



**REPÚBLICA DE CUBA
MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO
“Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA.**

**PRECIPITACIÓN DEL NÍQUEL EN FORMA DE
SULFURO DEL LICOR DE REBOSO DEL
SEDIMENTADOR DE CARBONATO.**

TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE MASTER EN CIENCIAS.

Ismael Rondón Contrera.



**REPÚBLICA DE CUBA
MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO
“Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA.**

PRECIPITACIÓN DEL NÍQUEL EN FORMA DE SULFURO DEL LICOR DE REBOSO DEL SEDIMENTADOR DE CARBONATO.

TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE MASTER EN CIENCIAS.

AUTOR: Ing. Ismael Rondón Contrera.

TUTORES:

Prof. Aux. Ing. Amaury de los Milagros Palacios Rodríguez, Dr. C.

Prof. Aux. Ing. Mercedes E. Sosa Martínez, Dr. C.

AGRADECIMIENTOS

A los Drs. Amaury de los Milagros Palacios Rodríguez y Mercedes E. Sosa Martínez, por su asesoría y ayuda.

A todos aquellos que de una forma u otra me prestaron ayuda, a mis compañeros de trabajo y amigos.

DEDICATORIA

A mis hijos, y esposa que han sido mi inspiración, y me han apoyado.

A mi madre y hermanos, por su apoyo y confianza.

A Fidel y la Revolución Cubana, por las posibilidades que me han ofrecido de realizarme como profesional.

SINTESIS.

La necesidad de determinar las principales regularidades cinéticas sobre el proceso de precipitación de níquel en forma de sulfuros, con hidrogenosulfuro de sodio a partir del licor de reboso del sedimentador de carbonato, es el objeto de esta investigación, se realiza a escala de banco. Mediante el empleo del diseño de experimentos factorial completo a dos niveles, se valoró la influencia de la temperatura, agitación y la concentración de reactivo. Se obtienen las ecuaciones termodinámicas, estadísticas y cinéticas que caracterizan el proceso de precipitación mostrando la influencia de las variables independientes, siendo la de mayor influencia la agitación, seguido de la concentración del reactivo y por último la temperatura. El níquel se recupera en más del 98 %, disminuye la carga contaminante al medio ambiente. Los cálculos realizados muestran que el tratamiento experimental es técnicamente factible y económicamente racional.

SYNTHESIS.

The need to determine the principal kinetic regularities on the process of precipitation of nickel in the shape of sulfides, with hydrogenosulfuro of sodium as from the liquor of I am full of the sedimentador of carbonate, the object comes from this investigation, scale of bank is accomplished. By means of the job of the design of experiments complete factorial to two levels, the influence of temperature, agitation and the concentration of reagent were appreciated. Obtain him the thermodynamic, statistical and kinetic equations that they characterize the process of precipitation showing the influence of the independent variables, being the one with bigger influence agitation, frequently of the concentration of the reagent and finally temperature. The nickel returns to normal in over the 98 %, the contaminating load decreases the ambient midway. The accomplished calculations evidence that the experimental treatment is technically feasible and economically rational.

TABLA DE CONTENIDOS

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN.....	5
1.1. Trabajos de Investigaciones que tratan la separación del níquel y el cobalto en medio amoniacal.....	5
1.2. Optimización para un buen proceso de precipitación y propuestas que se han realizado.....	6
1.3. Investigaciones relacionadas con la tecnología ácida.....	7
1.4. Investigaciones relacionadas con la tecnología amoniacal	9
1.4.1. Características de los sulfuros de níquel.....	16
1.5. Teoría de la precipitación de sulfuros metálicos.....	18
Conclusiones del Capítulo I.....	25
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
2.1. Introducción.....	26
2.2. Materiales de partidas, reactivos y equipos a emplearse..	26
2.3. Parte experimental.....	29
2.4. Diseño de experimentos.....	30
2.4.1 Descripción de la instalación experimental.....	31
2.4.2. Procedimientos experimentales.....	32
2.4.3. Modelación estadística- Matemático.....	33
2.4.4. Metodología termodinámica del proceso.....	35
2.4.5. Metodología de la modelación cinética.....	37
2.4.6. Técnicas de análisis.....	38
Conclusiones del Capítulo II.....	41
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	42

3.1. Introducción.....	42
3.2. Análisis de los resultados estadísticos-matemáticos.....	42
3.3. Análisis termodinámico.....	43
3.4. Análisis de los resultados del estudio cinético.....	46
3.4.1. Influencia de la temperatura sobre el proceso de precipitación.....	48
3.4.2. Influencia de la agitación sobre el proceso de precipitación.....	51
3.4.3. Influencia de la concentración del reactivo en el proceso de precipitación.....	54
3.4.3.1 Relación níquel en suspensión / níquel disuelto.....	57
3.4.4. Modelo cinético del proceso de precipitación del níquel del reboso del sedimentador de carbonato de níquel.....	59
3.5. Caracterización del sulfuro precipitado.....	61
3.6. Valoración socio- ambiental y económica.....	63
3.6.1. Impacto Ambiental.....	63
3.6.2. Impacto económico.....	64
Conclusiones del capítulo 3.....	65
CONCLUSIONES GENERALES.....	66
RECOMENDACIONES.....	67
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFÍA.....	68
ANEXOS.....	75

INTRODUCCIÓN

El proceso de lixiviación básica de los minerales lateríticos utilizado en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara (ECG), de Moa, se obtiene en la última etapa del esquema tecnológico un licor reboso en los sedimentadores de carbonato de níquel, que por su contenido de metales disueltos y sólidos excede considerablemente los límites para vertimiento en la presa de cola, este níquel al no ser totalmente recuperado afecta la economía y la actividad productiva de la Unidad Básica de Producción Calcinación y Sínter.

El incremento de las pérdidas de níquel ha sido resultado de la gran inestabilidad en la dosificación de hidrogeno sulfuro de amonio o de sodio al reboso del sedimentador de carbonato y de la inestabilidad del níquel disuelto logrado en la destilación.

Para la Empresa es de vital importancia que el contenido de níquel disuelto en la muestra de control (C1), sea mínimo, en valores por debajo de los $0,12 \text{ gL}^{-1}$, sobrepasar este rango conlleva a:

- ❖ Aumento en el consumo de reactivo necesario para recuperar el níquel.
- ❖ Aumento de las pérdidas de níquel en el efluente lo que incide directamente en la eficiencia metalúrgica de la planta.
- ❖ Problemas medioambientales en la planta.

Como resultado de algunas investigaciones (Kasavin, 1970; Sarduy et al, 1988), en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara se aplicaba un tratamiento con hidrogeno sulfuro de sodio al reboso del sedimentador de carbonato básico de níquel, conocido como licor C₁, el cual se expulsaba como residuo. El tratamiento consiste en precipitar, con hidrogeno sulfuro de amonio el níquel presente en este licor, incrementando así el rendimiento de la empresa. Con este tratamiento se recuperaba un alto contenido de Ni, sin embargo, el licor tratado se enriquecía en amoniaco, el cual era expulsado en los residuales en el orden de 1 a $2,5 \text{ gL}^{-1}$. En

años anteriores se han presentado diferentes tareas técnicas con la finalidad de recuperar el níquel disuelto, utilizando la tecnología de precipitación con hidrogeno sulfuro de amonio y resina de intercambio iónico Wffaltit KPS, pero la falta de recursos no ha permitido el seguimiento de la inversión.

Otros tareas técnicas (Mosqueda A; Capote N, 2004) realizada por el Centro de Investigación del Níquel donde se evalúan distintos agentes precipitantes tales como el hidrógenosulfuro de sodio (NaHS) e hidrógenosulfuro de amonio (NH₄HS).

Esta problemática ha generado a lo largo de los años el desarrollo de investigaciones, en busca de soluciones, para la optimización de los agentes precipitantes y la disminución a valores admisible de níquel en el reboso, los primeros ensayos estuvieron encaminado a la evaluación de agentes precipitante, otras variantes han estado encaminada a la recirculación de semillas de sulfuro de níquel. De acuerdo con lo anterior expuesto, se plantea la siguiente situación problémica.

Situación problémica.

La necesidad de determinar las regularidades físico - química que caracterizan el proceso de recuperación de níquel de licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.

A partir de la situación problémica planteada y el análisis del estado del arte, el problema científico se define de la forma siguiente.

Problema científico.

Desconocimientos de las regularidades cinéticas del proceso de precipitación del níquel, con vista a la disminución de agentes precipitantes y la recuperación ha valores máximos de níquel en forma de sulfuros.

Sobre la base del problema científico se establece la hipótesis científica, el objeto de la investigación y los objetivos del trabajo.

Hipótesis del trabajo.

La determinación de las regularidades cinéticas en el tratamiento de recuperación del níquel permite la recuperación en el licor de reboso en forma de sulfuros y la optimización de agentes precipitante.

Objetivo General.

Determinar las principales regularidades cinéticas sobre el proceso de precipitación de sulfuros con hidrógenosulfuro de sodio a partir del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.

Objetivos Específicos.

- Determinar los valores de recuperación de níquel en los licores de reboso del sedimentador de carbonato, mediante pruebas a escala de banco.
- Determinar los modelos estadístico, termodinámico y cinético que caracterizan el proceso de precipitación del níquel en el licor clarificado del sedimentador de carbonato.
- Determinar las regularidades cinéticas que interviene en el proceso de precipitación del níquel en el licor del sedimentador de carbonato de níquel.

Con el cumplimiento de los objetivos propuestos y la hipótesis planteada ambos constituyen herramientas técnicas, tecnológicas y científicas.

- Se establecen las regularidades cinéticas del proceso de precipitación del níquel en el licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.
- Se obtienen los modelos estadísticos y cinéticos que caracterizan el proceso de precipitación de sulfuro de níquel del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.

En lo social y económico.

- Se contribuye a lograr un proceso económico y ecológico en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara y una disminución considerable de cargas contaminantes al medio ambiente.

Aporte Metodológico.

- Nuevos conocimientos a las regularidades cinéticas del proceso de precipitación del níquel del licor clarificado.
- La utilización de los métodos de investigaciones empleadas como referencia bibliográfica.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN

La separación selectiva del cobalto y níquel en forma de sulfuros mixtos de níquel más cobalto a partir de las soluciones carbonato amoniacal, es un proceso al que han sido dedicado considerables trabajos científicos. En este capítulo se realiza una síntesis de algunas investigaciones efectuadas por especialistas cubanos y extranjeros, para la recuperación de níquel y cobalto de los licores carbonatos amoniacales en forma de sulfuros, se dan valoraciones de los resultados, además de mostrar los métodos y resultados que aportan al desarrollado industrial.

1.1. Trabajos de Investigaciones que tratan la separación del níquel y el cobalto en medio amoniacal.

En los trabajos de M. H. Caron fue establecido que bajo determinadas condiciones de la destilación fraccionada de las soluciones carbonato amoniacales se puede obtener carbonato básico de níquel con un contenido pequeño de cobalto. Una de las principales condiciones para la eficiencia de la separación entre estos metales, es la formación de complejos estables de pentammin cobalto que limitadamente pasan al precipitado con descomposición posterior de los complejos de níquel (Caron, 1967).

Este método permite la obtención de carbonato de níquel con una relación de Ni :Co = 700 :1 y el carbonato de cobalto con una relación de Ni :Co de 170 :1, en soluciones que contienen 12-13 gL⁻¹ de níquel y 0,5-0,6 g.L⁻¹ de cobalto.

El método de separación selectiva de los metales de estas soluciones, directamente por adición controlada de un agente precipitante y formación de sulfuros mixtos insolubles, ha sido sugerido en toda una gama de trabajos. Pruebas a escala de laboratorio (Herrera, Col.,1971, Guiproníquel, 1977), usando sulfuro de hidrógeno como agente precipitante, han demostrado la efectividad del método, logrando separar el 90 – 97 % del cobalto, con pocas cantidades de níquel y obtener un sulfuro con relaciones másicas de níquel /cobalto (Ni :Co) =1- 3: 1.

Recientemente, Investigaciones realizadas a escala de banco y empleando licores industriales generados por la lixiviación, han demostrado que es posible lograr extracciones de más del 85 % de cobalto con bajo contenido de precipitados de níquel (menores de un 5 %) manteniendo la relación másica de Ni/Co en el sulfuro entre 2 a 4 % (Lobaina,1994 ; Suárez, 1998). En todas estas pruebas el agente precipitante utilizado fue el hidrógenosulfuro de amonio (NH_4HS). En otro trabajo de investigación, encaminados a sustituir el hidrógenosulfuro de amonio por una solución acuosa de sulfuro de sodio, como agente precipitante, se reportan resultados aceptables (Lobaina,1998) donde las precipitaciones de cobalto se mantuvieron superiores a 75 % y las de níquel por debajo de 9 %. Para las pruebas se utilizaron licores industriales de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara con concentraciones de cobalto entre 0,15 - 0,35 gL^{-1} y el níquel entre 10 y 11 gL^{-1} .

1.2. Optimización para un buen proceso de precipitación y propuestas que se han realizado.

En un buen proceso de precipitación es necesario que todas las instalaciones funcionen correctamente, Magaña Haynes, M y otros, (2007) recogen los aspectos relacionados con la revisión detallada de los equipos donde se realizan las operaciones de más interés en la precipitación, concluyen que la concentración de hidrógenosulfuro de sodio es muy variable, en la Empresa Comandante Rene Ramo Latourt esta oscila entre 60 y 80 gL^{-1} . El flujo de la pulpa de sulfuro de níquel más cobalto bombeado hacia los filtros no obedecen a un balance establecido, por lo que en ocasiones se desestabiliza el sedimentador de sulfuros. Las diferencias entre el cobalto precipitado y el envasado, conjuntamente con las causas que provocan las pérdidas de níquel y amoniaco durante el proceso de filtración están dadas en que para determinar la precipitación de cobalto no se toma el licor que realmente va a la precipitación, se toma el licor que se bombea hacia la planta de recuperación de amoniaco, esto es de gran importancia puesto que de la calidad de estas operaciones dependen las otras.

Para la recuperación de níquel y cobalto se han realizado diversas propuestas como es el caso de la realizada por el (Centro de investigaciones de la laterita, (s.a)) donde

se propone aplicar la tecnología de extracción por solventes (XS) para recuperar el cobalto presente en el licor, y el intercambio iónico (IX) para el tratamiento del efluente líquido en la tecnología carbonato amoniacal, pues esto permitiría la extracción selectiva de cobalto (superior al 98 %), ya que su relación con el Ni sería 40:1, pero este proyecto nunca se llevó a la práctica. Para ello hay que hacer un mayor número de evaluaciones en cuanto a las características de la mena que se procesa y fiabilidad económica puesto que implicaría cambios importantes en la industria.

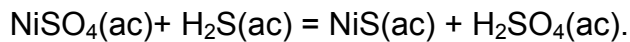
También Fernández P, (1992) presenta un proyecto para la separación de cobalto de los sulfuros mixtos mediante la electrodeposición de cátodos de cobalto de alta pureza, retornando el níquel a la planta de lixiviación y lavado en una solución carbonato amoniacal. Estos cálculos se basaron en estudios realizados por la Sherritt, los cuales definieron un tiempo de recuperación para la inversión, pero el proyecto nunca se realizó por causas similares a la anterior. Para el caso de los aspectos relacionados con el níquel han sido muchas y muy diversas las propuestas realizadas, todo esto de acuerdo a las perspectivas que se han valorado en cada una de las etapas, como es el caso del trabajo presentado por Cuba, Grupo de mercado-CIS, (1998) que es un análisis sobre las perspectivas del mercado del níquel en un futuro inmediato, referido a 1998.

1.3. Investigaciones relacionadas con la tecnología ácida.

Trabajos relacionados con la precipitación en medio ácido presentan características similares en cuanto a precipitación, Chang. L, (1986) realiza un estudio estadístico en la Empresa Pedro Soto Alba con el objetivo de corroborar los resultados anteriormente obtenidos en planta piloto, hace una valoración sobre la concentración de sulfuro de hidrógeno, la concentración inicial de níquel en el licor, la temperatura y el pH.

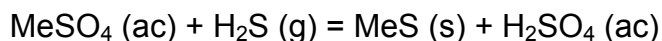
Mediante un análisis de regresión demostró que las variables que más influyen positivamente sobre el proceso de precipitación son la concentración de sulfuro de hidrógeno y la concentración inicial de níquel en el licor, no siendo así en el caso de

la temperatura y el pH que ejerce poca influencia, la ecuación fundamental que se valoró es la siguiente:



Por otro lado Reyes Matos, R, (1997), partiendo igualmente de los resultados obtenidos en la precipitación se plantean medidas que permiten el incremento de la eficiencia del proceso de precipitación, se muestra la influencia del ensemillamiento si se aplicara industrialmente en la tecnología ácida, aunque no se muestra una valoración económica de lo planteado, ni los aspectos termodinámicos mediante los cuales se arribó a las conclusiones. (Prilostky G y Bobes L, [1998]) valoró la influencia de la temperatura y la presión parcial del ácido sulfhídrico sobre la velocidad y eficiencia del proceso de precipitación en la tecnología ácida, la influencia del pH y de la concentración de níquel en la solución. Concluyó que el aumento de la concentración de níquel en el licor inicial aumenta la velocidad de precipitación para $\text{pH} < 2$, el aumento de la presión favorece la velocidad de precipitación, en general se obtuvieron buenos resultados, similares al de otras investigaciones pero no se determinó un modelo matemático a seguir ni se muestran las regularidades cinéticas que lo fundamentan.

En otras investigaciones (Milián Marín, A, 2002) realiza un estudio cinético del proceso de precipitación de sulfuros a partir del licor residual que se genera en la empresa Moa Níquel S. A, para recuperar los metales valiosos presentes en el mismo analizando las siguientes transformaciones físico-químicas:



A escala de laboratorio y empleando una variante de tratamiento del licor en dos etapas de precipitación a diferentes valores de pH, se analiza la influencia de factores que intervienen en el proceso, la temperatura, concentración de hidrógeno sulfuro de sodio y régimen de agitación. Para ello se emplea el método factorial completo, determinando la influencia de estas variables sobre el grado de precipitación de los principales elementos (níquel, cobalto, cinc, hierro y cobre). Se logra obtener en la

primera etapa una mezcla de sulfuros mixtos ricos en hierro, cobre y cinc con extracciones superiores al 64, 55 y 50 % respectivamente, en la segunda etapa se obtiene un precipitado de color negro correspondiente a los sulfuros de níquel y cobalto cuyas recuperaciones alcanzan valores de 79 y 81 % respectivamente.

Posteriormente Sosa Martínez, M, (2006) hace una investigación sobre el tratamiento del licor de desecho, considerado como uno de los efluentes líquidos de mayor impacto ambiental negativo generado por la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba - Moa Nickel S.A.” Se aplica un tratamiento químico de precipitación selectiva a diferentes valores de pH con hidrógenosulfuro de sodio é hidrógenosulfuro de amonio en cuatro etapas, en las cuales, se logra separar las especies metálicas cobre, zinc, níquel, cobalto y manganeso en forma de sulfuros y cristalizan sales dobles de aluminio y magnesio, de composición similar a reactivos químicos puros.

Determina las transformaciones físico - químicas presentes, la influencia de la temperatura y el pH en la recuperación selectiva de las especies metálicas presentes en el licor residual. En general el licor residual se descontamina, porque disminuye la carga metálica y se neutraliza su acidez, ya que se alcanza un pH de 7,4 unidades.

1.4. Investigaciones relacionadas con la tecnología amoniacal.

Como parte de los trabajos realizados sobre precipitación en medio básico (Hernández Pérez. R y Roque Rodríguez. A, 1986) partiendo de las muestras existentes proponen una tecnología de precipitación utilizando hidogenosulfuro de sodio, mediante la cual se puede recuperar níquel disuelto en forma de un precipitado, pues parte de este no precipita en el sedimentador de carbonato debido a la existencia de compuestos de azufre que forman sales solubles con el níquel y el amoniaco.

Este azufre es incorporado al proceso en su mayoría durante el secado y reducción del mineral producto de la combustión del fuel-oil y el empleo del mismo como aditivo. Este conforma uno de los primeros trabajos con vista a recuperar níquel disuelto, todavía no se valora ninguna variable ni se hace ningún tipo de diseño de

experimentos. Continúa Hernández Pérez. R, (1992) realizando otro de los primeros trabajos con vista a recuperar el níquel que se perdía en el efluente de la destilación mediante la precipitación como sulfuro, utilizando hidrógenosulfuro de amonio. Se valoró la factibilidad del proceso para recuperar un 69,15 % de níquel disuelto tomando como base una concentración de níquel de $0,74 \text{ gL}^{-1}$ y un flujo de licor de 3402 Lmin^{-1} . Todo esto calculado solo mediante el empleo de balance de materiales, es decir mediante cálculos estequiométricos. Ya en esta propuesta se tomó en consideración el flujo de licor y los valores de concentración sobre la cual oscila el licor.

En otra ocasión (Hernández Pérez. R, 1996) dándole continuidad al tema de precipitación se plantea recuperar el níquel disuelto que va en los licores residuales de la destilación, luego de la separación por sedimentación del carbonato básico de níquel, que para ese entonces se vertía al mar, empleando hidrógenosulfuro de amonio. Planteó utilizar un reactor tubular y un sedimentador, por los buenos resultados destacados en el informe y la evidente factibilidad que mostraba dicho trabajo se valoró con más profundidad, acto que da lugar a múltiples investigaciones, hoy en día se aplica industrialmente. Capote Flores. N, (1996) realiza un estudio termodinámico de la precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto valorando los aspectos generales del proceso precipitación oxidación sin tomar en cuenta los aspectos cinéticos.

Aquí se determina que los sulfuros mixtos están formados por siegenita (Ni_2CoS_4) y alfa sulfuro de níquel ($\alpha\text{-NiS}$), que las bajas temperaturas favorecen el proceso de precipitación y que la oxidación violenta que experimentan los sulfuros mixtos es un proceso complejo que da lugar a la formación fundamentalmente de sulfatos hidratados del tipo:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

considerando como agente precipitante hidrógenosulfuro de amonio.

Al año siguiente (Avila Navarro, L, 1997) analiza el tratamiento del concentrado de níquel y Cobalto obtenidos como resultado del proceso de oxidación de los sulfuros de estos metales, desarrollado en dos etapas, una es la oxidación de los sulfatos y la otra la disolución de los sulfatos. Para la primera etapa se verifica termodinámica y

experimentalmente la estabilidad de los sulfatos, pues éstos son estables a bajas temperaturas. En la última etapa estudia la influencia de la relación líquido/sólido y el tiempo de agitación en disolución de sulfatos industriales.

También Ménes Vuelta. G, (1998) realiza un análisis para valorar tres formas de precipitación por la que ha pasado la planta de recuperación de cobalto de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara, una es empleando el hidrógenosulfuro de amonio, otra hidrógenosulfuro de sodio y la restante mediante la recirculación de sulfuro. Concluyó que el agente hidrógenosulfuro de sodio produce una mayor eficiencia en la reacción pero lleva un mayor consumo específico del mismo, mientras que el ensemillamiento mostró los mejores resultados. A pesar de no contar con un modelo matemático bien fundamentado y aspectos termodinámicos, el trabajo basa sus conclusiones a partir de los resultados en el proceso para periodos anteriores lo cual puede resultar más convincente ya que se realiza la valoración a escala industrial.

(Viera V, R; R Suárez, A y Fiffe M, 1998) realizan un estudio sobre la influencia que ejerce el modelo de contacto y la temperatura (42, 48 y 54 °C) sobre la precipitación selectiva del cobalto respecto al níquel durante el tratamiento de los licores carbonato-amoniacaes utilizando como reactivo hidrógenosulfuro de amonio con una concentración de 130 gL⁻¹.

Estudian tres casos de interacciones, una es la adición instantánea del agente precipitante al licor a descobaltizar, dos es la adición del licor a descobaltizar al agente precipitante a una velocidad de 0.831 Lmin⁻¹, la tercera es la adición del agente precipitante al licor lentamente, a una velocidad de 12.4 mLmin⁻¹. Se determinó que ambas variables ejercen influencia sobre el proceso de coprecipitación más la temperatura en poca medida.

Con un lento suministro del licor al reactivo hay mayor precipitación de cobalto y menor de níquel, a una temperatura de 54 °C. Aunque no se valora la parte teórica de lo que se plantea se puede concluir que es necesario incrementar las investigaciones referentes al modelo de contacto o tipo de reactor, el empleo de agitación y en que medida, así como determinar con más exactitud la influencia de la temperatura, además se puede sumar la valoración de la concentración del reactivo

que se emplee en la eficiencia de la precipitación selectiva de cobalto. Se manifiesta como un suministro rápido de reactivo beneficia la precipitación de níquel.

Relacionado con el tema (Aguilera Dall, M, 2000) se estudia las etapas de ensemillamiento y precipitación de sulfuro teniendo en cuenta la influencia de la agitación, temperatura, contenido de semilla y tiempo de ensemillamiento. Por parte del ensemillamiento los factores mencionados no influyen considerablemente en la concentración de níquel y cobalto en el licor amoniacal, lo que corrobora que en esta etapa no ocurre el proceso de intercambio de níquel en forma de sulfuro con el cobalto en solución. En la etapa de precipitación con hidrógenosulfuro de amonio los factores más significativos son la temperatura, el contenido de semilla y el tiempo de ensemillamiento, no siendo así para el caso de la agitación.

Garrido R, M; Fernández M, E y Otros, (2000) estudian la precipitación de sulfuros utilizando como reactivo sulfuro de amonio, realizan un análisis termodinámico basado en las reacciones de precipitación y determinan los modelos matemáticos más adecuados, concluyen que para el níquel la precipitación mínima ocurre en las condiciones máximas de recirculación de semilla y temperatura. Las variables estudiadas fueron: tiempo, agitación, temperatura y recirculación de sulfuros.

En este trabajo (González Conte, E, 2000) se caracteriza la precipitación de níquel y cobalto a partir de soluciones sintéticas utilizando como agente precipitante hidrógenosulfuro de sodio y hidrogeno sulfuro de amonio, empleó soluciones por separado de níquel y cobalto, luego soluciones mixtas de ambos metales analizando la influencia de los parámetros: relación másica, agitación y temperatura sobre la eficiencia de precipitación, mediante el empleo de un diseño de experimentos.

Obtuvo los mejores resultados con los mayores valores de agitación, menores valores de temperatura y mayor relación másica para el caso del cobalto, para el níquel es más eficiente el proceso con una menor relación másica, mayor temperatura y el grado máximo de agitación. La valoración sobre el reactivo indicó que los dos pueden emplearse satisfactoriamente. (Castañeda D, 2001) determina que la precipitación de carbonatos básicos, se realiza por la adición controlada de soluciones de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos.

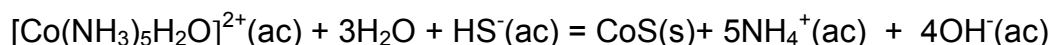
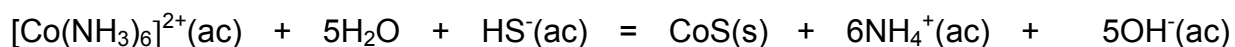
Aquí la alimentación del agente precipitante debe ser constante evitando adiciones bruscas, siendo necesario mantener los valores de pH estables, 7,1 a 7,4. El incremento de la temperatura favorece la velocidad de sedimentación y de filtración del carbonato. El trabajo cuenta con un buen diseño de experimentos que le da veracidad al mismo.

(Rondón Contrera. I, 2001) estudió las condiciones hidrodinámicas en la precipitación del óxido de cobalto (III) hidratado, empleando para ello un reactor agitado, donde se valoran distintos impelentes. Los mejores resultados se obtuvieron con el impelente de paletas inclinadas abiertas pues éste favorece el contacto.

Se determina la influencia de la velocidad de agitación concluyéndose que el aumento de la misma repercute positivamente en el contenido de cobalto (III) en la fase sólida. En otras investigaciones (Coello Mariño, N, 2001) se realiza un trabajo a escala de laboratorio para analizar la influencia de la aireación en las etapas de separación de cobalto en forma de sulfuro donde se demuestra que en las etapas de preparación de semilla y concentrado de sulfuros provoca la redisolución de los sulfuros de níquel y cobalto.

En la etapa de precipitación de sulfuros la aireación no influye en la precipitación selectiva de cobalto además ésta provoca una disminución de la estabilidad de los sulfuros de níquel y cobalto en el precipitado. (Santana Milanés, Y López Molina, Y, 2002) evalúan mediante un diseño matemático de experimentos la influencia de factores que inciden en el proceso de ensemillamiento tales como la temperatura, la agitación, el contenido de recirculación de semilla y la densidad.

Destaca que el incremento del contenido de recirculación de semilla y la densidad influyen positivamente en la reducción del cobalto (III) ya que esto beneficia la precipitación. En una de sus investigaciones Garrido Rodríguez, M, (2003) realiza un análisis termodinámico para lo cual propone las reacciones siguientes:



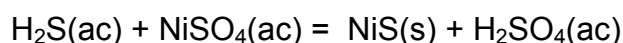
Analiza el mecanismo de las transformaciones físico químicas durante la precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel, así como la influencia de factores en la recuperación del cobalto, caracteriza termodinámicamente las transformaciones físico químicas que ocurren durante el proceso de precipitación y ensemillamiento.

La caracterización termodinámica de la precipitación de sulfuros de cobalto y níquel les corroboró que el anión hidrógenosulfuro de amonio es el más estable en el pH de la solución carbonato amoniacal, actuando como agente precipitante.

En las etapas de recirculación y precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel, ejerce mayor influencia, la densidad de la pulpa y la relación (agente precipitante/metal) respectivamente. Se comprueba la Inestabilidad de los sulfuros de cobalto y níquel precipitados a partir de las soluciones carbonato-amoniacaes en el secado atmosférico.

Se demuestra el predominio del carácter amorfo, siendo las fases cristalinas principales: mollerita, sulfuro de cobalto y fases cristalinas mixtas de níquel y cobalto. Mediante la caracterización química y mineralográfica de los sulfuros se comprobó, variabilidad granulométrica y en la composición química, siendo los principales componentes metálicos el níquel, cobalto, cobre y hierro.

Un trabajo que se relaciona mucho con el presente es el realizado por Cuba, CEINNIQ, (2004) donde se estudia la precipitación de níquel disuelto presente en los licores de reboso del sedimentador de carbonato básico de níquel empleando hidrógenosulfuro de sodio y hidrógenosulfuro de amonio como agente precipitante, se valoran las siguientes reacciones pues consideraron que la mayor parte de níquel contenido en el licor era en forma de sulfatos:

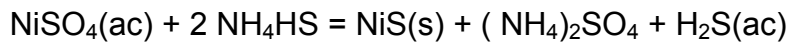


Otras reacciones que valoraron pudieran tener influencia durante la precipitación en la posible redisolución del níquel fueron:

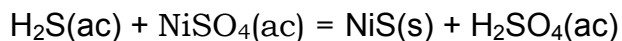
1. $\text{NiS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + \text{NiSO}_4(\text{ac})$
2. $\text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + \text{NaOH}(\text{ac}) = \text{NaHS}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + 2\text{NaOH}(\text{ac}) = \text{Na}_2\text{S}(\text{S}) + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{NiS}(\text{s}) + 2\text{O}_2 = \text{NiSO}_4(\text{ac})$

5. $\text{NiS(s)} + 6\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Ni(OH)}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{NiSO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{NiCO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{NiSO}_4(\text{ac}) + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2$

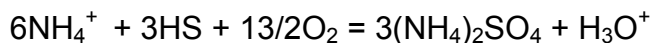
Reacciones con hidrógenosulfuro de amonio:



De donde el H_2S reacciona:



Los resultados alcanzados demuestran que existe redisolución del sulfuro precipitado, las altas dosificaciones de reactivos no garantizan un valor final de precipitación elevado, los más altos niveles de precipitación se corresponden con los más bajos niveles de consumo de reactivo, por ejemplo, un exceso de NH_4HS podría dar lugar a la siguiente transformación química:



ésta influye negativamente en el contenido de níquel precipitado. Los análisis para determinar los contenidos en el licor indicaron que el mayor porcentaje de níquel estaba en forma de sulfato. La agitación influyó de forma negativa en la eficiencia pues al incrementar la misma se intensifica el paso de oxígeno al medio líquido facilitando reacciones tales como la 2 y la 3 en esta bibliografía, los intervalos de agitación fueron de 600 a 1200 r.p.m.

La temperatura influye de forma positiva en el contenido de precipitación, esto se debe al aumento del movimiento y choque entre las partículas. En este trabajo no se muestra un análisis termodinámico que permita valorar la influencia de la temperatura desde este punto de vista, no se hace una caracterización del sulfuro precipitado ni se determinan los tamaños de partículas correspondiente al sulfuro precipitado Mosqueda M, A, (2005) hizo un estudio a escala de laboratorio, en la etapa de recuperación del níquel en los licores efluentes del sedimentador de carbonato que existe en la planta de Calcinación y Sínter de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara.

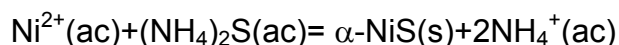
Se desarrollaron pruebas de ensemillamiento previo al proceso de precipitación del níquel disuelto en el licor con hidrosulfuro de sodio como agente precipitante, con el

objetivo de aumentar el tamaño de las partículas de sulfuro precipitado. En el trabajo se lograron los resultados esperados pues el tamaño de partículas aumentó considerablemente, alcanzó valores de 48 micrones, este resultado fue empleando semillas frescas, con menos de tres días de filtrada, por otro lado se incrementó también la concentración de Ni disuelto desde 0.14 hasta 0.3 g.L⁻¹.

Además se logró precipitar entre el 20 y el 30 % de níquel disuelto sin adición de agente precipitante utilizando el 100 % de recirculación de semilla y con cuatro minutos de duración. Estos experimentos se realizaron a temperaturas superiores a 85 °C, y 940 r.p.m. Se planteó que todo esto posibilitaría la disminución del consumo de reactivo. También se ejecutaron pruebas integradas de ensemillamiento y precipitación en las que a pesar de lograr valores de precipitación de níquel superiores al 90 % se reportaron valores de tamaño de partículas en el orden de los 6 a 12 micrones.

1.4.1. Características de los sulfuros de níquel.

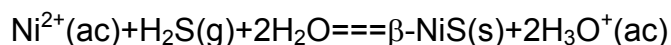
Breve caracterización de los sulfuros de níquel. De acuerdo a lo estipulado en la bibliografía, se conoce (Blanco P, 1982) que el α -NiS es un sólido amorfo, que precipita por adición de disoluciones de sulfuro de amonio a las sales acuosas de Ni (II), según la ecuación de reacción:



éste es poco soluble en agua, pero soluble en ácidos fuertes diluidas, y se hace poco soluble en estos, cuando se mantiene en contacto con disoluciones acuosas de sulfuro o de polisulfuros.

Por el contrario, el β -NiS cristalino se obtiene por adición de sulfuro de hidrógeno a las sales acuosas de Ni (II) en medio acético según:

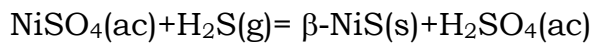
medio



Acético

El beta sulfuro de níquel (II) es preparado también por adición de sulfuro de hidrógeno a soluciones acuosas de sulfato de níquel (II), (Jacobson C, 1945) el cual

precipita con exceso de azufre, tal como se presenta en la siguiente reacción química:



Se conoce (Mellor J, 1937) que el sulfuro de hidrógeno no actúa en soluciones acuosas de sales en níquel (II) que contienen ácidos minerales libres, o alta concentración de ácido acético, pero en soluciones neutras todo el níquel puede precipitar en forma de sulfuro de níquel (II) hidratado, actuando el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante.

También plantea que los sulfitos de los metales alcalinos, hidrógenosulfatos y tiosulfatos, en soluciones ligeramente ácidas proporcionan el sulfuro de hidrógeno necesario para precipitar el sulfuro metálico por doble descomposición de las sales de níquel (II) formadas primeramente, donde se analiza que la precipitación depende de: acidez de la solución, naturaleza del ácido, concentración del sulfuro de hidrógeno en la solución y la temperatura.

Burns D, (1981) demostró que el sulfuro de níquel (II) precipita de soluciones neutras o alcalinas utilizando el sulfuro de hidrógeno o el sulfuro de amonio como agente precipitante. El mismo es poco soluble en exceso de reactivo, formando una solución coloidal pardo oscura. Esta solución coloidal coagula al añadirle ácido acético y calentarla hasta ebullición, pero en presencia de un exceso de cloruro de amonio se minimiza su formación.

Mellor J, (1937) también reporta que con el incremento de la acidez de la solución, la proporción de las sales de níquel (II) precipitadas como sulfuro decrece. Algunos investigadores han encontrado que el tiempo requerido para la aparición del precipitado del sulfuro metálico en solución saturada con sulfuro de hidrógeno, se incrementa con el aumento de la acidez de la solución.

En otras bibliografías Remy, (1973) se muestra que el sulfuro de níquel (II) insoluble, precipitado en condiciones analíticas ordinarias está compuesto de una mezcla de tres formas de sulfuro de níquel (II), las cuales pueden ser separadas más o menos completamente por la adición de soluciones de ácido clorhídrico de concentración 2 molL^{-1} .

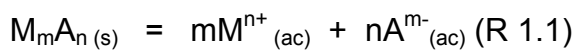
El γ -NiS, se presenta en la corteza terrestre como mineral mollerita. Es de estructura romboédrica y se obtiene manteniendo el β -NiS en contacto con la solución a partir de la cual se obtiene. Esta reacción parece ser reversible.

También existe la pentladita, el NiS₂ y Ni₃S₄, estos se pueden encontrar incongruentemente fundidos Ni₆S₅ y Ni₇S₆ obtenidos de fundidos o de degradación térmica del NiS.

1.5. Teoría de la precipitación de sulfuros metálicos.

Como se ha descrito en muchas bibliografías la teoría de los procesos metalúrgicos permite caracterizar las transformaciones físico químicas que tienen lugar en los procesos y analizar la influencia de los factores en el desarrollo de estos.

En la precipitación de sulfuros metálicos como sustancias poco solubles, se establece un equilibrio de disolución - precipitación entre el sólido precipitado y sus iones en disolución, el cual se representa por la reacción:



La característica termodinámica principal de este equilibrio (Zelickman et al, 1982) es la constante del producto de solubilidad (Kps) que representa el producto de la actividad de sus iones para la disolución exactamente saturada; para la reacción R 1.1) la Kps queda expresada como:

$$Kps = a^m(M) \cdot a^n(A) = c^m_{(M)} \cdot \gamma^m_{(M)} \cdot c^n_{(A)} \cdot (\gamma(A)) \quad (E1.1)$$

Donde:

$a(M)$ y $a(A)$ - Actividad de los iones M^{n+} y A^{m-} respectivamente.

$C(M)$ y $c(A)$ - Concentración molar de los iones M^{n+} y A^{m-} respectivamente.

$((M)$ y $((A)$ - Coeficiente de actividad de los iones M^{n+} y A^{m-} respectivamente.

Para el caso de disoluciones diluidas, se cumple que (M) y $(A) = 1$ por lo que la relación (E 1.1) se transforma en:

$$Kps = cm(M) \cdot cn(A) \quad (E 1.2)$$

Para que ocurra la precipitación de una sustancia, la solución debe saturarse de esta y cuantitativamente debe cumplirse que: (Zelickman et al, 1982; Burriel y col. 1972; Babor,J; J. Ibar 1970; Alexeiev,V.N. 1971)

$$K_{ps} < c_m(M) \cdot c_{n(A)} \quad (E 1.3)$$

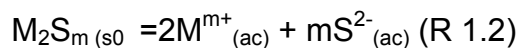
o sea, que el producto iónico (PI) sea mayor que la K_{ps} .

Al analizar la solubilidad de estas sustancias hay que tener presente la influencia de varios factores; por ejemplo el pH, la fuerza iónica, la hidrólisis de aniones de ácidos débiles, de ligandos ajenos formadores de complejos. (Rodríguez, 1995)

Los sulfuros de metales pesados como: níquel, cobalto, hierro, manganeso, cinc y otros son poco solubles.

En este tipo de precipitación hay que tener presente los siguientes equilibrios:

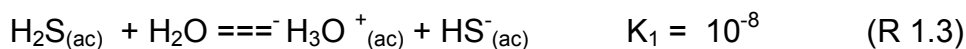
1- Equilibrio de disociación del sulfuro, que viene representado por la siguiente ecuación de reacción:



Dicho equilibrio queda caracterizado por:

$$K_{ps} = c^2(M^{m+}) \cdot c^m(S^{2-}) \quad (E 1.4)$$

2.- Equilibrio de ionización del sulfuro de hidrógeno. En las disoluciones acuosas se comporta como un ácido diprótico que se disocia en:



a su vez el ion hidrogeno sulfuro se disocia en:



Ambos equilibrios quedan caracterizados por las expresiones siguientes:

$$K_1 = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(HS^-)}{c(H_2S)} \quad (E 1.5)$$

$$K_2 = \frac{c(S^{2-}) \cdot c(H_3O^+)}{c(H_2S^-)} \quad (E 1.6)$$

Luego relacionando ambas expresiones de equilibrio (E.5) y (E.6), se obtiene la expresión general siguiente:

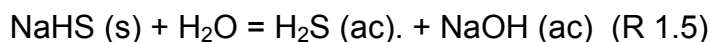
$$K_1K_2 = \frac{c(S^{2-}) * c(H_3O^+)}{c(H_2S)} \quad (E 1.7)$$

Por último combinando las relaciones (E 1.4) y (E 1.7) se puede determinar entre otros aspectos, el pH de precipitación del sulfuro y las concentraciones mínimas necesarias para que ocurra la precipitación bajo estas condiciones.

Para la realización del análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros están basadas en las reacciones más probables de acuerdo a las especies metálicas existentes en el licor industrial ya mencionado. Las reacciones seleccionadas para la investigación están en función de las utilizadas en otras investigaciones, por ejemplo (Cuba, CEINNIQ, 2004), y de acuerdo a las características de los sulfuros de níquel. Las mismas se muestran a continuación, donde se valora la influencia de la temperatura.

Influencia de la temperatura

En la precipitación del sulfuro de níquel que tiene lugar con el licor producto del sedimentador de carbonato empleando como reactivo hidrógenosulfuro de sodio el cual primeramente se hidroliza con el agua mediante la siguiente reacción:



Se presentan tres mecanismos de reacción fundamentales, las cuales son la base para la investigación y empleamos para el análisis termodinámico.



El análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros muestra la posibilidad que tiene una reacción química de ocurrir o no bajo condiciones determinadas. La influencia de la temperatura en las reacciones de precipitación de sulfuros se determina por la dependencia del Potencial Isóbaro - Isotérmico con la temperatura expresada a través de la ecuación siguiente:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (E 1.7)$$

Para la entalpía se emplea la ecuación:

$$\Delta H_{r_{T_2}}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (\text{E 1.8})$$

donde:

$\Delta H_{r_{T_2}}$ - entalpía de reacción a la temperatura T_2 .

ΔH_{298}^0 - entalpía de reacción a la temperatura 298 K.

La variación de la capacidad calorífica, se calcula por:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{final}) - \sum C_p(\text{inicial}) \quad (\text{E 1.9})$$

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

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{3} T^3 + \dots \quad (\text{E 1.10})$$

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

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (\text{E 1.11})$$

Sustituyendo las expresiones (E 1.8) y (E 1.11) en la ecuación (E1.7) se obtiene la expresión:

$$\Delta G_{rT}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (\text{E 1.12})$$

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

$$\Delta G_{rT}^0 = \Delta H_{r_{298}}^0 - T\Delta S_{r_{298}}^0 \quad (\text{E 1.13})$$

Aplicando la expresión (E 1.13) a las reacciones (R 1.6), (R 1.7) y (R 1.8) se pueden obtener los valores del Potencial Isóbaro Isotérmico correspondientes, y luego aplicando la Ecuación Isoterma de Reacción (Guerásimov 1971, Glasstone 1987) conocer la constante de equilibrio que caracteriza la reacción.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e \quad (\text{E 1.14})$$

donde:

ΔG^0 : Variación de energía libre

R: constante universal de los gases, $8,314 \text{ jmol}^{-1} \text{ K}$

T: temperatura, K

K_e : constante de equilibrio

de aquí se obtiene que:

$$\ln K_e = - \Delta G^0 / R T \text{ (E 1.15)}$$

sustituyendo la expresión (E 1.13) en (E 1.15)

$$\text{Log} K_e = - \frac{\Delta H_r^0}{2,303RT} + \frac{\Delta S_r^0}{2,303R} \text{ (E1.16)}$$

Aplicando la expresión (E1.16) a las reacciones (R 1.6), (R 1.7) y (R 1.8) se determina la influencia de la temperatura en la precipitación de los sulfuros.

El níquel disuelto reacciona con el sulfuro de hidrógeno producto de la reacción (R 1.5) dando lugar a la reacción endotérmica (R 1.6), formándose el sulfuro de níquel y el ácido sulfúrico que participa en la reacción (R 1.7). En la figura 1.1 que relaciona el log de K_e con el inverso de la temperatura para la reacción (R1.6) de precipitación del sulfuro de níquel se muestra que el aumento de la temperatura favorece esta reacción, el coeficiente de correlación lineal para este gráfico es igual a uno.

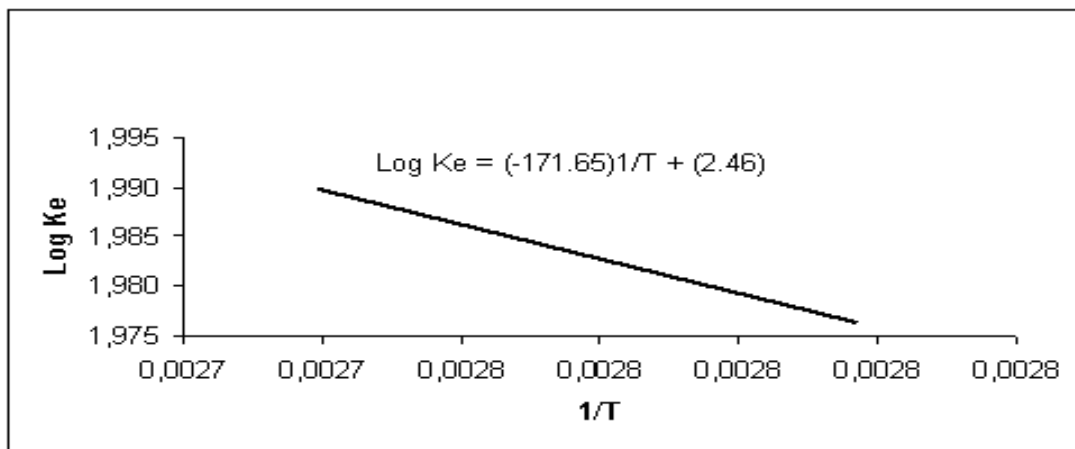


Figura 1.1 Dependencia del log de K_e de la reacción R 1.6 con el inverso de la temperatura

En la figura 1.2 se muestra el comportamiento del logaritmo de la constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura para la reacción del níquel en suspensión con el ácido sulfúrico (R 1.7), comprobándose que el incremento de la temperatura provoca una disminución de la constante de equilibrio puesto que esta reacción desprende calor, luego no se favorece la formación del sulfato de níquel desde el punto de vista termodinámico, o sea, el paso de carbonato a sulfato, mas está la influencia de los aspectos cinéticos pues aumenta el número de choques entre las partículas ya que la reacción ocurre por encima de los 80 °C, el coeficiente de correlación lineal en el gráfico es igual a uno.

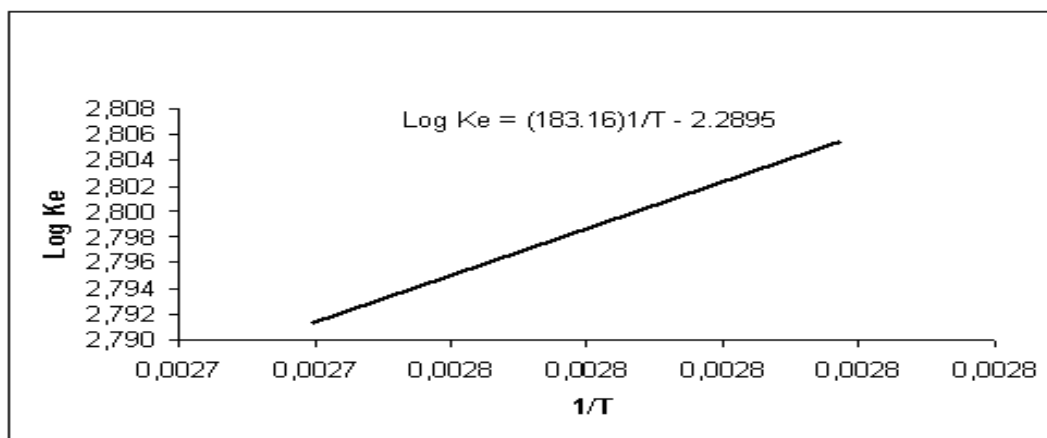


Figura 1.2 Dependencia del log de Ke de la reacción R 1.7 con el inverso de la temperatura.

En la figura 1.3 describe el comportamiento del log de Ke con el inverso de la temperatura para la reacción (R 1.8) que es la reacción total, este gráfico nos dice que el aumento de la temperatura tampoco favorece el paso del carbonato y sulfato de níquel presentes en el licor a sulfuro de níquel. Como se dijo anteriormente esto es desde el punto de vista termodinámico, también influyen los aspectos cinéticos que describen la velocidad de la reacción así como el aumento entre el choque de las partículas pues estas se mueven a una mayor velocidad y con un movimiento desordenado.

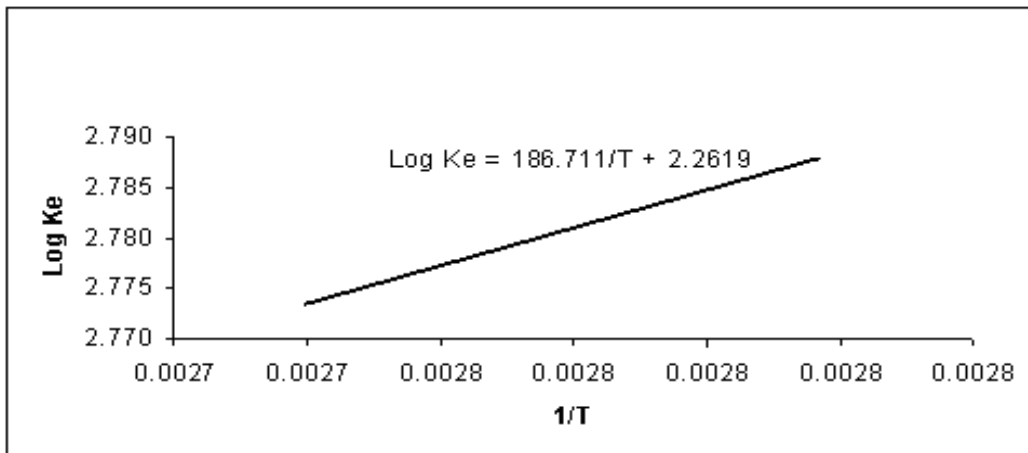


Figura 1.3 Dependencia del log de K_e de la reacción R.8 con el inverso de la temperatura

Conclusiones del Capítulo I.

1. Los elementos descritos por investigadores, constituyen una base de partida para la precipitación del níquel proveniente del efluente del licor reboso de los sedimentador de carbonato de níquel. Desde que se valoró la posibilidad para recuperar el níquel total.
2. Las investigaciones realizada por otros autores no ofrecen una solución integral a la situación problémica planteada, al lograrse una recuperación parcial del níquel proveniente del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel, con altos consumo de agente precipitante.
3. Las investigaciones realizada por otros autores no ofrecen un análisis mas detallado sobre el proceso de recuperación de níquel del reboso del sedimentador de carbonato de níquel ha escala de banco.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Introducción.

Los métodos y materiales empleados en la investigación, se describen a continuación, así como la metodología y procedimientos experimentales. Se describe la metodología para el estudio termodinámico, estadístico y cinético para la precipitación de sulfuros metálicos.

2.2. Materiales de partidas, reactivos y equipos a emplearse.

Para la realización de la investigación se empleó licor clarificado producto al proceso de sedimentación del carbonato de níquel, proveniente de la planta de Calcinación y Sinter de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara.

Para establecer el método de toma muestra, se analizó estadísticamente un conjunto de datos de valores mensuales y anuales comprendida entre los años del 2006 al 2007, los resultados se reflejan en los anexo 1 en las tablas (1 a 4 y 6 a 9). Se realiza un estudio durante 30 días de trabajo normal, donde la muestra se toma cada cuatro horas, vertiéndose en un recipiente y se prepara un compósito donde se evalúa la variabilidad de pH. Se reflejan en la tabla 2.1 y en la figura 2.1.

Tabla 2.1 Muestra del licor de rebose del sedimentador de carbonato de níquel.

Tiempo (Días)	pH	Tiempo (Días)	pH	Tiempo (Días)	pH
1	8,42	11	8,49	21	8,45
2	8,32	12	8,45	22	8,49
3	8,40	13	8,11	23	8,88
4	8,41	14	8,23	24	8,30
5	8,49	15	8,65	25	8,66
6	8,48	16	8,56	26	8,98
7	8,23	17	8,20	27	8,40
8	8,95	18	8,47	28	8,45
9	8,23	19	8,98	29	8,65
10	8,40	20	8,31	30	8,61
Análisis estadístico de la toma de muestra					
Rango	0,56	D estándar	0,16438	Media	8,49
Mínimo	8,42	Varianza	0,0522	Error típico	0,2205
Máximo	8,98			N,C,(95,0%)	0,0244

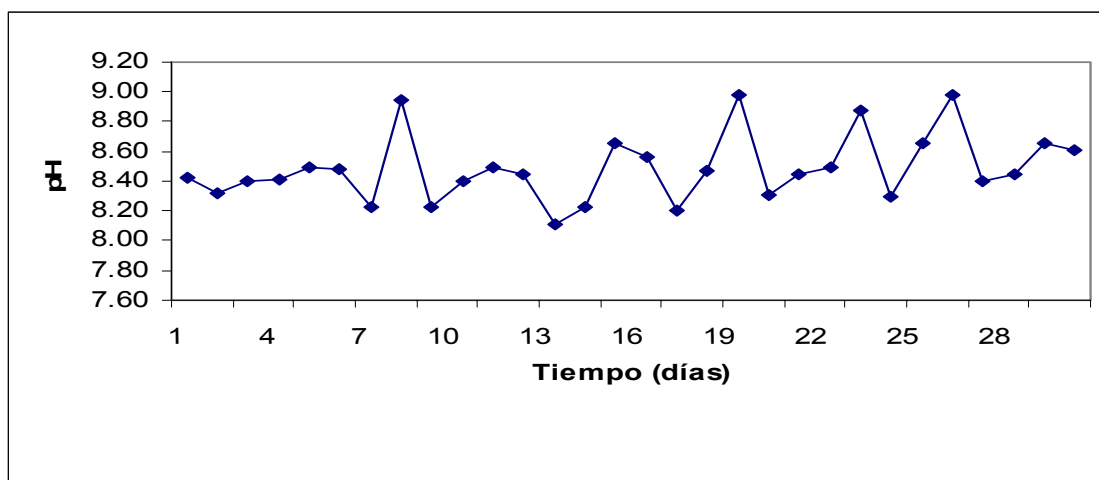


Figura 2.1 Variación de pH en el licor de rebose del sedimentador de carbonato.

La composición química media del mes y el análisis estadístico de los resultados de la toma de muestra aparecen reflejados en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición química del licor clarificado.

Valor	Ni total	Ni disuelto	Co	Cu	Na	Zn	Mg	Fe	NH3
	0,2180	0,1050	0,0006	0,0002	0,0250	0,008	0,0006	0,0005	1,550

Al comparar el comportamiento del pH y las concentraciones medias para los elementos contenidos en el licor clarificado durante los 30 días de toma de muestra y las datas tomadas en el periodo del 2005 al 2007, se observó que existían plena correspondencia, lo que asevera la representatividad de la muestra utilizada en la presente investigación.

Equipos empleados

1- pH- digital marca:

Metter-Toledo 6mbH, con electrodo InLab 982/983 pH con rango de 0 a 14.

Electrodo InLab 982, conductividad NTC 0.01 a 1.999 mS y Temperatura de 0 °C a 80 °C

2- Reactor estándar a escala de banco y agitador mecánico.

Tabla 2.3 Características del reactor a escala de banco con agitación mecánica.

Parámetros	U/M	Modelo	
		Característica	Dimensiones
Diámetro Interior del tanque	m	Dmod	0.54
Altura Útil	m	hmod	0.25
Altura del tanque	m	Hmod	0.42
Diámetro del impelente	m	dmod	0.15
Distancia del impelente al fondo del tanque	m	Cmod	0.05
Ancho de la paleta del impelente	m	Wmod	0.04
Ancho de los baffles	m	bmod	0.04
Angulo de inclinación de las paletas del impelente		Amod	45.00

3- Bomba de vacío TELSTAR.

Tabla 2.4 Características de la Bomba de vacío TELSTAR

Modelo	Características
ST-12	DOBLE EFECTO: potencia motor 1/4 CV. Monofásico 220 V/60Hz . Caudal 2,4 m ³ /h. Vacío limite < 50 micrones , peso 7 kg.



Figura 2.2 Foto de la Bomba de vacío TELSTAT.

4- Espectrofotómetro de absorción atómica.

Tabla 2.5. Característica del espectrofotómetro de absorción atómica.

Combustible	Oxidante	Temperatura K	Velocidad de combustión	Tipo de cátodo
Acetileno	Aire	2100 a 2400	158 a 266	Hueco

5- Espectrofotómetro por plasma inducido (ICP).

Tabla 2.6. Característica del espectrofotómetro por plasma inducido (ICP).

Combustible	Oxidante	Temperatura K	Otras
Argón	Aire	8000	Realiza simultáneamente o secuencialmente según el tipo de análisis

6- Equipamientos comunes de laboratorio.

2.3. Parte experimental.

Para llevar a cabo la parte experimental se determinó el consumo de reactivo a emplear en la realización de los experimentos, esto se hace en función de la utilización del mismo en la práctica. El flujo de licor clarificado que se procesa en la industria es aproximadamente de 8435 metros cúbicos diarios, este valor es el resultado de promediar el flujo diario para los años 2006 y 2007, ver tablas (5 y 10) en los anexos 1. En la actualidad se le suministra al flujo de licor clarificado, 36 m³

de agente precipitante. Las concentraciones del hidrógenosulfuro de sodio promedian 120 gL^{-1} . Para llevar a cabo la parte experimental se seleccionó como nivel máximo de experimentación la concentración 120 gL^{-1} la que se utiliza industrialmente, como nivel mínimo la concentración 90 gL^{-1} . Esta selección se realizó en función de investigaciones precedentes (Cuba, CEINNIQ, 2004), y los resultados alcanzados en la práctica, los volúmenes calculados son proporcional a 2,3 veces el determinado estequiométricamente.

2.4. Diseño de experimentos.

En la tabla 2,8 se muestra la matriz experimental del diseño factorial completo a dos niveles (Ullmann's 2002; Mitrofanov, S. I; Barski, L. A y Samygin, V. D, 1982) para un total de ocho experimentos a realizar con tres réplicas cada uno. Las variables independientes son la temperatura expresada en Kelvin, la agitación en revoluciones por minuto y la concentración del agente precipitante hidrógenosulfuro de sodio expresado en gL^{-1} . La variable de salida es la eficiencia de precipitación de níquel total.

Para analizar la influencia que ejerce la velocidad de agitación sobre el proceso de precipitación de los sulfuros, se consideran los valores máximo y mínimo de frecuencias, en la escala de mediciones, en revoluciones por minutos (r.p.m), que presenta el agitador mecánico acoplado al reactor, que aparece más adelante en la figura 2.3.

El cálculo de los valores de velocidad de agitación se realiza por la metodología siguiente:

1. Se toman de la literatura (Perry. R y C. los valores de viscosidad cinemática para el licor a las temperaturas de 365 K y 355 K. o determinarla a través de la viscosidad dinámica conociendo las densidades del licor para las distintas condiciones en estudio.
2. Se toman los valores de frecuencia de agitación igual a 350 y 250 r.p.m, según la escala del reactor.

3. Se calculan los valores de Reynolds (Re) según la expresión

$$Re = \frac{\eta \cdot d^2 \cdot \rho}{\mu} \quad 7 \quad (\text{E 2.0})$$

Donde: η : Número de revoluciones por minuto, (rpm);

d: Diámetro del impelente, 0,15 m.

μ : Viscosidad dinámica (Pa.s).

Tabla 2.7 Valores de Re calculados para los niveles de estudios.

Niveles	η (rpm)	$\mu * 10^{-3}$ (Pa.s)	Re
Máximo (+)	350	0,301	436600,050
		0,350	374228,614
Mínimo (-)	250	0,301	311825,100
		0,350	267278,657

Tabla 2.8 Matriz experimental.

Niveles de estudio y matriz experimental del diseño factorial completo			
Niveles de estudio			
Niveles	T (K)	Agitación η (rpm)	c(NaHS) g/L
Máximo (+)	365	350	120
Básico	360	300	105
Mínimo (-)	355	250	90
Matriz experimental del diseño factorial completo			
Pruebas	T (K)	Agitación η (rpm)	C(NaHS) g/L
1	365	350	120
2	355	350	120
3	365	250	120
4	355	250	120
5	365	350	90
6	355	350	90
7	365	250	90
8	355	250	90

2.4.1. Descripción de la instalación experimental.

Para la realización de los experimentos se empleó un reactor con agitación a escala con volumen 0,78 m³.

Para la toma de muestras se dispuso de una válvula y una bomba de vacío la cual succionaba el licor inmediatamente después de ser extraído, dejando el componente sólido en un papel de filtro. En la figura 2.3 se muestra la instalación.

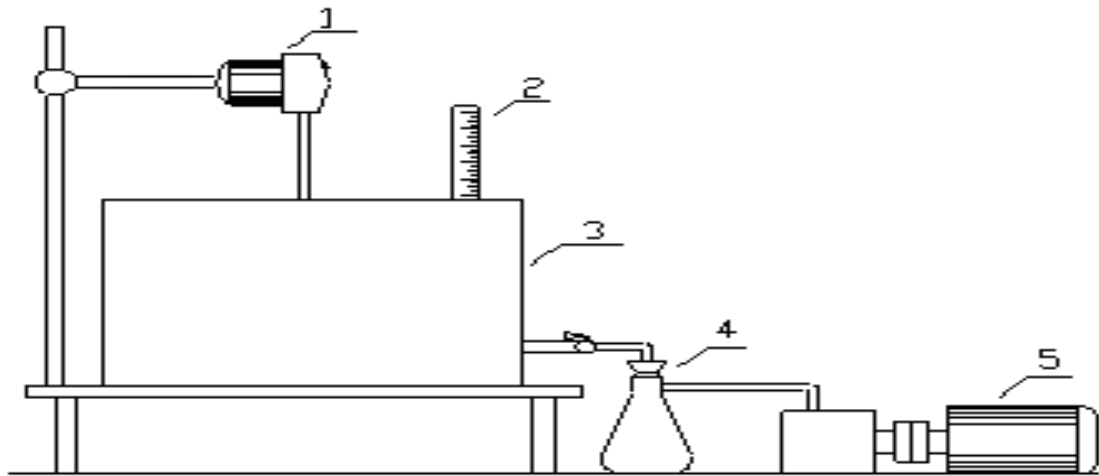


Figura 2.3 Instalación experimental

Leyenda

1. Agitador Mecánico
2. Termómetro
3. Reactor
4. Recipiente para filtrar el licor (Quita Saco)
5. Bomba de Vacío

2.4.2. Procedimientos experimentales.

Los objetivos previstos con el desarrollo de este trabajo, resulta cierta la necesidad de determinar el comportamiento del níquel disuelto y total durante la precipitación, las regularidades cinéticas del proceso como tal se verán en una etapa con diferentes muestras en caliente, y condiciones reales establecidas en las operaciones de la industria.

- 1- Se toma la muestra de licor clarificado, se transfiere para el reactor escalado,

2- Se fijan los valores de temperatura y frecuencia de agitación para cada prueba experimental.

Después de ser alcanzado los mismos se añade el volumen de hidrógenosulfuro de sodio calculado.

3- Se controla y chequea el pH del licor. Se extrae muestra a los distintos tiempos fijados con la bomba de vacío donde ocurre la separación de fases.

4- Se seca el sólido, y el líquido se prepara según los procedimientos y normas del laboratorio para su análisis químico para determinar la concentración de níquel disuelto y total (por espectrometrías atómicas de plasma).

2.4.3. Modelación estadística- Matemático.

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

Control de homogeneidad de los valores (según filas)

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

Cálculo de la dispersión por fila y control de su homogeneidad

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

Cálculo de la dispersión de reproducibilidad

1. Error de reproducibilidad.
2. Cálculo del criterio t student
3. Determinar t_{tab} ; $f = N (n-1)$; $\alpha = 0,05$.
4. Comprobación de los criterios $t_{calc} - t_{tab}$.

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

1. Valor del criterio de student
2. Determinación de t_{tab} ; $f = n_{max} + n_{min}$.
3. Comprobación del criterio $t_{cal} - t_{tab}$

Determinación de los coeficientes de la ecuación de regresión.

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

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

1. Error de la prueba.
2. Cálculo del criterio t student.
3. Determinar t_{tab} ; $f = N (n-1)$; $\alpha = 0,05$.
4. Comprobación de los criterios $t_{calc} - t_{tab}$.

Control de la adecuación de la ecuación de regresión

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

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

2. Dispersión de adecuación.
3. Se calcula el criterio de Fisher.
4. Determinar F_{tab} : $f_1 = N - (n - 1)$; $f_2 = N (n - 1)$; $\alpha = 0,05$.

5. Comprobación del criterio $F_{\text{calc}} - F_{\text{tab}}$.

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

Cálculo del coeficiente de correlación

Los coeficientes de correlación pueden tomar los siguientes significados.

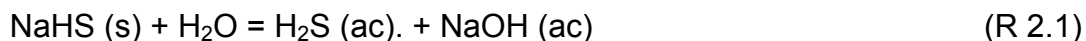
$R=0$, No hay correlación.

$R=1$, Relación positiva.

$R= -1$, Relación negativa.

2.4.4. Metodología termodinámica del proceso.

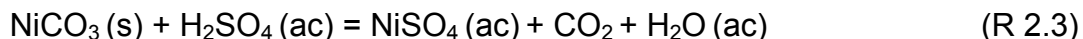
En la precipitación de sulfuro de níquel, que tiene lugar con el licor producto del sedimentador de carbonato de níquel, utilizando como reactivo hidrógenosulfuro de sodio, se manifiestan una serie de transformaciones, estas han sido valoradas en otras investigaciones (Cuba, CEINNIQ, 2004). El reactivo primeramente se hidroliza, mediante la siguiente reacción (2.1):



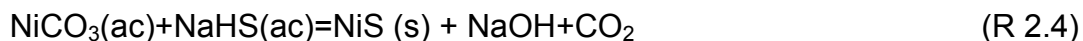
El sulfuro de hidrógeno producto de la disolución del hidrógenosulfuro de sodio reacciona con el sulfato de níquel, dando lugar a la reacción siguiente:



El ácido sulfúrico producto a la reacción del sulfato de níquel con el sulfuro de hidrógeno reacciona con el carbonato dando lugar a la reacción siguiente:



El hidrógenosulfuro de sodio hidrolizado reacciona con el carbonato de níquel dando lugar a la reacción siguiente:



El análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros muestra la posibilidad que tiene una reacción química de ocurrir o no bajo condiciones determinadas. La influencia de la temperatura en las reacciones de precipitación de

sulfuros se determina por la dependencia del Potencial Isobaro - Isotérmico con la temperatura, expresada a través de la ecuación siguiente:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o \quad (\text{E 2.19})$$

Para la entalpía se emplea la ecuación:

$$\Delta H_{r_{T_2}}^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (\text{E 2.20})$$

donde:

$\Delta H_{r_{T_2}}$ - entalpía de reacción a la temperatura T_2 .

ΔH_{298}^o - entalpía de reacción a la temperatura 298 K.

La variación de la capacidad calorífica, se calcula por:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{final}) - \sum C_p(\text{inicial}) \quad (\text{E 2.21})$$

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

$$\Delta H = \Delta H_{298}^o + \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{3} T^3 + \dots \quad (\text{E 2.22})$$

La variación de entropía en función de las capacidades caloríficas, se calcula por la expresión:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (\text{E 2.23})$$

Sustituyendo las expresiones (E 2.20) y (E2.23) en la ecuación (E 2.19) se obtiene la expresión:

$$\Delta G_{rT}^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (\text{E 2.24})$$

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

$$\Delta G_{rT}^o = \Delta H_{r_{298}}^o - T\Delta S_{r_{298}}^o \quad (\text{E 2.25})$$

Aplicando la expresión (E 2.19) a las reacciones (E 2.2), (E 2.3) y (E 2.4) se pueden obtener los valores del Potencial Isobaro Isotérmico correspondientes, y luego

aplicando la Ecuación Isoterma de Reacción (Guerásimov 1971, Glasstone 1987) conocer la constante de equilibrio que caracteriza la reacción.

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_e \quad (\text{E 2.26})$$

donde:

ΔG^0 : Variación de energía libre

R: constante universal de los gases, 8,314 j/mol K

T: temperatura, K

K_e : constante de equilibrio

de aquí se obtiene que:

$$\ln K_e = - \Delta G^0 / R T \quad (\text{E 2.27})$$

sustituyendo la expresión (E 2.25) en (E 2.27)

$$\text{Log}K_e = -\frac{\Delta H_r^0}{2,303RT} + \frac{\Delta S_r^0}{2,303R} \quad (\text{E 2.28})$$

Aplicando la expresión (E 2.28) a las reacciones (E 2.2), (E 2.3) y (E 2.4) se determina la influencia de la temperatura en la precipitación de los sulfuros.

$$\text{Log}K_e = \frac{-549.95}{T} + 2.91$$

$$\text{Log}K_e = \frac{2788.2}{T} + 3.62$$

2.4.5. Metodología de la modelación cinética.

La investigación de la cinética tiene como objetivo establecer la dependencia que existe entre la velocidad y los principales parámetros que influyen sobre el proceso de precipitación, además determinar las ecuaciones y modelos representativos para las especies metálicas en estudio. (Levenspiel, 1986), La metodología de investigación propuesta por los autores Dobrojtov, N G; Rodríguez, G, J, 1988; Sosa, M, 2006), es la siguiente:

1. Se realizan las pruebas experimentales de acuerdo al diseño de investigación, planteado para el análisis estadístico.

2. Durante el estudio se aplica el muestreo sistemático según los intervalos de tiempo escogidos previamente.
2. Con los resultados de los análisis químicos, se realizan gráficos de eficiencia de precipitación contra tiempo (ξ vs t), a partir de los valores de eficiencia calculados con anterioridad para el níquel disuelto y total. Se obtienen las curvas representativas de los niveles máximos y mínimos prefijados, según el diseño, para cada parámetro en estudio, mientras el resto permanece constante. Se construyen tantos gráficos como sean necesarios de acuerdo a la matriz de experimentación.
3. Se determina la velocidad de reacción en cualquier instante de tiempo (τ) por medio de la expresión.
4. Para determinar la influencia de cada parámetro sobre la velocidad de los procesos de precipitación se parte de la ecuación general. De manera particular para cada parámetro se utilizan las relaciones siguientes, con el objetivo de determinar la energía de activación y los coeficientes empíricos:
5. Se aplica el método gráfico para determinar la energía de activación y la constante específica de velocidad y se determina la influencia de los parámetros en cuestión sobre el proceso de precipitación (se consideran los niveles de investigación prediseñados en el modelo estadístico).
6. Se plante las ecuaciones cinéticas que caracterizara el proceso de precipitación de sulfuros de níquel.
7. Se Integrara la ecuación cinética que caracteriza el proceso de precipitación.
8. Después de despejar se obtiene el modelo en función de la concentración de la especie metálica en el precipitado.
9. luego se aplica la propiedad distributiva para obtener el modelo en función de la concentración de la especie metálica.

2.4.6. Técnicas de análisis.

Se aplican diferentes técnicas analíticas al licor inicial, al licor intermedio producto de la precipitación, así como a los sólidos.

Análisis Mineralográfico de tamaño de partículas por el método de reflexión de rayos láser.

Este análisis se realiza en el “Analizador compacto” marca: Fritsch, haciendo converger un haz de rayos láser sobre las partículas sólidas suspendidas en un medio fluido, estos después de incidir sobre las partículas se reflejan hacia un detector, brindando la posibilidad para realizar los cálculos de tamaño y distribución de las partículas, mediante los modelos matemáticos según la teoría de Mei y Fraunhofer, basándose en el grado de opacidad descrito por las partículas. Este equipo se empleó para analizar los sulfuros obtenidos.

Análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Se basa en la excitación de los electrones de un elemento determinado mediante la acción de una llama de oxígeno y acetileno también llamada llama de oxidación, posteriormente se emplea una lámpara de cátodo hueco del mismo elemento a analizar. No es más que la absorción selectiva de radiaciones electromagnéticas de diversas regiones del espectro por el sistema homogéneo. El análisis por espectrofotometría se empleó para determinar las concentraciones de níquel total y níquel disuelto en el licor clarificado, además de la composición de los sulfuros precipitados. De acuerdo a la norma NEIB 300-01:2001 para análisis químicos de sulfuros de níquel y cobalto.



Figura 2. 4 Espectrofotómetro de absorción atómica.

Análisis por Espectrofotómetro por plasma inducido (ICP).

La técnica de ICP es un método de alta eficiencia, el cual permite la determinación de elementos químicos con gran cantidad de energía y la utilización de pequeños volúmenes de muestras y en corto tiempo, en tales condiciones los átomos en los niveles excitados, se ionizan generando un plasma que se conduce a un analizador para la determinación de concentraciones de los elementos que se encuentren en el orden de los nanogramos por litros.



Figura 2.5 Espectrofotómetro por plasma inducido (ICP).

Conclusiones del Capítulo 2

- 1- Se establecieron los procedimientos para la precipitación del níquel del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.

- 2- Se seleccionó el método de diseño factorial completo para la planificación matemática de los experimentos en la precipitación del níquel del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.

- 3- Se seleccionó la metodología para la investigación cinética, que posibilita determinar los modelos y ecuaciones que caracterizan los procesos de precipitación del níquel del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.

CAPÍTULO 3. Análisis de los resultados

3.1. Introducción.

Este capítulo tiene como objetivo valorar íntegramente todos los resultados alcanzados en la investigación para así explicar los fundamentos científicos que dan solución al problema planteado. Empleando para ello un análisis detallado de cada uno de los factores que intervienen en el trabajo.

3.2. Análisis de los resultados estadístico-matemático.

Se realiza un estudio estadístico - matemático, utilizando como herramienta el Microsoft Excel, donde se analizan las principales variables a tener en cuenta durante el estudio realizado. En las tablas (13,15 y 17) de los anexos 2 se muestran los valores de eficiencia de precipitación alcanzados según las concentraciones de níquel total final, mostrados en las tablas (12, 14 y 16) de los anexos 2. En las tablas enumeradas desde 19 a 22 en los anexos 3, aparecen los principales resultados del estudio estadístico – matemático realizado. Dicho modelo caracteriza el sistema en estudio, éste es el encargado de mostrar la correlación entre los parámetros tecnológicos de entrada con relación a la eficiencia del proceso de precipitación. Las variables valoradas son: temperatura (Temp), agitación (A) y concentración del reactivo (CR)

Mediante el empleo del procedimiento matemático - estadístico se determinaron las ecuaciones de los modelos matemáticos para los tiempos estudiados. La matriz planificada para la determinación de los coeficientes de las ecuaciones de regresión se muestra en la tabla 18 de los anexos 3.

La ecuación que conforma el modelo matemático obtenido para las pruebas realizadas al cabo de los 40 segundos es:

$$\%P(\text{Ni})=73,532+1,080(\text{T})+5,725(\text{A})+3,677(\text{CR})-0,300(\text{T})(\text{A})+0,346(\text{T})(\text{CR})-0,281(\text{A})(\text{CR})-1,332(\text{T})(\text{A})(\text{CR})$$

El índice de correlación múltiple es igual a 0,93, esto corrobora una correlación aceptable entre las variables de entrada y salida, que es la eficiencia de precipitación. La ecuación que conforma el modelo matemático obtenido para las pruebas realizadas al cabo de los 80 segundos es:

$$\%P(\text{Ni}) = 98,134 + 0,074(T) + 1,304(A) + 0,204(\text{CR}) + 0,043(T)(A) + 0,032(T)(\text{CR}) - 0,035(A)(\text{CR}) - 0,211(T)(A)(\text{CR})$$

El índice de correlación múltiple es igual a 0,96, esto corrobora una alta correlación entre las variables de entrada y salida, que es la eficiencia de precipitación.

La ecuación que conforma el modelo matemático obtenido para las pruebas realizadas al cabo de los 120 segundos es:

$$\%P(\text{Ni}) = 98,149 + 0,094(T) + 0,825(A) + 0,182(\text{CR}) + 0,028(T)(A) + 0,030(T)(\text{CR}) - 0,188(A)(\text{CR}) - 0,158(T)(A)(\text{CR})$$

El índice de correlación múltiple es igual a 0,93, esto corrobora una correlación aceptable entre las variables de entrada y salida, que es la eficiencia de precipitación. La variable de mayor significación es la agitación para todos los tiempos, 40, 80 y 120 segundos, posteriormente la concentración de reactivo con una ligera influencia positiva, y por último la temperatura, ejerce una influencia aunque en menor grado que la agitación y la concentración.

Se puede apreciar como la interacción entre la temperatura y la agitación para el primer tiempo causa una influencia negativa, pero en el segundo y tercer tiempo dicha influencia es positiva. Exceptuando la interacción antes mencionada el patrón para los tres modelos no cambia, pues en todos se verifica que la interacción entre la agitación y la concentración del reactivo tiene signo negativo, así como la interacción entre las tres variables estudiadas.

3.3. Análisis termodinámico.

Para la realización del análisis termodinámico es necesario indicar las condiciones mediante las cuales ocurre el proceso (Sushokov, V ,1971, Guerasimov1971, Matos Tamayo, R , 1988). La temperatura oscila entre 80 y 90 °C, según las condiciones climáticas. Las especies presentes en el licor son el carbonato de níquel y sulfato de níquel en 56 % y 45 % respectivamente. Termodinámicamente se demuestra que la

temperatura ejerce una influencia positiva en la reacción (R 2.2), que es la formación del sulfuro de níquel, producto de la reacción de intercambio del sulfato de níquel con el sulfuro de hidrógeno. La temperatura no favorece la formación del sulfato de níquel, reacción (R 2.3), a partir del carbonato de níquel con el ácido sulfúrico producto de la reacción (R 2.2). La reacción (R 2.3) desprende energía en forma de calor, el cual, es aprovechado por la reacción (R 2.2) puesto que es endotérmica, para comprender mejor este comportamiento es necesario remitirse al gráfico que relacione el Log Ke vs el inverso de la temperatura y ver la tabla 23 de los anexos 4 datos termodinámico para la reacción R 2.2 y R 2.3.

En la figura 3.1 y en la tabla 3.1, se muestra la dependencia del logaritmo de la constante de equilibrio con el inverso de temperatura para la reacción (R 2.2), donde el níquel disuelto reacciona con el sulfuro de hidrógeno producto de la reacción (R 2.1), dando lugar a la reacción endotérmica (R 2.2), formándose el sulfuro de níquel, y el ácido sulfúrico que participa en la reacción (R 2.3).

Tabla 3. 1. Logaritmo de la constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura para las reacciones analizadas.

Reacción	R 2.2	R 2.3
Ecuación	$\text{LogKe} = \frac{-549.95}{T} + 2.91$	$\text{LogKe} = \frac{2788.2}{T} + 3.62$

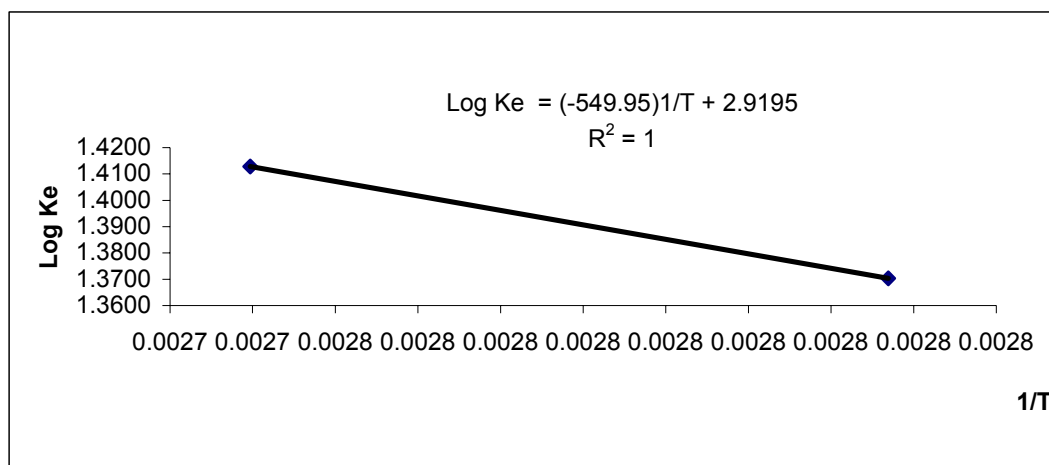


Figura 3.1 Dependencia del log de Ke de la reacción R 2.2 con el inverso de la temperatura.

En la figura 3.1 se muestra como el aumento de la temperatura favorece la reacción, pero la constante de equilibrio es muy pequeña, esto indica que dicho equilibrio no ejerce mucha influencia en la formación de los productos.

En la figura (3.2) se muestra el comportamiento del logaritmo de la constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura para la reacción del níquel en suspensión con el ácido sulfúrico (R 2.3), comprobándose que el incremento de la temperatura provoca una disminución de la constante de equilibrio, puesto que se trata de una reacción exotérmica, luego no se favorece la formación del sulfato de níquel, desde el punto de vista termodinámico, o sea, el paso de carbonato de níquel a sulfato de níquel. El aumento de la temperatura dificulta la misma, pero no impide que ocurra, pues tiene una constante de equilibrio que asegura que se favorezca la reacción en el sentido de la formación de los productos, generando energía en forma de calor, que beneficia la reacción (R 2.2).

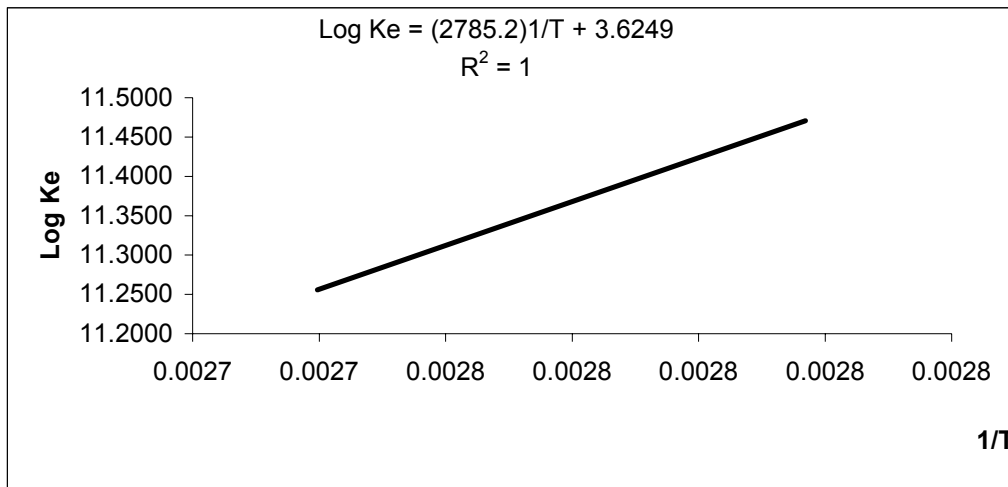


Figura 3.2 Dependencia del log de Ke de la reacción R 2.3 con el inverso de la temperatura.

3.4. Análisis de los resultados del estudio cinético.

La investigación en la cinética que rige un proceso, para un mejor entendimiento Dobrojtov, N G y Rodriguez, G, J, (2000), realizaron la propuesta de una metodología, donde se realizan las pruebas experimentales de acuerdo al diseño de investigación, planteado para el análisis estadístico, luego con los resultados químicos, se realizan los análisis de los distintos gráficos en función del tiempo y con ello se determina la velocidad de reacción en cualquier instante de tiempo.

Para determinar la velocidad de reacción en cualquier instante de tiempo se parte de la siguiente ecuación:

$$v_r = \left(\frac{dcm}{dt} \right) \quad \text{E 3.0}$$

Para determinar la influencia de cada parámetro sobre la velocidad de los procesos de precipitación se parte de la siguiente ecuación general:

$$\frac{dcm}{dt} = k * V * C_1^a * C_2^b * e^{-\frac{E}{RT}} * \%S^m * S^p * P_{gas}^t * Re^q \quad \text{E 3.1}$$

Para la investigación sobre la precipitación del níquel disuelto se analiza mediante la ecuación siguiente:

$$\frac{dcm}{dt} = k * V * (C_t - C_e) * C_{NaHS}^a * e^{-\frac{E}{RT}} * Re^q \quad E 3.2$$

Donde:

$\frac{dcm}{dt}$: Velocidad de reacción.

k: Constante específica de velocidad.

E: Energía de activación

V: Volumen de la solución.

R: Constante universal de los gases

C_t : Concentración inicial de níquel disuelto.

T: Temperatura

C_{NaHS} : Concentración del reactivo.

C_e : Concentración de equilibrio del níquel disuelto

Re: Valor del número Reynolds.

a y q: Coeficientes empírico.

Planteada la ecuación E 3.2 que describe la cinética del proceso de precipitación del níquel, se utilizan las relaciones de cada parámetro con el objetivo de determinar la energía de activación y los coeficientes empíricos:

Influencia de la temperatura: $\frac{dc(Ni)}{dt} = k * e^{-\frac{Ea}{RT}}$ E 3.3.

Influencia de la velocidad de agitación: $\frac{dc(Ni)}{dt} = k * Re^q$ E 3.4.

Influencia de la concentración del reactivo: $\frac{dc(Ni)}{dt} = k * C_{NaHS}^a$ E 3.5.

El análisis de los resultados experimentales se puede considerar como satisfactorio, pues la eficiencia de precipitación mostró un comportamiento favorable. El promedio de eficiencia para los años 2006 y 2007 fue de 95,66 %, de acuerdo a la data que muestra la concentración de níquel total en el licor inicial, ver tablas (1, 2, 6, y 7) en los anexos 1, y las concentraciones de níquel total en el licor al dique de cola, ver

tablas (3, 4, 8 y 9) en los anexos 1, teniendo en cuenta el coeficiente de pérdidas al medio ambiente. Los resultados del proceso de precipitación en la realización de los experimentos alcanzaron valores por encima de los 99,82 % de eficiencia, empleando la cantidad mínima de reactivo. Los resultados en el proceso de precipitación para los 8 experimentos con sus respectivas réplicas se encuentran graficados en los anexos 3, figuras (1 - 24).

El esquema tecnológico del proceso de precipitación se encuentra expuesto en los anexos 5, figura 25.

Para analizar los resultados obtenidos en la precipitación de una forma más completa, se partirá de una valoración en cada variable experimental por separado, para así diferenciar mejor su influencia sobre el sistema, a partir de los dos niveles de experimentación para cada una de ellas según los máximos y mínimos en función del tiempo. Para definir de manera global el comportamiento de cada variable, su influencia, se graficaron los valores promedio de la eficiencia de precipitación para las condiciones máxima y mínimas.

Para los cálculos y el tratamiento gráfico se emplearon las herramientas de EXCEL, los coeficientes empíricos se calcularon partiendo de los modelos cinéticos y los valores de concentración para cada condición experimental, con el auxilio de los distintos gráficos de cada parámetro estudiado.

3.4.1. Influencia de la temperatura sobre el proceso de precipitación.

Según los resultados alcanzados en la precipitación, la temperatura muestra una ligera influencia sobre el sistema en el intervalo entre 355 y 365 K, en la figura 3.3 se puede apreciar el comportamiento de la temperatura en función del tiempo:

Termodinámicamente se observa que la temperatura ejerce una ligera influencia sobre el sistema, sin embargo experimentalmente esa influencia no se puede apreciar, al menos en el rango de temperatura estudiado, luego para el análisis global del estudio de la precipitación y la influencia de la temperatura sobre el proceso, considerando constante la concentración del reactivo y el régimen de agitación se construyó un grafico de eficiencia de precipitación contra el tiempo para los cuatros pares de prueba con sus tres réplicas experimentales promedio, según el nivel

máximo y mínimo de temperatura con respecto al tiempo los resultados obtenidos se encuentra en la figura 3.3.

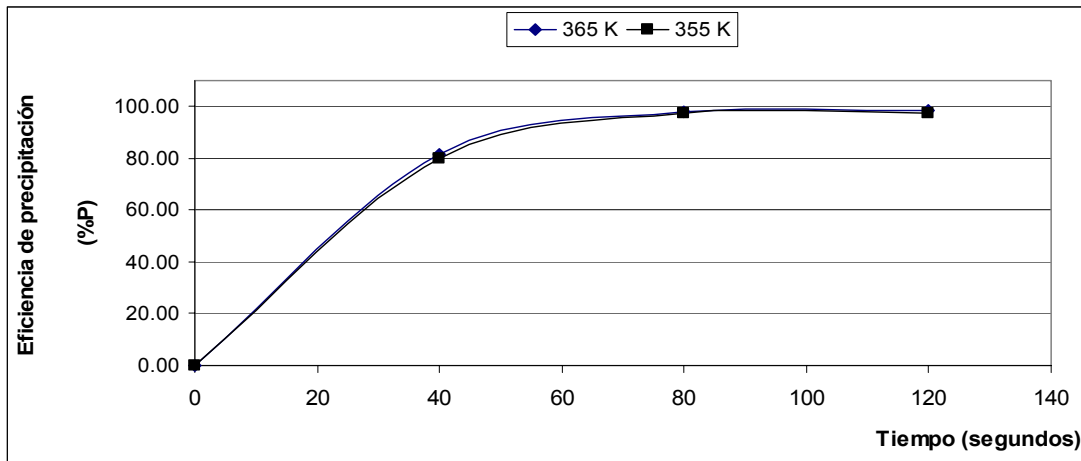


Figura 3.3. Influencia de la temperatura en la eficiencia de precipitación promedio vs tiempo para los niveles máximo y mínimo.

Teniendo la información de partida, y empleando la ecuación de Arrhenius se determinará la energía aparente de activación del proceso, tomando como referencia el comportamiento de la precipitación de níquel en forma de sulfuro, los niveles de temperatura estudiada y la ayuda de la figura 3.4.

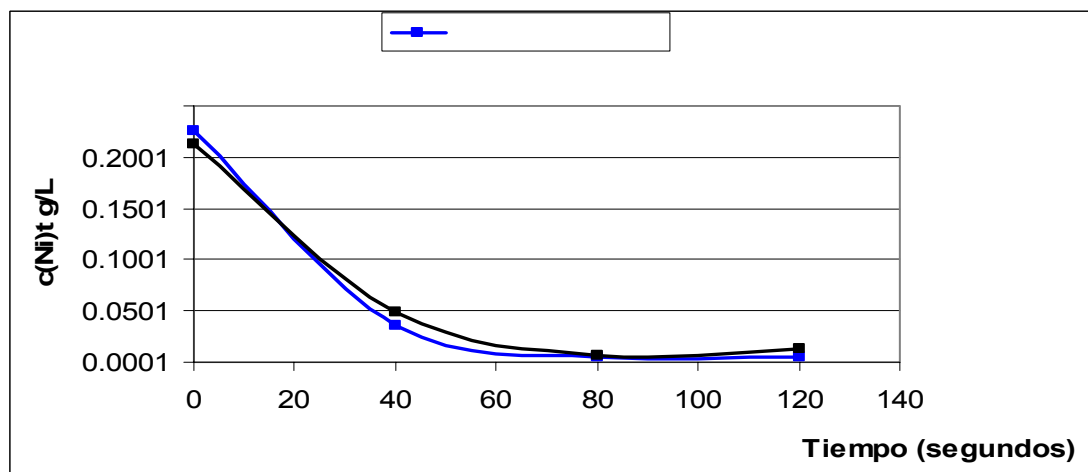


Figura 3.4. Influencia de la temperatura en la concentración promedio vs tiempo.

$$\frac{dc(Ni)}{dt} = k * e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad \text{E 3.3}$$

Donde:

$\frac{dc(Ni)}{dt}$ Concentración de níquel durante la precipitación en forma de sulfuro de níquel.

k- Constante de velocidad de la reacción química.

Ea- Energía aparente de activación.

R- Constante universal de los gases.

T- Temperatura de trabajo.

Consideraciones para el cálculo de la energía aparente de activación:

$$\frac{\left(\frac{dc(Ni)}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dc(Ni)}{dt}\right)_2} = \frac{e^{-\frac{Ea}{RT_1}}}{e^{-\frac{Ea}{RT_2}}}$$

Logaritmizando la ecuación

$$\Delta \ln\left(\frac{dc(Ni)}{dt}\right) = -\frac{Ea}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Despejando la energía de activación de la ecuación se obtiene:

$$Ea = \frac{-R * \Delta \ln\left(\frac{dc(Ni)}{dt}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Sustituyendo la ecuación con valores de las pruebas realizada.

$$Ea = \frac{-8.29 * \left(\ln \frac{0,051}{38} - \ln \frac{0,051}{40}\right)}{\frac{1}{355} - \frac{1}{365}}$$

La energía de activación es igual a:

$$Ea = 442,65 \text{ Jmol}^{-1}$$

Sustituyendo los valores de E_a en la expresión E 3.3 se obtiene:

$$\frac{dc(Ni)}{dt} = k * e^{-\frac{442,65}{RT}}$$

El resultado obtenido para la energía de activación demuestra que el proceso ocurre en un régimen difusivo. Lo que indica que las temperaturas experimentales son suficientes y de existir algún incremento no influiría en la velocidad del proceso. En estos casos se puede acelerar la reacción fundamental actuando sobre las etapas de difusión que participan, las cuales están relacionadas con la agitación, y concentración del agente precipitante.

Sobre la influencia de la temperatura en el proceso de precipitación de níquel se puede concluir:

- 1- Los intervalos de temperatura estudiada ejerce una ligera influencia positiva sobre la precipitación, sin embargo experimentalmente no se puede apreciar, al menos en el rango de temperatura estudiado.
- 2- Los resultados globales sobre la influencia de la temperatura para las condiciones máximas, mínimas, promedio de los experimentos no se pueden apreciar por la poca influencia de la misma al menos en los intervalos estudiado.

3.4.2. Influencia de la agitación sobre el proceso de precipitación.

La agitación mostró ser un factor determinante en el proceso de precipitación de níquel total, ya que es el parámetro que en mayor grado incide sobre los resultados. En la figura 3.5 se pueden apreciar los resultados.

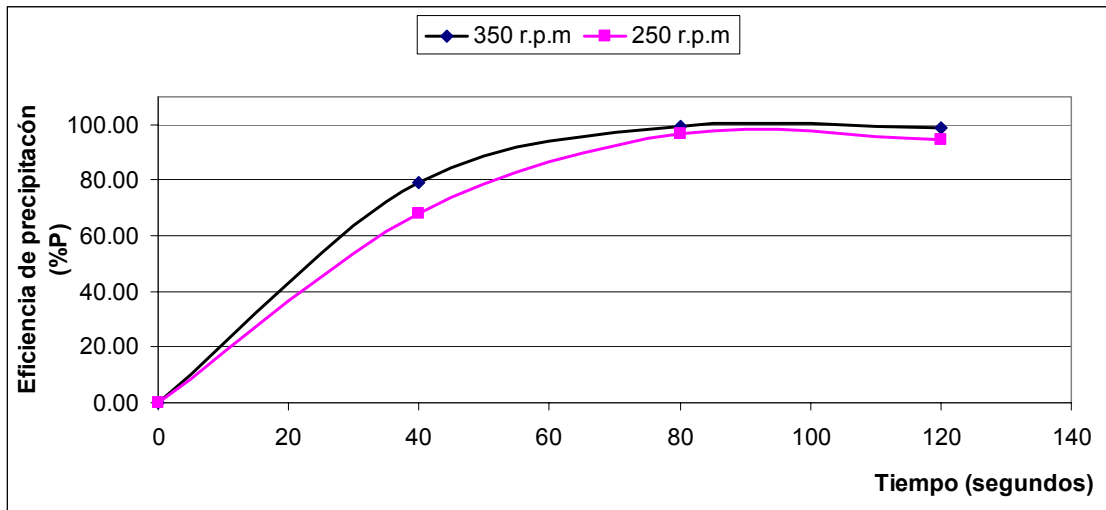


Figura 3.5. Influencia de la agitación en la eficiencia de precipitación promedio vs. Tiempo de reacción para los niveles máximo y mínimo.

En la figura 3.5 corresponde a los niveles máximos y mínimos de agitación para los valores promedios experimentales, permaneciendo invariables la temperatura y la concentración del reactivo, como se observa los valores de eficiencia se encuentran por encima de 99 %, este comportamiento es debido a que se logra una mejor homogenización en los niveles máximos y mínimos de agitación.

La determinación de los valores óptimos de este parámetro es fundamental, pues de esto depende obtener buenos resultados. El valor no puede ser muy alto porque puede propiciar las condiciones para que reaccione el sulfuro de níquel presente con el agua y el oxígeno, para dar lugar a la redisolución del sulfuro de níquel, formándose sulfato de níquel.

Para determinar el nivel de influencia de la agitación sobre la recuperación del níquel en el proceso de precipitación se utilizó la ecuación 3.4, y la figura 3.6

$$\frac{dc(Ni)}{dt} = k * Re^q \quad \text{E 3.4.}$$

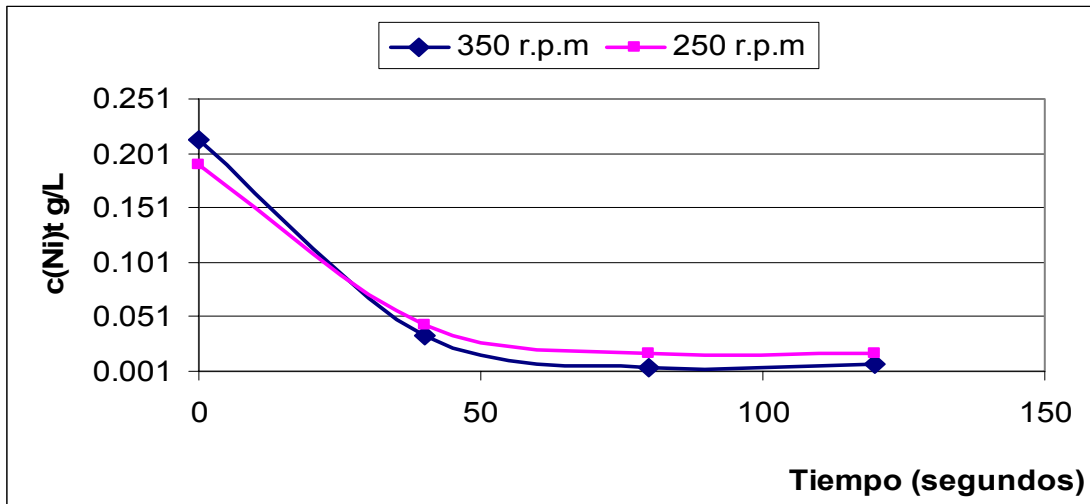


Figura 3.6. Influencia de la agitación en la concentración promedio vs tiempo.

Como se puede apreciar existe una influencia significativa de la agitación sobre la precipitación, esto está dado a que los valores del criterio de Reynolds alcanzados en la investigación se mantiene en un régimen turbulento, lo que beneficia la disminución de las concentraciones iniciales hasta los valores de equilibrio reportándose un incremento elevado de la eficiencia de precipitación cercano a 99,8 %.

Para determinar el coeficiente q , se parte de dos experimentos que solo se diferencia la cantidad de revoluciones del proceso de precipitación obteniéndose la ecuación siguiente:

$$\frac{\left(\frac{dc(Ni)}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dc(Ni)}{dt}\right)_2} = \frac{Re^{q_1}}{Re^{q_2}}$$

Logaritmizando la expresión anterior:

$$\Delta \ln \frac{dc(Ni)}{dt} = q \Delta \ln Re^q$$

El valor del coeficiente se determina por la expresión siguiente:

$$q = \frac{\Delta \ln \left(\frac{dc(Ni)}{dt}\right)}{\Delta \ln Re}$$

Sustituyendo la concentración por su valor obtenido en cada experimento se obtiene el valor de q:

$$q = \frac{\left(\ln \frac{0.051}{34} - \ln \frac{0.051}{38} \right)}{(\ln 350 - \ln 250)}$$

$$q = 0,3318.$$

De lo anterior expuesto se concluye:

- 1- Que para las condiciones fijadas, para la agitación existe influencia positiva para ambos valores con una eficiencia de precipitación por encima de 99.8%.
- 2- La influencia de la agitación sobre la precipitación de níquel se describe por la ecuación siguiente:

$$\frac{dc(Ni)}{dt} = k * Re^{0,3318} \quad E 3.4$$

3.4.3. Influencia de la concentración del reactivo en el proceso de precipitación.

La concentración del reactivo es un factor que ejerce influencia sobre el sistema de forma positiva, aunque en menor medida que la agitación. En la figura 3.7 se muestran los valores de eficiencia alcanzados con los niveles mínimos y máximos de concentración, donde se puede ver claramente que la misma ejerce una influencia ligeramente notable sobre el sistema, en las condiciones de temperatura y agitación invariables, en los niveles máximos y mínimos de concentración.

Las pruebas arrojan los mejores resultados, con el mayor porcentaje de precipitación y la mayor concentración del reactivo, con un valor de 99.96 %, y para una menor concentración del reactivo se alcanza el valor de 99.82 %, la diferencia entre estos dos valores es despreciable, como se puede corroborar en la figura 3.7.

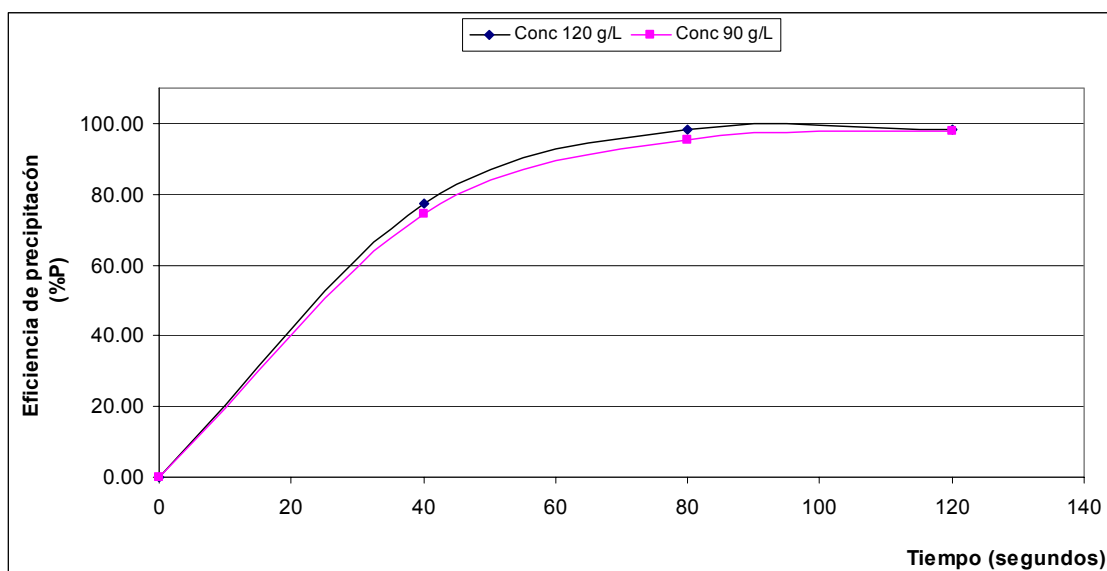


Figura 3.7. Influencia del reactivo en la eficiencia de precipitación promedio vs. Tiempo de reacción para los niveles máximo y mínimo.

Este comportamiento se relaciona con otras investigaciones, (Cuba, CEINNIQ, 2004) reporta que los mayores valores de precipitación fueron alcanzados con menores valores de consumo de reactivo.

La disminución del reactivo suministrado al sistema se comportó positivamente en la práctica, pues en pruebas realizadas antes de comenzar la investigación se demostró que se podría mantener la eficiencia, o incrementarla, como posteriormente se demostró. Pues la eficiencia promedio para los años 2006 y 2007 es de 95,66 %, cuando se suministraba un flujo de reactivo de 40 Lmin⁻¹, que equivale a 6.912 t/día de agente precipitante, con una concentración promedio de 120 gL⁻¹, el flujo de reactivo hidrógenosulfuro de sodio suministrado se disminuyó hasta valores de 25 Lmin⁻¹, que equivale a 3.24 t/día, con una concentración promedio de 90 gL⁻¹ y la eficiencia experimentó un ligero aumento hasta 98,99 %.

A partir de los resultados obtenidos, se determinó el orden del proceso respecto a la concentración según el análisis cinético propuesto y con la ayuda de la figura 3.8:

$$\frac{dc(Ni)}{dt} = k * C^{a}_{NaHS}$$

Donde para dos experimentos que solo se diferencian por la concentración del reactivo se obtiene la ecuación siguiente:

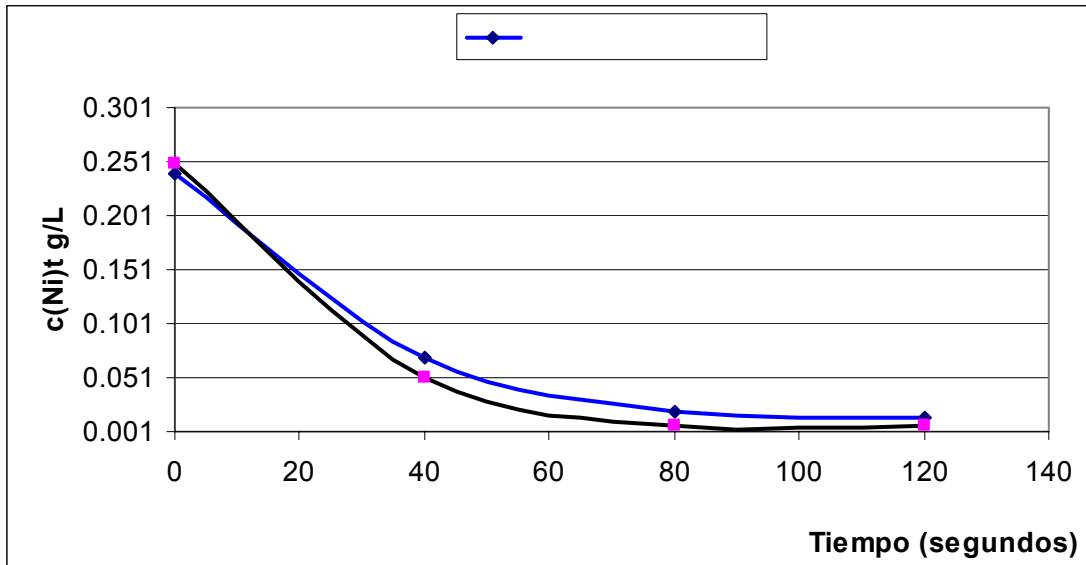


Figura 3.8. Influencia de la agitación en la concentración promedio vs tiempo.

La figura muestra la tendencia de la concentración inicial en el tiempo desde 0,2194 g/L^{-1} hasta valores cercanos a 0,0036 g/L^{-1} , esto nos permite evaluar la eficiencia de precipitación, el cual se ha comportados en los valores cercanos a 99,8 %.

$$\frac{\left(\frac{dc(Ni)}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dc(Ni)}{dt}\right)_2} = \frac{C^{a_{NaHS1}}}{C^{a_{NaHS2}}}$$

Logaritmizando la expresión anterior:

$$\Delta \ln \frac{dc(Ni)}{dt} = a \Delta \ln C_{NaHS}$$

El valor del coeficiente se determina por la expresión siguiente:

$$a = \frac{\Delta \ln \left(\frac{dc(Ni)}{dt}\right)}{\Delta \ln C_{NaHS}}$$

Sustituyendo la concentración por su valor obtenido en cada experimento se obtiene a:

$$a = \frac{\left(\ln \frac{0,051}{40} - \ln \frac{0,051}{45} \right)}{(\ln 120 - \ln 90)}$$

$$a = 0,3027$$

El valor del coeficiente empírico (a), calculado para el trabajo, demuestra que el orden de la reacción de precipitación del níquel en forma de sulfuro a partir del licor clarificado del sedimentador de carbonato de níquel, es fraccionario.

Y la ecuación cinética que describe la influencia de la concentración del agente precipitante sobre la precipitación se muestra a continuación:

$$\frac{dc(Ni)}{dt} = k * C_{NaHS}^{0,3027} \quad \text{E 3.5}$$

3.4.3.1. Relación níquel en suspensión / níquel disuelto.

Para realizar el análisis en función de la relación níquel en suspensión/ níquel disuelto es necesario remitirse a la figura 3.9.

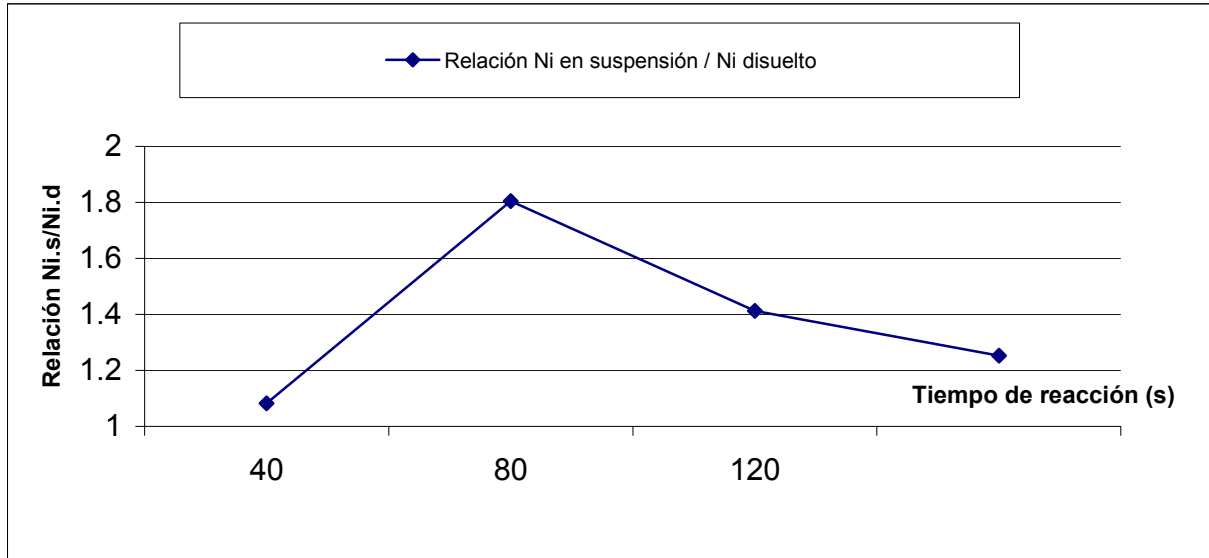


Figura 3.9. Relación níquel en suspensión/níquel disuelto promedio en el licor experimental.

La relación níquel en suspensión/níquel disuelto obtenida durante la realización de las pruebas se indica que la mayor cantidad de níquel se encuentra en forma de carbonato de níquel, inicialmente. En la figura 3.9 se puede apreciar como esta

relación aumenta a los 40 segundos de iniciado el proceso, esto indica que primeramente reacciona el níquel disuelto, que es el sulfato de níquel, motivo por el cual aumenta la relación níquel en suspensión/níquel disuelto, a los 80 segundos se observa como esta relación disminuye, se puede interpretar que para este tiempo todo el níquel en forma de sulfato ha reaccionado y al mismo tiempo pasa a disolverse el carbonato de níquel, por lo que disminuye el contenido de este y aumenta la cantidad de níquel disuelto, manteniéndose este comportamiento hasta los 120 segundos. La figura anterior es el resultado de promediar todos los valores de concentraciones, en los tiempos estudiados.

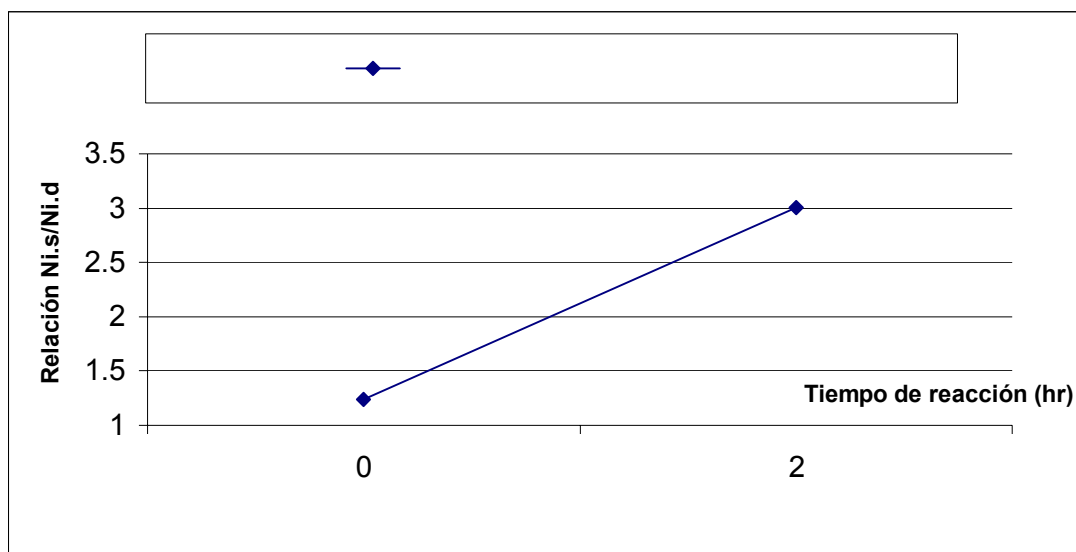


Figura 3.10 Relación níquel en suspensión/níquel disuelto en el licor industrial promedio para los años 2006-2007.

En la figura 3.10 se muestra la relación níquel en suspensión/níquel disuelto inicial y final, para un tiempo de aproximadamente dos horas que dura el proceso. Los valores de concentración empleados son el resultado de promediar la relación níquel en suspensión/níquel disuelto diaria para los años 2006 y 2007. La figura anterior indica que históricamente el contenido de carbonato de níquel en el licor residual ha sido tres veces mayor que el de sulfato de níquel.

- 1- Los valores de concentración de reactivo con su incremento ejerce positivamente en la eficiencia de precipitación.
- 2- La expresión cinética que describe la influencia del agente precipitante en la recuperación del níquel es la siguiente:

$$\frac{dc(Ni)}{dt} = k * C_{NaHS}^{0.3027}$$

3.4.4. Modelo cinético del proceso de precipitación del níquel del reboso del sedimentador de carbonato de níquel.

Teniendo procesada toda la información experimental, se obtiene la ecuación cinética que describe el proceso de precipitación del níquel:

$$\frac{dcm}{dt} = k * V * (C_t - C_e) * C_{NaHS}^a * e^{-\frac{E}{RT}} * Re^q \quad E 3.2$$

Integrando la ecuación III.2 .

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dc(Ni)}{c(Ni)_e - c(Ni)_t} = k * V * C_{NaHS}^a * e^{-\frac{E}{RT}} * Re^q \int_{t_0}^t dt \quad E 3.2.1$$

Logaritmizando la ecuación anterior:

$$\log \frac{(c(Ni)_t - c(Ni)_e)}{(c(Ni)_0 - c(Ni)_e)} = k * V * C_{NaHS}^a * e^{-\frac{E}{RT}} * Re^q * (t_2 - t_1) \quad E 3.2.3$$

Si consideramos que $c(Ni)_0 = c(Ni)_{partida}$, $t_1 = 0$, y $M = k * V * C_{NaHS}^a * e^{-\frac{E}{RT}} * Re^q$ se obtiene

$$\frac{(c(Ni)_t - c(Ni)_e)}{(c(Ni)_0 - c(Ni)_e)} = e^{k * V * C_{NaHS}^a * e^{-\frac{E}{RT}} * Re^q * t_2} \quad E 3.2.4$$

Como resultado la ecuación final para determinar el comportamiento de la precipitación del sulfuro de níquel en función del tiempo se obtendrá la expresión E 3.2.5

$$c(Ni)_t = e^{Mt} * c(Ni)_{partida} - c(Ni)_e * e^{Mt} - c(Ni)_e * e^{Mt} \quad E 3.2.5$$

Como resultado final y aplicando factor común en la ecuación:

$$c(Ni)_t = e^{-1.235 * V * C_{NaHS}^{0.4027} * e^{\frac{442.65}{RT} * Re^{0.3318} * t}} * c(Ni)_{partida} - c(Ni)_e * (e^{-1.235 * V * C_{NaHS}^{0.4027} * e^{\frac{442.65}{RT} * Re^{0.3318} * t}} - 1)$$

E 3.2.6

Para determinar la eficiencia de precipitación del sulfuro de níquel se utiliza la siguiente expresión.

$$\% P = \frac{m(Ni)_{precipitada}}{m(Ni)_{Entrada}} * 100 \quad E 3.6$$

$$m(Ni)_{cola} = V_{dest} * c(NiT)_{C2} * 1.1 \quad E 3.7$$

$$m(Ni)_{Entrada} = V_{dest} * c(NiT)_{C1} \quad E 3.8$$

$$m(Ni)_{precipitada} = m(Ni)_{entrada} - m(Ni)_{Cola} \quad E 3.9$$

Vdest volumen destilado en L.

c (NiT)_{C1} concentración de níquel en el licor clarificado en gL⁻¹.

c(NiT)_{C2} concentración de níquel a las colas en gL⁻¹.

1.1 Factor de condensación del vapor.

Entonces la eficiencia de precipitación quedaría:

$$\% P = \left(\frac{V_{dest} * c(NiT)_{C1} - V_{dest} * c(NiT)_{C2}}{V_{dest} * c(NiT)_{C1}} \right) * 100 \quad E 3.10$$

Buscando factor común:

$$\% P = \left(\frac{V_{dest} [c(NiT)_{C1} - c(NiT)_{C2}]}{V_{dest} * c(NiT)_{C1}} \right) * 100 \quad III.10.1$$

Como resultado final quedaría de la forma siguiente:

$$\% P = \left[\frac{e^{-M * t} * c(Ni)_{partida} - c(Ni)_e * (e^{-M * t} - 1) * V_{dest}}{V_{dest} * c(NiT)_{C1}} \right] * 100 \quad E 3.10.1$$

$$\% P = \left[e^{-1,235^*V^*C_{NaHS}^{0,3027} * e^{-\frac{442,65}{RT} * Re^{0,3318} * t}} * c(Ni)_{partida} - c(Ni)_e * (e^{-1,235^*V^*C_{NaHS}^{0,3027} * e^{-\frac{442,65}{RT} * Re^{0,3318} * t}} - 1) \right] \frac{1}{c(NiT)_{C1}} * 100$$

E 3.10.2

Para la validación del modelo se realizaron experimentos aleatorios y con ello el cálculo de la concentración según modelo propuesto, como herramienta para este último se utilizaron las herramientas del Excel.

t (S)	T (K)	Ag(rpm)	Conc (gL ⁻¹)	c(Ni)Experimentada	c(Ni)calculada
80	365	350	120	0,0024	0,0029
80	356	340	115	0,0028	0,0033
120	360	348	92	0,0019	0,0022
120	365	250	90	0,0062	0,0068

Existe un error permisible entre las concentraciones de níquel calculado y la experimentada, lo que se aprecia con ello la validación del modelo de la ecuación cinética.

Por lo que concluye que el modelo cinético del proceso de precipitación es adecuado y se describe mediante la ecuación (E 3.2.6), cuando se trata de la concentración o mediante la ecuación (E 3.10.2) si se refiere a la eficiencia de precipitación.

3.5. Caracterización del sulfuro precipitado.

La caracterización química brinda información acerca de la composición del sulfuro de níquel precipitado, mostrando el contenido de cada elemento en unidades de por ciento. Estas determinaciones se realizaron por los métodos establecidos según la norma: NEIB 300-01: 2001, para análisis químicos. Los resultados referentes a la composición química no son semejantes a otras investigaciones, debido a que este sulfuro de níquel es producto del licor de reboso del sedimentador de carbonato, parte del proceso donde no se han realizado investigaciones concluyentes con anterioridad. Los resultados se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Composición química del sulfuro de níquel.

Elementos metálicos	Contenido(%)	Elementos metálicos	Contenido(%)
Ni	33,41	Mn	0,29
Co	0,53	H ₂ O	4,85
Fe	0,26	NH ₃	0,53
Cu	0,09	Mg	0,09
Zn	0,03		

La caracterización química del sulfuro de níquel permite arribar a las conclusiones siguientes:

El principal metal componente del sulfuro obtenido es el níquel, mientras el resto tienen valores inferiores al 1.0 %.

El alto contenido de níquel se debe a que el licor clarificado ya ha sido sometido a un proceso selectivo de precipitación de cobalto, donde conjuntamente con este precipitan gran parte de los componentes que aún quedan presente con valores inferiores al 1,0 %.

La caracterización granulométrica se referencia en la figura 3.11, donde se muestra el tamaño de partículas:

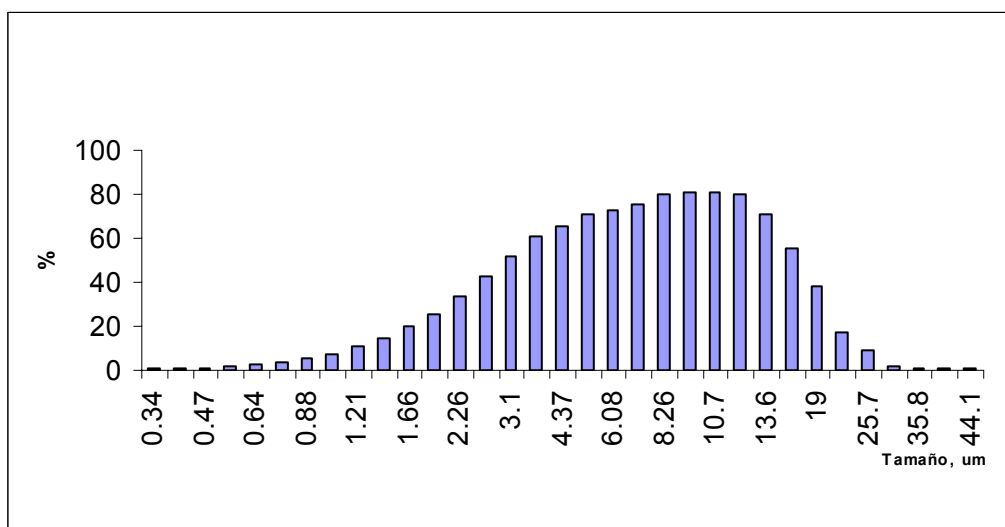


Figura 3.11. Tamaño de partículas promedio en función del porcentaje que representa.

En la figura 3.11, se puede apreciar que el tamaño de partículas alcanza valores promedio de 10 a 12 micrones, aunque los valores pueden llegar hasta 44 micrones. También se puede caracterizar en función de otros parámetros que fueron determinados y no están disponibles en otras bibliografías, tales como: el área de la superficie específica: $13778,51 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, diámetro armónico promedio 4,355 micrones, diámetro cuadrático 9,601 micrones y el diámetro aritmético 7,927 micrones.

Aunque no se realizaron análisis para determinar las fases minerales en el sulfuro tales como el heazlewoodite (Ni_3S_2), polydimita (Ni_3S_4) o millerita (NiS), los datos brindados pueden resultar muy útiles para otras investigaciones ya que resultan novedosos sus valores.

3.6. Valoración socio- ambiental y económica.

3.6.1 Impacto Ambiental.

El reactivo utilizado, hidrógenosulfuro de sodio, según la página web de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, tiene una coloración amarillo negruzco y olor peculiar que denota su presencia. Posee características que están altamente influenciadas por las propiedades de las sustancias que la componen, pues ofrece muchos riesgos debido al sulfuro de hidrógeno que produce durante su reacción de hidrólisis. El sulfuro de hidrógeno (H_2S), es un gas que puede ocasionar daños al tener contacto con la piel, los ojos o las vías respiratorias, es un gas irritante y asfixiante, capaz de absorberse a través de la piel humana. En bajas concentraciones (20 a 150 ppm) provoca irritación en los ojos, concentraciones ligeramente superiores irrita las vías respiratorias seguidas de edemas pulmonares y cuando las concentraciones sobrepasan los 500 ppm, ocasiona daños severos e incluso la muerte.

Todas estas características reflejan la necesidad de una forma de operación que asegure la calidad total del proceso con el consumo mínimo de este agente precipitante, además causa daño al medio ambiente

Con la realización de este trabajo se logra, en función de los resultados alcanzados, disminuir el consumo de agente precipitante en una magnitud apreciable, equivalente a 1,2 toneladas por día.

3.6.2 .Impacto económico.

Para el análisis económico es imprescindible destacar que según los resultados experimentales es posible disminuir el consumo de reactivo hidrógenosulfuro de sodio en 1,2 toneladas diarias, el cual, tiene un costo de 1232 USD la tonelada. En la tabla 3.4 se muestran los aportes económicos por concepto de ahorro de reactivo.

Tabla 3.4 Aportes económicos por concepto de ahorro de reactivo.

Descripción	1 día	30 días	365 días
Toneladas	1,2096	36,2880	435,4560
Importe	1490,2272	44706,8160	536481,7920

Con el consumo de reactivo determinado por la investigación, el ahorro que representa sobrepasa el medio millón de dólares anuales.

Por concepto de aumento de la eficiencia, se incrementa considerablemente el ingreso monetario, pues una tonelada de sulfuro de níquel representa un valor de 19,202 dólares. Los resultados experimentales muestran una eficiencia por encima del 98 %, esto se puede apreciar en las tablas (15 y 17) de los anexos. La producción de la planta es aproximadamente 2,2 toneladas por día. Tomando como referencia solamente un 98 % de eficiencia, se incrementa la producción en 0,055 toneladas diarias. Estos resultados se pueden apreciar de forma más precisa en la tabla 3.5:

Tabla 3.5 Aportes económicos por concepto de aumento de eficiencia

	1 día	30 días	365 días
Toneladas	0,0554	1,6614	20,2135
Importe	1063,4136	31902,4094	388145,9808

Como se puede apreciar en la tabla 3.5, solamente tomando referencia un incremento de la eficiencia hasta el 98 %, el incremento monetario alcanza valores cercanos a los 400 000 dólares.

Conclusiones del capítulo 3

1. Los modelos estadísticos matemáticos para los tiempos de (40, 80, y 120 segundos) en el proceso de precipitación muestran que las variables independientes de mayor influencia en el proceso de precipitación del sulfuro de níquel son la agitación y concentración del agente precipitante.
2. Se establecieron los modelos termodinámicos que describen el proceso de precipitación de sulfuro de níquel en función de la temperatura, donde la K_e depende de la naturaleza de la especie precipitada.
3. Los cálculos económicos preliminares de las pruebas, aplicados a la precipitación del sulfuro de níquel, demuestran que es factible la aplicación de los modelos obtenidos.
4. Desde el punto de vista socio ambiental la disminución de la dosificación de reactivo disminuye los daños al ecosistema, así como una mejora en las estructuras metálicas de las instalaciones y equipos automáticos de control de procesos.
5. Se establecieron los modelos cinéticos en función de la concentración y para la eficiencia de precipitación.

CONCLUSIONES GENERALES

Se determinaron las regularidades cinéticas que dan lugar a la precipitación del sulfuro de níquel, donde se alcanzan valores de precipitación por encima de 98.9 %, empleando la mínima dosificación de reactivo, mostrándose que las variables independientes de mayor influencia en el proceso de precipitación de sulfuro de níquel, son la agitación, la concentración de agente precipitante y por último la temperatura.

Se establecieron los modelos cinéticos para el proceso de precipitación de níquel en función de la concentración y la eficiencia de precipitación:

$$c(Ni)_t = e^{-1.235 * V * C_{NaHS}^{0.4027} * e^{\frac{442.65}{RT}} * Re^{0.3318} * t} * c(Ni)_{partida} - c(Ni)_e * (e^{-1.235 * V * C_{NaHS}^{0.4027} * e^{\frac{442.65}{RT}} * Re^{0.3318} * t} - 1)$$
$$\% P = \left[e^{-M * t} * c(Ni)_{partida} - c(Ni)_e * (e^{-M * t} - 1) \right] \frac{1}{c(NiT)_{C1}} * 100$$

RECOMENDACIONES

Considerar en futuras investigaciones, la posibilidad de realizar el estudio a escala industrial.

Utilizar los métodos y herramientas empleados en el trabajo, así como el comportamiento de los parámetros durante el proceso de precipitación de sulfuros de níquel, como referencia en futuros trabajos investigativos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguilar, R., Martínez- Guerra R., Poznyak A., (2002): "Reaction heat estimation in continuous chemical reactors using high gain observers". *Chemical Engineering Journal*, Vol. 87 (No. 3): pp 351-356.
2. Aguilar, R; Muhr., Plasari, Burty and P. Rocabois, 2006. "Comparative study of influence of homogeneous and heterogeneous (multi-phase). Precipitation processes on the particle size distribution. [2006.08.30] [online].
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/103527504/START>.
3. Aguilera Dall, M, 2000., "Precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacal". Trabajo de Diploma, ISMM.
4. Alexeiv, V. N., Qualitative Análisis. Moscow. Mir. 563p, 1971.
5. Avila Navarro, L, "Estudio preliminar de la oxidación y disolución de sulfatos de Ni y Co". Trabajo de Diploma, ISMM, 1997.
6. Babor, J. y J. Ibar., Química General Moderna. La Habana. Ciencia y Técnica. 1144p. Tomo II. 7^{ma} Edición. 1970
7. Blanco J., Química inorgánica II, Ediciones ENPES, La Habana. 1982
8. Bechtloff, B; P Justen y J, Ulrich., "The kinetics of heterogeneous solid - liquid reaction crystallizations", [2006.07.10], [on line].
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/81502258/START>.

9. Burns, D., Inorganic reaction chemistry, Tomo II. Publisher Chechester, 1981.
10. Burriel, M; L. Conde y S. Arribas,. Química analítica cualitativa. La Habana Instituto Cubano del Libro. 612p, 1972.
11. Capote Flores. N., “Caracterización del proceso de precipitación-oxidación de sulfuros mixtos obtenidos a partir de licores carbonato amoniacales”. Tesis de Maestría, Universidad de Oriente, 1996.
12. Castañeda D., “Obtención de carbonatos e hidróxido de alta pureza”. Centro de investigaciones de la laterita”, Informe de progreso, 2001.
13. Chang. L., “intensificación del proceso de precipitación de sulfuros en el proceso ácido de Moa”. Centro de investigaciones para la industria minero metalúrgica, Informe Técnico, 1986.
14. Chang, C. A.; Coello, V. A., “ Consideraciones sobre la metodología de investigación a escala de laboratorio para la reducción de menas lateríticas”. *Rev. Minería y Geología, Cuba*, Vol. XVIII (No.3-4): pp. 83-95, 2001.
15. Cuba, Centro de investigaciones de la laterita, (s.a) “Recuperación del cobalto y tratamiento y tratamiento de efluentes”. Proyecto de progreso.
16. Cuba, Grupo de mercado-CIS., “Perspectivas del níquel”. 1998.
17. Cuba, CEINNIQ., “Estudio de la precipitación de Níquel disuelto”, 2004.
18. Coello Mariño, N., “Influencia de la aireación en la precipitación selectiva del cobalto”. Trabajo de Diploma, ISMM, 2001.

19. Fernández P., “Estudio de factibilidad sobre refinación de los sulfuros de Ni + Co utilizando la tecnología Slovaca de Sered”. ECRRL, Informe Técnico, 1992.
20. Garrido Rodríguez, M; Fernández M, E y Otros., “Precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato-amoniacaes”. Minería y Geología. Vol.XVII. Nº 3 y 4.61-77, 2000.
21. Garrido Rodriguez, M., “Precipitación de sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones carbonato amoniacaes” .Tesis de Doctorado, ISMM, 2003.
22. García, Y y Sosa, M, 1998. “Precipitación de hierro (III) con hidróxido de amonio como agente precipitantes, en la primera etapa, a un pH de 3.5 unidades” Informe técnico, Facultad de Metalurgia, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa.
23. Glasstone, S., Termodinámica para químicos. 3^{era} Edición. Edición Aguilar. Madrid, 1987.
24. González Conte, E., “Precipitación de sulfuros(Níquel y cobalto) a partir de soluciones sintéticas”, Trabajo de Diploma, ISMM, 2000.
25. González, L., “Cinética de la precipitación de sulfuros de cobalto de los licores amoniacaes que contienen níquel “, Informe técnico, Centro de investigaciones del níquel, Moa, 1991.
26. González, E., “Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes sintéticas”, Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 2000.
27. Guerasimov, J et..al., Curso de química física. Tomo I. Editorial Mir. Moscú, 1971.

28. Hernández Pérez. R y Roque Rodríguez. A., "Recuperación de níquel de los efluentes de la destilación con sulfuro de sodio", ECRRL, Informe Técnico, 1986
29. Hernández Pérez. R., "Valoración económica del proyecto de recuperación de níquel disuelto en los efluentes de la destilación", ECRRL, Informe Técnico, 1992.
30. Hernández Pérez. R., "Proyecto para la modernización de la instalación de recuperación del níquel disuelto en los efluentes de la destilación del licor producto", ECRRL, Informe Técnico, 1996.
31. Hernández Sampier, R., Metodología de la Investigación. Ed. Félix Varela, La Habana,. 475 y 475p, 2004.
32. Jacobson, C., Enciclopedia of chemical reaction. Vol III. Reinhold Publishig Co, USA, 1945
33. Lissabet. G., "Recuperación del níquel disuelto "ECRRL, Informe Técnico, 1995.
34. Lobaina, O., "Pruebas a escala de banco para analizar el uso del sulfuro de sodio en la precipitación de sulfuros", Informe de investigación, Centro de Investigaciones del Níquel, Moa, 1994, 1998.
35. Magaña Haynes, M y otros., "Optimización de la precipitación de cobalto en los licores de la primera y segunda etapas de lixiviación", CEINNIQ", Proyecto N° 11068, 2007.
36. Matos Tamayo, R y Hing Cortón R., Aspectos fundamentales de la química física, Tomo II. Ed. Pueblo y Educación. La Habana, 343p, 1988.

37. Mellor, J., A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Tomo XV. Longmans Green, Londres, 1937
38. Ménes Vuelta. G., "Separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones amoniacales", Trabajo de Diploma, ISMM, 1998.
39. Milián Marín, A., "Estudio cinético del proceso de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto presentes en el licor de desecho WL, con hidrógenosulfuro de sodio", Trabajo de diploma, ISMM, 2002.
40. Miranda, A, Labrada, A y Sosa, M., "influencia de la temperatura, velocidad de agitación y concentración de reactivo hidrógenosulfuro de sodio sobre la precipitación de los sulfuros metálico", Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, 2002.
41. Mitrofanov, S. I; Barski, L. A y Samygin, V. D., Investigación de la capacidad de enriquecimiento de los minerales, Ed. Mir, Moscú, 1982.
42. Mosqueda M, A., "Estudio de la precipitación del níquel disuelto con recirculación del sulfuro de níquel como semilla", "Centro del níquel", Reporte técnico, 2005.
43. Perry, H. S. and C.H. Chilton., Chemical Engineer's Handbook. Ed. Pueblo y Educación. Tomo I, 1999.
44. Prilostky G y Bobes L., "Parametros que influyen sobre la cinética de precipitación de los sulfuros de níquel + cobalto 2da parte, "CIPIMM" , Informe técnico, 1998.

45. Remy H., Treatise on Inorganic Chemistry, Tomo II, Editorial Revolucionaria, La Habana, 1973.
46. Reyes Matos, R., "Experimentos industriales en el proceso de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto", Revista Tecnológica. Vol. I. N°1. 1997.40-46, 1997.
47. Rodríguez, Y., "Estudio del proceso de precipitación de metales en forma de sustancias poco solubles durante el tratamiento del licor amoniacal Cl de la Empresa Ernesto Che Guevara, con el residual agua del cooler de la Empresa Moa Nickel S.A. Pedro Soto Alba", Trabajo de Diploma. ISMM, 1995.
48. Rondón Contrera. I., "Evaluación de las condiciones hidrodinámicas en la precipitación del óxido de cobalto(III) hidratado", Trabajo de Diploma, ISMM, 2001.
49. Santana Milanés, Y y López Molina, Y., "Estudio de circuito de ensemillamiento de Cobalto en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara", Trabajo de diploma, ISMM, 2002.
50. Suárez, A, "Análisis del proceso de precipitación de sulfuros a partir de los licores carbonato amoniacales", Tesis en opción a Master en Ingeniería de procesos, Universidad de Oriente, 1998.
51. Sushokov, V., Termodinámica Técnica. Ed. Mir, Moscú, 415p, 1971
52. Sosa Martínez, M., "Regularidades físico químicas en la recuperación de las principales especies metálicas del licor residual de la empresa Comandante Pedro Sotro Alba, Moa Nickel. S.A", Tesis de Doctorado, ISMM, 2006

53. Soler Fornazzari, J., "Estudio fenomenológico de la recuperación de un residuo industrial líquido minero ácido", Universidad de Chile facultad de ciencia físicas y matemáticas departamento de ingeniería química, Santiago de Chile, 2002

54. Viera V, R; R Suárez, A y Fiffe M, L., Análisis del proceso de precipitación selectivo de cobalto en medio amoniacal", Centro de investigaciones de la laterita", Informe técnico, 1998.

55. Zelikman, A; G.Voldman y L. Veliaevskaya., Teoría de los procesos hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia. Moscú, 1975.

ANEXOS

Anexos 1.

Tabla 1. Concentración de níquel total en el licor clarificado para el año 2006, g/L

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agt	Sep	Oct	Nov	Dic
1	0,139	0,130	0,180	0,129	0,168	0,151	0,208	0,171	0,172	0,116	0,203	0,229
2	0,135	0,127	0,213	0,208	0,229	0,223	0,173	0,227	0,149	0,123	0,242	0,165
3	0,124	0,123	0,199	0,207	0,169	0,193	0,156	0,175	0,154	0,143	0,263	0,163
4	0,120	0,092	0,190	0,134	0,183	0,112	0,208	0,178	0,153	0,144	0,205	0,174
5	0,131	0,147	0,149	0,148	0,217	0,107	0,190	0,139	0,140	0,149	0,243	0,151
6	0,131	0,169	0,170	0,158	0,245	0,121	0,139	0,220	0,104	0,161	0,213	0,159
7	0,129	0,146	0,162	0,176	0,264	0,131	0,259	0,158	0,120	0,156	0,239	0,149
8	0,125	0,181	0,128	0,145	0,207	0,155	0,211	0,187	0,073	0,134	0,228	0,227
9	0,145	0,153	0,145	0,145	0,190	0,235	0,255	0,236	0,088	0,132	0,180	0,198
10	0,130	0,110	0,173	0,151	0,185	0,327	0,235	0,168	0,122	0,146	0,202	0,212
11	0,159	0,135	0,145	0,158	0,211	0,337	0,222	0,201	0,213	0,146	0,206	0,239
12	0,181	0,124	0,154	0,185	0,240	0,277	0,241	0,173	0,165	0,102	0,157	0,107
13	0,138	0,131	0,158	0,165	0,232	0,309	0,297	0,157	0,159	0,106	0,144	0,140
14	0,140	0,167	0,136	0,183	0,231	0,289	0,305	0,215	0,143	0,114	0,147	0,138
15	0,148	0,189	0,158	0,320	0,195	0,157	0,221	0,246	0,148	0,123	0,176	0,150
16	0,103	0,192	0,136	0,399	0,225	0,151	0,196	0,230	0,106	0,133	0,182	0,148
17	0,113	0,162	0,148	0,237	0,256	0,178	0,188	0,199	0,109	0,117	0,183	0,152
18	0,132	0,136	0,195	0,231	0,225	0,150	0,147	0,256	0,121	0,167	0,143	0,153
19	0,126	0,125	0,150	0,220	0,349	0,200	0,188	0,126	0,141	0,132	0,201	0,171
20	0,137	0,135	0,166	0,322	0,349	0,162	0,185	0,145	0,147	0,109	0,181	0,271
21	0,168	0,143	0,150	0,220	0,349	0,200	0,188	0,126	0,141	0,145	0,201	0,171
22	0,130	0,151	0,131	0,182	0,227	0,191	0,175	0,158	0,146	0,153	0,216	0,181
23	0,120	0,150	0,108	0,199	0,221	0,175	0,175	0,177	0,120	0,186	0,221	0,202
24	0,094	0,177	0,126	0,235	0,168	0,276	0,193	0,163	0,092	0,173	0,217	0,203
25	0,100	0,145	0,141	0,185	0,132	0,223	0,187	0,160	0,137	0,163	0,198	0,162
26	0,095	0,144	0,188	0,241	0,200	0,244	0,200	0,174	0,114	0,170	0,187	0,191
27	0,100	0,144	0,201	0,233	0,201	0,259	0,185	0,144	0,156	0,182	0,147	0,211
28	0,157	0,142	0,145	0,288	0,160	0,291	0,208	0,161	0,152	0,175	0,132	0,222
29	0,168		0,143	0,194	0,140	0,294	0,187	0,160	0,149	0,193	0,096	0,281
30	0,165		0,137	0,214	0,135	0,211	0,204	0,203	0,142	0,155	0,185	0,242
31	0,132		0,134		0,128		0,155	0,183		0,171		0,213
Promedio	0,133	0,145	0,157	0,207	0,214	0,211	0,203	0,181	0,136	0,146	0,191	0,186
Mediana	0,131	0,144	0,150	0,197	0,211	0,200	0,193	0,174	0,142	0,146	0,199	0,174
Desv Estd	0,022	0,023	0,025	0,061	0,058	0,067	0,039	0,034	0,028	0,025	0,037	0,041
Máximo	0,181	0,192	0,213	0,399	0,349	0,337	0,305	0,256	0,213	0,193	0,263	0,281
Mínimo	0,094	0,092	0,108	0,129	0,128	0,107	0,139	0,126	0,073	0,102	0,096	0,107

Anexos 1.

Tabla 2. Concentración de níquel disuelto en el licor clarificado para el año 2006, g/L

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agt	Sep	Oct	Nov	Dic
1	0,073	0,065	0,085	0,077	0,086	0,076	0,085	0,085	0,070	0,048	0,107	0,131
2	0,069	0,056	0,099	0,080	0,095	0,107	0,084	0,101	0,076	0,052	0,091	0,071
3	0,068	0,060	0,105	0,079	0,081	0,094	0,068	0,088	0,077	0,075	0,102	0,080
4	0,069	0,049	0,102	0,087	0,077	0,062	0,108	0,085	0,072	0,058	0,087	0,065
5	0,069	0,073	0,084	0,085	0,094	0,052	0,087	0,069	0,063	0,076	0,114	0,071
6	0,069	0,075	0,094	0,080	0,120	0,053	0,082	0,100	0,043	0,063	0,101	0,062
7	0,050	0,071	0,067	0,090	0,129	0,067	0,125	0,069	0,050	0,067	0,110	0,067
8	0,060	0,089	0,066	0,080	0,090	0,079	0,108	0,083	0,033	0,063	0,118	0,102
9	0,070	0,072	0,062	0,062	0,099	0,138	0,104	0,101	0,050	0,046	0,076	0,090
10	0,066	0,054	0,068	0,066	0,080	0,148	0,107	0,079	0,062	0,061	0,098	0,082
11	0,091	0,072	0,082	0,065	0,095	0,157	0,095	0,079	0,081	0,066	0,089	0,112
12	0,110	0,063	0,080	0,102	0,102	0,128	0,103	0,076	0,082	0,046	0,067	0,051
13	0,069	0,059	0,082	0,075	0,114	0,112	0,109	0,064	0,066	0,060	0,055	0,058
14	0,063	0,065	0,073	0,099	0,112	0,097	0,144	0,077	0,065	0,054	0,072	0,076
15	0,063	0,078	0,062	0,163	0,099	0,071	0,091	0,114	0,064	0,063	0,069	0,077
16	0,045	0,093	0,070	0,154	0,101	0,076	0,079	0,098	0,052	0,056	0,083	0,070
17	0,054	0,084	0,067	0,112	0,131	0,076	0,076	0,073	0,052	0,039	0,078	0,065
18	0,067	0,079	0,089	0,109	0,103	0,075	0,054	0,115	0,054	0,071	0,061	0,066
19	0,058	0,070	0,094	0,139	0,174	0,056	0,058	0,060	0,065	0,059	0,051	0,070
20	0,071	0,066	0,094	0,154	0,217	0,079	0,083	0,048	0,062	0,049	0,060	0,130
21	0,074	0,071	0,083	0,121	0,179	0,094	0,078	0,053	0,061	0,062	0,081	0,071
22	0,042	0,076	0,069	0,103	0,096	0,086	0,088	0,072	0,066	0,074	0,073	0,068
23	0,055	0,080	0,053	0,099	0,105	0,092	0,088	0,088	0,045	0,077	0,079	0,079
24	0,040	0,088	0,071	0,116	0,070	0,121	0,085	0,071	0,044	0,074	0,090	0,083
25	0,044	0,082	0,055	0,096	0,059	0,109	0,071	0,081	0,056	0,052	0,080	0,059
26	0,045	0,077	0,087	0,095	0,091	0,103	0,084	0,075	0,052	0,076	0,082	0,087
27	0,051	0,076	0,096	0,105	0,090	0,101	0,081	0,073	0,064	0,075	0,057	0,107
28	0,086	0,069	0,067	0,156	0,081	0,149	0,103	0,081	0,065	0,072	0,052	0,095
29	0,083		0,069	0,107	0,077	0,163	0,095	0,080	0,077	0,081	0,041	0,121
30	0,078		0,066	0,107	0,058	0,095	0,089	0,064	0,061	0,078	0,060	0,110
31	0,067		0,063		0,069		0,080	0,059		0,089		0,094
Promedio	0,065	0,072	0,078	0,102	0,102	0,097	0,090	0,079	0,061	0,064	0,079	0,083
Mediana	0,067	0,072	0,073	0,099	0,095	0,094	0,087	0,079	0,063	0,063	0,079	0,077
Desv Estd	0,015	0,011	0,014	0,028	0,035	0,031	0,018	0,016	0,012	0,012	0,020	0,021
Máximo	0,110	0,093	0,105	0,163	0,217	0,163	0,144	0,115	0,082	0,089	0,118	0,131
Mínimo	0,040	0,049	0,053	0,062	0,058	0,052	0,054	0,048	0,033	0,039	0,041	0,051

Anexos 1.

Tabla 3. Concentración de níquel total en el licor al dique de cola para el año 2006, g/L

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agt	Sep	Oct	Nov	Dic
1	0,007	0,007	0,004	0,006	0,004	0,006	0,008	0,007	0,005	0,005	0,017	0,008
2	0,006	0,006	0,005	0,004	0,006	0,008	0,007	0,008	0,005	0,007	0,007	0,008
3	0,008	0,007	0,008	0,006	0,008	0,005	0,006	0,007	0,006	0,008	0,007	0,006
4	0,005	0,005	0,007	0,009	0,006	0,005	0,006	0,012	0,007	0,006	0,006	0,007
5	0,005	0,005	0,007	0,010	0,006	0,006	0,008	0,011	0,007	0,006	0,009	0,009
6	0,005	0,005	0,007	0,007	0,007	0,006	0,005	0,005	0,006	0,006	0,008	0,009
7	0,007	0,004	0,006	0,006	0,007	0,007	0,006	0,007	0,004	0,008	0,007	0,012
8	0,007	0,007	0,006	0,006	0,008	0,007	0,006	0,005	0,004	0,004	0,012	0,008
9	0,005	0,008	0,006	0,007	0,007	0,012	0,007	0,007	0,005	0,005	0,010	0,006
10	0,006	0,005	0,005	0,006	0,006	0,012	0,007	0,007	0,005	0,009	0,005	0,005
11	0,007	0,007	0,007	0,006	0,005	0,008	0,008	0,038	0,006	0,006	0,010	0,009
12	0,007	0,006	0,005	0,007	0,005	0,008	0,008	0,008	0,008	0,005	0,005	0,007
13	0,006	0,008	0,005	0,009	0,005	0,008	0,007	0,012	0,009	0,005	0,005	0,005
14	0,005	0,009	0,005	0,007	0,006	0,008	0,013	0,009	0,008	0,004	0,006	0,005
15	0,005	0,007	0,005	0,007	0,007	0,007	0,006	0,010	0,008	0,007	0,007	0,006
16	0,008	0,013	0,007	0,008	0,005	0,008	0,007	0,007	0,006	0,006	0,005	0,007
17	0,007	0,009	0,004	0,008	0,006	0,008	0,007	0,006	0,008	0,004	0,004	0,004
18	0,006	0,007	0,006	0,006	0,007	0,007	0,008	0,006	0,006	0,010	0,006	0,005
19	0,008	0,005	0,006	0,009	0,006	0,007	0,008	0,007	0,007	0,009	0,004	0,007
20	0,006	0,006	0,006	0,009	0,014	0,005	0,008	0,007	0,007	0,007	0,005	0,006
21	0,006	0,004	0,006	0,007	0,006	0,007	0,008	0,007	0,007	0,008	0,004	0,007
22	0,006	0,004	0,006	0,007	0,005	0,007	0,005	0,004	0,005	0,006	0,008	0,005
23	0,006	0,006	0,005	0,007	0,005	0,007	0,005	0,008	0,004	0,011	0,009	0,005
24	0,004	0,005	0,007	0,008	0,008	0,007	0,006	0,005	0,005	0,009	0,012	0,009
25	0,008	0,009	0,006	0,008	0,007	0,006	0,007	0,004	0,007	0,005	0,009	0,005
26	0,007	0,007	0,006	0,006	0,009	0,009	0,008	0,006	0,005	0,008	0,008	0,006
27	0,007	0,005	0,008	0,007	0,006	0,013	0,009	0,008	0,007	0,005	0,006	0,006
28	0,006	0,007	0,009	0,008	0,005	0,011	0,011	0,009	0,007	0,006	0,006	0,005
29	0,005		0,009	0,007	0,005	0,006	0,013	0,006	0,008	0,009	0,006	0,007
30	0,006		0,009	0,008	0,005	0,004	0,007	0,008	0,005	0,007	0,007	0,007
31	0,005		0,007		0,006		0,006	0,006		0,007		0,006
Promedio	0,006	0,007	0,006	0,007	0,006	0,007	0,007	0,008	0,006	0,007	0,007	0,007
Mediana	0,006	0,007	0,006	0,007	0,006	0,007	0,007	0,007	0,006	0,006	0,007	0,006
Desv Estd	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,006	0,001	0,002	0,003	0,002
Máximo	0,008	0,013	0,009	0,010	0,014	0,013	0,013	0,038	0,009	0,011	0,017	0,012
Mínimo	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004

Anexos 1.

Tabla 4. Concentración de níquel disuelto en el licor al dique de cola para el año 2006, g/L

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agt	Sep	Oct	Nov	Dic
1	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002
2	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001
3	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	0,003	0,003	0,001
4	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001	0,002	0,002
5	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
6	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,003	0,003
7	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001
8	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004	0,002
9	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002
10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
11	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,015	0,002	0,002	0,003	0,002
12	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,001	0,001
13	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
14	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,004	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
15	0,001	0,002	0,001	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
16	0,002	0,003	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
17	0,002	0,003	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
18	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
19	0,002	0,001	0,001	0,002	0,007	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
20	0,002	0,002	0,001	0,002	0,004	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
21	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002
22	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
23	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001
24	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,003	0,003	0,002
25	0,001	0,003	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001
26	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001
27	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
28	0,002	0,001	0,002	0,003	0,001	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002
29	0,001		0,002	0,002	0,001	0,002	0,004	0,002	0,002	0,003	0,001	0,002
30	0,002		0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,003
31	0,001		0,001		0,002		0,002	0,001		0,002		0,001
Promedio	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Mediana	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
Desv Estd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000
Máximo	0,003	0,003	0,002	0,003	0,007	0,003	0,004	0,015	0,003	0,003	0,004	0,003
Mínimo	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Anexos 1.

Tabla 5. Flujo de licor clarificado para el año 2006, m³/día

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agt	Sep	Oct	Nov	Dic
1	8239	9022	8790	8583	9173	9183	8481	8789	8670	7902	8252	8730
2	8808	8738	8249	8548	8887	8830	8552	8370	7502	8248	8043	8575
3	8979	8388	8494	8707	8948	8817	8695	8628	9222	7830	8819	8378
4	8265	8359	8364	8924	8916	8927	8702	8313	9244	8181	8364	8165
5	8553	8458	8206	8073	8858	8838	8672	8254	8726	8565	8536	8776
6	8553	8730	8263	7405	8804	9219	8874	8250	8461	8166	8194	9056
7	8248	8567	8358	7116	8830	8558	8603	8166	8510	8408	8300	8900
8	8682	8411	8183	6835	8807	9284	8729	8494	6116	8182	8111	8516
9	8559	8477	8952	5525	8517	9135	8816	6426	8425	8347	8223	9069
10	8124	8934	8919	4999	8689	8942	8968	7185	8298	8216	8682	8787
11	8380	8541	8906	5011	8594	8847	9080	9688	8340	8368	8683	8085
12	8572	8507	8932	6473	8771	7011	8656	9671	8524	7903	8852	8050
13	8561	8624	8716	6245	9002	8235	8624	9577	8639	7940	8735	7964
14	8258	8645	8518	9590	9151	9191	8609	8934	7945	8060	8468	8660
15	8939	8681	8647	9572	9037	8257	8641	8422	8157	8507	8364	8637
16	8805	8514	8485	8927	9096	8944	8563	8575	8214	8696	8334	8520
17	8639	8154	8658	9362	9100	8786	8322	8578	8602	8641	8477	8621
18	8470	8382	8230	9411	8898	8273	9058	8715	8608	8924	8669	8025
19	8900	8634	8927	9140	8704	8707	8268	8606	8754	8755	8702	8217
20	8767	8589	8685	8934	8778	9352	8480	8799	8343	8820	8670	8271
21	8717	8860	8927	9140	8704	8707	8268	8606	8754	8399	8702	8217
22	8848	8809	8769	8973	8621	8565	8537	8674	8820	8580	8977	8236
23	8764	9007	8670	9168	8715	8406	8537	8613	8657	8475	9173	8242
24	8958	8897	8965	9093	8858	7396	8660	8705	8763	8351	8249	8622
25	8914	8535	9016	9035	8945	6489	8823	7667	8844	8298	8401	8695
26	8785	8886	8640	9023	8924	9752	8773	8000	8878	8200	7919	8697
27	8691	9042	9026	9336	8024	9533	8432	9225	8768	8275	6511	8735
28	8753	8750	8717	9135	8746	9548	8760	8342	8455	8478	7040	8631
29	8995		8621	9067	8911	8375	8686	8380	8025	8899	9573	8392
30	9289		8529	9177	8532	8582	8750	8346	8016	8532	9751	8474
31	9132		8633		8633		8332	8340		8349		8959
Promedio	8682	8648	8645	8284	8812	8690	8644	8495	8443	8371	8459	8513
Mediana	8717	8629	8658	8954	8830	8824	8656	8575	8563	8351	8473	8575
Desv Estd	280	226	260	1389	227	713	205	642	572	287	617	306
Máximo	9289	9042	9026	9590	9173	9752	9080	9688	9244	8924	9751	9069
Mínimo	8124	8154	8183	4999	8024	6489	8268	6426	6116	7830	6511	7964

Anexos 1.

Tabla 6. Concentración de níquel total en el licor clarificado para el año 2007, g/L

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agt	Sep	Oct	Nov	Dic
1	0,216	0,246	0,228	0,158	0,116	0,128	0,185	0,127	0,155	0,223	0,228	0,149
2	0,155	0,232	0,194	0,179	0,098	0,107	0,179	0,136	0,149	0,283	0,196	0,125
3	0,203	0,183	0,251	0,139	0,135	0,155	0,130	0,138	0,136	0,276	0,306	0,157
4	0,173	0,206	0,199	0,211	0,177	0,144	0,271	0,109	0,148	0,202	0,248	0,178
5	0,175	0,175	0,218	0,172	0,229	0,164	0,193	0,172	0,113	0,220	0,146	0,211
6	0,194	0,141	0,195	0,229	0,147	0,146	0,226	0,168	0,209	0,170	0,124	0,165
7	0,177	0,155	0,144	0,169	0,197	0,216	0,253	0,145	0,201	0,212	0,162	0,151
8	0,159	0,176	0,205	0,243	0,228	0,184	0,242	0,233	0,186	0,199	0,091	0,125
9	0,172	0,195	0,210	0,158	0,265	0,176	0,221	0,179	0,239	0,144	0,189	0,129
10	0,151	0,216	0,147	0,247	0,144	0,186	0,164	0,285	0,133	0,233	0,252	0,136
11	0,208	0,219	0,136	0,228	0,168	0,220	0,139	0,208	0,209	0,246	0,225	0,225
12	0,200	0,195	0,150	0,244	0,167	0,169	0,296	0,120	0,140	0,274	0,199	0,194
13	0,228	0,141	0,133	0,189	0,148	0,160	0,245	0,245	0,118	0,210	0,105	0,289
14	0,263	0,182	0,115	0,233	0,146	0,245	0,203	0,332	0,233	0,201	0,104	0,320
15	0,191	0,303	0,067	0,393	0,139	0,217	0,193	0,234	0,207	0,122	0,140	0,238
16	0,192	0,200	0,159	0,335	0,133	0,236	0,161	0,162	0,278	0,223	0,178	0,190
17	0,198	0,208	0,297	0,168	0,161	0,216	0,178	0,147	0,306	0,240	0,251	0,179
18	0,215	0,108	0,301	0,153	0,210	0,151	0,180	0,112	0,258	0,243	0,165	0,152
19	0,253	0,100	0,171	0,095	0,201	0,185	0,166	0,140	0,155	0,170	0,121	0,211
20	0,155	0,213	0,178	0,089	0,200	0,213	0,221	0,119	0,131	0,168	0,221	0,251
21	0,222	0,096	0,171	0,095	0,201	0,185	0,166	0,140	0,155	0,146	0,121	0,211
22	0,214	0,256	0,158	0,090	0,216	0,174	0,250	0,108	0,253	0,151	0,158	0,175
23	0,275	0,369	0,218	0,209	0,243	0,142	0,199	0,172	0,178	0,108	0,141	0,147
24	0,292	0,309	0,205	0,182	0,266	0,126	0,247	0,169	0,260	0,219	0,070	0,154
25	0,215	0,257	0,302	0,148	0,153	0,126	0,182	0,096	0,274	0,214	0,186	0,160
26	0,260	0,227	0,197	0,178	0,180	0,201	0,136	0,096	0,107	0,222	0,160	0,201
27	0,151	0,186	0,140	0,128	0,109	0,218	0,084	0,118	0,212	0,256	0,210	0,166
28	0,182	0,214	0,147	0,162	0,144	0,242	0,181	0,129	0,260	0,176	0,260	0,204
29	0,177		0,242	0,136	0,163	0,252	0,122	0,131	0,215	0,165	0,197	0,179
30	0,226		0,214	0,155	0,133	0,183	0,154	0,147	0,263	0,124	0,209	0,203
31	0,247		0,197		0,117		0,172	0,191		0,097		0,179
Promedio	0,204	0,204	0,190	0,184	0,172	0,182	0,192	0,162	0,196	0,198	0,179	0,186
Mediana	0,200	0,203	0,195	0,170	0,163	0,184	0,182	0,145	0,204	0,210	0,182	0,179
Desv Estd	0,038	0,061	0,054	0,068	0,045	0,039	0,048	0,056	0,057	0,050	0,057	0,045
Máximo	0,292	0,369	0,302	0,393	0,266	0,252	0,296	0,332	0,306	0,283	0,306	0,320
Mínimo	0,151	0,096	0,067	0,089	0,098	0,107	0,084	0,096	0,107	0,097	0,070	0,125

Anexos 1.

Tabla 7. Concentración de níquel disuelto en el licor clarificado para el año 2007, g/L

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agt	Sep	Oct	Nov	Dic
1	0,092	0,109	0,086	0,077	0,054	0,061	0,069	0,048	0,064	0,098	0,098	0,055
2	0,062	0,092	0,087	0,066	0,046	0,056	0,071	0,066	0,058	0,113	0,079	0,049
3	0,097	0,084	0,113	0,063	0,067	0,057	0,054	0,062	0,056	0,114	0,155	0,076
4	0,081	0,103	0,079	0,101	0,068	0,070	0,096	0,051	0,074	0,078	0,098	0,085
5	0,073	0,081	0,082	0,081	0,104	0,079	0,085	0,076	0,060	0,082	0,070	0,084
6	0,096	0,073	0,076	0,115	0,064	0,061	0,084	0,073	0,105	0,074	0,049	0,070
7	0,068	0,078	0,075	0,076	0,081	0,085	0,095	0,071	0,093	0,093	0,069	0,074
8	0,065	0,078	0,084	0,105	0,081	0,078	0,093	0,103	0,081	0,102	0,029	0,060
9	0,072	0,085	0,076	0,065	0,109	0,062	0,082	0,073	0,094	0,075	0,081	0,056
10	0,074	0,094	0,056	0,116	0,057	0,064	0,076	0,125	0,049	0,105	0,100	0,054
11	0,100	0,097	0,060	0,101	0,074	0,091	0,046	0,084	0,089	0,114	0,101	0,098
12	0,094	0,078	0,071	0,094	0,072	0,078	0,108	0,061	0,058	0,117	0,074	0,087
13	0,092	0,060	0,060	0,089	0,070	0,064	0,094	0,104	0,042	0,091	0,050	0,170
14	0,107	0,093	0,057	0,102	0,068	0,116	0,077	0,149	0,099	0,092	0,042	0,116
15	0,092	0,154	0,030	0,173	0,065	0,093	0,079	0,088	0,090	0,047	0,058	0,113
16	0,081	0,078	0,077	0,146	0,067	0,090	0,065	0,068	0,114	0,105	0,049	0,088
17	0,094	0,081	0,131	0,070	0,070	0,087	0,071	0,057	0,127	0,109	0,107	0,070
18	0,096	0,041	0,113	0,060	0,090	0,068	0,065	0,050	0,115	0,114	0,060	0,065
19	0,133	0,036	0,172	0,066	0,072	0,080	0,069	0,052	0,095	0,071	0,099	0,096
20	0,079	0,086	0,099	0,042	0,089	0,079	0,101	0,059	0,075	0,054	0,101	0,091
21	0,086	0,042	0,070	0,042	0,085	0,063	0,097	0,075	0,071	0,061	0,046	0,093
22	0,099	0,125	0,071	0,039	0,101	0,077	0,132	0,041	0,107	0,069	0,051	0,067
23	0,111	0,162	0,093	0,095	0,106	0,077	0,085	0,069	0,073	0,046	0,047	0,059
24	0,115	0,129	0,079	0,081	0,114	0,061	0,114	0,068	0,116	0,097	0,027	0,057
25	0,125	0,097	0,155	0,071	0,076	0,056	0,076	0,044	0,120	0,095	0,076	0,061
26	0,115	0,102	0,095	0,075	0,073	0,099	0,053	0,046	0,036	0,063	0,069	0,092
27	0,064	0,077	0,077	0,057	0,048	0,096	0,042	0,059	0,103	0,095	0,088	0,088
28	0,083	0,078	0,061	0,052	0,066	0,095	0,078	0,066	0,109	0,078	0,116	0,094
29	0,065		0,132	0,058	0,073	0,092	0,058	0,067	0,095	0,067	0,078	0,076
30	0,093		0,104	0,064	0,055	0,067	0,060	0,071	0,094	0,059	0,081	0,092
31	0,092		0,075		0,065		0,070	0,075		0,047		0,084
Promedio	0,090	0,089	0,087	0,081	0,075	0,077	0,079	0,071	0,085	0,085	0,075	0,081
Mediana	0,092	0,084	0,079	0,075	0,072	0,078	0,077	0,068	0,092	0,091	0,075	0,084
Desv Estd	0,018	0,029	0,030	0,030	0,018	0,015	0,020	0,023	0,025	0,022	0,028	0,024
Máximo	0,133	0,162	0,172	0,173	0,114	0,116	0,132	0,149	0,127	0,117	0,155	0,170
Mínimo	0,062	0,036	0,030	0,039	0,046	0,056	0,042	0,041	0,036	0,046	0,027	0,049

Anexos 1.

Tabla 8. Concentración de níquel total en el licor al dique de cola para el año 2007, g/L

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agt	Sep	Oct	Nov	Dic
1	0,007	0,006	0,005	0,008	0,006	0,007	0,004	0,004	0,005	0,006	0,013	0,007
2	0,006	0,007	0,008	0,006	0,005	0,007	0,006	0,006	0,007	0,010	0,012	0,006
3	0,006	0,006	0,006	0,004	0,004	0,007	0,005	0,006	0,005	0,010	0,011	0,008
4	0,006	0,007	0,006	0,005	0,006	0,005	0,008	0,005	0,007	0,008	0,013	0,007
5	0,004	0,005	0,006	0,006	0,008	0,007	0,008	0,007	0,008	0,007	0,021	0,009
6	0,006	0,006	0,005	0,012	0,005	0,009	0,010	0,008	0,010	0,008	0,009	0,008
7	0,005	0,006	0,004	0,006	0,009	0,006	0,007	0,005	0,010	0,009	0,011	0,008
8	0,005	0,005	0,009	0,006	0,005	0,005	0,007	0,007	0,010	0,007	0,004	0,008
9	0,006	0,007	0,006	0,005	0,006	0,005	0,013	0,004	0,009	0,009	0,004	0,005
10	0,005	0,005	0,006	0,009	0,005	0,008	0,007	0,006	0,009	0,009	0,013	0,004
11	0,010	0,007	0,008	0,007	0,005	0,007	0,004	0,011	0,016	0,008	0,004	0,007
12	0,010	0,005	0,006	0,006	0,007	0,005	0,006	0,012	0,020	0,009	0,005	0,008
13	0,005	0,007	0,006	0,005	0,005	0,007	0,006	0,008	0,008	0,008	0,005	0,008
14	0,006	0,011	0,006	0,006	0,004	0,008	0,006	0,009	0,008	0,007	0,002	0,008
15	0,006	0,008	0,008	0,006	0,005	0,005	0,009	0,005	0,011	0,005	0,004	0,004
16	0,006	0,006	0,011	0,020	0,005	0,006	0,007	0,006	0,014	0,009	0,005	0,004
17	0,008	0,007	0,012	0,007	0,009	0,006	0,010	0,006	0,010	0,008	0,009	0,006
18	0,008	0,009	0,040	0,006	0,011	0,007	0,007	0,003	0,007	0,005	0,007	0,004
19	0,006	0,006	0,007	0,005	0,003	0,008	0,009	0,007	0,007	0,004	0,005	0,006
20	0,008	0,006	0,008	0,003	0,006	0,005	0,010	0,006	0,008	0,007	0,011	0,006
21	0,005	0,006	0,007	0,005	0,003	0,008	0,009	0,007	0,007	0,008	0,005	0,006
22	0,006	0,022	0,006	0,004	0,006	0,007	0,014	0,007	0,009	0,009	0,006	0,006
23	0,007	0,005	0,007	0,005	0,007	0,003	0,018	0,010	0,009	0,008	0,005	0,010
24	0,006	0,007	0,006	0,005	0,008	0,006	0,007	0,009	0,009	0,010	0,004	0,010
25	0,006	0,008	0,004	0,004	0,009	0,006	0,006	0,006	0,010	0,009	0,005	0,009
26	0,005	0,005	0,006	0,005	0,010	0,010	0,004	0,006	0,008	0,006	0,007	0,010
27	0,006	0,007	0,004	0,004	0,005	0,008	0,006	0,008	0,006	0,009	0,005	0,010
28	0,006	0,004	0,005	0,004	0,004	0,104	0,010	0,009	0,009	0,013	0,010	0,010
29	0,004		0,005	0,005	0,004	0,012	0,008	0,008	0,009	0,014	0,011	0,010
30	0,005		0,008	0,006	0,005	0,005	0,005	0,007	0,007	0,010	0,007	0,007
31	0,005		0,009		0,005		0,007	0,008		0,010		0,010
Promedio	0,006	0,007	0,008	0,006	0,006	0,010	0,008	0,007	0,009	0,008	0,008	0,007
Mediana	0,006	0,006	0,006	0,005	0,005	0,007	0,007	0,007	0,009	0,008	0,006	0,008
Desv Estd	0,001	0,003	0,006	0,003	0,002	0,018	0,003	0,002	0,003	0,002	0,004	0,002
Máximo	0,010	0,022	0,040	0,020	0,011	0,104	0,018	0,012	0,020	0,014	0,021	0,010
Mínimo	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,005	0,004	0,002	0,004

Anexos 1.

Tabla 9. Concentración de níquel disuelto en el licor al dique de cola para el año 2007, g/L

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agt	Sep	Oct	Nov	Dic
1	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
2	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002
3	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
4	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002
5	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,003	0,001
6	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
7	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002
8	0,001	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
9	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
10	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001
11	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,000	0,002
12	0,003	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,003	0,004	0,002	0,001	0,002
13	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002
14	0,002	0,004	0,005	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
15	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001
16	0,002	0,002	0,006	0,004	0,001	0,002	0,002	0,001	0,005	0,002	0,002	0,001
17	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002
18	0,003	0,002	0,003	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
19	0,001	0,001	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
20	0,002	0,001	0,003	0,002	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002
21	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
22	0,002	0,013	0,002	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
23	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,005	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002
24	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	0,002
25	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002
26	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003
27	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,004	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002
28	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,043	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002
29	0,001		0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002	0,002
30	0,001		0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001
31	0,001		0,002		0,001		0,002	0,001		0,002		0,008
Promedio	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002
Mediana	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002
Desv Estd	0,001	0,002	0,001	0,001	0,000	0,008	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001
Máximo	0,003	0,013	0,006	0,004	0,002	0,043	0,005	0,003	0,005	0,003	0,003	0,008
Mínimo	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001

Anexos 1.

Tabla 10. Flujo de licor clarificado para el año 2007, m³/día

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agt	Sep	Oct	Nov	Dic
1	8560	8062	7910	8197	8292	6852	8093	8135	8566	8599	6421	8291
2	8413	8197	8934	7754	8309	6151	8340	7238	9085	8520	8161	8258
3	8309	8176	7441	7985	8471	7267	8494	8232	8455	8399	8106	8300
4	8251	8272	8517	7248	8315	8397	8407	8196	7953	8466	8128	8213
5	8328	8345	8292	7650	8373	8196	8477	8353	8354	8610	8120	10022
6	8083	8569	8438	7850	8095	7506	8316	8312	8591	6512	8152	10114
7	8640	8057	8439	8398	8322	8342	8398	8622	8366	8304	8162	9448
8	8403	7588	8615	8157	8118	9070	8407	8359	8433	8743	8002	8858
9	8462	7833	8580	8019	8224	8337	9212	8311	8331	8882	8005	8798
10	8639	8518	8634	8159	8223	8609	8795	8399	8137	8898	8080	8648
11	8578	8336	8110	8158	8152	8217	8236	8364	8145	8833	8211	8186
12	8870	8467	8522	8160	8139	8226	8291	8340	8185	8363	8416	8279
13	8699	8569	8227	7931	8104	8306	8283	8340	8049	8314	8415	8463
14	8587	8410	4093	8213	8340	7999	8609	8331	8191	8444	8760	8695
15	8545	8219	8695	8561	8074	8302	8458	8382	7982	8648	8573	8439
16	8224	8715	9228	8160	8201	8682	8457	7595	8395	8319	8336	8153
17	7132	8711	9308	8276	8298	8421	8462	8704	8219	8304	8301	8221
18	8413	8941	8940	8432	8405	8384	8265	8716	8242	8224	8359	8062
19	8366	8980	8426	8156	8419	8300	8351	9186	8758	8027	8415	8409
20	8071	9330	8343	7869	8618	8241	8362	9037	7624	7905	8420	8556
21	8842	9150	8426	8156	8419	8300	8351	9186	8758	8298	8415	8409
22	8672	8439	8248	8426	8479	8173	8657	9033	7633	7543	8369	8347
23	8256	8803	8557	8139	8535	8668	7396	8431	8784	8262	8262	8060
24	8863	8574	8679	8113	8393	8678	9099	8244	8675	8298	8210	8077
25	8459	8260	8590	8062	8282	8532	7907	8231	5603	7949	8370	7796
26	8657	8478	8371	7998	8235	8425	7906	8333	5945	8177	8570	8108
27	8766	8747	7166	7810	8127	8167	9145	8364	8719	8312	8565	8261
28	8484	7808	7548	8122	8341	7560	8932	8255	9332	8505	8469	8318
29	8474		7730	8370	8161	8225	8473	7332	9790	8124	8480	8015
30	8576		7579	8266	8300	8210	8357	8800	9074	8171	8450	8393
31	8306		7735		8314		8291	8219		8134		8347
Promedio	8449	8448	8204	8093	8293	8158	8427	8374	8279	8293	8257	8469
Mediana	8474	8453	8426	8156	8300	8300	8398	8340	8360	8312	8348	8318
Desv Estd	322	400	912	263	137	579	363	441	826	442	393	525
Máximo	8870	9330	9308	8561	8618	9070	9212	9186	9790	8898	8760	10114
Mínimo	7132	7588	4093	7248	8074	6151	7396	7238	5603	6512	6421	7796

Anexos 2.

Tabla 11. Concentración inicial de níquel total y promedio de concentraciones, g/L

No	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)
	Replica 1	Replica 2	Replica 3	promedio
1	0,2645	0,216	0,1956	0,2254
2	0,231	0,196	0,213	0,2133
3	0,1873	0,1856	0,1956	0,1895
4	0,2103	0,289	0,2186	0,2393
5	0,1832	0,2896	0,2756	0,2495
6	0,1756	0,2456	0,196	0,2057
7	0,21	0,2145	0,1878	0,2041
8	0,233	0,2135	0,2386	0,2284

Tabla 12. Concentración final de níquel total y promedio de concentraciones a los 40 segundos de iniciado el proceso, g/L

No	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)
	Replica 1	Replica 2	Replica 3	promedio
1	0,0336	0,037	0,0353	0,0353
2	0,0348	0,0251	0,0402	0,0334
3	0,0445	0,0419	0,0437	0,0434
4	0,062	0,0888	0,0549	0,0686
5	0,036	0,0543	0,0622	0,0508
6	0,0352	0,0598	0,0514	0,0488
7	0,076	0,0717	0,0559	0,0679
8	0,0721	0,0811	0,0688	0,0740

Tabla 13. Porcentaje de precipitación según las concentraciones finales de Ni total y promedio de eficiencia a los 40 segundos de iniciado el proceso, %

No	Eficiencia (%)	Eficiencia (%)	Eficiencia (%)	Eficiencia (%)
	Replica 1	Replica 2	Replica 3	promedio
1	86,03	81,18	80,13	82,45
2	83,43	85,91	79,24	82,86
3	73,89	75,17	75,41	74,82
4	67,55	66,21	72,36	68,71
5	78,36	79,37	75,16	77,63
6	77,94	73,21	71,14	74,10
7	60,18	63,24	67,24	63,55
8	65,95	58,24	68,26	64,15

Anexos 2.

Tabla 14. Concentración final de níquel total y promedio de concentraciones a los 80 segundos de iniciado el proceso, g/L

No	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)
	Replica 1	Replica 2	Replica 3	promedio
1	0,003	0,0001	0,0002	0,0011
2	0,0003	0,0015	0,0012	0,0010
3	0,0049	0,0041	0,0048	0,0046
4	0,0059	0,0083	0,0068	0,007
5	0,0008	0,0005	0,0016	0,0010
6	0,0013	0,0035	0,0013	0,0020
7	0,0062	0,0067	0,0071	0,0067
8	0,0078	0,0045	0,0078	0,0067

Tabla 15. Por ciento de precipitación según las concentraciones finales de Ni total y promedio de eficiencia a los 80 segundos de iniciado el proceso, %

No	Eficiencia (%)	Eficiencia (%)	Eficiencia (%)	Eficiencia (%)
	Replica 1	Replica 2	Replica 3	promedio
1	98,76	99,96	99,91	99,54
2	99,88	99,14	99,98	99,67
3	97,15	97,56	97,32	97,34
4	96,93	96,86	96,6	96,80
5	99,53	99,82	99,34	99,56
6	99,22	98,45	99,26	98,98
7	96,74	96,57	95,83	96,38
8	96,33	97,68	96,4	96,80

Tabla 16. Concentración final de níquel total y promedio de concentraciones a los 120 segundos de iniciado el proceso, g/L

No	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)
	Replica 1	Replica 2	Replica 3	promedio
1	0,002	0,0008	0,0009	0,0012
2	0,0024	0,0018	0,0017	0,0020
3	0,0036	0,0034	0,0036	0,0035
4	0,004	0,0071	0,0057	0,0056
5	0,0017	0,0013	0,0019	0,0016
6	0,0017	0,0042	0,0015	0,0025
7	0,0062	0,006	0,0055	0,0059
8	0,0077	0,004	0,0067	0,0061

Anexos 3.

Tabla 17. Porcentaje de precipitación según las concentraciones finales de Ni total y promedio de eficiencia a los 120 segundos de iniciado el proceso, %

No	Eficiencia (%)	Eficiencia (%)	Eficiencia (%)	Eficiencia (%)
	Replica 1	Replica 2	Replica 3	promedio
1	99	98,38	99,5	99,0
2	98,84	98,96	99,12	98,97
3	97,89	97,97	97,98	97,95
4	97,91	97,3	97,11	97,44
5	98,96	99,51	99,22	99,23
6	98,94	98,12	99,14	98,73
7	96,78	96,93	96,79	96,83
8	96,38	97,94	96,91	97,08

Tabla 18. Matriz planificada para la determinación de los coeficientes de la ecuación de regresión

No	X0	X1	X2	X3	X12	X13	X23	X123
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
5	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1

Tabla 19. Valores de dispersión media cuadrática calculadas para las tres réplicas

Pruebas	40 segundos	80 segundos	120 segundos
1	9,9178	0,4667	0,3154
2	11,3930	0,2083	0,0205
3	0,6746	0,0437	0,0029
4	10,4338	0,0308	0,1770
5	4,8344	0,0565	0,0742
6	12,1416	0,2079	0,2916
7	12,5045	0,2290	0,0067
8	27,5299	0,5769	0,6276

Anexos 3.**Tabla 20. Valores de dispersión de reproductibilidad para las tres réplicas**

40 segundos	80 segundos	120 segundos
11,17870041	0,227478899	0,189482186

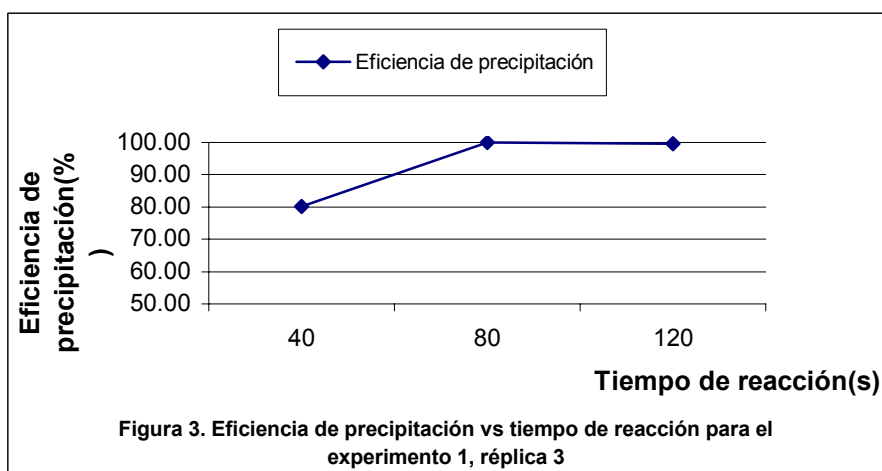
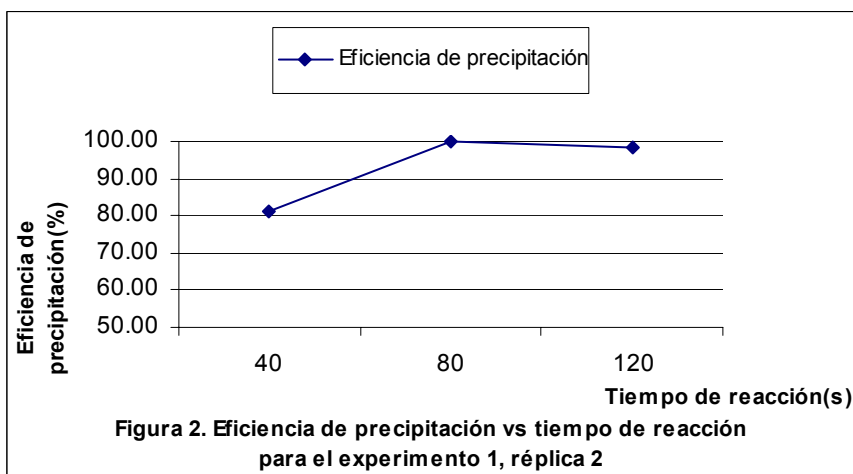
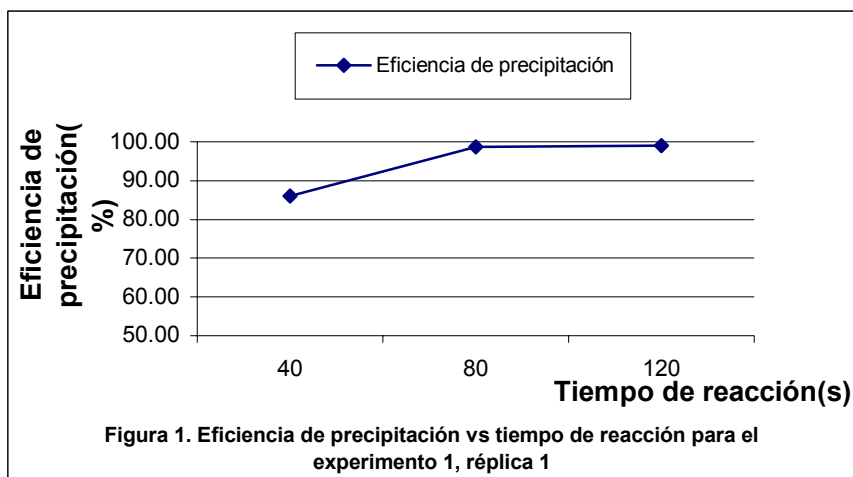
Tabla 21. Valores de los coeficientes de la ecuación de regresión

	40 segundos	80 segundos	120 segundos
b_0	73,532	98,134	98,149
b_1	1,080	0,074	0,094
b_2	5,725	1,304	0,825
b_3	3,677	0,204	0,182
b_{12}	-0,300	0,043	0,028
b_{13}	0,346	0,032	0,030
b_{23}	-0,281	-0,035	-0,188
b_{123}	-1,332	-0,211	-0,158

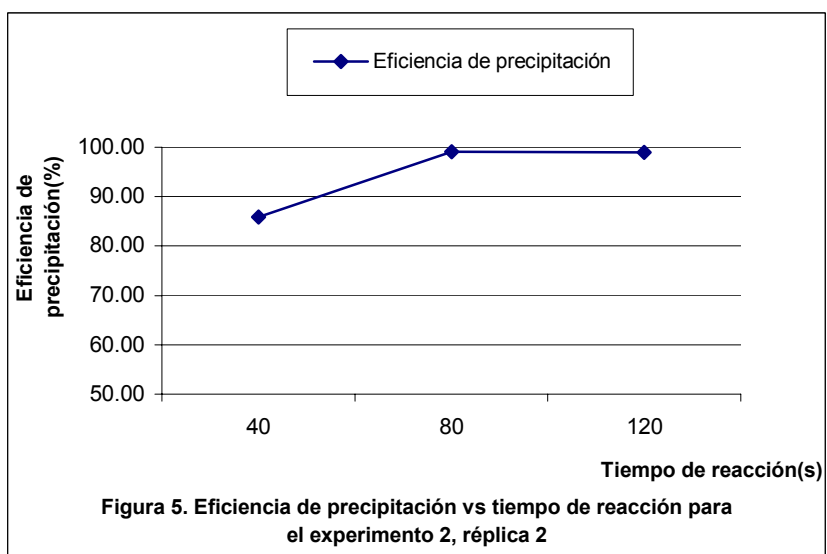
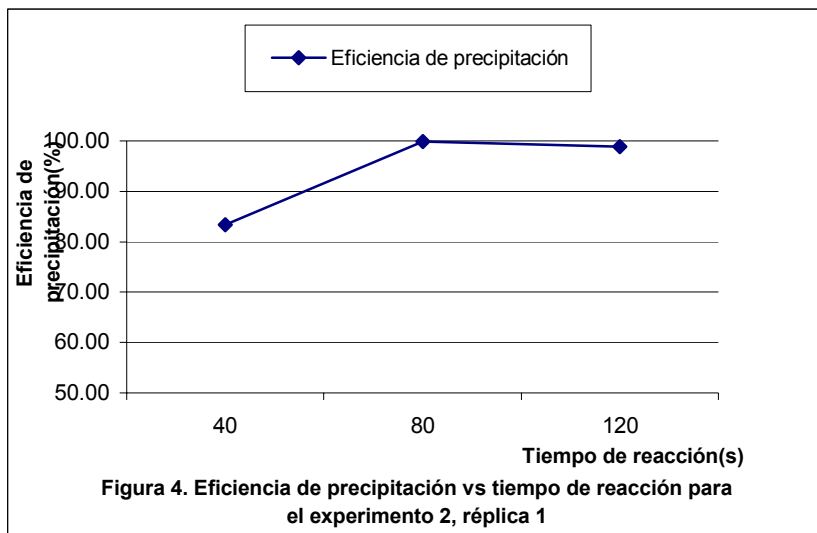
Tabla 22. Control estadístico del significado de los coeficientes de la ecuación de regresión t_{calc}

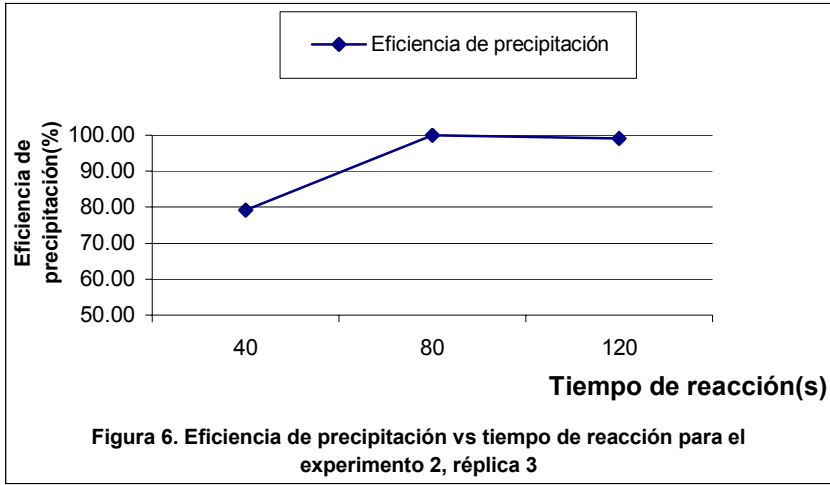
	40 segundos	80 segundos	120 segundos
1	107,7428	1007,9874	1104,6077
2	1,5828	0,7596	1,0568
3	8,3884	13,3890	9,2862
4	5,3873	2,0965	2,0445
5	-0,4396	0,4441	0,3183
6	0,5063	0,3308	0,3338
7	-0,4124	-0,3626	-2,1142
8	-1,9516	-2,1669	-1,7828

Anexos 3

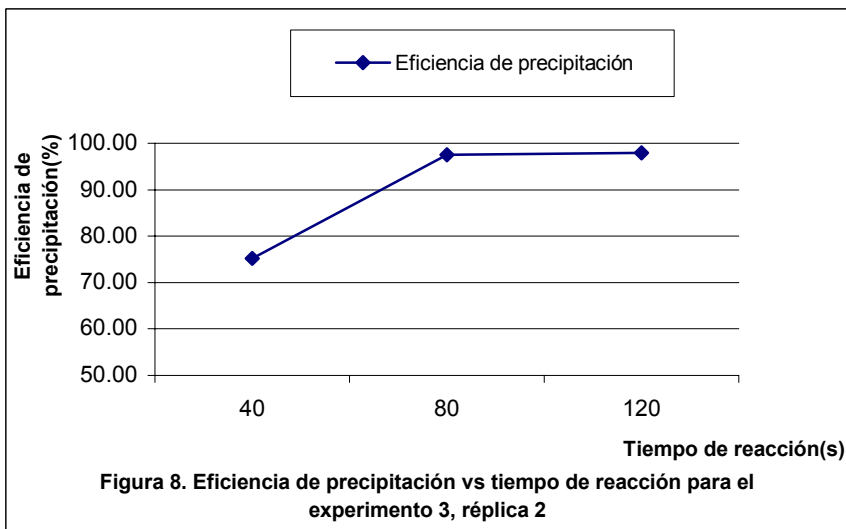
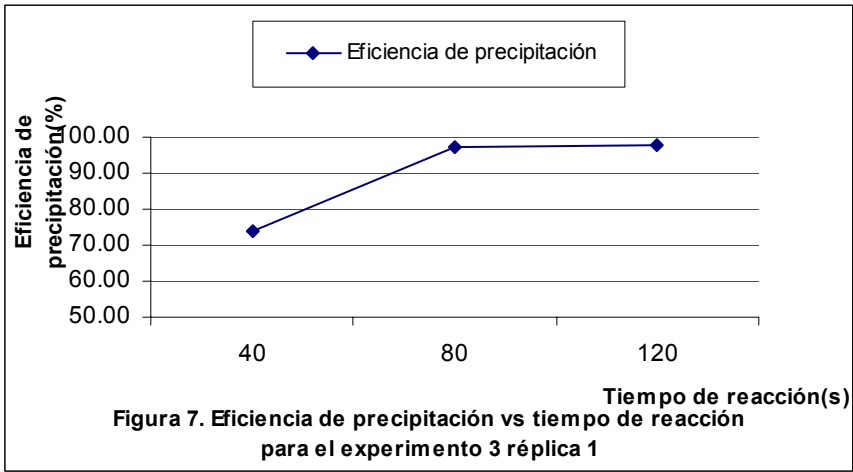


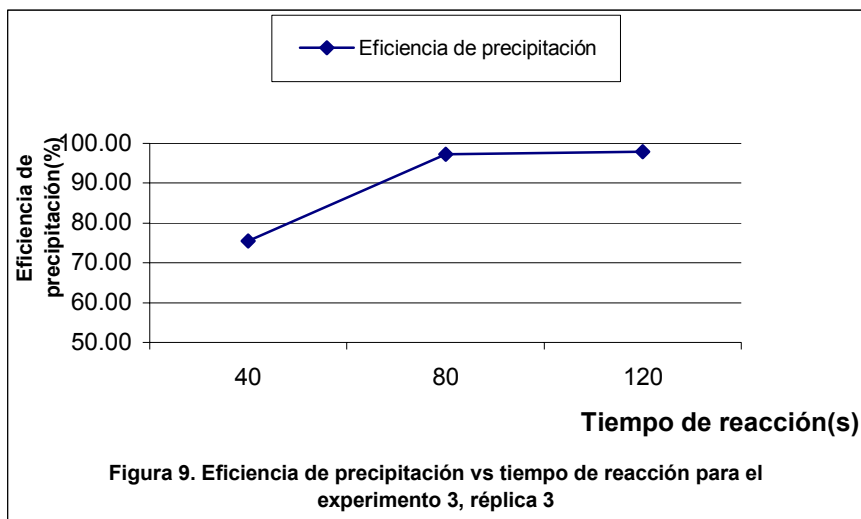
Anexos 3.



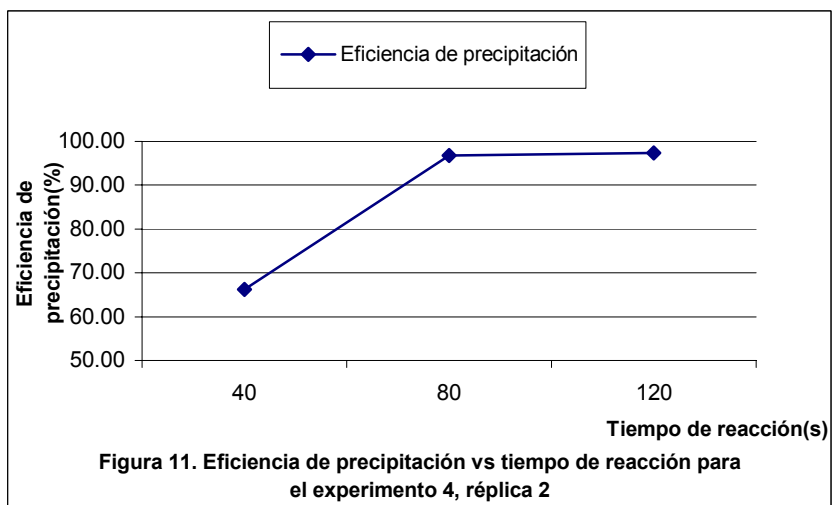
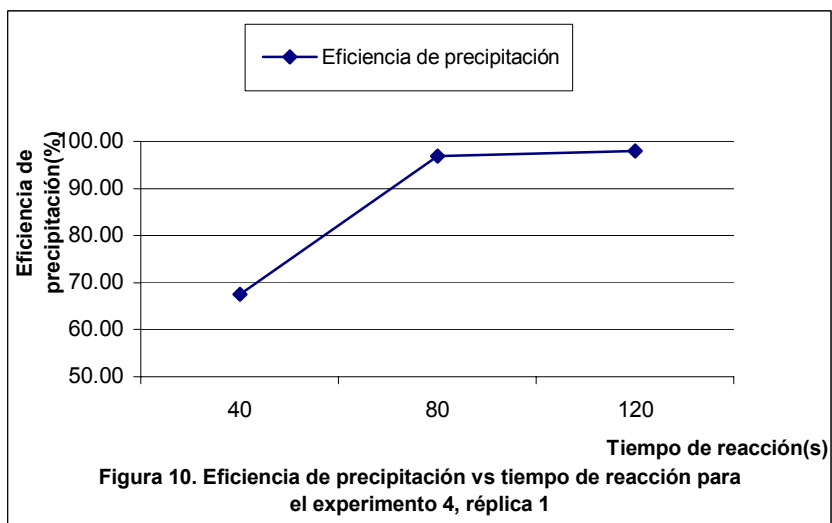


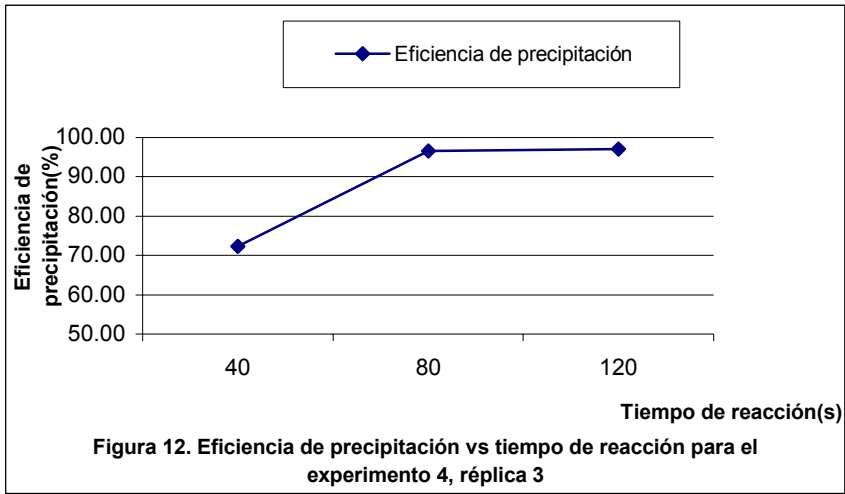
Anexos 3.



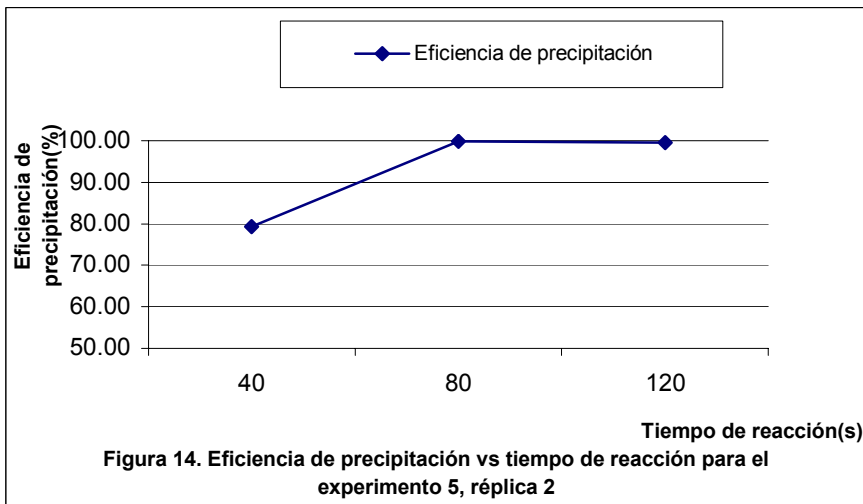
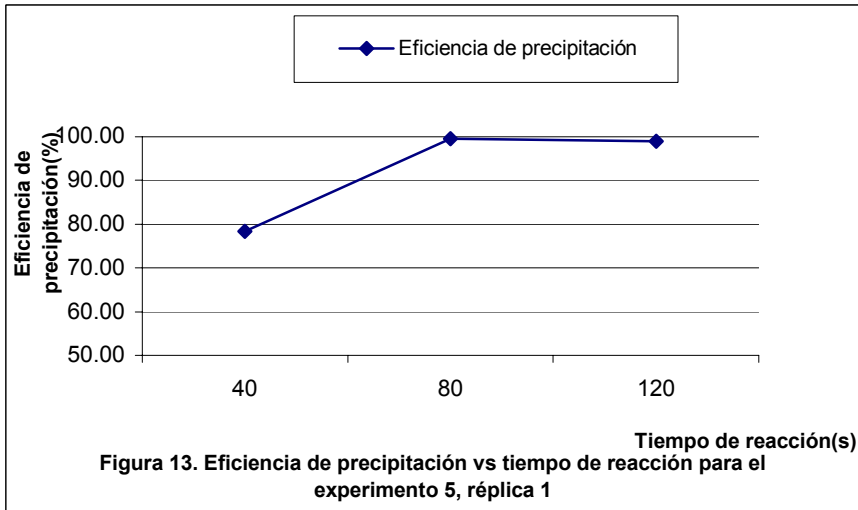


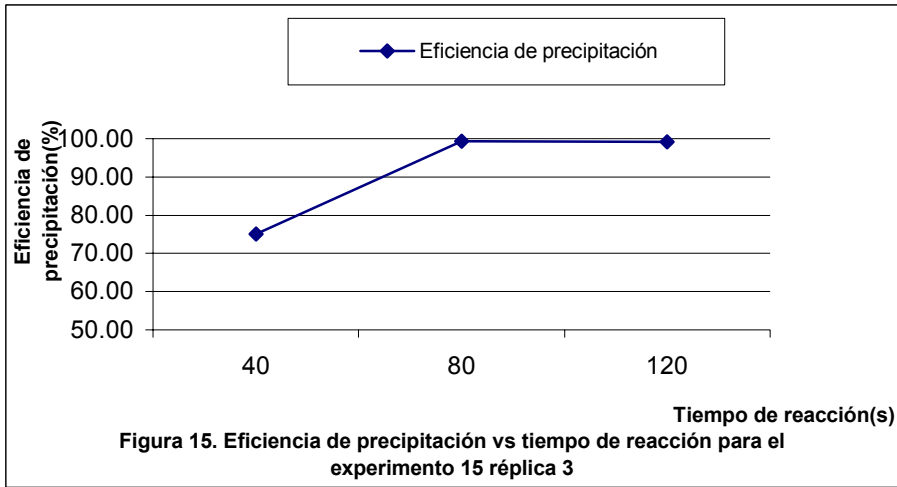
Anexos 3.



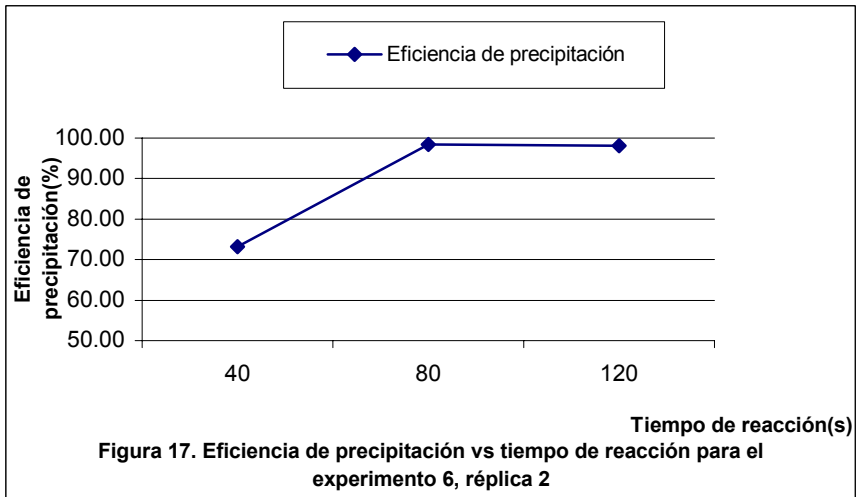
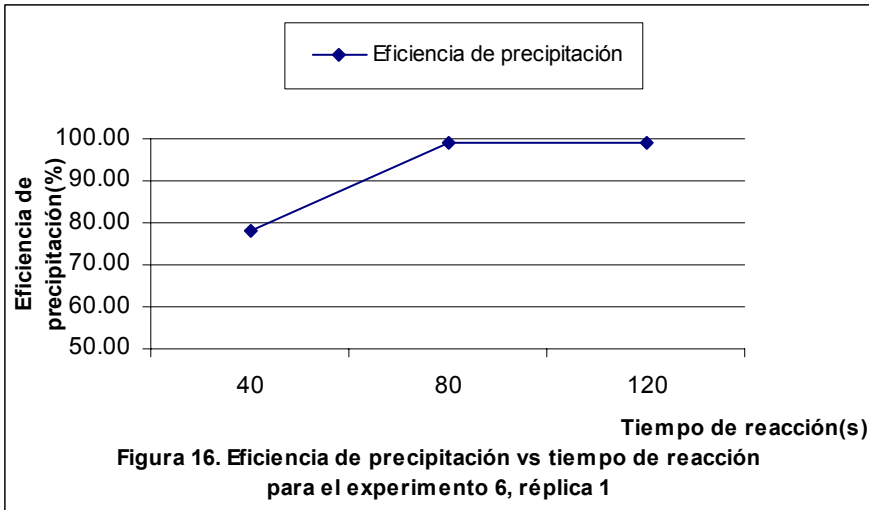


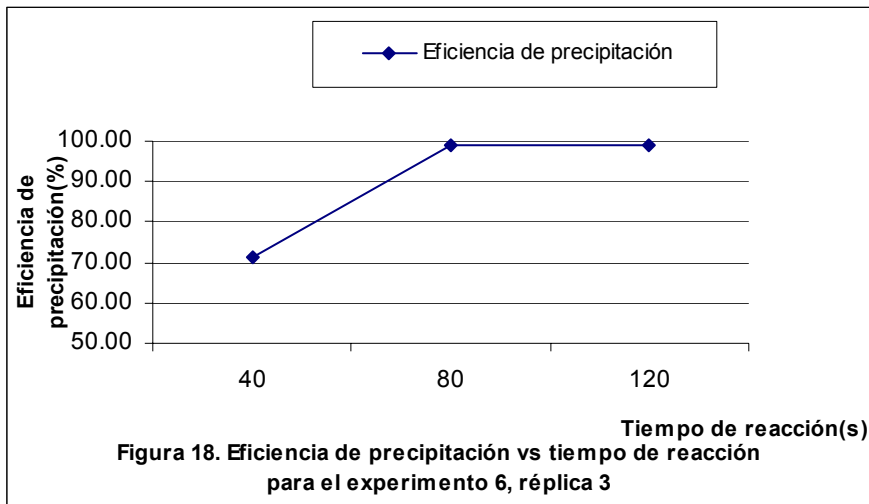
Anexos 3.



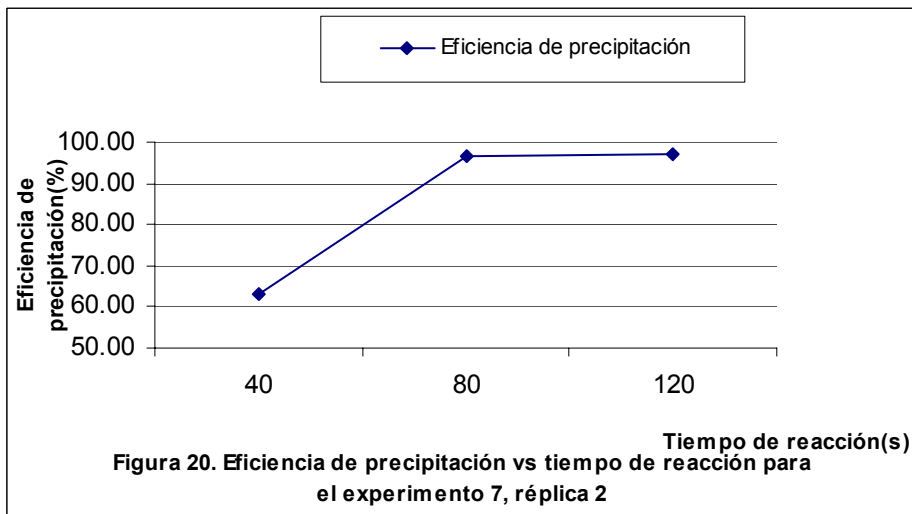
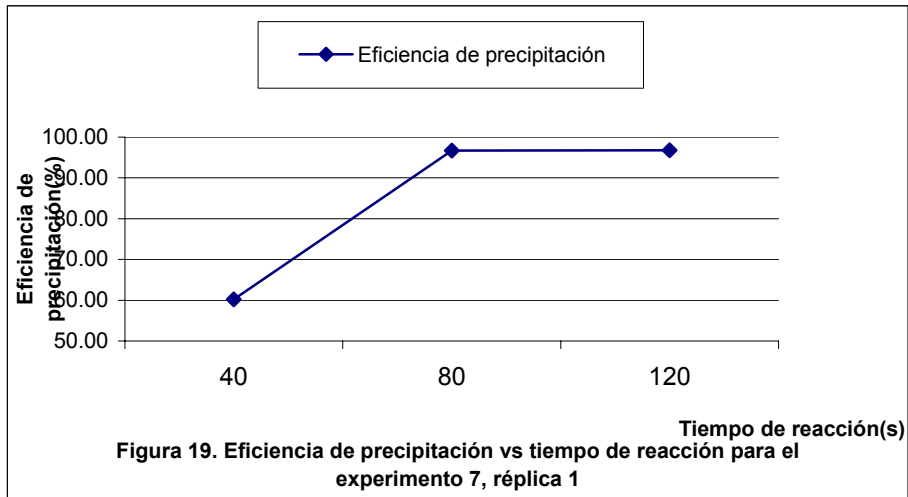


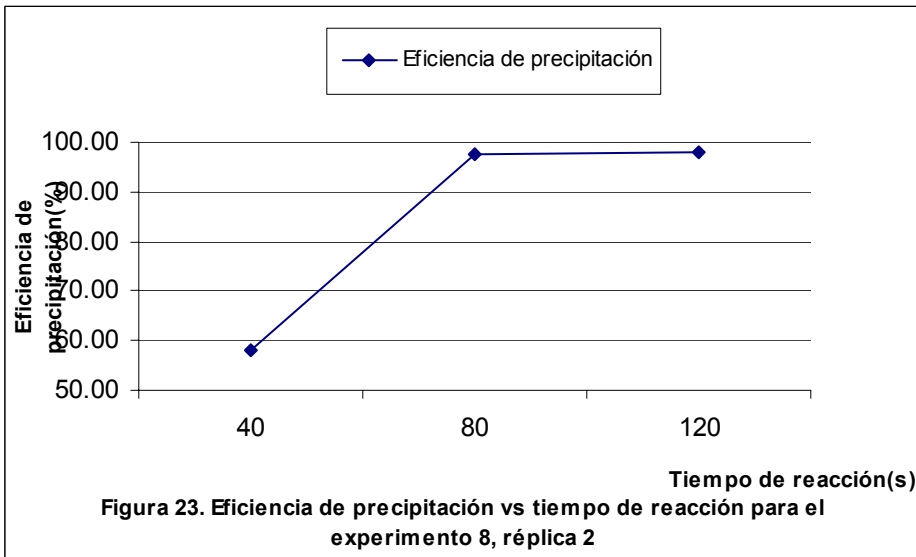
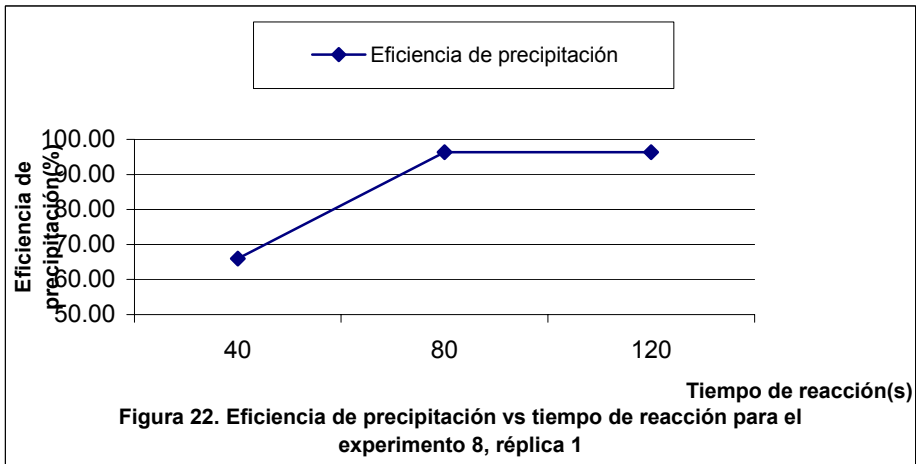
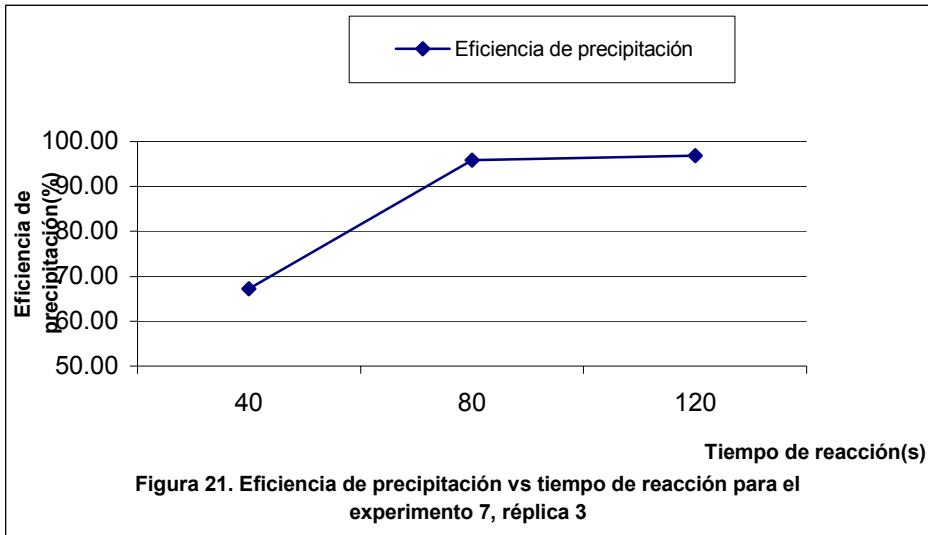
Anexos 3.

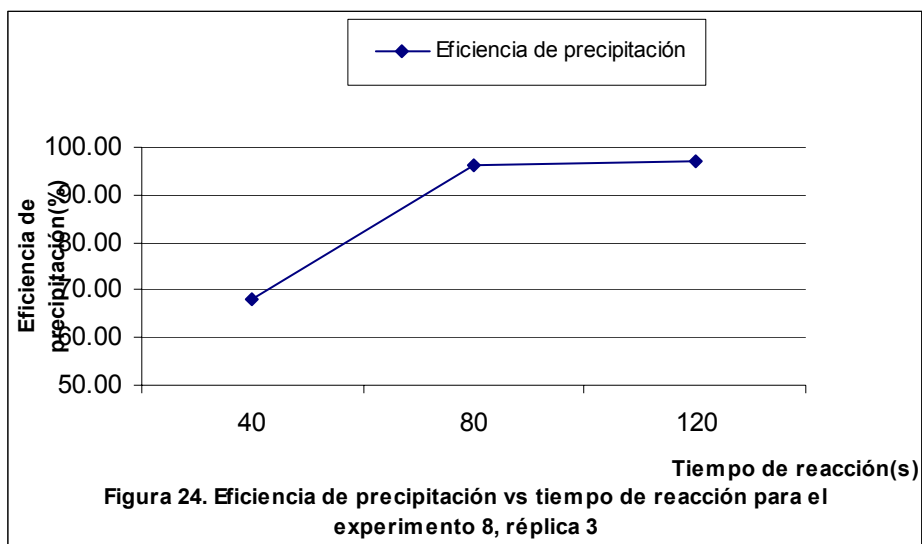




Anexos 3.







Anexos 4.

Tabla 23. Datos termodinámicos según (Perry, H, 1973), determinados para las reacciones:

Tabla 3,2 Datos termodinámicos

Reacción	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol*K)
II,2	-73540,0	10530,0000	55,9000
II,3	-672370,6	-53328,9622	69,4058

Anexos 5.

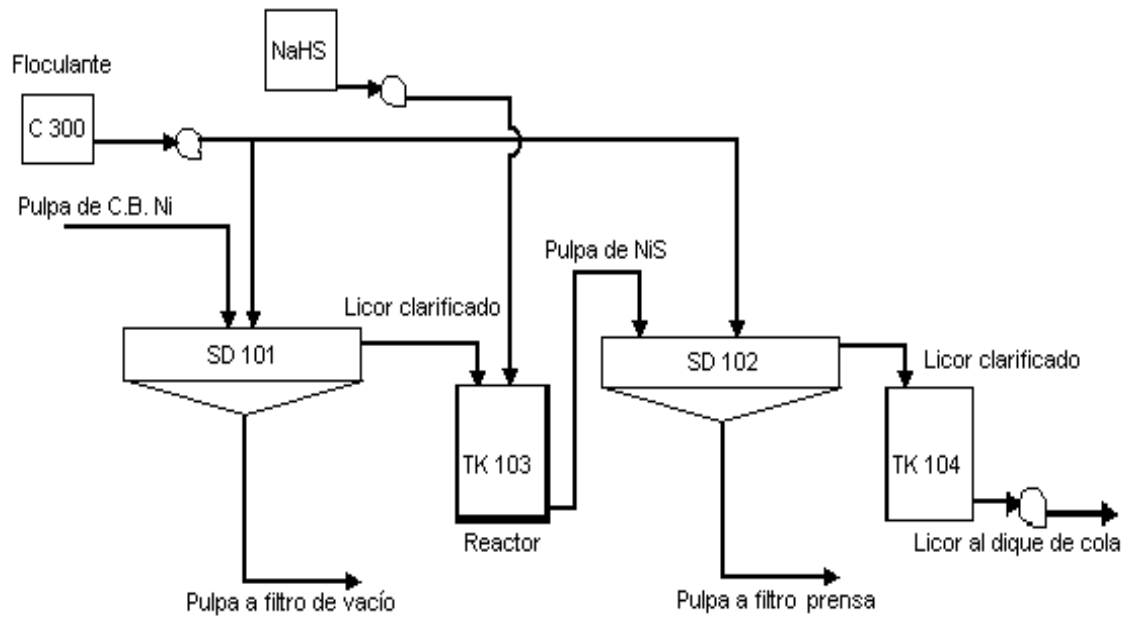


Figura 25. Esquema del flujo tecnológico de la planta.