Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
´´Dr. Antonio Núñez Jiménez´´
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia Química

EXTRACCIÓN DE COBALTO POR LIXIVIACIÓN DE LOS ESCOMBROS LATERÍTICOS EN TINAS DE PERCOLACIÓN

Tesis presentada en opción al título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Osmar Reyes González

Moa 2014

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
´´Dr. Antonio Núñez Jiménez´´
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia Química

EXTRACCIÓN DE COBALTO POR LIXIVIACIÓN DE LOS ESCOMBROS LATERÍTICOS EN TINAS DE PERCOLACIÓN

Tesis presentada en opción al título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Autor: Osmar Reyes González

Tutores: Profesor Auxiliar, Ing. Amaury Palacios Rodríguez, Dr.C.
Profesor Asistente, Ing. Lianis Columbié Lamorú, M.Sc.

Moa 2014

Yo: **Osmar Reyes González**, autor de este trabajo de diploma, que tiene como tema **Extracción de cobalto por lixiviación de los escombros lateríticos en tinas de percolación** y los tutores, **Prof. Aux., Ing. Amaury Palacios Rodríguez, Dr C. y Asist., Ing. Lianis Columbié Lamorú, MsC.,** declaramos la propiedad intelectual de este al servicio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para que disponga de su uso cuando se estime conveniente.

_____

Firma del Diplomante

_____ _____

Firma del Tutor **Firma del Tutor**

DEDICATORIA

- *Este trabajo va dedicado primeramente a mi mamá Niurka González Estévez y a mi abuela Teresa Estévez Leyva que son mis seres más queridos y que fueron mi motor impulsor para alcanzar esta meta, las cuales dedicaron todos estos años a mi cuidado y formación como profesional*
- *A mi papá, Omar Reyes Borges y a mi madrastra Vivian Guillen Guillan que también me dieron su apoyo para que yo pudiera alcanzar mi meta.*
- *A mis otras madres, Eraelis de la Rosa, Liset Suárez, Beatriz Palmero por siempre darme ánimo y apoyarme en todo lo que necesité en todos estos años.*
- *A mis otros padres, Rosendo Moreno, Pedro Oquendo (Pedritín) y Rafael Gutiérrez por siempre darme su apoyo incondicional en todo lo que me hizo falta a lo largo de estos años.*
- *A mis tutores, Lianis Columbié y Amaury Palacios por su ayuda incondicional, dedicación y por todo lo que dieron de sí mismos para que yo lograra alcanzar mi objetivo .*
- *A mi abuela querida, Noelia Borges.*
- *A mis hermanos(a), Ayaimi Reyes, Yaritza Reyes, Alexis Correa, Carlos Correa y Maylen.*
- *A mis amigos, Anarolis Mejía, Orlis Jiménez y Olvis Jiménez.*
- *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.*

AGRADECIMIENTOS

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

- *A mis tutores Lianis de los Ángeles Columbié y Amaury Palacios Rodríguez por su ayuda incondicional.*
- *A mi papá, Omar Reyes Borges y a mi madrastra Vivian Guillen Guillan*
- *A mis amigos incondicionales, Anarolis Mejías, Pedro Oquendo, Rafael Gutiérrez, Rosendo Moreno, Orlis Jiménez, Olvis Jiménez, Yosbel Romero, Alcides Mariño, Arquímedes Mariño.*
- *A mis amigas incondicionales, Eraelis de la Rosa, Liset Suárez, Beatriz Ramírez y Ibet Mora.*
- *A mi novia, Claudia Hernández Labañino.*
- *A mi suegra, Yudith Labañino y a mi suegro Alberto Hernández.*
- *A todos mis compañeros de aula, Yosbel, Redel, Yannnelis, Yorlaydis, Dennis, Boubacar, Jean Baptiste, Anthony, Francisco, Esbiel, Alexi,Emilio, Ernesto, Joaquín que de una u otra forma me ayudaron en mi formación como profesional y como persona.*

PENSAMIENTO

Hay que trabajar para enriquecer los conocimientos adquiridos durante los estudios, para saberlos aplicar en la práctica de manera creadora y recordar que la realidad es siempre mucho más rica que la teoría, pero que la teoría es imprescindible para desarrollar el trabajo profesional de modo científico.

´´Fidel Castro Ruz´´

RESUMEN

La investigación tiene como objetivo determinar la influencia de los principales parámetros que intervienen en el proceso de lixiviación de los escombros lateríticos en tinas de percolación, empleando como agente lixiviante el ácido sulfúrico y el sulfato de hierro (II) como agente reductor. Para lograr el objetivo de la investigación se utilizó un diseño de experimentación del tipo factorial completo, donde se estudiaron como variables independientes: la concentración inicial de ácido sulfúrico y la concentración inicial de sulfato de hierro (II). Los experimentos se realizaron a escala de laboratorio en un reactor de 8 L de capacidad. Se obtuvo un modelo cinético, el cual permitió analizar la influencia de los parámetros analizados, determinándose que los mismos influyen de manera positiva en la extracción del cobalto contenido en los escombros lateríticos, los cuales constituyeron la materia prima empleada para la investigación.

ABSTRACT

Investigation aims at determining the influence of the main parameters that intervene in the process of leaching of thelateriticscrapsin tubs of underground water current, using like agent lixiviante sulfuric acid and the iron sulfate (II) like reducing agent. In order to

achieve the objective of investigation a factorial complete guy's design of experimentation was used, where they studied like independent variables: The initial concentration of sulfuric acid and the initial concentration of sulfate of iron (II). The experiments realized scale of laboratory in a 8 L reactor of capacity themselves. A kinetic mode l was obtained, which allowed to analyze the influence of the analyzed parameters, determining itself that such they influence of positive way in the extraction of cobalt contained in the lateritic scraps, which constituted the use draw material for the investigation.

ÍNDICE **Pág.**

INTRODUCCIÓN 1

1. MARCO TEÓRICO 6

1.1 Aspectos generales sobre la recuperación del cobalto.....6

Conclusiones parciales.....19

2.MATERIALES Y MÉTODOS.....20

2.1 Métodos empleados en la investigación.....20

2.2 Materiales, reactivos y equipos empleados en la experimentación.....20

2.2.1 Reactivos.....20

2.2.1.1 Composición química de los escombros lateríticos.....23

2.2.1.2 Composición mineralógica de los escombros lateríticos.....23

2.2.2 Materiales.....24

2.2.2.1 Equipos e instrumentos.....24

2.3 Metodología empleada para la realización de los experimentos.....25

2.3.1 Diseño de experimento.....25

2.3.2 Descripción de la instalación.....26

2.3.3 Técnicas de análisis empleadas.....27

2.4 Determinación de los factores que influyen en el proceso de lixiviación ácida por percolación 28
2.5 Metodología para la modelación estadístico – matemática 29
2.6 Metodología de la modelación termodinámica 31
2.7 Metodología de la modelación cinética 32
Conclusiones parciales 33
3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS 34
3.1 Análisis termodinámico 34
3.2 Análisis estadístico 38
3.3 Cinética del proceso de lixiviación 45
3.3.1 Efecto de la concentración inicial de ácido sulfúrico en la extracción de cobalto 45
3.3.2 Efecto de la concentración inicial de sulfato de hierro (II) en la extracción de cobalto 46
3.3.3 Modelo cinético 47
3.3.4 Validación del modelo cinético 49
3.4 Evaluación ecológica 51
3.5 Evaluación económica 51
Conclusiones parciales 52
CONCLUSIONES 53
RECOMENDACIONES 55
BIBLIOGRAFÍA 56

INTRODUCCIÓN

El cobalto es un metal duro, ferromagnético, de color blanco azulado. Su temperatura de Curie es de 1388 K. Es un elemento químico esencial para los mamíferos en pequeñas cantidades. Fue descubierto por George Brandt entre 1730 y 1737, quien fue capaz de demostrar que el cobalto era el responsable del color azul del vidrio que previamente se atribuía al bismuto. Este metal forma parte de los minerales lateríticos de níquel que se encuentran distribuidos en Cuba, Australia, Nueva Caledonia, Filipinas e Indonesia, entre otros.

Los yacimientos lateríticos cubanos se encuentran ubicados fundamentalmente en el noroeste de la Provincia de Holguín donde están situadas actualmente las dos industrias metalúrgicas que procesan estos minerales, una de ellas con tecnología ácida a presión, que recupera el 95 % de níquel y algo más del 90 % de cobalto (Palacios, 2001).

La industria cubana cuenta con más de 60 años de experiencia en la obtención del níquel más cobalto a partir de minerales lateríticos, estos recursos han sido la base para el desarrollo de una prominente industria extractiva, especializada en la recuperación de especies metálicas presentes en los minerales.

Cuba posee grandes yacimientos de minerales lateríticos, que proporcionan una de las fuentes más importantes de níquel y cobalto, además las lateritas contienen hierro, cromo y otros componentes. Países como Australia, Filipinas, India y otros países de las zonas tropicales del planeta poseen grandes riquezas de lateritas, por ello se le presta gran atención al control y eficiencia del proceso, para así poder competir en el mercado internacional con un producto de alta calidad (Ananias, 2012).

En Cuba se cuenta con un estimado de 52 000 t/año de níquel, (International Nickel Study Group I.N.S.G, 1993) situándolo entre los primeros cuatro países a nivel mundial,

alcanzando valores desde 32,8 hasta 46 000 t de níquel minado entre los años 1989 y 1992 (I.N.S.G, 1994). La extracción de níquel a partir de los minerales oxidados cobra más fuerza cada día, pues constituyen una fuente de gran potencial de reservas a explotar con mayor intensidad en el futuro (Oliveira, 1990).

Los metales contenidos y otros elementos que componen estos minerales se caracterizan por una distribución desigual en las distintas capas que componen el perfil ferruginoso, por lo que las tecnologías diseñadas para el procesamiento de estas menas no logran un aprovechamiento racional de las mismas, debido a que se generan grandes volúmenes de residuales de los procesos mineros y tecnológicos.

El desarrollo de tecnologías para disminuir el impacto ambiental que ocasionan los residuales sólidos y líquidos que se generan de las plantas de níquel ha sido deficiente. Como resultado de la explotación minera de estos yacimientos, se generan grandes volúmenes de escombros lateríticos los que no son utilizados actualmente por las industrias metalúrgicas existentes en esta región, por no poseer los requisitos exigidos para ser procesados por las tecnologías de lixiviación ácida a presión y carbonato amoniacal.

En la empresa Comandante Pedro Sotto Alba, solamente se extraen el níquel y el cobalto, razón por la cual es de gran importancia el aprovechamiento integral de estos yacimientos en los que existen importantes reservas de escombros lateríticos, material que por su bajo contenido de níquel no es procesado industrialmente.

El país tiene un gran interés en las tecnologías avanzadas (para la producción de ferroníquel), para elevar y aumentar las capacidades de producción de las empresas niquelíferas que hoy producen alrededor de 62 000t de Ni + Co anualmente; esto conlleva al procesamiento de mayores volúmenes de minerales portadores de níquel que los explotados actualmente, pues la extracción del mineral se realiza garantizando contenidos superiores al 0,9 % de níquel en el mineral alimentado a las plantas metalúrgicas, lo que trae como consecuencia la acumulación de mayores volúmenes de minerales fuera de balance que pasan a las escombreras.

De acuerdo a los precios de los diferentes productos que se comercializan, el orden económico mundial exige de los países un incremento en la eficiencia de su economía,

con el objetivo principal de elevar su nivel competitivo y consigo crear un espacio en el mercado mundial de las ventas de los productos que se obtienen en las diferentes industrias. En Cuba, principalmente en el municipio de Moa la industria metalúrgica del níquel desempeña una importante y ardua labor, su objetivo específico es elevar la productividad y la eficiencia de las industrias. Teniendo en cuenta lo planteado anteriormente se buscan alternativas para el procesamiento del cobalto contenido en los escombros.

Un caso particular lo constituyen los escombros lateríticos de la empresa Pedro Sotto Alba, de los cuales no se tiene un suficiente conocimiento, que permita establecer tecnologías para su utilización y la recuperación de los valores metálicos en ellos presentes. Estos escombros se acumulan en las llamadas escombreras y son el resultado de la explotación del mineral laterítico, cuyas reservas superan los 100 millones de toneladas (Palacios, 2001).

Por lo antes expuesto se declara como **situación problémica** la necesidad de buscar procesos tecnológicamente adecuados para la recuperación de metales en menas de baja ley.

Tomando en consideración los elementos expuestos se puede plantear como **problema:** El insuficiente conocimiento del comportamiento de los principales parámetros que influyen en la lixiviación de los escombros lateríticos por percolación.

Objeto de estudio: El proceso de lixiviación de los escombros lateríticos por percolación.

Objetivo: Determinar la influencia de los principales parámetros del proceso de lixiviación de los escombros lateríticos por percolación.

Objetivos específicos:

1. Caracterización de la materia prima.
2. Experimentación.
3. Obtener el modelo matemático estadístico del proceso de lixiviación de los escombros lateríticos por percolación.

4. Obtener el modelo cinético del proceso de lixiviación de escombros lateríticos por percolación.

Para dar cumplimiento a los objetivos planteados en el trabajo se formula la siguiente **hipótesis:** Si se determina la influencia de los principales parámetros de la lixiviación de los escombros lateríticos por percolación, entonces se podrán obtener productos con elevada eficiencia metalúrgica.

Campo de acción: Las transformaciones físico – químicas de la lixiviación de los escombros lateríticos por percolación.

Las **tareas de investigación** son las siguientes:

1. Establecimiento del estado del arte y sistematización de los conocimientos y teorías relacionadas con el objeto de estudio.
2. Caracterización de la materia prima a emplear.
3. Planificación del diseño experimental y fundamentación de los métodos científicos utilizados.
4. Preparación y realización de los experimentos.
5. Obtención del modelo matemático - estadístico que caracteriza el proceso de lixiviación de los escombros lateríticos por percolación para la extracción del cobalto.
6. Optimización del proceso de lixiviación por percolación del cobalto contenido en los escombros lateríticos.
7. Análisis de los resultados obtenidos y comprobación de la hipótesis planteada.

Aporte científico

- Se establecen las influencias de los principales parámetros que intervienen en la lixiviación por percolación del cobalto contenido en los escombros lateríticos.
- Se obtienen los modelos matemáticos estadísticos que caracterizan el proceso de lixiviación por percolación del cobalto presente en los escombros lateríticos.

Aporte económico, ecológico y social

- Recuperación de cobalto mediante la lixiviación ácida por percolación.
- Lograr una disminución de los contaminantes al medio ambiente y al hombre causado por el material estéril depositado en las escombreras.
- Disminución del impacto ambiental negativo ocasionado sobre los ecosistemas terrestres.

1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se hace un análisis de la literatura consultada referente al estudio del proceso de lixiviación y la extracción de cobalto, con el objetivo de precisar las condiciones o parámetros bajo los cuales se ha trabajado en el tema internacional y nacionalmente, para de esta manera poder realizar la investigación y obtener resultados satisfactorios.

1.1 Aspectos generales sobre la recuperación del cobalto

A lo largo de los años se han desarrollado diversos trabajos e investigaciones relacionados con la recuperación de metales valiosos contenidos en los escombros lateríticos para la recuperación de cobalto mediante la lixiviación ácida a presión y mediante otras tecnologías.

Los escombros lateríticos se han acumulado en depósitos por años y actualmente representa una reserva de metales valiosos incluyendo el cobalto, que al ser aprovechado por las diversas industrias metalúrgicas beneficiaría a la economía del país y de esta manera se lograría disminuir el impacto ambiental negativo que se produce en el territorio de Moa.

Una diferencia significativa del procesamiento de las menas oxidadas de níquel mediante la lixiviación ácida a elevadas temperaturas que se desarrolla en las industrias del oeste australiano con respecto a la mena tratada en Moa está dada por la composición mineralógica de los yacimientos con la presencia de Esmectita o Nontronita como mineral principal.

Si se realiza una comparación entre el mineral de Murrin Murrin (Nontronita) y el de Moa (Limonita), se pueden apreciar 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 ±50 % y los niveles

de silicio en Australia son elevados, 42 % y el de los depósitos cubanos no supera el 9 % (Ananias, 2012).

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).

En los depósitos de Murrin Murrin y Bulong, al ser procesada la Nontronita trae consigo problemas de manipulación y alto consumo de ácido. Se obtienen resultados de 95 % de níquel y 93,1 % de cobalto a temperatura de 250 °C con un tiempo de 120 min; pero con relación ácido:mineral de 0,365 y ácido libre de 40 g/L, lo que encarece los gastos considerables de ácido e incluso el proceso se realiza a temperaturas relativamente altas. En el mundo contemporáneo la recuperación de cobalto es realizada a partir de diversas materias primas y por flujos tecnológicos diversos (Sobol, 1966, 1968, 1969, 1974; Horst, 1969; Simons, 1974; Siemens, 1975; Borbat, 1976; Kokoev, 1978; Glinka, 1981; Granda, 1992, 1993; Heredia, 1997; Hellsten, 1998; Brugueras, 1999; Pelegrín, 1999).

Las materias primas que se utilizan para la producción de cobalto así como las tecnologías desarrolladas a nivel industrial se pueden observar en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Tecnologías de obtención de níquel y cobalto

Fábricas	**Tipo de materia prima**	**Procesos metalúrgicos**
SLN, Nueva Caledonia	Lateritas	Tecnología de Ferro-Níquel
Falconbridge, Dominicana	Lateritas	Tecnología de Ferro-Níquel
Cerro Matoso, Colombia	Lateritas	Tecnología de Ferro-Níquel
Grecia	Garnieritas	Tecnología de Ferro-Níquel
Nipón Mining, Japón	Lateritas	Tecnología de Ferro-Níquel
PT AnekaTambang, Indonesia	Lateritas	Tecnología de Ferro-Níquel
PT INCO, Indonesia	Sulfurosas	Tecnología de mata de níquel
Norilsk Nickel, Rusia	Sulfurosas	Tecnología de mata de níquel
Orsk, Rusia	Sulfurosas v	Tecnología de mata de níquel
Exmibal Nickel, Guatemala	Sulfurosas	Tecnología de mata de níquel

Zambia	Sulfurosas	Tecnología ácida de cobre
Zaire	Sulfurosas	Tecnología ácida de cobre
Queesland Níquel, Australia	Lateritas	Tecnología carbonato amoniacal
Tocantins, Brasil	Lateritas	Tecnología carbonato amoniacal
Nonoc, Filipinas	Lateritas	Tecnología carbonato amoniacal
Punta Gorda, Cuba	Lateritas	Tecnología carbonato amoniacal
Sherrit Gordon, Canadá	Sulfurosas	Tecnología sulfato amoniacal
Moa Nickel S.A, Cuba	Lateritas	Tecnología ácida de níquel

Como se puede apreciar en la tabla, las materias primas utilizadas a escala industrial para la obtención de níquel y cobalto son las menas oxidadas (lateritas), menas y concentrados sulfurosos (incluye matas). En ambos casos el cobalto se contempla como elemento satélite del níquel y en gran medida está asociado a los minerales contenedores de níquel. La materia prima sulfurosa de níquel y cobalto es tratada por vía pirometalúrgica fundamentalmente, según el esquema de la tostación, fusión, conversión, refinación de los productos hasta obtener el níquel y el cobalto comercial, esta tecnología pirometalúrgica está diseñada desde su inicio para recuperar el máximo de níquel y generalmente una baja recuperación de cobalto (40 %), perdiéndose la mayor cantidad en las escorias de fundición (Beregovski, 1967; Robert, 1991).

Las tecnologías hidrometalúrgicas de obtención de níquel y cobalto se aplican actualmente tanto a materias primas oxidadas como a sulfurosas, aunque las materias primas sulfurosas se pueden procesar por las dos tecnologías combinadas primero la pirometalúrgica y después la hidrometalurgia. El tratamiento hidrometalúrgico de materias primas sulfurosas para la obtención de cobalto se aplica en gran escala en África (Zaire y Zambia principalmente), donde el interés principal está dirigido a la producción de cobre y la recuperación de cobalto (Chadwick, 1979). La recuperación de níquel y cobalto a partir de materias primas oxidadas por vía hidrometalúrgica es la que mayor desarrollo presenta en los últimos años debido principalmente a las grandes reservas de sus minerales oxidados, la alta recuperación de níquel y cobalto y los relativamente 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 recuperación de níquel considerándose al cobalto como un

elemento secundario. Los recursos mundiales de cobalto son aproximadamente 15 millones de toneladas y se encuentran cuatro tipos principales de depósito: el cobre sedimentario, que se encuentra en la República Democrática del Congo y Zambia; el sulfuro del níquel-cobre, ubicado en Rusia, Canadá y Australia; la laterita de níquel, situada en Cuba, Nueva Caledonia y Australia Occidental; y menas de arseniuro de plata-cobalto en Marruecos, son el único ejemplo activo (la mina del centro color de plata). La producción mundial de cobalto está alrededor de 60 000 t/año. La mayoría de los países mineros de cobalto poseen refinerías de la mena, con la excepción de Cuba, Nueva Caledonia, Botswana; Bélgica, Francia, Finlandia, Japón y Noruega. La tecnología de lixiviación ácida ha resultado la de mayor eficiencia metalúrgica de todas las tecnologías analizadas ya que es posible recuperar el 95 % de níquel y el 90 % de cobalto. La recuperación de níquel y cobalto a partir de materias primas oxidadas por vía hidrometalúrgica es la que mayor desarrollo presenta en los últimos años debido principalmente a las grandes reservas existentes, las altas recuperaciones de níquel y cobalto y los bajos costos de producción en comparación con los costos de tecnologías pirometalúrgicas. Las tecnologías hidrometalúrgicas son más eficientes y con ello se puede conseguir un alto efecto de recuperación de níquel y cobalto, menos contaminantes y menos impactos negativos al medio ambiente.

Los yacimientos de cobalto se distribuyen de forma irregular mundialmente donde una de las mayores reservas conocida actualmente se encuentra en la parte oriental de Cuba (tabla 1.2), a partir de la cual no se alcanza la máxima extracción de cobalto debido a que las tecnologías no fueron diseñadas para la recuperación de este elemento. Otros casos semejantes se encuentran en otras regiones del mundo donde el cobalto se encuentra como elemento satélite de níquel y cobre.

Tabla 1.2. Principales reservas de cobalto ($x10^3$ t)

Países	En explotación	Sin explotar	Total
Canadá	97	-	97
Cuba	110	950	1060
Indonesia	6	109	115
Filipinas	-	176	176
EE.UU		74	74

CIE	200	20	220
Zaire	470	77	547
Zambia	145	No disponible	145

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

Las principales reservas de lateritas ferro–niquelíferas se encuentran localizadas en las regiones según muestra la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Principales zonas con reservas de lateritas ferro-niquelífera

Zona	**MMT de recursos**	**%**
Cuba	2785	26,8
Nueva Caledonia	1890	18,3
Indonesia	1401	13,4
Filipinas	1162	11,2
Australia	1144	11,0
América sur/central	661	6,3
Otros	539	5,2
Total	10383	100

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

El níquel resulta ser un elemento móvil en el perfil, aunque su movilidad es inferior a la de la sílice y el magnesio, en cambio, es mayor que la denotada para el hierro, el aluminio, el cromo, el cobalto y el manganeso. Esta movilidad del níquel en la corteza de intemperismo provoca que éste pueda llegar a no estar presente al menos en los niveles superiores de los yacimientos lateríticos, después de una exposición geológicamente larga al ataque de los agentes de intemperismo. El cobalto también sufre un proceso migratorio parecido al del níquel, aunque tiende a concentrarse en los niveles superiores, el cobalto y el manganeso se relacionan preferentemente, quedando definitivamente asociados en el perfil (Mustaphá, 1977; Vera, 1979; Waldo, 1998).

En estudios realizados se ha comprobado que las principales fracciones granulométricas contenedoras de cobalto son: 1,2 y +0,6 (Almaguer, 1993; Falcón, 1993; Coello, 1999). En la tabla 1.4 se muestran las características granulométricas de la laterita fuera de balance.

Tabla 1.4. Característica granulométrica y química de la laterita fuera de balance del yacimiento de Moa

Distribución fraccional granulométrica y química				
Clases de tamaño	Fe	Ni	Co	SiO_2
+1,18	43,36	0,378	0,12	1,96
-1,18+0,85	42,7	0,37	0,11	1,44
-0,85+0,6	42,4	0,347	0,12	1,39
-0,6+0,3	41,9	0,342	0,12	1,44
-0,4+0,3	41,8	0,355	0,079	1,42
-0,3+0,2	41,55	0,345	0,072	1,42
-0,2+0,1	41,5	0,342	0,023	1,46
- 0,1	41,4	0,372	0,022	1,55

En la década del 90 se 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 (Carlson and Simons, 1961; Hellsten1996; Minproc, 1996; Foris, 1997; Cairns, 1998; Chalkley, 1998). Mediante esta tecnología el níquel y el cobalto se disuelven con soluciones de ácido sulfúrico junto con otros metales presentes en la materia prima. Luego de purificada la solución se obtienen el níquel y el cobalto en forma metálica u otras formas, a través de la reducción con hidrógeno, la electrólisis o la precipitación en forma de sales. Foris M. D (1997), Mustaphá A-C. (1977), estudiaron que el mineral de Nueva Caledonia que es un mineral saprolítico, donde determinaron que 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 la temperatura de 528 K y relación ácido:mineral de 0,28 se lograron extracciones de 95 y 93 % de níquel y cobalto respectivamente. Cairos ,D. T (1998), en Bulong el tiempo de permanencia de la pulpa en el reactor de lixiviación es aproximadamente 75 min, pero a cambio de un consumo de ácido excesivo, debido al alto contenido de elementos metálicos consumidores de reactivo ya que eso es una limitante económica en el proceso. En el

proyecto Bulong se hace un estudio detallado de los minerales de cobalto, algo de gran importancia que se tiene en cuenta para la puesta en marcha de la planta.

Una ventaja que ofrece esta tecnología además de las altas recuperaciones de níquel y cobalto es su costo de producción, que es inferior al que se logra en la tecnología carbonato amoniacal. Su desventaja fundamental radica en que solo es factible para menas limoníticas, o sea, menas oxidadas de níquel con bajos contenidos de magnesio.

Sobre el proceso de lixiviación ácida de los minerales lateríticos existen conocimientos básicos acerca de la recuperación de níquel en todo el mundo, pero los trabajos dedicados al estudio de la recuperación de cobalto como elemento principal son muy escasos (Hellsten, 1996; Palacios, 1999, 2000). No obstante la extracción conjunta del cobalto con el níquel se ha estudiado por varios investigadores; (Sobol,1966, 1968, 1969; Taylor, 1973; Siemens, 1975; Stevens, 1975; Grupo de autores de la empresa Pedro Sotto Alba, 1997; Jackson, 1999). La tecnología carbonato amoniacal (proceso CARON) es la más antigua, puesta en marcha a nivel industrial en 1942 en Nicaro, Cuba; en la actualidad existen varias fábricas que laboran bajo esta tecnología: Queesland Níquel, Australia; Tocantins, Brasil; Nonoc, Filipinas; Punta Gorda, Cuba. Esta tecnología se basa en la lixiviación de la mena serpentinítica previamente reducida con solución carbonato amoniacal. La recuperación de níquel en estos casos no supera el 80 %, la de cobalto no es mayor del 45 % y las colas contienen cantidades considerables de elementos valiosos. El proceso CARON en comparación con otras tecnologías hidrometalúrgicas, posee como desventaja relativa el alto consumo de energía y combustible, involucrado mayoritariamente en el secado, reducción, sinterización (O´Kane,1979; Robert, 1991).

La empresa Comandante Che Guevara opera con la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal, a presión atmosférica, con una eficiencia de 75 % y produce sínter de níquel con una pureza adecuada para la comercialización en el mercado mundial. En investigaciones realizadas por Ammou-Chokroum Mustaphá a finales de la década del 70 (Mustaphá, 1977) se demostró que el níquel y el cobalto se asocian frecuentemente en sus yacimientos, sin embargo durante el proceso de alteración su comportamiento es diferente, mientras el níquel asociado a los minerales de hierro es arrastrado hacia los horizontes inferiores del perfil, el cobalto asociado a los hidróxidos impuros de

manganeso (asbolanas) presenta sus mayores concentraciones en los horizontes superiores. Un corte transversal del yacimiento y la composición química promedio de las diferentes capas del yacimiento se muestran en la figura 1.1.

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

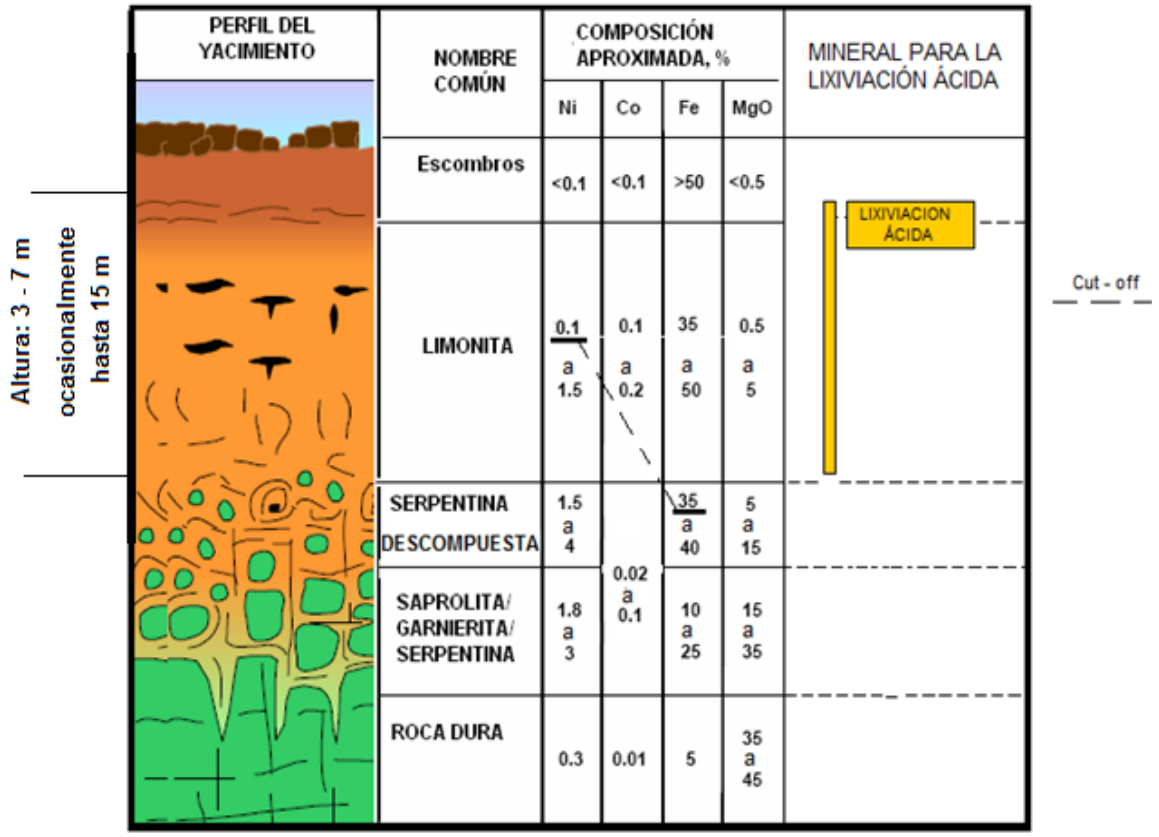


Figura 1.1. Corte típico del depósito laterítico

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

lateritas (Grupo de autores 1968). Varios investigadores del tema (Sinneker, 1969; Chukhrov, Gorsk y Sivtsov, 1989; Llora y Mondeaux, 1991; Almaguer y Zanarzry, 1993; Rojas Purón, 1994; Lavaout, 1998) han llegado a la conclusión de que entre el 80 y el 90 % de 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; Aleojin y colaboradores, 1969; Cordeiro y colaboradores, 1987; Almaguer y Zanarzry, 1993; Rojas Purón, 1994; Lavaout, 1998, Rodríguez Vega A, 2000) plantean que entre el 58 y 90 % de níquel y el 5 y 6 % de cobalto se encuentran absorbidos en los geles de hierro (Goethita y Hematita principalmente) de estas menas, en la tabla 1.5 se resume lo antes expuesto.

Tabla 1.5. Composición mineralógica de los yacimientos lateríticos y su distribución en los minerales de hierro y manganeso

Minerales	**Contenido, (%)**	
	Níquel	**Cobalto**
Minerales de hierro (Goethita y Hematita)	58 – 90	5 – 6
Minerales de manganeso (Asbolanas)	10 – 20	80 – 90

Rojas Purón (1983; 1995; 1997) en sus trabajos detalla las fases mineralógicas principales de las menas lateríticas cubanas en las diferentes capas que constituyen los depósitos, destacando cuales son las principales combinaciones portadoras de níquel según se muestra en la tabla 1.6.

Tabla 1.6. Composición mineralógica de los yacimientos lateríticos y su distribución por capas

Mineral	**Fórmula química**	**Contenido por horizontes, (%)**			
		LFB	**LB**	**SA**	**SD**
Goethita	FeOOH	60	69	18	15
Espinelas	$MgAl_2O_4$	8	10	2	3
Hematita	Fe_2O_3	7	5	-	-
Gibbsita	$Al(OH)_3$	15	8	2	-
Cuarzo	SiO_2	2,5	2,5	2	-
Enstatita	$MgSiO_3$	-	-	2	5
Cloritas	$(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}$	2,5	2,5	5	3

Serpentina	$sMgO.2SiO_2.2H_2O$	-	2,5	62	85
Nepovita	$(Ni,Mg)_6$	-	-	8	3
Asbolanas	$M(Co,Ni)O.MnO_2.nH_2O$	2,5 – 3,0	3,0	-	-

La tabla 1.6 muestra que el hierro originalmente se encontraba en la zona serpentinítica, se concentra en la parte superior principalmente en forma de óxidos e hidróxidos y se convierte en el elemento predominante, además sus combinaciones son las máximas portadoras de níquel. El aluminio al igual que el hierro se encuentra en forma de hidróxido alcanzando en los planos superiores sus mayores valores. En cambio la sílice y el magnesio son fuertemente lixiviados y solamente en la base del corte ocupan un lugar determinante.

Desde finales de la década del 50, al norte de las provincias orientales en Cuba, se puso en marcha la primera planta procesadora de menas lateríticas para la obtención de níquel empleando la lixiviación ácida a elevadas temperaturas. La misma fue construida por la compañía Moa Bay Mining, subsidiaria de Freeport Sulfur, y en 1960 pasó a manos del gobierno cubano, con el nombre de Pedro Sotto Alba (Grupo de autores de la Empresa Pedro Sotto Alba, 1997). En 1994 tuvo lugar la formación de una empresa mixta con Canadá; bajo el nombre de Pedro Sotto Alba, Moa Nickel S.A la cual opera en la actualidad. Esta tecnología se considera a nivel internacional como la más eficiente en la recuperación de níquel, con extracciones de 95 % de níquel y un 90 % de cobalto; con la limitante de solo procesar la capa limonítica del depósito minero, la cual contiene porcentajes de magnesio inferior al 1 %; exigido para evitar el sobre consumo del agente lixiviante (ácido sulfúrico). Existen otras capas minerales no explotadas por su alto contenido de magnesio (capa serpentínica) o por su baja ley de níquel (laterita fuera de balance). El subproducto obtenido de sulfuro de níquel y cobalto es enviado a la refinería de níquel y cobalto en Fort Saskatchewan, Alberta, Canadá; para procesarlos hasta el metal puro. Falcón y Hernández en 1993, estudiando la preparación y el beneficio de los minerales lateríticos para el proceso de lixiviación ácida a presión, demuestran que, en el escombro los contenidos de níquel, hierro, óxido de cromo y cobalto son: 0,43 %; 50,1 %; 2,95 y 0,029 %, respectivamente y que el aumento del hierro en la clase mayor de 0,83 mm es debido a la separación de los

perdigones constituidos por aglomerados naturales con elevados contenidos de hierro, siendo la salida de esta clase 38,5 %. También se observan contenidos elevados de este metal en las clases más finas, no obstante se determinaron los efectos que interviene en el proceso de lixiviación de cobalto.

C. di Yorio, et al, en el año 2006 realizaron una investigación para la extracción y recuperación de níquel y cobalto por medio de la aplicación de la lixiviación en pila. Una vez caracterizado el mineral, se realizó una mezcla con ácido sulfúrico a relaciones ácido:mineral de 0,05; 0,1 y 0,2 g/g y se procedió a aglomerar en pila con el fin mejorar la percolación en el lecho de la columna que, debido a la naturaleza arcillosa del mineral, desde 0,305 a $1{,}06 \cdot 10^3$ L/(h·m^2) y, en la condición de aglomerado, la percolabilidad mejora al intervalo 3,05 a $6{,}11 \cdot 10^3$ L/(h·m^2). Los aglomerados fueron tostados con el fin de consolidarlos y adecuar químicamente el mineral, mediante la sulfatación de los óxidos del mineral a altas temperaturas, para que sea susceptible a la lixiviación. Este preparado del mineral es sometido a diversos ensayos de lixiviación como ensayos batch y ensayos en columnas. Los ensayos batch fueron realizados para distintas relaciones sólido/líquido de 0,05 a $0{,}5 \cdot 10^3$ g/L, distintas concentraciones de la solución lixiviante y distintos tiempos de reacción de 24 a 168 h. En cuanto a los ensayos en columnas, las variables estudiadas fueron la relación de mezcla ácido:mineral, la continuidad del riego de lixiviación, la reutilización del licor de lixiviación y la temperatura de tostación, la cual se realizó a 673, 873 y 1023 K. Con estas se encontraron 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 excelente velocidad del proceso, donde la mayoría de la recuperación se realiza en las primeras 24 horas, resulta que este proceso se considera lento y costoso para la recuperación cobalto, incluso se necesitó tostar los aglomerados a altas temperaturas haciendo el proceso piro-hidrometalúrgico. No se tomaron en consideración la temperatura, incluso no se utilizaron agentes reductores para mejorar la lixiviación entre otros parámetros que influyen en la lixiviación ácida de cobalto a presión.

Una caracterización físico-química más amplia de estos escombros es realizada por Ramírez, M., J. Pons y A. Dos Santos en 2001. Los resultados granulométricos,

mineralógicos y químicos que se obtuvieron coinciden, en gran medida, con los trabajos de Ostroumov y Rojas, 1985; Almaguer, A y V, Zamarzry, 1993; Falcón y Hernández, 1993; Durán y Angulo, 1994; Pons, Andrade y Gutiérrez, en 1995; entre otros, los que pueden constituir una regularidad de los escombros de la región de Moa.

B Pérez, N. Amaran, J. Gamboa y O. Coto-Pérez, en el 2005 realizaron una investigación de recuperación de cobalto a partir de la mena laterítica cubana fuera de balance mediante la lixiviación con ácido tartárico. Para el desarrollo de la investigación se empleó el ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) como agente lixiviante, a la concentración de 0,25 y 0,5 mol/L. La muestra de mena de dos toneladas, fue sometida a una rigurosa homogeneización. La molienda se realizó en un molino de bolas con capacidad de 0,073 m^3, empleando un tiempo de molienda de 30 min. A los cuatro días de lixiviación se logra extraer el 88 % del cobalto, a la concentración de 0,5 mol/L; a la concentración de 0,25 mol/L se extrajo el 70 %, posteriormente, a los cuatro días, la lixiviación mostró una inestable fluctuación en la extracción de cobalto, a ambas concentraciones del ácido, sin llegar a superar el porcentaje máximo de extracción obtenido en los primeros cuatro días. Se comprobó la precipitación de sales de aluminio en el medio lixiviante que adsorben iones de la disolución como cobalto, níquel y otros. Se obtuvieron altas recuperaciones de cobalto pero los experimentos demoraron cuatro días efectuándose un proceso lento y costoso, además el ácido tartárico resulta ser inadecuado debido a que se puede recuperar más cobalto con el ácido sulfúrico, incluso no se tomaron en cuenta otros parámetros que influye en la cinética de lixiviación del cobalto como la temperatura, agitación mecánica y agitación convencionales.

En un estudio de extracción y selectividad de lateritas fuera de balance (Y. Guillarte, M. Medina, J. Hernández, 2010), con ácido piroleñoso de bagazo y solución de 1 mol/L de ácido sulfúrico se realizó la lixiviación a escala de laboratorio, a las condiciones siguientes: temperatura entre 30 y 60 ºC; relación líquido: sólido 8 y 12 mL/g; velocidad de agitación 600 rpm y tiempo de reacción de 2 h. El ácido piroleñoso actuó como lixiviante de elementos metálicos como Ni, Co, Fe y Mn, con bajo nivel de extracción. La combinación de ácido piroleñoso de bagazo y ácido sulfúrico, permitió incrementar la extracción del cobalto y manganeso. Con las mezclas 1/1 en volumen de ácido piroleñoso de bagazo y ácido sulfúrico, se obtuvo entre 55 y 80 % de extracción de Co,

y entre 45 y 65 % de Mn, a muy bajos niveles de dilución del mineral (aproximadamente de 1 a 2 %); liberándose los mismos de manera preferencial, con extracciones de hierro inferiores al 20 %. Se corroboró el carácter selectivo del ácido piroleñoso, y de este combinado con solución de ácido sulfúrico de 1 mol/L, en relación volumétrica 1/1, relacionando la extracción y la selectividad con el grado integral de dilución del mineral lixiviado. Los resultados mostraron una baja recuperación de cobalto, incluso el ácido piroleñoso es un ácido orgánico y encarece los costos, además la temperatura del trabajo es muy baja en comparación con la actual situación que se realiza entre 80 y 100 ºC donde altas temperaturas generan alta extracción y energía de activación.

En la lixiviación realizada con ácidos oxálico – tartárico en medio orgánico como una alternativa viable para el aprovechamiento racional de menas lateríticas cubanas fuera de balance (Brugueras, 2005), 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 del alto costo de los ácidos orgánicos empleados.

Palacios en el 2001 realizó la investigación de la lixiviación de los escombros lateríticos donde evaluó la influencia de la temperatura y la concentración de ácido sulfúrico empleando un rango de temperatura entre 200 y 220 °C con una concentración de ácido sulfúrico de 90 y 100 g/L para lograr un 90 % de extracción de cobalto.

En el 2012 Ananias realiza la lixiviación ácida de los escombros lateríticos empleando sulfato de hierro (II) como agente reductor a las temperaturas de 80 y 100 °C, demostrando que la mayor extracción de cobalto fue de 68 % a los 100 °C.

Conclusiones parciales

El análisis bibliográfico puso de manifiesto que:

- La tecnología de lixiviación ácida ha resultado la de mayor eficiencia metalúrgica de todas las tecnologías analizadas ya que es posible recuperar el 95 % de níquel y el 90 % de cobalto.
- 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.
- Existen pocos trabajos e investigaciones sobre la recuperación de cobalto como metal principal, contrario con los estudios que existen sobre el proceso de lixiviación ácida de los minerales lateríticos para la recuperación de níquel.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo tiene como objetivo exponer las metodologías para la experimentación de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos por percolación para determinar la influencia de los principales parámetros que influyen en el proceso.

2.1 Métodos empleados en la investigación

En el desarrollo de la investigación se emplean los siguientes métodos:

- Método análisis y síntesis para la realización de la investigación bibliográfica.
- Método inductivo y deductivo para la conformación de la conformación del modelo estadístico para el proceso de lixiviación ácida de cobalto por percolación.
- Método experimental para la caracterización de las variables del proceso e identificación del mismo, así como la influencia de los distintos parámetros.

2.2 Materiales, reactivos y equipos empleados en la experimentación

A continuación se exponen y explican los principales materiales, reactivos y equipos utilizados durante la experimentación.

2.2.1 Reactivos

Para la experimentación se emplean tres reactivos fundamentales como se muestra a continuación.

- Ácido Sulfúrico diluido (H_2SO_4) con una pureza de 98 %.

El ácido sulfúrico es un líquido transparente e incoloro, miscible en agua con una masa atómica de 98,08 g/mol. Posee un punto de fusión de -15 °C y un punto de ebullición de 330 °C. Es el compuesto químico que más se produce en el mundo, por eso es utilizado como uno de los tantos medidores de la capacidad industrial de los países. Una gran

parte se emplea en la obtención de fertilizantes, se usa además para la síntesis de otros ácidos y sulfatos y en la industria petroquímica.

Generalmente se obtiene a partir de óxido de azufre IV por oxidación de óxidos de nitrógeno en disolución acuosa. La molécula presenta una estructura piramidal, con el átomo de azufre en el centro y los cuatro átomos de oxígeno en los vértices. Los dos átomos de hidrógeno están unidos a los átomos de oxígeno no unidos por el enlace doble al azufre (figura 2.1).

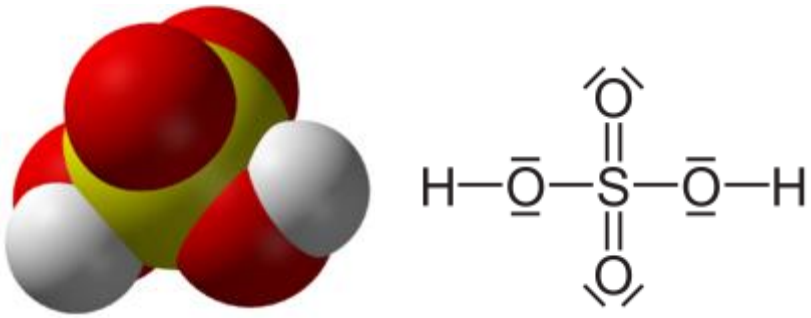


Figura 2.1. Representación de la molécula de ácido sulfúrico

- Sulfato de hierro II (FeSO4.7H2O).

El sulfato de hierro II heptahidratado es un sólido que presenta cristales de color verde azulado (figura 2.2), con una solubilidad en agua a 20 ^{0}C, posee una masa atómica de 278,02 g/mol. Su descomposición térmica es desde los 400 ^{0}C y su punto de fusión es a los 64 ^{0}C.

Figura 2.2. Muestra de sulfato de hierro II heptahidratado

Esta sal se emplea para la purificación de agua por floculación, como agente reductor sobre todo para la reducción de los cromatos en cemento, en la nutrición para tratar la anemia ferropénica. También se usa como colorante para la fabricación de tintas, para teñir el hormigón de un color amarillento oxidado, además los carpinteros la usan para teñir la madera de arce con un matiz plateado.
En horticultura se emplea como acondicionador del césped y para eliminar los musgos. A veces se añade sulfato ferroso al agua de enfriamiento que circula a través de los tubos de latón de un condensador de turbina para que resistan la erosión y proteger el recubrimiento del interior de estos tubos.

- Escombros lateríticos o laterita fuera de balance.

Los escombros lateríticos provenientes de los yacimientos de Moa, como promedio presentan una potencia de 3,5 m, es de color pardo rojizo debido al alto contenido de hierro (figura 2.3).

Figura 2.3. Muestra de escombro laterítico

Son yacimientos típicos de lateríticas niquelíferas que se formaron debido a la meteorización, es decir por la acción de los agentes atmosféricos la roca madre sufrió transformaciones físico - químicas. Como resultado de estas transformaciones el níquel y otros elementos pasaron a la solución y se precipitaron en zonas más profundas dentro del perfil del yacimiento. El hierro ferroso al disolverse se oxidó inmediatamente y se precipitó, por eso se encuentra más concentrado en las capas superiores.

2.2.1.1 Composición química de los escombros lateríticos

La composición química de los escombros lateríticos o laterita fuera de balance como también se le conoce se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición química de los escombros lateríticos

Elementos (%)									
Ni	**Co**	**Fe**	**Mg**	**Al**	**Si**	**Cr**	**Mn**	**Cu**	**Zn**
0,66	0,052	41,46	0,38	10,15	6,18	1,13	0,52	0,011	0,024

De acuerdo a la composición química mostrada en la tabla, el escombro laterítico es un residual con bajo contenido de níquel y cobalto, así como un elevado contenido de hierro. Además se encuentran presentes el aluminio, el cromo, el silicio, el magnesio, el manganeso y en menor cuantía el cobre y el cinc.

2.2.1.2 Composición mineralógica de los escombros lateríticos

Mineralógicamente los escombros lateríticos están formados en orden decreciente de su contenido por Goethita, Espinelas, Hematita, Gibbsita, Cuarzo, Cloritas, Asbolanas, Magnetita, Forsterita, Cromita, una fase desconocida y Andalucitas. La composición mineralógica es mostrada en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Composición mineralógica de los escombros lateríticos

Mineral	**Fórmula química**	**(%)**
Goethita	FeOOH	60
Espinelas	$MgAl_2O_4$	8
Hematita	Fe_2O_3	7
Gibbsita	$Al(OH)_3$	15
Cuarzo	SiO_2	2,5
Enstatita	$MgSiO_3$	-
Cloritas	$(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}$	2,5
Serpentina	$3MgO.2SiO_2.2H_2O$	-
Nepovita	$(Ni,Mg)_6$	-
Asbolanas	$M(Co,Ni)O.MnO_2nH_2O$	2,5-3,0

2.2.2 Materiales

2.2.2.1 Equipos e instrumentos

Para la experimentación del proceso de lixiviación ácida por percolación a escala de laboratorio se utilizaron varios equipos e instrumentos como los que se muestran a continuación (figuras 2.4 – 2.6).

Figura 2.4. Elermeyer (600 mL)

Figura 2.5. Beacker (500 mL)

Figura 2.6. Balanza analógica

2.3 Metodología empleada para la realización de los experimentos

La metodología utilizada para la realización de los experimentos es la siguiente:

1. Se tomó una muestra representativa que conserva las propiedades y calidad de la materia prima inicial (escombros lateríticos) y se homogenizó, con el fin de mejorar la calidad del producto final sometido a dicho proceso.
2. Luego se seleccionó la muestra mediante el método de cuarteo, que consiste en dividir la muestra homogenizada en cuatro partes y tomar una porción de cada una de las partes cuarteadas.
3. La muestra seleccionada se somete a un proceso de preparación mecánica, que consistió en una separación granulométrica mediante el cribado hasta obtener fracciones de 0,083 mm.
4. Después de obtener la granulometría necesaria se somete la muestra a análisis químico por fluorescencia de rayos X para determinar su composición química y mineralógica.
5. El producto (licor) obtenido se sometió a análisis químico por plasma inductivamente acoplado (ICP) para determinar la concentración de los metales en el mismo.

2.3.1 Diseño de experimento

En la tabla 2.3 se muestra la matriz experimental del diseño factorial completo a dos niveles (mínimos y máximos), para un total de cuatro experimentos a realizar. Las variables independientes son la concentración de ácido sulfúrico y la concentración de sulfato de hierro (II) expresadas en g/L. La variable de salida o dependiente es la extracción de cobalto.

Tabla 2.3. Matriz experimental

Pruebas	**Factores**	
	Concentración de H_2SO_4 (g/L)	**Concentración de $FeSO_4$ (g/L)**
1	50	20
2	150	20
3	50	34
4	150	34

Los rangos experimentales de los parámetros de estudio estuvieron tomados a partir de las experiencias prácticas de investigaciones preliminares realizadas al respecto (Palacios, 2001; Ananias, 2012).

2.3.2 Descripción de la instalación

Para la realización de los experimentos se emplearon tres columnas de lixiviación (figura 2.7) a escala de laboratorio, con una capacidad de 8 L cada una, una malla filtrante ubicada en la parte superior del cono y la inferior de la sección tubular del reactor, con el objetivo de limitar el paso de las partículas sólidas y la fluencia del licor. En la parte inferior del cono se coloca un tapón con un agujero por el cual se introduce una manguera con una válvula de regulación para recolectar el licor obtenido del proceso.

Las columnas están construidas de acrílico, el cual tiene la desventaja de no permitir que se trabaje a temperaturas superiores a 60 °C.

Figura 2.7. Esquema de la instalación para la lixiviación

La materia prima (escombros lateríticos) se alimenta por la parte superior de las columnas y luego se adiciona la solución con los reactivos (ácido sulfúrico y sulfato de hierro II). Ya cargadas las columnas, se espera unos minutos para que el sólido se humedezca completamente, se abren las válvulas de control del flujo y se pone en marcha el proceso de lixiviación por percolación.

El licor producto pasa a través de la manguera y por medio del constante goteo se deposita en el recipiente receptor (elermeyer de 500 mL). A partir de ese momento se fija el tiempo, se toman muestras de solución cada 1 hora por 5 horas consecutivas.

El licor producto que se recibe en el recipiente receptor es sometido a un proceso de filtración con el fin de retirar el mayor porcentaje de los sólidos presentes en la solución (figura 2.8).

Figura 2.8. Proceso de filtración

Para realizar el filtrado se coloca un papel de filtro en la boca de otros elermeyers previamente limpio y se vierte el licor a través del mismo. Este procedimiento se realizó a temperatura ambiente para cada muestra obtenida y con un volumen de 100 mL. Los licores filtrados son envasados y enviados al laboratorio para ser sometidos a análisis químico.

2.3.3 Técnicas de análisis empleadas

A la muestra de sólido (escombro laterítico) se le aplica la técnica de Fluorescencia de Rayos X y a las muestras de licor obtenido producto de la lixiviación de estos escombros se le aplica el método de Plasma Inductivamente Acoplado.

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

Este método 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.

Análisis químico por el método de Plasma Inductivamente Acoplado(ICP)

Este método de se basa en la medición de la emisión atómica, por una técnica de espectroscopia óptica. La porción de ensayo se nebuliza, el aerosol producido se transporta al plasma, donde se produce la excitación. Las líneas atómicas características del espectro de emisión, se producen por un plasma inductivamente acoplado (ICP). Los espectros se dispersan por un espectrofotómetro de red y las intensidades de las líneas se monitorean por los detectores se procesan y controlan por una computadora.

2.4 Determinación de los valores de los factores que influyen en el proceso de lixiviación ácida por percolación

Para la determinación de los valores de los factores (concentración de sulfato de hierro (II) y concentración de ácido sulfúrico) es necesario establecer un balance material y tener en cuenta las posibles reacciones químicas que tengan lugar.

El consumo de ácido sulfúrico se determina por cálculos estequiométricos, basados en la composición química del mineral y la posible extracción según experiencias obtenidas (Palacios, 2001; Ananias, 2012):

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m_{Me} \cdot \varepsilon_{Me} \cdot MM_{H_2SO_4}}{100 \cdot MM_{Me}} \qquad (2.1)$$

Donde:

m(Me), m(H_2SO_4): Masa del metal presente en los óxidos y del ácido sulfúrico respectivamente, kg.

ε_{Me}: Grado de transformación de los metales, %.

MM(H_2SO_4), MM(Me): Masa molar del ácido sulfúrico y del metal respectivamente, kg/mol.

Para determinar la masa de los sulfatos de los metales teniendo en cuenta la masa de los óxidos de los metales se utiliza la ecuación siguiente:

$$m_{MeSO_4} = \frac{m_{Me} \cdot \varepsilon_{Me} \cdot MM_{MeSO_4}}{100 \cdot MM_{Me}} \qquad (2.2)$$

Donde

MM($MeSO_4$): Masa molar de los sulfatos de los metales, kg/mol.

m($MeSO_4$): Masa de los sulfatos de los metales, kg.

Para determinar la masa de sulfato de hierro II se tuvieron en cuenta las siguientes reacciones:

$$Co_2O_3(s) + 3H_2SO_4(ac) + 2FeSO_4(ac) = 2CoSO_4(ac) + Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \qquad (11)$$

$$MnO_2(s) + 2H_2SO_4(ac) + 2FeSO_4(ac) = MnSO_4(ac) + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \qquad (12)$$

Considerando que el 100 % de cobalto y manganeso se reduce la cantidad de sulfato de hierro II heptahidratado se calcula por:

$$m_{FeSO_4.H_2O} = \frac{m_{Me} \cdot MM_{FeSO_4}}{MM_{Me}} \qquad (2.3)$$

Donde:

m($FeSO_4.7H_2O$): Masa del sulfato de hierro II heptahidratado, kg.

MM($FeSO_4.7H_2O$): Masa molar del sulfato de hierro II, kg/mol.

2.5 Metodología para la modelación estadístico – matemática

Para determinar la veracidad de los resultados experimentales y comprobar el comportamiento de los diferentes factores, se realiza el estudio estadístico – matemático, utilizando como herramienta la metodología descrita.

Control de homogeneidad de los valores (según filas)

1. Por cada una de las filas se toman los valores dudosos por apreciación del investigador (y*).
2. Se determina el valor promedio (sin tener en cuenta el error).
3. Determinación de la desviación cuadrática (sin incluir el dudoso).
4. Cálculo del valor del criterio t student.
5. Determinación de t_{tab} para los grados de libertad $f = n - 1$ y nivel de significación $\propto = 0{,}05$.
6. Comparación de los criterios t_{tab} y t_{cal}.

Cálculo de la dispersión por fila y control de su homogeneidad

1. Se determina la dispersión por cada una de las filas.
2. Luego la suma de las dispersiones.
3. Cálculo del criterio de Cochran (G) para cada fila.

Cálculo de la dispersión de reproducibilidad

1. Error de reproducibilidad.
2. Cálculo del criterio t student.
3. Determinación de t_{tab} para $f = N(n-1)$ y $\propto = 0{,}05$.
4. Comprobación de los criterios t_{tab} y t_{cal}.

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

1. Valor del criterio t student.
2. Determinación de t_{tab} para $f = n_{máx} + n_{mín}$.
3. Comprobación de los criterios t_{tab} y t_{cal}.

Determinación de los coeficientes de la ecuación de regresión

Este cálculo se realiza tomando los signos verticales de la matriz de experimentación.

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

1. Error de la prueba.
2. Cálculo del criterio t student.
3. Determinación de t_{tab} para $f = N(n-1)$ y $\propto = 0{,}05$.

4. Comprobación de los criterios t_{tab} y t_{cal}.

Control de la adecuación de la ecuación de regresión

1. Se realiza el cálculo para cada punto del plano por medio de la ecuación.

Este cálculo se realiza tomando los signos horizontales de la matriz de experimentación.

2. Dispersión de adecuación.
3. Se calcula el criterio de Fisher.
4. Determinación deF_{tab} para $f_1 = N - (n-1)$; $f_2 = N(n-1)$ y $\propto = 0{,}05$.
5. Comprobación de los criterios F_{tab} y F_{cal}.

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

Cálculo del coeficiente de correlación

Los coeficientes de correlación pueden tomar los siguientes significados:

$R = 0$; no hay correlación.

$R = 1$; relación positiva.

$R = -1$; relación negativa.

2.6 Metodología de la modelación termodinámica

1. A partir de la reacción química determinar la constante de equilibrio (literalmente).

2. Por cualquiera de los métodos conocidos determinar el valor del potencial isobárico isotérmico de la reacción.

3. Obtener literalmente el valor de la constante de equilibrio a partir de la expresión integrada del potencial isobárico isotérmico.

4. Sustituir en la expresión obtenida la constante de equilibrio y obtener literalmente la concentración del elemento o compuesto en su estado de equilibrio.

5. Evaluar la expresión para las condiciones deseadas. Tabulación y graficado de los resultados obtenidos.

2.7 Metodología de la modelación cinética

1. Según la teoría de semejanzas la cinética de las reacciones complejas puede ser analizada mediante la ecuación general:

Ecuación general

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot V \cdot c^a \cdot c^b \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot Re^p \cdot S^m$$

donde

K: Constante general de velocidad de la reacción.

C: Concentración de los reactivos.

E: Energía aparente de activación.

S: Superficie de la fase sólida.

Re: Número de Reynolds.

a, b, p y m: Coeficiente empíricos.

En el caso particular solo se estudiarán dos variables, la concentración de ácido sulfúrico y de sulfato de hierro (II), ya que en la investigación no se consideran los demás parámetros que se encuentran en la ecuación general. Por lo que la misma queda de la siguiente forma:

$$-\frac{dc_{Me}}{dt} = k \cdot V \cdot {c_{H2SO4}}^a \cdot {c_{FeSO4}}^b$$

La determinación de los coeficientes empíricos se simplifica significativamente al realizarse experimentos con una sola variable. En estos casos en correspondencia con la ecuación general para dos valores de comportamiento de concentración del elemento útil obtenido a partir de una gráfica cinética se obtiene que:

$$\frac{dcm}{dt} = KV \cdot c_1^a \qquad \frac{dcm}{dt} = KV \cdot c_2^a$$

Por tanto

$$\frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_2} = \frac{k \cdot V \cdot {c_1}^a}{k \cdot V \cdot {c_2}^a}$$

Se simplifica la expresión y obtenemos que

$$\frac{dt_1}{dt_2} = \frac{{c_1}^a}{{c_2}^a}$$

Aplicamos logaritmo neperiano a la expresión y tenemos que

$$ln\frac{dt_1}{dt_2} = ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^a$$

Por tanto

$$\frac{ln\left(\frac{dt_1}{dt_2}\right)}{ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right)} = a$$

De manera similar para el cálculo de todos los coeficientes empíricos se emplea la misma metodología y posteriormente se integran a la ecuación general.

Conclusiones parciales

- Se estableció el procedimiento para la lixiviación ácida de cobalto por percolación a partir de los escombros lateríticos.
- Se seleccionó el método de diseño factorial completo para la planificación de los experimentos con vista al análisis de factores en dos niveles.
- Se seleccionó la metodología para la modelación estadística – matemática, termodinámica y cinética para la investigación, que posibilita la obtención de los modelos estadístico, termodinámico y cinético que caracterizan el proceso delixiviación ácida de cobalto por percolación a partir de los escombros lateríticos.

3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este capítulo 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

El análisis termodinámico del proceso de lixiviación ácida permitió evaluar la espontaneidad de las posibles reacciones químicas, la magnitud en que estas puedan desarrollarse y las condiciones de temperaturas más propicias.

Las principales transformaciones físico - químicas que se reportan (Carlson, 1961; Maslenivski, 1969; Kay, 1978) durante la lixiviación ácida de las lateritas atendiendo a la forma en que se encuentran los metales en ellas son:

$NiO_{(s)} + H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows NiSO_{4(ac)} + H_2O$ (1)

$CoO_{(s)} + H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows CoSO_{4(ac)} + H_2O$ (2)

$MgO_{(s)} + H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows MgSO_{4(ac)} + H_2O$ (3)

$Fe_2O_{3(s)} + 3H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows Fe_2(SO_4)_{3(ac)} + 3H_2O$ (4)

$Al_2O_{3(s)} + 3H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows Al_2(SO_4)_{3(ac)} + 3H_2O$ (5)

$MnO_{2(s)} + H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows MnSO_{4(ac)} + H_2O + ½\ O_{2(g)}$ (6)

$Cr_2O_{3(s)} + 3H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows Cr_2(SO_4)_{3(ac)} + 3H_2O$ (7)

$CuO_{(s)} + H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows CuSO_{4(ac)} + H_2O$ (8)

$ZnO_{(s)} + H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows ZnSO_{4(ac)} + H_2O$ (9)

$SiO_{2(s)} + 2H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows Si(SO_4)_{2(ac)} + 2H_2O$ (10)

$Co_2O_{3(s)} + 2H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows 2CoSO_{4(ac)} + H_2O + ½\ O_{2(g)}$ (11)

Considerando que las principales transformaciones físico – químicas que sufre el mineral de cromo es en primer orden la ecuación (7), el sulfato de cromo III [$Cr_2(SO_4)_3$] obtenido de la reacción puede interactuar con los óxidos superiores de manganeso, cobalto e hierro, produciéndose el cromo hexavalente por las transformaciones 12, 13 y 14.

$$3MnO_{2\,(s)} + Cr_2(SO_4)_{3(ac)} + 2H_2O = 3MnSO_{4(ac)} + 2H_2CrO_{4(ac)} \quad (12)$$

$$3Co_2O_{3\,(s)} + Cr_2(SO_4)_{3(ac)} + 3H_2SO_{4(ac)} = 6CoSO_{4(ac)} + 2H_2CrO_{4(ac)} + H_2O \quad (13)$$

$$3Fe_2O_{3(s)} + Cr_2(SO_4)_{3(ac)} + 3H_2SO_{4(ac)} = 6FeSO_{4(ac)} + 2H_2CrO_{4(ac)} + H_2O \quad (14)$$

La posibilidad de ocurrencia de estas reacciones se muestra en la figura 3.1. En la misma se observa que la reacción de la pirolusita (MnO_2) con el sulfato trivalente de cromo es poco probable, mientras que las reacciones de reducción del óxido de cobalto III (Co_2O_3) y el óxido de hierro III (Fe_2O_3) poseen una alta posibilidad de ocurrencia en el orden dispuesto. Es de considerar positivamente la producción de sulfato de hierro II ($FeSO_4$) que posteriormente tendría la función de agente lixiviante del cobalto (ecuación 14).

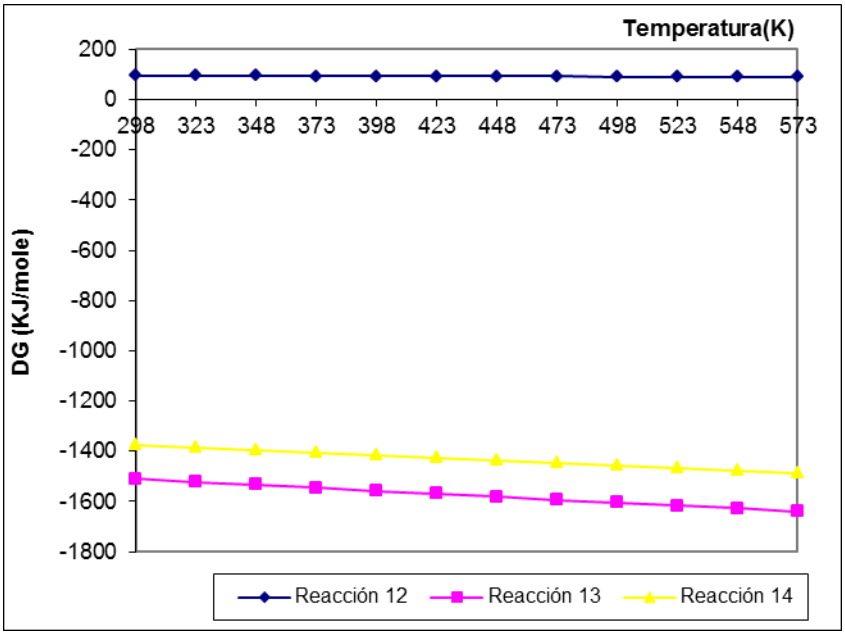


Figura 3.1. Variación del ΔG de las reacciones 12, 13 y 14 en función de la temperatura, (K)

Una manera de incrementar la extracción de cobalto durante la lixiviación y evitar la formación del cromo hexavalente y del hierro trivalente, puede ser la disminución de la

acción oxidante de los óxidos de manganeso y cobalto presentes en la laterita, a través del suministro de un agente reductor que contrarreste dicha acción.

Para algunos investigadores la lixiviación de los compuestos de manganeso y cobalto con sulfato de hierro II como reactivo lixiviante ha sido un tema de gran interés. (Sobol 1968; Horst 1969).

Las transformaciones físico químicas que proponen, son reacciones de oxidación reducción.

$$MnO_{2(s)} + 2FeSO_{4(ac)} + 2H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows Fe_2(SO_4)_{3(ac)} + MnSO_{4(ac)} + 2H_2O \quad (15)$$

$$Co_2O_{3(s)} + 2FeSO_{4(ac)} + 3H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows Fe_2(SO_4)_{3(ac)} + 2CoSO_{4(ac)} + 3H_2O \quad (16)$$

Las probabilidades termodinámicas se muestran en la figura 3.2, teniendo el cobalto las mayores probabilidades termodinámicas de ocurrencia, lo que resulta esencial para la selectividad del proceso de lixiviación.

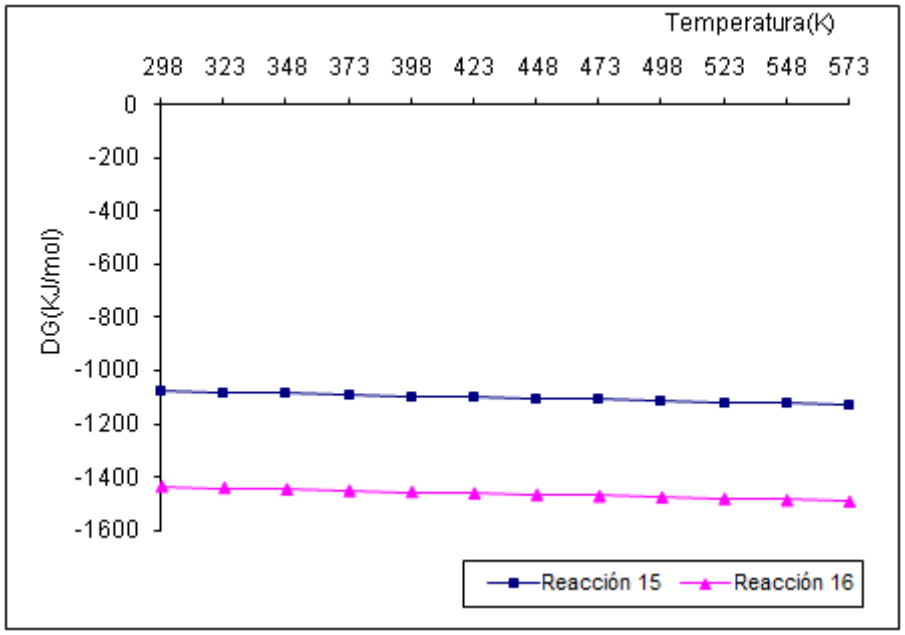


Figura 3.2. Variación del ΔG de las reacciones15 y 16 en función de la temperatura, (K)

Valorando la interacción del óxido de manganeso (IV) (MnO_2), que es un oxidante fuerte con los óxidos bivalente de cobalto y hierro según las reacciones 17 y 18.

$$2CoO_{(s)} + MnO_{2(s)} + 4H_2SO_{4(ac)} = Co_2(SO_4)_{3(ac)} + MnSO_{4(ac)} + 4H_2O \quad (17)$$

$$2FeO_{(s)} + MnO_{2(s)} \quad 4H_2SO_{4\,(ac)} = Fe_2(SO_4)_{3(ac)} + MnSO_{4(ac)} + 4H_2O \qquad (18)$$

Se muestra la alta probabilidad de transformación del hierro a sulfato trivalente, mientras que el cobalto presenta un comportamiento más ligero en cuanto a su probabilidad de ocurrencia como se muestra en la figura 3.3.

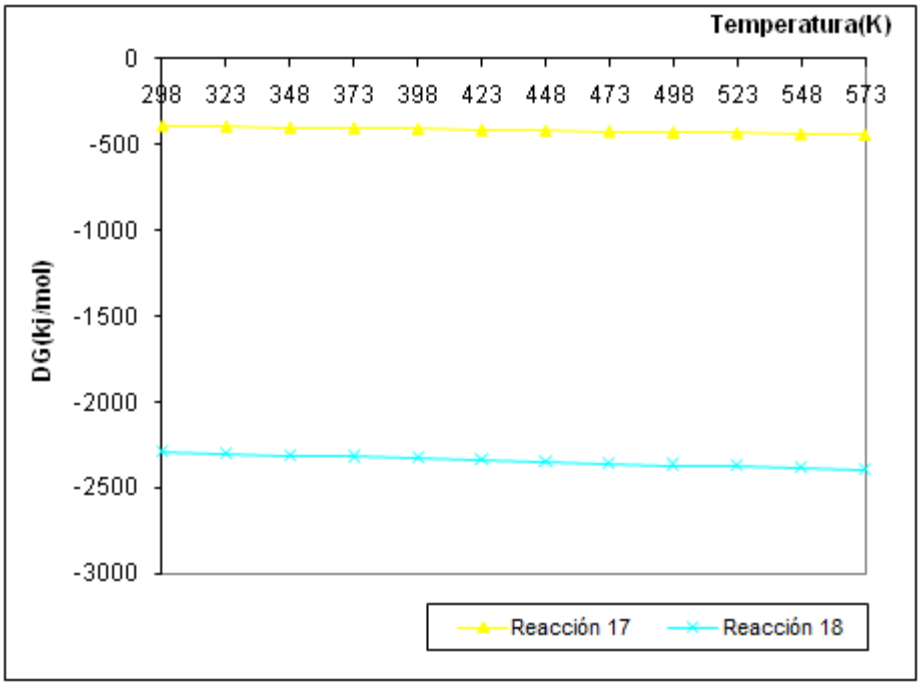


Figura 3.3. Variación del ΔG de las reacciones 17 y 18 en función de la temperatura, (K)

Luego de obtener el modelo termodinámico procedemos a calcular el valor de Ce (concentración de equilibrio) para el sulfato de cobalto ($CoSO_4$) en función de la concentración de ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II) quedando la ecuación que se muestra a continuación:

$$c^2(CoSO_4) = e^{\frac{\Delta G}{-RT}} \cdot C^a{}_{H_2SO_4} \cdot C^b{}_{FeSO_4}$$

$$c(CoSO_4) = \sqrt{e^{\frac{\Delta G}{-RT}} \cdot C^3{}_{H_2SO_4} \cdot C^2{}_{FeSO_4}}$$

La simulación gráfica, a partir del modelo termodinámico obtenido se muestra en la figura 3.4. En la medida que aumenta la concentración de sulfato de hierro (II) aumenta la concentración de equilibrio para todas las concentraciones de ácido sulfúrico

estudiadas, obteniéndose las mayores concentraciones de cobalto para 2 mol/L de ácido sulfúrico.

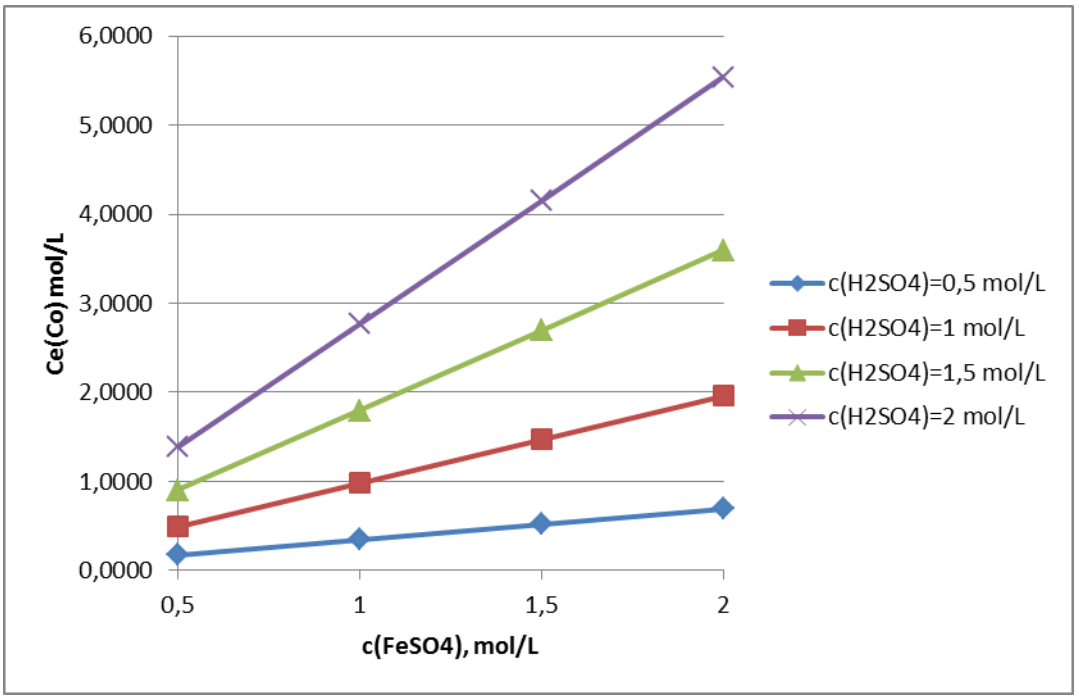


Figura 3.4. Simulación gráfica del modelo termodinámico

Para el caso particular de la investigación que se realiza:

$$c(CoSO_4) = 0{,}227\ mol/L$$

3.2 Análisis estadístico

Para realizar estadísticamente el comportamiento de las variables de entrada con relación a la de salida se utilizó el método expuesto en el capítulo 2, así como herramientas informáticas (Statgraphics Centuryon y Excel).

Los diagramas de Pareto fueron empleados para determinar los efectos significativos de las variables de entrada sobre la extracción de cobalto, como se muestra en la figura 3.5.

En el diagrama “a”, para un tiempo de lixiviación de 60 min se puede observar que la concentración de sulfato de hierro (II) ($FeSO_4$) y la interacción del $FeSO_4$ y el H_2SO_4 (ácido sulfúrico) influyen positivamente en la extracción de Co. No ocurriendo de esta

forma para el caso de la concentración de H_2SO_4, por lo que se observa que dicho parámetro no influye positivamente en el proceso.

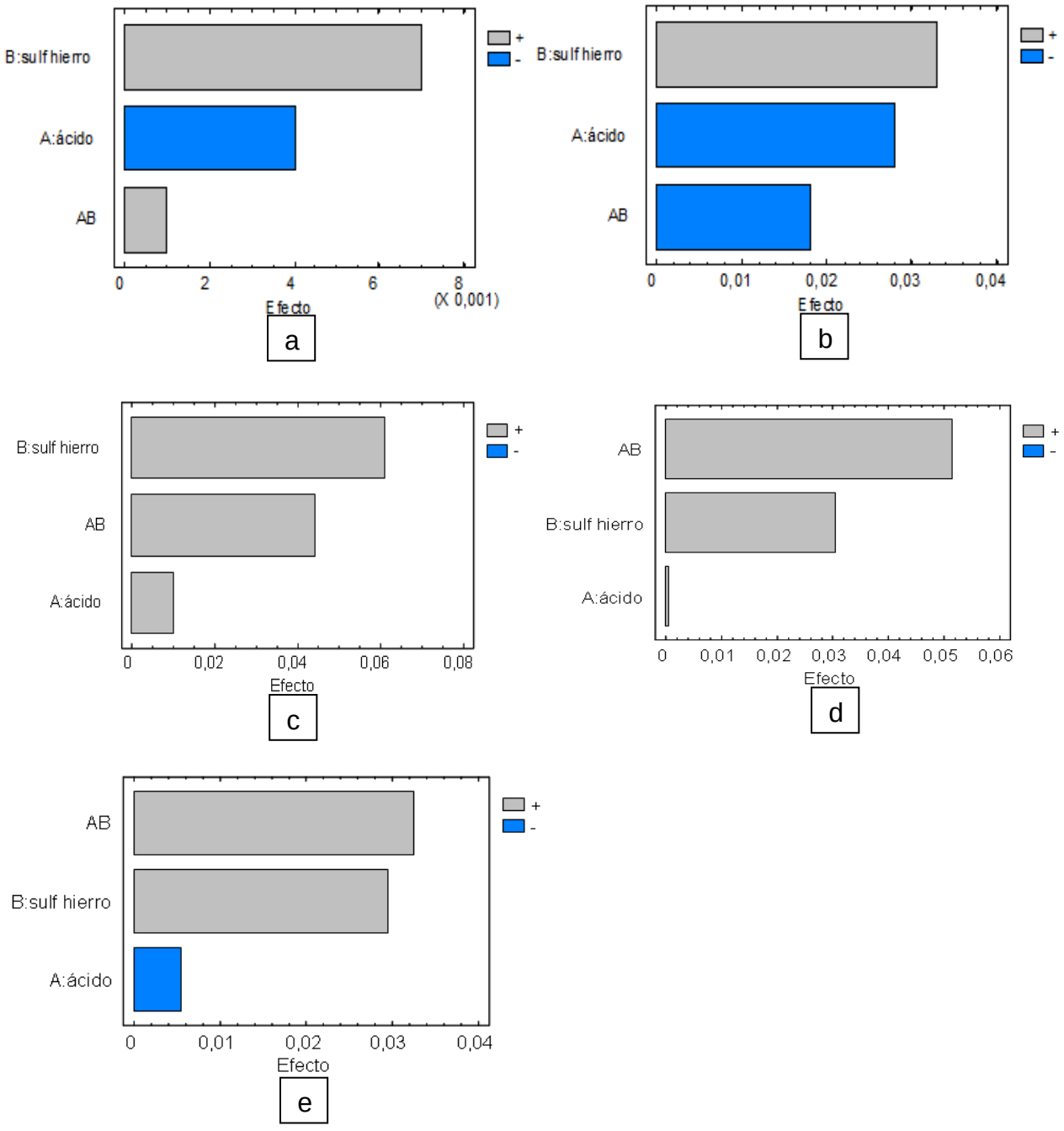


Figura 3.5. Diagramas de Pareto para los tiempos de extracción de cobalto: a(60 min), b(120 min), c(180 min), d(240 min), e(300 min)

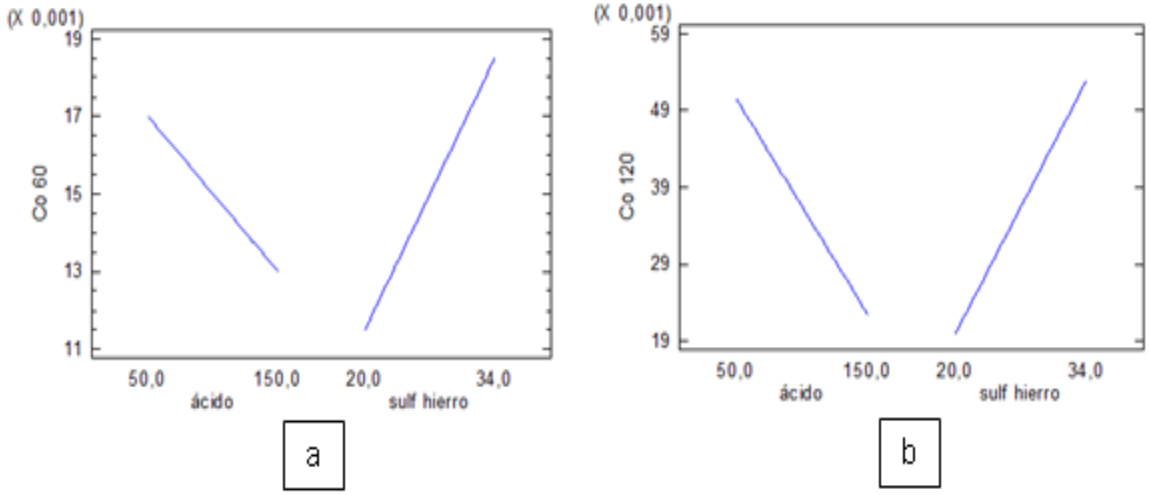
En el diagrama “b” para un tiempo de 120 min se observa que la concentración de $FeSO_4$ influye de forma positiva en el proceso de lixiviación, no siendo así para el caso de la concentración de H_2SO_4 y la interacción de ambos reactivos.

En los diagramas “c y d” se muestra que para un tiempo de 180 y 240 min los parámetros estudiados y la interacción entre ellos influyen de forma positiva en el proceso de lixiviación de los escombros lateríticos para la extracción de cobalto.

En el diagrama “e” para un tiempo de 300 min se logra observar que tanto la concentración de $FeSO_4$ y la interacción entre los reactivos influyen positivamente en el proceso de lixiviación. Para el caso de la concentración H_2SO_4 podemos visualizar que la misma tiene una influencia negativa para el proceso.

De manera general en la figura 3.5 se observa que la concentración de $FeSO_4$ para todos los casos estudiados influye positivamente en el proceso de lixiviación para la extracción de cobalto contenido en los escombros lateríticos. Mientras que la concentración de H_2SO_4 en los diagramas “a, b y e” para tiempos bajos de 60, 120 min influye de forma negativa, también se puede ver que para tiempos altos de 180 y 240 min el mismo influye de forma positiva, aunque existe un descenso en la extracción de cobalto para tiempos superiores a 240 min.

En la figura 3.6 se muestran los efectos principales que tienen la concentración de H_2SO_4 y de $FeSO_4$ en la extracción de cobalto por lixiviación de los escombros lateríticos por percolación.



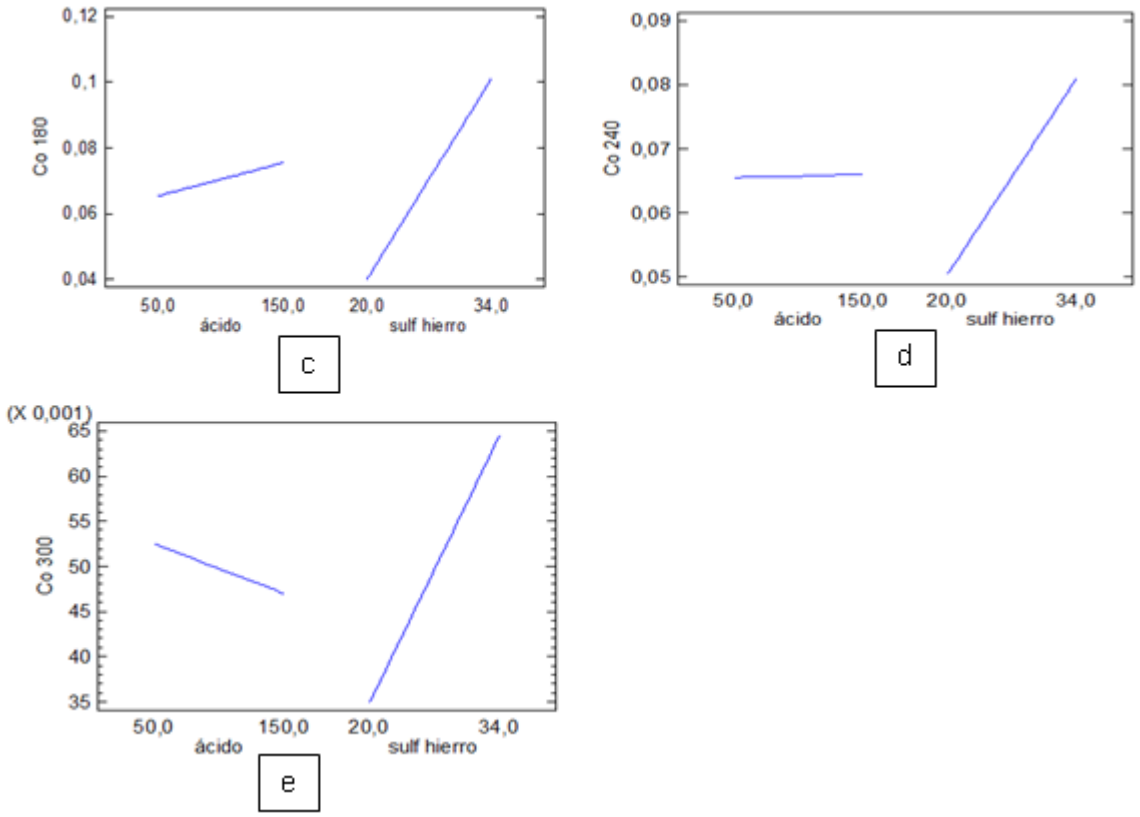


Figura 3.6. Gráficas de efectos principales para los tiempos de extracción de cobalto: a(60 min), b(120 min), c(180 min), d(240 min), e(300 min)

Los efectos que tiene la concentración de $FeSO_4$ son positivos para la extracción de cobalto para todos los tiempos estudiados, es decir, que a medida que se incrementa la concentración de $FeSO_4$ aumenta la extracción de cobalto contenido en los escombros lateríticos.

Para el caso de la concentración de H_2SO_4 en los gráficos “a, b y e” para los tiempos 60, 120 y 300 min se observa que a medida que aumenta la misma disminuye la extracción de cobalto, mientras que en los gráficos “c y d” para los tiempos 180 y 240 min el aumento de la concentración de este reactivo no tiene gran influencia en la extracción de cobalto pues la misma se mantiene prácticamente constante (con un discreto crecimiento).

En la figura 3.7 se muestra la interacción entre la concentración de H_2SO_4 y de $FeSO_4$ en los diferentes niveles de las variables estudiadas, lo que tiene una influencia positiva en la extracción de cobalto por lixiviación de los escombros lateríticos por percolación.

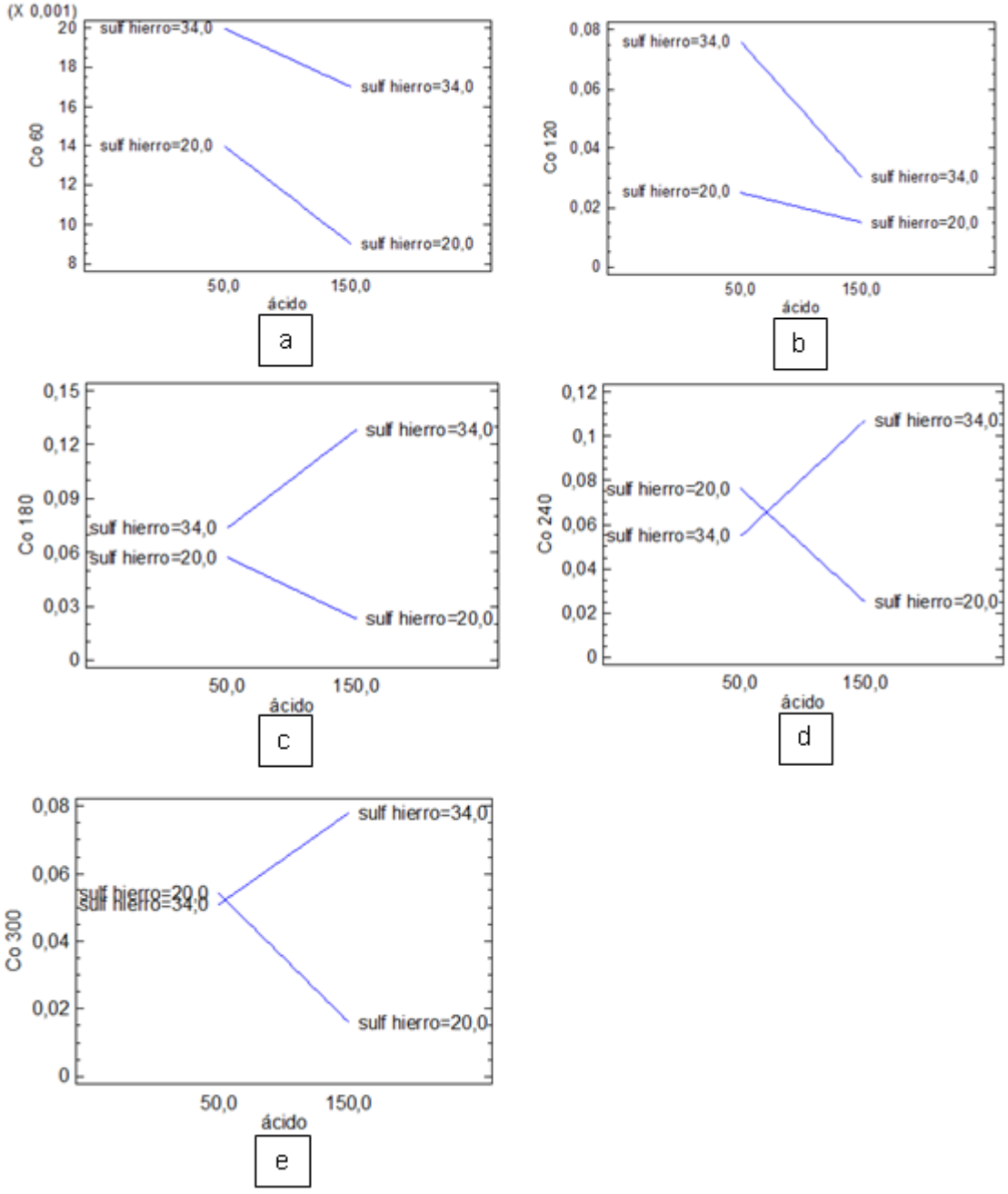


Figura 3.7. Gráficas de interacción para los tiempos de extracción de cobalto: a(60 min), b(120 min), c(180 min), d(240 min), e(300 min)

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 otros factores. Se puede comprender si evaluamos el efecto de cada factor por pares de experimentos. Como se observa en las gráficas para un tiempo de 240 y 300 min existe interacción entre las variables estudiadas en la figura ´´d y e´´, esto ocurre debido al cruce entre las rectas de trabajo.

En la figura 3.8 se muestran los gráficos de superficie estimada que responden a los modelos estadísticos ajustados.

Con el procesamiento de toda la información se obtiene la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos. La ecuación de los modelos ajustados para todos los tiempos estudiados son:

Para 60 min

$$c(Co) = 0{,}00935714 - 0{,}0000785714 \cdot c(H_2SO_4) + 0{,}000357143 \cdot c(FeSO_4) + 0{,}00000142857 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

Para 120 min

$$c(Co) = -0{,}0685714 + 0{,}000414286 \cdot c(H_2SO_4) + 0{,}00492857 \cdot c(FeSO_4) - 0{,}0000257143 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

Para 180 min

$$c(Co) = 0{,}112571 - 0{,}00159714 \cdot c(H_2SO_4) \cdot -0{,}00192857 \cdot c(FeSO_4) + 0{,}0000628571 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

Para 240 min

$$c(Co) = 0{,}205071 - 0{,}00198143 \cdot c(H_2SO_4) - 0{,}00517857 \cdot c(FeSO_4) + 0{,}0000735714 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

Para 300 min

$$c(Co) = 0{,}123714 - 0{,}00130857 \cdot c(H_2SO_4) - 0{,}00253571 \cdot c(FeSO_4) + 0{,}0000464286 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

Para tener una representación visual más acertada se muestran los gráficos de cubo con la simulación sobre los modelos ajustados en los intervalos de tiempo y concentraciones de ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II) estudiados.

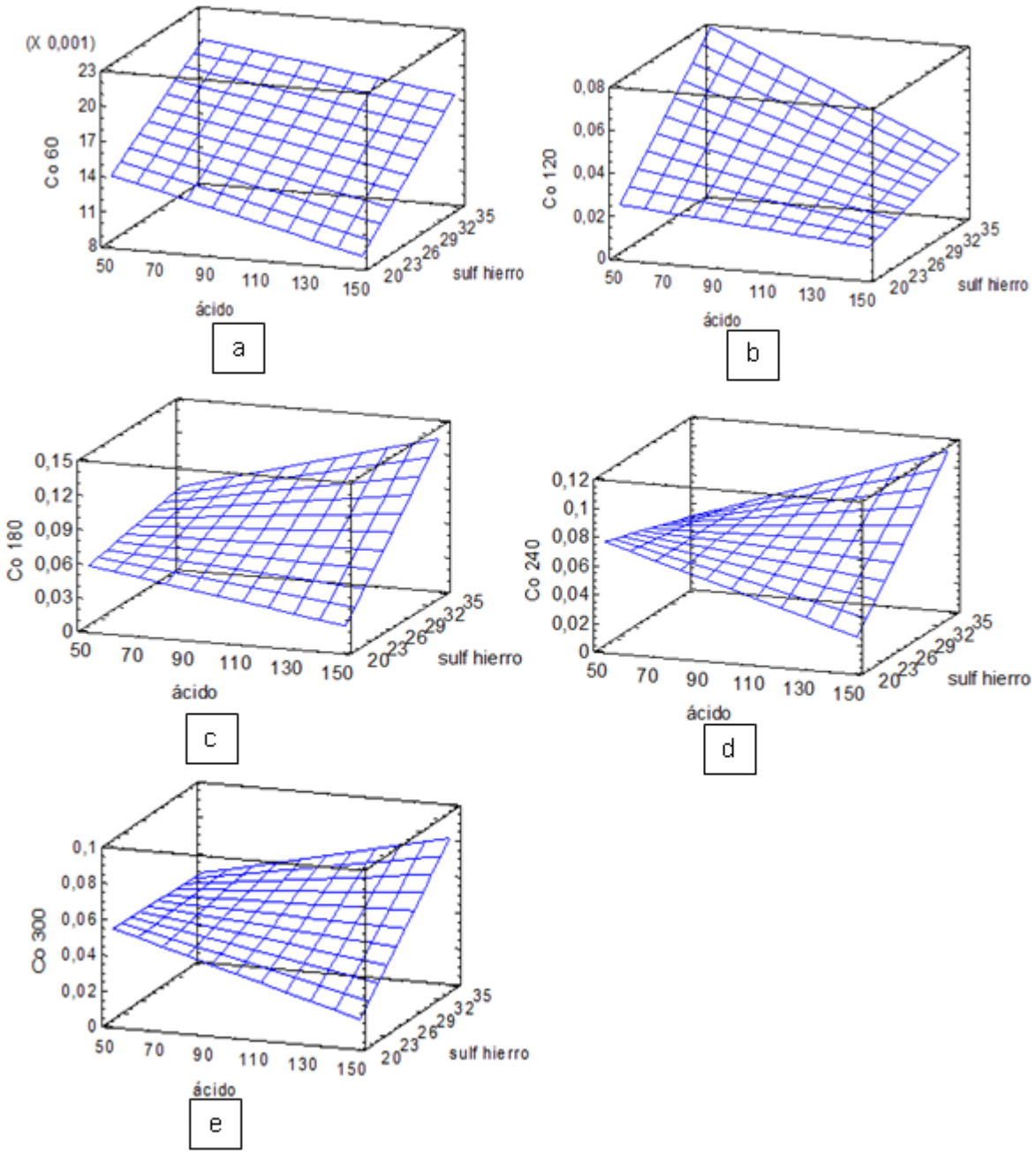


Figura 3.8. Gráficas de superficie estimada para los tiempos de extracción de cobalto: a(60 min), b(120 min), c(180 min), d(240 min), e(300 min)

La optimización de las variables de entrada a partir de los gráficos de superficie se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Respuestas optimizadas para los factores estudiados

Tiempo, (min)	**60**	**120**	**180**	**240**	**300**
c(Co), g/L	0,02	0,076	0,128	0,107	0,078
Factor	**Óptimo**	**Óptimo**	**Óptimo**	**Óptimo**	**Óptimo**
Ácido sulfúrico, (g/L)	50,0	50,0	150,0	150,0	150,0
Sulfato de hierro, (g/L)	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0

Para 60 y 120 min los valores óptimos se obtienen para la menor concentración de ácido sulfúrico y la mayor concentración de sulfato de hierro (II), mientras que en los tiempos restantes estudiados los valores óptimos se obtienen para las mayores condiciones de reactivos estudiada.

3.3 Cinética del proceso de lixiviación

3.3.1 Efecto de la concentración inicial de ácido sulfúrico en la extracción de cobalto

La concentración inicial del agente lixiviante (ácido sulfúrico) juega un papel importante en la cinética durante la extracción del cobalto a partir de los escombros lateríticos. La realización de estas pruebas consistió en la ejecución de cambios en la concentración inicial de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones de sulfato de hierro (II) a 300 min (ver figura 3.9).

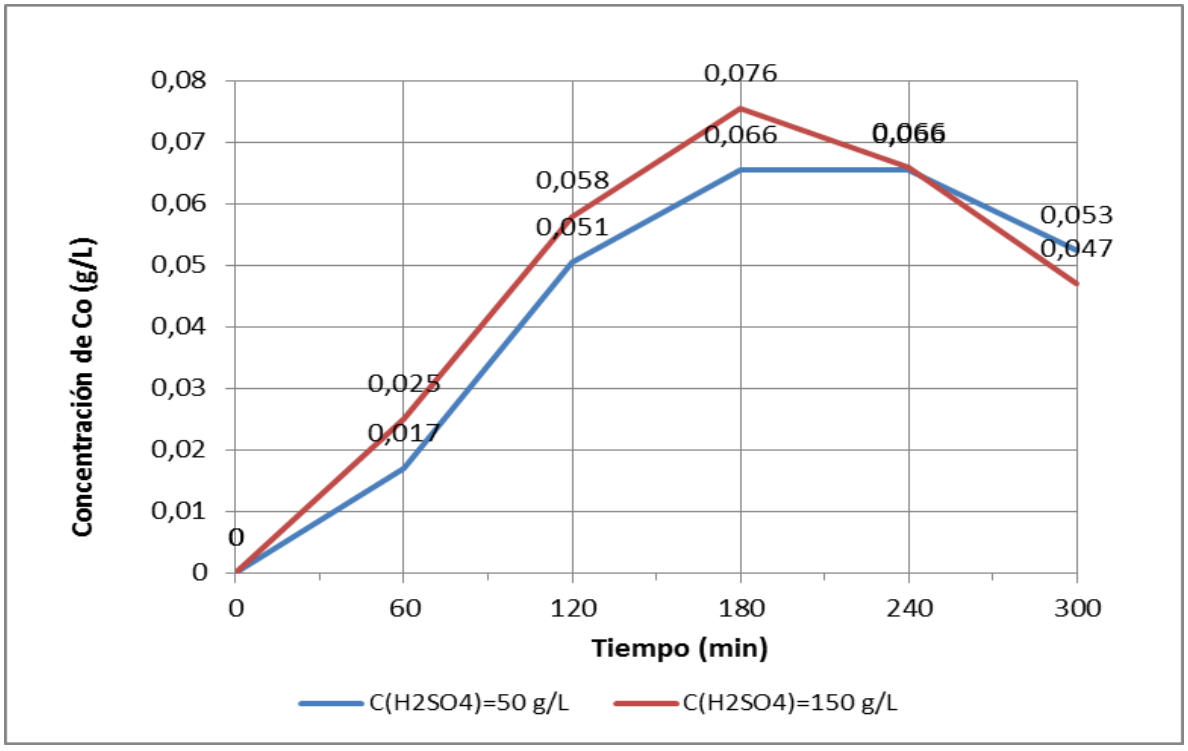


Figura 3.9. Respuesta dinámica experimental de la concentración de cobalto para diferentes valores de concentración de ácido sulfúrico

Como se observa en la figura 3.9 el aumento de la concentración de ácido sulfúrico desde 50 a 150 g/L, a un tiempo de 180 min se obtiene una extracción de cobalto de 0,076 g/L, siendo la misma la mayor alcanzada en el proceso de lixiviación de los escombros lateríticos, esto se debe a la mayor difusión que existe entre las partículas a medida que aumenta la concentración del reactivo.

3.3.2 Efecto de la concentración inicial de sulfato de hierro (II) en la extracción de cobalto

La influencia positiva del sulfato de hierro (II) como agente reductor sobre la recuperación de cobalto durante la lixiviación de los escombros lateríticos ha sido tratada en diferentes trabajos.

La metodología para la realización de estas pruebas consistió en la ejecución de cambios en la concentración inicial de sulfato de hierro (II) desde 20 a 34 g/L a diferentes concentraciones iniciales de ácido sulfúrico (ver figura 3.10).

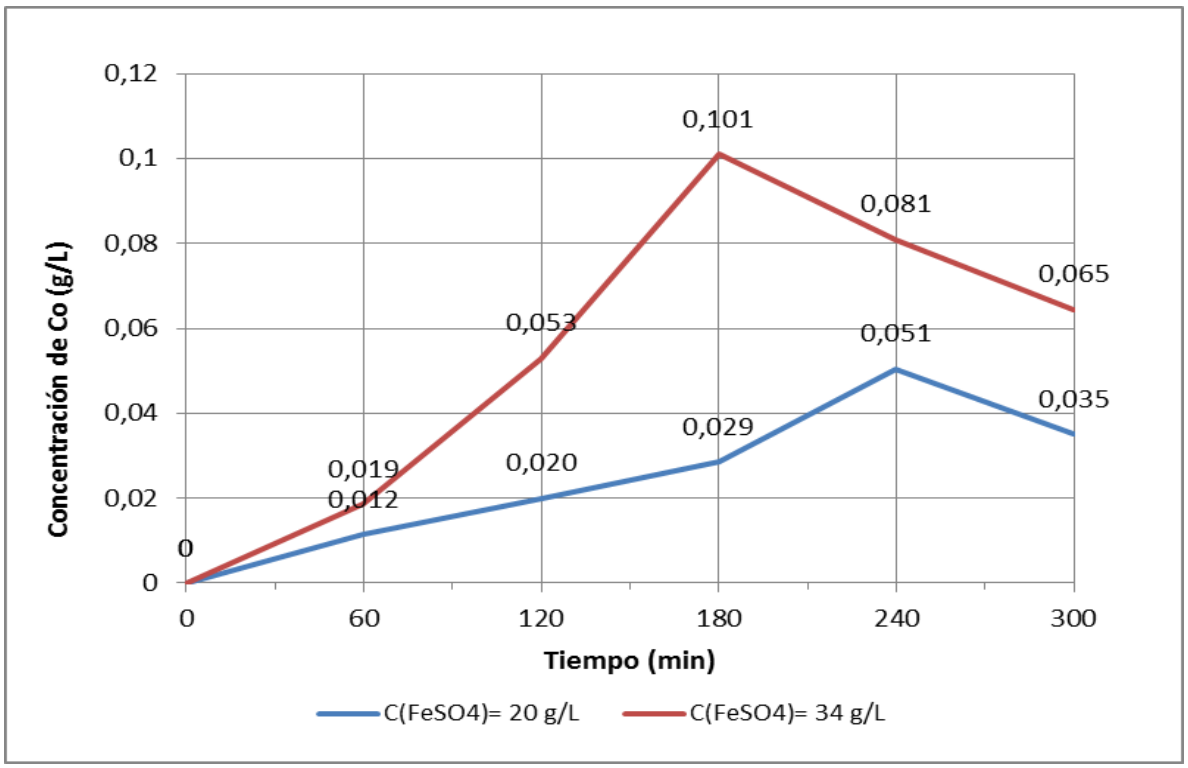


Figura 3.10. Respuesta dinámica experimental de la concentración de cobalto para diferentes valores de concentración de sulfato de hierro (II)

En la medida que aumenta la concentración de sulfato de hierro (II) aumenta la extracción de cobalto en el transcurso del tiempo. Se observa que a los 180 min se obtiene la mayor recuperación de cobalto de 0,101 g/L bajo las máximas condiciones estudiadas.

Esto demuestra que la presencia del sulfato de hierro (II) como agente reductor tiene una influencia directa sobre el cobalto, mientras mayor es la concentración inicial del agente reductor mayor es la extracción de cobalto lograda aunque no existe una diferencia significativa entre las concentraciones iniciales de este reactivo empleadas en la investigación.

3.3.3 Modelo cinético

De acuerdo a los experimentos realizados se analiza la cinética del proceso de lixiviación de los escombros lateríticos por percolación. Para determinar el modelo se tiene en cuenta las concentraciones de cobalto, ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II).

$$\frac{dc_{Me}}{dt} = -k \cdot V(C_e - C_t) \cdot {C_{H2SO4}}^{a} \cdot {C_{FeSO4}}^{b}$$

Para la investigación se determinó el coeficiente empírico “a” como 0,148 y el coeficiente empírico “b” como 1,503 siguiendo la metodología mostrada en el capítulo 2. Integrando la ecuación anterior se obtiene:

$$\int_{C_o}^{C_t} \frac{dc_{Me}}{(C_e - C_t)} = -k \cdot V \cdot {C_{H2SO4}}^{a} \cdot {C_{FeSO4}}^{b} \cdot \int_0^t dt$$

Al resolver la ecuación anterior el resultado es:

$$ln(C_e - C_t)/_{C_0}^{C_t} = -k \cdot V \cdot {C_{H2SO4}}^{a} \cdot {C_{FeSO4}}^{b} \cdot t$$

Se evalúan los puntos en la ecuación y obtenemos que:

$$ln\frac{(C_e - C_t)}{(C_e - C_o)} = -k \cdot V \cdot {C_{H2SO4}}^{a} \cdot {C_{FeSO4}}^{b} \cdot t$$

Donde:

$$K_1 = -k \cdot V \cdot {C_{H2SO4}}^{a} \cdot {C_{FeSO4}}^{b}$$

Por tanto

$$ln\frac{(C_e - C_t)}{(C_e - C_o)} = -k_1 \cdot t$$

Aplicando exponencial para simplificar el logaritmo la expresión queda de la manera siguiente:

$$e^{ln\frac{(C_e - C_t)}{(C_e - C_o)}} = e^{-k_1 \cdot t}$$

Se simplifica el logaritmo con el exponencial y se considera que $C_o = 0$ por lo que obtenemos que:

$$\frac{(C_e - C_t)}{(C_e)} = e^{-k_1 \cdot t}$$

Por tanto el modelo cinético queda expresado de la forma siguiente:

$$C_t = C_e(1 - e^{-K_1 \cdot t})$$

3.3.4 Validación del modelo cinético

La validación del modelo se realiza mediante la contraposición de los resultados experimentales y los resultados logrados con ayuda del modelo.

Después de aplicado el modelo se logró obtener aceptables resultados, los cuales se muestran en las figuras siguientes.

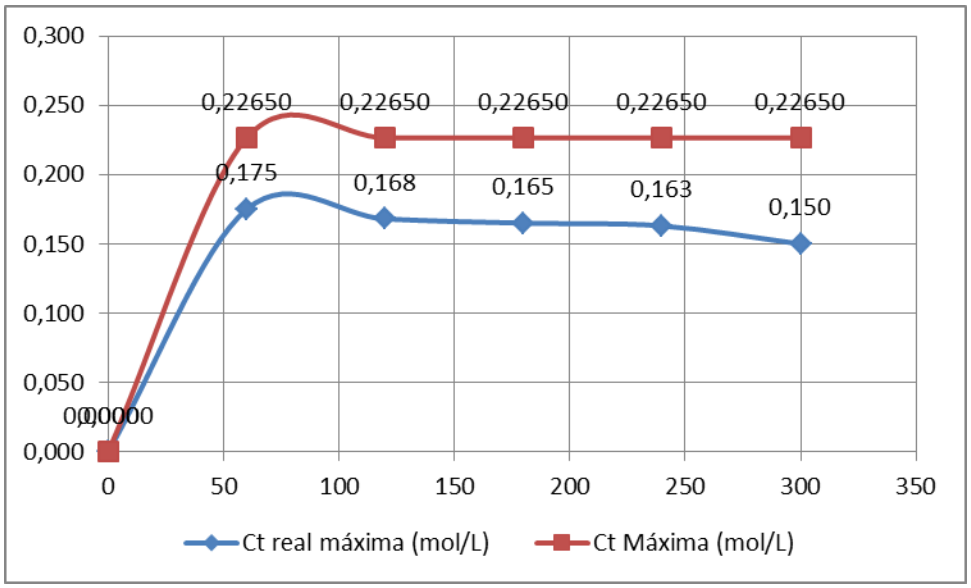


Figura 3.11. Comparación entre los valores obtenidos experimentalmente (línea azul) y por vía del modelo (línea roja) para las concentración inicial de ácido sulfúrico igual a 150 g/L y concentración inicial de sulfato de hierro (II) igual a 34 g/L

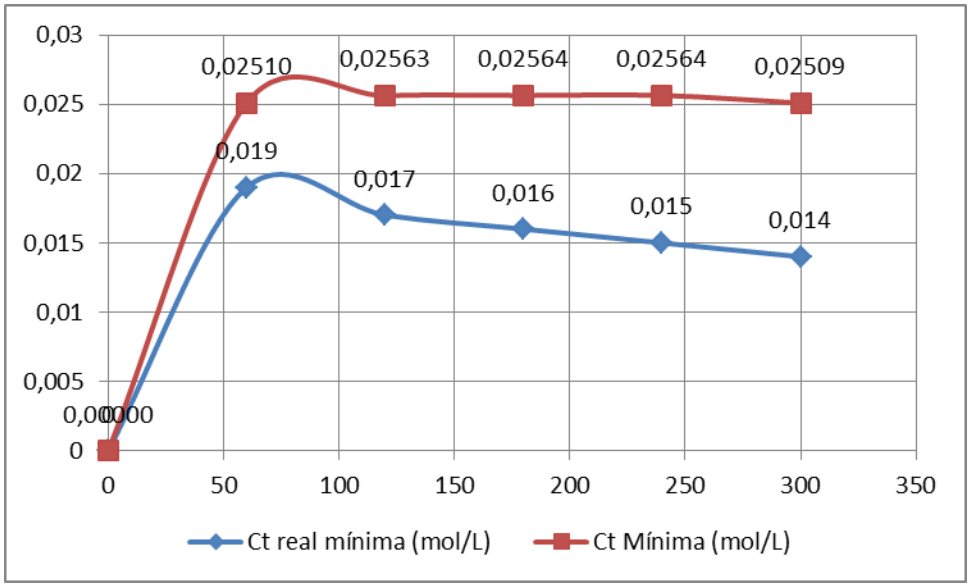


Figura 3.12. Comparación entre los valores obtenidos experimentalmente (línea azul) y por vía del modelo (línea roja) para las concentración inicial de ácido sulfúrico igual a 50 g/L y concentración inicial de sulfato de hierro (II) igual a 20 g/L

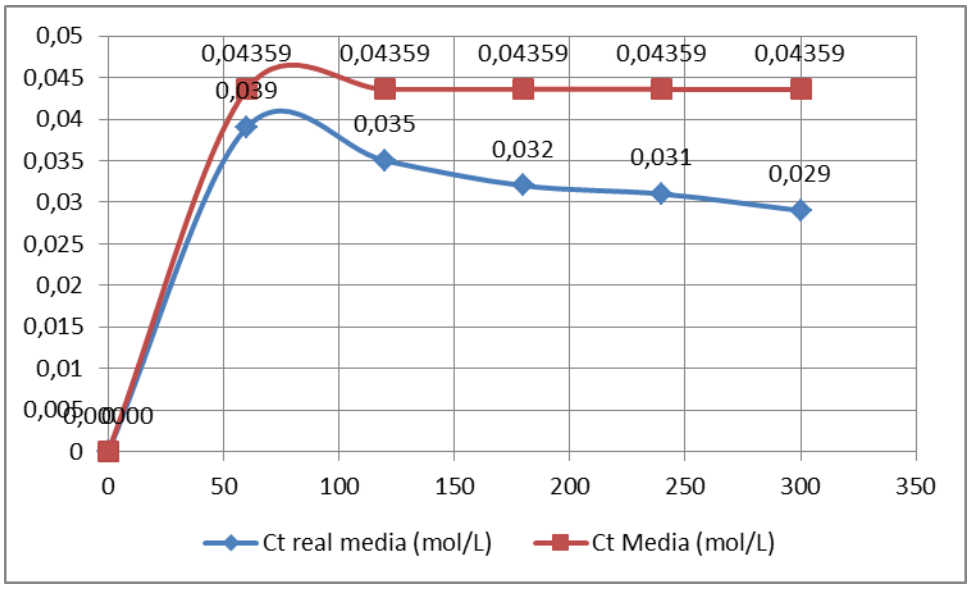


Figura 3.13. Comparación entre los valores obtenidos experimentalmente (línea azul) y por vía del modelo (línea roja) para las concentración inicial de ácido sulfúrico igual a 100 g/L y concentración inicial de sulfato de hierro (II) igual a 27 g/L

Según se observa en las figuras desde 3.11 hasta 3.13 el modelo arrojó resultados adecuados a los obtenidos experimentalmente reflejados en la cercanía de los gráficos experimentales y simulados.

3.4 Evaluación ecológica

Ecológicamente será factible en un futuro poder diseñar una tecnología que trate los residuales sólidos como los escombros lateríticos, ya que se recuperaría el cobalto y otras especies metálicas que se pierden en estos residuales. Esto proporcionará grandes beneficios a la economía del país, ayudaría a eliminar las grandes acumulaciones de estos residuales y favorecería el restablecimiento del ecosistema de la zona, para que exista una buena biodiversidad y que no altere la cadena biológica.

3.5 Evaluación económica

Partiendo de los beneficios que pudiera aportar la aplicación del proceso de lixiviación ácida para la extracción del cobalto contenido en los escombros lateríticos 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 escombros.

Considerando un consumo de sulfato de hierro (II) de 0,00006 t y de ácido sulfúrico de 0,00020 t se tendría que:

Si el costo promedio del ácido sulfúrico es de 72,53 USD la tonelada, entonces:

$$0{,}000108 \cdot 72{,}53 = 0{,}010\ USD/t$$

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:

$$0{,}000400 \cdot 90{,}00 = 0{,}029\ USD/t$$

Por lo que el costo por consumo de reactivo es de:

$$0{,}010 + 0{,}029 = 0{,}039\ USD/t$$

Conclusiones parciales

- Termodinámicamente es posible la lixiviación de los óxidos superiores de cobalto con sulfato de hierro (II) en medio ácido, con preferencia de este sobre los óxidos superiores de manganeso.
- El sulfato de hierro (II) tiene una influencia positiva en la extracción de cobalto para los tiempos y concentraciones estudiadas.
- El modelo cinético validado arrojó resultados adecuados a los obtenidos experimentalmente, reflejados en la cercanía de los gráficos experimentales y simulados.
- El comportamiento de las variables obtenido mediante la simulación se corresponden acertadamente con las explicaciones físicas lógicas del proceso.

CONCLUSIONES

Mediante la investigación del proceso de lixiviación ácida de los escombros lateríticos por percolación, se determinó como influyeron los parámetros de estudio para la recuperación de cobalto, demostrándose que; la concentración inicial del sulfato de hierro (II), tiene una influencia positiva y directamente proporcional en la extracción del mismo.

- Se comprobó que en las condiciones prefijadas es posible la extracción de cobalto de forma selectiva, desde los escombros lateríticos por medio de la lixiviación ácida por percolación.
- Se obtuvo el modelo estadístico – matemático ajustado para los diferentes tiempos estudiados, que se adecuan al rango de parámetros seleccionados para la extracción del cobalto contenido en los escombros lateríticos:

Para 60 min

$$c(Co) = 0{,}00935714 - 0{,}0000785714 \cdot c(H_2SO_4) + 0{,}000357143 \cdot c(FeSO_4) + 0{,}00000142857 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

Para 120 min

$$c(Co) = -0{,}0685714 + 0{,}000414286 \cdot c(H_2SO_4) + 0{,}00492857 \cdot c(FeSO_4) - 0{,}0000257143 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

Para 180 min

$$c(Co) = 0{,}112571 - 0{,}00159714 \cdot c(H_2SO_4) \cdot -0{,}00192857 \cdot c(FeSO_4) + 0{,}0000628571 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

Para 240 min

$$c(Co) = 0{,}205071 - 0{,}00198143 \cdot c(H_2SO_4) - 0{,}00517857 \cdot c(FeSO_4) + 0{,}0000735714 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

Para 300 min

$$c(Co) = 0{,}123714 - 0{,}00130857 \cdot c(H_2SO_4) - 0{,}00253571 \cdot c(FeSO_4) + 0{,}0000464286 \cdot c(H_2SO_4) \cdot c(FeSO_4)$$

- Se obtuvo el modelo cinético que se adecua a los resultados obtenidos experimentalmente reflejados en la cercanía de los gráficos experimentales y simulados obtenidos:

$$C_t = C_e(1 - e^{-K_1 \cdot t})$$

- El modelo cinético validado arrojó resultados adecuados a los obtenidos experimentalmente, reflejados en la cercanía de los gráficos experimentales y simulados.
- El comportamiento de las variables obtenido mediante la simulación se corresponden acertadamente con las explicaciones físicas lógicas del proceso.

RECOMENDACIONES

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

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Ballester Peréz, N. B. A., J Rodríguez Gamboa, O. Coto Peréz 2005. Recuperación de cobalto mediante la lixiviación con ácido tartárico de una mena cubana fuera de balance Moa, Pinar del Rio, ISMM.
2. Ananias, M. E. 2012. Recuperación de cobalto de los escombros lateríticos por lixiviación ácida, Moa, ISMM. 62 p.
3. Beregovski y Kistiakovski. Metalurgia del cobre y el níquel. Editorial MIR. Moscú. 1967.
4. Brugueras A. N. Y otros. Estudio de la lixiviación de la serpentina niquelífera con ácidos orgánicos. Revista Minería y Geología. Vol. XVI. N° 3.1999.
5. C. di yorio, E. B., R. Vivas, J. Rus. 2006. Estudio de la extracción de Ni, Co y Fe en lateritas por medio de lixiviación ácida en columnas. Caracas, Fundación Instituto de Ingeniería, Centro de Tecnología de Materiales.
6. Cairns D.T. Bulong Nickel latente project. Cobalt Development Paper. May 1998
7. Carlson E.T. and Simons C.S. 1961. Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulphuric acid. Extractive Metallurgy of nickel and cobalt (ed. P. Queneau) Intersciencie. N. York. 363-397 p.
8. Chadwick, John R. El cobalto en Zambia gana importancia como fuente mundial de suministro. Word Mining. 1979, 32, 10, 101 – 106 p.
9. Chalkley M, López I. 1998. El proceso de lixiviación ácida a presión para las lateritas de níquel y cobalto, parte 1, revisión de las operaciones en Moa.
10. Falcón J., H. A. 1993. Preparación y beneficio de minerales lateríticos en el proceso de lixiviación ácida a presión.
11. Fisher R. B and Dressel W. M. Report of investigations 5496. United State Department of the Interior. Bureau of Mines. 1959.

12. Foris M. D, Collins M. J, Becker G.S., Matheson P. I., Leonard G. A. The Calliope project: Pressure acid leaching nickel latentes ore from New Caledonia. Hydrometallurgy and Refining of nickel and cobalt .1997. 409.-424 p.
13. García P E. 2011. Extracción de cobalto por lixiviación ácida de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal. Metalurgia. Moa. ISMM. 62 p.
14. Glinka N. L. General Chemistry. Volumen 2. Mir. Moscú. 3a Edición. 1981.
15. Granda O. y Astorga J. Aprovechamiento de la serpentina niquelífera en la neutralización de los licores de desecho de la Empresa Comandante Pedro Sotto, Alba. I Parte. Revista Minería y Geología. Vol 1. N° 1.1992.
16. Granda O., Astorga J y otros. Aprovechamiento de la serpentina niquelífera en la neutralización de los licores de desecho de la Empresa Comandante Pedro Soto Alba. II Parte. Revista Minería y Geología. Vol 2. N° 2.1993
17. Hellsten K., L. C. 1996. The Cawse nickel laterite deposit. Australian, Australian Nickel Conference.
18. Heredia K María. Tratamiento de minerales serpentiníticos por vía de lixiviación acida. Tesis en opción al título de master en ciencias. Moa. 1999.
19. Heredia K. M. Lixiviación acida a presión de los minerales limoníticos. Revista Minería y Geología. Vol. XIV. N° 1.1997.
20. Horst Sinnecker. Sobre algunas posibilidades del desarrollo de la producción de Ni - Co en Cuba y las tareas resultantes de esta para la investigación. Informe técnico. Academia Alemana de Ciencias de Berlín Delegación en el Instituto de Investigaciones Tropicales de la República de Cuba. Habana. 1969.
21. José Falcón Hernández* 2009. Lixiviación a escala de banco de las colas de la tecnología carbonato amoniacal con ácido piroleñoso de bagazo de caña. Moa, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, **Centro de Investigaciones del Níquel, Moa, Holguín.
22. M, H. 1997. Lixiviación ácida a presión de los minerales limoníticos. Revista. Margarita Penedo Medina*, N. S. G., Jaime Milán Roger, Silvia Ariza Borges**
23. Mustaphá A-C. Contribución a la valoración de las ferralitas niquelíferas de Nueva Caledonia. CIPIMM. La Habana. 1977.

24. N., B. 2005. Evaluación del proceso de recuperación del cobalto mediante la lixiviación con ácidos orgánicos de las menas lateríticas fuera de balance. Moa, ISMM.
25. Pelegrin M. Tecnología para la recuperación de metales valiosos a partir de nódulos marinos. Tesis en opción al título de master en ciencias. ISMM. Moa. 1999.
26. Peréz, M. C. 2002. Estudio de beneficiabilidad de los escombros de la región Moa, ISMM.
27. Perry`s R., C. C.1999. Chemical Engineers Hanbook Editorial Pueblo y Educación. Tomo I.
28. Reid J, A. J. 1991. Economics factors in processing of laterites deposits. International Conference on acid leaching of laterities at Moa, Cuba.
29. Rodríguez, A. P. 2001. Recuperación de cobalto por medio de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos. Moa, ISMM. Tesis Doctoral.
30. Rojas Purón A. 1995. Tesis en opción al título de DrC. Principales fases mineralógicas portadoras de níquel en los horizontes lateríticos del yacimiento Moa. ISMM
31. Rojas Purón A. 1997 Caracterización mineralógica de muestras de pulpas lateríticas de la Moa Nickel SA. Informe Técnico.
32. Rojas Purón A., O. Mijail. 1983. Algunos aspectos de la mineralogía de los yacimientos de Moa. ISMM.
33. Siemens Et. Al. Recovery of nickel and cobalt from low grade domestic latentes. Report 8077. United State Department of the Interior. Bureau of Mines. 1975.
34. Simons C.S. Unit Processes in hydrometallurgy. Gordon and Breach Pulí.. N.Y. Snndon. 1974. 596 – 616 p.
35. Sobol S. I, Composición mineralógica de las lateritas de Moa y su influencia sobre las formas de lixiviación de minerales por ácido sulfúrico en autoclave. Revista Tecnológica. La Habana. Vol. VI N° 5 y 6. 1968, 3 – 32 p.
36. Sobol Y. S. Metales no ferrosos. Moscú. N° 5. 1974.
37. Sobol Y. S. Revista tecnológica. La Habana. Vol. IV N° 1 y 2. 1966, 3 -19 p.
38. Sobol Y. S. Revista tecnológica. La Habana. Vol. Vil N° 1. 1969, 3 – 23 p.

39. Yayné Beltrán Guilarte, M. P. M., José Falcón Hernández. 2010. Análisis de la extracción y selectividad en la lixiviación de lateritas fuera de balance con ácido píroleñoso y sus mezclas con ácido sulfúrico. Santiago de Cuba, Universidad de Oriente.
40. Yosvani Ferreiro Guerrero, E. S. D., Emilio Leyva Ramírez, Oscar Leyva González, Mario A Machado Rueda. 2006. Evaluación experimental de la recuperación del cobalto con ácido orgánico a partir de las colas de la empresa René Ramos Latour de Nicaro, Centro de Investigación de la Siderurgia
41. Zelitman. A. Et al. 1975. Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos. Moscú