

EXTRACCIÓN DE COBALTO MEDIANTE LIXIVIACIÓN ÁCIDA DE LOS ESCOMBROS LATERÍTICOS

Amaury Palacios Rodríguez, Evangelia García Peña

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Las Coloradas S/N, Moa, Holguín, Cuba. E-mail: apalacios@ismm.edu.cu

RESUMEN

La investigación tuvo como propósito determinar el efecto de los principales parámetros tecnológicos y el modelo cinético del proceso de lixiviación ácida para la extracción de cobalto desde los escombros lateríticos, residual no empleado por la industria del níquel en los momentos actuales, lo que provoca grandes acumulaciones y contaminación del medio ambiente. La experimentación se realizó a escala de laboratorio, para la que se empleó el Diseño Factorial Completo y de estudios cinéticos para reacciones heterogéneas, teniendo en cuenta la variación de la temperatura, el reactivo lixivante, relación líquido - sólido, contenido de agente reductor, granulometría y agitación. Se logró una alta correlación entre las variables de entrada y los resultados de extracción del cobalto (variable de salida), la cual fue de 0,9993; además se obtuvo el modelo estadístico, que permitió establecer la significación de los parámetros de estudio y la adecuación de la ecuación de regresión y el modelo cinético que rige la rapidez con que se efectuó la disolución del cobalto desde los escombros lateríticos. Se obtuvo valores promedios de extracción de cobalto de 90,93 %.

ABSTRAC

The present paper determine the effects of the main technological parameters and the kinetic model has as a purpose of acid leaching process for the cobalt extraction from the lateritic rubbish, residual not used nowadays by the nickel industry which causes great accumulations and contamination of the environment. The experimentation was made on laboratory scale, for this purpose Complete Factorial Design and of kinetic studies for heterogeneous reactions were used, considering the variation of the temperature, the lixiviate agent, liquid-solid relation, reducing agent content, particle size and agitation. A high correlation between the variables of entrance and the results of extraction of the cobalt was obtained (variable of exit), which was of 0.9993; in additions it was obtained the statistical model, that allowed to determine the meaning of the study parameters, the adjustment of the regression equation and the kinetic model that guide the speed at wich the dissolution of cobalt from the lateritic rubbish was developed. 90.93 % were obtained average values of cobalt extraction.

INTRODUCCIÓN

Las menas lateríticas ferro – níquelíferas son tratadas tanto por tecnologías pirometalúrgicas como hidrometalúrgicas. Las primeras recuperan aproximadamente el 70 % del níquel y la mayor parte del cobalto se pierde con la escoria, a no ser que estas escorias sean tratadas para extraer el 40 % del cobalto contenido en la materia prima, las formas de obtener estos productos son: ferro - níquel y matas de níquel. Por vía hidrometalúrgica se recupera el 95 % de níquel y algo más del 90 % de cobalto, cuando se utiliza la tecnología de lixiviación ácida a elevadas temperaturas (Carlson, E.T. and Simons, C.S., 1961; Wang, Y. and Zhou, C., 2002).

La minería cubana se realiza para garantizar un contenido mínimo de 0,9 % de níquel en la mena alimentada sin tomar en consideración los valores de cobalto, que pueden ser de hasta 0,12 %. Las menas con cantidades de níquel inferiores a la prefijada son consideradas escombros (desechos o residuos) y constituyen desde el punto de vista geológico las capas lateríticas fuera de balance u ocre inestructurales y estas son almacenadas en las llamadas escombreras.

Las acumulaciones de menas fuera de balance o escombros como también se les denomina, generan la contaminación de aguas superficiales y subterráneas por arrastres de los mismos. Lo anterior justifica la necesidad de establecer vías para el tratamiento de estos materiales, cuyos volúmenes alcanzan en la actualidad más de 90×10^6 t desde el surgimiento de la explotación minera.

En la tecnología carbonato amoniacal se procesa la mena limonítica y la serpentinitica en una relación 3:1, pero no se recupera más del 40 % del cobalto presente en la materia prima. La tecnología ácida a elevadas temperaturas logra extraer el 90 % del cobalto, pero solo es factible para las limonitas. Las tecnologías piro metalúrgicas que tratan las menas serpentiniticas o silicatadas se caracterizan también por una baja extracción del cobalto (hasta un 40 %).

Smirnov considera el horizonte superior del perfil laterítico de la corteza de intemperismo desarrolladas sobre rocas ultra básicas como rocas de hierro y denomina a este como hematitas, rico en ocasiones en cobalto, que en la actualidad no se aprovecha y constituye un desecho de la labor minera en la industria del níquel.

En estudios realizados por Mustapha (1977) se plantea que los principales minerales de níquel se encuentran asociados a los geles de hierro (goethita y hematita), en cambio el cobalto está asociado a los minerales de manganeso (asbolanas), por lo que su comportamiento ante determinados reactivos es diferente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la experimentación se utilizó una muestra de escombro de 1 t, la cual se tomó en el yacimiento Yamanigüey, perteneciente a la mina de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara, con la composición química que se muestra en la tabla I (Palacios 2001).

Tabla I. Composición química promedio de la muestra de escombro, (%)

Ni	Co	Mn	Fe	Al	Cr	Mg	Zn	Cu	SiO ₂
0,64	0,09	0,77	45,5	7,6	1,93	0,55	0,022	0,06	3,31

Se utilizó como agente lixivante ácido sulfúrico con 98 % de pureza y como agente reductor azufre elemental con calidad industrial.

Para el diseño de la matriz de experimentación se utilizó el Diseño Factorial Completo. Se estudiaron dos niveles y seis variable, para un total de 64 pruebas experimentales y dos réplicas en cada una de ellas, las cuales permitieron determinar la influencia de los parámetros de estudio. Los rangos se tomaron a partir de investigaciones preliminares realizadas y experiencias prácticas de la industria.

El número de pruebas a realizar se determinó según la fórmula:

$$N = \theta^n$$

donde:

n - cantidad de niveles.

θ - cantidad de factores o variables de estudio.

N- número de pruebas.

En la tabla II se muestran las variables de estudio y los niveles escogidos.

Tabla II. Variables y niveles de investigación

Parámetros	Nivel mínimo	Nivel máximo
Temperatura (°C)	180	220
Relación ácido-mineral inicial (g/g)	0,17	0,21
Azufre elemental inicial (g/g)	0,1	0,3
Contenido de sólido inicial (%)	42	48
Granulometría inicial (mm)	0,0 - 0,83	0,83 - 1,2
Agitación (Re)	5000	8000

La investigación se realizó en una autoclave de 2 L de capacidad en condiciones de alta temperatura y presión según diseño de experimento. En la figura 1 se muestra la instalación empleada.

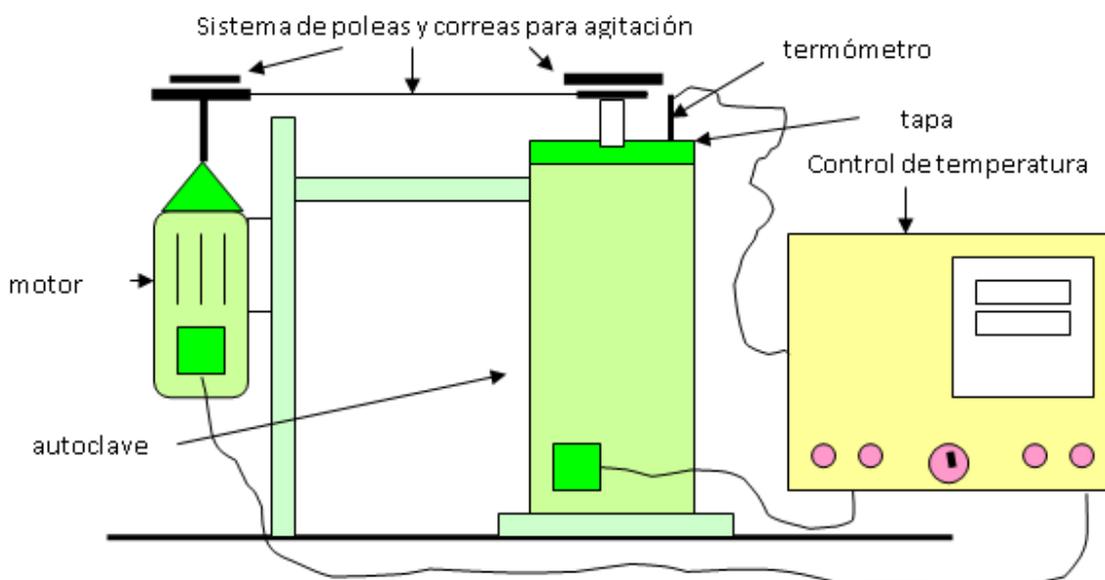


Figura 1. Instalación empleada en la investigación.

Los datos fueron tratados estadísticamente mediante un análisis de regresión y correlación con el software para procesamiento estadístico STATGRAPHIC, para obtener la ecuación modelo que caracteriza el proceso de lixiviación del cobalto.

Los resultados obtenidos fueron procesados y posteriormente se llevó a cabo la valoración cinética por el método que se muestra a continuación:

Partiendo de la expresión general sobre la cinética de los procesos heterogéneos y complejos:

$$\frac{dc(Me^{n+})}{d\tau} = k * c^a A * c^b B * e^{-\frac{E}{RT}} * Re^q * \%sól^p * D^m$$

Donde:

$\frac{dc(Me^{n+})}{d\tau}$ - variación de la concentración de los iones metálicos, con la variación de tiempo.

K - constante específica de velocidad.

cA, cB – concentración inicial de los reactivos químicos, (g/L).

E – energía de activación, (kJ/kmol).

T – temperatura, (K).

R – constante universal de los gases, (kJ/kmol.K).

Re - Número de Reynold.

% sólido – contenido de sólido.

D – diámetro de partículas, (m).

a, b, q, p, m – coeficientes empíricos

RESULTADOS

Modelo de regresión para la extracción del cobalto

Para la extracción de cobalto se obtuvo el modelo de regresión siguiente:

$$\xi_{\text{Cobalto}} = 90,93 + 1,58 T + 0,13 S + 0,14 \text{ sól} + 0,49 a:m - 0,19 d + 0,04 Re$$

Modelo cinético del proceso de lixiviación de cobalto

Entre las principales transformaciones físico-químicas que sufren los componentes minerales de las lateritas durante la lixiviación ácida se señalan:



El sulfato de cromo III obtenido por la reacción (1), puede interactuar con los óxidos superiores de manganeso y cobalto, resultando el cromo hexavalente por las transformaciones siguientes:



El azufre elemental presente en el proceso de lixiviación actúa como agente reductor y evita la formación de cromo VI, disminuyendo la presencia de este en la solución; producto de la interacción del azufre con los óxidos superiores de manganeso y cobalto.

En soluciones acuosas ácidas y a temperaturas relativamente altas el azufre elemental puede hidrolizarse a través de las reacciones siguientes:

Para temperaturas mayores de 150 °C

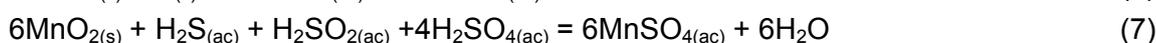
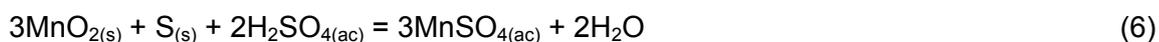


Para temperaturas mayores de 250 °C

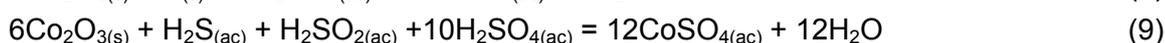
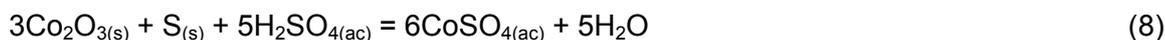


La ecuación adecuada en la investigación que se realiza a temperatura de hasta 220 °C es la 1, donde los productos de la reacción química pueden tener el rol de agentes reductores, por lo que la interacción con los elementos de la materia prima son:

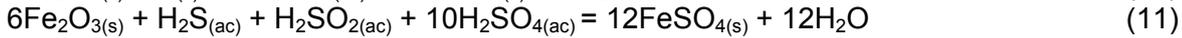
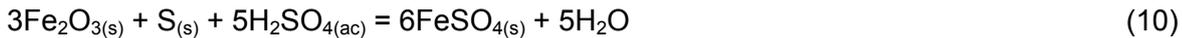
Para el manganeso:



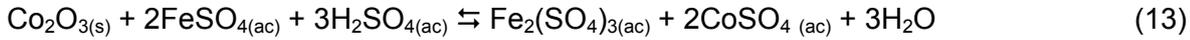
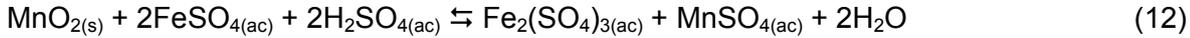
Para el cobalto:



Para el hierro:



Si se considera que uno de los principales agentes reductores de los óxidos superiores de cobalto y manganeso es el sulfato de hierro II, que se genera durante el proceso, (reacciones 10 y 11) pueden ocurrir las interacciones siguientes (Das, S.C., et al, 1982):



Procesada la información experimental se obtiene la ecuación cinética del proceso de lixiviación ácida de los minerales con baja ley de níquel, con el fin de obtener cobalto:

$$\frac{dc(\text{Co})}{d\tau} = 0,019 \cdot (c(\text{Co})_e - c(\text{Co})_\tau) \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,3918} \cdot Q_S^{0,0224} \cdot e^{\frac{7733,48}{RT}} \cdot \% \text{sol}^{0,3535} \cdot D^{-0,056} \cdot Re^{0,01514} \quad (14)$$

Integrando la ecuación 14, se obtiene:

$$\int_{C_0}^C \left(\frac{dc(\text{Co})}{c(\text{Co})_e - c(\text{Co})_\tau} \right) = 0,019 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,3918} \cdot Q_S^{0,0224} \cdot e^{\frac{7733,48}{RT}} \cdot \% \text{sol}^{0,3535} \cdot D^{-0,056} \cdot Re^{0,01514} \cdot \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau \quad (15)$$

Resolviendo la ecuación 15:

$$\ln \left(\frac{c(\text{Co})_e - c(\text{Co})_{\tau_2}}{c(\text{Co})_e - c(\text{Co})_{\tau_1}} \right) = 0,019 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,3918} \cdot Q_S^{0,0224} \cdot e^{\frac{7733,48}{RT}} \cdot \% \text{sol}^{0,3535} \cdot D^{-0,056} \cdot Re^{0,01514} \cdot (\tau_2 - \tau_1) \quad (16)$$

Considerando que $\tau_1 = 0$ y $c(\text{Co})_{\tau_1} = 0$; se obtiene:

$$\ln(c(\text{Co})_e - c(\text{Co})_{\tau_2}) = 0,019 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,3918} \cdot Q_S^{0,0224} \cdot e^{\frac{7733,48}{RT}} \cdot \% \text{sol}^{0,3535} \cdot D^{-0,056} \cdot Re^{0,01514} \cdot \tau_2 + \ln(c(\text{Co})_e) \quad (17)$$

Como resultado, la expresión final para la determinación de la concentración de cobalto en función del tiempo es:

$$c(\text{Co})_e - c(\text{Co})_{\tau_2} = c(\text{Co})_e \cdot e^{-0,019 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,3918} \cdot Q_S^{0,0224} \cdot e^{\frac{7733,48}{RT}} \cdot \% \text{sol}^{0,3535} \cdot D^{-0,056} \cdot Re^{0,01514} \cdot \tau}$$

Se deduce que:

$$c(\text{Co})_{\tau_2} = c(\text{Co})_e - c(\text{Co})_e \cdot e^{-0,019 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,3918} \cdot Q_S^{0,0224} \cdot e^{\frac{7733,48}{RT}} \cdot \% \text{sol}^{0,3535} \cdot D^{-0,056} \cdot Re^{0,01514} \cdot \tau}$$

O

$$c(\text{Co})_{\tau_2} = c(\text{Co})_e (1 - e^{-0,019 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,3918} \cdot Q_S^{0,0224} \cdot e^{\frac{7733,48}{RT}} \cdot \% \text{sol}^{0,3535} \cdot D^{-0,056} \cdot Re^{0,01514} \cdot \tau})$$

Donde: $c(\text{Co})_e = 10^{\frac{-\Delta G}{2,3 \cdot RT} - 2 \text{ pH}}$

Para el cálculo de la extracción de cobalto se utiliza la expresión siguiente:

$$\zeta_{\text{Co}} = \frac{m_{\text{Co}_{\text{esc}}} - m_{\text{Co}_{\text{cola}}}}{m_{\text{Co}_{\text{esc}}}} \cdot f \cdot 100$$

$$m_{\text{Co}_{\text{esc}}} = m_{\text{esc}} \cdot \% \text{Co}_{\text{esc}}$$

$$m_{\text{Co}_{\text{cola}}} = m_{\text{cola}} \cdot \% \text{Co}_{\text{cola}}$$

m_{esc} ; m_{cola} - masa de escombros y de cola, (unidad de peso)

$m_{\text{Co}_{\text{esc}}}$; $m_{\text{Co}_{\text{cola}}}$ - masa de cobalto en el escombros y la cola, (unidad de peso)

$\% \text{Co}_{\text{esc}}$; $\% \text{Co}_{\text{cola}}$ - contenido de cobalto en el escombros y la cola, (%)

f.- factor de extracción del elemento trazador

Para el cálculo se emplea como elemento trazador el hierro ya que no sufre grandes cambios cuantitativos durante el proceso y su balance se expresa:

$$m_{\text{esc}} \cdot \% \text{Fe}_{\text{esc}} = m_{\text{cola}} \cdot \% \text{Fe}_{\text{cola}}$$

De ahí que:

$$f = \frac{m_{\text{cola}}}{m_{\text{esc}}} = \frac{\% \text{Fe}_{\text{esc}}}{\% \text{Fe}_{\text{cola}}}$$

Se deduce que:

$$\xi_{\text{Co}} = \frac{m_{\text{Co}_{\text{esc}}} - m_{\text{Co}_{\text{cola}}} \cdot \left(\frac{\% \text{Fe}_{\text{esc}}}{\% \text{Fe}_{\text{cola}}} \right)}{m_{\text{Co}_{\text{esc}}}} \cdot 100$$

Se sabe que:

$$m = c \cdot V$$

c.- concentración (g.L⁻¹)

V.- volumen (L).

Por tanto:

$$m_{\text{Co}_{\text{soluc.}}} = c(\text{Co})_{\tau 2} \cdot V_{\text{soluc}} = m_{\text{Co}_{\text{esc}}} - m_{\text{Co}_{\text{cola}}} \cdot f$$

Entonces:

$$\xi_{\text{Co}_{\tau 2}} = \frac{c(\text{Co})_{\text{soluc}} \cdot V_{\text{soluc}}}{m_{\text{Co}_{\text{esc}}}} \cdot 100 \quad \text{O}$$

$$\xi_{\text{Co}_{\tau 2}} = \left[c(\text{Co})_e \left(1 - e^{-0,019 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{0,3918} \cdot Q_S^{0,0224} \cdot e^{-\frac{7733,48}{RT}} \cdot \% \text{sol}^{0,3535} \cdot D^{-0,056} \cdot \text{Re}^{0,01514} \cdot \tau_2} \right) \right] \frac{V_{\text{soluc}}}{m_{\text{Co}_{\text{esc}}}} \cdot 100$$

DISCUSIÓN

Existe una influencia significativa de las variables estudiadas sobre la extracción de cobalto durante el proceso de lixiviación de los escombros lateríticos con ácido sulfúrico empleando el azufre elemental como agente reductor. De los coeficientes de correlación de las variables se muestra que el efecto de éstas sobre el proceso, en orden descendente es el siguiente: temperatura, relación ácido mineral, granulometría inicial de las partículas, contenido inicial de sólido, cantidad inicial de azufre elemental añadido y agitación.

Se logró una alta correlación (0,9993) entre las variables de entrada del proceso y los resultados de extracción del cobalto (variable de salida); el valor medio de extracción fue de 90,93 %.

Efecto de la temperatura

En la figura 2 se muestra la influencia de la temperatura sobre la extracción de cobalto en el tiempo.

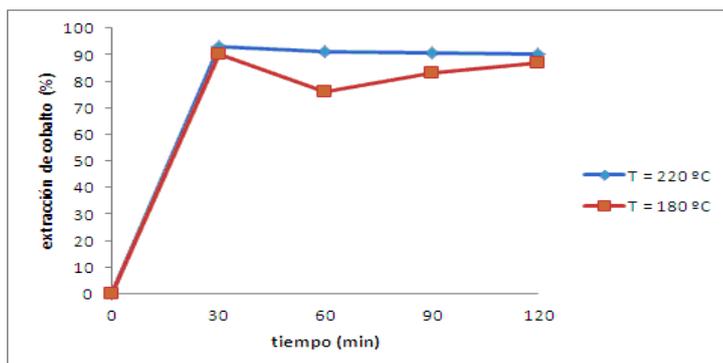


Figura 2. Extracción de cobalto en función del tiempo y la temperatura

Las extracciones de cobalto a temperatura de 220 °C son superiores a las que se alcanzan cuando la temperatura es de 180 °C, debido a una mayor ruptura de la estructura cristalina de los minerales portadores de cobalto y a la vez a la activación de estos para interactuar con el agente lixiviante. Las extracciones de cobalto a 220 °C alcanzan valores de 93 %, mientras que a 180 °C promedia valores de 90 %, durante los primeros 30 minutos.

La energía aparente de activación resultante es de: $E = 7\,733,48$ J/mol, este valor demuestra que el proceso ocurre en un régimen difusivo, lo que indica que las temperaturas experimentadas son suficientes y su incremento no determina la velocidad del proceso. En estos casos la reacción fundamental se puede acelerar influyendo sobre las etapas de difusión que participan en el proceso con las cuales están relacionados otros parámetros.

Efecto de la relación ácido:mineral

Los resultados de las pruebas experimentales se muestran en la figura 3.

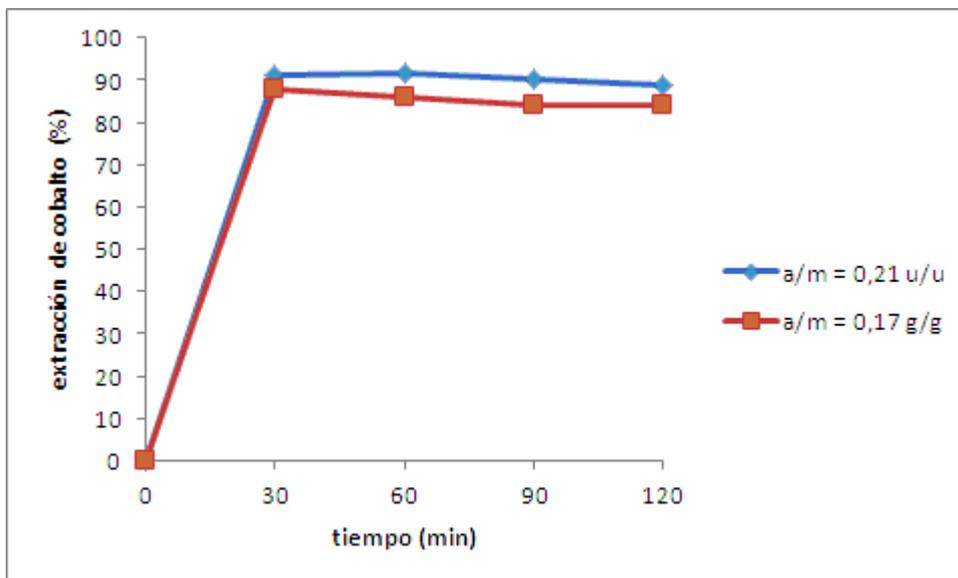


Figura 3. Extracción de cobalto en función del tiempo y la relación ácido mineral.

Se refleja la variación de la extracción de cobalto en dependencia de la relación ácido:mineral, pudiéndose apreciar la tendencia positiva que ejerce el incremento de dicha relación. Se puede ver que un incremento de la relación desde 0,17 hasta 0,21 provoca que la extracción se incremente desde 87 hasta 92 %.

Efecto de la relación azufre:mineral

Los resultados para el estudio del efecto del azufre elemental sobre la extracción de cobalto durante la lixiviación de los escombros lateríticos se muestran en la figura 4.

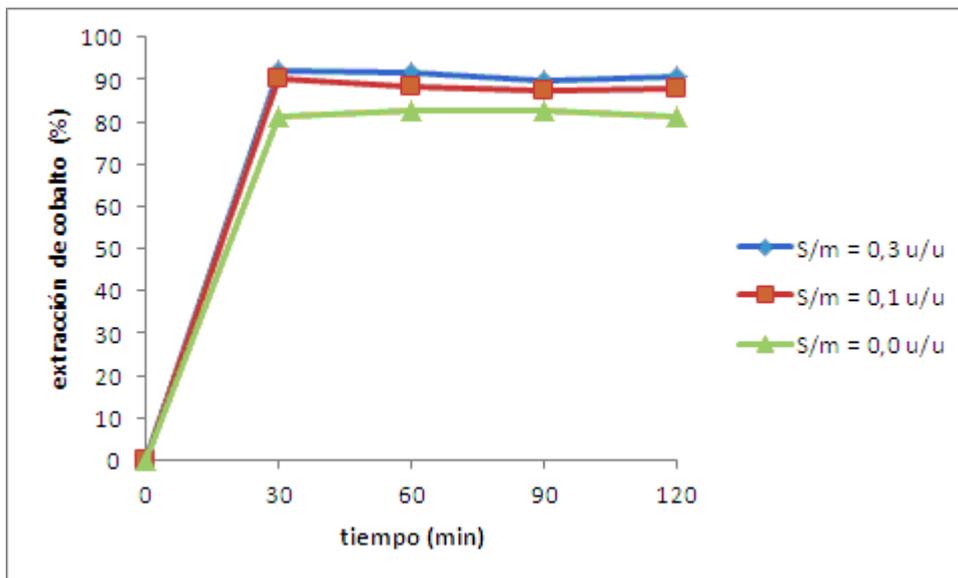


Figura 4. Comportamiento de la extracción de cobalto en función del tiempo y el contenido de azufre.

La presencia de azufre elemental durante la lixiviación ácida del escombros laterítico favorece la extracción de cobalto en las pruebas realizadas. Los resultados permiten afirmar la tendencia al incremento de la extracción de cobalto con el aumento del contenido de azufre elemental de 0,1 a 0,3 %. El aumento del contenido de azufre por encima de 0,3 favorece la extracción de cobalto después de los 30 min de lixiviación con valores de 92 %. Sin la adición de azufre elemental las extracciones no superan el 85 %.

Efecto de la granulometría sobre la recuperación de cobalto

Una de las etapas principales en la cinética de la lixiviación del escombros laterítico es el acto de la reacción química que ocurre en la superficie del óxido lixiviable. La magnitud de esta superficie es determinante en la velocidad de la reacción química y la misma depende en gran medida de la granulometría del material que se alimenta al proceso.

Las extracciones de cobalto en función de la granulometría de la mena se muestran en la figura 5.

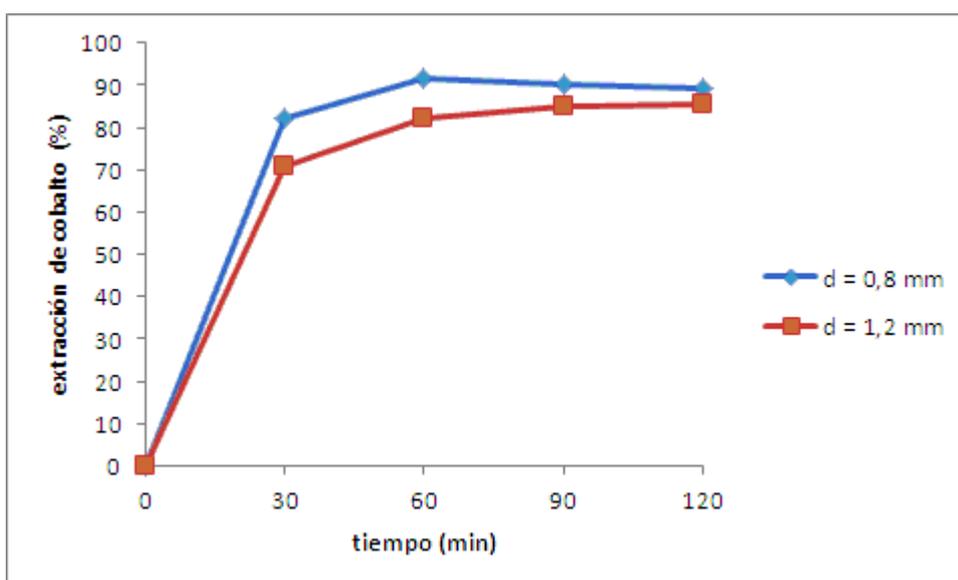


Figura 5. Comportamiento de las extracciones de cobalto en el tiempo para diferentes fracciones granulométricas.

Se observa la tendencia de la extracción de cobalto con respecto al tamaño de las partículas donde se puede apreciar que a mayor tamaño de partículas, la extracción del metal es menor debido a que se dificulta la penetración del reactivo lixivante hasta el centro de las partículas, limitando el contacto con los elementos principales a lixiviar, mientras que con la disminución de la granulometría se incrementa la interfase de contacto, lo que conlleva a un aumento de la extracción del cobalto durante el proceso. Los mejores resultados se logran con partículas inferiores a 0,8 mm a los 60 min de lixiviación.

Efecto del contenido de sólido inicial sobre la extracción de cobalto

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

Las mejores condiciones de lixiviación se logran cuando los contenidos de sólido son de 42 %, alcanzando extracciones de cobalto de 90,5 %. El incremento del sólido hasta 48 % no favorece la extracción de cobalto, lo que puede estar dado por un déficit de reactivo lixivante o por un empeoramiento de las condiciones hidrodinámicas de la pulpa. Los resultados se muestran en la figura 6.

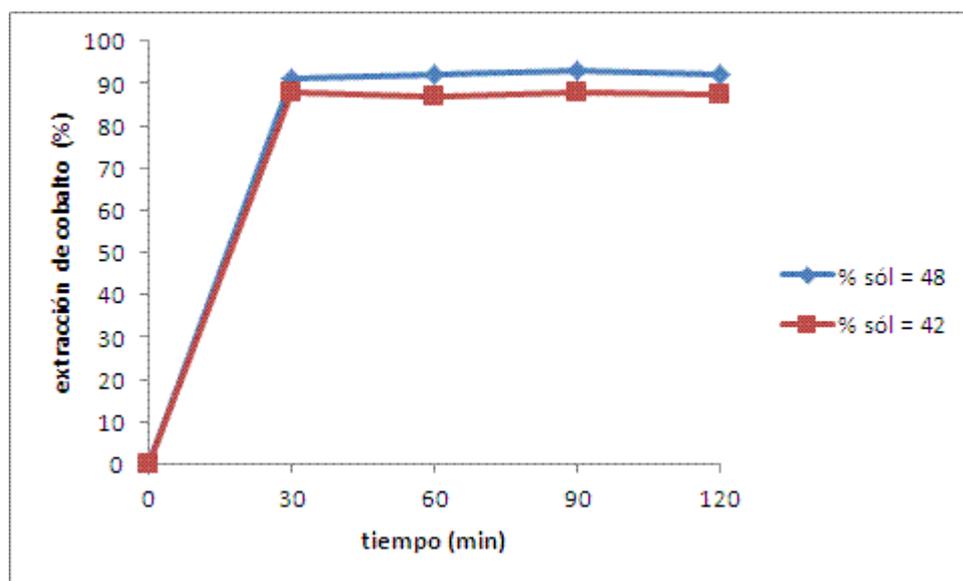


Figura 6. Comportamiento de las extracciones de cobalto en el tiempo para diferentes contenidos de sólido en la pulpa.

De acuerdo a los resultados que se reflejan en la figura se puede establecer que la cantidad de sólido adecuada para garantizar las mejores extracciones de cobalto durante la lixiviación del escombro laterítico es de 42 % de la masa de pulpa.

Efecto de la agitación sobre la extracción de cobalto

La función principal de la agitación durante el proceso de lixiviación es homogenizar la pulpa alimentada en el reactor con los reactivos añadidos al mismo, evitar las sobresaturaciones de reactivos en determinadas zonas, así como la uniformidad de la temperatura en el sistema y la no sedimentación del sólido en el fondo del reactor.

Los resultados del efecto de la agitación sobre la extracción de cobalto se muestran en la figura 7.

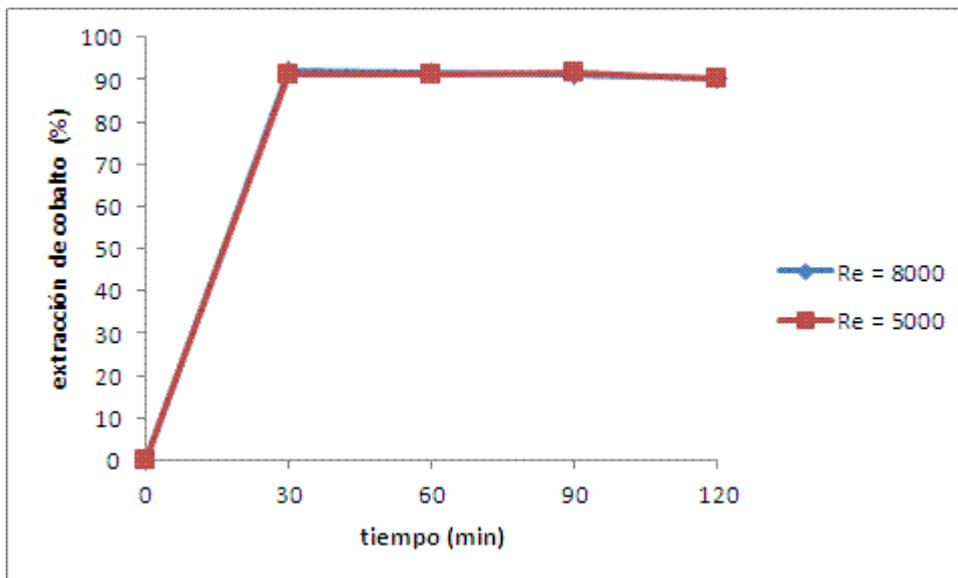


Figura 7. Comportamiento de las extracciones de cobalto en el tiempo para diferentes valores de Reynold.

Se aprecia una influencia no significativa de la agitación sobre la recuperación de cobalto durante la lixiviación de los escombros lateríticos en el rango del Reynold estudiado, lo que puede estar dado por el hecho de que los valores del criterio de Reynold alcanzados en la instalación de investigación se mantenían en el rango pequeño del régimen hidrodinámico de transición.

CONCLUSIONES

- 1- Existe una alta correlación entre las variables de entrada del proceso y los resultados obtenidos de extracción del cobalto (0,9993). Siendo su significado en orden decreciente: temperatura, relación ácido/mineral, granulometría, relación líquido - sólido, contenido de agente reductor, y grado de agitación.
- 2- Con el aumento del valor de temperatura, reactivo lixivante, relación líquido - sólido, contenido de agente reductor, granulometría, Reynold y con la disminución del tamaño de partículas existe un incremento en la extracción de cobalto, logrando valores de 93 % al tiempo de 30 minutos.
- 3- El valor de 7 733,48 J/mol fue obtenido como la energía de activación para el proceso de la disolución que sugiere un mecanismo controlado difusivo.
- 4- El modelo cinético bajo condiciones prefijadas permite predecir la extracción de cobalto a partir de los escombros lateríticos.

BIBLIOGRAFÍA

- Carlson, E., C.S. Simons, 1961. Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulphuric acid. Extractive Metallurgy of nickel and cobalt. Ed. P. Queneau, Interscience, New. York, 363 – 397.
- Das, S., P.K. Sahoo, P.K. Rao, 1982. Extraction of manganese from low grade manganese ores by FeSO₄ leaching, Hydrometallurgy.
- Mustapha, C., 1977. Contribución a la valoración de las ferralitas níquelíferas de Nueva Caledonia. CIPIMM, La Habana. Cuba.
- Palacios-Rodríguez, A., 2001. Recuperación del cobalto desde los escombros lateríticos utilizando azufre elemental como agente reductor. Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas, ISMM, Moa, Cuba.
- Wang, Y., C. Zhou, 2002. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue, Hydrometallurgy, Vol. 63, No. 3, 225-234.