

REPUBLICA DE CUBA
MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALURGICO
"Dr. ANTONIO NUÑEZ JIMENEZ"
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESIS EN OPCION AL GRADO CIENTIFICO
DE DOCTOR EN CIENCIAS TÉCNICAS

TITULO: PRECIPITACION DE SULFUROS DE COBALTO Y
NIQUEL A PARTIR DE SOLUCIONES CARBONATO
AMONIACALES

AUTOR: M. Sc. MIGUEL GARRIDO RODRIGUEZ

TUTOR: Dr. C. EULICER FERNANDEZ MARESMA
Departamento de Metalurgia
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Instituto Superior Minero Metalúrgico
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"

Año de Gloriosos Aniversarios de Martí y del Moncada

Moa - 2003

SÍNTESIS

En la investigación se 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.

En el primer capítulo se expone un análisis crítico sobre las investigaciones realizadas hasta el momento referente a la precipitación de cobalto a partir de las soluciones carbonato amoniacales.

En el segundo capítulo se caracteriza termodinámicamente las transformaciones físico químicas que ocurren durante el proceso de precipitación y ensemillamiento, obteniéndose diagramas potencial-pH para el sistema reaccionante, sistema de ecuaciones que representan las reacciones químicas y sistema de ecuaciones que indican la influencia de factores en la eficiencia de la precipitación.

En el tercer capítulo se indica la metodología usada en la investigación, planificación matemática de experimentos, instalación experimental y técnicas analíticas usadas durante la investigación.

En el cuarto capítulo se analizan los resultados obtenidos en el análisis termodinámico de la precipitación de los sulfuros, diagramas de estabilidad, mecanismo de reacción y se muestran los resultados experimentales analizándose la influencia de las variables de estudio en la eficiencia de la precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel, se obtienen los modelos estadísticos matemáticos usando soluciones carbonato amoniacales sintéticas e industriales y se caracterizan los sulfuros de cobalto y níquel precipitados.

En el quinto capítulo se indican las conclusiones y recomendaciones de la investigación.

Indice

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. Antecedentes y situación actual de la precipitación de cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacaes.	5
CAPITULO II. Termodinámica de la precipitación de sulfuros metálicos	30
2.1. Termodinámica de la precipitación de sulfuros metálicos	30
2.2. Diagrama potencial – pH para el sistema azufre.....	32
2.3. Termodinámica de las reacciones de precipitación. Influencia de la temperatura.	35
2.4. Termodinámica de las reacciones de reducción del cobalto (III) a cobalto (II).....	41
2.5. Reacción de reducción del cobalto (III) con el NiS	45
2.6. Termodinámica de las reacciones de intercambio níquel – cobalto.	47
2.7. Diagrama de potencial de reducción – pH para el sistema Ni-S.	49
CAPITULO III. Metodología de experimentación.	51
3.1. Principales factores que influyen en la eficiencia de la precipitación del cobalto.....	51
3.2. Reactivos y materiales.	54
3.3. Instalación empleada en la investigación.	55
3.4. Técnicas de análisis.	56
3.4.1. Análisis químico por el método espectrofotometría de absorción atómica.	56
3.4.2. Análisis Mineragráfico por el método de difracción de rayos X.....	56
3.4.3. Análisis Mineragráfico por el método óptico.	57
3.4.4. Análisis térmico diferencial.	57
3.5. Cinética de la precipitación de cobalto.	57
CAPÍTULO IV. Análisis de los resultados.	60
4.1. Análisis termodinámico.....	60
4.2. Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacaes sintéticas.	65
4.2.1. Precipitación del sulfuro de cobalto a partir de la solución carbonato amoniacal sintética.	65
4.2.2. Precipitación del sulfuro de níquel a partir de la solución carbonato amoniacal sintética.	68
4.2.3. Precipitación de sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones 70 soluciones carbonato amoniacaes sintéticas.	70
4.2.4. Cinética de la precipitación de cobalto.....	74
4.3. Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacaes industriales.	79
4.3.1 Recirculación de sulfuros.	82
4.4- Caracterización de los sulfuros precipitados.	84
4.4.1. Caracterización química de los sulfuros.	84
4.4.2- Caracterización mineralógica por difracción de rayos X.	85
4.4.3. Caracterización mineragráfica óptica.....	86
CONCLUSIONES.	89
RECOMENDACIONES.	91
BIBLIOGRFIA.	93
ANEXOS.....	106

INTRODUCCIÓN

Cuba, poseedora de grandes reservas de menas lateríticas emplea la extracción de níquel y cobalto por vía hidrometalúrgica mediante la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal en las Empresas Comandante René Ramos Latour y Comandante Ernesto Guevara, obteniendo como producto final el sínter de níquel, en el cual la presencia de cobalto es considerada una impureza. Para disminuir el contenido de cobalto se introdujo una modificación al proceso tecnológico consistente en la precipitación selectiva del cobalto en forma de sulfuros a partir de los licores de lixiviación, con los objetivos siguientes:

- Controlar la concentración de cobalto en el licor producto de la lixiviación carbonato amoniacal, evitando obtener un producto final con alto contenido de cobalto.
- Diversificar la producción de la industria obteniendo un concentrado de sulfuros de cobalto y níquel

En la práctica la modificación introducida al proceso tecnológico no satisface totalmente los objetivos planteados al caracterizarse por:

- Baja eficiencia de precipitación de cobalto.
- Alta relación de níquel: cobalto en el sulfuro mixto.
- Sulfuro mixto con propiedades pirofóricas.

Por lo que se establece como **problema de la investigación**: las regularidades en la precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel a partir de las soluciones carbonato amoniacales.

Objeto de la investigación:

Precipitación de sulfuros mixtos de cobalto y níquel a partir de soluciones carbonato amoniacales de la lixiviación de los minerales lateríticos.

Objetivo de la investigación:

Caracterizar las transformaciones físico químicas en la precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones carbonato amoniacales de la lixiviación de los minerales lateríticos.

Objetivos parciales de la investigación son los siguientes:

A.- Caracterizar termodinámicamente el proceso de precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacales de la lixiviación de los minerales lateríticos.

B.- Obtener las ecuaciones de regresión de la precipitación de los sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacales sintéticas y reales.

C.- Caracterizar química y mineralógicamente los sulfuros precipitados.

Hipótesis de la investigación

El estudio teórico y experimental de la precipitación de sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones carbonato amoniacales permitirá caracterizar las transformaciones físico químicas en la precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones carbonato amoniacales de la lixiviación de los minerales lateríticos.

Método de la investigación.

Caracterizar termodinámicamente las transformaciones físico químicas y la

estabilidad de las fases en el sistema, se aplica la planificación matemática de experimentos y el análisis estadístico de los resultados experimentales para obtener las ecuaciones de regresión y analizar la influencia de los parámetros en la eficiencia de la precipitación de cobalto. Aplicar el método de estudio cinéticos en la precipitación del sulfuro de cobalto.

Los aportes del trabajo son los siguientes:

En lo científico.

- Mecanismo de las transformaciones físico químicas en la precipitación de los sulfuros.
- Diagramas de Potencial-pH para el sistema Ni-S.
- Caracterización de las fases constituyentes de los sulfuros de cobalto y níquel.

En lo económico.

- Incremento en la eficiencia de la precipitación selectiva del cobalto, lo que permite obtener un sulfuro de cobalto con menor relación níquel-cobalto, elevando el valor agregado del concentrado de sulfuros.

En lo social.

- Aprovechamiento más racional e integral de los recursos naturales.

Novedades.

- Regularidades físico químicas en la precipitación de los sulfuros a partir de las soluciones carbonato amoniacales .
- Diagramas de Potencial-pH para el níquel-azufre el sistema reaccionante.
- Caracterización de las fases de los sulfuros de cobalto y níquel.

CAPITULO I. Antecedentes y situación actual de la precipitación de cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacaes.

En la actualidad la recuperación de cobalto a partir de soluciones producto de la lixiviación carbonato amoniacaal de minerales oxidados es aplicada en las empresas Queensland Nickel, Australia; Tocantins, Brasil; Nonoc, Filipinas; Nicaro y Moa en Cuba.

El análisis comparativo muestra la baja eficiencia en la separación selectiva del cobalto de las empresas cubanas, con eficiencias inferiores al 80 por ciento, baja recuperación del cobalto, alta relación níquel:cobalto en el sulfuro precipitado, como se puede observar en la tabla 1.1, lo que se explica por las diferencias existentes en las tecnologías aplicadas./Sherrit,1992/.

Tabla 1.1. Separación selectiva de cobalto en diferentes empresas.

	NONOC	QUEESSLAND	ECEG
Ley de cobalto mineral	0,1	0,11	0,098
Producto de cobalto	Sulfuro mixto	Sulfuro mixto	Sulfuro mixto
Eficiencia de precipitación	Cercano al 95 %	Superior a 95 %	Inferior a 80 %
Recuperación de cobalto	45- 47 %	40- 45 %	2- 7%
Relación Ni:Co en el sulfuro	2:1	1:40	3:1

En el esquema tecnológico de separación de la Queensland Nickel se combina la extracción por solventes y la precipitación de sulfuros, inicialmente el licor es tratado para la separación del manganeso, sílice y por calentamiento se elimina el amoniaco, para evitar su influencia en la separación del níquel con el

solvente orgánico, posteriormente la solución es tratada con peróxido de hidrógeno para lograr la oxidación del cobalto (II) a cobalto (III), lo cual evita las pérdidas de cobalto al formar complejos más estables. El níquel es separado por la extracción con solventes y el cobalto es precipitado con hidrogeno sulfuro de amonio, obteniendo un sulfuro con relación másica de níquel/cobalto de 1,40, luego el níquel es reextraído de la fase orgánica, logrando soluciones con concentraciones de 75 g/L de níquel.

La tecnología aplicada en NONOC prevé la separación de cobalto en reactores tubulares utilizando el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante, aproximadamente 2/3 partes del licor de la primera etapa de lixiviación es enviado a la segunda etapa de separación de cobalto, en ambas etapas el licor es mezclado previamente con una recirculación del sulfuro precipitado previamente en calidad de semilla antes de ser enviado al reactor tubular, obteniendo un sulfuro con relación níquel/cobalto aproximadamente de 1,5-2:1 y una eficiencia de recuperación de cobalto superior al 97 por ciento, con baja precipitación de níquel.

En la Empresa Tocantins en Brasil, se recupera el cobalto por extracción electrolítica, después de la separación por extracción con solvente de la solución obtenida al disolverse el carbonato básico en el electrolito de retorno de la etapa de extracción electrolítica. Antes de la precipitación del carbonato básico, el cobre es precipitado como sulfuro al agregar sulfuro de sodio como agente precipitante, luego se elimina el amoníaco obteniendo un carbonato que contiene de 46 a 60 por ciento de níquel, de 0.5 a 2,5 de cobalto y de 0,01 a 2,5 de cobre. El carbonato se redisuelve y se agrega zinc para cementar el cobre aún presente en la solución, luego en etapas sucesivas de extracción por

solventes se separa el zinc y el cobalto. La solución resultante es sometida a extracción electrolítica del cobalto y luego del níquel.

En el proceso tecnológico en las Empresas Comandante René Ramos Latour y Comandante Ernesto Guevara, el mineral oxidado de níquel después de ser reducido selectivamente, es sometido a una lixiviación carbonato-amoniaca con determinadas condiciones, donde un 86 por ciento del níquel metálico pasa a la solución, acompañado de cobalto. Inicialmente el licor producto de la Planta de Lixiviación es filtrado para eliminar las partículas en suspensión y se almacena, luego es bombeado a los tanques agitados, adicionándole la pulpa reciclada desde el fondo del sedimentador en condición de semilla. En esta etapa del proceso de precipitación de cobalto tienen lugar transformaciones físico química debido a interacciones entre la fase sólida recirculada al sistema y la fase líquida, luego la pulpa es bombeada hacia el reactor tubular donde se adiciona hidrosulfuro de amonio y se produce la reacción de precipitación en forma de sulfuros de cobalto y níquel. La pulpa de sulfuro mixto se bombea al filtro prensa, el efluente se envía a recuperación de amoníaco y la torta de sulfuro descargada con aproximadamente un 50 por ciento de humedad se transporta para al proceso de secado atmosférico. La solución rica en níquel, se somete a una destilación y luego se calcina el carbonato básico de níquel (II) obtenido en la misma, hasta óxido de níquel (II), en el proceso de sinterización se aglomera el producto y se reduce parte del óxido de níquel hasta metal, aumentando su contenido de níquel hasta el 90 por ciento.

En las tablas 1.2 y 1.3 se indican las principales características de las fases y de las operaciones tecnológicas que caracterizan este proceso de precipitación respectivamente.

Tabla 1.2. Características de las materias primas y productos del proceso de precipitación.

Material	Características							
Licor producto de la planta de Lixiviación								
Sólidos	Concentración (g/L)					T	Densidad	
ppm	c(Ni)	c(Co)	c(Fe)	c(NH ₃)	c(CO ₂)	K	g /L	
30	10,0	0,3	0,03	65	32	313 - 356	1027	
Licor producto de la planta de Precipitación								
Sólidos	Contenido (%)					% de Precipitación		
ppm	c(Ni)	c(Co)	c(Fe)	c(NH ₃)	c(CO ₂)	Ni	Co	
20	9,0-9,5	0,15	0,03	65	32	5	< 80	
Sulfuros mixtos								
Sólidos	Contenido (%)						Tamaño	Densidad
%	c(Ni)	c(Co)	c(Fe)	c(Cu)	c(NH ₃)	c(CO ₂)	mμ	g /L
15	22,5	7,5	3,0	3,0	65	32	45	1110-1150

Tabla 1.3. Características de las operaciones metalúrgicas.

Operaciones tecnológicas			
Ensemillamiento	Tanque de ensemillamiento		
	Tiempo de retención (min)	Relación (licor/semilla)	Agitación (rpm)
	25	150	70
Precipitación	Reactor tubular		
	Tiempo de residencia (s)	Temperatura (K)	Relación NH ₄ HS/Cobalto
	60	313 - 356	0,9
	Densidad de fondo (g/L)	Sólidos reboso (ppm)	Floculantes (g/t)
1100 - 1150	20	900	

La separación del cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacaes ha sido objeto de un gran número de investigaciones científicas con el objetivo de determinar la influencia de los parámetros tecnológicos en la precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de las soluciones carbonato amoniacaes.

En investigaciones realizadas (Dempsey, 1953) reportan la separación de níquel y cobalto en forma de sulfuros en la planta piloto de Nicaro, la cual se había estudiado en Montclair Research Laboratory, en el Battelle Memorial Institute y por el Bureau of Mines. El cobalto es precipitado con sulfuro de hidrógeno a partir de una solución con 0,12 g/L de cobalto, obteniendo una solución con relación níquel:cobalto de 600, mientras en el concentrado de sulfuros la relación níquel:cobalto es de 7 a 1. Comprobaron que el incremento del consumo de sulfuro de hidrógeno provoca un incremento en la precipitación de ambos metales, siendo mayor en el níquel, obteniendo un sulfuro con alta relación níquel:cobalto. La reacción tiene lugar en reactores con agitación, luego se realiza el lavado en tres etapas con licor amoniacal, teniendo lugar la reacción de intercambio entre el níquel precipitado y el cobalto en solución.

Además indican que a partir de soluciones con alta relación cobalto:níquel, es posible la precipitación preferencial del cobalto y que el lavado del precipitado con licor amoniacal, provoca la disolución del níquel, la cual se intensifica con la aireación y agitación del sistema. Se indica que con la aireación se incrementa el uso del agente precipitante.

En general en este informe no se presentan datos experimentales de las pruebas realizadas, no se analiza el proceso de reducción del cobalto (III) a cobalto (II) y tampoco se realiza un estudio de las fases precipitadas.

En las investigaciones sobre la precipitación de cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacaes con diferentes concentraciones de cobalto utilizando sulfuro de hidrógeno como agente precipitante

(Kasavin y col., 1970) se comprobó que para licores de concentración de cobalto de 0,1 g/L era imposible obtener sulfuros con relación níquel/cobalto inferiores a 8, por el contrario al aumentar la concentración inicial de cobalto los sulfuros alcanzan relaciones níquel/cobalto aproximadamente igual a 2 con extracciones superiores al 90 por ciento. Este comportamiento es el resultado de la alta concentración de níquel, el cual precipita inicialmente para bajas concentraciones de cobalto, mientras que al incrementarse la concentración de cobalto se produce una acción retardadora en la coprecipitación del níquel. En la investigación no se analiza el proceso de intercambio entre el sulfuro de níquel precipitado con el cobalto presente en la solución carbonato amoniacal como causa del incremento de la relación níquel/cobalto, el cual se favorece al incrementarse la concentración del cobalto en la solución.

Investigaciones realizadas en el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (Herrera, 1964; Kasavin y col., 1971) concluyeron que el incremento del gasto de sulfuro de hidrógeno no ejerce influencia en las recuperaciones de níquel y cobalto de los licores amoniacaes estudiados, pero existen aumentos en la relación níquel/cobalto en el sulfuro precipitado. En este caso no se analizó la influencia de otros factores en el proceso de precipitación, sus interacciones y tampoco el proceso de intercambio entre el sulfuro de níquel precipitado con el cobalto presente en la solución carbonato amoniacal como causa del incremento de la relación níquel/cobalto.

En otras investigaciones (Herrera y Kasavin, 1971; Suárez, 1998) se ha analizado la influencia del grado de oxidación del cobalto en la solución amoniacal en el proceso de precipitación, pues el incremento de la relación cobalto (II)/ cobalto (III) favorece la cinética del proceso y la disminución del consumo del agente precipitante utilizado en la reducción del cobalto (III) hasta cobalto (II). Este resultado indica la importancia del control en el proceso tecnológico de la relación cobalto (II)/cobalto (III) en el licor producto de lixiviación pues el cobalto (III) constituye aproximadamente el 90 por ciento del cobalto total y este solo se precipita una vez reducido a cobalto (II), lo cual se logra al reaccionar con el hidrógeno sulfuro de amonio.

El efecto de la temperatura en el proceso de precipitación (Kasavin y col, 1971) mostró que en el intervalo analizado entre 300 y 343 K, el incremento de la temperatura favorece la cinética del proceso, manteniéndose la eficiencia de precipitación igual al 99 por ciento, la relación másica níquel/cobalto varió desde 1,5 a 4,8 y se observa una disminución de la relación H_2S/Co desde 4 a 2,5 en todos los casos. Este comportamiento se debe a que, al elevarse la temperatura se provoca un incremento de la energía de las partículas en la solución y además se favorecen las reacciones de intercambio entre el níquel en forma de sulfuro y el cobalto en solución. Además se analiza la influencia del gasto del sulfuro de hidrógeno, considerando que el gasto no influye en la precipitación del sulfuro de cobalto, siempre que se utilice la cantidad suficiente para garantizar su precipitación, ya que si influye notablemente en la coprecipitación del níquel. Se estudia la influencia de la concentración de amoníaco, obteniendo a partir de 128 g/L de amoníaco un sulfuro con relación níquel:cobalto aproximadamente igual a la unidad y extracciones de cobalto

superior al 90 por ciento, mientras soluciones con 60 g/L de amoníaco se obtuvo un sulfuro con relación níquel cobalto entre 5,8 y 7,4. En general, con el incremento de la concentración de amoníaco desde 60 a 128 g/L se disminuye del consumo específico del agente precipitante. El método de separación usando como agente precipitante el sulfuro de hidrógeno a escala de laboratorio permitió una precipitación entre el 90 y 97 por ciento del cobalto y relación Ni:Co=3:1 en el sulfuro precipitado.

Las conclusiones a que se arriban en esta investigación no tienen en cuenta el estudio termodinámico general del proceso, en el caso de la reacción de intercambio entre el níquel en forma de sulfuro y el cobalto en solución, no existe incremento significativo de la constante de equilibrio, sin embargo para la reacción de reducción del cobalto (III) a cobalto (II) existe un incremento significativo en la constante de equilibrio que caracteriza esta reacción, de este modo, como consecuencia del incremento en la concentración del cobalto (II) en solución se favorece la reacción de intercambio indicada. Además no se analizan las fases presentes en el concentrado de sulfuros y tampoco las posibles reacciones de intercambio.

En investigaciones realizadas en la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas (Guiproniquel, 1977) se logra la obtención de sulfuros con una relación níquel/cobalto de 3,04 y recuperaciones del 93 por ciento del cobalto y 1,12 por ciento del níquel para soluciones con relación níquel/cobalto de 400:1.

El estudio del proceso de precipitación utilizando el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante (Samalea, 1978) demostró la influencia de la concentración inicial de cobalto, el consumo de agente precipitante y la recirculación de semilla en la eficiencia del proceso de precipitación. En esta investigación se

analiza la cinética del proceso para diferentes concentraciones iniciales del cobalto (0,6 g/L, 0,306 g/L, y 0,22 g/L) y para relaciones $H_2S/c(Co)$ de 3,6, 2,2 y 1,7 veces el estequiométrico obteniendo como tiempo óptimo de precipitación 15 segundos alcanzando extracciones del 99 por ciento y relaciones Ni/Co de 5,6 en el sólido, pero no determinan las ecuaciones cinéticas. Además se analiza el uso del ensemillamiento, el cual permite incrementar la recuperación de cobalto y disminuir el consumo de sulfuro de hidrógeno. En esta investigación no se estudia el mecanismo de intercambio entre el sulfuro de níquel y el cobalto en solución con el uso de semilla y tampoco se realiza el estudio de las fases presentes en los sólidos obtenidos en la precipitación. Otro aspecto estudiado es el uso de la aireación, introduciendo aire (2 L/min) durante 10 minutos logrando incrementar la recuperación de cobalto, en este caso no se analiza el mecanismo que justifique este comportamiento.

En otros estudios (Osseo y Asihene, 1979) se comprobó la presencia de complejos amoniacales de cobalto (II) y (III), siendo más estable el hexamin cobalto (III), pero se ha encontrado que en estas soluciones este complejo solo representa aproximadamente el 20 por ciento del cobalto total, predominando el pentamin cobalto (III), siendo necesaria la presencia de catalizadores para acelerar la reacción de transformación del pentamin cobalto (III) a hexamin cobalto (III).

En investigaciones (Rodríguez, 1983) se analiza las concentraciones de níquel y cobalto en la etapa de separación líquido - sólido, comprobándose el incremento de la concentración de níquel conjuntamente con la disminución de la concentración del cobalto en la solución carbonato amoniacal, considerando que estos cambios se pueden atribuir a los procesos siguientes: redisolución

del sulfuro de níquel (millerita) y precipitación del cobalto al continuar la reacción de precipitación en el sedimentador. Además se indica que cuando se realiza la precipitación con altas relaciones (agente precipitante / metal), se alcanza un sulfuro con alta relación en el contenido níquel: cobalto.

En este informe no se considera la reacción de intercambio entre el sulfuro de níquel precipitado y el cobalto existente en la solución carbonato amoniacal como causa del cambio de las concentraciones. No se analizan las fases cristalinas y amorfas en la fase sólida.

En el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (Acevedo, 1985) se desarrolló un estudio de los sulfuros, obteniendo un método el análisis de los compuestos de azufre presentes a partir del análisis térmico, difractométrico y de las posibilidades de existencia de cada especie a partir de sus propiedades químicas y físicas. El esquema analítico permite determinar sulfatos, sulfitos, tiosulfatos y azufre elemental.

En investigaciones (Méndez, 1985) analizaron la relación entre la concentración de amoníaco y la concentración de los complejos de cobalto (II) y cobalto (III) en la solución carbonato amoniacal, de modo que el incremento de la concentración de amoníaco libre provoca un incremento del potencial de la reacción, debido a la oxidación de las pentaminas y hexaminas de cobalto (II) a hexaminas de cobalto (III). Este análisis teórico no se comprobó mediante la determinación experimental de las concentraciones del cobalto (II) y cobalto (III) en la solución carbonato amoniacal.

En investigaciones (Dobrojotov 1986) se analiza teóricamente el proceso de precipitación de los sulfuros basado en las constantes de estabilidad de los complejos amoniacales y de los productos de solubilidad del cobre, cobalto y

níquel, se establecen las ecuaciones que relacionan la concentración del sulfuro de hidrógeno con las concentraciones de los complejos amoniacaes en la solución. En otros trabajos (González, 1991) indica que la ineficiencia del proceso esta determinada por el tiempo de residencia en el reactor tubular y por la formación de los sulfuros de níquel y cobre, además aplicando el método grafico indica que la ecuación cinética que caracteriza la precipitación del cobalto pasa por etapas con diferente orden de reacción, inicialmente es de orden fraccionario, luego de primer orden, auto catalítica de segundo orden hasta de orden cero. Además analiza (González, 1987) el régimen hidrodinámico en el reactor tubular, concluyendo que se produce la destrucción de los granos del sulfuro de níquel más cobalto precipitado y no se alcanza el tiempo de retención adecuado para alcanzar elevadas eficiencia en la precipitación selectiva del cobalto.

Estudios teóricos del proceso de precipitación (Alepez, 1992) indican varias vías para lograr la precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto mediante el uso de varios agentes de precipitación.

En investigaciones realizadas (Caso, 1992) demostró la posibilidad de recuperar el níquel de los efluentes de la destilación usando como agentes precipitantes: hidrógeno sulfuro de amonio y sulfuro de sodio, alcanzando precipitaciones superiores al 70 por ciento. Se estudian como variables independientes el tiempo de retención y la relación (agente precipitante/metal), pero no se usa la planificación matemática de los experimentos y no se analizan las fases sólidas.

En el Centro de Investigaciones del Níquel, estudios realizados (Lobaina, 1994; Suárez, 1998) utilizando el hidrogeno sulfuro de amonio como agente

precipitante demostraron que eran posibles extracciones superiores al 85 por ciento del cobalto e inferiores al 5 por ciento del níquel con una relación níquel/cobalto de 2 a 4 en el sulfuro.

La evaluación experimental del proceso de separación del níquel y cobalto (Muñoz y col., 1995), permite analizar la influencia de los factores: gasto de reactivo y semilla en la cinética del proceso de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto, concluyendo que el incremento de reactivo precipitante provoca una disminución de la concentración de cobalto en el licor residual, siendo mínima con el incremento del gasto de semilla, lo cual se explica mediante la reacción de intercambio iónico entre el sulfuro de níquel y el cobalto en solución. Sin embargo no se realiza un estudio experimental del proceso de intercambio entre el níquel y el cobalto que permita determinar el gasto óptimo de semilla en función de la velocidad de este proceso de intercambio.

Investigaciones con el licor del sedimentador de calcinación en la Empresa Cmdte. Ernesto Guevara (Rodríguez, 1995) usando licor de desecho de la planta de sulfuros de la Empresa Cmdte. Pedro Soto Alba Moa Níquel S. A. demostró la posibilidad de la precipitar sulfuros, siendo las fases principales el β - CoS y α - NiS.

En investigaciones posteriores (Muñoz y col, 1996), realizaron la modelación matemática del proceso de precipitación usando el modelo difusivo basado en el desplazamiento total, mezclado axial y la ocurrencia de reacciones químicas de precipitación, donde los coeficientes de mezclado axial y la velocidad de reacción constituyen los parámetros fundamentales que caracterizan el proceso.

Investigaciones en la Empresa Cmdte. Ramos Latour (Hernández, 1996) se comprobó que el ensemillamiento favorece el intercambio del níquel precipitado y la liberación de los iones sulfuros para reducir el cobalto (III) a cobalto (II), precipitar cobre y algo de cobalto mejorando la calidad del sulfuro al variar la relación níquel cobalto de 2,22 a 1,09 y además disminuir el consumo del agente precipitante hasta un 30 por ciento. Los datos experimentales muestran la disminución del contenido de níquel desde 16,89 hasta 8,79 por ciento, sin embargo no existe un incremento significativo del cobalto al variar de 7,60 a 8,09 por ciento. En el caso del hierro pasa de 1,38 a 3,04 por ciento, el cobre de 2,62 a 3,81 por ciento y se incrementa la humedad de 6,88 a 3,18 por ciento.

En este trabajo no se analiza de las transformaciones físico químicas que fundamenten estas variaciones, no hay información de la tales como por ciento de sólido, densidad de fase y composición química. En el análisis termodinámico de la precipitación oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto (capote, Fiffe y Acosta, 1998), se compara el proceso de precipitación de sulfuros utilizando licor amoniacal considerando como especies químicas los iones complejos amoniacales $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ y como agentes precipitantes el sulfuro de hidrógeno y el hidrogeno sulfuro de amonio. En ambos casos el estudio termodinámico del proceso existente entre 303-318 K corroboró la posibilidad de la precipitación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros, siendo el sulfuro de hidrógeno mejor agente precipitante acorde con los elevados valores de la constante de equilibrio y además que el incremento de la temperatura no favorece el proceso de precipitación. En esta

investigación no se analizan las reacciones de reducción del cobalto (III) a cobalto (II) y la reacción de intercambio entre el sulfuro de níquel y el cobalto en solución, que son etapas esenciales en la caracterización termodinámica del proceso de precipitación del sulfuro de cobalto y níquel.

En trabajos realizados (Menés, 1998) en el Instituto Superior Minero Metalúrgico, se analizan la influencia del uso del hidrógeno sulfuro de amonio y sulfuros de sodio en la precipitación de sulfuros evaluándose la eficiencia del proceso en función de la relación (níquel/cobalto) en el licor de entrada y salida del proceso en el licor carbonato amoniacal, relación (agente precipitante/metal), consumo específico de agente precipitante, por ciento de ensemillamiento, por cientos de precipitación de níquel y cobalto. No se caracteriza las fases sólidas obtenidas en la precipitación de sulfuros.

En investigaciones relacionadas con la lixiviación carbonato amoniacal de las menas lateríticas (Han y col., 1977) establecieron los diagramas de potencial-pH para el sistema $\text{Co-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ comprobando la estabilidad de los complejos amoniacales a 298 K, presión atmosférica y la actividad unitaria total de los iones en la solución y pH entre 7 y 11, siendo la fase más estable el hexamin cobalto (III) en la zona cercana a pH 9,5.

Estudios realizados en el Centro de Investigación de las Lateritas acerca de la precipitación de sulfuros usando como agente precipitante el sulfuro de sodio (Lobaina, 1998) mostró el posible uso de este reactivo, al obtenerse eficiencias de precipitación de sulfuros similares a los alcanzados con otros agentes precipitantes. No se realiza la caracterización de las fases cristalinas y amorfas presentes en el precipitado.

En la investigación realizada sobre la precipitación de sulfuros en la Universidad de Oriente (Suárez, 1998) se analiza la influencia de los factores siguientes:

1. Modelo cinético de mezclado.
2. Concentración inicial de níquel en el licor.
3. Concentración inicial de cobalto en el licor.
4. Grado de oxidación del cobalto.
5. Consumo de agente precipitante.
6. Temperatura del licor.

En las conclusiones del trabajo se indica que la precipitación del níquel y cobalto se favorecen para las condiciones siguientes:

A) Precipitación del níquel.

- Alta concentración inicial de níquel.
- Baja concentración de cobalto.
- Alta concentración de cobalto (III).
- Alta dosificación del agente precipitante
- Alta temperatura.

B) Precipitación del cobalto.

- Alta concentración inicial de cobalto total en el licor.
- Alta dosificación del agente precipitante
- Alta concentración del cobalto (II).
- La temperatura no afecta la eficiencia de precipitación.

En esta investigación no se analiza la etapa de ensemillamiento en el proceso tecnológico, en la cual tiene lugar el proceso de reducción del cobalto (III) a cobalto (II), así como la reacción de intercambio entre el sulfuro níquel

precipitado y el cobalto (II) en solución. Además no se realiza la identificación de las fases cristalinas existentes en el producto obtenido y no estudia el comportamiento de otros iones metálicos presentes en el licor carbonato amoniacal.

Estudios realizados (Mersmann, 1999) han demostrado que el tamaño medio de las partículas sólidas, tanto en la cristalización como en la precipitación, depende de la cinética de nucleación y crecimiento de los cristales, siendo controlado la velocidad de estos procesos por la concentración de sólido en el sistema, por lo que se debe mantener la concentración óptima de sólido en todo el volumen del reactor durante el proceso de precipitación. La concentración óptima de sólido (Mersmann, 2000) se basa en un modelo que prevé una zona meta estable en la que ocurre la nucleación muy rápidamente y esta en la superficie del sólido es la causa del crecimiento de los cristales.

Otros investigadores (Lacmann 1999; Herden y Mayer, 1999) han indicado un mecanismo de mayor complejidad en la nucleación y crecimiento de los cristales en la precipitación, considerando el crecimiento mediante la nucleación bidimensional, crecimiento en espiral teniendo en cuenta la difusión y la adhesión de las partículas sólidas mediante la coagulación., así como la adición de reactivos lo cual se explica mediante otros modelos.

Además los estudios de la precipitación a partir de sistemas heterogéneos (Bechtloff, y col, 2001; Aguiar y col., 2003) muestran una mayor complejidad que los homogéneos al tener lugar la disolución de la fase sólida, el surgimiento de los núcleos cristalinos y luego el crecimiento de los cristales, aspectos a tener en cuenta al analizar la cinética general del proceso.

El papel de la recirculación de sólidos al sistema de precipitación se explica mediante la interrelación existente entre la nucleación y crecimiento de los cristales (Kousaka, Nomura y Alonso, 2003; Akhtar, y Haq, 2003). La nucleación en un sistema heterogéneo resulta de la precipitación o acumulación de materiales en la superficie de las partículas ya existentes, resultando un sólido formado por varios compuestos o fases, las que pueden ser cristalinas o amorfas.

En informe técnico (Chaviano, 2000) se analiza la influencia del ensemillamiento en la eficiencia de la precipitación de cobalto en la tecnología carbonato amoniacal, a partir de resultados experimentales en Marinduque y en el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica. En el mismo se comparan las eficiencias de la precipitación de cobalto al utilizar una etapa previa de ensemillamiento y sin ella, indicándose que el uso de semilla favorece el proceso al lograr la reducción del cobalto (III) a cobalto (II). El mejor resultado se obtuvo con un 148,7 por ciento de recirculación de semilla al reducirse el 49,9 por ciento del cobalto (III) y un ahorro de agente precipitante del 31,68 por ciento. En este informe no se precisan las características del sulfuro utilizado como semilla, tales como densidad, por ciento de sólido, relación níquel/cobalto y temperatura.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en la Empresa Comandante Ernesto Guevara, no es posible definir las causas que influyen en la efectividad del proceso, pues no se conocen las condiciones experimentales (agitación, temperatura, concentraciones de cobalto (III) y cobalto (II) en el licor producto, relación níquel/cobalto en la semilla).

Además se indican los resultados obtenidos en investigaciones realizadas en el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, teniendo en cuenta la concentración de cobalto, consumo de agente precipitante y aireación. En este caso no se realiza un análisis de su influencia en la precipitación.

Las investigaciones realizadas en el Instituto Superior Minero Metalúrgico Antonio Núñez Jiménez (Coello, 2001) se analiza la influencia de la aireación en las distintas etapas del proceso de precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonatos amoniacaes, considerando como factores influyentes: la temperatura, la agitación y el flujo de aire. Tanto en la etapa de preparación de semilla como la aireación del concentrado de sulfuros, se comprobó la redisolución de los sulfuros de cobalto y níquel, no favoreciendo la separación selectiva de estos metales, siendo superior la redisolución durante la aireación de los concentrados de sulfuros. La aireación en la etapa de precipitación de sulfuros de cobalto y níquel, tampoco favorece la precipitación selectiva del cobalto o el níquel, al incrementarse la concentración de ambos metales en la solución. En general se comprobó que en ninguna de las etapas tiene lugar la reacción de intercambio entre el sulfuro de níquel y el cobalto presente en la solución, ni la formación individual de compuestos solubles de estos metales.

Otro aspecto muy investigado es el proceso de secado de los sulfuros de níquel y cobalto obtenidos por precipitación a partir de soluciones amoniacaes. Investigaciones desarrolladas en el Instituto Superior Minero Metalúrgico (Rodríguez, 1990) analizan la tostación del concentrado de sulfuros, obteniendo los modelos de regresión para las reacciones de sulfatación de los

sulfuros de níquel y cobalto. No se analizan las fases sólidas que permitan precisar las transformaciones físico químicas que tienen lugar.

En la Empresa Comandante Rene Ramos Latour (Hernández y col., 1992) investigó el secado estático de los sulfuros de níquel y cobalto con recirculación de aire caliente, en un horno vertical con gas pobre, manteniéndose el piroforismo, más tarde se estudia en atmósfera oxidante teniendo lugar la oxidación del sulfuro mixto hasta sulfato a altas temperaturas, por ello se realizan los ensayos a temperatura controlada para evitar la oxidación del sulfuro a temperaturas de los gases inferiores a los 523 K en la zona de secado, utilizando sulfuros de las Empresas Comandante Rene Ramos Latour y Comandante Ernesto Guevara. Los resultados experimentales permitieron arribar a las siguientes conclusiones:

- El secado en atmósfera oxidante en horno rotatorio con calentamiento indirecto es efectivo, obteniendo un producto no pirofórico, sin oxidación del sulfuro mixto a sulfatos.
- Para evitar el piroforismo la humedad del producto final debe ser menor de 3 por ciento y la temperatura de los gases en la zona de secado sea el rango de 473-500 K.
- El producto seco es higroscópico pero no pirofórico.

En la investigación no se realiza la caracterización mineralógica de la materia prima ni del sólido seco.

Estas conclusiones no se corresponden con el comportamiento a escala industrial pues se mantiene el carácter pirofórico del concentrado de sulfuros con la oxidación hasta sulfatos.

Posteriormente (Hernández, 1995) se estudia la posibilidad del secado atmosférico del sulfuro de níquel y cobalto aprovechando la oxidación parcial del azufre con un incremento significativo de la temperatura de todo el material, disminuyendo la humedad. La temperatura inicial se incremento desde 318 K hasta valores entre 343 y 363 K, luego el material se envasa en big-bag disminuyendo la temperatura hasta 343 K, más tarde se ponen en contacto con aire alcanzando temperaturas inferiores a 350 K y la solubilidad del producto seco no sufre alteraciones. En la investigación no se realiza la caracterización mineralógica de la materia prima ni del sólido seco.

En investigaciones realizadas en el Instituto Superior Minero Metalúrgico (Rodríguez, J y P. Martín, 1992) se analiza la termodinámica del proceso de tostación oxidante del concentrado de sulfuros obtenidos en la Empresa "Comandante Pedro Soto Alba", en el intervalo de 400 y 1073 K. El estudio permitió definir la reacción de tostación oxidante más probable, formación de sulfatos, siendo la oxidación sulfatante del cobalto, la más probable debido al menor valor del Potencial Isobaro Isotérmico y elevado valor de la constante de equilibrio para el intervalo de temperatura analizado. Además se analiza la tostación sulfatante en lecho estático del concentrado de sulfuros (Rodríguez, Martín y Griñan, 1992) determinándose las transformaciones físico química que tienen lugar en dependencia de la temperatura de tostación.

En estudios (Valdés, 1993) confirma que los sulfuros de níquel y cobalto no secados atmosféricamente se caracterizan por comportarse como fases amorfas, las que dan lugar a la formación de sales dobles durante el proceso de secado.

Las investigaciones de la descomposición térmica del sulfuro de níquel más cobalto industrial (Romero y Llopiz, 1993) estaba dirigida a la caracterización de la degradación térmica del sulfuro de níquel y cobalto de la Empresa Comandante Rene Ramos Latour, determinando los parámetros cinéticos y los modelos de la descomposición de los sulfuros hasta óxidos. Aplicando el método propuesto por Jerez analizando los 25 modelos cinéticos para la identificación de la función $[f(\alpha)]$ y se aplicó el Método de Achar para el cálculo de los parámetros cinéticos. La investigación se realizó en régimen no isotérmico hasta los 1273 K con velocidades de calentamiento de 2,5 y 10 grados /min.

El análisis de fases de la muestra inicial evidenció como fases principales la millerita, disulfuro de cobalto, sulfuro de cobre y líneas de poca intensidad que pueden ser asociadas a otros sulfuros de níquel y cobalto.

En los termogramas se observan las etapas siguientes:

- Pérdida de humedad y amoniaco.
- Degradación de polisulfuros.
- Oxidación a sulfatos de las fases presentes.
- Descomposición térmica de los sulfatos.

Los cálculos cinéticos se llevaron a cabo con el grado de transformación para temperaturas superiores a 973 K y velocidad de calentamiento (β) de 10 grados/min., concluyendo que el proceso tiene lugar según el modelo G-1 donde: $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ y $G(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$, siendo la etapa limitante, la velocidad de difusión del trióxido de azufre a través de la capa de óxidos.

En investigación realizada en el Centro de Investigaciones de las Lateritas (Blet y Sánchez, 1996), se analizan los procesos de secado atmosférico de

los sulfuros obtenidos por la tecnología carbonato amoniacal y su posterior disolución. En el secado se analizó tanto en big-bag como en el piso, determinando la dependencia del por ciento de humedad con el tiempo de secado y la altura óptima de los canteros. La disolución del sulfuro seco se estudió a la presión atmosférica y en autoclaves a temperatura entre 363 y 373 K, presión de 7 atmósferas y tiempo de 4 horas, usando agua y licor fresco, alcanzando extracciones superiores al 90 por ciento para el níquel y cobalto. Como resultado de estas investigaciones no se obtienen los modelos matemáticos que describen la influencia de los factores analizados en la eficiencia y su optimización.

El análisis de la oxidación de los sulfuros (Capote, 1996) abarcó solamente los sulfuros de níquel más cobalto y la formación de los sulfatos anhidros e hidratados respectivamente de estos metales, comprobándose que las reacciones más probables son las de formación de los sulfatos hidratados. En el estudio no se tuvieron en cuenta la existencia de otras especies químicas en las soluciones amoniacaes y su precipitación en forma de sulfuros, tal como lo han demostrado los estudios de difracción de rayos X.

En investigaciones (Moreira, 1996; Avila, 1997) se analiza el secado de sulfuros industriales hasta temperatura 373K comprobándose que no tienen lugar cambios en las fases cristalinas en los sulfuros precipitados. Además se realiza la disolución de muestras sintéticas de sulfatos hidratados de níquel y cobalto, comprobándose que estas tiene un carácter ácido alcanzándose valores de pH de 2,80 y 2,69 respectivamente. Se analiza este proceso usando muestras industriales, luego del secado atmosférico alcanzándose resultados similares una vez establecido el equilibrio con pH de 3,30 unidades.

En estudios realizados (Beatón, 1998) en el Instituto Superior Minero Metalúrgico Moa se caracterizan muestras de sulfuros secado en atmósfera inerte y atmosférico, usando análisis químico, mineragráfico y difracción de RX, comprobándose en el primer caso la presencia de varios sulfuros de níquel y cobalto mientras en el segundo caso predominan las fases cristalinas de sales dobles hidratadas de níquel, cobalto. Además el análisis estadístico de los contenidos de los metales principales presentes en los sulfuros demostró la no existencia de correlación lineal entre los mismos.

La caracterización (Capote y Blanco, 1998) de sulfuros industriales envejecido y sulfuros fresco obtenido a escala de laboratorio a partir de licores industriales realizándose Análisis Químico por Espectrofometría de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X y Análisis Térmico Diferencial comprobándose la no existencia de una relación fija Ni/Co alcanzando valores máximos de 20 y 6 por ciento respectivamente y la presencia de hierro, cobre, zinc y manganeso como impurezas. En los sulfuros recién precipitados las fases cristalinas principales son Ni_2CoS_4 (siegenita) y el α -NiS, mientras en los sulfuros expuestos al aire son sulfatos hidratados de níquel y cobalto, así como sulfato doble de níquel y amonio. Además se indica la posibilidad de compuestos similares de cobalto y hierro los que son isomorfos con el níquel.

En investigaciones realizadas en el Instituto Superior Minero Metalúrgico (Garrido, 2000) analizó la oxidación isotérmica y no isotérmica de los sulfuros mixtos de níquel y cobalto, obteniéndose las ecuaciones cinéticas que caracterizan ambos procesos, en el primer caso el proceso tiene lugar en dos etapas logrando una transformación cercana al 70 por ciento a los 5 minutos . Mientras en la etapa no isotérmica, el proceso ocurre en cuatro etapas

caracterizadas mediante el análisis térmico diferencial, determinándose que el modelo que describe el proceso es el G-1.

La existencia de estas sales dobles ha sido estudiado (Lefers, J y col., 2001) en soluciones buffer con pH de 9,7 unidades y temperaturas de 318,5, 308 y 298 K respectivamente, analizando la cinética de este proceso en reactores de flujo continuos, comprobando la oxidación de los sulfuros y una mayor velocidad de oxidación en las pruebas en las que se utilizó carbón como catalizador, lo que permitió obtener las ecuaciones cinéticas en los procesos, homogéneo y heterogéneo de oxidación.

Este estudio no permite analizar los compuestos amorfos presentes en el concentrado los que son predominantes en este producto aspecto esencial para completar la caracterización.

Del análisis realizado se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1- La tecnología aplicada en Cuba está diseñada para la recuperación del níquel como elemento primario y no el cobalto, el cual se ha considerado como elemento secundario.
- 2- Insuficiente análisis termodinámico de las transformaciones físico químicas durante la precipitación de los sulfuros.
- 3- No modelación de las transformaciones físico químicas en el proceso de precipitación de sulfuros.
- 4- Insuficiente caracterización de la fase sólida en los sulfuros precipitados.
- 5- No se ha realizado la modelación matemático estadística de la influencia de los parámetros tecnológicos en la eficiencia del proceso de precipitación de sulfuros.

6- El incremento de la eficiencia de la precipitación selectiva del cobalto, permitirá obtener un sulfuro de cobalto con menor relación níquel-cobalto, elevar la calidad del producto final de la empresas (sinter) y un aprovechamiento más integral de los recursos naturales.

CAPITULO II. Termodinámica de la precipitación de sulfuros metálicos

2.1. Termodinámica de la precipitación de sulfuros metálicos

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 (2.1.1):



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 (2.1.1) la Kps queda expresada en la ecuación (2.1.1) como:

$$Kps = a^m(M) \cdot a^n(A) = c^m_{(M)} \cdot \gamma^m_{(M)} \cdot c^n_{(A)} \cdot \gamma^n_{(A)} \quad (2.1.1)$$

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.

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

Para el caso de disoluciones diluidas, se cumple que γ_M y $\gamma_A = 1$ por lo que la relación (1) se transforma en:

$$Kps = c^m_{(M)} \cdot c^n_{(A)} \quad (2.1.2)$$

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)

$$K_{ps} < c^m_{(M)} \cdot c^n_{(A)} \quad (2.1.3)$$

o sea, que el producto iónico (PI) sea mayor que la Kps.

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, ligandos ajenos formadores de complejos, etc. (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:

$$K_{ps} = c^2(M^{m+}) \cdot c^m(S^{2-}) \quad (2.1.4)$$

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:

$$K_1 = c(H_3O^+) \cdot c(HS^-) / c(H_2S) \quad (2.1.5)$$

$$K_2 = c(S^{2-}) \cdot c(H_3O^+) / c(HS^-) \quad (2.1.6)$$

luego relacionando ambas expresiones de equilibrio (2.1.5) y (2.1.6), se obtiene la expresión general siguiente:

$$K_1 K_2 = c(S^{2-}) \cdot c(H_3O^+) / c(H_2S) \quad (2.1.7)$$

Por último combinando las relaciones (2.1.4) y (2.1.7) se puede determinar entre otros aspectos, el pH de precipitación del sulfuro y las concentraciones mínimas necesarias para que ocurra la precipitación.

El análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros se basa en las reacciones de precipitación más probables teniendo en cuenta las especies iónicas más estables en el licor carbonato amoniacal.

En el proceso carbonato-amoniacal la especie iónica contemplada para el níquel, corresponde al ion $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ que según la literatura (Fiffe, 1985) es la especie más probable. Para el caso del cobalto, se tuvieron en cuenta las especies $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ consideradas por investigadores (Reyes et al, 1989; Osseo Asare 1980) como las especies que pueden estar presentes en los licores industriales.

Además para este sistema que emplea como agente precipitante hidrógeno sulfuro de amonio es necesario determinar la especie iónica más probable, el anión sulfuro o hidrógeno sulfuro, para este análisis se construyó el diagrama de Potencial –pH para el sistema azufre.

2.2. Diagrama potencial – pH para el sistema azufre.

El diagrama potencial-pH se obtuvo a partir del sistema de reacciones de equilibrio, utilizando los datos termodinámicos de la Tabla 2.2.1, de las especies químicas siguientes: azufre elemental, sulfuro de hidrógeno y los

aniones sulfuro, sulfato, hidrógeno sulfato y sulfuro de hidrógeno, presentes en el sistema analizado.

Tabla 2.2.1. Datos termodinámicos

Especies químicas	ΔG Kcal/mol	ΔH cal/mol	S cal/mol.K
S	0	0	7.62
H ₂ S	- 8.02	- 4.93	49.16
S ²⁻	20.5	7.9	- 3.5
SO ₄ ²⁻	- 177.97	- 217.32	4.8
HSO ₄ ²⁻	- 180.69	- 212.08	31.5
HS ⁻	2.88	- 4.2	15.0

En general las reacciones químicas pueden caracterizarse por procesos de oxidación reducción y reacciones en las cuales no existen transferencias de electrones como se muestra en la tabla 2.2.2.

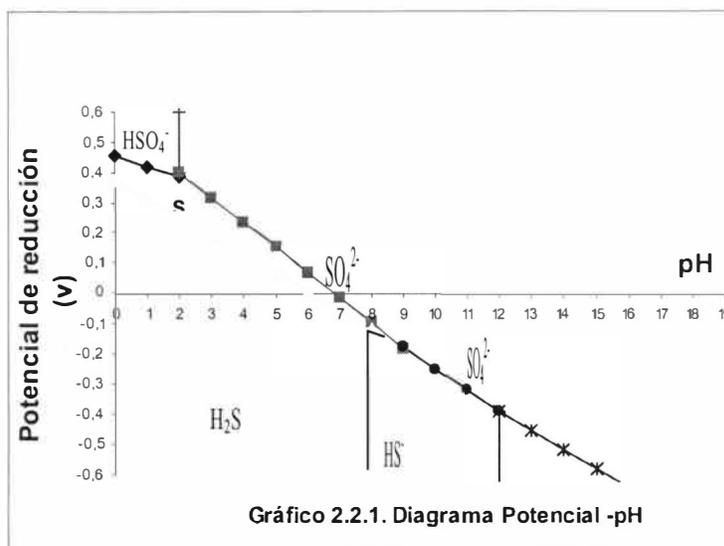
Aplicando la ecuación isoterma de reacción y de Nerst se obtuvo la ecuación de dependencia del Potencial de Reducción con la temperatura, pH y concentración de las especies iónicas en la solución. Para los cálculos se consideró constante la temperatura del licor amoniacal de 315K e iguales las concentraciones de las especies iónicas del sistema.

Tabla 2.2.2 Reacciones químicas y Ecuaciones del Potencial de reducción.

Nº	Reacciones del sistema S - H ₂ O	Ecuaciones del potencial de reducción
2.2.1	$\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-(\text{ac})$	$\text{Log } a(\text{HSO}_4^-) - \text{Log } a(\text{SO}_4^{2-}) = 1.98 - \text{pH}$
2.2.2	$\text{HSO}_4^-(\text{ac}) + 7\text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.45 + 0.01041 \text{ Log } a(\text{HSO}_4^-) - 0.073 \text{ pH}$
2.2.3	$\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.56 + 0.0104 \text{ Log } a(\text{SO}_4^{2-}) - 0.083 \text{ pH}$
2.2.4	$\text{S}^0 + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	$E = 0.39 - 0.031 \text{ Log } a(\text{H}_2\text{S}) - 0.062 \text{ pH}$
2.2.5	$\text{S}^0 + \text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HS}^-(\text{ac})$	$E = 0.141 - 0.031 \text{ Log } a(\text{HS}^-) - 0.031 \text{ pH}$
2.2.6	$\text{S}^{2-}(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{HS}^-(\text{ac})$	$\text{Log } a(\text{HS}^-) - \text{Log } a(\text{S}^{2-}) = 12 - \text{pH}$
2.2.7	$\text{HS}^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	$\text{Log } a(\text{H}_2\text{S}) - \text{Log } a(\text{HS}^-) = 6.93 - \text{pH}$
2.2.8	$\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.361 - 0.0078 \text{ Log } a(\text{S}^{2-}) + 0.0078 \text{ Log } a(\text{SO}_4^{2-}) - 0.059 \text{ pH}$
2.2.9	$\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 9\text{H}^+(\text{ac}) + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HS}^-(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.45 - 0.078 \text{ Log } a(\text{HS}^-) + 0.078 \text{ Log } a(\text{SO}_4^{2-}) - 0.0078 \text{ pH}$

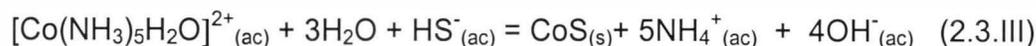
En el gráfico 2.2.1, se muestra el diagrama de Potencial – pH para el azufre, en el cual se comprobó la existencia de varias zonas de estabilidad, cada una de las cuales se corresponde con las especies químicas analizadas. Estas zonas de estabilidad varían en función del pH de la solución, el sulfuro de hidrógeno es estable a pH inferiores a 8, los aniones hidrógeno sulfuros entre los pH 8 y 12, mientras el anión sulfuro es estable a pH superiores a 12, resultados que se corresponden con investigaciones realizadas por otros investigadores. (Bonilla 1978, Oseo Assare 1980).

En general se han planteado dos mecanismos de formación de los sulfuros de níquel y cobalto en las interacciones de los complejos amoniacales con los aniones sulfuros e hidrógeno sulfuro, sin embargo conociendo las zonas de estabilidad indicadas y conociendo que el pH de las soluciones carbonato amoniacales es 9, es posible indicar como mecanismo de precipitación las reacciones entre los complejos amoniacales el anión hidrógeno sulfuro, como se indican en las reacciones 2.3.I, 2.3.II y 2.3.III.



2.3. Termodinámica de las reacciones de precipitación. Influencia de la temperatura.

Para el análisis termodinámico de las reacciones de precipitación se proponen las siguientes reacciones:



Este análisis del proceso de precipitación de sulfuros, indica la imposibilidad de una precipitación selectiva de los metales, por tanto, el precipitado estará formado por un concentrado de níquel, cobalto, hierro, cobre y otros.

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 (2.3.1).

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o \quad (2.3.1)$$

Para la entalpía se emplea la ecuación:

$$\Delta H_{r_{T_2}}^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT; \quad (2.3.2)$$

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:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{final}) - \sum C_p(\text{inicial}). \quad (2.3.3)$$

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

$$\Delta H = \Delta H_{298}^o + \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\chi}{3} T^3 + \dots \quad (2.3.4)$$

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

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.3.5)$$

Sustituyendo las expresiones (2.3.4) y (2.3.5) en la ecuación (2.3.1) se obtiene la expresión:

$$\Delta G^0_{rT} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.3.6)$$

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:

$$\Delta G^0_{rT} = \Delta H^0_{r298} - T\Delta S^0_{r298} \quad (2.3.7)$$

Aplicando la expresión (2.3.7) a las reacciones (2.3.I), (2.3.II) y (2.3.III) se pueden obtener los valores del Potencial Isobaro Isotérmico correspondientes, y luego aplicando la Ecuación Isoterma de Reacción (Guerásimov 1971, Glasstone 1961) conocer la constante de equilibrio que caracteriza la reacción.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e \quad (2.3.8)$$

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

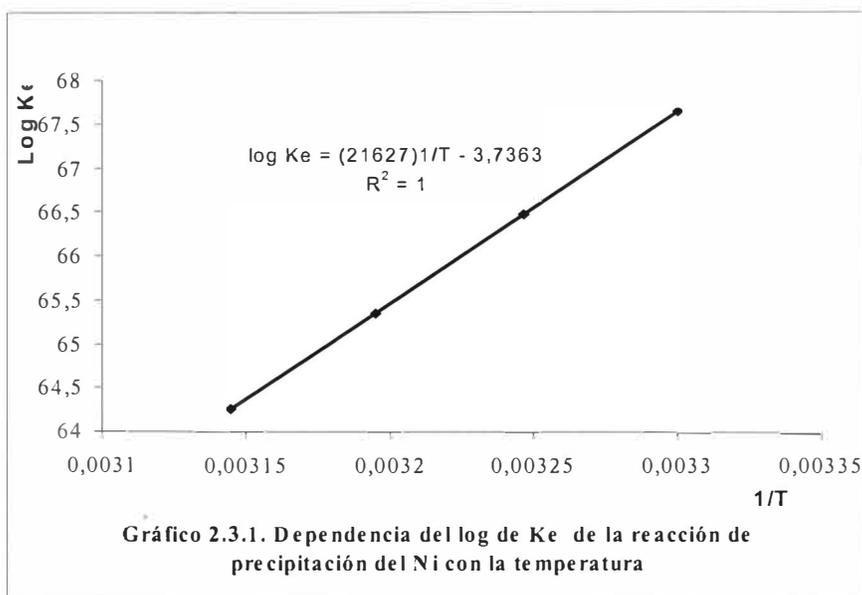
de aquí se obtiene que:

$$\ln K_e = - \Delta G^0 / RT \quad (2.3.9)$$

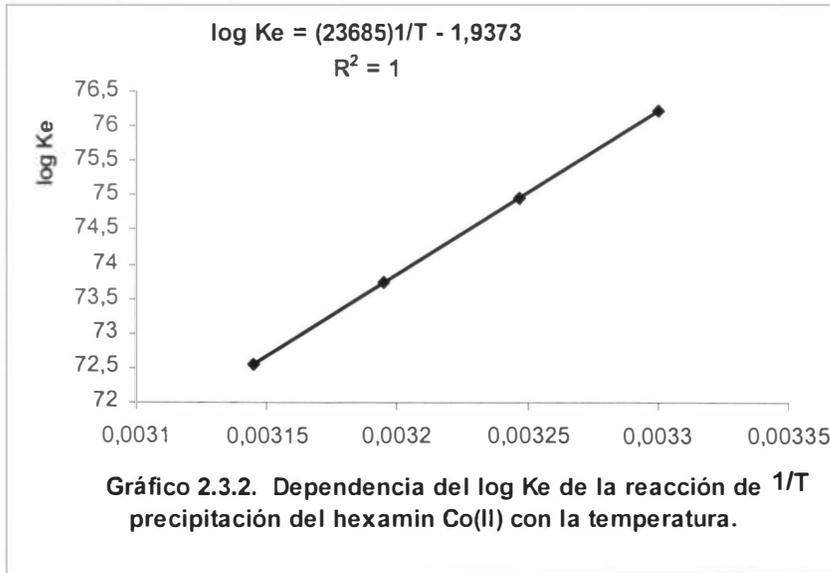
sustituyendo la expresión (2.3.7) en (2.3.9)

$$\text{Log}K_e = - \frac{\Delta H^0_{r298}}{2,303RT} + \frac{\Delta S^0_r}{2,303R} \quad (2.3.10)$$

Aplicando la expresión (2.3.10) a las reacciones (2.3.I, 2.3.II y 2.3.III) se determina la influencia de la temperatura en la precipitación de los sulfuros. En el gráfico 2.3.1 se muestra el comportamiento del logaritmo de la constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura para la reacción de precipitación del níquel, en el mismo se observa la dependencia del $\log K_e$ con la temperatura, comprobándose que el incremento de la temperatura provoca una disminución de la constante de equilibrio, luego no se favorece la precipitación del sulfuro de níquel.



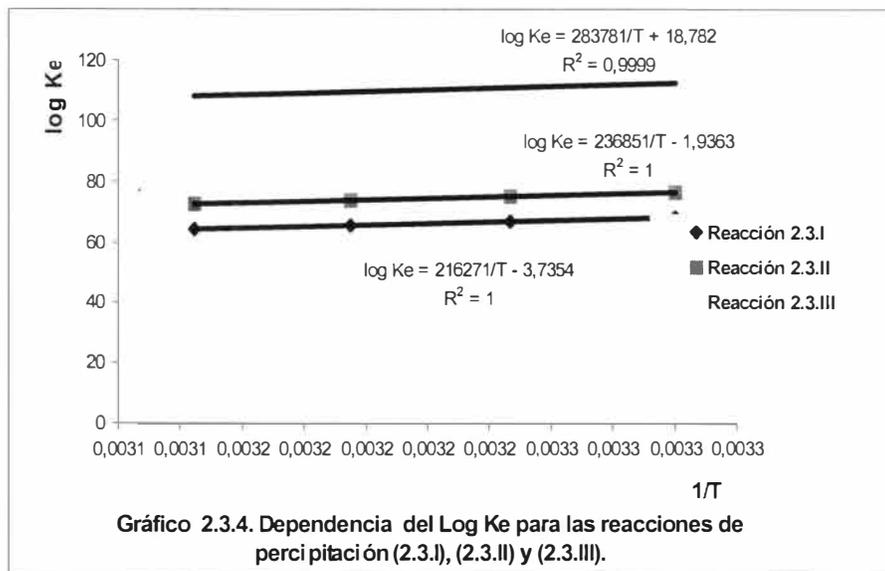
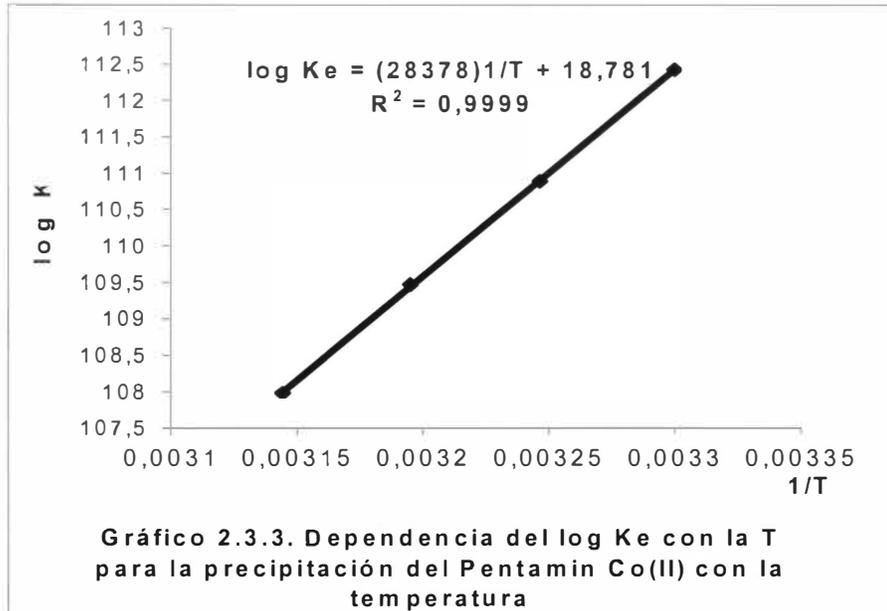
En el caso del cobalto, en los gráficos 2.3.2 y 2.3.3, el comportamiento del $\log K_e$ con el inverso de la temperatura para las reacciones de precipitación del pentamin y el hexamin cobalto (II) respectivamente.



En ambos casos se observa que el incremento de la temperatura provoca la disminución de la constante de equilibrio, lo que corrobora desde el punto de vista termodinámico que el incremento de la temperatura no favorece las reacciones de precipitación (2.3.II) y (2.3.III).

En el gráfico 2.3.4 se muestra la dependencia del logaritmo de las constantes de equilibrio de las reacciones de precipitación en función del inverso de la temperatura, comparativamente se observa que el mayor valor de constante de equilibrio le corresponde a la reacción de precipitación del pentamin cobalto (II) (reacción 2.3.III), luego a la reacción de precipitación del hexamin cobalto (II) (reacción 2.3.II) y por último a la reacción de precipitación del hexamin níquel (reacción (2.3.I), lo cual termodinámicamente indica que estas reacciones ocurren paralelamente en el sistema reaccionante, pero que se puede lograr una precipitación superior del cobalto con relación al níquel, por tanto la relación (níquel/cobalto) en el sulfuro precipitado será menor que la unidad. En la práctica la relación de composiciones obtenida es superior a la unidad, siendo una de las características del sulfuro precipitado, lo cual se

explica debido a que el producto iónico referente al níquel es superior a su producto de solubilidad para las condiciones del sistema reaccionante.



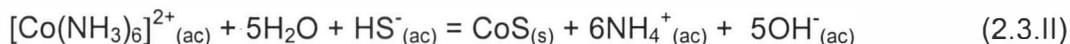
2.4. Termodinámica de las reacciones de reducción del cobalto (III) a cobalto (II).

Los cálculos termodinámicos y los diagramas de fase representados en la literatura (Osseo Asare, 1980) muestran que el cobalto se presenta en la solución amoniacal acuosa con una variedad de amino complejos de cobalto (III) y cobalto (II), cuyas concentraciones y estabilidades relativas son una función de la temperatura, pH, contenido del metal, concentración amonio-amoniacal, el tipo y concentración del anión y el grado de equilibrio.

Las aminas de cobalto presentan diferentes estados de oxidación, previéndose una mayor estabilidad para el ion hexamin cobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, cuyo contenidos en los licores industriales han sido analizado por diferentes investigadores, se indica hasta el 45% del cobalto total (Castellanos, 1974; Fiffe 1985) y en investigaciones posteriores (Garrido, Randys, 2001) han demostrado que el complejo representa más del 90 % del cobalto total en la solución carbonato amoniacal.

La mayor estabilidad del ion hexamin cobalto (III) se explica porque a diferencia de las soluciones acuosas de cobalto, la reducción del ion cobalto (III) es muy poco probable, debido al menor valor del potencial de reducción. Por ello se considera que la reacción de precipitación del cobalto a partir del complejo hexamin y pentamin cobalto (III) no ocurre directamente, teniendo lugar la reducción del cobalto (III) a cobalto (II).

Para analizar la influencia de la temperatura en la reacción de reducción del cobalto (III) a cobalto (II), se aplica el método indirecto a partir de las reacciones (2.3.II) y (2.4.I):

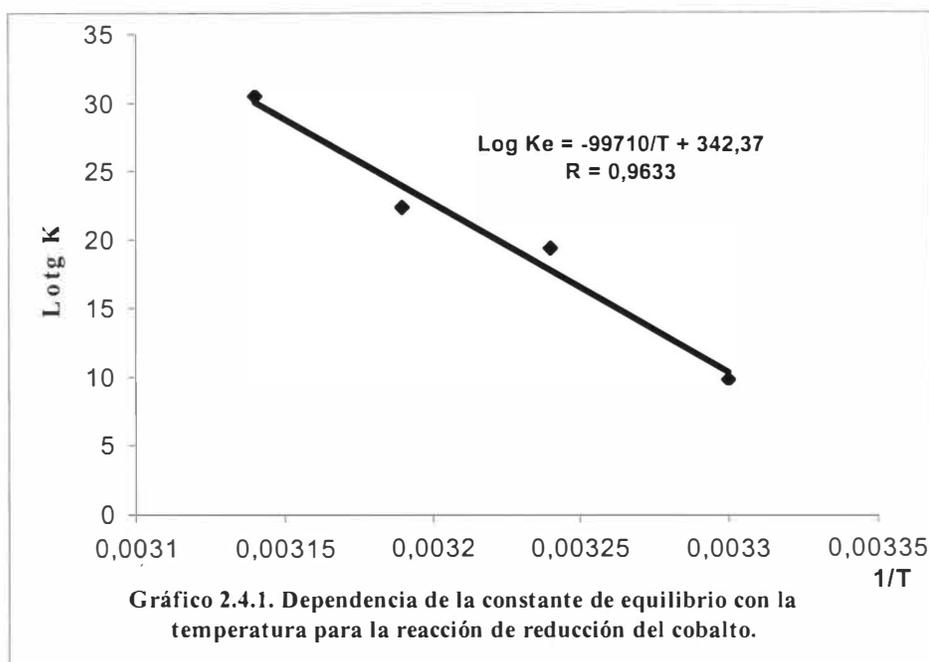




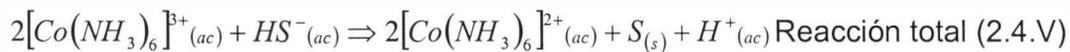
combinando ambas reacciones se obtiene la reacción de reducción del cobalto (III) a cobalto (II) representada por la reacción (2.4.II)



En el gráfico 2.4.1, se muestra que el incremento de la temperatura provoca un aumento en el valor de la constante de equilibrio, favoreciendo el grado de desarrollo de la reacción de reducción.



La reducción se puede representar mediante las medias ecuaciones de oxidación reducción siguiente:

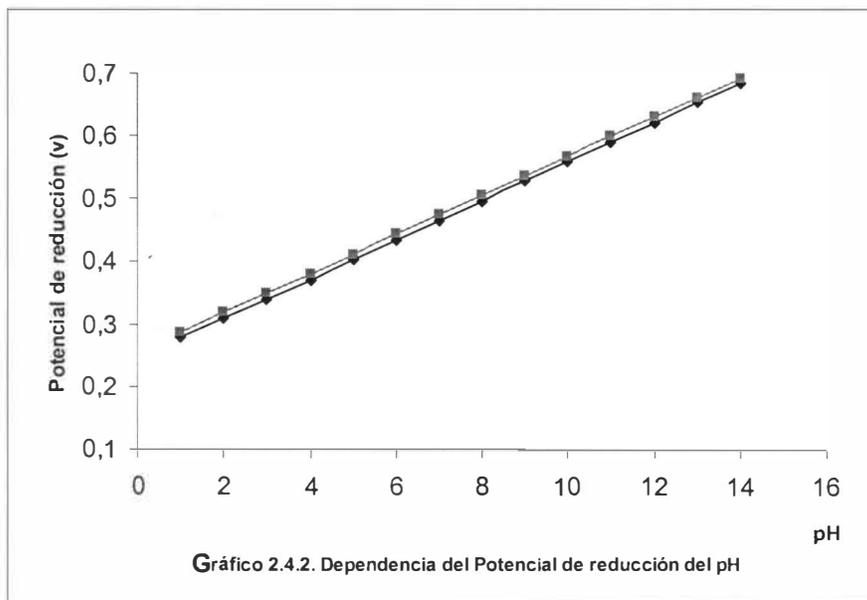


Cumpléndose que:

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \left\{ \frac{a^2 [Co(NH_3)_6]^{3+}}{a^2 [Co(NH_3)_6]^{2+}} \right\} + \frac{RT}{ZF} \ln(HS^-) + 2.303 \frac{RT}{ZF} pH \quad (2.4.1)$$

Basado en los datos termodinámicos en condiciones estándar es posible calcular E^0 , obteniéndose la dependencia del potencial de reducción con la relación de las actividades del cobalto (III) / cobalto (II), la concentración del anión hidrógeno sulfuro y del pH en la solución amoniacal. En el gráfico 2.4.2

se han representado las variaciones del Potencial de reducción en dependencia del pH, comprobándose que a temperatura de 315 K y relaciones de las actividades del cobalto desde 10 hasta 14 es posible la reacción de reducción del cobalto (III) a cobalto (II), favoreciéndose la reacción con el incremento del pH.

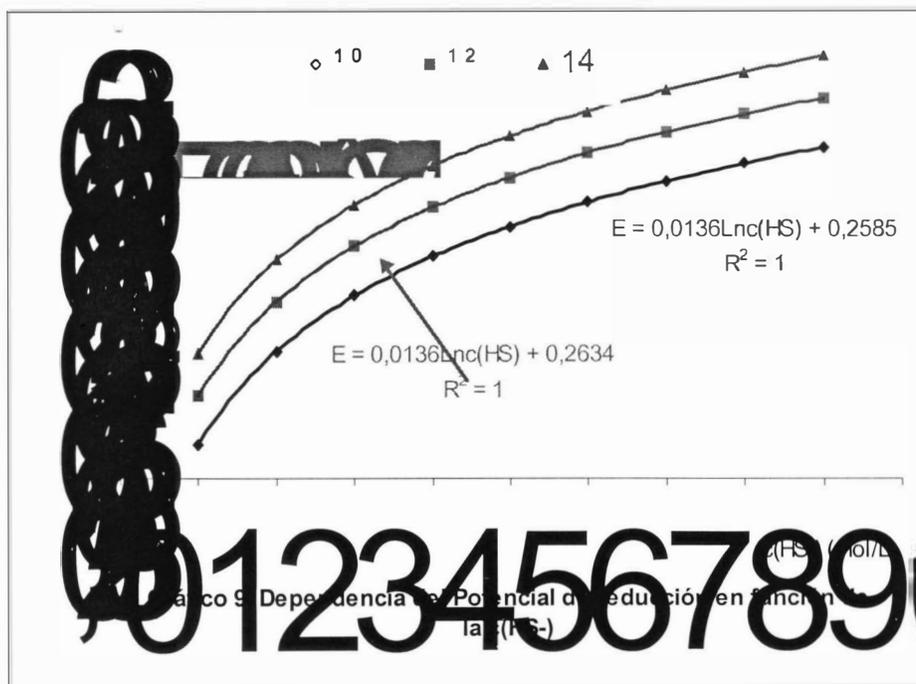


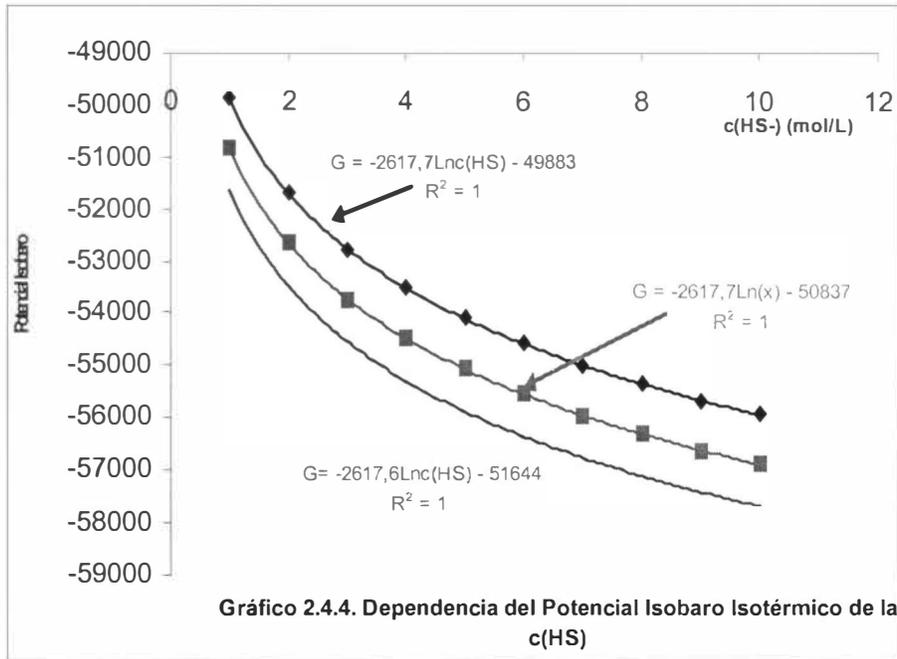
Además conociendo que la solución carbonato amoniacal se comporta como una solución buffer con pH 9 se cumple que

$$E = -0.445 + 2 \frac{RT}{ZF} \ln \left\{ \frac{a [Co(NH_3)_6]^{3+}}{a [Co(NH_3)_6]^{2+}} \right\} + \frac{RT}{ZF} \ln(HS^-) \quad (2.4.2)$$

Ecuación que indica la dependencia del potencial de la reacción de reducción en función de la relación de las actividades (cobalto (III)/cobalto (II)) y la concentración del anión hidrógeno sulfuro.

En el gráfico 2.4.3, se representan las curvas correspondientes para relaciones de actividades del cobalto (III):cobalto (II) en la solución carbonato amoniacal de 10, 12 y 14 respectivamente, para diferentes concentraciones del agente reductor, comprobándose que el incremento de la concentración del anión hidrógeno sulfuro, provoca un aumento en el potencial de reducción y la disminución del Potencial Isóbaro Isotérmico de la reacción tal como se indica en el gráfico 2.4.4, favoreciéndose la reacción de reducción del hexamin cobalto (III).





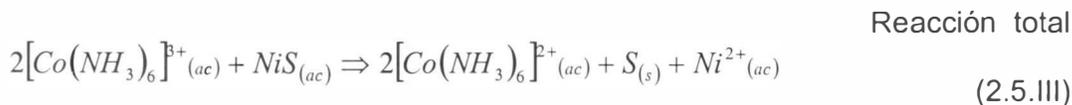
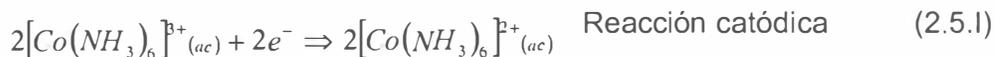
En el equilibrio se cumple que $E=0$, luego la dependencia de la relación de actividades en función de la concentración del agente precipitante se determina por la ecuación

$$\text{Ln} \left\{ \frac{a [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{a [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} \right\} = -16.40 - 1/2 \text{Ln} [a(\text{HS}^-)] \quad (2.4.3)$$

Comprobándose que el incremento de la concentración del agente reductor favorece la reducción del hexamin cobalto (III).

2.5. Reacción de reducción del cobalto (III) con el NiS

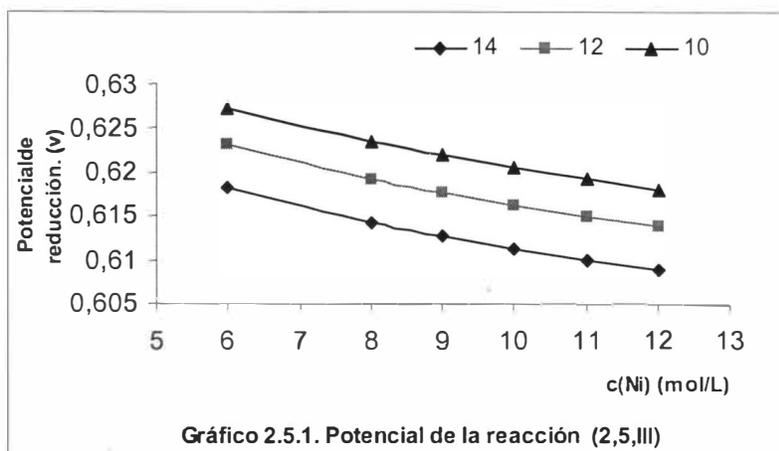
También es posible la reducción del cobalto (III) a cobalto (II), a través de la reacción intercambio con el níquel en forma de sulfuro al adicionar semilla a la solución carbonato amoniacal, este proceso se representa por las medias ecuaciones siguientes:

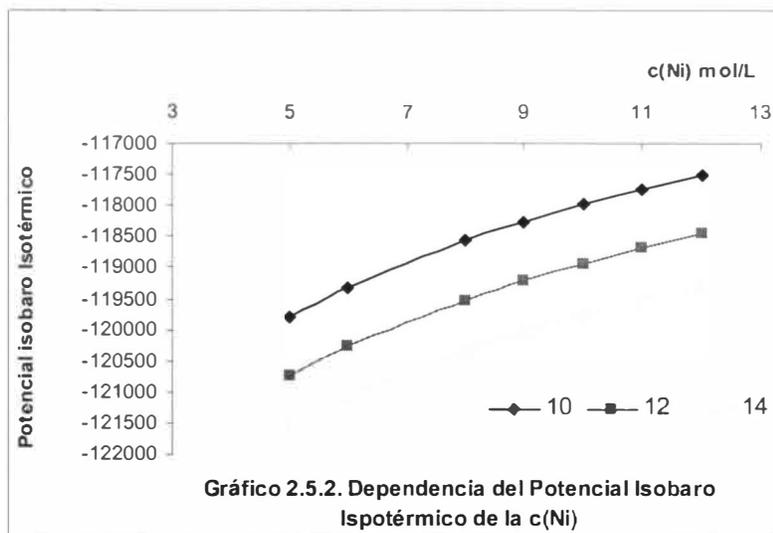


donde:

$$E = 0.58 + \frac{2,303RT}{ZF} \log \left[\frac{a^2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{a^2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} \right] - \frac{2,303RT}{ZF} \log [a(\text{Ni}^{2+})] \quad (2.5.1)$$

El incremento de la concentración del níquel no favorece la reducción del hexamin cobalto (III), tal como se muestra en los gráfico 2.5.1 y 2.5.2, en los que se representan el Potencial de reducción y Potencial isobaro isotérmico respectivamente para relaciones de actividades del cobalto (III):cobalto (II) en la solución carbonato amoniacal de 10, 12 y 14, para diferentes concentraciones de níquel, corroborándose que el incremento de la concentración del níquel, provoca la disminución del potencial de reducción e incremento del Potencial Isóbaro Isotérmico.



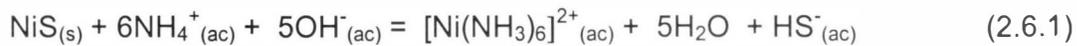


Además en ambos gráficos es posible analizar la influencia de la relación actividades (cobalto (III)/cobalto (II)) en el desarrollo de esta reacción a concentraciones constantes de níquel en la solución carbonato amoniacal, comprobándose que a mayor valor de esta relación se incrementa el Potencial de reducción y a su vez se disminuye el Potencial isobaro isotérmico, favoreciéndose la reacción de reducción del hexamin cobalto (III), comportamiento que cualitativamente se explica mediante la aplicación del Principio de Le Chatelier.

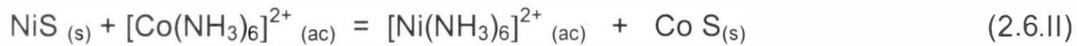
2.6. Termodinámica de las reacciones de intercambio níquel – cobalto.

La obtención del sulfuro de cobalto puede ocurrir a expensas de la reacción de intercambio del sulfuro de níquel en fase sólida y el cobalto en solución

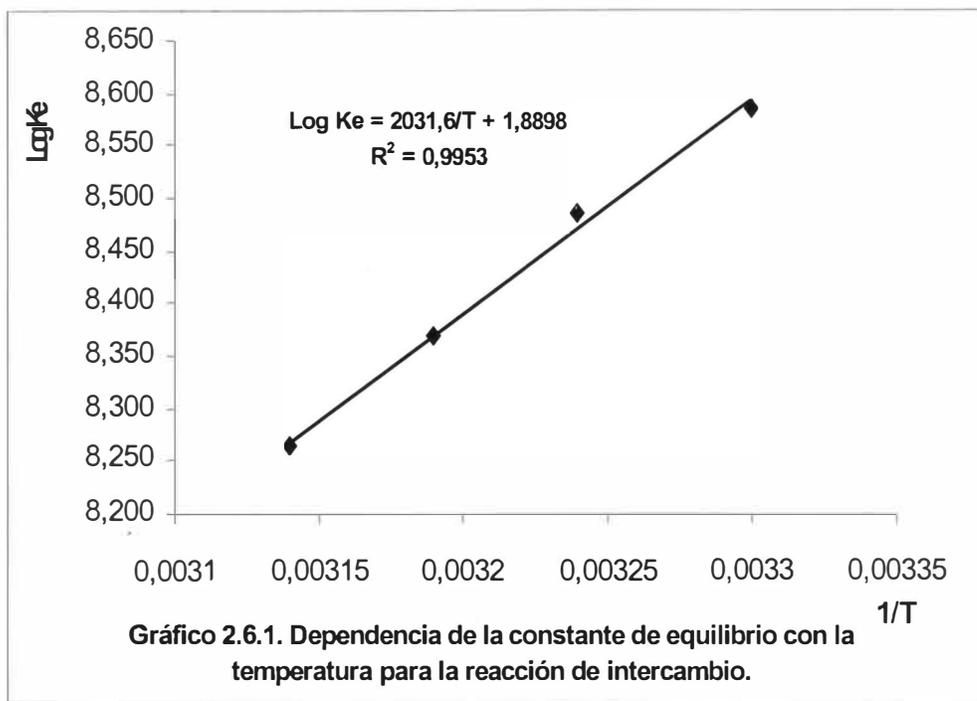
Para analizar la influencia de la temperatura en el grado de desarrollo de esta reacción, se aplica el método indirecto a las reacciones de precipitación de ambos metales (2.3.I) y (2.3.II), invirtiendo la reacción (2.3.I) se obtiene el sistema de reacciones siguientes:



Sumando ambas reacciones:



La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura se muestra en el gráfico 2.6.1, donde se comprueba que la disminución de la temperatura provoca el incremento de la constante de equilibrio, aumentando el grado de



desarrollo de la reacción de intercambio incrementándose la extracción selectiva de cobalto.

Otro factor considerado es la dependencia de la concentración del complejo hexamin cobalto (II) en la concentración de equilibrio del complejo hexamin níquel, a temperaturas constantes, comprobándose que el incremento de la concentración del hexamin cobalto (II), favorece la reacción de intercambio en

la solución carbonato amoniacal según el Principio de Le Chatelier, incrementándose la extracción selectiva de cobalto.

2.7. Diagrama de potencial de reducción – pH para el sistema Ni-S.

Se analizó la estabilidad de los sulfuros de níquel, construyéndose el diagrama de Potencial-pH para el sistema níquel - azufre a la temperatura de 315 K, considerando las reacciones de oxidación reducción, que se indican en la tabla 2.7.1.

Tabla 2.7.1. Reacciones de oxidación – reducción.

Reacciones de oxidación reducción	Ecuaciones del Potencial de reducción
2.71.- $\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + 3\text{Ni}(\text{s})$	$E = -0.015 - 0.0312 \log a(\text{H}_2\text{S}) - 0.0624 \text{ pH}$
2.72.- $\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HS}^-(\text{ac}) + 3\text{Ni}(\text{s})$	$E = -0.4 - 0.0312 \log a(\text{HS}^-) - 0.0312 \text{ pH}$
2.7.3- $\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{s}) + 4\text{e}^- = 2\text{S}^{2-}(\text{ac}) + 3\text{Ni}(\text{s})$	$E = -0.078 - 0.0312 \log a(\text{S}^{2-})$
2.7.4- $\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 3\text{NiS}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.0674 - 0.0104 \log a(\text{SO}_4^{2-}) + 0.083 \text{ pH}$
2.7.5 - $3\text{NiS}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{ac})$	$E = 0.057 - 0.0312 \log a(\text{H}_2\text{S}) - 0.0624 \text{ pH}$
2.7.8- $3\text{NiS}(\text{s}) + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{s}) + \text{HS}^-(\text{ac})$	$E = -0.192 - 0.0312 \log a(\text{HS}^-) - 0.0312 \text{ pH}$
2.7.9. - $3\text{NiS}(\text{s}) + 2\text{e}^- = \text{Ni}_3\text{S}_2(\text{s}) + \text{S}^{2-}(\text{ac})$	$E = -0.58 - 0.0312 \log a(\text{S}^{2-})$
2.7.8- $3\text{NiS}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{NiS}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.467 - 0.0104 \log a(\text{SO}_4^{2-}) - 0.083 \text{ pH}$
2.7.9- $\text{NiS}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{NiS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{ac})$	$E = -0.212 - 0.0312 \log a(\text{H}_2\text{S}) - 0.0624 \text{ pH}$
2.7.10- $\text{NiS}_2(\text{s}) + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{NiS}(\text{s}) + \text{HS}^-(\text{ac})$	$E = -0.037 - 0.0312 \log a(\text{HS}^-) - 0.0312 \text{ pH}$
2.7.11- $\text{Ni}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{NiS}_2(\text{s}) + 8\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.5734 + 0.045 \log a(\text{Ni}^{2+}) + 0.0089 \log a(\text{SO}_4^{2-}) - 0.0624 \text{ pH}$
2.7.12- $\text{Ni}^{2+} + 2\text{HSO}_4^-(\text{ac}) + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{NiS}_2(\text{s}) + 8\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.553 + 0.045 \log a(\text{Ni}^{2+}) + 0.0089 \log a(\text{HSO}_4^-) - 0.0624 \text{ pH}$

Las zonas de estabilidad de las fases en este sistema se muestran en el gráfico 2.7.1, en el cual se corrobora que el Ni_3S_2 es el sulfuro más estable transformándose en NiS y Ni_3S_2 en dependencia de las condiciones de oxidación y pH del sistema.

El pH influye en la estabilidad de los sulfuros, siendo mayores las zonas de estabilidad para pH inferiores a 8, entre pH 8 y 12 se observa una disminución

de sus respectivas áreas de estabilidad para los sulfuros analizados y a pH superiores a 12 solo son estables NiS y Ni₃S₂

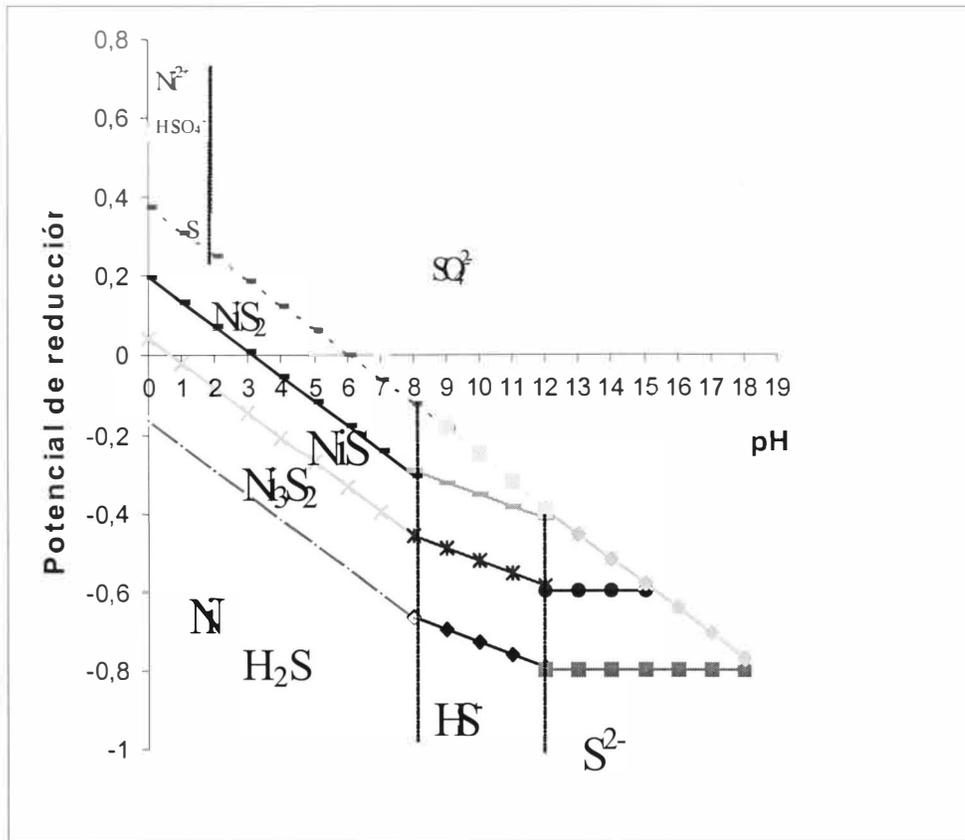


Gráfico 2.7.1. Diagrama Potencial-pH para el sistema Ni-S

El análisis de las reacciones de oxidación reducción en el intervalo de pH de 8 a 12 permite considerar como la fase más inestable el Ni₃S₂, siendo posibles reacciones que provoquen la transformación de fases cristalinas en el sistema reaccionante. Por ello es posible la reacción 2.7.10, obteniéndose el NiS, este análisis se corrobora con la no identificación del NiS₂ en el RX. Además es posible la reacción 2.7.6 en la cual el NiS se transforma en Ni₃S₂, fases identificadas en el difractograma realizado a las muestras de sulfuros precipitados en este sistema.

CAPITULO III. Metodología de experimentación.

3.1. Principales factores que influyen en la eficiencia de la precipitación del cobalto.

Las investigaciones precedentes sobre la precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones carbonato amoniacaes, han estado dirigidas a estudiar los factores que influyen en la eficiencia de la precipitación selectiva del cobalto, sin establecer el mecanismo de las reacciones y las ecuaciones de regresión que indican la influencia de los factores externos en la separación del cobalto.

La selección de las variables independientes y los niveles de experimentación utilizados en la investigación se seleccionaron a partir de la experiencia industrial e investigaciones precedentes.

Para la identificación de los parámetros influyentes en la precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacaes se realizó la investigación a nivel de laboratorio en las etapas siguientes:

- Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacaes sintéticas.
- Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacaes industriales.
- Recirculación de sulfuros de cobalto y níquel al sistema de precipitación de sulfuros.

La investigación a partir de soluciones carbonato amoniacaes sintéticas tiene como objetivo analizar la influencia de las condiciones experimentales en la eficiencia de la precipitación selectiva del cobalto y el níquel. Además determinar las condiciones óptimas para la precipitación conjunta de estos

metales, en las cuales se debe lograr la máxima recuperación de cobalto y la mínima precipitación de níquel. En estos casos se obtuvieron la ecuaciones de regresión que describen la influencia de los factores analizados.

En el diseño experimental en la precipitación de sulfuros, se empleó el método factorial completo (Mitrofánov, M.I., L. A. Barsky, V. D. Samygin, 1974) para analizar la influencia de los factores externos: agitación, relación (agente precipitante/ metal) y temperatura, en las variables de salida: por ciento de precipitación de cobalto y níquel. Los niveles de experimentación se establecieron basados en investigaciones realizadas con anterioridad y la práctica industrial, indicados en la tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1. Niveles de experimentación en la precipitación de los sulfuros de a partir de soluciones carbonato amoniacales sintéticas.

Factores externos		Nivel superior	Nivel inferior
Relación másica (NH ₄ HS/Me)	X ₁	1,9	1,3
Temperatura (K)	X ₂	325	315
Agitación (rev/min.)	X ₃	1000	900

La segunda etapa de la investigación se desarrolló para evaluar el comportamiento del sistema reaccionante utilizando soluciones carbonato amoniacales y agente precipitante industriales para comparar con los resultados obtenidos en la etapa previa de la investigación.

Para realizar la investigación se utilizó licor carbonato amoniacal y sulfuro precipitado (semilla) procedentes de la planta de precipitación de sulfuros de cobalto de la Empresa Comandante Ernesto Guevara. Los niveles de

experimentación se establecieron basados en investigaciones realizadas con anterioridad y la práctica industrial, tal como se indican en la tabla 3.1.2, aplicando el método factorial completo.

Tabla 3.1.2. Niveles de experimentación en la precipitación de los sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacaes industriales.

Factores externos		Nivel superior	Nivel inferior
Recirculación de sulfuros (%)	X ₁	250	100
Temperatura (K)	X ₂	325	315
Tiempo (min.)	X ₃	35	15
Agitación (rev/min.)	X ₄	250	145

Se desarrolló la etapa de recirculación de sulfuros y a continuación la precipitación, utilizando como agente precipitante hidrógeno sulfuro de amonio de concentración 138 g/L y una relación de hidrógeno sulfuro de amonio:cobalto igual a dos.

En la investigación de la recirculación de sulfuros de cobalto y níquel al sistema de precipitación de sulfuros a nivel de laboratorio, se utilizó licor carbonato amoniacal y sulfuro precipitado (semilla) procedentes de la planta de precipitación de sulfuros de cobalto de la Empresa Comandante Ernesto Guevara.

Los niveles de experimentación se establecieron basados en investigaciones realizadas con anterioridad y la práctica industrial, tal como se indican en la tabla 3.1.3, aplicando el método factorial completo.

Tabla 3.1.3. Niveles de experimentación en la recirculación de sulfuros de cobalto y níquel.

Factores externos		Nivel superior	Nivel inferior
Temperatura (K)	X ₁	325	303
Agitación (rev/min.)	X ₂	250	145
Recirculación de sulfuros (%)	X ₃	200	100
Densidad (t /M ³)	X ₃	1,14	1,053

Para la planificación de los experimentos se aplicó el método fraccionario (Alpizar, 1990), determinándose las concentraciones iniciales y finales del cobalto (II), cobalto (II) y níquel en la solución carbonato amoniacal.

Además se investigó la cinética de las transformaciones físico químicas, basada en los cambios de concentración del cobalto (II), cobalto (III) y el níquel en función del tiempo de ensemillamiento para cada uno de los experimentos realizados, de acuerdo a la planificación matemática establecida.

3.2. Reactivos y materiales.

Las soluciones sintéticas se prepararon a partir de carbonatos básicos de níquel y cobalto cuya composición química se muestran en la tabla 3.2.1

Tabla. 3.2.1. Composición química de los carbonatos de níquel y cobalto. %

Muestra	Ni	Fe	Co	Cu	Ca	Na	H ₂ O	Zn	Mn	Mg
Cobalto	0.11	0.08	49.5	0.005	0.027	0.22	2.8	0.02	0.01	0.002
Níquel	46	0.01	-	0.005	-	-	-	0.01	0.01	0.005

Las concentraciones iniciales de las soluciones carbonato amoniacaes sintéticas se prefijaron siendo estas 9,46 g/L y 0,33 g/L para el níquel y cobalto

respectivamente, como agente precipitante se utilizó hidrogeno sulfuro de amonio de concentración 138 g/L, la cual es similar a la utilizada en el proceso de precipitación industrial.

Para la segunda etapa de la investigación de la precipitación de los sulfuros, la composición química inicial de ambas fases se muestra en la tabla 3.2.2. en la cual la relación Ni/Co en la solución carbonato amoniacal y en la fase sólida es inferior a 25 y 2 respectivamente.

Tabla 3.2.2. Composición de las soluciones iniciales.

Elementos	Níquel	Cobalto	Relación (Ni/Co)
Concentración	(g/L)	(g/L)	-
Licor Inicial	11,04	0,473	23,34
Contenido	%	%	-
Semilla	19,87	10,23	1,94

3.3. Instalación empleada en la investigación.

Para el desarrollo de la investigación se utilizó una instalación a escala de laboratorio, formada por un reactor discontinuo con agitación mecánica, deflectores y camisa de calentamiento. La camisa de calentamiento está acoplada a un termostato y a una bomba de recirculación del medio calefactor (agua).

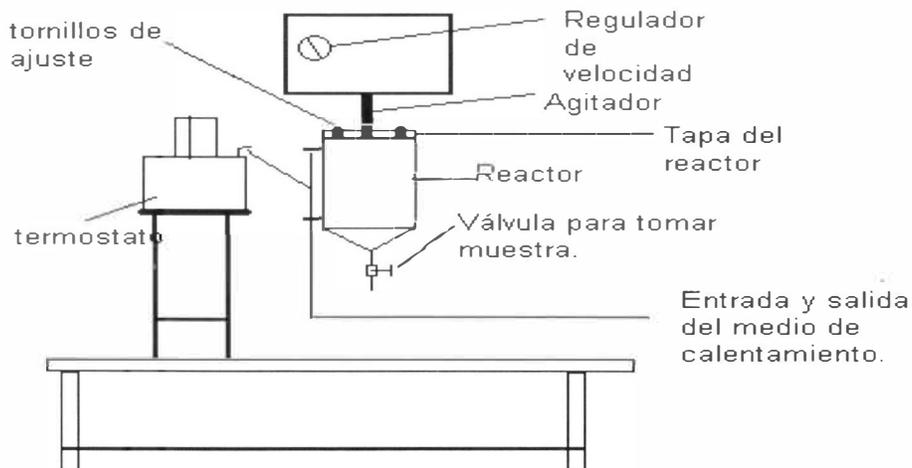


Figura 3.3.1. Esquema de la instalación experimental.

3.4. Técnicas de análisis.

3.4.1. Análisis químico por el método espectrofotometría de absorción atómica.

Se fundamenta en la absorción selectiva de radiaciones electromagnéticas de diversas regiones del espectro por el sistema homogéneo. Se aplicó en la determinación de la composición química de las fases sólidas y las soluciones en el sistema reaccionante, usando la fuente de radiación específica de los elementos.

3.4.2. Análisis Minerográfico por el método de difracción de rayos X.

En este análisis se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra y mediante un detector se determinan los ángulos de difracción de los rayos, así como la intensidad de los mismos basados en la Ley de Bragg. Las mediciones se realizaron en el difractómetro de rayos X Phillips PW con software de identificación. Se empleó la cartoteca 4-865 ASTM y el Manual de Mineralogía Dana.

3.4.3. Análisis Minerográfico por el método óptico.

Mediante los análisis minerográficos con el microscopio JENAPOL-U de la firma CARLZEISS JENA, se obtuvieron fotografías, tomadas por el sistema automático de microfotografías, mostradas, en el anexo III y se realizaron mediciones a los agregados de sulfuros masivos en las muestras, para lo cual se utilizó el microscopio de luz reflejada y el micrómetro MOB-1-16X con precisión de 0,1 micrones

3.4.4. Análisis térmico diferencial.

Esta técnica se empleó para determinar las principales fases existentes en la fases sólidas obtenidas en la precipitación, al someterla a calentamiento y producirse transformaciones físicas y químicas que van acompañadas con absorción o desprendimiento de calor y variaciones de masa de la muestra.

3.5. Cinética de la precipitación de cobalto.

El estudio cinético de la precipitación nos permite evaluar la velocidad de la transformaciones físico químicas, así como la influencia de los factores en la misma expresado mediante la ecuación que describe el modelo cinético.

En general la cinética de las reacciones homogéneas se expresa por la ecuación siguiente:

$$-\frac{dc(Me)}{dt} = k\varepsilon^{\frac{E_a}{RT}} \cdot C_1^a \cdot C_2^b \dots \quad (3.5.1)$$

donde:

$$\frac{-dc(Me)}{dt} - \text{variación de la concentración del metal. (mol/L)}$$

k- Constante de reacción.

C_{1,2,...} - Concentración de los reactivos. (mol/L)

E_a - Energía de activación. ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T- Temperatura de experimentación. (K)

R- Constante universal de los gases. ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

a, b...- Constantes empíricas.

La precipitación de sulfuros de cobalto y níquel es un proceso homogéneo, por lo que para realizar el estudio cinético se pueden aplicar los métodos diferencial e integral gráfico o analítico.

El método integral gráfico consta de las etapas siguientes:

- a- Asumir la ecuación de velocidad de reacción.
- b- Integrar la ecuación seleccionada.
- c- Transformar la ecuación hasta obtener la representación de una línea recta.
- d- Representar gráficamente los datos experimentales.
- e- Comparar las representaciones gráficas. En caso de ser similares la ecuación cinética asumida describe el comportamiento experimental.

Además es posible aplicar el método analítico en el cual consta de las etapas siguientes:

- Planificar los experimentos variando el parámetro a analizar y se prefijan los restantes.
- Relacionar las ecuaciones de velocidad para las corridas experimentales, obteniéndose ecuaciones en dependencia de la variable a evaluar.

Para la influencia de un reactivo

$$\frac{-dc(\text{Me})}{dt} = k \cdot c_1^a \quad (3.5.2) \quad \text{y} \quad \frac{-dc(\text{Me})}{dt} = k \cdot c_2^b \quad (3.5.3)$$

De modo que los ordenes de reacción (a y b) se determinan mediante las ecuaciones siguientes:

$$a = \frac{\Delta \log \left[\frac{-dc(Me)}{dt} \right]}{\Delta \log c_1} \quad (3.5.4)$$

$$b = \frac{\Delta \log \left[\frac{-dc(Me)}{dt} \right]}{\Delta \log c_2} \quad (3.5.5)$$

Para la influencia de la temperatura

$$\frac{-dc(Me)}{dt} = k \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.5.6)$$

Evaluándose la energía aparente de activación por la ecuación siguiente:

$$E_a = \frac{R \cdot \Delta \ln \left(\frac{dc(Me)}{dt} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (3.5.7)$$

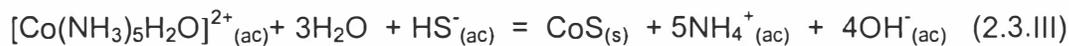
CAPÍTULO IV. Análisis de los resultados.

4.1. Análisis termodinámico.

El análisis termodinámico de las reacciones de oxidación reducción del azufre permitió obtener el diagrama de Potencial-pH del azufre, determinándose las zonas de estabilidad para cada una de la fases analizadas en este sistema y se corroboró la influencia del pH en el área de estas zonas de estabilidad, siendo estable el anión hidrógeno sulfuro en el intervalo de 8 a 12 del pH.

Se comprobó que el pH de la solución carbonato amoniacal permanece constante en las etapas de recirculación de sulfuros, precipitación y separación líquido - sólido con valores de pH entre 9 y 9,3 (González, 2000; Slip 2000), tanto en las pruebas desarrolladas a partir de soluciones sintéticas como de soluciones reales.

Estos resultados permitieron establecer los mecanismos de las reacciones de reducción del cobalto (III) a cobalto (II) y las reacciones de precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel, mediante las reacciones siguientes:



Además se comprobó que la temperatura constituye un factor que influye en la eficiencia de precipitación de los sulfuros a partir de la solución carbonato amoniacal, teniendo en cuenta que:

- El cobalto (III) constituye aproximadamente el 90 por ciento del cobalto total en el licor carbonato amoniacal.

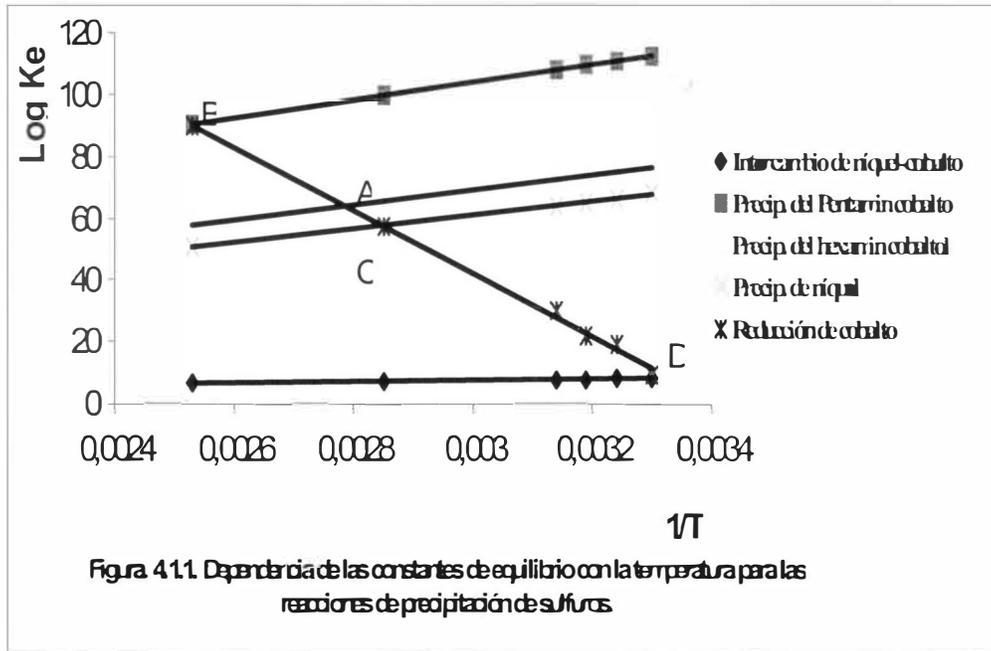
- La precipitación del cobalto (III) solo es posible una vez reducido a cobalto (II), acorde a las constantes de estabilidad de los complejos amoniacales.
- En las reacciones de precipitación (2.3.I, 2.3.II y 2.3.III) y la reacción de intercambio (2.6.III), el incremento de la temperatura disminuye la constante de equilibrio no favoreciéndose el desarrollo de estas reacciones.
- El aumento de la temperatura favorece la reducción del cobalto (III) a cobalto (II) mediante la reacción



Estos elementos indican que la temperatura óptima del proceso es aquella en la cual se produzca:

- La máxima reducción del cobalto (III) a cobalto (II).
- La máxima precipitación del cobalto.
- La mínima precipitación del níquel.

Las dos primeras condiciones se logran al alcanzarse el equilibrio entre las reacciones (2.4.IV) y (2.3.II), determinado por la temperatura en la cual se igualan sus constantes de equilibrio, indicado en la figura 4.1.1, por el punto (A), el punto (B) representa la temperatura de equilibrio entre las reacciones (2.3.III) y (2.4.IV), precipitación de cobalto y de reducción del cobalto (III) a cobalto (II).



A su vez el punto (C) representa la temperatura de equilibrio entre las reacciones (2.3.I) y (2.4.IV), precipitación del níquel y la reducción del cobalto (III) mediante el agente precipitante, temperatura superior a la promedio del licor carbonato amoniacal producto.

El punto (D) representa la temperatura de equilibrio de las reacciones (2.4.IV) y (2.6.III), reducción del cobalto (III) y de intercambio respectivamente, temperatura inferior a la promedio del licor producto carbonato amoniacal

Las temperaturas representadas por los puntos A, B, C y D se determinaron simultaneando las ecuaciones del logaritmo de la constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura para las reacciones analizadas, como se indica en la Tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1. Ecuaciones de la constante de equilibrio en función de la temperatura.

Reacción	Log Ke	Reacción	Log Ke	Temperatura de equilibrio
2.3.III	$LogKe = \frac{21627}{T} - 3,736$	2.4.III	$LogKe = \frac{-99710}{T} + 342,37$	Punto C 350 K
2.3.II	$LogKe = \frac{23685}{T} - 1,937$	2.4.III	$LogKe = \frac{-99710}{T} + 342,37$	Punto A 358 K
2.3.I	$LogKe = \frac{28378}{T} + 18,781$	2.4.III	$LogKe = \frac{-99710}{T} + 342,37$	Punto B 395 K
2.6.III	$LogKe = \frac{-2031,61}{T} + 1,889$	2.4.III	$LogKe = \frac{-99710}{T} + 342,37$	Punto D 298 K

El análisis estadístico de la temperatura del licor carbonato amoniacal indica que esta varía entre 315 y 335K, lo cual indica que el proceso de precipitación del cobalto, se realiza en condiciones de temperatura que no favorecen la máxima reducción del cobalto (III) mediante el uso del agente precipitante, para luego ser precipitado en forma de sulfuros.

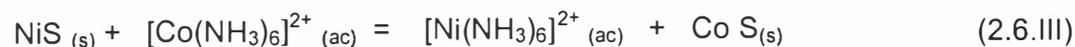
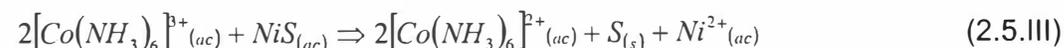
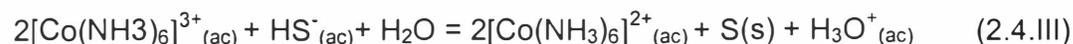
Además se corroboró la influencia de otros factores en la reducción del cobalto (III) a cobalto (II), tales como: la concentración del anión hidrógeno sulfuro, tendiendo asintóticamente a un valor óptimo, el cual depende de la relación de las actividades de los complejos amoniacales de cobalto (III) y (II) existentes en la solución carbonato amoniacal y permitió establecer las ecuaciones que

indican la relación entre los Potenciales de Reducción e Isobaro Isotérmico con la concentración del anión hidrógeno sulfuro en el licor carbonato amoniacal, tal como se indica en las figuras 2.4.3 y 2.4.4 respectivamente.

Se estableció la interrelación entre los Potenciales de Reducción e Isobaro Isotérmico en dependencia de la relación de las actividades de los complejos amoniacales de cobalto (III) y (II) existentes en la solución carbonato amoniacal con el pH. Este aspecto se puede considerar no esencial teniendo en cuenta que el pH de la solución carbonato amoniacal permanece prácticamente constante.

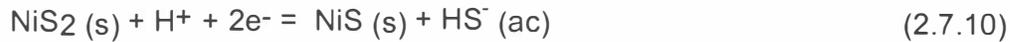
Se analizó la influencia de la concentración del níquel en la solución carbonato amoniacal en la reducción del cobalto (III) a cobalto (II), corroborándose que el incremento de la concentración provoca una disminución de los Potencial de Reducción e incremento del Potencial Isobaro Isotérmico en dependencia de la relación de las actividades de los complejos amoniacales de cobalto (III) y (II) existentes en la solución carbonato amoniacal.

Estos resultados permiten concluir que para elevar la eficiencia de precipitación selectiva de cobalto, es necesario incrementar la eficiencia en la reducción del cobalto (III) a cobalto (II) en las etapas de recirculación y precipitación del sulfuro, mediante las reacciones:

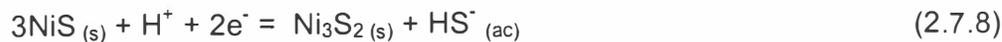


Mediante el diagrama de potencial de reducción-pH para el sistema níquel-azufre se comprobó que las zonas de estabilidad de los sulfuros de níquel

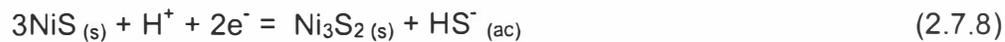
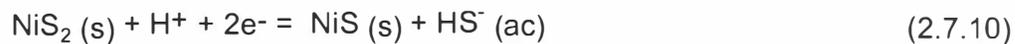
disminuyen con el incremento del pH, siendo la estabilidad en orden decreciente la siguiente: NiS₂, NiS y Ni₃S₂, siendo el más estable el Ni₃S₂ en todo el intervalo de pH, por tanto son posibles las reacciones de oxidación reducción siguientes:



Además la transformación del NiS a Ni₃S₂ mediante las reacciones



Sin embargo, la solución carbonato amoniacal del sistema reaccionante es una solución buffer, con pH aproximadamente 9, por tanto en el sistema solo son posibles las transformaciones de fases cristalinas mediante las reacciones de oxidación reducción siguientes:



4.2. Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de

soluciones carbonato amoniacales sintéticas.

4.2.1. Precipitación del sulfuro de cobalto a partir de la solución

carbonato amoniacal sintética.

Los resultados experimentales de la precipitación de cobalto se muestran en la figura 4.2.1.1, obteniéndose la máxima eficiencia en el experimento 6, alcanzando el 99,94 por ciento de precipitación, siendo las condiciones experimentales las siguientes: agitación 1000 rev/min, temperatura 315 K y relación másica (NH₄HS/ cobalto) de 1,9.

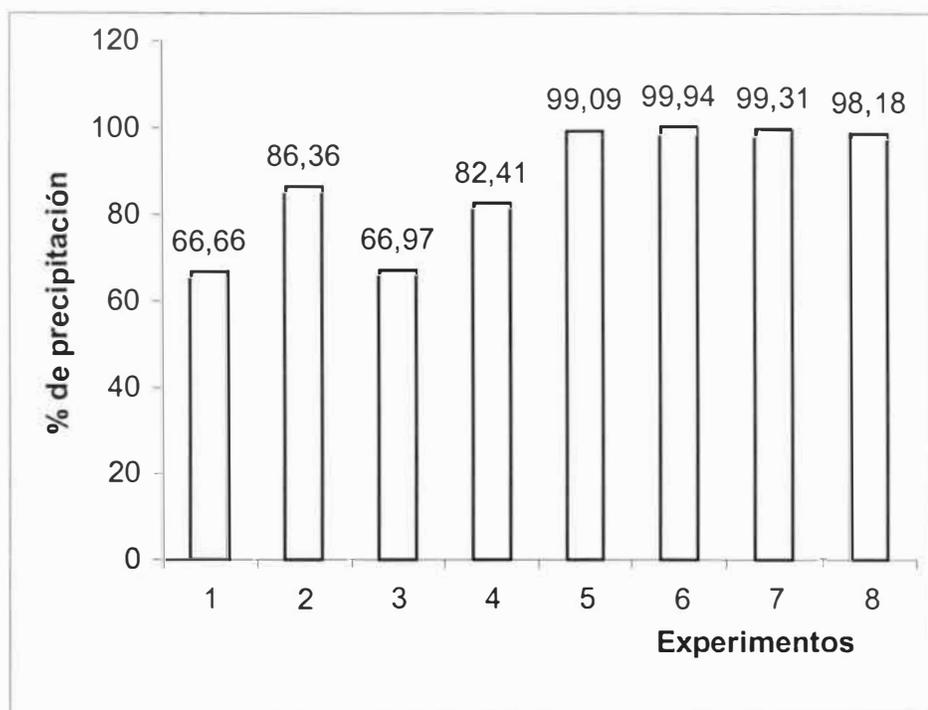


Figura 4.2.1.1. Precipitación de cobalto

El análisis de los resultados experimentales, anexo I tabla I, nos permitió obtener la ecuación de regresión siguiente:

$$\% \text{ Co} = 87,28 + 23,85 X_1 - 8,83 X_2 + 0,95 X_3 + 8,24 X_1X_2 - 0,67 X_1X_3 - 0,93 X_2X_3.$$

El índice de correlación es 0,999, siendo las variables de mayor significación son la relación (agente precipitante/cobalto) (X_1), la temperatura (X_2) y su interacción.

Además se corroboró que la combinación de los niveles experimentales de los factores externos, permite alcanzar la máxima eficiencia, al realizar la precipitación en los niveles máximos de la relación (agente precipitante/cobalto) y agitación, mientras la temperatura se prefija en el nivel mínimo, tal como se muestra en la figura 4.2.1.2.

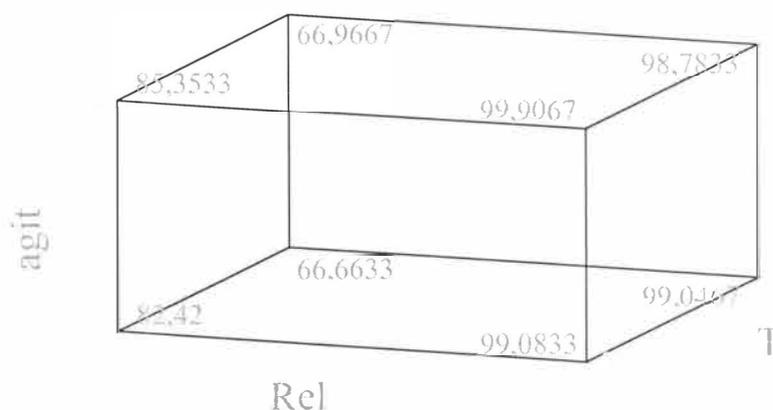


Figura 4.2.1.2. Precipitación de cobalto a partir de soluciones sintéticas

Además se puede observar que para la relación (agente precipitante/cobalto) en el nivel mínimo, ejerce una mayor influencia la temperatura en el por ciento de precipitación para ambos niveles de agitación. Mientras en el nivel máximo de relación (agente precipitante/cobalto), estos factores no ejercen gran influencia en la eficiencia del proceso.

Comparándose los por cientos de precipitación en los niveles máximo y mínimo de la relación (agente precipitante/cobalto), se puede observar la gran influencia de esta variable, siendo por tanto la de mayor significación, tal como se corroboró en la ecuación de regresión

4.2.2. Precipitación del sulfuro de níquel a partir de la solución carbonato amoniacal sintética.

Los resultados experimentales se muestran en la figura 4.2.2.1, se observa que la mínima precipitación de níquel se obtiene en el experimento 1, alcanzando el 8,5 por ciento, siendo las condiciones experimentales las siguientes: agitación 1000 rev/min, temperatura 325 K y relación másica (NH₄HS/níquel) de 1,3.

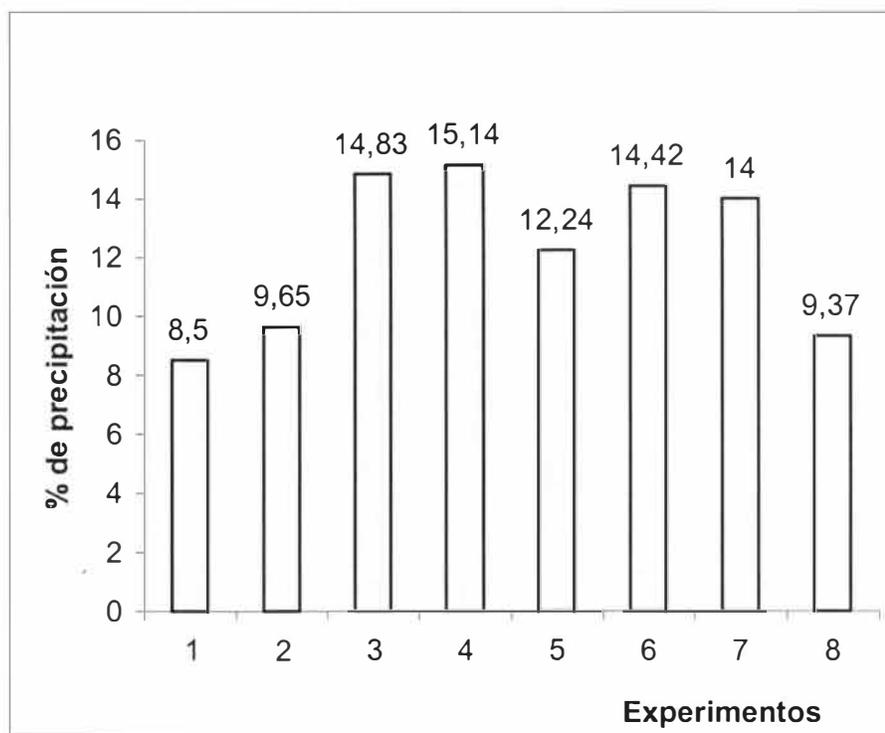


Figura 4.2.2.1. Precipitación de níquel

El análisis de los resultados experimentales, anexo I tabla II nos permitió obtener el modelo estadístico matemático siguiente:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} = & 12,0612 + 4,56583 X_1 - 1,0725 X_2 - 0,990833 X_3 + 0,544167 X_1 X_2 \\ & + 1,02917 X_1 X_3 + 0,274167 X_2 X_3 - 0,639167 X_1 X_2 X_3 \end{aligned}$$

El índice de correlación es 0,995, siendo las variables de mayor significación son: la relación (agente precipitante/cobalto) (X_1), la temperatura (X_2) y la interacción entre la relación (agente precipitante/cobalto) - la agitación ($X_1 X_3$).

En el caso del níquel se comprobó la interrelación entre los factores externos, alcanzando su mínima precipitación en el nivel mínimo de la variable, relación (agente precipitante/níquel) y los niveles máximos de temperatura y agitación, tal como se muestra en la figura 4.2.2.2.

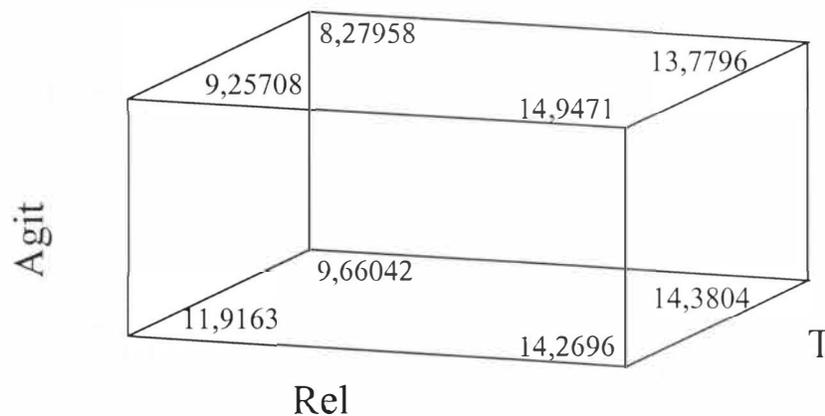


Figura 4.2.2.2. Precipitación de níquel a partir de soluciones sintéticas

Mediante estos resultados se comprobó la influencia de las variables analizadas en la precipitación del cobalto y el níquel, demostrándose que las variables de mayor significación son: la relación (agente precipitante/ metal/) y la temperatura.

4.2.3. Precipitación de sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones soluciones carbonato amoniacales sintéticas.

La segunda etapa de la investigación se desarrolla a partir de soluciones sintéticas conjuntas de cobalto y níquel para analizar la influencia de los factores externos indicados en la eficiencia de la precipitación conjunta de ambos metales.

Los resultados experimentales de la precipitación de cobalto se muestran en la figura 4.2.3.1, obteniéndose la máxima eficiencia en el experimento 4, alcanzando el 88,18 por ciento de precipitación, siendo las condiciones experimentales las siguientes: agitación 1000 rev/min, temperatura 315 K y relación másica (NH₄HS/cobalto) de 1,9.

El análisis de los resultados experimentales, anexo I tabla III, nos permitió obtener el modelo estadístico matemático siguiente:

$$\%Co = 80,94 + 6,04 X_1 - 6,75167 X_2 + 3,515 X_3 - 5,195 X_1 X_3 - 3,34333 X_2 X_3$$

El índice de correlación es 0,844, siendo las variables de mayor significación son: la relación (agente precipitante/cobalto) (X₁), la temperatura (X₂) y la interacción entre la relación (agente precipitante/cobalto) - agitación (X₁ X₃).

La precipitación conjunta de ambos metales a partir de soluciones sintéticas, permitió comprobar que la máxima precipitación del cobalto se logra en los niveles máximos de la relación (agente precipitante/cobalto) y agitación, prefijándose la temperatura en el nivel mínimo, como se muestra en la figura 4.2.3.2.

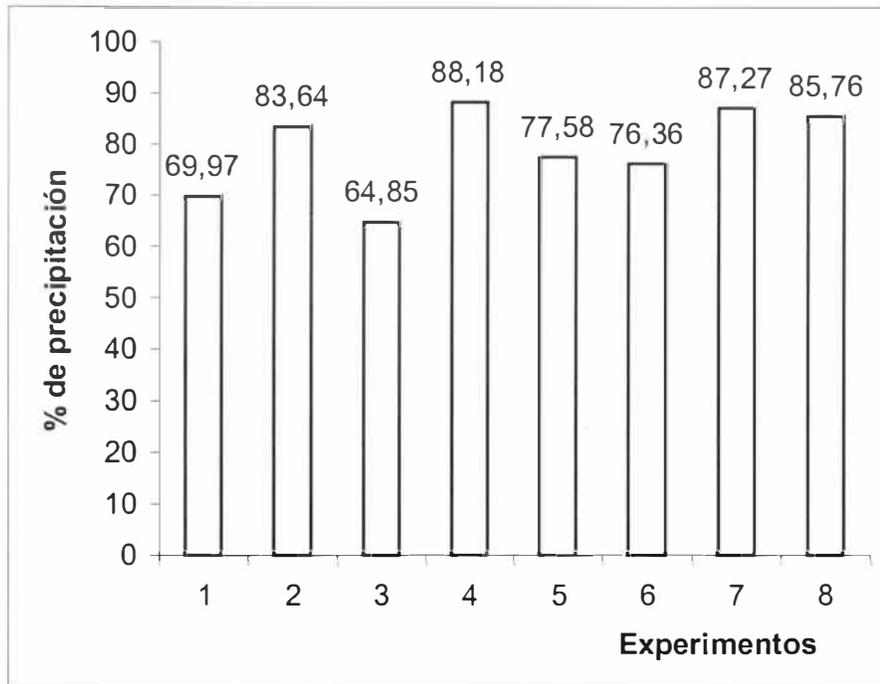


Figura 4.2.3.1. Precipitación de cobalto

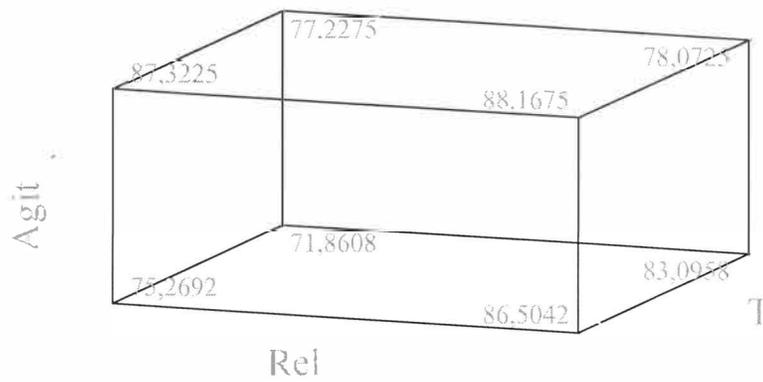


Figura 4.2.3.2. Precipitación de cobalto a partir de la solución sintética de cobalto y níquel.

Además en el nivel mínimo de la relación (agente precipitante/cobalto), las variables temperatura y agitación tienen mayor influencia en la efectividad de la precipitación. Mientras en el nivel máximo se comprobó que la variable de mayor significación, tal como se muestra en el modelo matemático estadístico. Los resultados experimentales de la precipitación del níquel, se muestran en la figura 4.2.3.3, obteniéndose la mínima precipitación en el experimento 1, alcanzando el 8,03 por ciento de precipitación, siendo las condiciones experimentales las siguientes: agitación 1000 rev/min, temperatura 325 K y relación másica (NH₄HS/níquel) de 1,3.

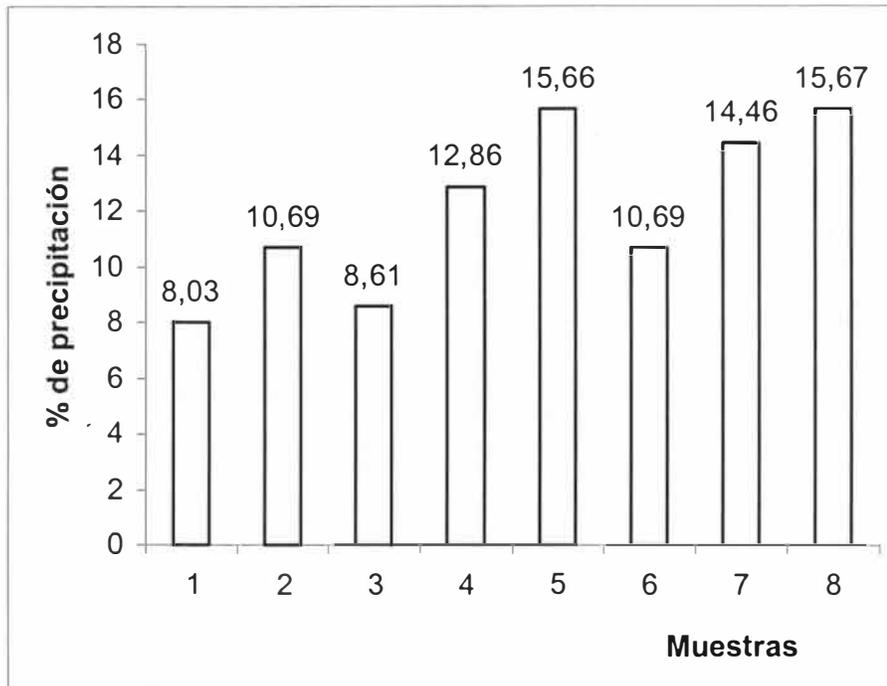


Figura 4.2.3.3. Precipitación de níquel

El análisis de los resultados experimentales, anexo I tabla IV, nos permitió obtener el modelo estadístico matemático siguiente:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} = & 12,0246 + 4,1175 X_1 - 0,5875 X_2 + 1,91083 X_3 - 2,62417 X_1 X_2 \\ & + 1,15917 X_1 X_3 - 1,74583 X_2 X_3 - 0,334167 X_1 X_2 X_3 \end{aligned}$$

El índice de correlación es 0,995, siendo las variables de mayor significación son X_1 , X_3 y la interacción X_1X_2 .

En el caso del níquel la mínima precipitación tiene lugar para la mínima relación (agente precipitante/metal) y máximos de temperatura y agitación. Mientras en el nivel mínimo de temperatura y agitación la relación (agente precipitante/níquel) no ejerce una influencia tan significativa en el por ciento de precipitación, como se muestra en la figura 4.2.3.4.

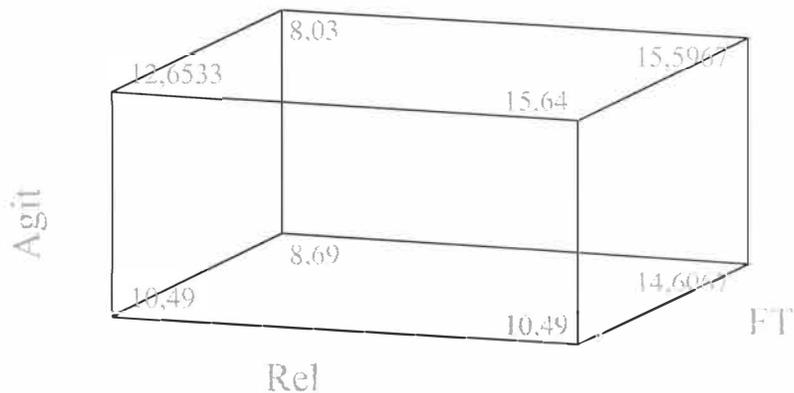


Figura 4.2.3.4. Precipitación de níquel a partir de la solución sintética de níquel y cobalto.

En general se comprobó experimentalmente la influencia de estas variables en la eficiencia del proceso, al desarrollarse estas reacciones paralelamente en el sistema y el análisis comparativo de los proceso de precipitación de níquel y cobalto a partir de soluciones sintéticas, corrobora que en ambos casos la variable relación (agente precipitante/metal), es la de mayor significación

favoreciendo su incremento la precipitación de ambos metales, acorde a los modelos matemáticos estadísticos.

4.2.4. Cinética de la precipitación de cobalto.

En general la ecuación de velocidad de la reacción de precipitación del cobalto, se expresan mediante las ecuaciones (4.4.1), siendo necesario determinar la influencia de las concentraciones iniciales de cobalto y níquel, la temperatura y la concentración inicial del hidrógeno sulfuro de amonio en la cinética del proceso de precipitación de sulfuros.

$$\frac{-d\alpha(\text{Co})}{dt} = ke^{\frac{-E_a}{RT}} c^a(\text{Co})c^b(\text{NH}_4\text{HS}) \quad (4.2.4.1)$$

Influencia de la concentración inicial de cobalto.

Para analizar la influencia de la concentración de cobalto en función de la eficiencia de precipitación se realizaron experimentos según la matriz indicada en la tabla. 4.2.4.1.

Tabla. 4.2.4.1. Matriz experimental

Experimentos	Temperatura (K)	Agitación (rev/min)	Relación (NH ₄ HS/Co)	Concentración cobalto
1	325	1000	1,9	0,165
2	325	1000	1,9	0,33

La variación de la concentración en función del tiempo se muestra en la figura 4.2.4.1, en la misma se observa que en ambas condiciones experimentales, la rápida variación de la concentración en la primer etapa de reacción, para luego alcanzar la concentración de equilibrio del sistema.

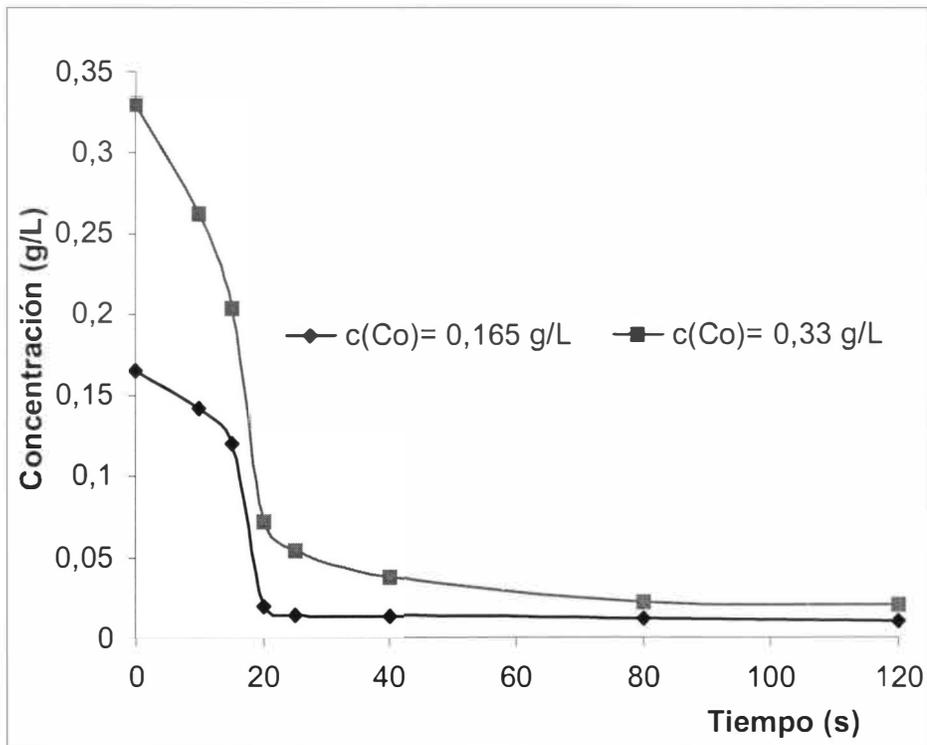


Figura. 4.2.4.1. Influencia de la concentración inicial del cobalto con el curso de la reacción.

Aplicando el método analítico de estudio cinético indicado en 3.5, se determina que el exponente correspondiente en la ecuación cinética es 0,26 por tanto se cumple que :

$$\frac{-dc(Co)}{dt} = kc^{0,26}(Co) \quad (4.2.4.2)$$

Influencia de la temperatura en la precipitación de cobalto.

La influencia de la temperatura en la precipitación se valoró a partir de los resultados experimentales, bajo las condiciones indicadas en la matriz experimental que se muestran en la tabla 4.2.4.2.

Tabla. 4.2.4.2. Matriz experimental.

Experimentos	Temperatura (K)	Agitación (rev/min)	Relación (NH ₄ HS/Co)	Concentración cobalto
1	315	1000	1,9	0,33
2	325	1000	1,9	0,33

El estudio cinético de la precipitación del sulfuro de cobalto, demostró que la concentración de cobalto en función del tiempo de reacción está descrita por una ecuación exponencial, tal como se muestra en la figura 4.2.4.2.

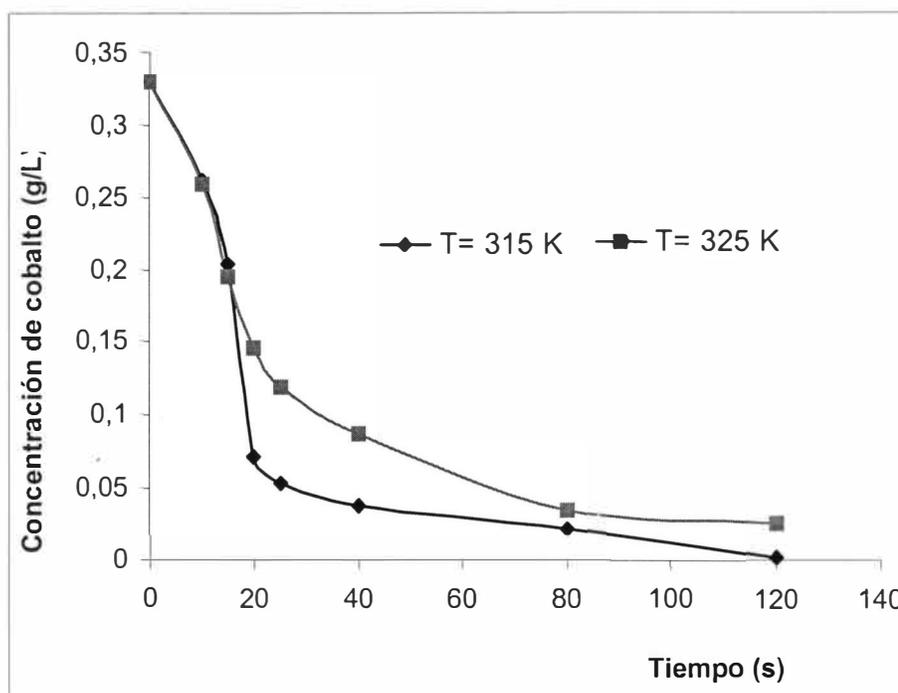


Figura. 4. 2.4.2. Influencia de la temperatura en la concentración de cobalto

Además se puede observar la influencia de la temperatura en la precipitación del cobalto, siendo superiores los porcentajes de precipitación a la temperatura de 315 K, existiendo dos zonas bien definidas, en la primera hasta los 40 segundos, en la cual se precipita alrededor del 88 por ciento de precipitación

del cobalto, en la segunda etapa la cinética del proceso es menor hasta los 120 segundos, logrando hasta el 99 por ciento de precipitación del cobalto.

En este caso la ecuación de velocidad en función de la temperatura es la siguiente:

$$\frac{-dc(Co)}{dt} = ke^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.2.4.3)$$

aplicando el método analítico se cumple que:

$$E_a = \frac{R \left[\ln \left(\frac{dc(Co)}{dt} \right)_1 - \ln \left(\frac{dc(Co)}{dt} \right)_2 \right]}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (4.2.4.4)$$

sustituyendo los datos experimentales se obtiene la ecuación (4.2.4.4)

$$\frac{-dc(Co)}{dt} = ke^{\frac{-21656}{RT}} \quad (4.2.4.5)$$

Influencia de la concentración del hidrógeno sulfuro de amonio en la precipitación de cobalto.

Los experimentos se realizaron acorde a las condiciones señaladas en la tabla 4.2.4.3 y los resultados se indican en la figura 4.2.4.3

Tabla 4.2.4.3. Matriz experimental.

Experimentos	Temperatura (K)	Agitación (rev/min)	Concentración (NH ₄ HS) (g/L)	Concentración cobalto
1	325	1000	0,42	0,33
2	325	1000	0,62	0,33

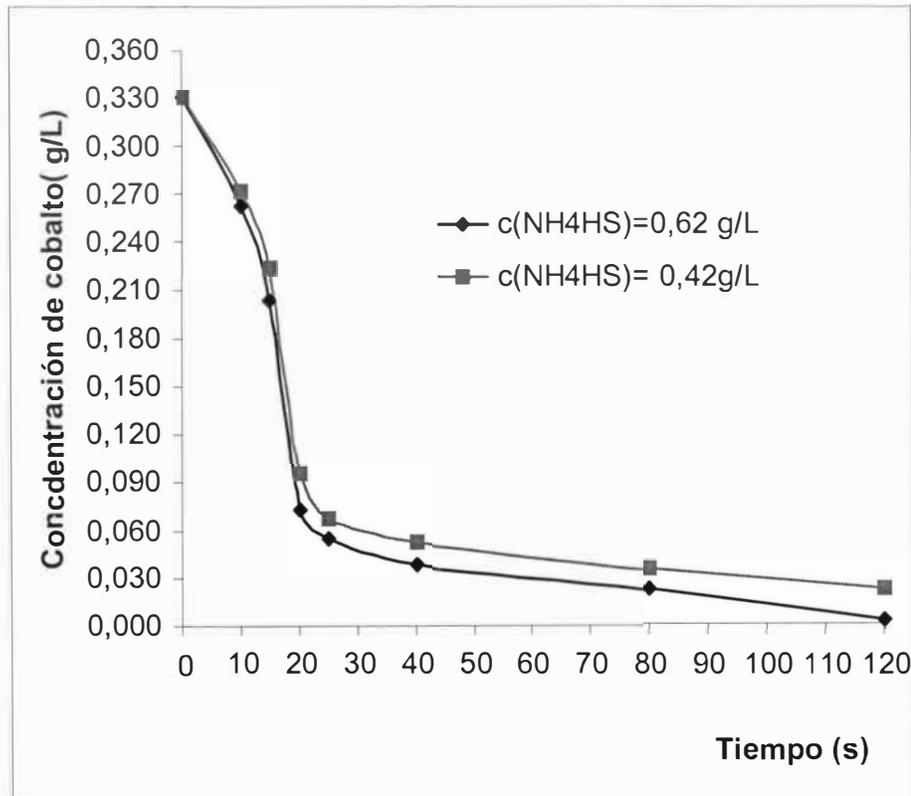


Figura. 4.2.4.3. Influencia de la concentración del agente precipitante en la concentración de cobalto.

Aplicando el método analítico, se determina que el exponente correspondiente en la ecuación cinética es 0,1385 por tanto se cumple que :

$$\frac{-dc(Co)}{dt} = kc^{0.1385}(NH_4HS) \quad (4.2.4.6)$$

Basado en el análisis de los datos experimentales se determinó el modelo cinético del proceso de precipitación de cobalto, a partir de la ecuación (4.2.4.1) integrando el tiempo entre (0 y t), se obtiene la ecuación de velocidad de reacción (4.2.4.7).

$$\frac{-dc(Co)}{dt} = \kappa e^{\frac{-21656}{RT}} \left[c(Co)_t - c(Co)_{eq} \right] e^{0,1385(NH_4HS)t} \quad (4.2.4.7)$$

a partir de la cual se obtienen las ecuaciones (4.2.4.8) y (4.2.4.9) que indican la dependencia de la concentración de cobalto y de eficiencia de precipitación en función del tiempo de reacción respectivamente.

$$c(Co)_{t_2} = c(Co)_{t_1} - e^{kc^{0,1385}(NH_4HS)t} e^{\left(\frac{-21656}{RT}\right)t} \quad (4.2.4.8)$$

$$\xi = \left\{ 1 - \left[\frac{c(Co)_{t_1} - e^{kc^{0,1385}(NH_4HS)t} e^{\left(\frac{-21656}{RT}\right)t}}{c(Co)_{t_1}} \right] \right\} * 100 \quad (4.2.4.9)$$

4.3. Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacales industriales.

Tomando en consideración los resultados obtenidos con soluciones sintéticas se realizó una investigación a partir de soluciones carbonato amoniacales industriales, introduciéndose la etapa de ensemillamiento, manteniéndose constantes las variables siguientes: relación (agente precipitante/metal), concentración del agente precipitante, tiempo de precipitación y densidad del sólido recirculado.

En caso del cobalto se corroboró que la combinación de los niveles experimentales de los factores externos, permite alcanzar la máxima eficiencia, al realizar la precipitación en el nivel mínimo del por ciento de sulfuro

recirculado (ensemillamiento) y en los niveles máximos del tiempo de ensemillamiento y agitación, lo que se indica en la figura 4.3.1

Además se corroboró que en el nivel mínimo del por ciento de sulfuro recirculado y agitación, el tiempo de ensemillamiento tiene una gran influencia en la efectividad del proceso, alcanzándose la máxima precipitación en el nivel superior. Además en el nivel mínimo del tiempo de experimentación es mayor la influencia de la agitación obteniéndose la máxima precipitación en el nivel superior. Mientras en el nivel máximo de ensemillamiento se incrementa la precipitación del cobalto, en el nivel mínimo de agitación y el máximo tiempo de experimentación, tal como se corroboró en el modelo estadístico matemático.

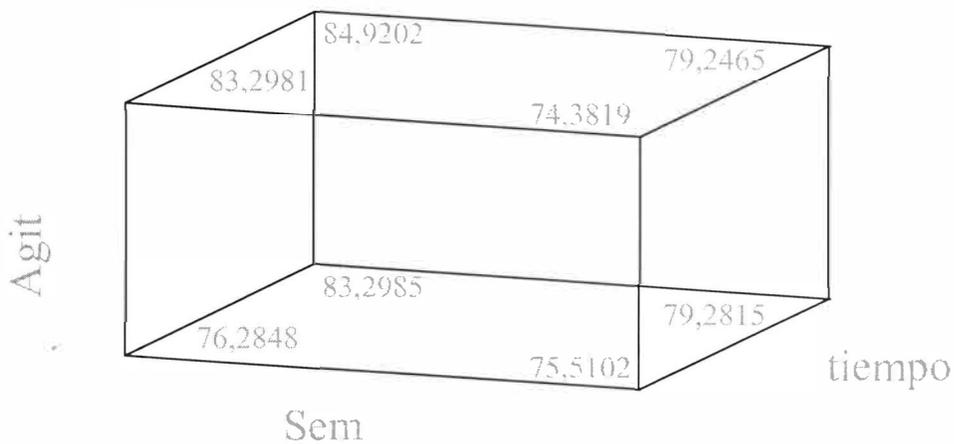


Figura 4.3.1. Precipitación de cobalto a partir de soluciones industriales.

El análisis de los resultados experimentales, anexo I tabla V, nos permitió obtener modelo estadístico matemático siguiente:

$$\begin{aligned} \% \text{ Co} = & 79,53 - 4,84542 X_1 - 3,96375 X_2 + 4,31792 X_3 + 1,86792 X_4 + 0,635417 \\ & X_1 X_2 - 2,44958 X_1 X_4 + 2,85542 X_2 X_3 - 1,07458 X_3 X_4 - 0,56375 X_1 X_2 X_4 + \\ & 1,62125 X_1 X_3 X_4 - 0,492083 X_2 X_3 X_4 \end{aligned}$$

El índice de correlación es 0,99, siendo las variables más significativas son: el por ciento de sulfuro recirculado (X_1), la temperatura (X_2), el tiempo de retención (X_3), así como las interacciones temperatura – agitación (X_1X_4) y temperatura - tiempo de retención (X_2X_3). A partir de estos resultados se comprobó que la precipitación del cobalto se favorece con la disminución del por ciento de sulfuro recirculado (X_1), la temperatura (X_2) e incrementarse las variables tiempo de retención (X_3) y la agitación (X_4).

En el caso del níquel la mínima precipitación se alcanza en el nivel máximo de recirculación y en los niveles mínimos de agitación y tiempo de experimentación. Además en nivel mínimo de recirculación tanto en los niveles máximo como mínimo de agitación el tiempo de experimentación no ejerce una influencia significativa en el por ciento de precipitación, como se muestra en la figura 4.3.2.

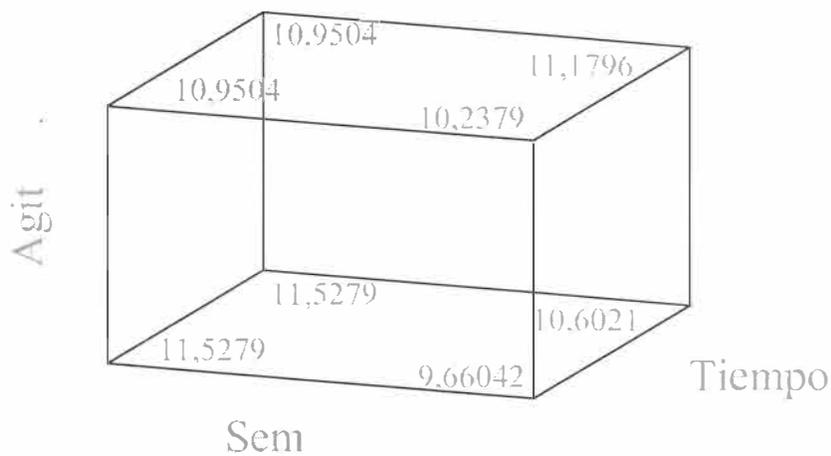


Gráfico 4.3.2. Precipitación de níquel a partir de soluciones industriales.

El análisis de la influencia de los factores externos nos permite corroborar que la mínima precipitación de níquel en el sistema tiene lugar en los niveles

máximos de los factores externos: temperatura, por ciento de sulfuro recirculado y en el nivel mínimo de tiempo de retención.

El análisis de los resultados experimentales, anexo I tabla VI, nos permitió obtener modelo estadístico matemático siguiente:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ni} = & 10,82 - 0,819167 X_1 - 0,05625 X_2 + 0,470833 X_3 - 0,970833 X_1 X_2 \\ & + 0,470833 X_1 X_3 + 0,5775 X_1 X_4 - 0,614167 X_1 X_4 + 0,7875 X_1 X_2 X_4 \\ & - 0,4425 X_1 X_2 X_3 X_4 \end{aligned}$$

Donde:

% Ni: Por ciento de precipitación de níquel.

El índice de correlación ajustado de 0,96, lo que corrobora alta correlación entre la variable de salida y las variables de entrada en los niveles experimentales estudiados, siendo las variables más significativas el por ciento de sulfuro recirculado (X_1) y el tiempo de retención (X_3), así como las interacciones $X_1X_2X_4$ y X_1X_3 .

En general se comprobó que la eficiencia en la precipitación del cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacales, puede alcanzar hasta el 86,89 por ciento, mientras el níquel es cercano al 10 por ciento de precipitación.

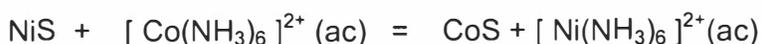
4.3.1 Recirculación de sulfuros.

La investigación de la influencia de los factores temperatura y % de recirculación de semilla y la densidad en la recirculación de sulfuro de cobalto y níquel se realizó tomando muestras durante la etapa de ensemillamiento a nivel de laboratorio. Las muestras se tomaron a los 3, 6, 12, 18, 24 y 30 min. lo cual

permite el desarrollo de las transformaciones físico-químicas en función del tiempo de experimentación.

En general se comprobó la influencia de las condiciones experimentales en las concentraciones de Co(II) y Co(III), anexo III tabla 1 y 2, respectivamente, así como en la concentración de Ni, anexo II tabla 3, en el licor carbonato amoniacal observándose una disminución en la concentración de Co(III) e incremento en la concentración de Ni, lo cual se asocia con las transformaciones físico químicas siguientes:

- Intercambio del níquel presente en la fase sólida con el cobalto presente en el licor carbonato amoniacal mediante la reacción siguiente:



- Reducción de Co(III) a Co(II).



El análisis de los resultados experimentales, anexo III tabla 1, 2 y 3, nos permitió determinar la influencia de los factores analizados en esta etapa de recirculación de sulfuros, obteniéndole la ecuación de regresión siguiente:

$$C(\text{Co}^{2+}) = 0.112977 \text{ dens} - 0.0000767 \text{ sem} - 0.0003 \text{ T}$$

$$C(\text{Co}^{3+}) = -0.229517 \text{ dens} - 0.00011499 \text{ sem}$$

$$C(\text{Ni}^{2+}) = -0.503638 - 0.000916667 \text{ sem} + 0.00150947 \text{ agit} + 9.78927 \text{ dens}$$

El análisis de estos modelos nos permitió identificar que el factor de mayor significación en las concentraciones de Co(II), Co(III) y Ni es la densidad de la pulpa de sulfuro recirculado al sistema, de modo que su incremento favorece la

reducción del Co(III) junto con el incremento de la concentración de Ni en la solución carbonato amoniacal.

4.4- Caracterización de los sulfuros precipitados.

4.4.1. Caracterización química de los sulfuros.

Para el estudio de la caracterización química de las muestras del concentrado de sulfuros recién filtrada con un 50 por ciento de humedad aproximadamente, se secó en atmósfera inerte con nitrógeno a una temperatura de 338 K durante 48 horas, luego se realizó el análisis químico según la Norma NE-1B-16-18 indicándose los resultados en la tabla 4.4.1.1

Tabla 4.4.1.1 Composición química del concentrado de sulfuros.

Elementos metálicos	Contenido(%)	Elementos metálicos	Contenido(%)
Ni	22,70	Mg	0,25
Co	9,30	Mn	0,04
Cu	4,78	Zn	0,03
Fe	1,44	-	-

Puede observarse que los componentes metálicos fundamentales son el Níquel y el Cobalto alcanzando el 22,70 y 9,30 por ciento respectivamente. Además están presentes el cobre, hierro y otros metales con contenidos inferiores al 1por ciento.

Estos resultados son similares a los reportados en investigaciones desarrolladas en el Centro de Investigaciones de la Laterita (Neicis, 1996).

La caracterización química del concentrado de sulfuros permite arribar a las conclusiones siguientes:

- Variabilidad en la composición química. Los principales metales componentes de los sulfuros son el níquel, cobalto, cobre e hierro.
- No existe correlación entre los metales níquel - cobalto, níquel - hierro, níquel -cobre y magnesio- cobalto.
- Alta relación níquel - cobalto en el sulfuro precipitado.

Estas características son ocasionadas por: inestabilidad de la composición química de los reactivos que toman parte en la reacción de precipitación (solución amoniacal e hidrosulfuro de amonio) y el control no automatizado del proceso.

4.4.2- Caracterización mineralógica por difracción de rayos X.

Para la caracterización de las fases cristalinas presente en las de sulfuros se realizaron análisis de Difracción de Rayos X en el difractómetro tipo : PW 1840 marca PHILIPS utilizando tubo de ánodo de cobre .

Los resultados alcanzados se muestran en la figura 4.4.2.1 (Anexo I) Difractograma de sulfuros, observándose el solapamiento de los picos de las fases minerales presentes en la muestra, por lo cual fue necesario ampliar distintas zonas del difractograma identificándose como fases cristalinas las indicadas en la tabla 4.4.2.1.

Tabla 4.4.2.1.. Fases minerales el concentrado de sulfuros.

FASES	DENOMINACION	FORMULA	CARTOTECA
Sigenita	sulfuro de níquel y cobalto	NiCo ₂ S ₄	24-334
Carrollita	sulfuro de cobalto y cobre	CuCo ₂ S ₄	42-1450

Heazlewoodite	sulfuro de níquel	Ni_3S_2	44-1418
	β - sulfuro de cobalto	CoS	19-366
Polydimita	sulfuro de níquel	Ni_3S_4	8-106
Millerita	sulfuro de níquel	NiS	12-410

En la tabla se observa la existencia de varias fases cristalinas de níquel en forma de sulfuro : NiS , Ni_3S_2 , Ni_3S_4 . El comportamiento para el caso del cobalto es similar presentándose las siguientes fases: β - CoS. Además se observan sulfuros complejos de Ni-Co sigenita y de Co-Cu carrollita. Estos resultados corroboran la complejidad del producto obtenido en la planta de cobalto, siendo la fase cristalina predominante la polydimita (NiS).

4.4.3. Caracterización minerográfica óptica.

Mediante los análisis minerográficos ópticos, con el microscopio JENAPOL- U de la firma CARLZEISS JENA, se comprobó que estos sulfuros precipitan en forma masiva amorfa, aunque se observa la presencia de fases con estructuras cristalinas.

Del análisis minerográfico se obtuvieron fotografías, tomadas por el sistema automático de microfotografía, mostradas en el Anexo II.

En las muestras se observan sulfuros de níquel (millerita), sulfuros de cobre mezclado con sulfuro de níquel y cobalto, mezclas de sílice con sulfuros, cristales de sulfatos de calcio rodeado de sulfuros.

Como parte del análisis minerográficos se realizaron mediciones a los agregados de sulfuros masivos en las muestras, para lo cual se utilizó el

microscopio de luz reflejada JENAPOL-U y el micrómetro MOB-1-16x con precisión de 0,1 Micrones.

En la tabla 4.4.2.2 se observa que el tamaño de los granos de las fases esenciales presentan gran variabilidad, en el caso del sulfuro de níquel el tamaño mínimo es superior a los 10 μm mientras el máximo se aproxima a los 40 μm , siendo el promedio superior a los 20 μm . En el caso del sulfuro de cobre e hidróxido de hierro (III) se observa que el tamaño mínimo de los granos es inferior a 5 μm mientras los tamaños máximos son similares, para el sulfuro complejo aunque el número de observaciones no es significativo se aprecia que el tamaño del grano se acerca a los 40 μm .

Tabla 4.4.2.2. Tamaño de los granos de las fases principales.

Fases	Nº de mediciones	Intervalos (μm)	Promedio(μm)
NiS	10	11,9-38,94	21,24
CuS	4	6,32- 40,15	25,68
Fe(OH) ₃	8	5,3 – 40,15	23,64
(Cu, Ni, Fe)S	1	40,09	40,09

El análisis minerográfico nos permite caracterizar el concentrado de sulfuros obtenidos a partir de los licores amoniacales como:

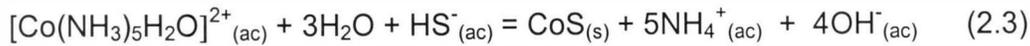
- Concentrado de sulfuros complejos tanto por la presencia de diversos metales como por la existencia de varias fases minerales.
- Concentrado de sulfuros donde predomina su carácter amorfo.

- Variabilidad en el tamaño de los granos, afectando el proceso de filtración de sulfuros, recomendándose aplicar el proceso de ensemillamiento para mejorar la granulometría del concentrado de sulfuros.

CONCLUSIONES.

1- La caracterización termodinámica de la precipitación de sulfuros de cobalto y níquel corroboró:

- El anión hidrógeno sulfuro de amonio es el más estable en el pH de la solución carbonato amoniacal, actuando como agente precipitante, estableciéndose como mecanismo de las reacciones siguientes:



-Teórica y experimentalmente la disminución de la temperatura favorece la precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel.

2. El análisis estadístico de los resultados experimentales permitió obtener las ecuaciones que muestran la influencia de las variables independientes en las etapas de recirculación y precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel, siendo las más significativa: la densidad de la pulpa y la relación (agente precipitante/ metal) respectivamente.

3. El modelo cinético de la precipitación de sulfuro de cobalto se describe por las ecuaciones (4.4.1.4) y (4.4.1.5)

$$c(\text{Co})_{t_2} = c(\text{Co})_{t_1} - e^{\left(k \cdot c_{(\text{NH}_4\text{HS})}^{0,1385} \right)} \cdot e^{\left(\frac{-21656}{RT} \right)} \cdot t_2$$

$$s_{\text{Fe}} = \left[1 - \frac{c(\text{Co})_{t_1} - e^{k \cdot \left(c_{\text{NH}_4\text{HS}}^{0,1385} \right) \cdot e^{\left[\frac{-21656}{RT} \right] \cdot t_2}}}{c(\text{Co})_{t_1}} \right] * 100$$

4. Se comprobó mediante la caracterización química y minerográfica de los sulfuros, variabilidad granulométrica y en la composición química siendo los principales componentes metálicos el níquel, cobalto, cobre e hierro.

- Predomina el carácter amorfo, siendo las fases cristalinas principales millerita sulfuro de cobalto y fases cristalinas mixtas de níquel y cobalto.
- Inestabilidad de los sulfuros de cobalto y níquel precipitados a partir de las soluciones carbonato amoniacales en el secado atmosférico, siendo las fases principales sulfatos hidratados de amonio-cobalto y amonio-níquel.

RECOMENDACIONES.

- 1- Continuar las investigaciones a una escala mayor profundizando en la cinética de las reacciones que permita elevar la eficiencia de la precipitación selectiva del cobalto.
- 2- Investigar a escala piloto e industrial la interrelación de los diferentes factores para incrementar la precipitación selectiva del sulfuro de cobalto.

PUBLICACIONES DEL AUTOR.

- 1- Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes. Revista Minería y Geología N° 3 – 4. Volumen XVII. 2000.
- 2- Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes sintéticas. Revista Minería y Geología N° 3 – 4. Volumen XVIII. 2001.
- 3- Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes. Tesis de Maestría. Facultad de metalurgia y Electromecánica. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 2000.
- 4- Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes. II Congreso de Ingeniería Mecánica y Metalúrgica. Instituto Superior José Antonio Echevarría. La Habana. 2000.
- 5- Precipitación de sulfuros mixtos de níquel y cobalto. X Simposium del Centro de Investigaciones del Níquel. Moa. 2001.
- 6- Influencia de la aireación en la precipitación selectiva de cobalto. III Conferencia de Aprovechamiento de Recursos Minerales. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 2002.
- 7- Modelación de la precipitación de sulfuros mixtos de níquel y cobalto. I Conferencia Internacional de Química. Universidad Central. Santa Clara. 2003.

BIBLIOGRFIA.

1. ACEVEDO, E. y C. Fuentes; Determinación de compuestos de azufre en el Sulfuro de Ni y Co obtenido por precipitación con H₂S a partir de licores carbonato amoniacales. Revista Tecnológica. Vol. XV. Minería N°1. 1985.
2. AGUILAR, R; H. Muhr; E. Plasari, M. burty and P. Rocabois; Comparative study of influence of homogeneous and heterogeneous (Multi-Phase). Precipitation processes on the particle size distribution. Chemical Engineering & and Technology. Vol. 26. Issue. 3. 2003. p.292-295.
3. AGUIAR, R; H. Muhr; E. Plasari, M. Burty and P. Rocabois; Comparative study of influence of homogeneous and heterogeneous (Multi-Phase). Precipitation processes on the particle size distribution. [2003.08.3].[on line]. <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/103527504/START>.
4. ALEPUZ. H. Estudio de diferentes variantes de precipitación de cobalto como sulfuro en el proceso amoniacal. Centro del Níquel. Informe técnico. 1992.
5. ALEXEIV, V. N. Qualitative Análisis. Moscow. Mir.1971. 563p
6. ALPÌZAR, J. Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales. Universidad de la Habana. 1990.
7. AVILA, L. Estudio preliminar de la oxidación y disolución de los sulfatos de níquel y cobalto. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 1997.

8. AKHTAR, K y I. ul Haq; Preparation and characterization of uniformly coated particles by homogeneous precipitation (cobalt compounds on nickel compounds). Advanced Powder technology. Vol:12 N° 3. 2003. p 291- 456.
9. BABOR, J. y J. Ibar. Química General Moderna. La Habana. Ciencia y Técnica. 1970, 1144p. Tomo II. 7^{ma} Edición.
10. BEATON, A. Caracterización del concentrado de níquel y cobalto obtenido por vía amoniacal. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 1998.
11. BECHTLOFF, B; P Justen y J. Ulrich.; The Kinetics of Heterogeneous Solid-Liquid Reaction Crystallizations. An Overview and Examples. Chemie Ingenieur Technik. Vol 73. Issue 5. 2001.p 453-460.
12. BECHTLOFF, B; P Justen y J. Ulrich; The Kinetics of Heterogeneous Solid-Liquid Reaction Crystallizations. [2003.8.10].[on line].
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/81502258/START>.
13. BLANCO, J. Química inorgánica. La Habana. Ediciones ENPES.1982. Tomo II.
14. BLET, Y y M. Sánchez: Utilización de la aeración para el secado de los sulfuros obtenidos por vía amoniacal. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 1996.
15. BONILLA, A; Diagrama de potencial pH para los sistemas S-H₂O (25 ° C y 100 ° C) y Ni -S- H₂O (200 ° C) y (Ni -S- NH₃). Revista Metalurgia. Vol.15. N° I. 1979, p 9-17.
16. BURRIEL, M; L. Conde y S. Arribas. Química analítica cualitativa. La Habana Instituto Cubano del Libro. 1972. 612p.

17. BURNS, D. Inorgánic reaction chemistry. Publisher Chechester.1981.Tomo II.
18. CHANG, A. R. y A. Mariño. Consideraciones sobre la termodinámica del proceso de lixiviación carbonato amoniacal. 1^{era} Parte. Revista Minería y Geología. Vol.3. N° 3. 1986.
19. CHANG, A. R. y M. Sosa. Consideraciones sobre la termodinámica del proceso de lixiviación carbonato amoniacal. 2^{da} Parte. Revista Minería y Geología. Vol. 5. N° I. 1987.
20. CHAVIANO, L. Informe técnico. Empresa Comandante Ernesto Guevara. 2000.
21. CASTELLANOS, J. Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel. La Habana. 1974.
22. CASO, J. L. Recuperación del níquel disuelto en los efluentes de la destilación con NH_4HS y Na_2S . Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 1992.
23. CAPOTE, N. Caracterización del proceso de precipitación - lixiviación de sulfuros mixtos obtenidos a partir de licores carbonato amoniacales. Tesis en opción al título de Master en Química Inorgánica. Universidad de Oriente. 1996. 49p.
24. CAPOTE, N. y L. Blanco; Caracterización química y físico química de los sulfuros mixtos. Revista Minería y Geología. Vol. XV. N° I. 1998, p.55-58.
25. CAPOTE, N., J. Fiffe, y R. Acosta; Aspectos de la termodinámica de la precipitación-oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto. Revista Minería y Geología. Vol. XV. N° I. 1998, p.43-47.

26. COELLO, N. Influencia de la aireación en la precipitación selectiva de cobalto. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 2001.
27. COTTON Y WILKILSON. Química inorgánica avanzada. México. Editorial Limusa. 1974.
28. DE LA NUEZ, R. Sulfuro enriquecido. 1998.
29. DE LA NUEZ, R. Aspectos sobre los sulfuros mixtos amoniacaes y su refinación. Empresa Comandante René Ramos Latour. Informe técnico. 1999.
30. DEMPLEY. J. P. y H. K. Johson. Separación de níquel y cobalto de soluciones de la planta por precipitación de sulfuros. Informe técnico. Empresa Comandante René Ramos Latour. Cuba. 1953.
31. DOBROJOTOV. G. N. Cálculos hidrometalúrgicos. Instituto de Minas de San Petersburgo. Rusia. 1980.
32. DOBROJOTOV. G. N. y J. Rodríguez. Representación gráfica de los resultados experimentales. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 1998.
33. DOBROJOTOV. G. N. y L. González. Formación de sulfuros de níquel y cobalto en las soluciones amoniacaes. Instituto de Minas de San Petersburgo. Rusia. 1986.
34. FIFFE, J. Cinética de la disolución del níquel y el cobalto metálicos en soluciones carbonato-amoniacaes. Tesis de Doctorado, Universidad de Oriente. Santiago de Cuba. 1985.
35. GARCÍA, G. Diferencia en los contenidos de sulfuro enriquecido. Informe técnico. Empresa Comandante René Ramos Latour. 1998.

36. GARRIDO, M. Precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacaes. Tesis en opción al Título de Master en Metalurgia Extractiva. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 2000. 80p.
37. GARRIDO, M. O. Lobaina y E. Fernández; Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes. Revista Minería y Geología N° 3 – 4. Volumen XVII 2000.
38. GARRIDO, M. O. Lobaina y E. Fernández; Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes sintéticas. Revista Minería y Geología N° 3 – 4. Volumen XVIII 2001.
39. GLASSTONE, S. Termodinámica para químicos. 3^{era} Edición. Edición Aguilar. Madrid. 1987.
40. GONZÁLEZ, E. Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes sintéticas. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 2000.
41. GONZÁLEZ, L. Consideraciones del proceso de precipitación de cobalto. Informe técnico. Empresa Comandante René Ramos Latour. 1987.
42. GONZÁLEZ, L. Sulfuro de cobalto. Informe técnico. Empresa Comandante René Ramos Latour. 1989.
43. GONZÁLEZ, L. Obtención de sulfuros refinados de cobalto. Informe técnico. Centro de investigación del níquel. Moa. 1990.
44. GONZÁLEZ, L. Cinética de la precipitación de sulfuros de cobalto de los licores amoniacaes que contiene níquel. Informe técnico. Centro de investigación del níquel. Moa. 1991.
45. GUERASIMOV, J et. al. Curso de química física. Tomo I. Editorial Mir. Moscú. 1971. p636.

46. GUIPRONIQUEL. Obtención de cobalto de gran pureza. Reporte de investigación. San Petersburgo. Rusia. 1977.
47. HAN, K y Vub, C. Leaching behavior of cobalt in ammonia solutions. Monash University. Australia. 1977.
48. HERNÁNDEZ. R. Comportamiento del sulfuro precipitado en la planta de lixiviación para el control de cobalto. Informe técnico. Empresa Comandante. René Ramos Latour. 1983.
49. HERNÁNDEZ, R. Secado atmosférico de los sulfuros mixtos de níquel y cobalto. Informe técnico. Empresa Comandante René Ramos Latour. 1992
50. HERNÁNDEZ, R. Mejoras de la calidad del sulfuro de níquel y cobalto producido después de la introducción de la técnica de ensemillamiento. Informe Técnico. Empresa Comandante René Ramos Latour. 1996.
51. HERRERA, V. Reporte técnico del proceso carbonato amoniacal. Empresa Comandante René Ramos Latour. 1964.
52. HERRERA, V y Kasavin, J. Separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones carbonatos amoniacales. Informe técnico. Centro de Investigación para Industria Minero Metalúrgica. 1971.
53. <http://www.webmineral.com/data/Cattierite.shtml>. [2003.06.15]. [on line]
54. <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Co/Co1S2-12013104.html>. [2003.06.15]. [on line].
55. <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Co/Co2S3-1332714.html>. [2003.06.16]. [on line].
56. <http://www.webmineral.com/data/Linnaeite.shtml>. [2003.06.16]. [on line].
57. <http://www.webmineral.com/data/Siegenite.shtml>. [2003..08.3]. [on line].

58. <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Ni/Ni1S2-12035517.html>. [2003.07.8]. [on line].
59. <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Ni/Ni3S2-12035722.html>. [2003..07.8]. [on line].
60. <http://www.webmineral.com/data/Carrollite.shtml>. [2003.,07.8]. [on line].
61. KASAVIN, J. Separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones carbonato amoniacaes. Etapa de investigación a escala de laboratorio. Reporte de investigación. N^o 518. Empresa Comandante René Ramos Latour. 1970.
62. KASAVIN, J. y L. Serrano. Extracción del cobalto por medio del ácido sulfhídrico del licor producto amoniacaal en la fabrica de Nicaro. Informe técnico. Centro de Investigación para Industria Minero Metalúrgica. 1971.
63. KOUSAKA, Y; T. Nomura y M. Alonso; Simple model of particle formation by homogeneous and heterogeneous nucleation. Advanced Powder Technology. V:12 No: 3. Japón 2003. p. 291 – 309.
64. KOUSAKA, Y; T. Nomura y M. Alonso; Simple model of particle formation by homogeneous and heterogeneous nucleation.[20003.08.14]. [on line].
<http://www.vsppub.com/jconts/APT/jc-Vol12No3pp291456200.html>.
65. LACMANN, R; A. Herden y Ch. Mayer; Kinetics of nucleation and Cristal growth. Chemical Engineering & Technology. Vol 22. Issue. 4. 1999. p 279-289.
66. LACMANN, R; A. Herden, Ch. Mayer; Kinetics of nucleation and Cristal growth. [2003.08.20]. [on line].
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-in/abstract/61001027/START>.

67. LEFER, J; T. Koetsier and P. Willibrordus; The oxidation of sulphide in aqueous solutions. The chemical Engineering Journal. Vol: 15. Issue. 2. p. 111-120. 2001.
68. LEVENSPIEL, O. Ingeniería de las Reacciones Químicas. La Habana. Editorial Pueblo y Educación. 1986.638p.
69. LOBAINA, O. Reporte técnico. Centro de Investigación del Níquel. Moa. 1994.
70. LOBAINA, O. Pruebas a escala de banco para analizar el uso del sulfuro de sodio en la precipitación de sulfuros. Informe de investigación. Centro del Níquel. Moa 1998.
71. LÓPEZ, Y y Y, Santana. Estudio del circuito de ensemillamiento de Cobalto en la Empresa Comandante Ernesto Guevara. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 2002.
72. MÉNDEZ J. C. y C. Rakotoarinarivo. Mediciones de potenciales electroquímicos de metales en disolución. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 1985.
73. MENÉS, G. Separación de Níquel y Cobalto por el método de formación de Sulfuros en las soluciones amoniacaes. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 1998.
74. MERSMAN, A; Crystallization and precipitation. Chemical Engineering and Processsing. Vol. 38. Issue 4-6. September. 1999. p 345-353.
75. MERSMAN, A; Crystallization and precipitation. [2003.08.26]. [on line]. <http://www3.interscience.wiley.com>.

76. MERSMAN, A y M. Lofellman; Crystallization y Precipitation. The optimal supesaturation. Chemical Engineering & Technology. Vol. 23. Issue. 1. 2000.
77. MERSMAN, A y M. Lofellman; Crystallization y Precipitation. The optimal supersaturation. [2003.08.26]. [on line].
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/68503358/START>.
78. MITROFANOV, S. Investigación de la capacidad de enriquecimiento de los minerales. Mir. Moscú. 1982.
79. MOREIRA, R. Estudio de la tostación oxidante de los concentrados de sulfuros de Ni+Co. Empresa Cmdte. Ernesto Guevara. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico Moa. 1996.
80. MUÑOZ, A; A.Columbie y D.Guzmán; Evaluación del proceso de separación de níquel y cobalto. Revista Minería y Geología. Vol, XII N° 1. 1995. p49
81. MUÑOZ, A; A. Columbie y D. Guzman; Modelación matemática del proceso de separación de níquel y cobalto. Revista Minería y Geología. Vol, XII N° 2, 1996. p.35
82. OSSEO, A y W. Ashine. Heterogeneous equilibria in amonia/laterite leaching system. Internacional laterite Simposium. 1979.
83. PERRY, H. S. and C.H. Chilton. Chemical Engineer's Handbook. Pueblo y Educación. Tomo I. 1999.
84. REYES, E. y M. Álvarez. Comportamiento estadístico de la oxidación de cobalto (II) en licores industriales empleando oxido de níquel. Informe técnico. Universidad de Oriente. 1989.

85. RODRÍGUEZ, R. Comportamiento del sulfuro precipitado en la planta de lixiviación para control de cobalto. Informe técnico. Empresa Comandante René Ramos Latour. 1983.
86. RODRÍGUEZ, M. Estudio de la tostación sulfatante del sulfuro de níquel más cobalto en un horno de cámara. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 1990.
87. RODRÍGUEZ, J y P. Martín; Estudio termodinámico del proceso de tostación sulfatante de los sulfuros de Ni+Co. Revista Minería y Geología. Vol, I N° I, p.53. 1992.
88. RODRÍGUEZ, J; P. Martín y E Griñan; Tostación sulfatante del sulfuro de Ni+Co en lecho estático. Revista Minería y Geología. Vol, III N° 3, p.49. 1992.
89. RODRÍGUEZ, I. 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. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. 1995.
90. ROMERO, M. y J. Llopiz; Descomposición térmica del sulfuro de níquel y cobalto industrial. Revista Minería y Geología. Vol, I N° I, p.49. 1993.
91. ROMERO, M; La generalización de la ecuación de Kissinger y el cálculo del factor preexponencial de Arrhenius. Revista Cubana de Química. Vol. IV. N° 4. 1998.
92. SAMALEA, G; Separación de cobalto en soluciones amoniacaes con H₂S. Revista La Minería en Cuba. Vol 4, N°. IV. 1978. pag. 3-10.
93. SHERRIT G. Caron proces study. Technical evaluation. 1992.

94. SLIX, M. Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico Moa. 2000.
95. SMIRNOV, V. Obtención del cobalto de los minerales de cobalto y níquel y sus concentrados. 1988, p27-61.
96. SUÁREZ, A. Análisis del proceso de precipitación de sulfuros a partir de los licores carbonato amoniacaes. Tesis en opción a Master en ingeniería de procesos. Universidad de Oriente. 1998.
97. TORRES, A. y L. Corrales. Aumento de la productividad de la planta de separación de cobalto. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. 2000.
98. VALDES, A; Potential new feed for Sherrit metallurgical process. RI-Sherrit 3000. 1993.
99. ZELIKMAN, A; G.Voldman y L. Veliaevskaya. Teoría de los procesos hidrometalúrgicos. Editorial Metalurgia. Moscú. 1975.492p.

ANEXOS

ANEXO I. PRECIPITACION DE COBALTO Y NIQUEL A PARTIR DE SOLUCIONES CARBONATO AMONIACALES

Tabla I. Precipitación del sulfuro de cobalto a partir de la solución carbonato amoniacal sintética.

Experimentos	Relación (NH ₄ HS/ Co)	Temperatura (K)	Agitación (rev/min)	Precipitación (%)
1	1,3	325	1000	66,66
2	1,3	315	1000	86,36
3	1,3	325	900	66,97
4	1,3	315	900	82,41
5	1,9	325	900	99,09
6	1,9	315	1000	99,94
7	1,9	315	900	99,31
8	1,9	325	1000	98,18
9	1,3	325	1000	66,97
10	1,3	315	1000	84,85
11	1,3	325	900	66,36
12	1,3	315	900	82,43
13	1,9	325	900	99,27
14	1,9	315	1000	99,9
15	1,9	315	900	99,18
16	1,9	325	1000	99,39
17	1,3	325	1000	67,27
18	1,3	315	1000	84,85
19	1,3	325	900	66,66
20	1,3	315	900	82,42
21	1,9	325	900	98,78
22	1,9	315	1000	99,88
23	1,9	315	900	98,76
24	1,9	325	1000	98,78

Tabla II. Precipitación del sulfuro de níquel a partir de la solución carbonato amoniacal sintética.

Experimentos	Relación (NH ₄ HS/ Ni)	Temperatura (K)	Agitación (rev/min)	Precipitación (%)
1	1,3	325	1000	8,5
2	1,3	325	900	9,65
3	1,9	315	900	14,83
4	1,9	315	1000	15,14
5	1,3	315	900	12,24
6	1,9	325	900	14,42
7	1,9	325	1000	14
8	1,3	315	1000	9,37
9	1,3	325	1000	8,19
10	1,3	325	900	9,75
11	1,9	315	900	14,53
12	1,9	315	1000	14,62
13	1,3	315	900	12,14
14	1,9	325	900	14,21
15	1,9	325	1000	14
16	1,3	315	1000	9,23
17	1,3	325	1000	8,5
18	1,3	325	900	9,23
19	1,9	315	900	13,8
20	1,9	315	1000	14,73
21	1,3	315	900	11,72
22	1,9	325	900	14,16
23	1,9	325	1000	13,69
24	1,3	315	1000	8,82

Tabla III. Precipitación del sulfuro de cobalto a partir de la solución carbonato amoniacal sintética conjunta de cobalto y níquel.

Experimentos	Relación (NH ₄ HS/ Co)	Temperatura (K)	Agitación (rev/min)	Precipitación (%)
1	1,3	315	900	69,97
2	1,9	325	900	83,64
3	1,3	325	900	64,85
4	1,9	315	1000	88,18
5	1,9	325	1000	77,58
6	1,3	325	1000	76,36
7	1,3	315	1000	87,27
8	1,9	315	900	85,76
9	1,3	315	900	78,98
10	1,9	325	900	83,64
11	1,3	325	900	74,86
12	1,9	315	1000	88,27
13	1,9	325	1000	78,61
14	1,3	325	1000	77,58
15	1,3	315	1000	86,97
16	1,9	315	900	86,67
17	1,3	315	900	78,18
18	1,9	325	900	83,33
19	1,3	325	900	74,55
20	1,9	315	1000	88,2
21	1,9	325	1000	77,88
22	1,3	325	1000	77,89
23	1,3	315	1000	87,58
24	1,9	315	900	85,76

Tabla IV. Precipitación del sulfuro de níquel a partir de la solución carbonato amoniacal sintética conjunta de cobalto y níquel.

Experimentos	Relación (NH ₄ HS/ Ni)	Temperatura (K)	Agitación (rev/min)	Precipitación (%)
1	1,3	325	1000	8,03
2	1,9	315	900	10,69
3	1,3	325	900	8,61
4	1,3	315	1000	12,86
5	1,9	315	1000	15,66
6	1,3	315	900	10,69
7	1,9	325	900	14,46
8	1,9	325	1000	15,67
9	1,3	325	1000	8,02
10	1,9	315	900	10,72
11	1,3	325	900	8,64
12	1,3	315	1000	12,55
13	1,9	315	1000	15,49
14	1,3	315	900	10,72
15	1,9	325	900	14,73
16	1,9	325	1000	15,56
17	1,3	325	1000	8,04
18	1,9	315	900	10,06
19	1,3	325	900	8,82
20	1,3	315	1000	12,55
21	1,9	315	1000	15,77
22	1,3	315	900	10,06
23	1,9	325	900	14,63
24	1,9	325	1000	15,56

Tabla V. Precipitación del sulfuro de cobalto a partir de la solución carbonato amoniacal industrial.

Experimentos	Recirculación %	Temperatura (K)	Tiempo (min)	Agitación (rev/min)	Precipitación (%)
1	100	315	15	145	79,49
2	100	325	35	145	80,55
3	250	325	15	250	70,61
4	100	315	35	145	84,99
5	250	325	15	145	72,52
6	100	325	15	250	80,97
7	250	315	35	145	79,07
8	250	325	35	145	79,92
9	250	315	35	250	79,28
10	250	325	35	250	78,65
11	100	315	35	250	86,89
12	100	325	15	145	72,3
13	100	315	15	250	85,62
14	250	315	15	250	78,44
15	100	325	35	250	83,93
16	250	315	15	145	79,7
17	100	315	15	145	79,92
18	100	325	35	145	82,03
19	250	325	15	250	70,82
20	100	315	35	145	85,62
21	250	325	15	145	70,82
22	100	325	15	250	80,34
23	250	315	35	145	78,01
24	250	325	35	145	80,55
25	250	315	35	250	79,49
26	250	325	35	250	79,92
27	100	315	35	250	85,84
28	100	325	15	145	73,15
29	100	315	15	250	86,47
30	250	315	15	250	77,8
31	100	325	35	250	83,09
32	250	315	15	145	78,86
33	100	315	15	145	79,7
34	100	325	35	145	82,03
35	250	325	15	250	70,82
36	100	315	35	145	84,57
37	250	325	15	145	71,46
38	100	325	15	250	80,55
39	250	315	35	145	77,38

Tabla V. Precipitación del sulfuro de cobalto a partir de la solución carbonato amoniacal industrial. (Continuación)

Experimentos	Recirculación %	Temperatura (K)	Tiempo (min)	Agitación (rev/min)	Precipitación (%)
40	250	325	35	145	80,76
41	250	315	35	250	79,7
42	250	325	35	250	78,44
43	100	315	35	250	86,05
44	100	325	15	145	73,15
45	100	315	15	250	85,84
46	250	315	15	250	77,8
47	100	325	35	250	83,72
48	250	315	15	145	79,7

Tabla VI. Precipitación del sulfuro de níquel a partir de la solución carbonato amoniacal industrial.

Experimentos	Recirculación %	Temperatura (K)	Tiempo (min)	Agitación (rev/min)	Precipitación (%)
1	250	325	15	145	8,51
2	250	315	15	250	10,33
3	250	315	35	250	12,14
4	250	325	35	145	10,6
5	100	325	15	145	12,59
6	100	325	35	250	10,6
7	250	325	35	250	9,69
8	100	315	35	250	11,59
9	100	315	35	145	10,78
10	250	315	15	145	10,6
11	100	325	15	250	10,6
12	100	315	15	250	11,59
13	100	325	35	145	12,59
14	100	315	15	145	10,78
15	250	315	35	145	11,68
16	250	325	15	250	10,6
17	250	325	15	145	7,61
18	250	315	15	250	11,23
19	250	315	35	250	13,04
20	250	325	35	145	10,42
21	100	325	15	145	12,86
22	100	325	35	250	10,05
23	250	325	35	250	8,33
24	100	315	35	250	11,68
25	100	315	35	145	10,51
26	250	315	15	145	10,78
27	100	325	15	250	10,05
28	100	315	15	250	11,68
29	100	325	35	145	12,86
30	100	315	15	145	10,51
31	250	315	35	145	11,59
32	250	325	15	250	10,42
33	250	325	15	145	9,42
34	250	315	15	250	9,42
35	250	315	35	250	11,23
36	250	325	35	145	10,05
37	100	325	15	145	12,32
38	100	325	35	250	10,24
39	250	325	35	250	10,14

Tabla VI. Precipitación del sulfuro de níquel a partir de la solución carbonato amoniacal industrial. (Continuación)

Experimentos	Recirculación %	Temperatura (K)	Tiempo (min)	Agitación (rev/min)	Precipitación (%)
40	100	315	35	250	10,6
41	100	315	35	145	11,05
42	250	315	15	145	10,42
43	100	325	15	250	10,24
44	100	315	15	250	10,6
45	100	325	35	145	12,32
46	100	315	15	145	11,05
47	250	315	35	145	11,78
48	250	325	15	250	10,05

ANEXO II. ANALISIS MINERAGRAFICO, TERMICO Y DIFRACCION DE RX

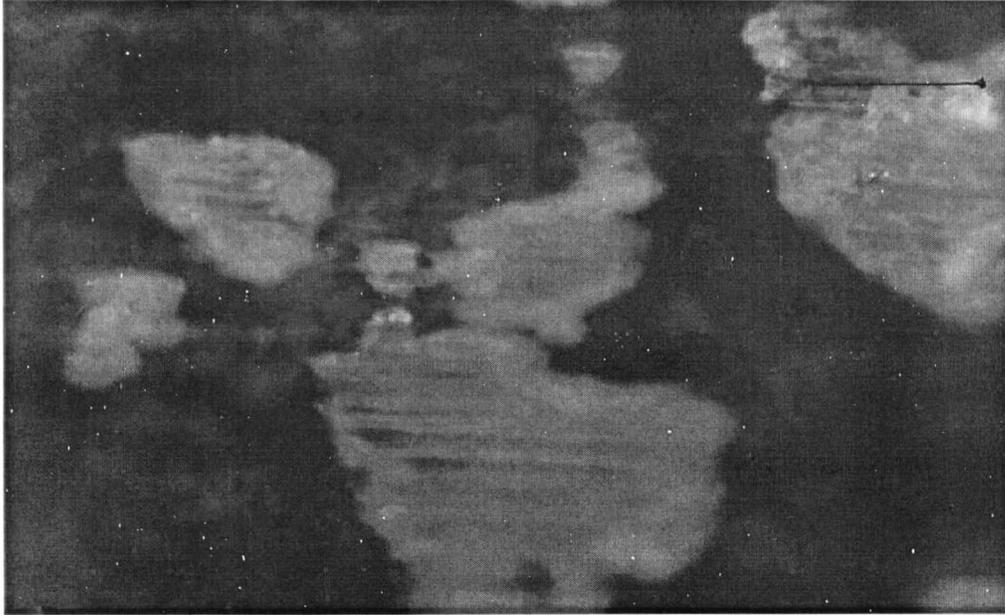


FOTO 1 Agregados cristalinos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de color naranja con CaSO_4 y rodeado de una masa de sulfuros masivos amorfos (oscuro). La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).

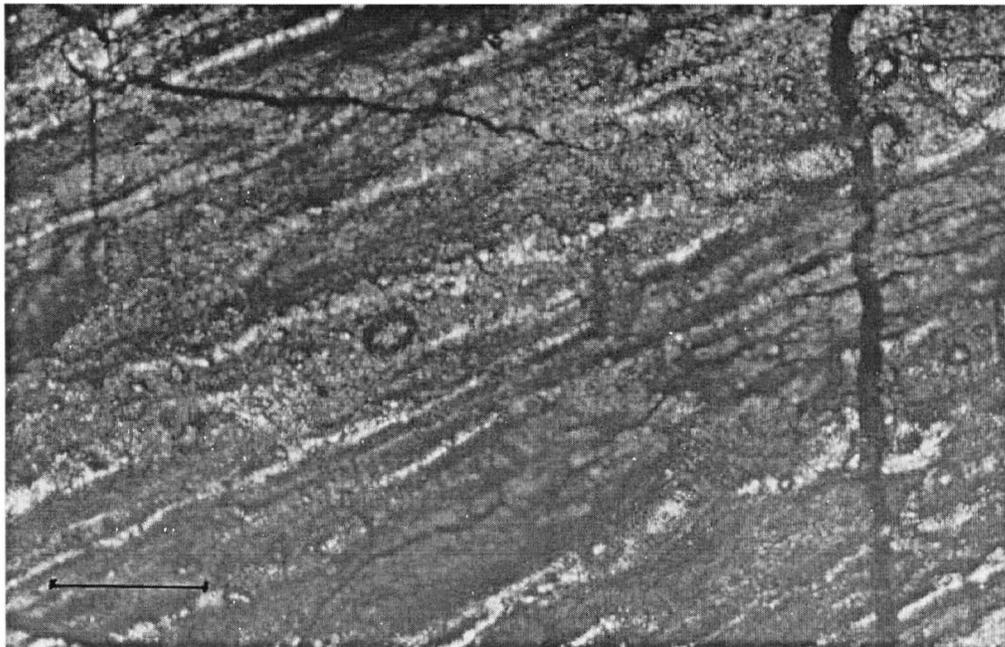


FOTO 2. Bandas subparalelas de NiS alternados con sulfuros masivos amorfos. La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (μm).



FOTO 3. La misma fotografía 2. La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).

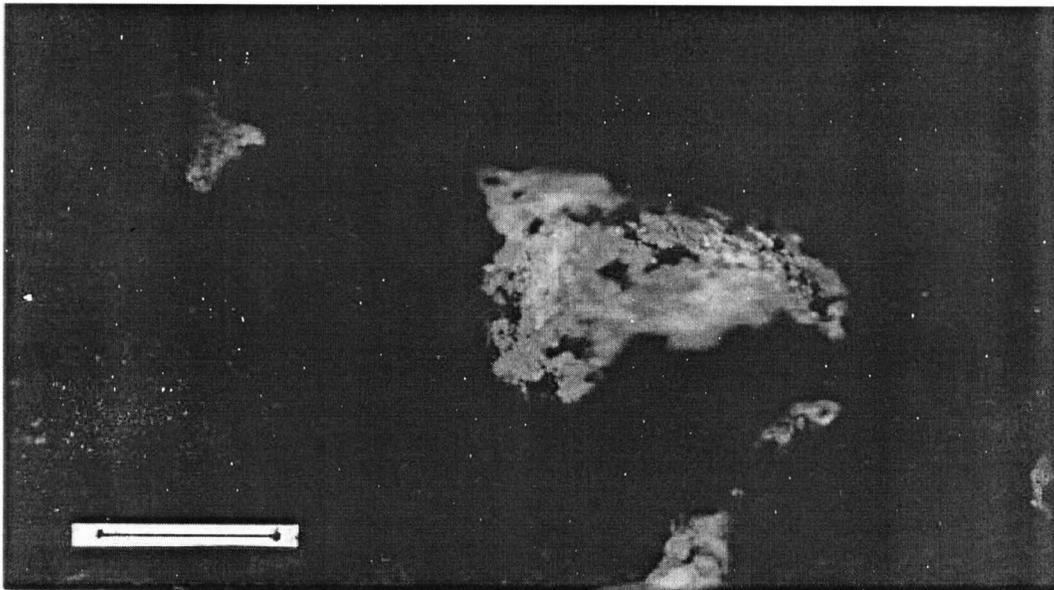


FOTO 4. Fragmentos de sílice amorfos, rodeada de sulfuros masivos amorfos. La luz reflejada en aire; polarizada elíptica . Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).

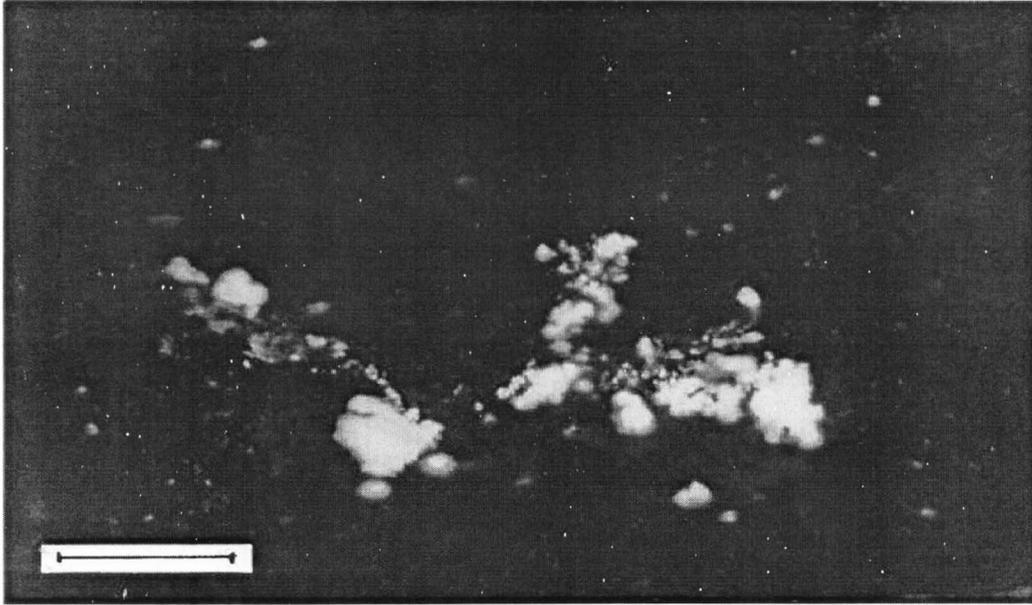


FOTO 5. Agregados de CaSO_4 cristalizados y pequeños puntos de tonalidad verdosa de algunas fases de CuS rodeada de sulfuros masivos amorfos. La luz reflejada en aire; polarizada elíptica . Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).

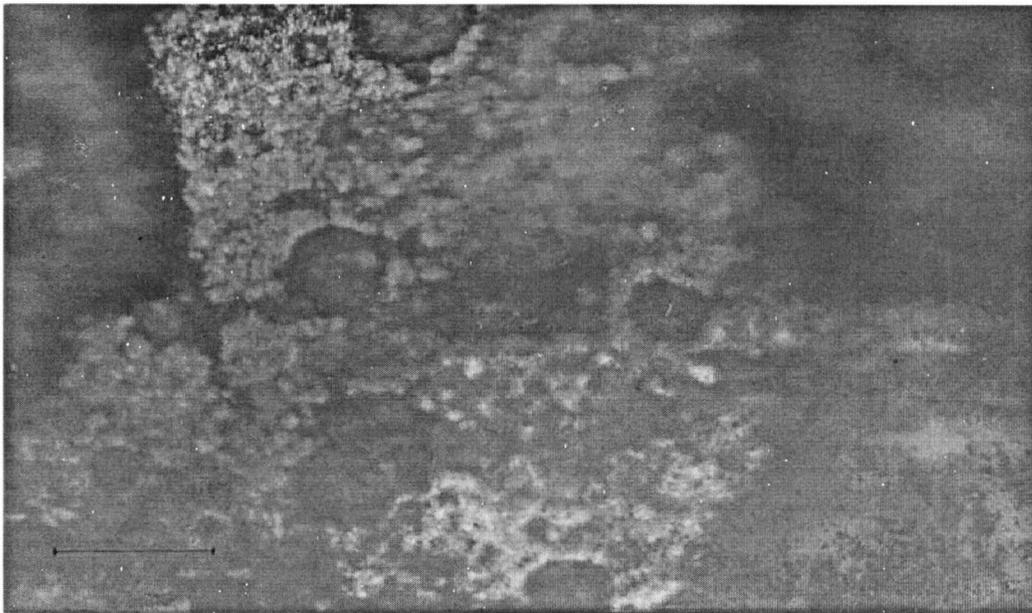


FOTO 6. Fases de NiS con inclusiones semiesféricas de CaSO_4 . La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (μm).

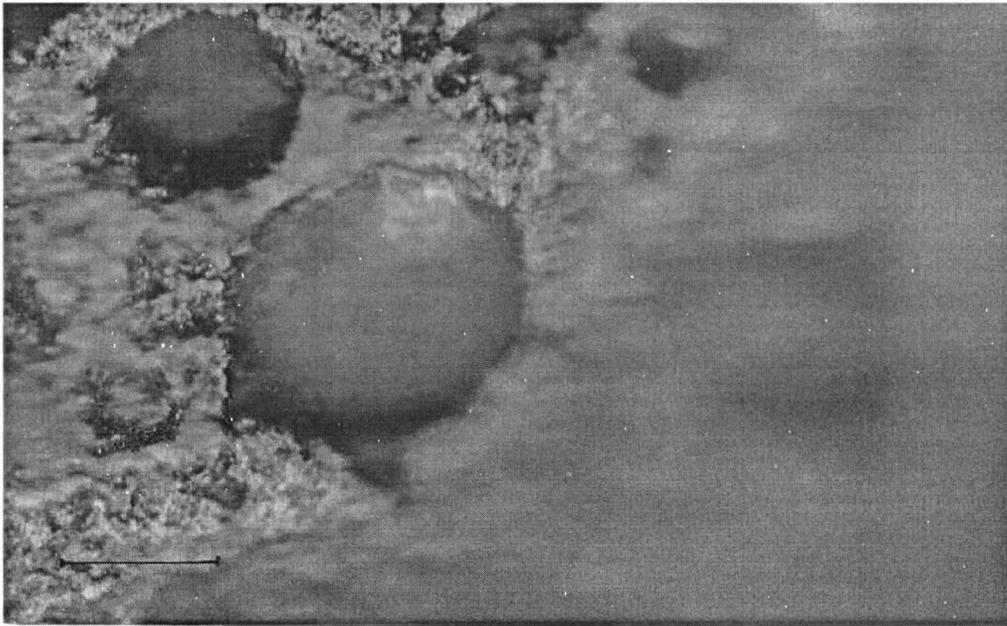


FOTO 7. La misma fotografía 6, destacándose un agregado semiesférico de CaSO_4 dentro del sulfuros NiS . La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).



FOTO 8. Agregado de CaSO_4 mezclado con pequeños cristales de sulfuros de cobre rodeado del sulfuros masivos amorfos. La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).



FOTO 9. Mezcla de CaSO_4 con sulfuros masivos, se aprecia agregados de tonalidad verdosa de CuS . La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (μm).

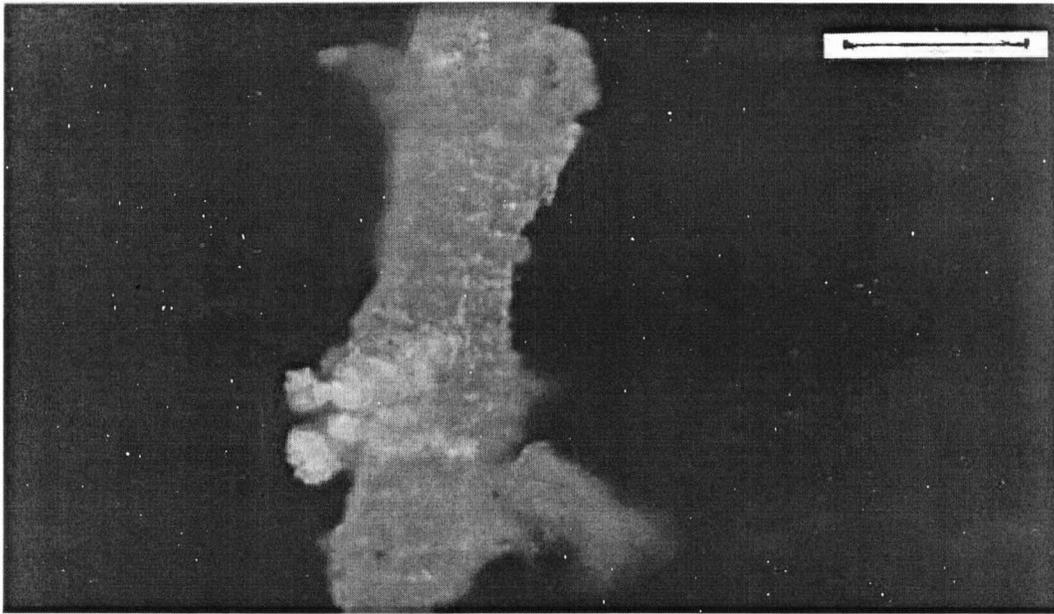


FOTO 10. Cristal de CaSO_4 (amarillo pálido) con pequeños de agregados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con doas pequeños agregados de SiO_2 amorfa hacia la parte inferior extrema izquierda La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).



FOTO11. Agregados de NiS (millerita) superpuestos con agregados de CaSO₄. La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (μm).

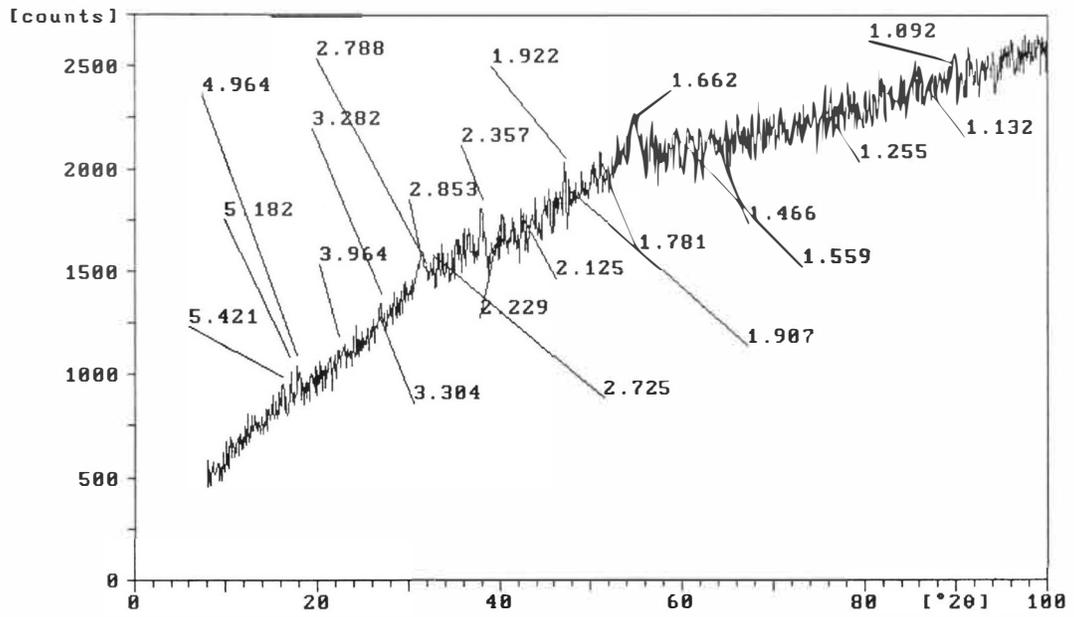


Figura 4.4.2.1 . Difractograma de muestra de sulfuros

Las fases cristalinas identificadas son las siguientes:

31- 62	Nickelbousingaultite, syn	$(\text{NH}_4)_2 \text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$
18- 88	Ammonium Cobalt Sulfate Hydrate	$(\text{NH}_4)_2 \text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$
14- 224	Ammonium Iron Sulfate Hydrate	$(\text{NH}_4)_4 \text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4 \cdot x \text{H}_2 \text{O}$
43-1469	Polydymite	Ni_3S_4
42-1450	Carrollite	CuCo_2S_4

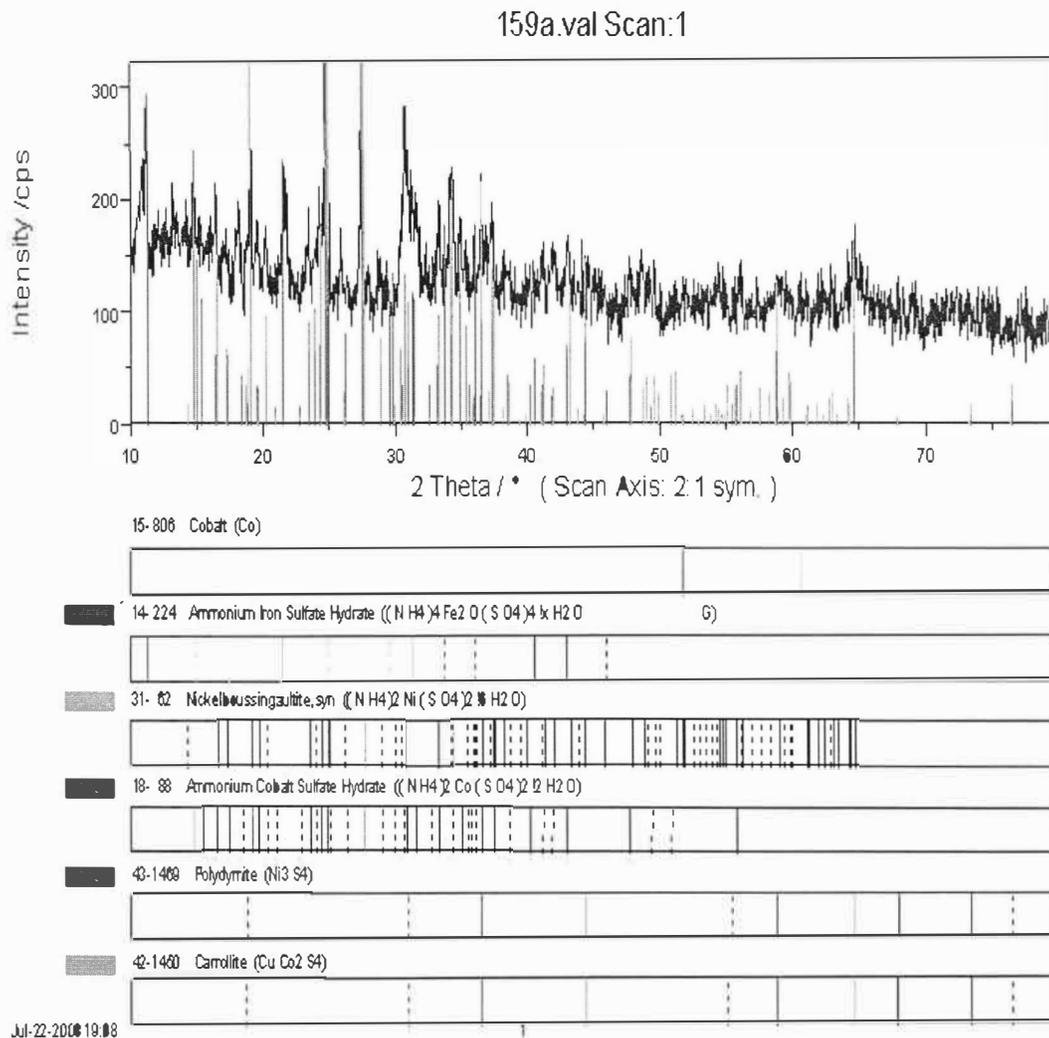


Figura 4.4.2.2. RX de muestra sulfuro luego del secado atmosférico.

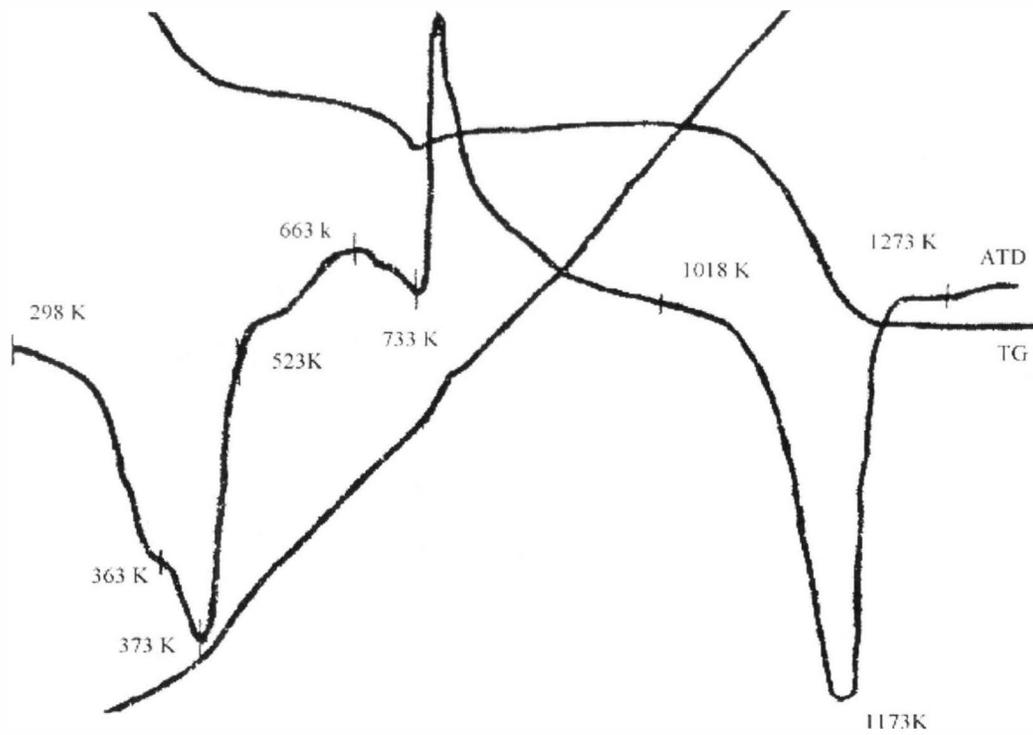


Figura 4.4.4.1. Análisis térmico diferencial de la muestra de sulfuros de cobalto y níquel.

ANEXO III. RECIRCULACION DE SULFUROS DE COBALTO Y NIQUEL

Tabla I. Ensemillamiento cobalto (II).

Experimentos	Temperatura (K)	Agitación (rev/min)	Recirculación (%)	Densidad (Kg/m ³)	Concentración (g/L)
1	323	410	200	1,053	0,003
2	303	410	200	1,14	0,019
3	303	675	200	1,053	0,015
4	323	675	200	1,14	0,021
5	323	675	100	1,053	0,008
6	303	410	100	1,053	0,038
7	303	675	100	1,14	0,026
8	323	410	100	1,14	0,02
9	323	410	200	1,053	0,002
10	303	410	200	1,14	0,018
11	303	675	200	1,053	0,014
12	323	675	200	1,14	0,022
13	323	675	100	1,053	0,007
14	303	410	100	1,053	0,037
15	303	675	100	1,14	0,025
16	323	410	100	1,14	0,019
17	323	410	200	1,053	0,004
18	303	410	200	1,14	0,02
19	303	675	200	1,053	0,016
20	323	675	200	1,14	0,02
21	323	675	100	1,053	0,009
22	303	410	100	1,053	0,036
23	303	675	100	1,14	0,026
24	323	410	100	1,14	0,021

Tabla II. Ensemillamiento cobalto (III).

Experimentos	Temperatura (K)	Agitación (rev/min)	Recirculación (%)	Densidad (Kg/m ³)	Concentración (g/L)
1	323	410	200	1,053	0,233
2	303	410	200	1,14	0,225
3	303	675	200	1,053	0,228
4	323	675	200	1,14	0,229
5	323	675	100	1,053	0,237
6	303	410	100	1,053	0,235
7	303	675	100	1,14	0,213
8	323	410	100	1,14	0,281
9	323	410	200	1,053	0,232
10	303	410	200	1,14	0,234
11	303	675	200	1,053	0,227
12	323	675	200	1,14	0,228
13	323	675	100	1,053	0,235
14	303	410	100	1,053	0,234
15	303	675	100	1,14	0,212
16	323	410	100	1,14	0,282
17	323	410	200	1,053	0,233
18	303	410	200	1,14	0,224
19	303	675	200	1,053	0,226
20	323	675	200	1,14	0,229
21	323	675	100	1,053	0,236
22	303	410	100	1,053	0,234
23	303	675	100	1,14	0,215
24	323	410	100	1,14	0,281

Tabla III. Ensemillamiento níquel.

Experimentos	Temperatura (K)	Agitación (rev/min)	Recirculación (%)	Densidad (kg/M ³)	Concentración (g/L)
1	323	410	200	1,053	10,41
2	303	410	200	1,14	10,51
3	303	675	200	1,053	11,62
4	323	675	200	1,14	11,1
5	323	675	100	1,053	11,52
6	303	410	100	1,053	10,8
7	303	675	100	1,14	10,22
8	323	410	100	1,14	11,12
9	323	410	200	1,053	10,42
10	303	410	200	1,14	10,52
11	303	675	200	1,053	11,61
12	323	675	200	1,14	11,09
13	323	675	100	1,053	11,51
14	303	410	100	1,053	10,81
15	303	675	100	1,14	10,21
16	323	410	100	1,14	11,13
17	323	410	200	1,053	10,4
18	303	410	200	1,14	10,52
19	303	675	200	1,053	11,6
20	323	675	200	1,14	11,11
21	323	675	100	1,053	11,53
22	303	410	100	1,053	10,79
23	303	675	100	1,14	10,22
24	323	410	100	1,14	11,11