

**República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero - Metalúrgico
Facultad Metalurgia – Electromecánica
Especialidad Metalurgia**

Trabajo de Diploma

**TITULO: Aprovechamiento del licor de desecho WL, de la
Empresa PSA.**

**Autor: Alaín Labrada.
Agneris Miranda.**

**Tutor(s): MsC: Mercedes Sosa Martínez
MSc. Rafael Bassas**

**“Año de los Héroes Prisioneros del Imperio”
MOA – 2002**

INTRODUCCIÓN

Una forma de lograr una explotación racional de los recursos y un desarrollo sustentable, es la referida a la utilización de los desechos de las industrias de diversas formas, entre las que se encuentra: la obtención de nuevos productos, como una vía de diversificación de la producción con la que se logra un impacto tanto ambiental como social y económico.

Otra forma de reducir los daños ecológicos y obtener un efecto económico favorable es a través de la recirculación de parte de los desechos, a los procesos industriales que le dieron origen.

De modo similar se puede atenuar los efectos causados por los desechos industriales, sometiendo los mismos a diferentes tratamientos antes de ser vertidos.

Los aspectos señalados se ponen de manifiesto en las industrias del níquel, situadas al nordeste de la provincia de Holguín, en las que tiene lugar el tratamiento de los minerales lateríticos, para la obtención de productos de Níquel y Cobalto, constituyendo uno de los renglones fundamentales de la economía de nuestro país.

Entre las tecnologías aplicadas, se encuentra el tratamiento hidrometalúrgico de los minerales por vía ácida, con la obtención de sulfuros de Níquel más Cobalto como producto final; dicho proceso incluye entre sus etapas principales: lixiviación ácida del mineral con ácido sulfúrico concentrado y la precipitación de los metales Níquel y Cobalto en forma de sulfuros, con sulfuro de hidrógeno.

En la tecnología mencionada se generan una serie de desechos gaseosos, sólidos y líquidos, entre los que se encuentra el licor denominado WL, el cual presenta como características principales: elevado contenido de metales pesados y una temperatura relativamente alta. Además de esto, su nivel de vertido aumenta con la producción de la empresa, constituyendo un gran agente contaminante del ecosistema, fundamentalmente para el río Cabañas, donde primeramente el se incorpora y posteriormente a la zona costera, donde se deposita y reacciona con el coral existente allí, formando sulfatos de calcio, al mismo tiempo ocurren fenómenos de coagulación y floculación de los elementos metálicos contenidos en el licor, los que arrastran consigo las impurezas presentes en las aguas, depositándolas sobre la superficie de los arrecifes coralinos y causando daños a las especies marinas que habitan sobre estos, además de los daños mencionados, ocurren pérdidas de elementos (Hernández 1972).

Lo expresado conlleva al **Problema** científico de la presente investigación, el cual queda definido como:

“ Tratar el licor de desecho WL con vistas a recuperar la mayor cantidad de elementos metálicos, mediante la síntesis de productos químicos aprovechables, disminuyendo el nivel de vertido del mismo y la agresividad al ecosistema.

Sobre la base de ello se plantea la **Hipótesis**:

“ La composición química del licor de desecho WL, permite la obtención de compuestos y subproductos, empleando métodos de precipitación selectiva, logrando disminuir su agresividad hacia el medio ambiente”.

Tomando en cuenta lo anteriormente expresado, en el presente trabajo, se proponen los siguientes **OBJETIVOS**:

1. Establecer un esquema que permita la separación de la mayor cantidad de elementos metálicos, a través de la precipitación selectiva a diferentes valores de pH, en forma de compuestos aprovechables.
2. Estudiar la influencia de la velocidad de agitación y la temperatura, en los procesos de precipitación, a presión atmosférica.
3. Disminuir el nivel de vertido y la agresividad del licor de desecho WL al medio ambiente.

CAPITULO I. Análisis de la lixiviación ácida del mineral laterítico hasta el presente.

1.1 Tecnología ácida actual de tratamiento de los minerales lateríticos.

Los minerales lateríticos (minerales oxidados de níquel), se caracterizan por un contenido metálico variado y una composición química aproximada a la que se muestra en la Tabla # 1 (Hernández 1972, Hernández 1983).

Tabla # 1: Composición química de los minerales oxidados de níquel.

Compuestos	Concentración. %
Alúmina (Al ₂ O ₃)	8.0 - 8.3
Oxido de níquel(II) (NiO)	0.90 - 1.52
Oxido de cobalto (II) (CoO)	0.115
Oxido de cromo (III) (Cr ₂ O ₃)	3.00
Oxido de hierro (III)(Fe ₂ O ₃)	35.00 –50.00
Oxido de magnesio (MgO)	0.77

Contienen además dióxido de silicio, óxido de cobre (II), óxido de cinc, óxido de calcio y otros compuestos en cantidades variables.

La tecnología actual de tratamiento de los minerales lateríticos por vía ácida, incluye las siguientes etapas:

1.- Lixiviación en autoclaves de la pulpa del mineral oxidado de níquel, en presencia de ácido sulfúrico al 98 % en masa, con lo cual se logra la lixiviación de los metales contenidos en la misma, en forma de sulfatos, según la siguiente ecuación general:



Donde: Me = Ni, Co, Al, Cu, Cr, Zn, Mg, Mn, Fe y otros.

El licor ácido producto del proceso de lixiviación, presenta una composición química variable como se muestra en la Tabla # 2 (Zelikman 1975).

Tabla # 2: Composición química producto de la lixiviación del mineral laterítico, g /L

Ni	Co	Fe	Al	Mn	Cr	Cu	Zn	SiO ₂	Mg
5.95	0.69	0.80	0.30	1.98	0.30	0.11	0.28	2.00	2.76

En la misma se observa que al lixiviar el mineral laterítico pasan a la disolución alrededor de 5 - 6 g/ L de níquel y un 0.6 - 0.7 g/ L de cobalto, correspondiendo estos valores a más de un 90 % de extracción de dichos metales de la pulpa de mineral que entra al proceso. Además puede apreciarse las concentraciones relativamente altas del resto de los metales contenidos en el licor y que constituyen impurezas para el sulfuro de níquel más cobalto, por lo que son separados en gran medida en las etapas posteriores del proceso, pasando al licor de desecho. Otro factor a tener en cuenta, son las concentraciones de sulfatos y ácido sulfúrico libre, que presenta el licor, las cuales a

pesar de ser disminuidas hasta los límites necesarios en la etapa de neutralización durante el tratamiento con carbonato de calcio, aún permanecen altas cuando pasan al desecho, contribuyendo en gran medida a la agresividad del licor.

Además posee: $\rho (SO_4^{2-}) = 66.9 \text{ g/L}$; $\rho (H_2SO_4 \text{ libre}) = 27.9 \text{ g/L}$

2.- Tratamiento del licor lixiviado con sulfuro de hidrógeno. Ocurre la reducción de las especies cromo(VI) hasta cromo(III) e hierro(III) hasta hierro(II) y la precipitación de los sulfuros de cobre y zinc, y al mismo tiempo la floculación de las partículas finas que continúan en la disolución.

Al adicionar sulfuro de hidrógeno ocurren las siguientes reacciones:

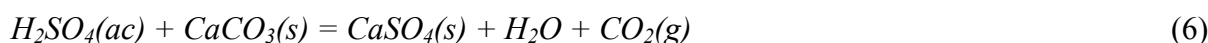


En esta etapa, a nivel de laboratorio, el sulfuro de hidrógeno se puede sustituir por sulfuro de sodio en disolución (Zelikman 1982).

Además de las reacciones mencionadas, ocurre la precipitación de los sulfuros de los cationes cobre y cinc divalentes presentes en el licor, los que se comportan de forma similar frente a los reactivos precipitantes, como muestran las siguientes reacciones:



3.- Neutralización del ácido sulfúrico libre presente en la disolución, hasta un pH entre 2.4 - 2.5, con pulpa coralina (carbonato de calcio) de un 50 % de sólido. De donde, la pulpa es enviada al espesador, para separar el producto sólido sulfato de calcio, según la reacción:



El licor producto de la etapa de neutralización posee una composición química promedio, tal como se muestra en la Tabla # 3. Además como puede observarse, la concentración del ácido sulfúrico libre presente en el licor lixiviado disminuye considerablemente, mientras las concentraciones del resto de los elementos se mantienen dentro de los intervalos permisibles para el proceso.

Tabla # 3: Composición química del licor producto de la neutralización del licor lixiviado, g / L.

Ni	Co	Fe	Al	Mn	Cr	Cu	Zn	Mg	SO ₄ ²⁻
4.15	0.45	0,55	1.16	1.40	0.20	0.08	1.95	1.95	27.20

$$\rho (H_2SO_4 \text{ libre}) = 2.5 \text{ g/L}$$

4.- Precipitación de los sulfuros de níquel más cobalto, usando como agente precipitante el sulfuro de hidrógeno. Antes de esta operación la disolución se somete al calentamiento hasta 115 – 120 °C, después de dicha operación la misma es alimentada a las autoclaves de precipitación. En esta etapa tienen lugar las reacciones siguientes:



La operación de precipitación de los sulfuros de los metales es un proceso continuo que se realiza a una temperatura de 120 °C y una presión de sulfuro de hidrógeno de superior a la atmosférica, el tiempo de duración de la precipitación es de 10 -15 min.

Durante este proceso precipitan aproximadamente el 98 % de cobalto y el 99 % de níquel. Para acelerar las reacciones de precipitación, a las autoclaves se alimenta polvo de sulfuro de níquel y cobalto en calidad de semilla, el cual es parte del producto final.

La pulpa obtenida es enviada a un despresurizador donde se separa el sulfuro de hidrógeno en exceso; el cual es enviado a un enfriador, luego es lavado con agua, llevado a los compresores y recirculado nuevamente a los reactores de precipitación. El líquido de lavado que contiene sulfuro de hidrógeno es enviado a los espesadores, para ser utilizado en el lavado del concentrado de sulfuro una vez espesado.

El concentrado de sulfuro de níquel y cobalto, después de lavado se espesa y envía al puerto para su embarque, constituyendo el producto final.

En la tecnología de lixiviación ácida se generan una serie de desechos gaseosos, sólidos y líquidos entre los que se encuentra el licor denominado WL. El cual presenta a la salida de la fábrica, pH entre 1.2 y 1.4, una temperatura de salida cerca de 90 °C y un volumen de vertimiento alrededor de 25 000 m³ / día, el cual crece con la producción de la empresa, constituyendo una característica importante, el contenido elevado de metales pesados que presenta.

Como puede observarse en la Tabla # 4; el licor de desecho WL presenta una concentración apreciable de níquel, aluminio, cromo y otros metales, lo que demuestra el valor económico que presenta el mismo, si se tiene en cuenta además, el gran volumen de vertimiento diario de estos elementos, lo que por otro lado provoca daños ecológicos de gran magnitud.

Tabla # 4: Composición químicas del licor de desecho WL, g / L.

Ni	Cu	Zn	Fe	Cr	Al	Mn	Mg	H ₂ SO ₄
0,03	0,0009	0,009	0,2102	0,3612	4,18	0,947	2.069	3,58

Otro aspecto a tener en cuenta es el valor del pH del licor entre 1.2 - 1.4 unidades, motivado por la concentración de ácido sulfúrico que contiene, constituyendo esto, otra de las causas de la agresividad del WL y de ahí la necesidad de lograr la neutralización del mismo, lo que ha sido

experimentado por diversas vías, entre ellas las referidas al tratamiento con agentes como, sulfuro de sodio, hidrogenosulfuro de amonio, e hidróxido de amonio, los cuales posibilitan la separación de algunos compuestos, al tiempo que disminuye la agresividad del licor provocada por la acidez.

Las causas enumeradas han determinado a través de los años, la necesidad de eliminar la contaminación provocada y a la vez recuperar el contenido de metales presentes, motivado por el hecho de que licor WL puede ser utilizado como fuente para la obtención de diferentes compuestos químicos, o para recuperar los metales presentes en diversas formas, como son sales de cromo, aluminio, magnesio y otros.

Por todo lo antes expuesto se han desarrollado una serie de investigaciones encaminadas a solucionar la problemática planteada, tanto desde el punto de vista medio ambiental como tecnológico. Más adelante se realiza un análisis acerca de los diferentes trabajos que han abordado dicha temática.

1.2. Diferentes trabajos realizados sobre la utilización del licor de desecho WL, procedentes de la Empresa Pedro Soto Alba.

A lo largo de los años en el país se han desarrollado una serie de investigaciones con el licor de desecho WL:

Entre las vías investigadas para su tratamiento, está la referida a la neutralización del mismo con vista a reducir sus propiedades agresivas, mediante el empleo de diferentes agentes neutralizantes, como:

- Utilización de pulpas de arenas coralinas, donde se obtienen sólidos ricos en yeso y aluminio (Lasser 1973, Sifontes 1974, Casado y García 1986).
- Otro agente utilizado es el mineral de serpentina níquelífera (Granda 1987, Quemanc y Show 1976, Martín y Leal 1988, Alfonso 1995), que presente un alto contenido de óxido de magnesio activo, formado durante el proceso de calcinación del mineral, en este caso se obtiene un pH elevado de alrededor de 6.5 unidades, con lo que se logra eliminar todo el ácido sulfúrico presente, así como la mayoría de los contaminantes, además es posible recuperar parte del níquel contenido en el mineral de serpentina, sin embargo para lograr la descontaminación total del licor se necesita una planta de grandes dimensiones de acuerdo al volumen de vertimiento diario que presenta el mismo y con el único objetivo de procesarlo, teniendo lugar la pérdida de los metales contenidos en el residual, lo que trae como consecuencia que dichos procedimientos no resulten económicamente factible.
- El tratamiento con caliza fosfatada (Gutiérrez 1991, Fortuna y Cleger 1993), posibilita la obtención de yeso de alta calidad, sin embargo es necesario utilizar reactivos deficitarios lo que no es factible desde el punto de vista económico.
- La utilización del amoníaco como agente precipitante, constituye una de las últimas variantes empleadas con este fin, donde se logra, además de elevar el pH del licor, obtener algunos productos útiles, con el inconveniente de que se produce sulfato de calcio como desecho sólido (Landazury y col 1995, Morrell 1990, Gafarov 1978).

La variante de recirculación del licor al propio proceso productivo (Sovol 1981, Gafarov 1978), ha sido investigada por diferentes autores a nivel de laboratorio con resultados positivos en muchos casos, no siendo posible su introducción por diversas causas, como por ejemplo, la recirculación a la planta de lavaderos, por no contar los tanques allí instalados con el revestimiento adecuado, según se plantea en los trabajos realizados.

Un número considerable de trabajos han estado encaminados a lograr la recuperación de los valores metálicos presentes en el licor, utilizando:

- Zeolitas naturales (Pérez 1991), con las que se logra el intercambio ó adsorción de iones como el níquel y el cobalto, presentando como limitante la necesidad de eliminar previamente los cationes mayoritarios y elevar el pH del licor, antes del tratamiento.

En el caso de los métodos químicos (García 1982, Fonseca 1988, Morrell 1990, Calzadilla 1994, Barrabia 1997, Legan 1990), se han estudiado algunas variantes encaminadas en un primer término a elevar el valor del pH del residual y lograr la separación por precipitación de algunos de los componentes químicos presentes, en forma de diversos productos con mayor o menor grado de pureza, eliminando en gran medida la acción contaminante del licor, sin embargo, por determinados métodos, se producen desechos sólidos como el sulfato de calcio, sin utilización hasta el momento actual.

Debido a los aspectos antes mencionados, en el presente trabajo se plantea la posibilidad de adaptar el esquemas utilizado anteriormente para el licor (RL) producto del proceso de lixiviación (M. Sosa), a escala de laboratorio, al tratamiento químico del licor de desecho WL, el cual se somete a una precipitación selectiva a diferentes valores de pH, con una serie de agentes, como el sulfuro de sodio, hidrogenosulfuro de amonio e hidróxido de amonio, a través de diferentes etapas, lográndose separar los componentes químicos del licor, en forma de subproductos aprovechables industrialmente.

El tratamiento de este desecho reportaría ventajas económicas y ecológicas considerables por lo que se justifica su estudio a escala de laboratorio.

Capítulo II: Aspectos teóricos generales.

Las bases teóricas que fundamentan el presente trabajo se refieren a los aspectos termodinámicos relacionados con los procesos de precipitación del hidróxido y de los sulfuros metálicos y de separación de metales de una disolución. A continuación nos referiremos a dichos aspectos.

2.1. Teoría sobre la precipitación del hidróxido y de los sulfuros metálicos.

Desde el punto de vista químico, el proceso de precipitación es el resultado de una reacción química, la cual se caracteriza por la aparición de un sólido en el seno de un líquido, bien por la adición de un reactivo que forme un producto insoluble con algunos iones de la solución o por concentración del mismo líquido hasta sobrepasar la saturación.

Para lograr la precipitación de un compuesto químico, es necesario que el producto de las concentraciones de los iones formados en su disociación iónica, (PI) elevados a una potencia igual a

sus respectivos coeficientes estequiométricos, sea mayor que su constante del producto de solubilidad (K_{ps}) (Burriel 1972, Alexeiev 1971, Babor 1990).

Según la literatura (Zelikman 1982), los procesos de precipitación de los sulfuros metálicos están relacionados con la concentración de iones hidronios presentes en la disolución y en dependencia de la misma, ocurre la precipitación de los sulfuros de los diferentes metales, es decir mediante la regulación del pH del medio, es posible lograr la precipitación selectiva de los mismos. Por tanto es necesario conocer las regularidades para el cálculo de los valores teóricos, con vistas a establecer los valores experimentales de pH de precipitación, para cada sulfuro, con posibilidades prácticas de precipitar a partir del licor industrial WL.

2.1.1 Cálculos del pH de precipitación del hidróxido y de los sulfuros metálicos.

En el proceso de precipitación de los sulfuros metálicos, se consideran los aspectos relacionados con la interacción entre las sales de los metales no ferrosos y el sulfuro de hidrógeno, la existencia de una relación directa entre la acidez de las disoluciones y el producto de solubilidad de los distintos sulfuros, así como el proceso de hidrólisis del sulfuro de sodio. A continuación se establecen las relaciones correspondientes, a partir de las ecuaciones de equilibrio entre los parámetros mencionados, para llegar a una expresión general (Zelikman 1982).

Primeramente consideramos el equilibrio de disociación del ácido sulfhídrico, caracterizado por las constantes de disociación K_1 y K_2 :



$$K_1 = \frac{c(HS^-) \cdot c(H^+)}{c(H_2S)} = 9 \cdot 1 \cdot 10^{-8} \quad (I)$$



$$K_2 = \frac{c(S^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(HS^-)} = 1.2 \cdot 10^{-13} \quad (II)$$

De donde :

$$K_{H_2S} = K_1 \cdot K_2 \quad (III)$$

Sustituyendo K_1 y K_2 en la ecuación (III), se obtiene:

$$c(S^{2-}) = K_{H_2S} \frac{c(H_2S)}{c(H^+)^2} \quad (IV)$$

O sea, la concentración de iones azufre, es inversamente proporcional al cuadrado de la concentración de iones hidronios, de ahí la estrecha relación entre ellos, lo que da la posibilidad de variar selectivamente la concentración de los aniones hidrógeno en la disolución al variar el pH, que a la vez posibilita realizar precipitaciones selectivas de diferentes sulfuros metálicos, calculando previamente, el pH de precipitación de cada uno de los mismos, considerando la dependencia de este último con la concentración del metal en la solución y del valores de las constantes que caracterizan el equilibrio de las reacciones que transcurren como se explica a continuación:

En el sistema sulfuro sólido - disolución acuosa, es necesario considerar los siguientes equilibrios:

En caso de un metal divalente:

1.- Equilibrio de disociación de los sulfuros.



2. - Equilibrio de disociación del H₂S.



La concentración total de azufre en la solución es:

$$c(S) = 2c(S^{2-}) + c(HS^-) + c(H_2S) \quad (V)$$

Para las disoluciones con pH < 5, existen fundamentalmente moléculas de ácido sulfhídrico, acuoso por eso en las disoluciones ácidas se puede considerar que:

$$c(S) \approx c(H_2S)$$

Donde K_1 y K_2 - Constantes de disociación del H₂S

$$K_{H_2S} = K_1 \cdot K_2 = 10^{-20} \quad (VI)$$

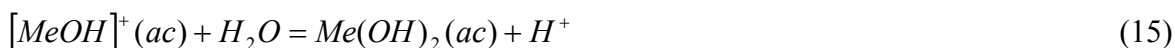
La concentración de sulfuro se calcula por la expresión:

$$c(S^{2-}) = \frac{c(S) \cdot K_{H_2S}}{c(H^+)^2} \quad (VII)$$

3.- Equilibrio de hidrólisis del catión.



$$K_1 = \frac{c(H^+) \cdot c([MeOH]^+)}{c(Me^{2+})} \quad (VIII)$$



$$K_2 = \frac{c(Me(OH)_2) \cdot c(H^+)}{c([MeOH]^+)} \quad (IX)$$

La concentración total del metal es igual a:

$$c_{Me} = c(Me^{2+}) + c([MeOH]^+) + c(Me(OH)_2) \quad (X)$$

Relacionando las ecuaciones anteriores y considerando que en medio ácido (pH < 5), los valores de las constantes de hidrólisis de los iones de los metales no ferrosos oscilan entre 10^{-7} y 10^{-10} , puede explicarse que el equilibrio de hidrólisis del catión para un medio ácido pueda ser despreciado y pueda tomarse la concentración total del metal por:

$$c(Me) \approx c(Me^{2+})$$

Sustituyendo en la fórmula del producto de solubilidad la $c(Me^{2+})$ y $c(S^{2-})$, además aplicando logaritmo, puede obtenerse el pH de precipitación de los sulfuros a la temperatura de 298 K, según la expresión:

$$pH_{MeS} = 1/n(\log Kps_{MeS} - \log K_{H_2S} - \log c(Me^{2+}) - \log c(S)). \quad (XI)$$

donde: $K_{ps_{MeS}}$ - constante del producto de solubilidad para los sulfuros de los metales (Cu, Zn, Ni y Co).

K_{H_2S} - constante de equilibrio del H_2S acuoso.

$c(s)$ - concentración de azufre en el licor calculado.

$c(Me^{2+})$ - concentración del metal en el licor.

Esta expresión se utiliza para calcular el pH de precipitación de los diferentes sulfuros en las disoluciones ácidas.

El cálculo de los valores de los pH de inicio de precipitación del hidróxido de aluminio a la temperatura de 298 K, se realiza por la expresión:

$$pH = -\log c(H_3O^+) = \frac{1}{n} \log K_{ps}(Me(OH)_n) - \log K_{w_{298}} - \frac{1}{n} \log c(Me^{2+}) \quad (XII)$$

donde: $K_{ps}(Me(OH)_n)$ - constante del producto de solubilidad para el hidróxido de aluminio.

$c(H_3O^+)$ - concentración de los iones hidronios en el licor.

$c(Me^{2+})$ - concentración del metal en el licor.

Para realizar los cálculos de los valores de pH de inicio de precipitación, en el presente trabajo se emplea la siguiente metodología.

1.- Se toman como datos iniciales las concentraciones de los metales en el licor de desecho (WL), que aparece en la tabla # 4.

2.- Se toman de la literatura (Zelikman 1982), los valores para las constantes del producto de solubilidad (K_{ps}) de los sulfuros de níquel, cobalto, cobre y cinc y del hidróxido de aluminio. Además se toma de la literatura el valor para la constante del producto iónico del agua.

3.- Se calculan los valores de $\log K_{ps}(Me(OH)_n)$ y

$$\log K_{ps_{MeS}}, \log K_{H_2S}, \log c(Me^{2+}), \log c(S).$$

4.- Se aplica la expresión (XI) para el cálculo del pH de precipitación de los sulfuros metálicos a la temperatura de 298 K.

5.- Se aplica la expresión (XII) para el cálculo del pH de precipitación de los hidróxidos metálicos a la temperatura de 298 K.

En la Tabla # 5 aparecen los valores de pH de precipitación para los sulfuros e hidróxidos metálicos calculados por las expresiones (XI) y (XII).

Tabla # 5: Valores de pH de precipitación de los sulfuros e hidróxidos metálicos.

Compuestos	NiS	CoS	CuS	ZnS	MnS	Al(OH) ₃
pH	1.83	1.91	0.65	0.16	7.19	4.41

Como puede observarse, existen diferencias entre los valores calculados de pH de precipitación para los diferentes sulfuros, lo que permite realizar la precipitación de los sulfuros de cobre y cinc a un valor de pH menor que los sulfuros de níquel y cobalto, de igual modo permite la separación de los hidróxidos selectivamente. Según la metodología planteada en la literatura, se deben utilizar valores de pH por encima de los calculados, debido a esto, para la realización de este trabajo se decidió tomar valores cercanos a los utilizados en la práctica industrial.

2.1.2. Análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros e hidróxidos metálicos formados durante el tratamiento del licor de desecho (WL).

En la industria el proceso de precipitación de los sulfuros metálicos ocurre a la temperatura de 408 K, en la instalación experimental descrita posteriormente, según el Esquemas # 1 del anexo, las condiciones de trabajo son:

$T = 298 \text{ K}$, $T = 328 \text{ K}$ y $p = 101.3 \text{ kPa}$; por lo que es necesario realizar un estudio termodinámico a las reacciones de precipitación de los sulfuros de níquel, cobalto, cobre y cinc, con el objetivo de determinar la posibilidad de ocurrencia de las mismas bajo las condiciones mencionadas.

Además de estos elementos se analiza la posibilidad de ocurrencia de la precipitación del hidróxido de aluminio a las mismas condiciones.

El cálculo de la energía libre para las reacciones químicas se realiza por la ecuación siguiente:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (\text{XIII})$$

conociendo además los valores de variación de entalpía y entropía de formación a 298 K y 328 K, de los productos y reaccionantes que intervienen en la reacción química, se calculan los valores correspondientes para la misma, según las siguientes expresiones:

Para $T = 298 \text{ K}$:

$$\Delta H_{R298}^o = \sum n \cdot \Delta H_f^o(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^o(\text{reaccionantes}) \quad (\text{XIV})$$

Para $T = 328 \text{ K}$:

$$\Delta H_{R328} = \Delta H_{R298}^o + \int_{298}^{328} \Delta Cp dT \quad (\text{XV})$$

donde:

n - cantidad de sustancias en moles de las especies químicas que intervienen en la reacción.

ΔH_f^o - entalpía de formación de las especies químicas que intervienen en reacción a 298 K

ΔCp - capacidad calorífica.

El cálculo de la variación de entropía de la reacción, se realiza por la expresión:

Para T = 298 K:

$$\Delta S_{R298}^{\circ} = \sum n.S_f^{\circ}(\text{productos}) - \sum n.S_f^{\circ}(\text{reaccionantes}). \quad (\text{XVI})$$

Para T = 328 K

$$\Delta S_{R328} = \Delta S_{R298}^{\circ} + \int_{298}^{328} \Delta Cp \frac{dT}{T} \quad (\text{XVII})$$

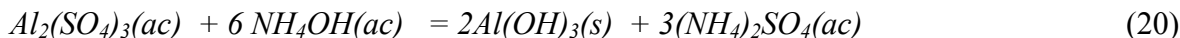
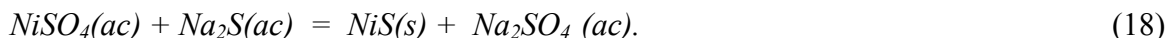
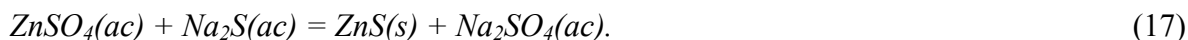
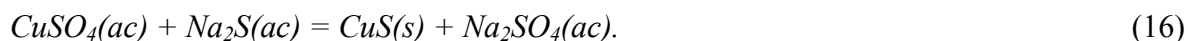
donde:

n - cantidad de sustancias en moles de las especies químicas que intervienen en la reacción.

ΔS_f° - entropía de formación de las especies químicas que intervienen en la reacción.

ΔCp - capacidad calorífica.

Las reacciones sometidas a estudio son las siguientes:



Para analizar la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones analizadas en el presente trabajo, se empleó la siguiente metodología de cálculo:

1.- Se toman los datos reportados en la literatura (Perry y Chilton 1985; Zelikman 1982; Ellor 1975; Glastone 1987, 1969; Sundahl 1992), de los valores de la variación de la entalpía de formación ΔH_{298}° , entropía S_{298}° y la capacidad calorífica Cp para todas las sustancias presentes en las reacciones a la temperatura de 298 K.

2.- Se calculan los valores de la variación de entalpía (ΔH_{R298}° y ΔH_{R328}), la variación de entropía (ΔS_{R298}° y ΔS_{R328}) y la variación de energía libre (ΔG_{R298}° y ΔG_{R328}), para cada reacción química analizada.

Los valores de (ΔG_{R298}° y ΔG_{R328}) calculados para las reacciones representadas por las ecuaciones 16, 17, 18, 19 y 20, se reflejan en la Tabla # 6.

Tabla # 6: Valores de energía calculados para las reacciones de precipitación de los sulfuros a las temperaturas 298 K y 328 K.

Ecuaciones	ΔG°_{298} (kJ)	ΔG_{328} (kJ)
$CuSO_4(ac) + Na_2S(ac) = CuS(s) + Na_2SO_4(ac)$	- 305.321	- 25665.383
$ZnSO_4(ac) + Na_2S(ac) = ZnS(s) + Na_2SO_4(ac)$	- 244.063	- 56710.858
$NiSO_4(ac) + Na_2S(ac) = NiS(s) + Na_2SO_4(ac)$	- 226.124	- 47733.83
$CoSO_4(ac) + Na_2S(ac) = CoS(s) + Na_2SO_4(ac)$	- 233.880	- 40413.394
$Al_2(SO_4)_3(ac) + 6NH_4OH(ac) = 2Al(OH)_3(s) + 3(NH_4)_2SO_4(ac)$	- 24344.868	-5811720.472

Según estos resultados se demuestra la posibilidad de ocurrencia de las reacciones de precipitación de los sulfuros de cobre, cinc, níquel, cobalto y del hidróxido de aluminio a las temperaturas de 298 K y 328K.

2.1.3 Metodología del cálculo estadístico empleado en el trabajo.

Para la determinación del modelo estadístico – matemático, el cual representa la relación de los factores a analizar en el proceso de precipitación (Temperatura y velocidad de agitación), con el porcentaje de extracción de los elementos estudiados, se describe a continuación.

1. Cálculo de la dispersión por fila y control de la homogeneidad.

$$a) S_i^2 = \frac{1}{n-1} \left[\left(\bar{y}_i - y_1 \right)^2 + \left(\bar{y}_i - y_2 \right)^2 + \left(\bar{y}_i - y_3 \right)^2 \right] \quad \text{(XVIII) Se}$$

determina para cada una de las filas.

Donde:

\bar{y}_i : Valor medio de los porcentajes de extracción, en las réplicas experimentales,

y_1, y_2, y_3 : Valor de los porcentajes de extracción, en las replicas experimentales,

n : Número de réplicas.

b) Suma de las dispersiones.

$$\sum_{i=1}^N S_i^2 \quad \text{(XIX)}$$

Donde:

N : Número de pruebas.

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

$$G_{Cal} = \frac{S_i^2}{\sum S_i^2} \quad (XX)$$

Para un grado de libertad $f_1 = n-1$ $f_2 = N$ $\alpha = 0.05$

Si $G_{Cal} < G_{Tab}$ la dispersión es homogénea

2. Cálculo de la dispersión de reproducibilidad.

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

b) Error de reproducibilidad.

$$S_y = \sqrt{S_y^2} \quad (XXII)$$

c) Cálculo del criterio de Student [t].

$$t_{Cal} = \frac{S_y}{S_y^2} \quad (XXIII)$$

Para $f_1 = N$ $\alpha = 0.05$

Si $t_{Cal} > t_{Tab}$ los coeficientes de la ecuación de regresión son significativos.

d) Cálculo de los coeficientes de la ecuación de regresión.

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot y_i}{N} \quad (XXIV)$$

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

a) Error de reproducibilidad.

$$S_{(bj)} = \frac{S_y}{\sqrt{N \cdot n}} \quad (XXV)$$

b) Cálculo del criterio de Student [t].

Para b_i $t_{Cal(bi)} = \frac{b_i}{S_{(bj)}}$ (XXVI)

Si $t_{Cal(bi)} > t_{Tab}$ los coeficientes son significativos.

4. Control de la adecuación de la ecuación de regresión.

a) Cálculo para cada punto del plano.

$$\left. \begin{aligned} \hat{y}_1 &= b_0 \pm b_1 \pm b_2 \pm b_{12} \\ \hat{y}_2 &= b_0 \pm b_1 \pm b_2 \pm b_{12} \\ \hat{y}_3 &= b_0 \pm b_1 \pm b_2 \pm b_{12} \end{aligned} \right\} \text{Se emplean los signos horizontales de la matriz.}$$

b) Dispersión de adecuación

$$S_{Adec}^2 = \frac{1}{N - (n-1)} \left[\left(\bar{y}_1 - \hat{y}_1 \right)^2 + \left(\bar{y}_2 - \hat{y}_2 \right)^2 + \left(\bar{y}_3 - \hat{y}_3 \right)^2 \right] \quad (XXVII)$$

c) Cálculo del criterio de Fisher [F].

$$F_{Cal} = \frac{S_{Adec}^2}{S_y^2} \quad (XXVIII)$$

Para los grados de libertad $f_1 = N - (n-1)$ $f_2 = N$ $\alpha = 0.05$

Si $f_{Cal} < f_{Tab}$ el modelo es adecuado al proceso investigado.

5. Cálculo del coeficiente de correlación.

Prueba	\bar{y}_i	\hat{y}_i	$(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$	$(\hat{y}_i - y_G)^2$
1				
2				
3				
4				
Σ	$\Sigma \bar{y}_i$		$\Sigma (1)^2$	$\Sigma (2)^2$

$$y_G = \frac{\Sigma \bar{y}_i}{N} \quad (XXIX)$$

$$R = \sqrt{1 - \frac{\Sigma (1)^2}{\Sigma (2)^2}} \quad (XXX)$$

Los coeficientes de correlación pueden tomar los siguientes significados.

1. $R = 0$; no hay correlación entre las variables de entrada y salida.
2. $R > 1$; hay correlación positiva estricta.
3. $R < 1$; hay correlación negativa estricta.
4. $-1 < R < 1$; es la más frecuente la correlación existe con mayor o menor veracidad.

2.2 Aspectos generales sobre la purificación de los compuestos químicos.

La purificación de los compuestos químicos, constituye una parte importante del trabajo porque los componentes no se encuentran puros en la naturaleza y cuando son sintetizados se obtienen siempre acompañados de impurezas. Con este fin se utilizan frecuentemente tanto en el laboratorio como en la industria 3 procedimientos fundamentales: cristalización, destilación y extracción.

La sublimación se utiliza ocasionalmente, así como otras técnicas especiales entre las que se encuentra la cromatografía.

2.2.1 Purificación de los precipitados cristalinos.

Los sólidos orgánicos e inorgánicos obtenidos por medio de reacciones químicas, contienen cierta cantidad de impurezas que se eliminan generalmente por cristalización en un solvente apropiado.

La disolución de las sales en un solvente puro y la cristalización repetida, llamada en la práctica recristalización, conduce a una reducción esencial del contenido de impurezas no isomorfas y para realizar la depuración profunda se realizan varias recristalizaciones simples consecutivas.

En la hidrometalurgia de metales no ferrosos y raros, la cristalización se utiliza para separar de la disolución metales en forma de sales puras, en el caso de elementos afines por sus propiedades.

La cristalización de sales isomorfas, se realiza de forma fraccionaria, en dependencia de su solubilidad, se utiliza para la depuración de las disoluciones y para obtener productos secundarios.

El procedimiento consiste en las siguientes etapas:

- Disolver las sustancias en el solvente por medio del calentamiento en un baño.
- Filtrar la disolución caliente para separar las impurezas insolubles.
- Dejar enfriar la disolución y esperar que se depositen los cristales al producirse el enfriamiento.
- Filtrar el licor madre para separar los cristales.
- Lavar los cristales para eliminar los restos del licor madre.
- Secar los cristales para eliminar las últimas trazas del solvente.

La pureza del sólido obtenido, se determina usualmente por su punto de fusión y repitiendo el proceso las veces necesarias hasta lograr punto de fusión constante.

2.2.2 Purificación de los precipitados amorfos.

Aunque se proceda a la obtención de los compuestos según las técnicas más cuidadosas los precipitados analíticos, se hayan por lo general contaminados con iones extraños. Esta contaminación es particularmente importante en el caso de los precipitados gelatinosos, tales como los óxidos hidratos de hierro, aluminio y cromo, los cuales presentan las propiedades de adsorber y retener fuertemente tanto aniones como cationes de la disolución en que se forman, por lo cual después de la filtración se procede a una redisolución y reprecipitación (Zelikman 1982; Alexeiev 1971; Semishin 1967).

CAPITULO III: Resultados experimentales.

3.1. Reactivos, Equipos, Materiales.

3.1.1 Reactivos.

- * Licor de desecho WL.
- * Sulfuro de sodio. P.A.EINECS 2152115.
- * Ácido sulfúrico ($d = 1.83 \text{ g/cm}^3$, MERCK).
- * Carbonato de calcio. P.A. EINECS 2319841.
- * Hidróxido de amonio. (25% en NH_3) P.A.
- * Sulfato de amonio (1mol/L).P.A. EINECS 2319841.
- * Hidrogenosulfuro de amonio industrial(138.9g/L).

3.1.2. Equipos.

- * pH-metro. PHILLIPS.
- * Agitador mecánico de vidrio.
- * Plancha eléctrica. WLN . 1 Kw.
- * Bomba de vacío. Marca BH- 461 - M 220v 0.55 Kw . 1390 rpm.
- * Estufa eléctrica. Labor Type: LP - 403. 60 Hz 220v. 114 Kw..
- * Difractómetro de Rayos X, PHILLIPS PW 1840.
- * Espectrofotómetro de Absorción Atómica UNICAM SOLAA R 927.
- * Horno eléctrico. Marca TIPCHOL 16251/ 11 220v . 60Hz.

3.2. Metodología experimental.

Para el desarrollo del trabajo experimental se utilizó licor de desecho (WL), proveniente de la planta de lavadero de la Empresa Pedro Soto Alba de Moa.

La composición química del licor aparece en la Tabla # 4.

Para el tratamiento de este desecho se contó con la instalación que se muestra en la Fig # 1 del anexo.

Con el objetivo de analizar la influencia de la temperatura y la velocidad de agitación en el proceso de precipitación de los diferentes elementos metálicos, se aplica un diseño de experimento factorial a dos niveles, (Alpizar 1990 ; Cochran 1965).

Para su realización se fijaron dos valores (máximo y mínimo), los que son seleccionados por experiencias en otros trabajos, que abarcan esta temática, los mismos se reflejan en la tabla # 7.

Primeramente se determina el número de pruebas a realizar, según la expresión:

$$2^n = N \quad \text{(XXXI)}$$

$N = 4$ Pruebas. Cada prueba se realiza con tres replicas.

Donde: N - Número de pruebas ;

n - Número de variables;

2 - Número de niveles;

T – Temperatura

k – Velocidad de agitación

ξ_{Me} – Porcentaje de extracción del metal.

Tabla # 7: Niveles de estudio.

Niveles	k	T
Máximo (+)	160	55
Mínimo (-)	90	25

La matriz experimental del diseño aparecen en la Tabla #8.

Tabla # 8: Matriz experimental del diseño factorial.

Nº de Pruebas	k	T	k · T
1	-	-	+
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	+

3.3 Tratamiento propuesto al licor de desecho.

El esquema de trabajo, aplicado en las cuatro pruebas experimentales, para el tratamiento del licor de desecho, utilizando sulfuro de sodio, hidróxido de amonio e hidrogenosulfuro de amonio, se presenta en la Fig. # 2 del anexo y el mismo consta de tres etapas principales:

1.- Precipitación de los sulfuros de cobre, cinc, níquel y cobalto, utilizando **sulfuro de sodio como agente precipitante**.

2.- Precipitación y purificación del hidróxido de aluminio por **adición de hidróxido de amonio**. Obtención de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.

3.- Precipitación del sulfuro de manganeso **por adición de hidrogenosulfuro de amonio** y obtención de la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado.

En cada tabla se representan los resultados para cada replica experimental (1, 2 y 3), y su valor medio.

Etapas # 1. Precipitación de los sulfuros de cobre, cinc, níquel y cobalto.

Se mide un volumen de 1000 mL de licor WL y se transfiere a un vaso de precipitado de 1000 mL de capacidad, y se ajusta el pH hasta 2.4 unidades, se añade 2.54 g de carbonato de calcio, se mantiene la muestra en constante agitación, utilizando un agitador mecánico, obteniéndose un sólido blanco correspondiente al sulfato de calcio, el cual se seca en la estufa a una temperatura de 60 °C, se pesa y se somete a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica, cuya composición química se refleja en las Tabla #9.

Tabla # 9: Valores alcanzados para el sólido sulfato de calcio (CaSO₄), %.

Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Ca
------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

1	0.0206	0.0039	0.0010	0.0029	0.0380	0.1150	0.0400	0.2860	0.0039	24.9700
2	0.0202	0.0042	0.0014	0.0033	0.0350	0.1200	0.0450	0.2857	0.0043	24.9300
3	0.0204	0.0042	0.0015	0.0034	0.0350	0.1220	0.0500	0.2872	0.0041	24.9530
Media	0.0204	0.0041	0.0013	0.0032	0.0360	0.1190	0.0450	0.2863	0.0041	24.9510

A la disolución resultante se le añade 40 mL de disolución de sulfuro de sodio (1 mol/L), donde se observa la formación de un precipitado negro de sulfuro de cobre, cinc, níquel y cobalto, se filtra al vacío hasta separar completamente el sólido el, cual se seca en la estufa a una temperatura de 60 °C, se pesa y se somete a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica, cuya composición química se refleja en la Tabla # 10.

Tabla # 10: Valores alcanzados para la mezcla de sulfuros

(NiS,

CoS, CuS, ZnS), %.

Para las pruebas I, II, III y IV.

Prueba # I.									
Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	1.6086	0.3322	0.0524	0.5090	0.0630	0.0839	0.2350	1.8530	1.1070
2	1.6130	0.3327	0.0521	0.5170	0.0650	0.0893	0.2380	1.8490	1.1150
3	1.6177	0.3326	0.0521	0.5250	0.0670	0.0844	0.2380	1.8510	1.1170
Media	1.6131	0.3325	0.0522	0.5170	0.0650	0.0842	0.2370	1.8510	1.1130
Prueba # II.									
1	1.8299	0.3630	0.0598	0.5790	0.0590	0.0838	0.2500	1.8490	1.1230
2	1.8318	0.3625	0.0600	0.5900	0.0630	0.0831	0.2490	1.8540	1.1250
3	1.8346	0.3629	0.0599	0.5860	0.0610	0.0830	0.2300	1.8560	1.1240
Media	1.8321	0.3628	0.0599	0.5850	0.0610	0.0833	0.2430	1.8530	1.1240
Prueba # III.									
1	2.0321	0.4060	0.0570	0.6190	0.0760	0.0958	0.3830	1.8840	1.2540
2	2.0336	0.4040	0.0574	0.6240	0.0749	0.0952	0.3790	1.8790	1.2490
3	2.0345	0.4050	0.0575	0.6260	0.0744	0.0961	0.3840	1.8810	1.2560
Media	2.0334	0.4050	0.0573	0.6230	0.0750	0.0957	0.3820	1.8840	1.2530
Prueba # IV.									
1	2.0690	0.4090	0.0579	0.6370	0.0750	0.0959	0.4120	1.8900	1.2750
2	2.0720	0.4070	0.0583	0.6310	0.0790	0.0969	0.4200	1.8870	1.2790
3	2.0726	0.4080	0.0581	0.6370	0.0770	0.0955	0.4010	1.8810	1.2830
Media	2.0712	0.4080	0.0581	0.6350	0.0770	0.0961	0.4110	1.8860	1.2780

Etapas # 2. Precipitación y purificación del hidróxido de aluminio. Obtención de la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.

Se toma la disolución resultante de la etapa # 1 y se vierte en un vaso de precipitado de 1000 mL, se añade 44 mL de hidróxido de amonio hasta pH = 6.8 unidades. En esta operación se obtiene un precipitado amarillento negrusco que contiene hidróxidos de aluminio, hierro y cromo además de níquel, cobalto, cobre y cinc coprecipitados, (Wilson 1970), se filtra al vacío, el licor pasa a la cuarta etapa del proceso, el sólido se transfiere al vaso de precipitado y se le añaden 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, se coloca en la plancha hasta disolución total, se filtra en caliente para separar los sulfuros de níquel y cobalto remanentes el cual se une al sólido producto de la etapa anterior, a la disolución resultante se le ajusta el pH hasta 6,8 unidades con 52 mL de hidróxido de amonio, donde

aparece nuevamente el precipitado de color amarillo, se filtra y la solución resultante pasa a la etapa # 3. A partir del sólido se toma una muestra, se pesa y se somete a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica, los resultados se reflejan en la Tabla # 11.

Tabla # 11: Valores alcanzados para el sólido hidróxido de aluminio (Al(OH)₃), %.
Para las pruebas I, II, III y IV.

Prueba # I.									
Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0.0812	0.0129	T	0.0047	0.3480	0.5889	0.2529	16.1720	1.7791
2	0.0801	0.0135	T	0.0045	0.3488	0.5894	0.2532	16.1790	1.7798
3	0.0796	0.0144	T	0.0046	0.3484	0.5905	0.2529	16.1770	1.7799
Media	0.0803	0.0136	T	0.0046	0.3484	0.5896	0.2530	16.1760	1.7796
Prueba # II.									
1	0.0387	0.0085	0.0009	0.0025	0.3691	0.2445	0.2831	20.0700	1.7150
2	0.0388	0.0083	0.0008	0.0027	0.3689	0.2439	0.2828	20.0800	1.7090
3	0.0382	0.0084	0.0010	0.0026	0.3696	0.2448	0.2837	20.0900	1.7180
Media	0.0389	0.0084	0.0009	0.0026	0.3692	0.2444	0.2832	20.0800	1.7140
Prueba # III.									
1	0.0623	0.0149	0.0004	0.0084	0.3520	0.2129	0.3129	20.5900	1.7523
2	0.0619	0.0153	0.0006	0.0082	0.3527	0.2125	0.3133	20.6100	1.7519
3	0.0621	0.0148	0.0005	0.0083	0.3525	0.2130	0.3134	20.6000	1.7518
Media	0.0621	0.0150	0.0005	0.0083	0.3524	0.2128	0.3132	20.6000	1.7520
Prueba # IV.									
1	0.0836	0.0124	T	0.0091	0.3648	0.6107	0.3353	19.5000	1.6605
2	0.0829	0.0118	T	0.0088	0.3653	0.6106	0.3358	19.4900	1.6611
3	0.0840	0.0124	T	0.0091	0.3655	0.6111	0.3369	19.5400	1.6608
Media	0.0835	0.0122	T	0.0090	0.3652	0.6108	0.3360	19.5100	1.6608

T – Trazas

El precipitado se lleva a la plancha, se añaden 16 mL de ácido sulfúrico concentrado y 32 g de sulfato de amonio, y se concentra la disolución por evaporación hasta un quinto del volumen inicial. En caliente se somete a un proceso de agitación constante en un baño de agua, hasta que se enfríe, donde se obtiene por cristalización la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado.

A continuación se somete a un proceso de recristalización, para lo cual se añade agua destilada hasta cubrir el sólido, se calienta hasta disolución total y se repite la operación descrita anteriormente hasta lograr separar por filtración la mayor cantidad de impurezas, se seca en la estufa a una temperatura de 40 °C, se pesa y se somete al análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica y Difracción de Rayos X, los resultados aparecen reflejados en las Tablas # 12 y 16 y en el difractograma # 1.

Tabla # 12: Valores alcanzados para el sólido sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado (NH₄Al(SO₄)₂.12H₂O), %.

Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0.0002	0.0012	0.0002	0.0010	0.0082	0.0036	0.0006	5.8957	T
2	0.0001	0.0010	T	0.0006	0.0085	0.0033	0.0009	5.8963	T
3	T	0.0011	0.0001	0.0008	0.0143	0.0033	0.0009	5.8960	T
Media	0.0001	0.0011	0.0001	0.0008	0.0084	0.0034	0.0008	5.8960	T

Esta sal forma cristales octaédricos de color blanco, estables en estado sólido y que se disocian completamente en disolución, tiene una amplia aplicación en la industria textil, se utiliza como reactivo químico, como mordiente en el teñido de los tejidos, para purificar el agua, dar peso y aderezo al papel ya que precipita el hidróxido de aluminio en las mallas de las fibras de la celulosa (Cotton 1971; Fretz ; Alfa Aesar 1995 – 1996).

El licor resultante (licor de desecho I), es sometido a análisis por espectrofotometría de Absorción Atómica y los resultados se muestran en la Tabla # 13.

Tabla # 13: Valores alcanzados para el licor de desecho I, g / L.

Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	T	0.0002	T	0.0003	0.2018	0.0200	0.1126	T	0.2245

Etapla # 3. Precipitación y separación del sulfuro de manganeso y la sal sulfato doble de magnesio y amonio.

El licor resultante de la precipitación del hidróxido de aluminio impurificado, se une a la disolución de la segunda precipitación del hidróxido de aluminio, se vierte en un vaso de precipitados de 1000 mL y se le añaden 76 mL de hidrogenosulfuro de amonio hasta ajustar el pH de la disolución a 9.2 - 9.5 unidades, donde se obtiene un precipitado de color gris correspondiente al sulfuro de manganeso, el sólido se separa por filtración y se seca en la estufa, los resultados se muestran en la Tabla # 14.

Tabla # 14: Valores alcanzados para el sólido sulfuro de manganeso (MnS),

%.

Para las pruebas I, II, III y IV.

Prueba # I.									
Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0.0432	0.0227	0.0024	0.1042	0.1442	1.0009	44.0896	1.9176	0.0112
2	0.0428	0.0231	0.0025	0.1038	0.1443	1.0012	44.0813	1.9175	0.0114
3	0.0430	0.0226	0.0026	0.1040	0.1444	1.0009	44.0901	1.9180	0.0117
Media	0.0430	0.0228	0.0025	0.1040	0.1443	1.0010	44.0870	1.9177	0.0114
Prueba # II.									
1	0.0219	0.0306	0.0039	0.0068	0.0954	0.8214	44.0950	1.0690	0.0157
2	0.0225	0.0301	0.0035	0.0070	0.0958	0.8210	44.0805	1.0640	0.0153
3	0.0219	0.0302	0.0038	0.0069	0.0956	0.8206	44.0915	1.0680	0.0152
Media	0.0221	0.0303	0.0037	0.0069	0.0956	0.8210	44.0890	1.0670	0.0154
Prueba # III.									
1	0.0255	0.0234	0.0022	0.0061	0.0612	0.7984	44.0966	2.1162	0.0082
2	0.0258	0.0231	0.0025	0.0064	0.0612	0.7987	44.0891	2.1162	0.0078
3	0.0255	0.0234	0.0022	0.0061	0.0612	0.7984	44.0963	2.1162	0.0083
Media	0.0256	0.0233	0.0023	0.0062	0.0612	0.7985	44.0940	2.1163	0.0081

Prueba # IV.									
1	0.0149	0.0279	0.0019	0.0063	0.0592	0.7878	44.0975	2.1074	0.0093
2	0.0147	0.0271	0.0023	0.0059	0.0592	0.7872	44.0995	2.1070	0.0089
3	0.0148	0.0272	0.0021	0.0058	0.0591	0.7869	44.1180	2.1069	0.0088
Media	0.0148	0.0274	0.0021	0.0060	0.0592	0.7873	44.1050	2.1071	0.0090

A la disolución resultante, se le añaden 3 g de sulfato de amonio y se concentra por evaporación hasta un quinto del volumen inicial, donde se obtiene la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado por cristalización (Alfa Aesar 1995 – 1996; Fretz), luego se purifica por recristalización, se filtra y seca en la estufa a una temperatura de 40 °C, se pesa, se somete a análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica y difracción de Rayos X, los resultados aparecen en las Tablas # 15 y 16 y en el Difractograma # 2.

Tabla # 15: Valores alcanzados para el sólido sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado ((NH₄)₂Mg(SO₄)₂.6H₂O), %.

Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0.0079	0.0017	0.0011	0.0012	0.0179	6.6800	0.2498	0.0258	0.0013
2	0.0082	0.0020	0.0006	0.0016	0.0186	6.6920	0.2520	0.0249	0.0018
3	0.0088	0.0020	0.0010	0.0017	0.0187	6.7010	0.2482	0.0264	0.0020
Media	0.0083	0.0019	0.0009	0.0015	0.0184	6.691	0.2500	0.0257	0.0017

Tabla # 16: Resultados del análisis de difracción de Rayos X.

Muestra 1 Difractograma 1	Amonium Aluminium Sulfate Hydrate (Tschermigite, syn)	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ .12H ₂ O
Muestra 2 Difractograma 2	Amonium Magnesium Sulfate Hydrate (Boussingaultite, syn. Tuton's salt)	(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ .6H ₂ O

El licor resultante (Licor de desecho II), es sometido a análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica y los resultados se muestran en la Tabla # 17.

Tabla # 17: Valores alcanzados para el licor de desecho II, g / L.

Exp.	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Cr
1	0.0004	0.0005	T	0.0002	0.0020	1.439	0.196	T	T

3.4. Determinación del modelo matemático estadístico, para las etapas de precipitación.

1. Modelo para la extracción de níquel en la precipitación de la mezcla de sulfuros de níquel, cobalto, cinc y cobre.

Según los resultados experimentales de extracción del níquel para las diferentes pruebas, mostrados en la Tabla # 18 y a través de los cálculos estadísticos (ecuaciones XVIII - XXX), cuyos resultados más significativos se representan en la Tabla # 22, se determina el modelo

estadístico-matemático que representa la relación entre el porcentaje de extracción con los dos factores analizados en el proceso de precipitación, según la expresión (XXXII).

$$\xi_{Ni} = 82.65 + 1.17 \cdot k + 5.29 \cdot T + 0.20 \cdot k \cdot T \quad (\text{XXXII})$$

$$F_{cal} = 0.067 \quad F_{tab} = 3.11$$

Como $F_{tab} > F_{cal}$, el modelo es adecuado

Tabla # 18: Diseño de experimento para la extracción del níquel en la mezcla de sulfuro (NiS, CoS, ZnS y CuS).

k	T	k·T	y ₁	y ₂	y ₃	\bar{y}
-	-	+	76.19	76.23	76.60	76.38
+	-	-	78.25	78.33	78.45	78.34
-	+	-	86.53	86.59	86.63	86.58
+	+	+	89.24	89.37	89.39	89.33

De igual forma se determinan los modelos estadístico-matemáticos para cada elemento analizado.

2. Modelo para la extracción de cobalto en la precipitación de la mezcla de sulfuros de níquel, cobalto, cinc y cobre.

$$\xi_{Co} = 82.46 + 1.13 \cdot k + 5.20 \cdot T + 0.30 \cdot k \cdot T \quad (\text{XXXIII})$$

Según las Tablas # 19 y 22.

$$F_{cal} = 0.0195 \quad F_{tab} = 3.11$$

Como $F_{tab} > F_{cal}$, el modelo es adecuado

Tabla # 19: Diseño de experimento para la extracción del cobalto en la mezcla de sulfuro (NiS, CoS, ZnS y CuS).

k	T	k·T	y ₁	y ₂	y ₃	\bar{y}
-	-	+	80.54	80.27	80.47	80.43
+	-	-	82.30	82.01	82.10	82.08
-	+	-	90.12	90.37	90.21	90.23
+	+	+	93.34	92.88	93.11	93.11

3. Modelo para la extracción de aluminio en la precipitación del hidróxido del aluminio.

$$\xi_{Al} = 81.70 + 1.357 \cdot k + 12.04 \cdot T + 0.34 \cdot k \cdot T \quad (\text{XXXIV})$$

Según las Tablas # 20 y 22.

$$F_{cal} = 0.09 \quad F_{tab} = 3.11$$

Como $F_{tab} > F_{cal}$, el modelo es adecuado.

Tabla # 20: Diseño de experimento para la extracción del aluminio en el hidróxido de aluminio.

k	T	K·T	Y ₁	y ₂	y ₃	\bar{y}
-	-	+	68.63	68.66	68.65	68.64
+	-	-	70.65	70.69	70.72	70.68
-	+	-	92.01	92.10	92.06	92.05
+	+	+	95.40	95.35	95.59	95.44

4. Modelo para la extracción de manganeso en la precipitación del sulfuro de manganeso.

$$\xi_{Mn} = 83.76 + 0.59 \cdot k + 4.21 \cdot T + 0.11 \cdot k \cdot T \quad (\text{XXXV})$$

Según las Tablas # 20 y 22.

$$F_{cal} = 0.409 \quad F_{tab} = 3.11$$

Como $F_{tab} > F_{cal}$, el modelo es adecuado.

Tabla # 21: Diseño de experimento para la extracción del manganeso en el sulfuro de manganeso.

k	T	K·T	Y ₁	y ₂	y ₃	\bar{y}
-	-	+	79.08	79.06	79.08	79.07
+	-	-	80.05	80.03	80.05	80.04
-	+	-	87.29	87.27	87.29	87.28
+	+	+	88.66	88.67	88.71	88.68

Tabla # 22: Valores estadísticos para cada etapa de precipitación.

Elementos	ΣS_i^2	S_y^2	S_y	$S_{(bj)}$	$S_{adec.}^2$	R
Ni	0.0628	0.0157	0.1250	0.0360	0.00105	0.99
Co	0.0920	0.0230	0.1515	0.0437	0.00045	0.99
Al	0.0198	0.0049	0.0703	0.0203	0.00045	0.99

Mn	0.0044	0.0011	0.0332	0.0030	0.00450	0.99
----	--------	--------	--------	--------	---------	------

3.5. Valoración económica.

Según el estadio actual de la presente investigación, no se realiza un análisis económico integral. Solo se tiene en cuenta:

- Ingresos por productos obtenidos.
- Costos por reactivos utilizados.

En esta valoración se obtiene la utilidad por costo de reactivo utilizado, lo que da una visión de la posible proyección del esquema propuesto.

La masa de los productos obtenidos a partir de 1 L de licor de desecho WL se representan en la Tabla # 23.

Tabla # 23: Masa de los productos obtenidos a partir de 1 L de licor de desecho WL, g .

Compuestos	Pruba I	Pruba II	Pruba III	Pruba IV
CaSO ₄	4.8892			
NiS, CoS, CuS y ZnS	1.2326	1.2444	1.2392	1.2552
MnS	1.5652	1.5854	1.7285	1.7552
Al(OH) ₃	17.1452	14.2226	18.0589	19.7700
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	65.3320			
(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	29.7112			

Teniendo en cuenta que diariamente se generan 25 000 m³ del licor analizado, se obtiene un ingreso por producto reflejado en la Tabla # 24.

Tabla # 24: Ingresos por productos obtenidos

Productos	UM	Costo unitario	Unidades	Costo total
NiS, CoS, CuS y ZnS	Toneladas	\$ 6477	125.52	\$ 812993.04
MnS	Toneladas	\$ 3450	175.72	\$ 605544
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	Toneladas	\$ 20470	1633.3	\$ 33433651
(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Toneladas	\$ 22720	742.78	\$ 16875961
Ingreso por producto.				\$ 51728149

Para la obtención de estos productos hay un costo de reactivo utilizado, mostrado en la Tabla # 25.

Tabla # 25: Costos de los reactivos utilizados.

Reactivos	UM	Costo unitario	Unidades	Costo total
Na ₂ S(ac) (1 mol / L)	Tonelada	\$ 837.2	260	\$ 217672
	Litro		10 ⁶	

NH ₄ HS(ac) (138,9 g / L)	Tonelada	\$ 443.17	263.991	\$ 116956.99
	Litro		1.9×10^6	
NH ₄ OH(ac) (25 %)	Tonelada	\$ 48.278	1911	\$ 92258.302
	Litro		2.1×10^6	
Coral (92.5 % de CaCO ₃ (ac))	Tonelada	\$ 14.4	62.5	\$ 900
(NH ₄) ₂ SO ₄ (s)	Tonelada	\$ 12690	1100	\$ 13959000
H ₂ SO ₄	Tonelada	\$ 57.21	2196	\$ 125633.16
	Litro		1.2×10^6	
Costo de reactivo				\$ 14512419

La utilidad por reactivos químicos utilizados esta dada por la diferencia entre el ingreso por producto obtenido y el consumo de reactivo.

Ingreso por producto obtenido	\$ 51728149
(-) Costo por reactivo	<u>\$ 14512419</u>
Utilidad por reactivo empleado	\$ 37215730

CAPITULO IV. Análisis de resultados.

En el Capítulo II se presenta un análisis teórico y la metodología de cálculo empleada acerca de la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones de precipitación de los sulfuros de níquel, cobalto, cobre y cinc, así como para el hidróxido de aluminio, cuyos resultados aparecen en la Tabla # 6, los cuales demuestran que las reacciones analizadas, representadas por las ecuaciones (16, 17, 18, 19 y 20), presentan mayor espontaneidad a las temperatura de 328 K respecto a 298 K y a presión de 101,3 kPa (Glastone, 1987). Además se calculan los valores de pH de precipitación de cada uno de los compuesto mencionados, por las expresiones (XI y XII), los que se representan en la Tabla # 5, según los cuales es posible separarlos selectivamente del resto se los elementos químicos contenidos en el licor.

En el Capítulo III, dado el análisis termodinámico y trabajos realizados anteriormente (epígrafe 1.2), se define el esquema de tratamiento del licor de desecho WL, el cual se refleja en la Fig. # 2 del Anexo.

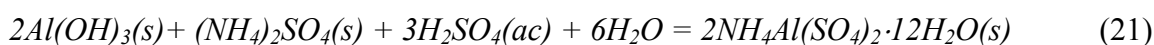
Las condiciones de temperatura y velocidad de agitación se muestran en la Tabla # 8.

En la primera etapa del proceso, el pH del medio se eleva hasta 2.4 unidades y se separa un sólido de desecho que pertenece al sulfato se calcio, de color blanco, cuya composición química se refleja en la Tabla # 9, donde se observan pérdidas principalmente de níquel, magnesio, manganeso y aluminio.

El licor resultante es sometido al proceso de precipitación con sulfuro de sodio a pH = 2.4 unidades, donde se obtiene un sólido de color negro que corresponde a la mezcla de sulfuros de níquel,

cobalto, cobre y cinc, según las ecuaciones (16, 17, 18 y 19), esto se corrobora por los contenidos mostrados en la Tabla # 10, además se puede observar el contenido de algunos elementos que constituyen impurezas para el producto obtenido y pérdidas para el proceso.

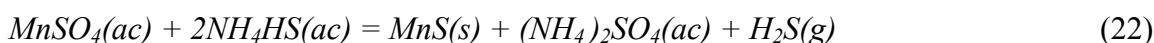
En la segunda etapa el licor proveniente de la etapa anterior se trata con hidróxido de amonio hasta un valor de pH = 6.8 unidades, apareciendo un sólido de color amarillo negrusco, el cual se somete a un proceso de redisolución, para separar el resto de los sulfuros de níquel y cobalto. Al licor se le repite el proceso de precipitación, donde se obtiene nuevamente el sólido correspondiente al hidróxido de aluminio, según la ecuación (20), cuya composición química se refleja en la Tabla # 11, lo que se corrobora por los contenidos de aluminio entre 16 y 20 %. Además se observan contenidos del resto de los elementos que constituyen pérdidas en el proceso. Dicho sólido se trata con ácido sulfúrico y sulfato de amonio, donde se separa un sólido que posteriormente se recrystaliza, el cual por sus características físicas se corresponde con la sal sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado, según la ecuación (21).



Estos resultados se corroboran por los análisis de Espectrofotometría de Absorción Atómica y Difracción de Rayos X, cuyos resultados se muestran en las Tablas # 12 y 16 y el difractograma # 1. Donde los contenidos de las impurezas son bajos. Además en el gráfico de la Fig. # 6, se muestra una comparación de las impurezas de la sal obtenida y un muestra patrón.

En esta misma etapa se genera el licor de desecho I, con un valor de pH = 5 unidades, rico en cromo y con contenidos poco significativo del resto de los elementos, esto se observa en la Tabla # 13.

En la tercera etapa se tratan los licores procedentes de las dos etapas de precipitación del hidróxido de aluminio con hidrosulfuro de amonio hasta un valor de pH = 1.2 unidades, precipitando un sólido de color gris correspondiente al sulfuro de manganeso, según la ecuación (22).



Los resultados mostrados en la Tabla # 14 demuestran que se trata de este compuesto, además se observan contenido del resto de los elementos que constituyen impurezas para el producto y pérdidas para las otras etapas del proceso.

El licor resultante se trata con sulfato de amonio, según la ecuación (23).



Se obtiene un sólido, el cual es sometido a un proceso de recrystalización, el por sus características físicas corresponde a la sal sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado. Estos resultados se corroboran por los análisis de Espectrofotometría de Absorción Atómica y Difracción de Rayos X, cuyos resultados se muestran en las Tablas # 15 y 16 y el difractograma # 2. Donde los contenidos

de las impurezas son bajos. Además en el gráfico de la Fig. # 8, se muestra una comparación de las impurezas de la sal obtenida y un muestra patrón.

Como consecuencia de esta etapa se genera el licor de desecho II, el cual tiene un valor de pH = 9.8 unidades, los contenidos de elementos metálicos en el mismo no son significativos.

Con el objetivo de analizar la influencia de los factores temperatura y velocidad de agitación en los procesos de precipitación de los sulfuros e hidróxidos respecto a los porcentos de extracción de los elementos principales en cada etapa, los que se representan en las Tablas # 18 – 21, se determinan los modelos estadístico – matemático representados por las expresiones (XXXI – XXXIV)

De las mismas se puede inferir que la precipitación de los elementos se favorece con el aumento de la temperatura y la velocidad de agitación, aunque en menor cuantía con este último factor. La influencia de su interacción no es muy notable. Además esto se refleja en las Fig. # 3, 4, 5 y 7; donde los porcentos de extracción aumentan con la temperatura a velocidad de agitación constante, mientras que con el aumento de este último, manteniendo constante el primero, el aumento de la extracción es menor. Otro aspecto a tener en cuenta, es que los contenidos de impurezas en cada pruebas no varían significativamente, como se reflejan en las Fig. # 9, 10 y 11.

La valoración económica realizada se obtuvo una utilidad por uso de reactivo de \$ 37215730.

CONCLUSIONES

1. El esquema de tratamiento aplicado al licor de desecho WL, permite separar las sales sulfato doble de aluminio y amonio dodecahidratado y sulfato doble de magnesio y amonio hexahidratado, con bajos contenidos de impurezas. Además del concentrado de sulfuros de níquel, cobalto, cobre y el sulfuro de manganeso, como productos aprovechables.

2. Se comprobó la influencia de la temperatura y la velocidad de agitación en los procesos de precipitación, lográndose mejores resultados con el aumento de la temperatura, según los modelos estadísticos - matemáticos determinados.
3. En el esquema de tratamiento, se generan dos licores de desecho, uno rico en cromo , con un valor de pH de 5 unidades y otro con un valor de pH de 9.8 unidades, con bajos contenido del resto de los elementos metálicos.

RECOMENDACIONES

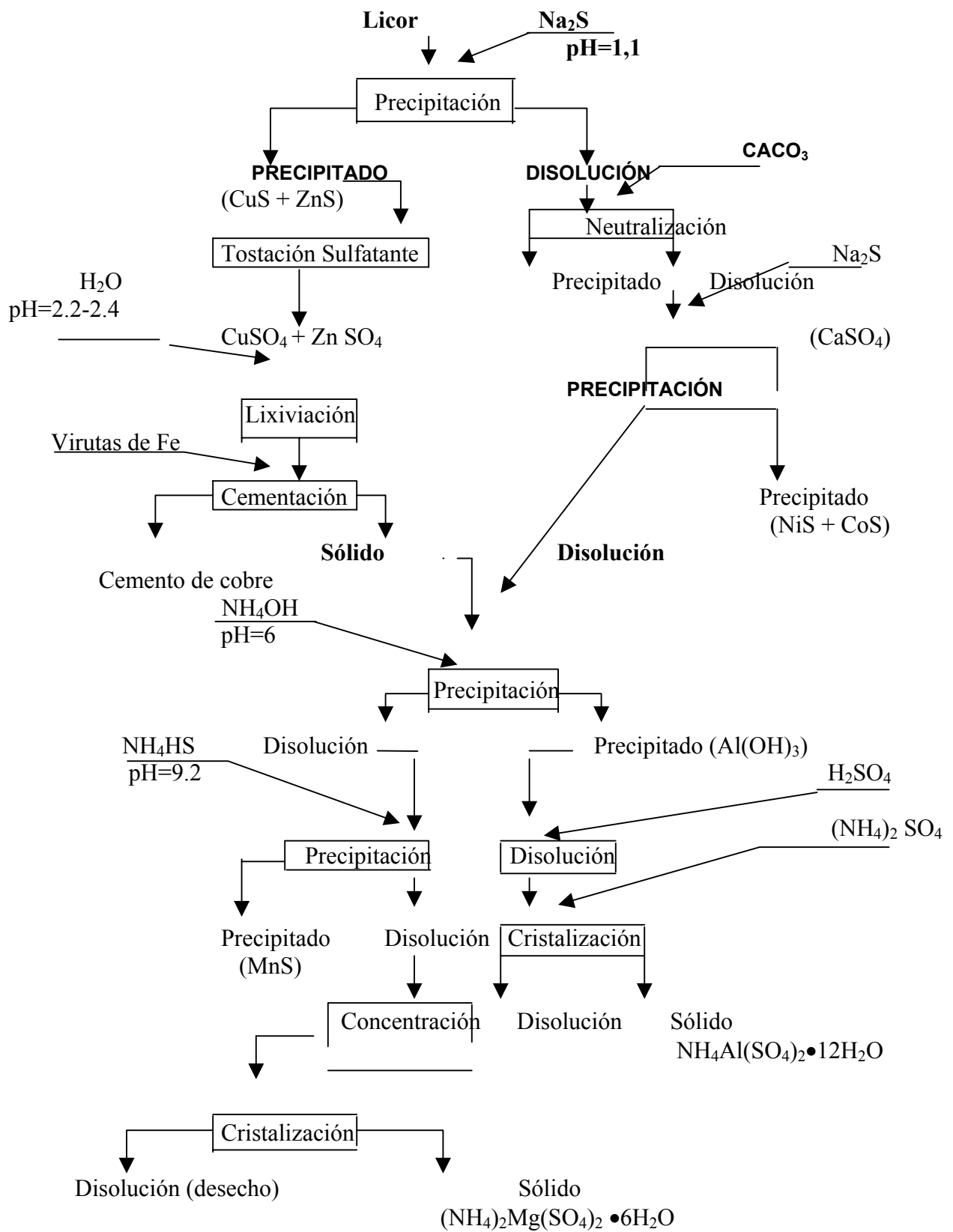
1. Estudiar la posibilidad de recuperar el cromo presente en el licor de desecho I.
2. Realizar un análisis integral del tratamiento propuesto.
3. Estudiar el número óptimo de etapas de recristalización, para lograr calidad de los productos obtenidos.

BIBLIOGRAFIA.

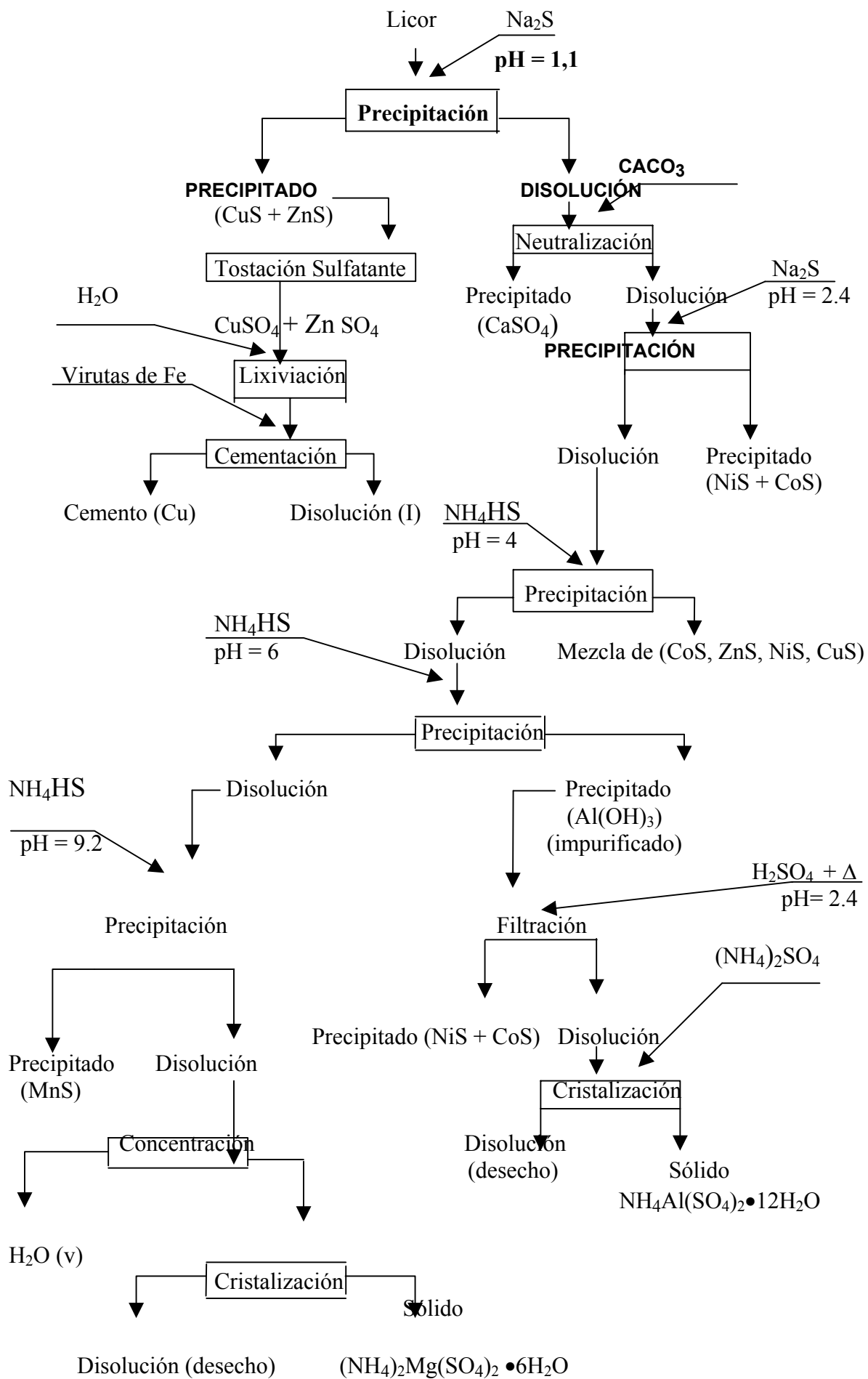
1. Alexeyev, V. N. Qualitative Analysis, Moscow: Publisher Mir, 1971, 563 p.
2. Alfa Aesar. Catalog. The Right Chemicals the right chemistry [s.l], Johnson Matthey, 1995 - 1996.
3. Alfa Aesar. Catalog. High Purity, Chemicals and Materials [s.l], Johnson Matthey, 1992 - 1993.
4. Alfonso, E. y otros. Tecnología de descontaminación del licor residual WL mediante utilización del mineral serpentínico previamente calcinado. Informe Técnico. Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1995.
5. Alpízar, J.; M. Iglesias y R. López. Introducción a la elaboración matemática de los resultados experimentales, La Habana: ENPES, 1990.
6. Barrabía, E. Estudio preliminar de una variante de recuperación de metales a partir del licor ácido de la E.P.S.A. Trabajo de Diploma (ISMM) Facultad de Metalurgia, Moa, 1997.
7. Burriel, M. F.; L. Conde y S. Arribas. Química Analítica Cualitativa. 5ta Edición, La Habana: Edición Revolucionaria, 612 p, 1972.
8. Calzadilla, P.A. Recuperación de cromo contenido en el WL. Trabajo de

- Diploma. Facultad de Ciencias Naturales (U.O). Santiago de Cuba, 1994.
- Facultad de Metalurgia y Electromecánica. (ISMM). Moa, 1996.
9. Carlzona, C.S. y C. E.T Metalurgia del cobre y el níquel. Moscú. Editorial Metalurgia. 1965. Pag 302.
 10. Casado, J ; García, R. Tratamiento de residuales con coral. Informe Técnico. CIS. Moa, 1986.
 11. Cleger, F.J. Recuperación del hierro y manganeso en licores de desecho. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales. (U.O) Santiago de Cuba, 1993.
 12. Cochran, W. C.; M. C. Grelinde. Diseño experimental. México: Editorial F.M SA,. 1965.
 13. Fonseca, M. Separación de níquel y cobalto en licores ácidos. Informe Técnico CIS, Moa,1988.
 14. Gafarov , R. ; López J. Aplicación Industrial de la tecnología de lavado del mineral lixiviado con el licor de desecho WL. Informe Técnico. Centro de Investigación y Proyecto de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1978.
 15. García, R. y otros. Reducción de hierro(III) y cromo(VI) en el licor crudo con dióxido de azufre. Informe Técnico. CIS, Moa, 1982.
 16. Glastone, S. Termodinámica para Químicos. La Habana: Edición Revolucionaria. Instituto del libro, 1987.
 17. Glastone, S. Tratado de Química Física. La Habana: Edición Revolucionaria. Instituto del libro, 1969..
 18. Gutiérrez, M. Procedimiento para la obtención de compuestos de cromo a partir del licor de desecho de la Empresa Pedro Soto Alba. Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales. (U.O) Santiago de Cuba,1991.
 19. Hernández, E.S. y col.. Metalurgia Extractiva de los Minerales Oxidados de Níquel. La Habana: Instituto Cubano del Libro, 1972.
 20. Hernández, R.G. Proceso Industrial Metalúrgico del Níquel, La Habana: Editorial Pueblo y Educación, 1983.
 21. Lasser, J. y col. Eliminación del efecto nocivo de acidez final del licor WL Informe Técnico. CIS, Moa, 1973.
 22. Landazury, S. y col. Proceso de tratamiento del licor WL con amoniaco. Folleto. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba,1995
 23. Leal, L. M. Utilización de la serpentina como neutralizante del licor WL. Trabajo de Diploma. Facultad de Metalurgia y Electromecánica (ISMM), 1988.
 24. Legan, P.J. Estudio de la separación del hierro y manganeso del licor WL Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales (U.O). Santiago de Cuba, 1990.
 25. Morrell, . A. Desarrollo de una metodología para la descontaminación del WL y recuperación de algunos valores metálicos. Trabajo de Diploma. Facultad de

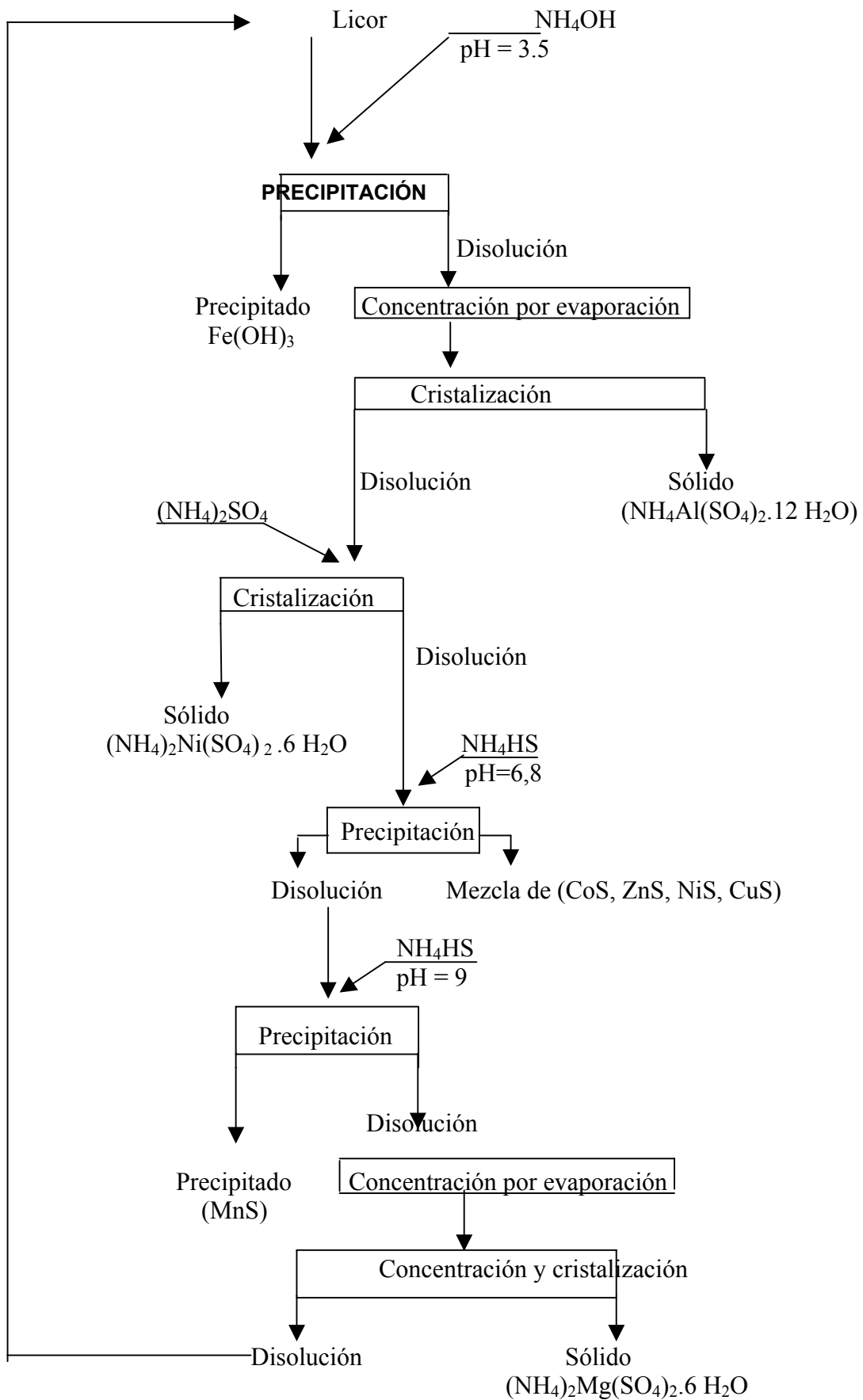
- Ciencias Naturales (U.O) Santiago de Cuba, 1990.
26. Pérez, F. Estudio cinético de la reacción de neutralización del licor WL con un pH = 4.5, Informe Técnico Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1991.
 27. Pérez, H. S. Estudio del comportamiento de las zeolitas naturales en licores ácidos. Trabajo de Diploma. Facultad de Metalurgia y Electromecánica..(ISMM) Moa. 1988.
 28. Perry, R. ; C. Chilton: Chemical engineers Handbook. Tomo I: La Habana Edición Revolucionaria.. 1985.
 29. Quemauc, I; Chow. Factibilidad de la neutralización a altas temperaturas con serpentina tratada. Informe Técnico. CIS. Moa, 1976.
 30. Semishin, V. Prácticas de Química General Inorgánica, Moscú: Editorial Mir. 1967.
 31. Sifonte, S. Determinación de las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor WL con carbonato de calcio Informe Técnico, CIS. Moa, 1974.
 32. Sosa, M. M. Recopilación bibliográfica sobre los distintos trabajos realizados para El tratamiento de los licores ácidos. Informe Técnico. Facultad de Metalurgia y Electromecánica (ISMM) Moa ,1997.
 33. Sovol, I. Utilizacion del licor WL al 20% para el lavado de las colas del mineral laterítico. Informe Técnico, CIS. Moa, 1981.
 34. Sundahl, S. Chemical Principles, Lexington: Dec Heath and Company, CIS, Moa. 1992.
 35. Zelikman. A.N.; G. M. Voldman.; L. V. Beliaevskaya. Teoría de los procesos Hidrometalúrgicos, Moscú: Editorial Metalurgia, 1975, pag 328 – 352.



Esquema # 1: Tratamiento # 1 al licor ácido RL .



Esquema # 2: Tratamiento # 2 al licor ácido RL.



Esquema # 3: Tratamiento # 3 al licor ácido RL.