en el producto final de ambas tecnología se considera como una impureza a los efectos de venta, entonces es rentable el procesamiento de los residuales sólidos para la extracción de este metal.

3.7 Evaluación ecológica

Teniendo en cuenta la posibilidad del tratamiento de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal como materia prima para la recuperación de cobalto como elemento principal en el proceso de lixiviación ácida, es posible proponer un diseño de una tecnología para el procesamiento de este residual, el cual se muestra en la figura 3.8.

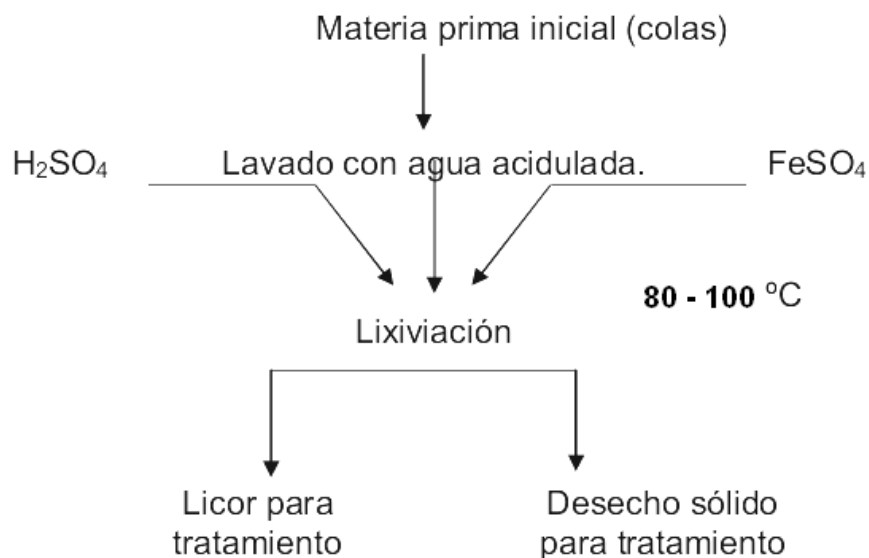


Figura 3.8 Diseño tecnológico para el tratamiento de las colas

El objetivo del lavado con agua acidulada, es eliminar los restos de amoníaco presente en la materia prima, ya que este es una base y el proceso posterior es lixiviación con ácido sulfúrico. Ecológicamente será factible en un futuro poder diseñar una tecnología que trate los residuales sólidos amoniacaes, sería de gran utilidad ya que se recuperaría el cobalto y otras especies metálicas que se pierden en estos residuales, lo cual proporcionará grandes beneficios a la economía del país, además ayudaría a eliminar las grandes acumulaciones de este desecho sólido y favorecería el restablecimiento del ecosistema de la zona, para que exista una buena biodiversidad y que no altere la cadena biológica, también enriquecería el contenido de hierro en el desecho.

Conclusiones parciales

1. Termodinámicamente es posible la lixiviación de los óxidos superiores de cobalto con sulfato de hierro (II) en medio ácido, con preferencia de este sobre los óxidos superiores de manganeso.
2. El sulfato de hierro (II) que se forma durante el proceso es un agente lixivante y a la vez un agente reductor de los óxidos superiores de cobalto y manganeso, aunque con una alta preferencia por el primero.
3. Las mayores extracciones se lograron a una temperatura de 100 °C, a una concentración de 209 g/L de ácido sulfúrico y una concentración de sulfato de hierro (II) igual a 60 g/L

CONCLUSIONES

Se demostró que los parámetros de estudio tienen influencia positiva en la extracción de cobalto contenido en los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, siendo el de mayor influencia la concentración de sulfato de hierro (II), seguido de la concentración inicial de ácido sulfúrico y por último la temperatura.

- En las condiciones prefijadas, es posible una alta extracción de cobalto de forma selectiva, desde los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal por medio de la lixiviación ácida. Para temperatura de 100 °C, concentración inicial de sulfato de hierro (II) de 60 g/L, concentración inicial de ácido sulfúrico de 209 g/L se obtiene una extracción de cobalto de 72,78 % en un tiempo de 20 min.
- Se obtuvo el modelo estadístico – matemático que se adecua al rango de parámetros seleccionados para la extracción del cobalto contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

RECOMENDACIONES

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

BIBLIOGRAFÍA

1. Almaguer A., V. Z. (1993). Estudio de la distribución de hierro, níquel y cobalto en los tamaños de los granos que componen el perfil de la corteza de intemperismo de las rocas ultramáficas hasta su desarrollo laterítico y su relación con la mineralogía. Revista Minería y Geología. Volumen 2.
2. autores, C. d. (1968). Componente de manganeso – cobalto – níquel en las lateritas. La Habana, Academia de Ciencias de Cuba.
3. A, B.-P., N. Bruguera-Amaran, J. Rodríguez-Gamboa y O. Coto-Pérez (2005). Recuperación del cobalto mediante la lixiviación con ácido tartárico de una mena laterítica fuera de balance cubana [http://www.raulybarra.com/notijoya/archivosnotijoya8/8aleaciones_metalos.htm] [visita 10 / 5 /2012].
4. Bruguera, N. (2005). Evaluación del proceso de recuperación del cobalto mediante la lixiviación con ácidos orgánicos de las menas lateríticas fuera de balance. Moa, ISMM.
5. Cairns, D. (1998). Bulong Nickel laterite project. Cobalt Development Paper.
6. Chang, A. (2000). Principales pérdidas de níquel y cobalto en la tecnología carbonato amoniacal. Informe de Investigación. Moa, ISMM.
7. Chang, A. (2000). Visión sobre las reservas estratégicas de Eficiencia Metalúrgica en la tecnología Carbonato Amoniacal. Informe de Investigación. Moa, ISMM.
8. C. di Yorio, E. B., R. Vivas y J. Rus (2006). Estudio de la extracción de Ni, Co y Fe en lateritas por medio de lixiviación ácida en columnas. [http://www.raulybarra.com/notijoya/archivosnotijoya8/8aleaciones_metalos.htm] [visita 10 / 5 / 2012].

9. Del Toro, A. (2001). Lixiviación de residuales sólidos de la empresa "Comandante Ernesto Che Guevara" utilizando el sulfato de hierro (II) como agente reductor y ácido sulfúrico para lixiviar. . Moa, ISMM.
10. Di, Y., C "et al" (1999). "Lixiviación dinámica de Ni y Co a presión atmosférica de laterita utilizando ácido sulfúrico y cítrico con posterior precipitación selectiva."
11. Foris, M. e. a. (1997.). Pressure acid leaching nickel laterites ore from New Caledonia. Hydrometallurgy and Refining of nickel and cobalt. . The Calliope project. Australian,.
12. Gordon, R. e. a. (1986.). Development in the AMAX- COFREMMI acid leaching process for nickel laterites. 25th Annual Conference of metallurgist.
13. Garcia, E. (2011). Extracción de cobalto por lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal. Moa, ISMM.
14. Hellsten, K., L. C. (1996). The Cawse nickel laterite deposit. Australian, . Nickel Conference. Australian.
15. Hellsten, K. (1996). .Summary report for the Cawse nickel project. Centaur Mining and exploration Limited. . Melbourne.
16. Kokoev, V., S. S. (1978). Metales no ferrosos. Moscú. No.8.
17. Loftus, H. (1975). Ore banda nickel laterite deposits. Economic Geology of Australia and Papua New Guinea. Melbourne. Volumen I.
18. Lobaina, D. (2003). Lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal en presencia de ácido sulfúrico como agente lixivante y sulfato de hierro (II) como reductor. Moa, ISMM.
19. Mustapha, C. (1997). Contribución a la valoración de las ferralitas níquelíferas de Nueva Caledonia. La Habana, CIPIMM.
20. Palacios, A. (2001). Recuperación de cobalto por medio de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos. Moa, ISMM.
21. Peláez, R. (2002). Evaluación experimental de la recuperación de cobalto mediante la lixiviación orgánica a partir de las colas de la empresa "Comandante Ernesto Che Guevara". Moa, ISMM.
22. Perry`s R., C. C. (1999). "Chemical Engineers Hanbook." **Tomo I.**
23. Reid. J, A. J. (1991). Economics factors in processing of laterites deposits. International Conference on acid leaching of laterities at Moa, . Cuba.

24. Rojas., A. (1995). Principales fases mineralógicas portadoras de níquel en los horizontes lateríticos del yacimiento Moa. Moa, ISMM.
25. Samalea, G. (1996). Lixiviación de las colas viejas de la tecnología carbonato amoniacal en medio ácido con SO_2 y H_2SO_3 . Informe Técnico. Cuba, Nica. Revista Tecnológica. Volumen VI.
26. Sosa M. 2007. Recuperación de las especies metálicas contenidas en el licorresidual (WL) de la empresa "Comandante Pedro Soto Alba" – Moa Nickel S.A.
27. Sobol, S. (1968). Composición mineralógica de las lateritas de Moa y su influencia sobre las formas de lixiviación de minerales por ácido sulfúrico en Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Moa, ISMM.
28. Penedo. M, M. J., Falcón. J, Ballester. A, González. F y Blázquez. M. L (2009). extracción de níquel y cobalto de colas del proceso Caron aplicando líquidos de la pirólisis. Santiago de Cuba.
29. Martínez, L. (2006). Lixiviación del sólido residual de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y sulfato de Fe II como agente reductor. Moa, ISMM.
30. Medrano, A. (2007). Lixiviación Ácida de los Residuales Sólidos de la tecnología Carbonato amoniacal. Moa, ISMM.
31. Y. Ferreiro-Guerrero, E. S.-D., E. Leyva-Ramirez, O. Leyva González y M. A. Machado Rueda (2006). evaluaron experimental de la recuperación del cobalto con ácido orgánico a partir de las colas de la empresa "René Ramos Latour" de Nicaro. Nicaro.
<http://www.ciencias.holguin.cu/2005/diciembre/articulos/ARTI8.htm> [visita 11/6/2012].