



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

**EXTRACCIÓN DE COBALTO POR LIXIVIACIÓN  
ÁCIDA DE LOS RESIDUALES SÓLIDOS DE LA  
TECNOLOGÍA CARBONATO AMONACAL**

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

**EVANGELIA GARCÍA PEÑA**

**MOA**

**2011**



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

**EXTRACCIÓN DE COBALTO POR LIXIVIACIÓN  
ÁCIDA DE LOS RESIDUALES SÓLIDOS DE LA  
TECNOLOGÍA CARBONATO AMONACAL**

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

**Autor: Ing. EVANGELIA GARCÍA PEÑA**

**Tutores: Prof. Aux., Ing. Amaury Palacios Rodríguez, Dr C**








**Prof. Tit., Ing. Eulicer Fernández Maresma, Dr C**

**MOA  
2011**



## Agradecimientos

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

-  *A la Revolución Cubana por brindarme la oportunidad de obtener el título de master.*
-  *A mi querida madre por todo el esfuerzo y el apoyo brindado.*
-  *A mi esposo por cuidarme y brindarme todo el apoyo en la realización de este trabajo.*
-  *A mis tutores Dr.C. Amaury Palacios Rodríguez y Dr.C. Eulicer Fernández Maresma, al profesor Dr.C. Antonio R. Chang Cardona y a todos los profesores de la maestría por dotarme de las herramientas necesarias para llevar a cabo una buena investigación.*
-  *A una familia muy especial, la de Juan Vicente, Belén y sus dos hijos por todo el apoyo brindado.*
-  *A mis compañeros de trabajo que me brindaron su apoyo.*
-  *A todos muchas gracias.*

## **Dedicatoria**

✚ A mi madre, *Tomasa Peña Sánchez* cuya educación, valor y ejemplo, me ha permitido alcanzar esta meta.

✚ A mi esposo, *Amaury Palacios Rodríguez* que tanto empeño ha puesto en que mis sueños sean realizados.

✚ A mis hermanos *Juan Antonio, Miguel Ángel y Yakelín*, que aunque lejos me han dado su apoyo para cumplir los objetivos.

✚ A mis sobrinos, a mis suegros, a mis cuñados que me han servido de inspiración y apoyo.

✚ A toda mi familia en general.

✚ A todos mis amigos y compañeros.



## **SINTESIS**

La investigación tiene como objetivo determinar la influencia de los principales parámetros que intervienen en el proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, empleando un agente reductor ya que se desconocen estas. Para llevar a efecto el propósito de la investigación se empleó el diseño factorial completo, donde se estudiaron como variables independientes : la temperatura, la concentración inicial de sulfato de hierro (II), el contenido inicial de sólido y la concentración inicial de ácido sulfúrico, cuya realización fue a escala de laboratorio en un reactor de 4,25 L de capacidad. Se obtuvo un modelo estadístico – matemático, el que permitió analizar la influencia de los principales parámetros, determinándose que los mismos influyen positivamente en la extracción de cobalto, de manera descendente en el orden siguiente: temperatura, contenido inicial de sólido, concentración inicial de ácido sulfúrico y concentración inicial de sulfato de hierro (II).

## **ABSTRACT**

This research paper has as objective to determine the influence of the principal parameters of acid leaching atmospheric pressure of solid waste from ammonia carbonate process, using a reducing agent, because these are unknown. For the development of this investigation a whole factorial design was used, where variants such as: temperature, Iron sulphate II initial concentration, solid initial content as well as sulphuric acid initial concentration carried out as lab scale in a reactor of 4,5 L of capacity were studied in an independent way . A mathematic statistic model was obtained, which made possible to analyze the influence of the principal parameters, demonstrating that they provoke a positive influence in cobalt extraction, decreasing in the following order: temperature, solid initial content, sulphuric acid initial concentration and Iron Sulphate (II) initial concentration.

| ÍNDICE   | Pág. |
|--|------|
| <b>INTRODUCCIÓN</b> .....  | 1    |
| <b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO</b> .....   | 5    |
| 1.1 Aspectos generales sobre la recuperación del cobalto.....  | 5    |
| <b>CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....  | 18   |
| 2.1 Reactivos.....   | 18   |
| 2.1.1 Características de la materia prima (residuales sólidos) .....   | 18   |
| 2.1.1.1 Características del líquido que la forma .....   | 18   |
| 2.1.1.2 Características del sólido que la forma .....  | 19   |
| 2.1.1.3 Composición química.....   | 19   |
| 2.1.1.4 Composición Mineralógica .....   | 20   |
| 2.1.1.5 Porosidad .....  | 21   |
| 2.1.1.6 Gravedad específica y peso volumétrico.....  | 21   |
| 2.1.1.7 Granulometría .....  | 21   |
| 2.2 Materiales .....   | 22   |
| 2.3 Instalación empleada en el proceso de investigación.....   | 23   |
| 2.4 Metodología de la Modelación termodinámica.....  | 23   |
| 2.5 Principales factores que influyen en la extracción de cobalto<br>contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal, por<br>medio de la lixiviación ácida a presión atmosférica ..... | 24   |
| 2.6 Método de modelación estadística .....   | 30   |
| 2.7 Técnicas de análisis .....   | 35   |
| 2.7.1 Análisis mineralógico por el método de Difracción de Rayos X   | 35   |
| 2.7.2 Análisis Térmico Diferencial .....   | 36   |
| 2.7.3 Análisis químico por el método de Fluorescencia de Rayos X   | 36   |
| 2.7.4 Análisis químico por el método de Espectrofotometría de<br>Absorción Atómica.....  | 36   |
| 2.7.5 Análisis químico por el método de Plasma Inductivamente<br>Acoplado .....  | 37   |
| <b>CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....  | 38   |
| 3.1 Análisis termodinámico.....  | 38   |
| 3.2 Análisis estadístico .....   | 44   |
| 3.3 Influencia de la temperatura .....   | 49   |
| 3.4 Influencia de la concentración inicial del sulfato de hierro (II)<br>(agente reductor) .....   | 51   |
| 3.5 Influencia de la concentración inicial del ácido sulfúrico (agente<br>lixiviante).....   | 53   |
| 3.6 Influencia del contenido inicial de sólido.....  | 54   |
| 3.7 Comportamiento de la relación entre las variables de estudio y la<br>extracción de cobalto.....  | 56   |
| 3.8 Evaluación económica.....  | 60   |

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| 3.9 Evaluación ecológica ..... | 61        |
| <b>CONCLUSIONES .....</b>      | <b>64</b> |
| <b>RECOMENDACIONES .....</b>   | <b>65</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>      | <b>66</b> |





## INTRODUCCIÓN

En los últimos veinte años la industria minero metalúrgica ha enfrentado serios problemas, referido fundamentalmente a los costos de minería y de procesos extractivos, que continuamente se han incrementado. La situación se hace más difícil al considerar la baja ley de metales valiosos en las menas, el agotamiento de las reservas de minerales y el incremento de los costos de amortización y de la energía eléctrica.

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

Cuba, posee uno de los mayores yacimientos de menas lateríticas y utiliza para la extracción de níquel y cobalto la tecnología carbonato amoniacal representada por las empresas “Comandante René Ramos Latour” en Nicaro, “Comandante Ernesto Che Guevara” en Moa y la de lixiviación ácida a elevadas temperaturas en la empresa “Comandante Pedro Soto Alba”- Moa Nickel S.A, en Moa. Como producto final o semielaborado se obtiene sínter de níquel y sulfuros de níquel más cobalto.

Una de las principales reservas de cobalto conocida hasta el momento a nivel mundial se localiza en la región norte del oriente cubano, cuya mena con el procesamiento carbonato amoniacal, no logra altas recuperaciones de este metal. De manera análoga, existen otras regiones en el mundo donde el cobalto se obtiene principalmente como satélite del níquel o del cobre. Hasta el momento, no existe una

tecnología para la extracción del cobalto como elemento principal, no obstante, sus usos lo colocan como un metal estratégico en la industria metalúrgica contemporánea, de ahí la gran importancia de obtener este valioso elemento.

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

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

**Situación problemática.** La necesidad de establecer vías para el tratamiento de las colas producidas por la tecnología carbonato amoniacal para la extracción del cobalto.

Por lo que el **problema científico** de esta investigación es el desconocimiento de la influencia de los principales parámetros tecnológicos que intervienen en la lixiviación ácida a presión atmosférica para la extracción del cobalto contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

El **objeto de estudio** de la investigación es el proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica de las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

**Hipótesis:** Si se determina la influencia de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica de las colas de la tecnología carbonato amoniacal, entonces se podrá extraer el cobalto de forma selectiva contenido en estos residuales.



El **objetivo** de la investigación es determinar la influencia de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica de las colas de la tecnología carbonato amoniacal para la extracción del cobalto contenido en estos residuales.

**Objetivos específicos:**

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

**Campo de acción:** Las transformaciones químicas que ocurren durante la lixiviación ácida a presión atmosférica de las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

**Metodología de la Investigación.**

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

Los aportes de la investigación son:

**En lo científico:**

- Comportamiento de los principales parámetros tecnológicos del proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica de las colas de la tecnología carbonato amoniacal, para la extracción del cobalto.



**En lo económico:**

- Obtención de mayores ingresos por concepto de la extracción del cobalto.

**En lo social:**

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



## **CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO**

### **1.1 Aspectos generales sobre la recuperación del cobalto.**

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

La tecnología de lixiviación ácida es la de mayor eficiencia metalúrgica, con el empleo de ella es posible extraer el 95 % de níquel y el 90 % de cobalto, la misma fue desarrollada por primera vez en 1959 en Cuba con la puesta en marcha de la Empresa “Comandante Pedro Soto Alba”; en la década del 90 se investigan y ponen en marcha varios proyectos en el oeste australiano (Murrin Murrin, Bulong, Cawse) y al noreste de Australia el proyecto Calliope para menas oxidadas procedentes de Nueva Caledonia, las cuales en su esencia son variantes de la tecnología ácida. Mediante esta tecnología, el níquel y el cobalto respecto a otros metales presentes en la materia prima se disuelven selectivamente con soluciones de ácido sulfúrico; luego de purificada la solución se obtienen los metales antes mencionados en forma metálica o sales, a través de la reducción con hidrógeno, la electrólisis o la precipitación.

Dentro de las ventajas que ofrece la lixiviación ácida además de las altas extracciones de níquel y cobalto se puede señalar un costo de producción inferior al que se logra en la tecnología carbonato amoniacal, con la limitante de solo procesar la capa limonítica del yacimiento, la cual presenta contenido de magnesio inferior a



un 1 % exigencia esta para evitar un sobre consumo de ácido sulfúrico (agente lixiviante) y así el incremento de los costos.

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

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

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

Desde finales de la década del 50, al norte de las provincias orientales se puso en marcha la primera planta procesadora de minerales lateríticos para la obtención de níquel, empleando la lixiviación ácida a elevadas temperaturas construida por la compañía Moa Bay Mining, subsidiaria de Freeport Sulphur, después del Triunfo de la Revolución Cubana la planta pasó a propiedad del gobierno, con el nombre de Pedro Soto Alba, la cual reinicia sus operaciones en 1961. En 1994 fue creada la compañía mixta cubano-canadiense la cual comprende operaciones de extracción, refinación y comercialización de níquel más cobalto. Sus activos incluyen la refinería de Fort Saskatchewan, en la ciudad Canadiense de Alberta, la fábrica Pedro Soto



Alba y una corporación comercializadora en Bahamas. El subproducto obtenido (sulfuro de níquel + cobalto) en la entidad cubana es enviado a la refinería de níquel y cobalto para procesarlos a metales de elevada pureza.

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

Una diferencia significativa del procesamiento de las menas oxidadas de níquel mediante la lixiviación ácida a elevadas temperaturas por los proyectos del oeste australiano con respecto a la mena tratada en Moa está dada por la mineralogía de estos yacimientos con la presencia de esmectita o nontronita como mineral principal en estas lateritas. (Caims, 1998; Foris, 1997; Hellsten, 1996).

Si se compara el mineral de Murrin Murrin (nontronita) y el de Moa (limonita), se aprecian diferencias significativas: contenido de magnesio de 1 % en la limonita, mientras que en el australiano es aproximadamente 3,7 %; el contenido de hierro en la nontronita no supera el 25 %, en la limonita es de alrededor del 50 % y los niveles de silicio en el país continente son elevados 42 % y el de los depósitos cubanos no supera el 9 %. Bulong y Cawse poseen una distribución mineralógica similar a Murrin Murrin, aunque en los minerales de Cawse, el contenido de cobalto es alto (0,7 %). (Cairns, 1998; Foris, 1997; Hellsten, 1996).

El mineral de Nueva Caledonia que es un mineral saprolítico, sería muy conveniente tratarlo por el proceso de lixiviación ácida (característica similar al de Cuba) incluso con contenido de níquel y cobalto superiores a los depósitos cubanos. En las



pruebas realizadas a 255 °C de temperatura y relación ácido mineral de 0,28 se lograron extracciones de 95 y 93 % de níquel y cobalto respectivamente. (Foris, 1997; Loftus, 1975).

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

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

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

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

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



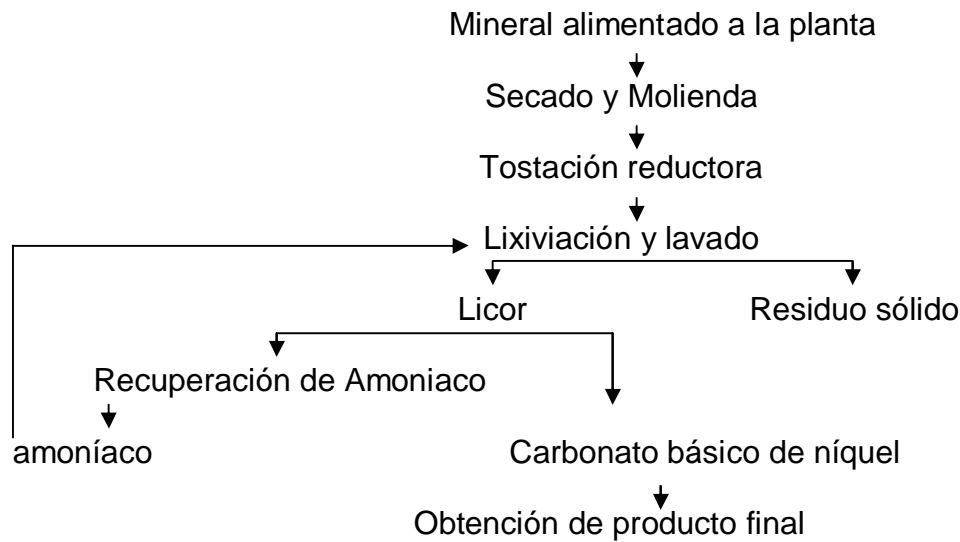


Figura 1.1 Procesos fundamentales de la tecnología carbonato amoniacal.

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

- La masa de óxido de cobalto atrapada en las espinelas (magnetita, maghemita y ferritas) por la alta resistencia a la difusión interna de los reductores.
- La masa de óxido de cobalto atrapada en la estructura cristalina de la hematita cristalizada durante la disociación de la goethita, debido al recalentamiento y recristalización de las partículas muy finas ( $-0,020$  mm) por violación operativa del perfil de temperatura en los hogares del 2 al 4.
- La masa de óxido de cobalto que no logra reducirse por la insuficiente temperatura.
- La masa de cobalto hidrolizada debido a la deficiente composición del licor carbonato amoniacal ( $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ ).
- La masa de cobalto que no se lixivió al ser cubierta por una determinada masa de OH precipitada y la sal doble de magnesio.
- La masa de cobalto que forma soluciones sólidas con el sistema magnetita – maghemita que precipita durante la lixiviación causada por las altas concentraciones de cobalto en el licor residual.

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

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

Tabla 1.1 Eficiencia metalúrgica de las principales empresas que trabajan por la tecnología carbonato - amoniacal

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

En otras investigaciones se comprobó que una de las variantes de lixiviación de los minerales de cobalto es mediante el empleo del sulfato de hierro (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) como agente reductor en medio ácido, obteniéndose resultados de extracción de cobalto muy atractivos (Colectivo de autores, 1968). Se comprobó posteriormente por un grupo de especialistas alemanes en la Academia de Ciencias de Cuba, la obtención de altas recuperaciones de cobalto (mayores al 90 %) en corto tiempo y con pequeñas cantidades de reactivo lixiviante.

En la década del 70 se realizaron algunos trabajos respecto a la lixiviación de las lateritas con soluciones residuales de sulfato de hierro (II) en condiciones de autoclaves a elevadas temperaturas y la inyección de oxígeno (Colectivo de autores, 1968). Demostrándose posteriormente por un grupo de especialistas cubanos y alemanes de la Academia de Ciencia la posibilidad de tratamiento y las posibles



formas en que se pueden encontrar las combinaciones de manganeso, níquel y cobalto, aunque los resultados obtenidos fueron satisfactorios desde el punto de vista de las extracciones del elemento de interés, la materia prima empleada para la investigación no fue un residual sino mineral laterítico, la instalación fue una autoclave y se hizo con inyección de oxígeno, lo cual trae consigo la necesidad de crear condiciones especiales en el equipamiento para poder lograr los parámetros de trabajo y con ello los resultados esperados.

Los estudios sobre la mineralogía de las lateritas permiten asegurar que el níquel y el cobalto en sus principales proporciones se encuentran en diferentes minerales, los intentos de separar dichos metales o sus minerales por los métodos tradicionales de beneficio no han proporcionado los resultados esperados. Las experiencias desarrolladas en este sentido en el ISMM de Moa (Falcón, 1993; Hernández, 1998), muestran que solo el beneficio químico ofrece discretos resultados desde el punto de vista tecnológico pero no en lo económico.

Estudios más recientes se han realizado a partir de la década del 90 sobre la lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal, empleando diferentes vías para la recuperación del cobalto contenido en ellos.

Investigaciones realizadas con las colas viejas de la Empresa “Comandante René Ramos Latour, Nicaro (Samalea, 1996); emplean como agente reductor el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , donde se obtienen altas extracciones de cobalto, superiores a 90 %, pero existe el inconveniente de la necesidad de producir el gas reductor, el cual encarece el proceso.

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

equipamiento idóneo, es decir, hermeticidad del reactor, lo que trae consigo altas evaporaciones que influyen en los resultados de las altas extracciones.

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

Trabajos de laboratorio (Peláez, 2002) con las colas de la Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” han sido realizados por el método de lixiviación con ácidos orgánicos, donde se obtuvo extracciones de cobalto de 60 %, la temperatura de trabajo es de 27 °C y el tiempo de retención es de tres días, aunque se obtienen altas extracciones de cobalto y la temperatura a la cual se logran los resultados es baja, se tiene el inconveniente del tiempo de retención el cual es alto, además de que se emplean ácidos que son necesarios adquirirlos mediante la compra en el mercado internacional, los precios de éstos son elevados, lo que encarece el proceso, la instalación en que se desarrolla la investigación es sencilla y fácil de manipular pero no es todo lo idónea para lograr los resultados esperados.

La biolixiviación constituye una opción a tener en cuenta para la solución de los principales problemas ambientales, sociales y económicos existentes hoy de forma latente en la industria cubana del níquel. Un estudio de la posibilidad de utilizar

mezclas de ácidos orgánicos oxálicos y tartáricos (Ramírez, 2002) se realiza para la recuperación de cobalto a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal, específicamente con las de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”, donde se determinó como variables más influyentes en la recuperación de cobalto, la temperatura, el flujo y la relación de ácidos respectivamente; las extracciones de cobalto alcanzaron valores de 57 %, probándose una mayor selectividad del ácido tartárico para la extracción que las mezclas de ácidos oxálico y tartárico, aunque la instalación que se emplea es sencilla tiene el inconveniente de que las extracciones de cobalto no son altas como en otros estudios realizados, además de que utilizan ácidos orgánicos cuyo consumo es elevado y su costo en el mercado internacional es alto, lo que hace que se encarezca el proceso.

Otro trabajo realizado sobre el uso de las mezclas de ácidos oxálico – tartárico (Garbey, 2005) para la recuperación de cobalto a partir de las colas de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”, demostró que es factible el uso de esta mezcla con la que se obtiene extracciones de cobalto de hasta 86,54 % con un tiempo de retención de 36 h. Aunque los valores de extracciones de cobalto son atractivos, el proceso no es factible por el costo de los ácidos utilizados, además el tiempo de retención es elevado, lo que hace que el proceso sea menos rentable desde el punto de vista económico. La instalación empleada es muy sencilla, la temperatura de trabajo es la ambiental que fue con la que se obtuvo los mejores resultados de extracción de cobalto.

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

Con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos por Del Toro, 2001 sobre la lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal en presencia de ácido sulfúrico como agente lixivante y con sulfato de hierro (II) como



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

Otro trabajo desarrollado con el objetivo de recuperar el cobalto de las colas de la tecnología carbonato amoniacal (Mayrelis, 2005) realiza la experimentación en condiciones de temperatura similares a las estudiadas por Lobaina, 2003, la diferencia del estudio radicó en que en este caso se utilizó el método del lecho fijo en columnas, lo que conlleva a usar concentraciones iniciales de ácido sulfúrico y contenidos de sólidos inferiores; sin embargo la concentración inicial de sulfato de hierro (II) es mayor; los resultados de extracciones de cobalto se consideran inferior a los esperados (57 %), se alcanzan valores de temperatura de 45 °C, el cual según las investigaciones desarrolladas se considera que influye positivamente en la extracción de cobalto, además la instalación empleada no se considera la idónea para desarrollar un proceso de lixiviación que garantice la temperatura de 95 °C.

Cueto, 2006 demuestra que en el tratamiento del licor residual de la empresa Comandante Pedro Soto Alba, las especies químicas que tienen mayores posibilidades de ser neutralizadas o separadas durante su tratamiento con la cola de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” son el ácido sulfúrico, el ácido sulfhídrico, el aluminio y el cromo. El análisis termodinámico indicó que entre las interacciones químicas que pueden ocurrir entre ambos efluentes se encuentran las reacciones entre la forsterita y los óxidos de magnesio, cobalto, hierro y níquel de la pulpa de desecho con el ácido sulfúrico, así como la interacción del amoniaco que posee el agua residual de la pulpa con el sulfuro de hidrógeno del licor residual. En este trabajo aunque se utiliza la cola de la tecnología carbonato amoniacal, el



objetivo fundamental no es la extracción de cobalto, sino aprovechar los óxidos de metales que contiene la misma para que reaccionen con el ácido sulfúrico del licor residual.

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

Otra variante estudiada para la recuperación del cobalto (Sosa, 2007) es la que tiene lugar durante el tratamiento químico de precipitación selectiva del licor residual con vistas a su descontaminación y la transformación de los compuestos metálicos solubles en otros que permitan su separación del desecho, por las determinaciones realizadas, los difractogramas muestran la presencia de este elemento en una concentración de un 5 %, pero en este trabajo la materia prima de partida es la cola de la tecnología ácida y además el cobalto se obtiene en forma de sulfuro conjuntamente con el níquel y otras especies metálicas.

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





En la patente desarrollada por Hatch en 1983, se propone un procedimiento para mejorar la recuperación de metales valiosos no ferrosos, especialmente níquel y cobalto, a partir de minerales lateríticos, el níquel y el cobalto son solubilizados a partir de minerales con alto contenido de magnesio, lixiviando el mineral con una solución acuosa de ácido sulfúrico, mientras se añade a la solución un agente reductor, para mantener el potencial redox de la solución en un valor entre 200 y 400 milivoltios, medido contra el electrodo de calomel saturado, en este procedimiento no se logran altas extracciones de cobalto, alrededor de 38 %; además el objetivo fundamental es la extracción de Ni y la materia prima que se emplea es un mineral laterítico.

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

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





### **Conclusiones parciales**

De lo anterior se puede concluir que:

1. Existen grandes reservas en Cuba de residuales sólidos industriales producidos por la tecnología carbonato amoniacal.
2. La tecnología carbonato amoniacal no extrae más del 40% del cobalto presente en el mineral alimentado a la planta, mientras que por medio de la lixiviación ácida se extrae hasta un 90 %.
3. 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.
4. Los residuales sólidos industriales de la tecnología carbonato amoniacal están constituidos fundamentalmente por Fe, Si, Al, Mg, Cr, Mn y en menor cantidad existe níquel, cobalto y otros metales.

## **CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS**

Este capítulo tiene como objetivo exponer las metodologías para la experimentación de la lixiviación ácida de las colas de la tecnología carbonato amoniacal para determinar la influencia de los principales parámetros que influyen en el proceso.

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

### **2.1 Reactivos**

- Ácido Sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a 98 % de pureza.
- Sulfato de hierro (II), ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ).
- Vapor.
- Residual Sólido (cola).

#### **2.1.1 Características de la materia prima (residuales sólidos)**

La cola es una pulpa de color negro que constituye el desecho de la planta de Lixiviación y Lavado, la cual se somete a destilación para recuperar el  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  que contiene la misma. Posee una densidad de 1600 - 1700 g/L; la temperatura es de 43 °C y la relación líquido sólido de 0,8.

##### **2.1.1.1 Características del líquido que la forma**

- Solución Carbonato Amoniacal
- Concentración (g/L) NH<sub>3</sub> - 55; CO<sub>2</sub> - 28,5; Ni - 0,18; Co - 0,4
- Densidad (g/L) 1020
- Temperatura ( °C) 43
- PH 8 ÷ 9
- Viscosidad ( cP) 1

- Conductividad del líquido ( mS/cm) > 20.

### 2.1.1.2 Características del sólido que la forma

- Mineral Reducido
- Densidad real (t/m<sup>3</sup>) 3,8
- Tamaño medio de las partículas (mesh) (80 % - 200; 20 % +100)
- Composición química (%) Ni- 0,33; Fe- 45; MgO- 5; Co- 0,08; SiO<sub>2</sub>- 10; Cu- 0,02

### 2.1.1.3 Composición química

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

Tabla 2.1 Análisis espectral de una muestra de cola

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

NI – No identificado.

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

Del análisis espectral se puede plantear, que las colas están constituidas fundamentalmente por hierro, sílice, aluminio, magnesio, cromo y manganeso, en menor cantidad existe níquel y cobalto y pequeñas cantidades de bismuto, cadmio, titanio y molibdeno.

La composición química cuantitativa de las colas, varía en dependencia de las características del mineral alimentado a la planta de extracción de níquel y de su

eficiencia, se ha podido determinar que esta oscila en un amplio rango como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición química promedio de las colas

| Elementos, % |      |       |      |      |      |      |      |      |      |                  |
|--------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------------------|
| Ni           | Co   | Fe    | Mg   | Cu   | Zn   | Mn   | Ca   | Al   | Cr   | SiO <sub>2</sub> |
| 0,38         | 0,08 | 44,69 | 4,77 | 0,02 | 0,04 | 0,76 | 0,15 | 4,50 | 1,83 | 5,65             |

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

#### 2.1.1.4 Composición Mineralógica

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

Tabla 2.3 Composición mineralógica (DR-X)

| FASE MINERAL | FÓRMULA.  |
|--------------|---|
| Magnetita    | FeO*Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          |
| Hematita     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                              |
| Cromita      | FeO(Cr: Al) <sub>2</sub> .O <sub>3</sub>                    |
| Forsterita   | 2(Mg <sub>0,96</sub> Fe <sub>0,04</sub> )O*SiO <sub>2</sub> |
| Andalusita   | Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>                            |
| Maghemita    | γ- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           |

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

Tabla 2.4 Composición mineralógica de las colas



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

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

#### 2.1.1.5 Porosidad

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

#### 2.1.1.6 Gravedad específica y peso volumétrico

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

#### 2.1.1.7 Granulometría

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

Tabla 2.5 Composición granulométrica de las colas



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

Como se muestra en la tabla, la cola es un residual de fina granulometría, debido a que el mineral que se procesa en la planta de níquel es previamente triturado y molido hasta 80 % de las partículas menores a 0,074 mm. El contenido y la distribución del hierro aumentan con la disminución del tamaño de las partículas, mientras que para el cromo los mayores contenidos y distribución están entre 0,125 mm y 0,030 mm; los contenidos y distribución de Aluminio no presentan una regularidad bien definida.

## 2.2 Materiales

Los materiales y herramientas utilizados son los siguientes:

- Mezclador.
- Reactor de 4,25 L de capacidad (volumen efectivo).
- Agitador con impelente.
- Balanza.
- Embudos.
- Papel de filtro.
- Mangueras.
- Termómetro de referencia.

### 2.3 Instalación empleada en el proceso de investigación

Con el fin de lograr los objetivos propuestos, la parte experimental estuvo dirigida a simular a escala de laboratorio el proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica, con la cola de la tecnología carbonato amoniacal, para lo que se empleó la instalación que se muestra en la figura 2.1.

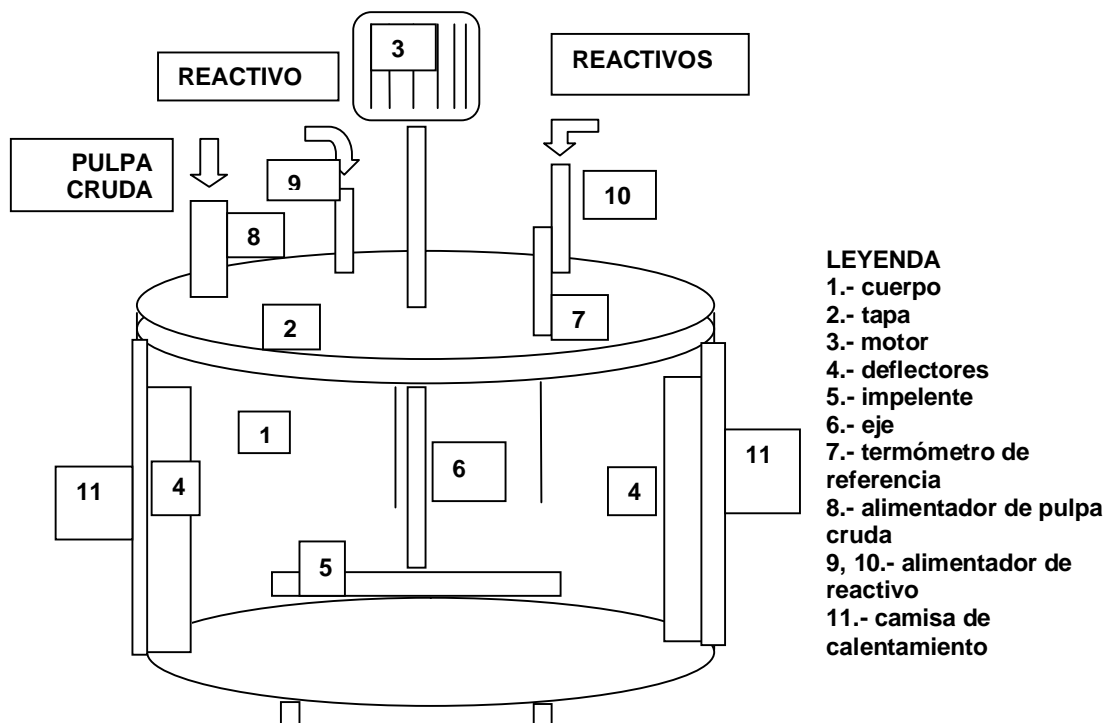


Figura 2.1 Instalación experimental empleada en la investigación

A continuación se muestran las diferentes metodologías empleadas durante la investigación.

### 2.4 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 P, X, C del elemento o compuesto.

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

### **2.5 Principales factores que influyen en la extracción de cobalto contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal, por medio de la lixiviación ácida a presión atmosférica**

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

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

Los parámetros de estudio son:

- Concentración inicial del agente reductor.
- Temperatura del proceso.
- Contenido de sólido en la pulpa alimentada al proceso.
- Concentración inicial de ácido sulfúrico.



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

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

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

- 1.- Se tomó una muestra representativa de cola del depósito y se sometió a un proceso de homogenización y selección mediante el método de cuarteo.
- 2.- El producto obtenido se sometió a análisis químico por fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X para determinar la composición química y mineralógica de la materia prima a tratar.
- 3.- La investigación se llevó a cabo a escala de laboratorio en la instalación propuesta para tal objetivo (Figura 2.1), donde se realizó el cálculo y análisis de la capacidad del reactor a utilizar, teniendo en cuenta que posee un volumen total de 5 L. De ahí que el volumen de trabajo, para un coeficiente de utilización ( $\alpha$ ) del 85 % sería:

$$V_{\text{trabajo}} = V_{\text{total}} \cdot \alpha$$

$$V_{\text{trabajo}} = 5 \cdot 0,85$$

$$V_{\text{trabajo}} = 4,25 \text{ L}$$

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

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

Se estudiaron cuatro factores en dos niveles, quedando la cantidad de pruebas a realizar de la manera siguiente:  $2^4 = 16$  pruebas.

Tabla 2.6 Matriz de experimentación codificada

| Pruebas | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1       | +              | +              | +              | +              |
| 2       | -              | +              | +              | +              |
| 3       | +              | -              | +              | +              |
| 4       | -              | -              | +              | +              |
| 5       | +              | +              | -              | +              |
| 6       | -              | +              | -              | +              |
| 7       | +              | -              | -              | +              |
| 8       | -              | -              | -              | +              |
| 9       | +              | +              | +              | -              |
| 10      | -              | +              | +              | -              |
| 11      | +              | -              | +              | -              |
| 12      | -              | -              | +              | -              |
| 13      | +              | +              | -              | -              |
| 14      | -              | +              | -              | -              |
| 15      | +              | -              | -              | -              |
| 16      | -              | -              | -              | -              |

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

Tabla 2.7 Factores y niveles de experimentación

| Factores<br>Niveles | T<br>(°C) | cFeSO <sub>4</sub><br>(g/L) | cH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(g/L) | Sólido<br>(%) |
|---------------------|-----------|-----------------------------|--|---------------|
| Mínimo              | 75        | 0,5                         | 20                                       | 16            |
| Básico              | 85        | 0,75                        | 30                                       | 20            |
| Máximo              | 95        | 1                           | 40                                       | 24            |

Y posteriormente se realiza la matriz experimental real, la que se muestra en la tabla 2.8.



Tabla 2.8 Matriz real de experimentación

| Factores<br>Pruebas | T<br>(°C) | cFeSO <sub>4</sub><br>(g/L) | cH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(g/L) | Sólido<br>(%) |
|---------------------|-----------|-----------------------------|--|---------------|
| 1                   | 95        | 1                           | 40                                       | 24            |
| 2                   | 75        | 1                           | 40                                       | 24            |
| 3                   | 95        | 0,5                         | 40                                       | 24            |
| 4                   | 75        | 0,5                         | 40                                       | 24            |
| 5                   | 95        | 1                           | 20                                       | 24            |
| 6                   | 75        | 1                           | 20                                       | 24            |
| 7                   | 95        | 0,5                         | 20                                       | 24            |
| 8                   | 75        | 0,5                         | 20                                       | 24            |
| 9                   | 95        | 1                           | 40                                       | 16            |
| 10                  | 75        | 1                           | 40                                       | 16            |
| 11                  | 95        | 0,5                         | 40                                       | 16            |
| 12                  | 75        | 0,5                         | 40                                       | 16            |
| 13                  | 95        | 1                           | 20                                       | 16            |
| 14                  | 75        | 1                           | 20                                       | 16            |
| 15                  | 95        | 0,5                         | 20                                       | 16            |
| 16                  | 75        | 0,5                         | 20                                       | 16            |

Considerando que la densidad de la materia prima empleada es de 2,9 kg/L.

Se parte de la expresión siguiente:

$$\frac{1}{\rho_{\text{pulpa}}} = \frac{x_{\text{sólido}}}{\rho_{\text{sólido}}} + \frac{1 - x_{\text{sólido}}}{\rho_{\text{líquido}}} \quad 2.1$$

donde:

$\rho_{\text{pulpa}}$  ,  $\rho_{\text{sólido}}$  ,  $\rho_{\text{líquido}}$  densidad de la pulpa, densidad del sólido y densidad del líquido.

$x_{\text{sólido}}$  ,  $1 - x_{\text{sólido}}$  fracción másica del contenido de sólido y líquido.

Sustituyendo:



$$\frac{1}{\rho_{\text{pulpa}}} = \frac{0,16}{2,9} + \frac{1-0,16}{1,0} = 0,895$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{pulpa}}} = \frac{0,24}{2,9} + \frac{1-0,24}{1,0} = 0,842$$

Por tanto:

$$\rho_{\text{pulpa}} = \frac{1}{0,895} = 1,117 \text{ kg/L}$$

$$\rho_{\text{pulpa}} = \frac{1}{0,842} = 1,186 \text{ kg/L}$$

De ahí que la masa total de pulpa se calcula por medio de:

$$m_{\text{pulpa}} = \rho_{\text{pulpa}} V \quad 2.2$$

Sustituyendo:

$$m_{16\%} = 1,117 \text{ kg/L} \cdot 4,5 \text{ L} = 5,026 \text{ kg} \quad m_{24\%} = 1,186 \text{ kg/L} \cdot 4,5 \text{ L} = 5,339 \text{ kg}$$

A partir del resultado se determina la masa de sólido y líquido inicial.

$$m_{\text{sólido}} = m_x \% \cdot \% \text{ sól} \quad 2.3$$

Sustituyendo:

Para un 16 % de sólido.

Para un 24 % de sólido.

$$m_{\text{sólido}} = 5,026 \text{ kg} \cdot 0,16 = 0,804 \text{ kg} \quad m_{\text{sólido}} = 5,339 \text{ kg} \cdot 0,24 = 1,281 \text{ kg}$$

$$m_{\text{líquido}} = m_{24\%} \cdot (1 - \% \text{ sól}) \quad 2.4$$

Sustituyendo:

Para un 16 % de sólido.

Para un 24 % de sólido.

$$m_{\text{líquido}} = 5,026 \text{ kg} (1 - 0,16) = 4,222 \text{ kg} \quad m_{\text{líquido}} = 5,339 \text{ kg} (1 - 0,24) = 4,058 \text{ kg}$$

La concentración inicial de ácido se determinó por cálculos estequiométricos, basados en la composición química del mineral y la posible extracción según experiencias obtenidas industrialmente y a escala de laboratorio. (Michal, 1970; Levenspiel, 1986; Del Toro, 2001).

### Masa de ácido sulfúrico

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{liq}}$$



$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{m_{\text{liq}}}{\rho_{\text{liq}}} \quad 2.5$$

Para 20 g/L y 24 % de sólido.

Para 40 g/L y 24 % de sólido.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \cdot \frac{4,058}{1}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,081 \text{ kg}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04 \cdot \frac{4,058}{1}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,162 \text{ kg}$$

Para 20 g/L y 16 % de sólido.

Para 40 g/L y 16 % de sólido.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \cdot \frac{4,222}{1}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,084 \text{ kg}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04 \cdot \frac{4,222}{1}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,168 \text{ kg}$$

**Donde:**

$m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ : masa de ácido sulfúrico, kg.

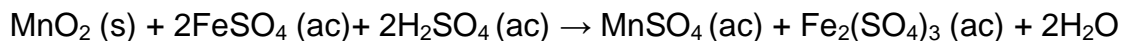
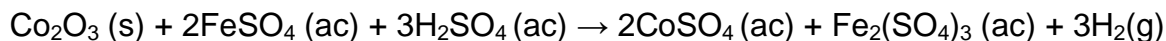
$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ : concentración de ácido sulfúrico, kg/L.

$m_{\text{liq}}$ : masa del líquido ( $\text{H}_2\text{O}$ ), kg.

$\rho_{\text{liq}}$ : densidad del líquido, kg/L

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

**Masa de sulfato de hierro (II)**



$$m(\text{FeSO}_4) = c(\text{FeSO}_4) \cdot V_{\text{liq}}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = c(\text{FeSO}_4) \cdot \frac{m_{\text{liq}}}{\rho_{\text{liq}}} \quad 2.6$$

Para 0,5 g/L y 24 % de sólido.

Para 1 g/L y 24 % de sólido.



$$m(\text{FeSO}_4) = 0,0005 \cdot \frac{4,058}{1}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = 0,002 \text{ kg}$$

Para 0,5 g/L y 16 % de sólido.

$$m(\text{FeSO}_4) = 0,0005 \cdot \frac{4,222}{1}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = 0,002 \text{ kg}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = 0,001 \cdot \frac{4,058}{1}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = 0,004 \text{ kg}$$

Para 1 g/L y 16 % de sólido.

$$m(\text{FeSO}_4) = 0,001 \cdot \frac{4,222}{1}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = 0,004 \text{ kg}$$

7.- Se realizaron las pesadas de la muestra y reactivos y se introdujeron en el reactor en dependencia de cada condición..

8- Luego de preparada la instalación, se realizaron las pruebas según el diseño planteado, durante el tiempo de tratamiento de 20 min, se tomaron las muestras.

9.- Posteriormente el producto lixiviado se sometió a un proceso de separación líquido – sólido. El licor filtrado se envió al laboratorio para análisis químico.

10.- El sólido se lavó con agua caliente y se secó en estufa a 65 °C, el que se envió al laboratorio analítico para análisis químico y de fases.

## 2.6 Método de modelación estadística

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

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

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

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

$$\bar{y}_1 = \frac{y_a + y_b + \dots y_n}{n-1} \quad n: \# \text{ de repeticiones}$$

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

$$Dc = \sqrt{\frac{\left(\bar{y}_1 - y_a\right)^2 + \left(\bar{y}_1 - y_b\right)^2 + \dots + \left(\bar{y}_1 - y_n\right)^2}{n-1}}$$

d) Cálculo del valor del criterio t de student.  $t_{calc} = \frac{y^* - \bar{y}_1}{Dc}$

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

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

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

El valor promedio de cada una de las filas estará en función del análisis anterior.

Si durante las pruebas realizadas no existen errores, pasar directamente al punto 2.

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

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

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

b) Suma de las dispersiones.

$$\sum_{i=1}^N S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + \dots + S_N^2$$

N: # de experimentos.

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

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

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

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

### 3- Cálculo de la dispersión de reproducibilidad.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$b_0 = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2 + \bar{y}_3 \cdots + \bar{y}_N}{N} \quad b_1 = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2 + \bar{y}_3 \cdots - \bar{y}_N}{N} \quad b_n = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2 - \bar{y}_3 \cdots + \bar{y}_N}{N}$$

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

La ecuación de regresión es:  $\xi = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \cdots + b_{12} X_1 X_2 + \cdots + b_N X_N$



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

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

b) Cálculo del criterio t student.  $t_{calc} = \frac{b_0}{S_p}; t_{calc} = \frac{b_1}{S_p}; t_{calc} = \frac{b_N}{S_p}$

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

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

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

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

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

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

$$\hat{y}_1 = \pm b_0 \pm b_1 \pm b_2 + \dots \pm b_N$$

$$\hat{y}_2 = \pm b_0 \pm b_1 \pm b_2 + \dots \pm b_N$$

$$\hat{y}_N = \pm b_0 \pm b_1 \pm b_2 + \dots \pm b_N$$

b) Dispersión de adecuación.

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

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

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

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

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

## 8- Cálculo del coeficiente de correlación.

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

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

Los coeficientes de correlación pueden tomar los siguientes significados.

1- R = 0, No hay correlación.

2- R = 1, Relación positiva.

3- R = -1, Relación negativa

4- -1 : R: 1; Existe relación con mayor o menor veracidad.

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

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

Los cálculos de extracción se realizaron según la expresión:

$$\xi_{Me} = \frac{\%Me_{\text{mineral}} - \%Me_{\text{cola}} \cdot f}{\%Me_{\text{mineral}}} \cdot 100 \quad 2.7$$

$\xi_{Me}$  : Extracción del metal hacia la solución, %

% Me<sub>mineral</sub>: Contenido de metal en la muestra inicial, %



% Me<sub>cola</sub>: Contenido de metal en la muestra lixiviada, %

f: Factor de variación del elemento trazador.

## 2.7 Técnicas de análisis

### 2.7.1 Análisis mineralógico por el método de Difracción de Rayos X (DRX)

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

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

donde:

n.- Orden de difracción (1, 2, 3, n)

d - Distancia interplanar de la red cristalina

$\lambda$ .- Longitud de onda de la radiación "X"

$\alpha$ .- Ángulo de incidencia entre los rayos X y el plano reticular de difracción.

Las mediciones se realizan en un difractómetro de rayos X Phillips PW 1804 con software de identificación "Identify" mediante los cuales se obtuvieron los difractogramas.

Para los análisis de difracción se emplean la cartoteca 4-865 ASTM y el Manual de Mineralogía de Dana.

Esta técnica se empleó para la determinación de los cambios mineralógicos que podría sufrir la materia prima durante el proceso de lixiviación, determinándose así las posibles fases mineralógicas presentes en el residual antes, durante y después del proceso en cuestión. Los resultados fueron analizados por especialistas del Centro de Investigaciones Para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM).

### **2.7.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD)**

Se fundamenta en el calentamiento de una sustancia cualquiera, la cual durante el mismo puede experimentar distintos procesos físicos y químicos, los que normalmente van acompañados por el desprendimiento o absorción de calor, variaciones en el peso de la sustancia o cambios en las diferentes propiedades de la misma (volumen, capacidad calorífica, conductividad eléctrica, entre otros); es decir la medición de una o varias variables en función del tiempo o la temperatura durante el calentamiento uniforme de la sustancia.

Esta técnica se emplea en el trabajo para determinar las principales fases presentes en la materia prima, productos de la lixiviación y en ocasiones corroborar el estudio realizado por el método analizado anteriormente.

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

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

### **2.7.4 Análisis químico por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica**

Se basa en la absorción selectiva de radiaciones electromagnéticas de diversas regiones del espectro por el sistema homogéneo. Como resultado de la absorción de radiación el cambio de energía del sistema es tan despreciable que generalmente no conduce a la alteración de la integridad de las moléculas de la sustancia absorbente. Cuando la fuente de radiación es específica de un elemento y utiliza la excitación por



llamas donde se descompone la sustancia en átomos se denomina método espectrofotométrico de absorción atómica – es el más empleado en este trabajo. Se utiliza en la determinación de la composición química de los licores obtenidos del proceso de lixiviación investigado y como método de control.

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

Es una técnica basada en el método fotométrico utilizando como elemento excitador de los átomos la inducción de una corriente de plasma, lo que motiva a ampliar el espectro de descomposición, respecto al método de absorción atómica. En la investigación se emplea para realizar el análisis a las muestras de control.

Estas técnicas de última generación se emplean en varias fases de la investigación, para determinar la composición química de las muestras de estudio -herramientas fundamentales- para los posteriores análisis y valoraciones del proceso.

#### **Conclusiones parciales**

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

## CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

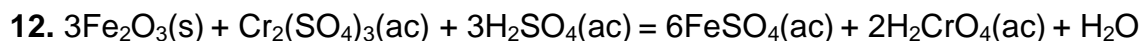
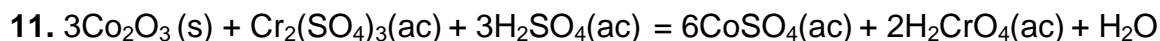
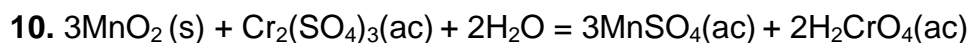
A continuación se muestran los principales resultados de la investigación, así como el análisis realizado a cada uno de las variables de estudio.

### 3.1 Análisis termodinámico

Las principales transformaciones físico - químicas que pueden ocurrir durante la lixiviación de las colas de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y en presencia de sulfato de hierro (II) como agente reductor, atendiendo a la forma en que se encuentran los minerales en ellas son:

1.  $\text{Co}_{(s)} + 2\text{FeSO}_{4(ac)} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{CoSO}_{4(ac)} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(s) + 2\text{H}_2(g)$
2.  $\text{Co}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{CoSO}_{4(ac)} + \text{H}_2(g)$
3.  $\text{Co}(\text{OH})_2(s) + \text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{CoSO}_{4(ac)} + 2\text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{Co}_2\text{O}_3(s) + 2\text{FeSO}_{4(ac)} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = 2\text{CoSO}_{4(ac)} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(s) + 3\text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{Co}_2\text{O}_3(s) + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = 2\text{CoSO}_{4(ac)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{CoO}(s) + \text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{CoSO}_{4(ac)} + \text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{Cr}_2\text{O}_3(s) + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(ac) + 3\text{H}_2\text{O}$
8.  $\text{MnO}_2(s) + 2\text{FeSO}_{4(ac)} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{MnSO}_{4(ac)} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(s) + 2\text{H}_2\text{O}$
9.  $\text{MnO}_2(s) + \text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{MnSO}_{4(ac)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$

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



La figura 3.1, muestra la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones 1 a la 9.

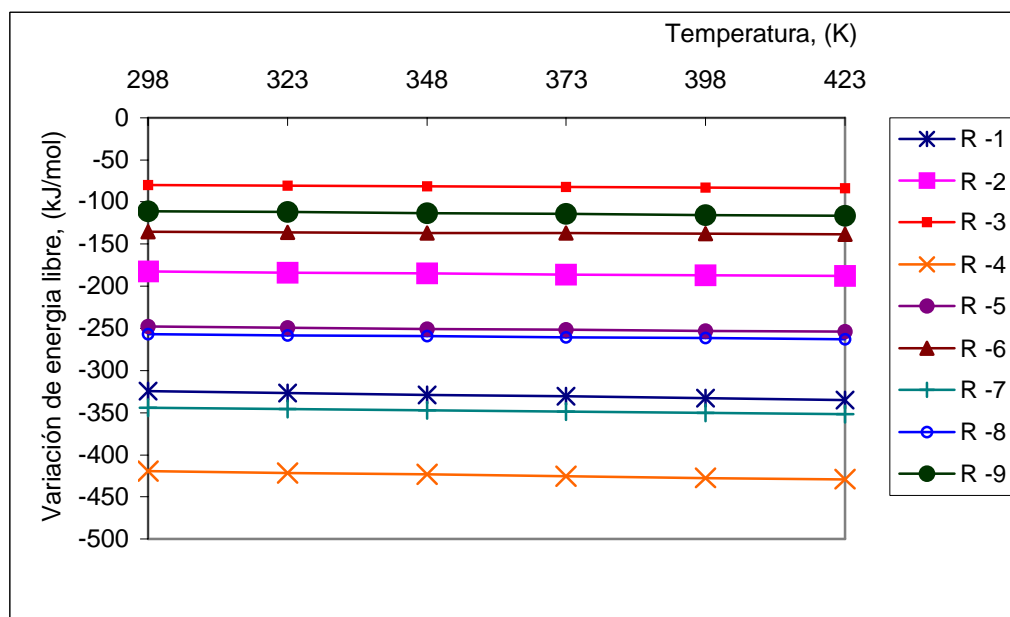


Figura 3.1 Posibilidad termodinámica de las reacciones 1 a la 9

La reacción de mayor espontaneidad es la 4, en la cual, interactúa el óxido de cobalto (III) con el sulfato de hierro (II) en medio ácido, seguida por la reacción 7 donde reacciona el óxido de cromo (III) con el ácido sulfúrico obteniendo como producto el sulfato de cromo (III), el cual posteriormente reacciona con los óxidos superiores de cobalto, manganeso y hierro. Como tercera reacción más probable es la 1, donde el cobalto metálico parcialmente reducido en los hornos reacciona con el sulfato de hierro (II) en medio ácido; la otra transformación es la 8 en la cual reacciona el óxido de manganeso (IV) con sulfato de hierro (II) también en presencia del ácido sulfúrico.

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

excepto la reacción del óxido de cromo (III) que reacciona con ácido sulfúrico solamente.

En la figura 3.2 se muestra el comportamiento de la variación del potencial isobárico – isotérmico respecto a la temperatura en la interacción de óxidos superiores de hierro, manganeso y cobalto con el sulfato de cromo (III).

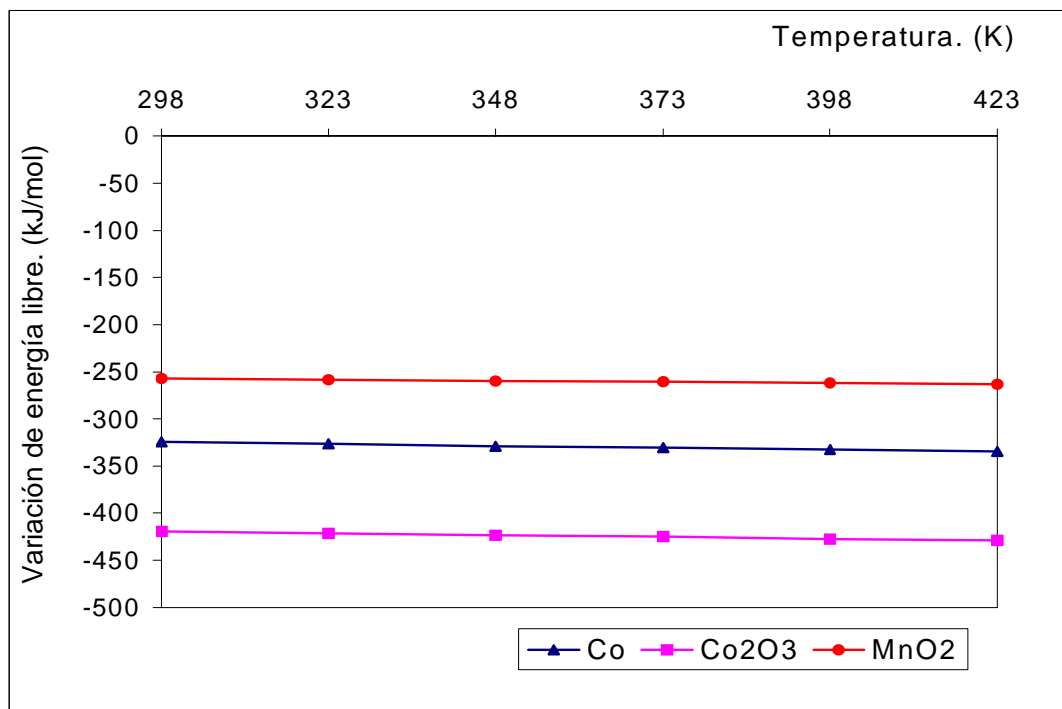
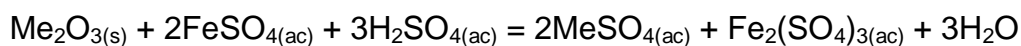


Figura 3.2 Comportamiento de la variación del potencial isobárico - isotérmico respecto a la temperatura en la interacción de óxidos superiores de hierro, manganeso y cobalto con el sulfato de cromo (III)

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



Las constantes de equilibrio que caracterizan estas reacciones son:

$$K_e = \frac{a^3(\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot a^2(\text{MeSO}_4)}{a^3(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot a(\text{Me}_2\text{O}_3) \cdot a^2(\text{FeSO}_4)} \quad 3.1$$

en función de las concentraciones sería:



$$K_c = \frac{c^3(H_2O) \cdot a(Fe_2(SO_4)_3) \cdot c^2(MeSO_4)}{c^3(H_2SO_4) \cdot a(Me_2O_3) \cdot c^2(FeSO_4)} \cdot \frac{\gamma^3(H_2O) \cdot \gamma(Fe_2(SO_4)_3) \cdot \gamma^2(MeSO_4)}{\gamma^3(H_2SO_4) \cdot \gamma(Me_2O_3) \cdot \gamma^2(FeSO_4)} \quad 3.2$$

Si los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ) son constantes se obtiene:

$$K_c = \frac{c^3(H_2O) \cdot a(Fe_2(SO_4)_3) \cdot c^2(MeSO_4)}{c^3(H_2SO_4) \cdot a(Me_2O_3) \cdot c^2(FeSO_4)} \quad 3.3$$

Si se consideran soluciones diluidas y  $c(H_2O)$  constante y también la  $a(Fe_2(SO_4)_3)$ ,  $a(Me_2O_3)$  igual a la unidad por ser compuestos sólidos y realizando las transformaciones pertinentes, la constante de equilibrio en función de las concentraciones resultaría: (Kakovski, 1979).

$$K_c = \frac{c^2 MeSO_4}{c^3 H_2SO_4 \cdot c^2 FeSO_4} \quad 3.4$$

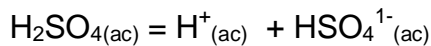
La variación de energía libre está dada por:

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad 3.5$$

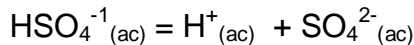
Despejando en 3.5, se obtiene:

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

Partiendo del proceso de lixiviación y teniendo en cuenta que el mecanismo de disociación del ácido sulfúrico se realiza según las reacciones siguientes:



$$K_1 = \frac{cHSO_4^- \cdot cH^+}{cH_2SO_4} \quad 3.6$$



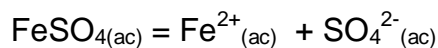
$$K_2 = \frac{cSO_4^{2-} \cdot cH^+}{cHSO_4^-} \quad 3.7$$

Como resultado se obtiene:



$$K_1 \cdot K_2 = K_3 = \frac{c\text{SO}_4^{2-} \cdot c^2\text{H}^+}{c\text{H}_2\text{SO}_4} \quad 3.8$$

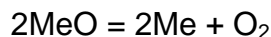
el mecanismo de disociación del sulfato de hierro es:



Su constante de equilibrio es:

$$K_4 = \frac{c\text{SO}_4^{2-} \cdot c\text{Fe}^{2+}}{c\text{FeSO}_4} \quad 3.9$$

El mecanismo de disociación de los óxidos superiores trivalentes se muestra a continuación:

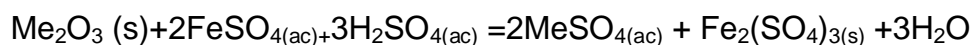


Y la combinación metálica disuelta se disocia según:



$$K_e = \frac{c\text{Me}^{2+} \cdot c\text{SO}_4^{2-}}{c\text{MeSO}_4} \quad 3.10$$

Entonces la transformación físico- química sería:



Y la constante de equilibrio:

$$K_e = \left[ \frac{c^2\text{MeSO}_4}{c^3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot c^2\text{FeSO}_4} \right] \quad 3.11$$

Por lo que es posible llegar a la expresión siguiente:

$$\Delta G = -2,3 \cdot RT \log \left[ \frac{c^2\text{MeSO}_4}{c^3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot c^2\text{FeSO}_4} \right] \quad 3.12$$

Por lo que es posible determinar en función de la temperatura, del reactivo lixiviante y del agente reductor la cantidad de elemento metálico en equilibrio en la solución a través del modelo termodinámico siguiente:

$$c\text{MeSO}_4 = 10^{\left[ -\frac{\Delta G}{2,3 \cdot RT} + 2\log c\text{FeSO}_4 - 3\text{pH} \right]} \quad 3.13$$

Realizando simulaciones con la expresión matemática (3.13), puede estimarse la influencia de los principales factores termodinámicos de equilibrio de la reacción y evaluando éstos, se pueden obtener curvas de isopH e isotermas de equilibrio, como se muestra en las figuras 3.3 y 3.4.

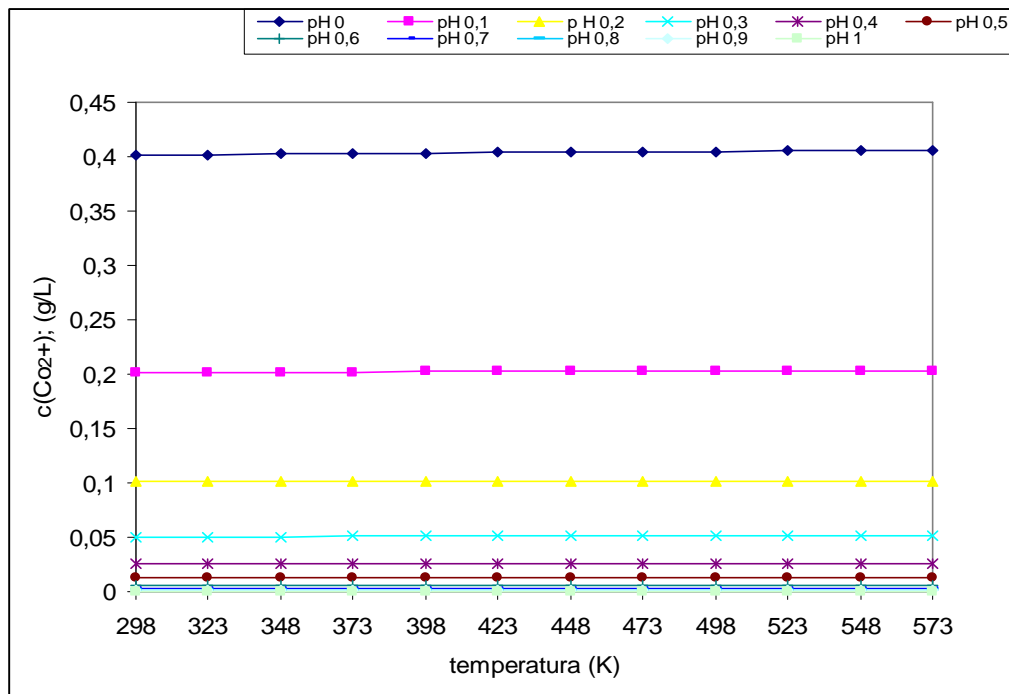


Figura 3.3 Curvas de isopH de equilibrio de la lixiviación del  $\text{Co}_2\text{O}_3$

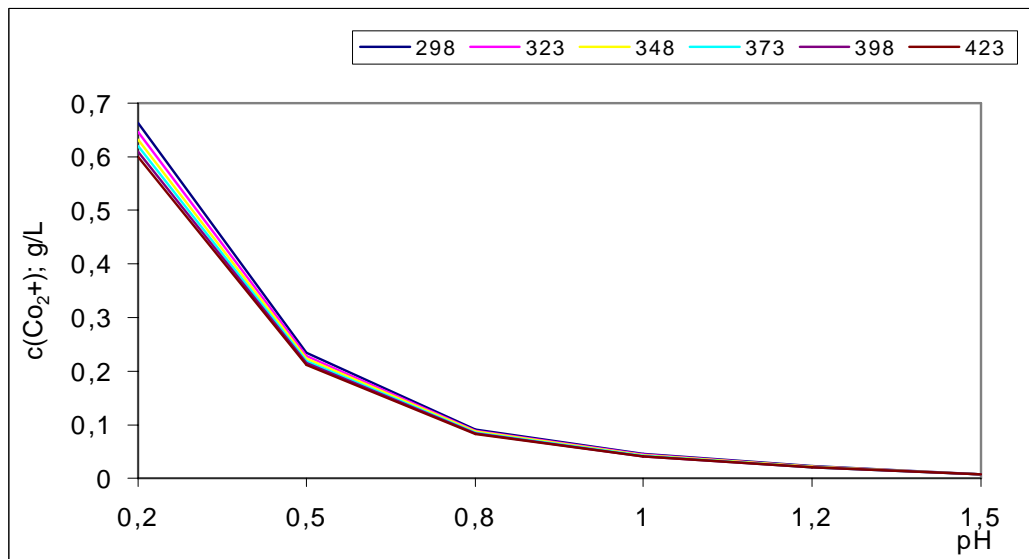


Figura 3.4 Isotermas de equilibrio de la lixiviación del  $\text{Co}_2\text{O}_3$  a diferentes pH

En la figura 3.3 se muestra como varia la concentración de equilibrio del cobalto a diferentes concentraciones de ácido, es decir, a mayores pH, el contenido de cobalto en la solución tiende a ser menor, prácticamente a cualquier temperatura de simulación (entre 298 y 573 K).

La figura 3.4 muestra el comportamiento de las isotermas de equilibrio de la lixiviación del óxido de cobalto, donde se observa que existe un solapamiento en la familia de curvas. Cuando aumenta el pH bajo la condición de temperatura constante, existe una disminución de la concentración de cobalto en el equilibrio.

### 3.2 Análisis estadístico

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

Los resultados de laboratorio obtenidos fueron sometidos en primer orden a un control de homogeneidad para el caso de la influencia de los principales parámetros sobre la extracción de cobalto. Los valores promedios de extracción de cobalto se muestran en la tabla 3.1.



Tabla 3.1 Extracciones promedios de cobalto

| TIEMPO<br>(min) | PRUEBA | EXTRACCIÓN<br>(%) | PRUEBA | EXTRACCIÓN<br>(%) | PRUEBA | EXTRACCIÓN<br>(%) | PRUEBA | EXTRACCIÓN<br>(%) |
|-----------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|
| 0               | 1      | 0,0               | 5      | 0,0               | 9      | 0,0               | 13     | 0,0               |
| 5               |        | 48,4              |        | 44,4              |        | 48,1              |        | 43,4              |
| 10              |        | 74,7              |        | 65,7              |        | 73,9              |        | 64,7              |
| 15              |        | 89,3              |        | 84,2              |        | 87,8              |        | 83,2              |
| 20              |        | 89,3              |        | 84,8              |        | 88,2              |        | 82,7              |
| 0               | 2      | 0,0               | 6      | 0,0               | 10     | 0,0               | 14     | 0,0               |
| 5               |        | 35,3              |        | 30,5              |        | 35                |        | 28,3              |
| 10              |        | 58,8              |        | 53,8              |        | 56,8              |        | 52,8              |
| 15              |        | 71,2              |        | 67,2              |        | 70,1              |        | 65,2              |
| 20              |        | 71,8              |        | 68,6              |        | 70,4              |        | 63,4              |
| 0               | 3      | 0,0               | 7      | 0,0               | 11     | 0,0               | 15     | 0,0               |
| 5               |        | 45,4              |        | 41,4              |        | 45,4              |        | 40,1              |
| 10              |        | 69,7              |        | 62,7              |        | 67,7              |        | 60,8              |
| 15              |        | 85,7              |        | 80,1              |        | 83,7              |        | 79,4              |
| 20              |        | 85,1              |        | 82,6              |        | 83,2              |        | 79,6              |
| 0               | 4      | 0,0               | 8      | 0,0               | 12     | 0,0               | 16     | 0,0               |
| 5               |        | 31,3              |        | 30,2              |        | 30,7              |        | 26,8              |
| 10              |        | 57,8              |        | 51,8              |        | 56,8              |        | 47,7              |
| 15              |        | 68,2              |        | 65,2              |        | 66,2              |        | 60,2              |
| 20              |        | 70,6              |        | 66,6              |        | 69,6              |        | 62,4              |

Posteriormente la información fue sometida a la determinación de la dispersión por filas y control de la homogeneidad basada en el criterio de Cochran como se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Dispersión por filas

| No                    | Dispersión<br>$S_i^2$ | Cochran<br>G | No | Dispersión<br>$S_i^2$ | Cochran<br>G | No | Dispersión<br>$S_i^2$ | Cochran<br>G |
|-----------------------|-----------------------|--------------|----|-----------------------|--------------|----|-----------------------|--------------|
| 1                     | 0,55                  | 0,16         | 6  | 0,14                  | 0,04         | 11 | 0,00                  | 0,00         |
| 2                     | 0,30                  | 0,09         | 7  | 0,39                  | 0,11         | 12 | 0,42                  | 0,12         |
| 3                     | 0,03                  | 0,01         | 8  | 0,27                  | 0,08         | 13 | 0,06                  | 0,02         |
| 4                     | 0,03                  | 0,01         | 9  | 0,01                  | 0,00         | 14 | 0,26                  | 0,07         |
| 5                     | 0,18                  | 0,05         | 10 | 0,29                  | 0,08         | 15 | 0,10                  | 0,02         |
|                       |                       |              |    |                       |              | 16 | 0,29                  | 0,08         |
| $\Sigma S_i^2 = 3,38$ |                       |              |    |                       |              |    |                       |              |

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

Tabla 3.3 Criterio de Cochran calculado y tabulado.

| Cochran calculado | Cochran tabulado |
|-------------------|------------------|
| 0,16              | 0,47             |

El valor del criterio de Cochran para las pruebas realizadas es menor que el valor tabulado, por lo que es posible plantear que hay una homogeneidad entre los valores de las diferentes filas que muestran las pruebas.

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

Tabla 3.4 Dispersión y error de reproducibilidad

| Dispersión de reproducibilidad, $S_y^2$ | Error de reproducibilidad, $S_y$ | $t_{cal}$ | $t_{tab}$ |
|---|----------------------------------|-----------|-----------|
| 0,21                                    | 0,46                             | 2,18      | 1,69      |



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

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

$$\begin{aligned} \xi_{Co} = & 76,18 + 8,25 \cdot T + 1,21 \cdot c(FeSO_4 + 2,34 \cdot \%Sól + 1,24 \cdot c(H_2SO_4) + 0,59 \cdot T \cdot c(FeSO_4) \\ & - 0,33 \cdot T \cdot \%Sól - 0,23 \cdot T \cdot c(H_2SO_4) + 0,17 \cdot c(FeSO_4) \cdot \%Sól - 0,02 \cdot c(FeSO_4) \cdot c(H_2SO_4) \\ & - 0,57 \cdot \%Sól \cdot c(H_2SO_4) + 0,30 \cdot T \cdot c(FeSO_4) \cdot \%Sól - 0,19 \cdot T \cdot c(FeSO_4) \cdot c(H_2SO_4) + \\ & 0,30 \cdot T \cdot \%Sól \cdot c(H_2SO_4) - 0,03 \cdot c(FeSO_4) \cdot \%Sól \cdot c(H_2SO_4) + \\ & 0,04 \cdot T \cdot c(FeSO_4) \cdot \%Sól \cdot c(H_2SO_4) \end{aligned}$$

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

Resultó ser el error de la prueba.  $S_p = 0,066$

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

Tabla 3.5 Significación de los coeficientes de la ecuación de regresión

| Coeficientes            | Valor | t <sub>calc</sub> | Coeficientes                        | Valor | t <sub>calc</sub> |
|-------------------------|-------|-------------------|-------------------------------------|-------|-------------------|
| b <sub>0</sub>          | 76,18 | 1148,54           | b <sub>cFeSO4. %Sól</sub>           | 0,17  | 2,69              |
| b <sub>T,</sub>         | 8,25  | 124,44            | b <sub>cFeSO4. cH2SO4</sub>         | -0,02 | -0,32             |
| b <sub>cFeSO4</sub>     | 1,21  | 18,33             | b <sub>%Sól. cH2SO4</sub>           | -0,57 | -8,61             |
| b <sub>%Sól</sub>       | 2,34  | 35,29             | b <sub>T.cFeSO4. %Sól</sub>         | 0,30  | 4,58              |
| b <sub>cH2SO4</sub>     | 1,24  | 18,71             | b <sub>T.cFeSO4. cH2SO4</sub>       | -0,19 | -2,95             |
| b <sub>T.cFeSO4</sub>   | 0,59  | 8,91              | b <sub>T. %Sól. cH2SO4</sub>        | 0,30  | 4,58              |
| b <sub>T. %Sól</sub>    | -0,33 | -5,03             | b <sub>cFeSO4. %Sól. cH2SO4</sub>   | -0,03 | -0,50             |
| b <sub>T. cH2SO4</sub>  | -0,23 | -3,52             | b <sub>T.cFeSO4. %Sól. cH2SO4</sub> | 0,04  | 0,62              |
| t <sub>tab</sub> = 1,69 |       |                   |                                     |       |                   |

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

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

$S^2_{\text{adec}} = 0,00$  y el valor del criterio de Fisher calculado por la expresión es  $1,01614\text{E}-26$  y el Fisher tabulado es 2,31.

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

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

$$\xi_{\text{Co}} = 76,18 + 8,25 \cdot T + 1,21 \cdot c(\text{FeSO}_4) + 2,34 \cdot \% \text{ Sól} + 1,24 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) + 0,59 \cdot T \cdot c(\text{FeSO}_4) - 0,33 \cdot T \cdot \% \text{ Sól} - 0,23 \cdot T \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) + 0,17 \cdot c(\text{FeSO}_4) \cdot \% \text{ Sól} - 0,57 \cdot \% \text{ Sól} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) + 0,30 \cdot T \cdot c(\text{FeSO}_4) \cdot \% \text{ Sól} - 0,19 \cdot T \cdot c(\text{FeSO}_4) \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) + 0,30 \cdot T \cdot \% \text{ Sól} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

Según el modelo obtenido para el rango de parámetros estudiados, la extracción de cobalto media es de 76,18 %.

Los efectos  $b_T$ ,  $b_{c\text{FeSO}_4}$ ,  $b_{c\text{H}_2\text{SO}_4}$  y  $b_{\% \text{Sól}}$  miden cómo afecta cada factor a la extracción de cobalto. El tratamiento que provoca un mayor cambio de rendimiento es variar la temperatura de 75 a 95 °C, el valor  $b_T = 8,25$  indica que el rendimiento aumenta en esa cantidad al variar la temperatura en ese rango, en orden decreciente el segundo parámetro que más influye es el contenido de sólido con un valor de  $b_{\% \text{Sól}} = 2,34$ . Variar la concentración inicial del ácido sulfúrico de 20 a 40 g/L también trae consigo un incremento en la recuperación de cobalto en 1,24 %, la concentración inicial de sulfato de hierro de 0,5 a 1 g/L también aumenta el rendimiento ( $b_{c\text{FeSO}_4} = 1,21$ ), aunque su efecto es menor que en los casos anteriores. Por lo que, para optimizar el proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica de las colas de la tecnología carbonato amoniacal, es necesario realizar los principales ajustes en la temperatura en primer orden, seguido del contenido inicial de sólido, la concentración inicial de ácido sulfúrico y por último la concentración inicial del sulfato de hierro (II), teniendo



todos estos parámetros una influencia positiva y directamente proporcional en la extracción del cobalto.

Observando sólo los efectos principales, las mejores condiciones para realizar el proceso es a valores altos de temperatura, concentración inicial del sulfato de hierro (II), concentración inicial del ácido sulfúrico y contenido inicial de sólido.

Sin embargo, esta interpretación se deberá matizar al considerar las interacciones.

Los efectos miden la influencia que tiene la combinación de factores en la extracción de cobalto. Se plantea que existe interacción cuando el efecto de un factor es diferente a distintos niveles de otro(s) factor(es). Se puede comprender si evaluamos el efecto de cada factor por pares de experimentos.

Tienen influencia positiva las interacciones  $b_{T.cFeSO_4}$ ;  $b_{cFeSO_4.\%Sól}$ ;  $b_{T.cFeSO_4.\%Sól}$ , mientras que las interacciones que influyen de forma negativa son:  $b_{T.\%Sól}$ ;  $b_{T.cH_2SO_4}$ ;  $b_{\%Sól.cH_2SO_4}$ ,  $b_{T.cFeSO_4.cH_2SO_4}$ .

Por ejemplo variar la temperatura de 75 a 95 °C siempre aumenta la extracción de cobalto. Sin embargo, con la concentración inicial de sulfato de hierro (II) a 0,5 g/L aumenta aproximadamente un 77,24 % mientras que con la concentración inicial de sulfato de hierro (II) a 1 g/L sólo aumenta un 74,94 %. Por tanto, variar la temperatura tiene un efecto distinto de acuerdo a la concentración inicial de sulfato de hierro (II) que se utilice, lo que quiere decir, que el efecto de interacción entre la temperatura y la concentración inicial de sulfato de hierro (II) es  $b_{T.cFeSO_4} = 0,59$ . Este valor alerta de que  $b_T = 8,25$  es un promedio entre valores muy distintos (77,24 % y 74,94 %).

Si el efecto de la temperatura depende de la concentración inicial de sulfato de hierro (II), entonces este depende de la temperatura.

### 3.3 Influencia de la temperatura

Los resultados del estudio termodinámico y estadístico experimental del proceso de lixiviación del cobalto a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal con

ácido sulfúrico y sulfato de hierro (II) como agente reductor señalan a la temperatura como uno de los factores principales que determinan la extracción del cobalto.

En la figura 3.5, se muestra la curva de la influencia de la temperatura en la extracción de cobalto. Como se muestra en la figura, la temperatura como una de las variables del proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica de las colas de la tecnología carbonato amoniacal para la extracción del cobalto tiene una influencia directamente proporcional con respecto a la extracción, es decir, con el incremento de la temperatura se incrementa la extracción de cobalto.

Para valores de temperatura de 95 °C, se obtiene una extracción de cobalto superior a 85 %, mientras que para temperaturas de 75 °C, la extracción de cobalto no supera el 70 % para un tiempo de lixiviación de 20 min, lo que indica que existe una influencia significativa de la temperatura en la extracción de cobalto, por lo que tiene que ser considerada como un parámetro fundamental dentro del proceso de lixiviación a presión atmosférica de las colas de la tecnología carbonato amoniacal para la extracción del cobalto.

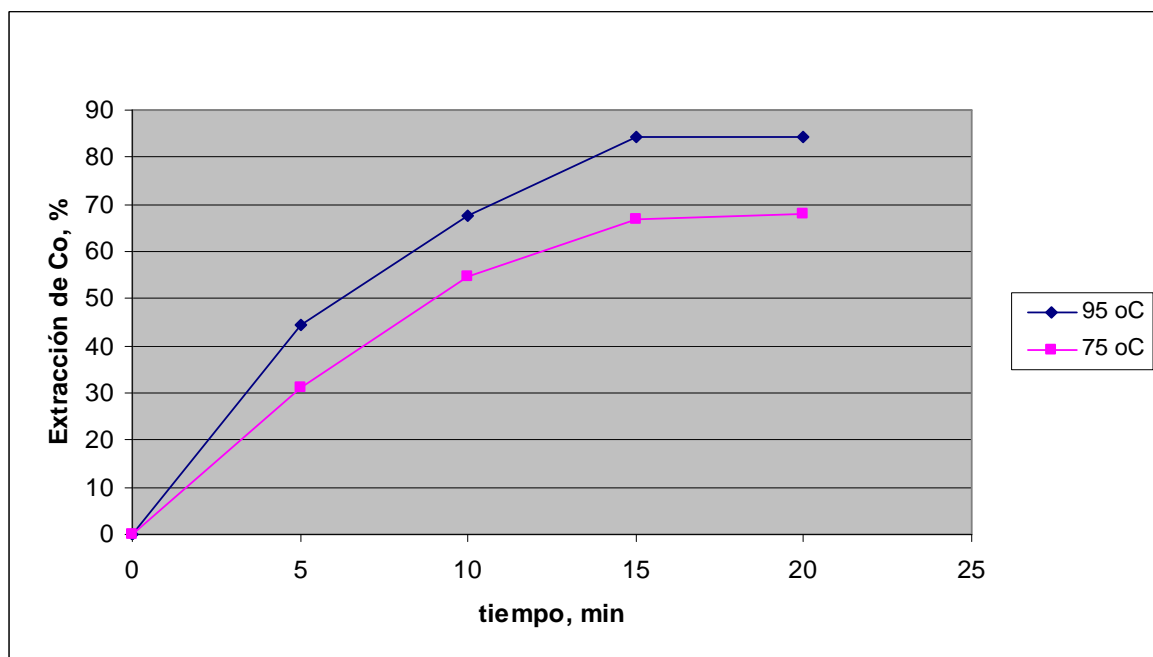


Figura 3.5 Extracción de cobalto en el tiempo variando la temperatura



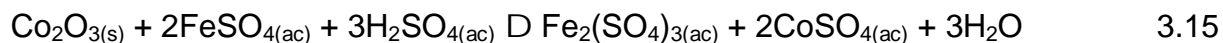
Como regularidad en las curvas se observa que tanto para temperatura de 95 como para 75 °C, las mayores extracciones de cobalto se obtienen hasta 15 min y a partir de ese tiempo los incrementos de las extracciones de cobalto son mínimos, llegando a ser constantes.

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

La influencia positiva del sulfato de hierro (II) como agente reductor sobre la recuperación de cobalto durante la lixiviación de las colas de la tecnología carbonato amoniacal ha sido tratada en diferentes trabajos.

El sulfato de hierro (II) que se alimenta al proceso de lixiviación tiene la función de agente reductor y evita la formación de cromo (VI), disminuyendo la presencia de este en la solución; producto de la interacción del sulfato de hierro (II) con los óxidos superiores de manganeso y cobalto.

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



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

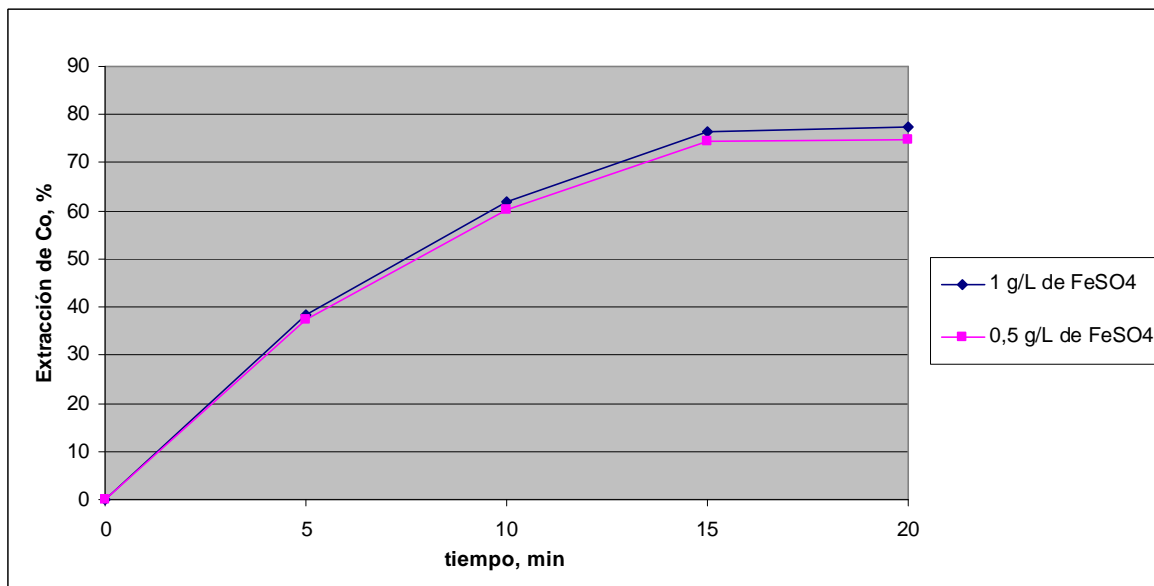


Figura 3.6 Extracción de cobalto en el tiempo variando la concentración inicial de sulfato de hierro (II)

La figura muestra la extracción de cobalto con respecto al tiempo, pero con diferentes concentraciones iniciales de sulfato de hierro (II), donde se observa que la presencia del sulfato de hierro (II) como agente reductor tiene una influencia directa sobre el cobalto, es decir, mientras mayor es la concentración inicial del sulfato de hierro (II) mayor es la extracción del cobalto contenido en la cola, aunque no existe una diferencia significativa entre las concentraciones iniciales de este reactivo empleadas en la investigación.

Para concentraciones iniciales de sulfato de hierro (II) de 1 g/L, la extracción de cobalto es aproximadamente de 75 % para un tiempo de 15 min y para concentraciones iniciales de 0,5 g/L, la extracción es también de aproximadamente 75 % para el mismo tiempo, lo cual demuestra que este parámetro en los rangos de valores estudiados influye positivamente en la extracción de cobalto, pero sus diferencias no son significativas.

Según se puede ver como regularidad en estas curvas es que tanto para la concentración inicial de sulfato de hierro (II) de 1 g/L como para la concentración inicial de 0,5 g/L, la mayor extracción de cobalto se obtiene al tiempo de 15 min y



a partir de ese tiempo los incrementos de los valores de extracciones de cobalto que se obtienen son mínimos llegando a ser constantes.

### **3.5 Influencia de la concentración inicial del ácido sulfúrico (agente lixivante)**

La concentración inicial del agente lixivante (ácido sulfúrico) juega un papel fundamental en la cinética durante la extracción del cobalto a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal. En la práctica industrial como parámetro que refleja el contenido de ácido en la pulpa de lixiviación se utiliza la relación ácido : mineral.

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

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

En la figura 3.7 se muestra la curva de influencia de la concentración inicial de ácido sulfúrico en la extracción del cobalto contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal.

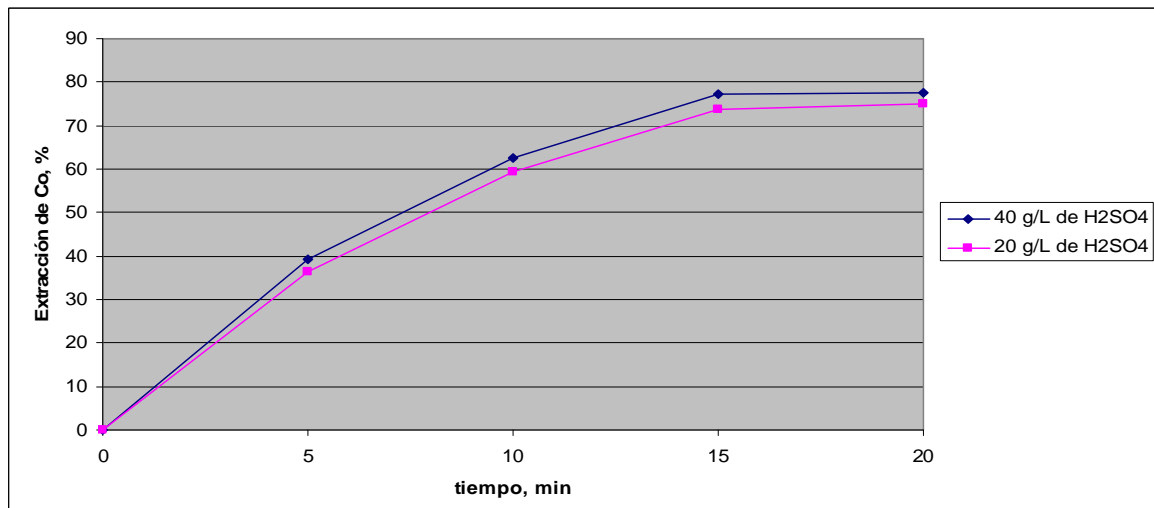


Figura 3.7 Extracción de cobalto en el tiempo variando la concentración inicial de ácido sulfúrico

Según se puede observar en la figura, la concentración inicial de ácido sulfúrico (agente lixivante) influye positivamente sobre la extracción de cobalto y directamente proporcional, es decir, a medida que aumenta la concentración inicial de ácido sulfúrico, la extracción de cobalto aumenta aunque la diferencia entre los valores de estudio es pequeña, pues cuando la concentración inicial es de 40 g/L, el valor de extracción de cobalto es de aproximadamente 78 % y para la concentración de 20 g/L, el valor de extracción es de 75 %. En las curvas se observa la tendencia a un incremento de la extracción de cobalto hasta un tiempo de 15 min y a partir de ese tiempo los incrementos son mínimos hasta que se hacen casi constantes.

### 3.6 Influencia del contenido inicial de sólido

La influencia del contenido inicial de sólido puede ser significativa durante la lixiviación. Un alto contenido de sólido en la pulpa (mayor del 50 %) figura. 3.8.(a), aumenta considerablemente la viscosidad de esta y a la vez dificulta la difusión del reactivo lixivante hasta el sólido, además de que se hace más difícil el proceso de agitación. Por el contrario si el contenido de sólido es bajo (inferior al 30 %) figura 3.8.(b) existe una elevada dilución del reactivo lixivante, lo que disminuye la concentración necesaria del reactivo para lixiviar el producto sólido. Debe existir entonces una variante (figura 3.8.(c)) para la cual la relación entre el líquido y el

sólido es la adecuada desde el punto de vista hidrodinámico, la difusión del reactivo lixivante y de su concentración. Como regularidad las extracciones de cobalto durante el proceso de lixiviación ácida dependen en gran medida de la cantidad de sólido en un volumen de trabajo determinado, ya que así será la cantidad de reactivo lixivante y la dilución de este.

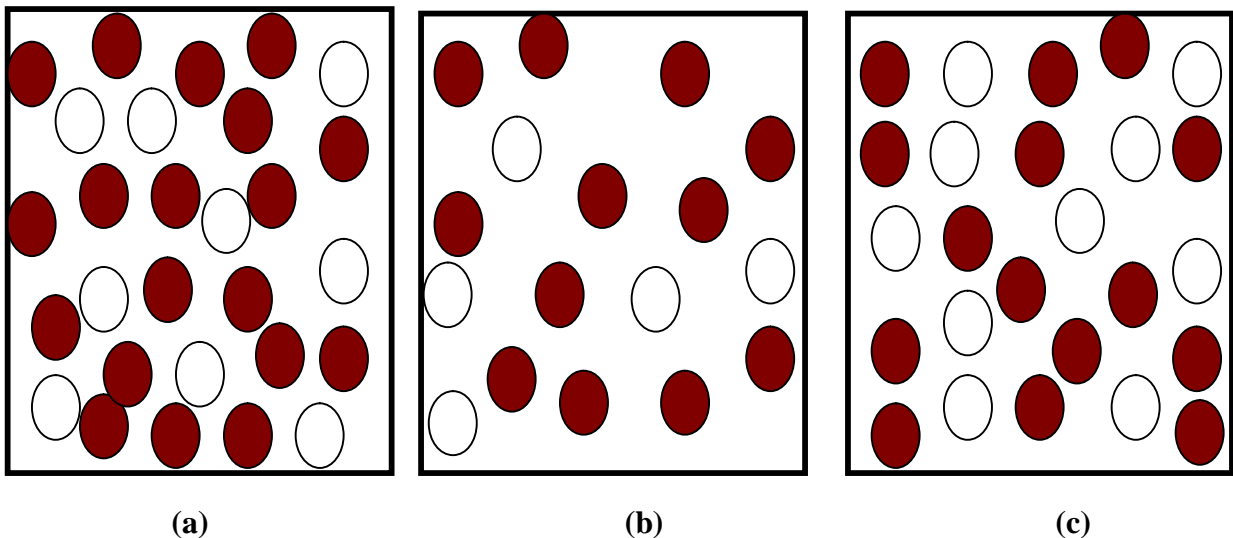


Figura 3.8 Difusión del reactivo lixivante hacia el sólido (a).- alto contenido de sólido en la pulpa; (b).- bajo contenido de sólido en la pulpa; (c).- contenido de sólido adecuado en la pulpa

En la figura 3.9 se muestra la curva de influencia del contenido inicial de sólido en la extracción de cobalto de las colas.

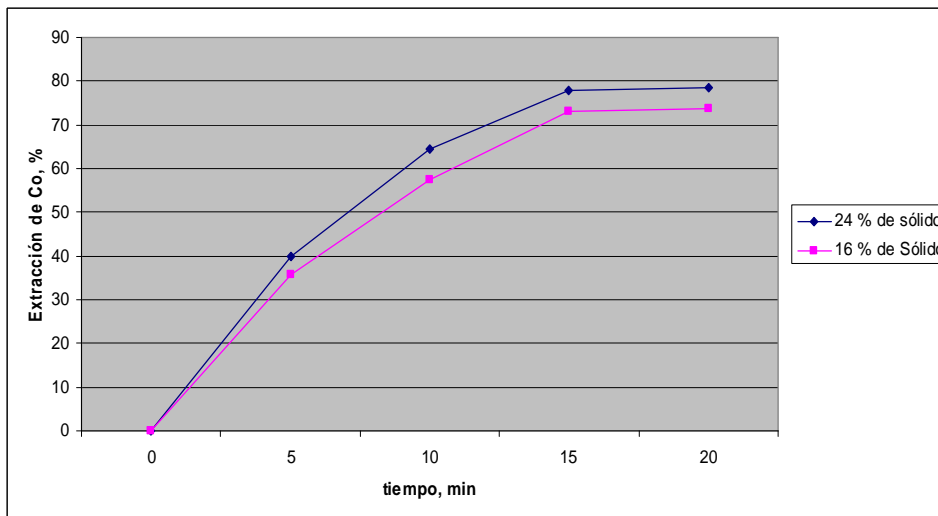


Figura 3.9 Extracción de cobalto en el tiempo variando el contenido inicial de sólido

El contenido inicial de sólido es una variable a considerar en la extracción de cobalto ya que tiene una influencia positiva y directamente proporcional en el proceso. Según se observa en la figura, para 24 % de sólido se obtiene un valor de extracción de cobalto de 80 % aproximadamente, mientras que para 16 %, la extracción es solo de un 70 %, lo que indica que para los rangos de valores seleccionados mientras mayor es el contenido de sólido, mayor es la extracción de cobalto.

Similar a los parámetros anteriores, las curvas tanto para el mayor contenido inicial de sólido como para el menor contenido muestran una tendencia al incremento de la concentración de cobalto hasta un tiempo de 15 min y a partir de ese tiempo el incremento de extracción es mínimo hasta llegar a hacerse constante.

### 3.7 Comportamiento de la relación entre las variables de estudio y la extracción de cobalto

En las figuras 3.10; 3.11; 3.12; 3.13; 3.14 y 3.15 se muestra el comportamiento de la relación entre las variables de estudio y la extracción de cobalto. Los efectos miden la influencia que tiene una combinación de factores en la respuesta. Existe interacción cuando el efecto de un factor es diferentes a distintos niveles de otro(s) factor(res).



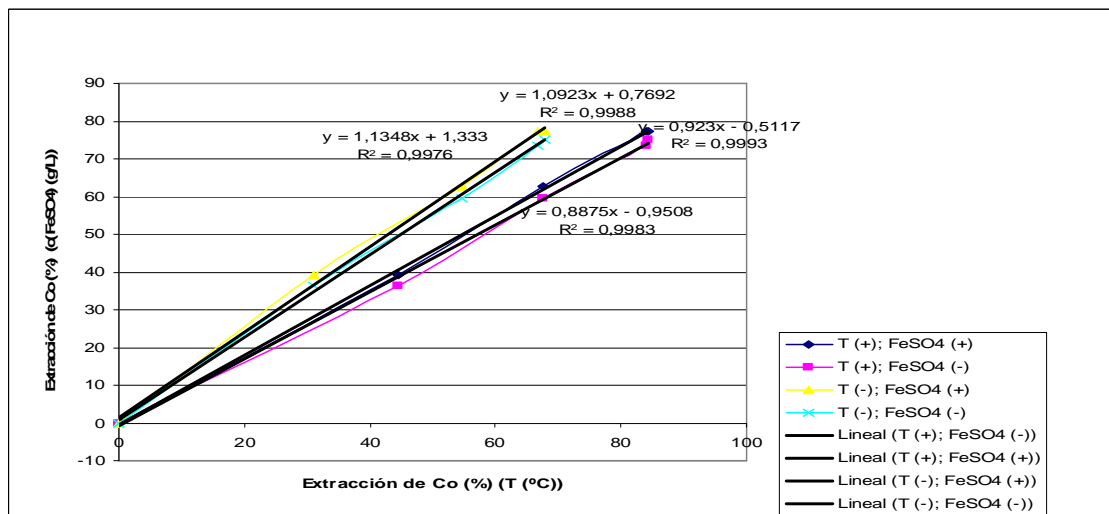


Figura 3.10 Relación de extracción de cobalto (T vs c(FeSO<sub>4</sub>))

Se observa que en la interacción de la temperatura con la concentración inicial de sulfato de hierro (II), la mayor influencia en la extracción de cobalto es cuando los valores de temperatura son mínimos y la concentración de sulfato es máxima, lo cual indica que la extracción depende más de la concentración inicial de sulfato que de la temperatura y eso lo da la pendiente de la curva, la que es mayor, mientras mayor es la concentración de sulfato de hierro (II).

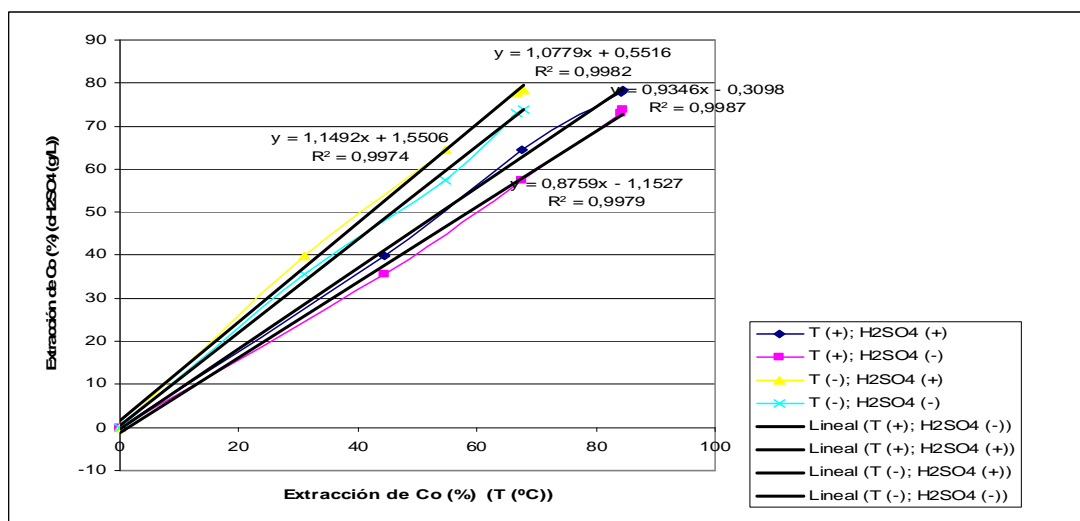


Figura 3.11 Relación de extracción de cobalto (T vs c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>))

En la interacción de la temperatura con la concentración inicial de ácido, la mayor extracción de cobalto ocurre cuando la temperatura es mínima y la concentración de ácido es máxima, lo que indica que el parámetro que más influye en la extracción es la concentración inicial de ácido; en la figura se observa que el valor de la pendiente para este caso es la mayor, es decir, que en la interacción de las variables para que la extracción de cobalto sea alta, la concentración inicial de ácido tiene que ser máxima y la temperatura mínima.

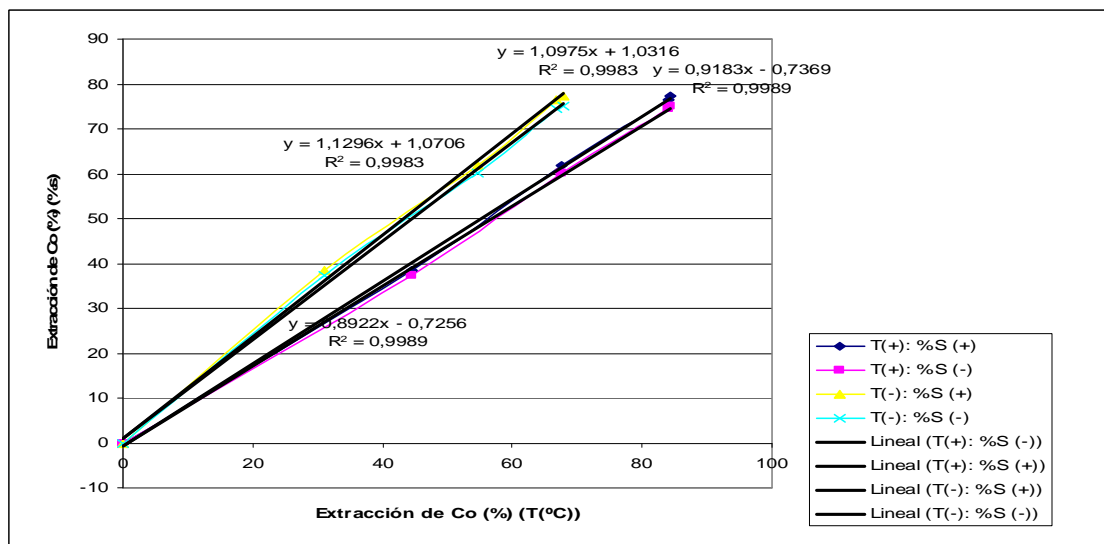


Figura 3.12 Relación de extracción de cobalto (T vs % sol )

Si se observa el valor de la pendiente de la curva, se puede ver que en la interacción de la temperatura con el contenido inicial de sólido la mayor extracción de cobalto ocurre a valores de temperatura bajos y contenido inicial de sólido alto.

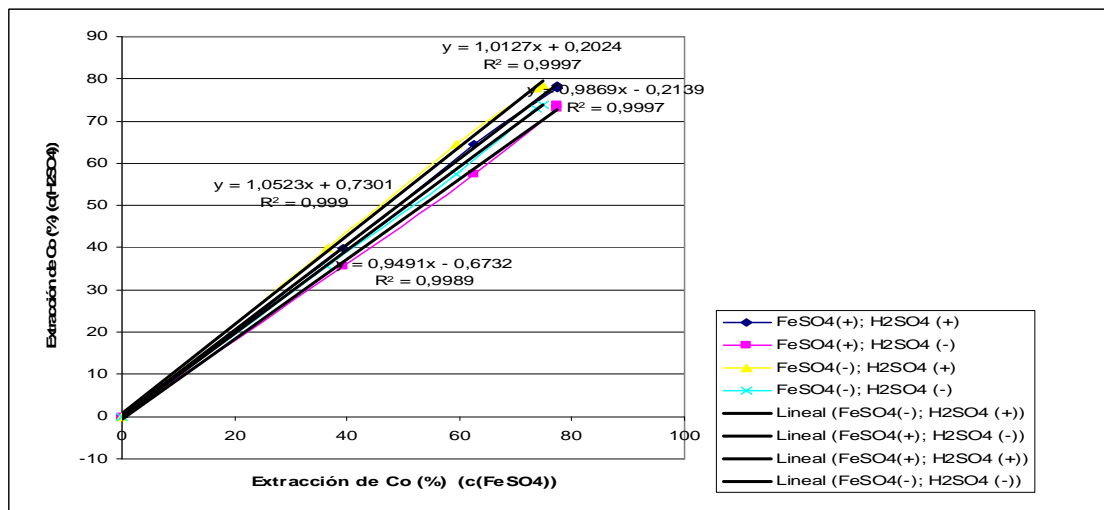


Figura 3.13 Relación de extracción de cobalto ( $c(\text{FeSO}_4)$ ) vs  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ )

En la interacción de las variables concentración inicial de sulfato de hierro (II) y concentración inicial de ácido sulfúrico, la mayor extracción de cobalto ocurre a valores bajos de concentración de sulfato de hierro (II) y valores altos de concentración de ácido, lo que indica que la variable de la interacción que más influye en la extracción es la concentración de ácido, el valor más alto de la pendiente de la curva es para este caso.

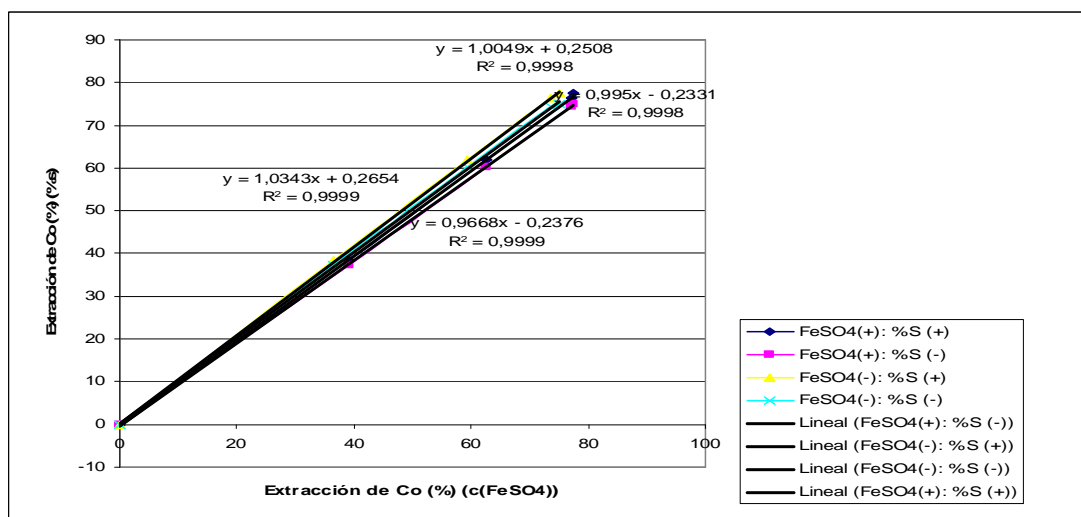


Figura 3.14 Relación de extracción de cobalto ( $c(\text{FeSO}_4)$ ) vs % sol)

En la interacción de las variables concentración inicial de sulfato de hierro (II) y contenido inicial de sólido, la influencia en la extracción de cobalto es similar, la

diferencia de los valores de la pendiente de la curva es mínima, el mayor valor es para el caso de la concentración de sulfato mínima y el contenido de sólido máximo, pero las curvas tienen una tendencia a interponerse unas con otras.

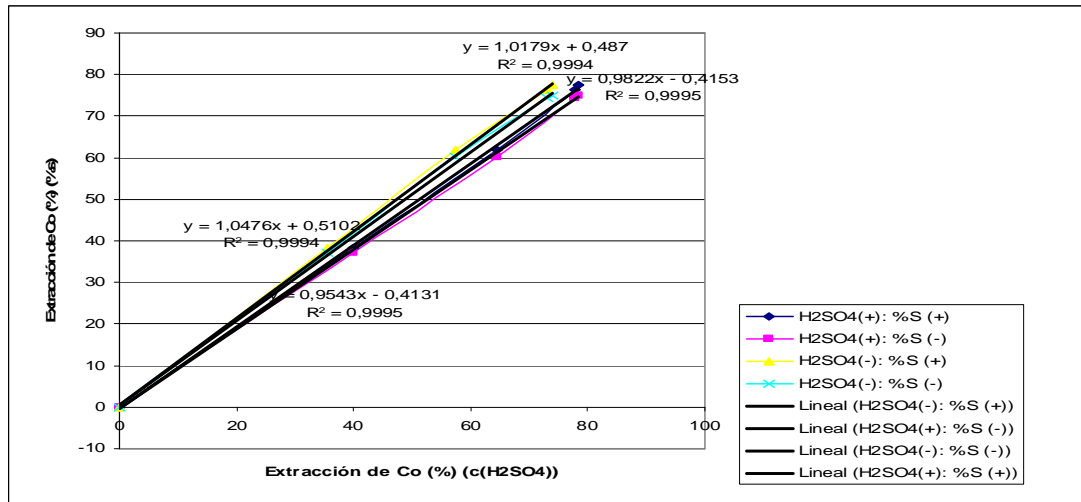


Figura 3.15 Relación de extracción de cobalto ( $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  vs % sol)

En la interacción de la variable concentración inicial de ácido sulfúrico y contenido inicial de sólido, la influencia en la extracción de cobalto es similar, la diferencia de los valores de la pendiente de la curva es mínima y tienen una tendencia a diferenciarse poco, el mayor valor es para concentración de ácido mínima y contenido de sólido máximo.

### 3.8 Evaluación económica

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

En primer lugar se analiza la adición de sulfato de hierro (II) como agente reductor y el consumo de ácido sulfúrico por tonelada de cola procesada.

Considerando un consumo de sulfato de hierro (II) de 0,000004 t y de ácido sulfúrico de 0,000162 t se tendría que:



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

$$0,000162 \cdot 72,53 = 0,012 \text{ USD/t de H}_2\text{SO}_4$$

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

$$0,000004 \cdot 90,00 = 0,0004 \text{ USD/t de FeSO}_4$$

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

$$0,012 + 0,0004 = 0,013 \text{ USD/t}$$

Si se diseña una planta para producir 20 t de cobalto al año y si dicha planta tiene una eficiencia de 85 %, conociendo que el contenido inicial de cobalto en la materia prima es de 0,09 %, será necesario procesar una cantidad de 26133 t de cola por lo que el consumo de reactivos para este propósito es:

$$26133 \cdot 0,000004 = 0,104 \text{ t de FeSO}_4$$

$$26133 \cdot 0,000162 = 4,23 \text{ t de H}_2\text{SO}_4$$

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

$$0,104 \cdot 90 = 9,36 \text{ USD/t de FeSO}_4$$

$$4,23 \cdot 72,53 = 306,80 \text{ USD/t de H}_2\text{SO}_4$$

$$9,36 + 306,80 = 316,16 \text{ USD/t}$$

Considerando que son 20 t de cobalto contenido y el precio del cobalto es de 17,45 USD/libra, entonces se obtendría por concepto de venta 767,80 USD y la ganancia sería de 451,64 USD.

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

### 3.9 Evaluación ecológica

Teniendo en cuenta la posibilidad del tratamiento de la cola de la tecnología carbonato amoniacal como materia prima para la recuperación de cobalto como

elemento principal en el proceso de lixiviación ácida a presión atmosférica, es posible proponer un diseño de una tecnología para el procesamiento de este residual, el cual se muestra en la figura 3.16.

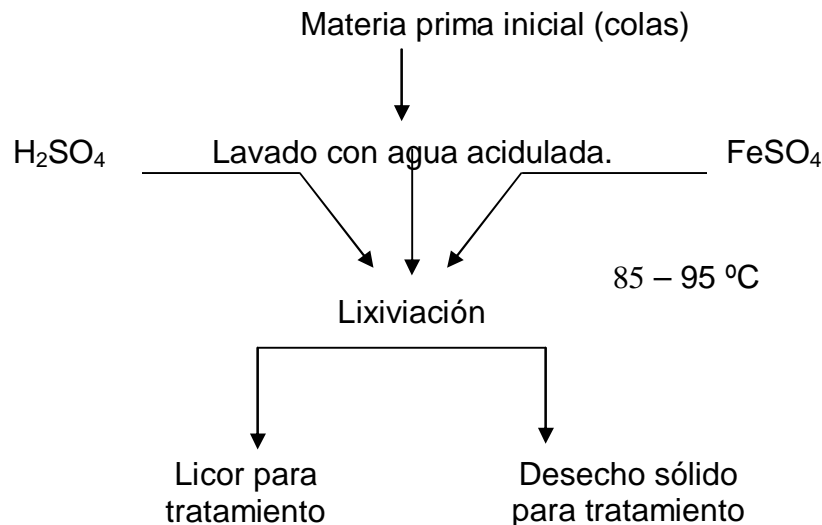


Figura 3.16 Diseño tecnológico para el tratamiento de las colas

El objetivo del lavado con agua acidulada es para eliminar los restos de amoníaco presente en la materia prima, ya que este es una base y el proceso posterior es lixiviación con ácido sulfúrico.

Ecológicamente es factible en un futuro poder diseñar una tecnología que trate las colas amoniacaes, sería de gran utilidad ya que se recuperaría el cobalto que se pierde en estos residuales, lo cual proporcionará grandes beneficios a la economía del país, además ayudaría a eliminar las grandes acumulaciones de este desecho sólido y favorecería a restablecer el ecosistema de la zona, para que exista una buena biodiversidad y que no altere la cadena biológica, también enriquecería el contenido de hierro en el desecho.

### Conclusiones Parciales

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



2. El sulfato de hierro (II) que se forma durante el proceso es un agente lixivante y a la vez un agente reductor de los óxidos superiores de cobalto y manganeso, aunque con una alta preferencia por el primero.
3. La concentración de cobalto en equilibrio aumenta cuando se incrementa la concentración de hidrógeno (disminuye pH) y cuando existe un incremento de la temperatura.

## CONCLUSIONES

Durante la investigación se demostró que para la extracción de cobalto los parámetros de estudio tienen influencia positiva, siendo el de mayor influencia la temperatura, seguido del contenido inicial de sólido, la concentración inicial de ácido sulfúrico y por último la concentración inicial del sulfato de hierro (II).

- En las condiciones prefijadas, es posible una alta extracción de cobalto de forma selectiva, desde las colas de la tecnología carbonato amoniacal por medio de la lixiviación ácida a presión atmosférica. Para temperatura de 95 °C, concentración inicial de sulfato de hierro (II) de 1 g/L, contenido de sólido de 24 % y concentración inicial de ácido sulfúrico de 40 g/L se obtiene una extracción de cobalto de 89 % en un tiempo de 15 min.
- Se obtuvo el modelo estadístico – matemático que se adecua al rango de parámetros seleccionados para la extracción del cobalto contenido en las colas de la tecnología carbonato amoniacal.





## RECOMENDACIONES

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

## BIBLIOGRAFÍA

1. Almaguer A., V. Z. 1993. Estudio de la distribución de hierro, níquel y cobalto en los tamaños de los granos que componen el perfil de la corteza de intemperismo de las rocas ultramáficas hasta su desarrollo laterítico y su relación con la mineralogía. Revista Minería y Geología. Vol. 2. Nº 2. Moa, ISMM.
2. Brugueras N. 2005. Evaluación del proceso de recuperación del cobalto mediante la lixiviación con ácidos orgánicos de las menas lateríticas fuera de balance. Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Moa, ISMM.
3. Cairns D. 1998. Bulong Nickel laterite project. Cobalt Development Paper.
4. Colectivo de autores. 1968. Componente de manganeso – cobalto – níquel en las lateritas. Serie laterita 1. La Habana, Academia de Ciencias de Cuba.
5. Cueto F. 2006. Neutralización del licor residual de la empresa “Comandante Pedro Soto Alba” – Moa Nickel S.A. Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Moa, ISMM.
6. Chalkley M., L. I. 1998. Proceso de lixiviación ácida a presión para las lateritas de níquel y cobalto. Revisión de las operaciones en Moa. Parte 1.
7. Chang A. 2000. Principales pérdidas de níquel y cobalto en la tecnología carbonato amoniacal. Informe de Investigación. Moa, ISMM.
8. Chang A. 2000. Visión sobre las reservas estratégicas de Eficiencia Metalúrgica en la tecnología Carbonato Amoniacal. Informe de Investigación. Moa, ISMM.
9. Del Toro A. 2001. Lixiviación de residuales sólidos de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” utilizando el sulfato de hierro II como agente reductor y ácido sulfúrico para lixiviar. Trabajo de diploma. Moa, ISMM.
10. Di Yorio C “et al”. 1999. Lixiviación dinámica de Ni y Co a presión atmosférica de laterita utilizando ácido sulfúrico y cítrico con posterior precipitación selectiva.

<[http://www.cdc.fonacit.gob.ve/cgiwin/be\\_alex.exe?Palabra=N%CDQUEL&Nombr ebd=fonacit](http://www.cdc.fonacit.gob.ve/cgiwin/be_alex.exe?Palabra=N%CDQUEL&Nombr ebd=fonacit)> [consulta: 04 febrero 2009].

11. Falcón J., H. A. 1993. Preparación y beneficio de minerales lateríticos en el proceso de lixiviación ácida a presión. Revista Minería y Geología, Vol 2, No. 2. Moa, ISMM.
12. Foris M “et al” 1997. Pressure acid leaching nickel laterites ore from New Caledonia. Hydrometallurgy and Refining of nickel and cobalt. Australian, The Calliope project.
13. Garbey A. 2005. Recuperación de cobalto a partir de las colas de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara” mediante el uso de mezclas de ácidos oxálico y tartárico. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
14. Godínez M. 2005. Lixiviación del sólido residual de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y sulfato de Fe II como agente reductor en lecho fijo en columnas. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
15. Gordon R. “et al” 1986. Development in the AMAX- COFREMMI acid leaching process for nickel laterites. 25<sup>th</sup> Annual Conference of metallurgist.
16. Hatch “et al”. 1983. Acid *leaching* of nickel from serpentinic laterite ores. United States Patent. 4,410, 498.
17. Hellsten K., L. C. 1996. The Cawse nickel laterite deposit. Australian, Australian Nickel Conference.
18. Hellsten K. 1996. Summary report for the Cawse nickel project. Centaur Mining and exploration Limited. Melbourne.
19. Hellsten K., N. A. 1998. The Cawse nickel/cobalt project. The cobalt Conference. Australian, Development Institute.
20. Heredia M. 1997. Lixiviación ácida a presión de los minerales limoníticos. Revista Minería y Geología. Vol. XIV. No. 1. Moa, ISMM.

21. Heredia M. 1999. Tratamiento de minerales serpentiniticos por vía de lixiviación ácida. Tesis en opción al título de master en ciencias. Moa, ISMM.
22. Hernández A. 1998. Determinación de esquemas racionales para la preparación y beneficio integral de minerales lateríticos. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Moa, ISMM.
23. Jones D. 2000. Procedimiento para la extracción de valores de níquel/cobalto a partir de mena o concentrado, que comprende someter la mena a oxidación a presión, someter el licor obtenido a un tratamiento de precipitación y someter el precipitado a una etapa de lixiviación.  
  
<<http://www.patentesonline.cl/procedimiento-para-la-extracción-de-valores-de-níquel-cobal-to-a-partir-de-mena-o-55283.html>> [consulta: 6 abril 2009].
24. Kakovski. 1979. Termodinámica y cinética de los procesos hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia. Moscú. 217p.
25. Kokoev V., S. S. 1978. Metales no ferrosos. Moscú. No.8.
26. Levenspiel O. 1986. Ingeniería de las reacciones química. Editorial Pueblo y Educación. 638p.
27. Lobaina D. 2003. Lixiviación de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal en presencia de ácido sulfúrico como agente lixivante y sulfato de hierro II como reductor. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
28. Loftus H. 1975. Ore banda nickel laterite deposits. Economic Geology of Australia and Papua New Guinea. Vol 1. Metals. Australian, The Australian Institute of Mining and Metallurgy. Melbourne.
29. Lavaut W. 1998. Tendencia geológica del intemperismo de las rocas ultramáficas en Cuba oriental. Revista Minería y Geología. Vol. 1. N° 1.
30. Martínez L. 2006. Lixiviación del sólido residual de la tecnología carbonato amoniacal con ácido sulfúrico y sulfato de Fe II como agente reductor. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.



31. Maslenivski I “et al”. 1969. Procesos en autoclaves de metales no ferrosos. Metalurgia. 349p.
32. Medrano A. 2007. Lixiviación Ácida de los Residuales Sólidos de la tecnología Carbonato amoniacal. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
33. Michal E., C. W. 1970. Leaching of nickel lateritic ores with waste iron sulphate solutions. United State Patent. 3,761,566. American Metal Climax, Inc. N.Y.
34. Minproc D. 1996. Joint Venture. Cawse nickel/cobalt project Feasibility Study, Vol 1. Centaur Mining and exploration Limited. Melbourne.
35. Murray S. 1966. Theory and problems of Statistics. Edición Revolucionaria. Cuba, La Habana.
36. Mustapha C. 1977. Contribución a la valoración de las ferralitas níquelíferas de Nueva Caledonia. La Habana, CIPIMM.
37. Nebreda M. 1998. Método para la recuperación de níquel y de cobalto, a partir de los minerales de laterita, por medio de la lixiviación combinada a presión atmosférica y a presión moderada.  
<<http://www.patentesonline.com.ve/metodo-para-la-recuperacion-de-niquel-y-de-cobalto-a-partir-de-los-minerales-de-laterita-20800.html>> [consulta: 15 mayo 2009].
38. Nebreda M. 1999. Recuperación de níquel y cobalto de mineral.  
<<http://www.patentesonline.com.ve/recuperacion-de-niquel-y-cobalto-de-mineral-46330.html>> [consulta: 5 junio 2009].
39. Norstrom R., M. L. 1986. Geochemical thermodynamics. Editorial Blackwell Scientific. Publications. Palo Alto. Oxford. London. Boston, Victoria. 477 p.
40. Palacios A. 2001. Recuperación de cobalto por medio de la lixiviación ácida de los escombros lateríticos. Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias Técnicas. Moa. ISMM.



41. Peláez R. 2002. Evaluación experimental de la recuperación de cobalto mediante la lixiviación orgánica a partir de las colas de la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
42. Perry's R., Ch. C. 1999. Chemical Engineers Handbook. Editorial Pueblo y Educación. Tomo I.
43. Ponce N. 1979. Mineralogía y composición sustancial del yacimiento artificial colas de Nicaro. Revista “La minería en Cuba”. 5 (3).
44. Ramírez Y. 2002. Recuperación de cobalto a partir de los residuales sólidos de la tecnología carbonato amoniacal empleando mezclas de ácidos orgánicos oxálicos y tartáricos. Trabajo de Diploma. Moa, ISMM.
45. Reid J, A. J. 1991. Economics factors in processing of laterites deposits. International Conference on acid leaching of laterities at Moa, Cuba.
46. Rojas A. 1995. Principales fases mineralógicas portadoras de níquel en los horizontes lateríticos del yacimiento Moa. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias. Moa, ISMM.
47. Samalea G. 1996. Lixiviación de las colas viejas de la tecnología carbonato amoniacal en medio ácido con  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Informe Técnico. Cuba, Nicaro.
48. Sobol S. 1968. Composición mineralógica de las lateritas de Moa y su influencia sobre las formas de lixiviación de minerales por ácido sulfúrico en autoclave. Revista Tecnológica. Vol. VI. N° 5 y 6. Cuba, La Habana.
49. Sosa M. 2007. Recuperación de las especies metálicas contenidas en el licor residual (WL) de la empresa “Comandante Pedro Soto Alba” – Moa Nickel S.A. Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Moa, ISMM.
50. Zelikman A “et al”. 1975. Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia, Moscú. 492p.