



**República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia**

PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL EN REACTOR TUBULAR FLUJO PISTÓN

**TRABAJO DE DIPLOMA EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO
METALÚRGICO**

ESMERALDO FAJARDO BENOIT

**Moa
2011**



**República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia**

PRECIPITACIÓN DE NÍQUEL EN REACTOR TUBULAR FLUJO PISTÓN

**TRABAJO DE DIPLOMA EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO
METALÚRGICO**

AUTOR: Esmeraldo Fajardo Benoit

**TUTORES: Profesor Instructor, Ing. Ismael Rondón Contreras, M. Sc
Profesor Auxiliar, Ing. Amaury Palacios Rodríguez, Dr. C**

**Moa
2011**

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Yo, Esmeraldo Fajardo Benoit, autor del presente **Trabajo de Diploma**, autorizo al Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, a hacer uso del mismo con el fin que estime conveniente.

Esmeraldo Fajardo Benoit
Diplomante

Ing. Ismael Rondón Contrera, M. Sc
Tutor

Ing. Amaury Palacios Rodríguez, Dr. C
Tutor

PENSAMIENTO

***“El futuro de Cuba tiene que ser necesariamente un futuro de
hombres de ciencia, de hombres de pensamiento”***

Fidel Castro Ruz

DEDICATORIA

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

A mi padre, madre, hermanos y familia por su apoyo y confianza

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

AGRADECIMIENTOS

Al M. Sc. Ismael Rondón Contrera, por su asesoría y ayuda incondicional

A todos aquellos que de una forma u otra me prestaron ayuda.

A mis compañeros de trabajo y amigos.

SÍNTESIS

SÍNTESIS

La investigación tiene como objetivo determinar la influencia de los principales parámetros que intervienen en la recuperación y precipitación del níquel presente en el licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel en reactor tubular flujo pistón a escala de banco, con vista a la disminución de agentes precipitantes y la recuperación a valores máximos de níquel en forma de sulfuro, es el objeto de esta investigación, se realiza a escala de banco. Mediante el empleo del diseño de experimentos factorial completo a dos niveles, se valoró la influencia de la temperatura, la presión y la concentración de reactivo. Se obtiene la ecuación estadística que caracteriza el proceso de precipitación, mostrándose la influencia de las variables independientes, siendo la de mayor influencia la presión, seguido de la temperatura y por último la concentración del hidrogenosulfuro de amonio. El níquel se recupera en más del 97 % , disminuye la carga contaminante al medio ambiente. Los cálculos realizados muestran que el tratamiento experimental es técnicamente viable y económicamente factible.

SYNTHESIS

The investigation has as objective to determine the influence of the main parameters they intervene in the recovery and precipitation of the present nickel in the liquor of I overflow of the sedimentation of nickel carbonate in tubular piston flow reactor to bank scale, with the aim of decreasing precipitation metering data, and retrieve to maximum values nickel sulfide in test bench. Temperature, pressure, and reactive concentration were determined trough out a two level factorial samples tests, obtaining a statistic equation which matches the precipitation process, showing the independent variables in which pressure followed by temperature and concentration of ammonia sulfide hydrogen. Nickel concentration increases its recovery percentage in 97, decreases the pollutant load to environment. An economical and technical feasible calculation pattern of the applied formula is shown in this research study.

ÍNDICE

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	6
1.1. Aspectos generales sobre la recuperación y precipitación del Níquel	6
1.2. Aspectos teóricos principales	16
1.2.1. Características de los sulfuros de níquel	16
1.2.2. Teoría de colisiones	17
1.3. Reactor tubular	18
CAPITULO 2. MÉTODOS Y MATERIALES.....	20
2.1. Métodos empleados en la investigación.....	20
2.2. Principales materiales de partida, reactivos y equipos a emplearse.....	21
2.3. Parte experimental con trazador.....	23
2.3.1. Parte experimental con agente precipitante hidrogenosulfuro de amonio (NH ₄ HS).....	24
2.4. Condiciones de trabajo	24
2.4.1. Determinación del número de Reynolds	24
2.4.2. Tiempo de residencia	25
2.5. Diseño experimento	26
2.5.1. Descripción de la instalación	26
2.5.2. Procedimientos experimentales	28
2.5.3. Técnicas de análisis	28
2.6. Metodología termodinámica del proceso.....	30
2.7. Metodología para la modelación estadístico-matemático	30
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	34
3.1. Análisis y resultados del comportamiento del trazador en el reactor diseñado	34
3.2. Análisis termodinámico	37
3.3. Análisis estadístico–matemático.....	38
3.4. Influencia de los parámetros temperatura, presión y concentración del agente precipitante	43
3.4.1. Influencia de la temperatura sobre el proceso de precipitación	43
3.4.2. Influencia de la presión sobre el proceso de precipitación	44
3.4.3. Influencia de la concentración sobre el proceso de precipitación.....	45
3.4.4. Comportamiento de la relación entre las variables de estudio y la variable de salida (precipitación de níquel).....	46
3.5. Caracterización del sulfuro precipitado.....	48
3.6. Valoración socio- ambiental y económica	50
3.6.1. Socio – ambiental	50
3.6.2. Valoración económica.	51
CONCLUSIONES.....	53
RECOMENDACIONES	54
BIBLIOGRAFÍA	55

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

La industria cubana del níquel juega un papel importante dentro de la economía nacional. Insertada en esta rama, la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara es uno de los pilares que la consolida, con tecnología de lixiviación carbonato amoniaca y una eficiencia estable en las producciones de níquel más cobalto. Esta tecnología genera desechos gaseosos, líquidos y sólidos, entre los que se encuentran el licor de reboso como resultado de la separación líquido - sólido en el sedimentador de Carbonato de níquel, considerado como uno de los efluentes líquidos de mayor impacto económico y ambiental.

Este licor por su contenido de metales disueltos y sólidos incumple con las normas de vertimiento al medio ambiente, en el proceso de recuperación de níquel como uno de los elementos más valiosos utilizando la precipitación y no se realiza de forma completa afectando la eficiencia productiva de la Unidad Básica de Calcinación y Sínter.

La disminución de la eficiencia de precipitación en la recuperación del níquel ha sido resultado de varios factores entre los que se encuentran el comportamiento del níquel disuelto logrado en la destilación el cual no debe exceder de $0,12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, estabilidad con los agentes precipitantes y por último afectaciones en el equipamiento tecnológico, cuando existen desviaciones en alguno de estos factores conlleva al incremento de las pérdidas y por ende, un impacto negativo al medio ambiente.

El proceso de recuperación y precipitación de níquel presente en el licor de reboso proveniente del sedimentador de carbonato de níquel tiene como finalidad reducir el contenido de níquel disuelto hasta valores mínimos, con la mayor eficiencia posible. Como resultado de algunas investigaciones (Magaña H, M y otros, 2007) para lograr buenos resultados en el proceso de precipitación es necesario que todas las instalaciones funcionen correctamente, recoge los aspectos relacionados con la

revisión detallada de los equipos donde se realizan las operaciones de mayor interés en la precipitación, concluyen que la concentración de hidrogenosulfuro de sodio es muy variable, en la Empresa Comandante René Ramos Latourt (ECRRL), esta oscila entre 60 y 80 g·L⁻¹. El flujo de la pulpa de sulfuro de níquel más cobalto bombeado hacia los filtros no obedece a un balance establecido, por lo que en ocasiones se desestabiliza el sedimentador de sulfuros. La diferencia entre el cobalto precipitado y el envasado conjuntamente con las causas que provocan las pérdidas de níquel y amoníaco durante el proceso de filtración.

También Rondón I, (2011) realiza un estudio a escala de banco sobre la influencia que ejercen la temperatura, la concentración del agente precipitante y los niveles de agitación, donde como resultado final obtuvo un modelo matemático el cual describe que las variables de mayor influencia son la agitación seguida de la concentración del reactivo y por último, la temperatura.

El estudio del comportamiento de la precipitación de níquel y otros metales de interés económico ha generado muchas investigaciones, en busca de soluciones viables y eficientes, para la optimización de reactivos, la disminución de valores admisibles de níquel y a la tecnología aplicada a este tipo de proceso.

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente expuesto, se plantea la siguiente situación problemática.

Situación problemática

Existen diversos métodos experimentales para el tratamiento y recuperación del níquel presente en el licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel, pero en la mayoría de estos no se conoce el comportamiento de los parámetros tecnológicos en reactores tubulares de flujo pistón.

A partir de la situación problemática y del análisis del estado del arte en la temática, el problema científico a investigar se define de la siguiente de la forma:



Problema científico

Desconocimiento de los parámetros tecnológicos que tienen lugar durante la precipitación y recuperación del níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel en reactor tubular flujo pistón.

El **objeto de estudio** de la investigación es el proceso de precipitación de níquel en reactor tubular flujo pistón.

Objetivo General

Determinar la influencia de los principales parámetros que intervienen en la recuperación y precipitación del níquel presente en el licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel en reactor tubular flujo pistón.

Hipótesis del trabajo

La determinación de los parámetros tecnológicos en la recuperación y precipitación del níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel en reactores tubulares de flujo pistón, permiten elaborar un diseño experimental que asegura la determinación de los procedimientos para la recuperación del níquel como sulfuro.

Objetivos específicos

- 1- Caracterizar el licor de reboso producto a la sedimentación del carbonato de níquel.
- 2- Experimentar en las condiciones de estudio la influencia de los principales parámetros tecnológicos del proceso de precipitación del níquel proveniente del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.
- 3- Obtener modelo estadístico del proceso de precipitación de níquel en reactores tubulares flujo pistón.



Tareas del trabajo

- 1- Establecimiento del estado del arte y sistematización de los conocimientos y teorías relacionadas con el objeto de estudio.
- 2- Planificación del diseño experimental de la tesis y fundamentación de los métodos científicos utilizados.
- 3- Elaboración de una estrategia para la realización de los análisis químicos por la vía de réplicas para obtener resultados confiables.
- 4- Preparación y realización de los experimentos del trabajo de tesis.
- 5- Obtención del modelo estadístico que caracteriza el proceso de precipitación de níquel en el reactor tubular flujo pistón.
- 6- Análisis de los resultados y comprobación de la hipótesis planteada.

Campo de acción, son los procedimientos y parámetros tecnológicos para la transformación del níquel contenido en el licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel en compuestos químicos aprovechables.

Con el cumplimiento de los objetivos propuestos y la hipótesis planteada.

- Se establecen las influencias de los principales parámetros que intervienen en la precipitación del níquel presente en el licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel en reactor tubular flujo pistón.
- Se obtienen los modelos estadísticos que caracterizan el proceso de precipitación de sulfuro de níquel del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel en reactor tubular flujo pistón.



En lo social y económico

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

Aporte Metodológico

- La utilización de los métodos de investigaciones empleados como referencia bibliográfica.
- Nuevos conocimientos sobre la influencia de los parámetros temperatura, presión y concentración del hidrogenosulfuro de amonio al proceso de recuperación y precipitación del níquel del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO



CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se realiza un análisis bibliográfico de los principales trabajos relacionados sobre el proceso de precipitación de sulfuros en la tecnología carbonato amoniacal, con el objetivo de realizar un análisis crítico de los mismos y establecer los puntos comunes con la presente investigación.

1.1. Aspectos generales sobre la recuperación y precipitación del Níquel

El proceso de recuperación y precipitación de níquel en forma de sulfuro ha sido objeto de investigaciones científicas, en ocasiones se aplican teorías conocidas a situaciones nuevas, estas resultan novedosas pues describen nuevas regularidades físico químicas en la precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacales, nuevos diagramas para determinados sistemas reaccionantes y caracterización de nuevas fases.

Las investigaciones están encaminadas a determinar la influencia de parámetros tecnológicos en la precipitación de los sulfuros de níquel a partir de soluciones carbonato amoniacales, en la etapa de sedimentación del carbonato de níquel donde se obtiene un licor de reboso con concentraciones de níquel disueltos por encima de las normas tecnológicas para este tipo de proceso. Vale destacar la aparición en el mundo de plantas con tecnología carbonato amoniacal, en orden cronológico, en 1943 fue fundada por la *Freeport Sulphur Co* (EUA) en Nicaro la actual René Ramos Latourt, primera de su tipo en el mundo y actualmente en operaciones. Posteriormente en 1962, la Sered en la antigua Checoslovaquia. En 1974 se funda Marinduque en Filipinas, actual Nonoc, en el propio año se inaugura la *Greenvale* en Australia hoy *Queensland Nickel*, en 1980 el Complejo Industrial Tocantis en Brasil, y en 1986, la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara en Moa, Cuba.

Existen referencias que muestran baja eficiencia en la precipitación de sulfuros, éstas inferiores al 80 % , no siendo así en la precipitación en forma de sulfuro de níquel

que tiene lugar en el sedimentador clarificador de carbonato de níquel en la última etapa de la tecnología, donde se han realizado investigaciones no concluyentes.

Existen diferentes vías de extracción de níquel que actualmente se aplican en el mundo en industrias con tecnología carbonato amoniacal, dentro de éstas está *Queensland Nickel* donde se combina la extracción por solventes y la precipitación de sulfuros, en la de Tocantis, se recupera el cobalto por extracción electrolítica después de aplicada la extracción por solvente.

Los trabajos que a continuación se citan forman parte de las múltiples investigaciones relacionadas con el tema, aquí se pueden apreciar los primeros informes realizados con vista a recuperar níquel mediante la precipitación en las tecnologías ácida y carbonato amoniacal. Partiendo de las experiencias de otros investigadores se conforman las condiciones sobre las cuales se puede llevar a cabo una investigación.

En las investigaciones sobre la recuperación y precipitación de níquel y cobalto en medio ácido, Chang. L, (1986) realiza un estudio estadístico con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos en planta piloto, hace una valoración sobre la concentración de sulfuro de hidrógeno, la concentración inicial de níquel en el licor, la temperatura y el pH. Mediante un análisis de regresión demostró que las variables que influyen de forma positiva sobre el proceso de precipitación son la concentración de sulfuro de hidrógeno y la concentración inicial de níquel en el licor, mientras que la temperatura y el pH influyen de forma negativa, la ecuación fundamental que se valoró es la siguiente (R.1):

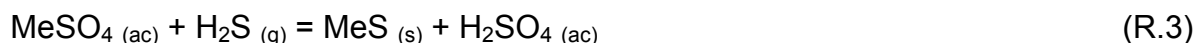


Como aporte a la investigación, la realización de los experimentos a escala piloto, aunque no estudió la influencia que ejerce la presión sobre el proceso de precipitación demostró estadísticamente a través de un modelo de regresión que las variables de mayor influencia son la concentración del agente precipitante y la concentración inicial del níquel de entrada, la temperatura y el pH son factores negativos en la investigación.

Reyes M., R., (1997), partiendo de los resultados obtenidos en la precipitación, plantea medidas que permiten el incremento de la eficiencia del proceso de precipitación, muestra la influencia del ensemillamiento si se aplicara industrialmente en la tecnología ácida, aunque no destaca una valoración económica de lo planteado, ni los aspectos termodinámicos mediante los cuales arribó a las conclusiones.

Prilostky G. y Bobes L, (1998) valoran la influencia de la temperatura y la presión parcial del ácido sulfhídrico sobre la velocidad y eficiencia del proceso de precipitación en la tecnología ácida, así como la influencia del pH y de la concentración de níquel en la solución. Concluyen que el aumento de la concentración de níquel en el licor inicial aumenta la velocidad de precipitación para $\text{pH} < 2$, el aumento de la presión favorece la velocidad de precipitación, se obtuvieron resultados, similares a otras investigaciones, pero no se determinó un modelo matemático a seguir ni se muestran las regularidades cinéticas que lo fundamentan.

En otras investigaciones Milián M, A, (2002) realiza un estudio cinético del proceso de precipitación de sulfuros a partir del licor residual WL que se genera en la Empresa Pedro Sotto Alba, para recuperar los metales valiosos presentes en el mismo analizando las siguientes transformaciones físico-químicas (R.2, R.3 y R.4):



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

logra obtener en la primera etapa una mezcla de sulfuros mixtos ricos en hierro, cobre y cinc con extracciones superiores al 64, 55 y 50 % respectivamente, en la segunda etapa se obtiene un precipitado de color negro correspondiente a los sulfuros de níquel y cobalto cuyas recuperaciones alcanzan valores de 79 y 81 % respectivamente, en todas las etapas de la investigación se analizaron la influencia de la concentración del agente precipitante, los niveles de agitación y temperatura, el pH en dos etapas diferentes, como resultado para el segundo nivel de pH con alto nivel de agitación y alta temperatura, los porcentos de precipitación se comportaban por encima del 81 % , en la investigación no se analizó el comportamiento de la presión en el sistema de estudio, se realizó a escala de laboratorio y la concentración del agente precipitante influye de forma negativa al incrementarse la misma.

Posteriormente Sosa, M, M, (2006) realiza una investigación sobre el tratamiento aplicado al licor de desecho denominado WL, considerado como uno de los efluentes líquidos de mayor impacto ambiental negativo generado por la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba - Moa Nickel S.A.” Se aplica un tratamiento químico de precipitación selectiva a diferentes valores de pH con hidrogenosulfuro de sodio e hidrogenosulfuro de amonio en cuatro etapas, en las cuales, se logra separar las especies metálicas cobre, zinc, níquel, cobalto y manganeso en forma de sulfuros y cristalizan sales dobles de aluminio y magnesio, de composición similar a reactivos químicos. Determina las transformaciones físico - químicas presentes, la influencia de la temperatura y el pH en la recuperación selectiva de las especies metálicas presentes en el licor residual. En general el licor residual se descontamina, porque disminuye la carga metálica y se neutraliza su acidez.

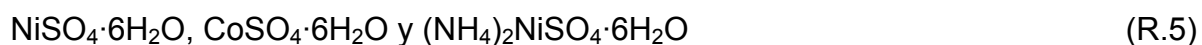
Como parte de los trabajos realizados sobre precipitación en medio básico Hernández, P., R. y Rodríguez, R, A, (1986) proponen una tecnología de precipitación utilizando hidrogenosulfuro de sodio, mediante la cual se puede recuperar níquel disuelto en forma de un precipitado, pues parte de este no precipita en el sedimentador de carbonato, debido a la existencia de compuestos de azufre que forman sales solubles con el níquel y el amoniaco. El azufre es incorporado al proceso en su mayoría durante el secado y reducción del mineral, producto de la combustión del fuel oil y el empleo del mismo como aditivo. Este conforma uno de los

primeros trabajos con vista a recuperar níquel disuelto, aquí no se valora ninguna variable, ni se hace ningún tipo de diseño de experimentos.

Lissabet, G, (1995) brinda los resultados obtenidos en la precipitación de níquel disuelto contenido en el licor producto de la precipitación del carbonato básico de níquel, trabajando sin floculantes e hidrogenosulfuro de amonio por defecto de los mismos en la Empresa Comandante René Ramos Latourt, además de hidrogenosulfuro de amonio en defecto por encontrarse escaso en la René R. Bajo estas condiciones la concentración de níquel disuelto residual se incrementó de 0,02 a $0,37 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, además se valoró el comportamiento de los sólidos residuales. En este informe se puede apreciar la importancia que tiene una buena dirección del proceso de precipitación conjuntamente con la necesidad de garantizar el floculante y reactivo necesario.

El autor Hernández P, R (1996) después de darle continuidad a las investigaciones planteó, utilizar un reactor tubular y un sedimentador apropiado. Por los buenos resultados destacados en el informe y la evidente factibilidad que mostraba, en dicho trabajo, se valoró con más profundidad la influencia del agente precipitante como parámetro de mayor influencia en el proceso de precipitación y recuperación de níquel, acto que da lugar a múltiples investigaciones que hoy en día se aplica industrialmente.

Capote F, N, (1996) realiza un estudio termodinámico de la precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto valorando los aspectos generales del proceso de precipitación - oxidación, sin tomar en cuenta los aspectos cinéticos. Aquí se determina que los sulfuros mixtos están formados por Siegenita (Ni_2CoS_4) y alfa sulfuro de níquel ($\alpha\text{-NiS}$), las bajas temperaturas favorecen el proceso de precipitación y además la oxidación violenta que experimentan los sulfuros mixtos, este es un proceso complejo que da lugar a la formación fundamentalmente de sulfatos hidratados del tipo que se muestra en la ecuación (R.5), considerando como agente precipitante el hidrogenosulfuro de amonio:



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

Viera V, R; R Suárez, A y Fiffe M, (1998) realizan un estudio sobre la influencia que ejerce el modelo de contacto y la temperatura (42, 48 y 54 °C) sobre la precipitación selectiva del cobalto respecto al níquel durante el tratamiento de los licores carbonato amoniacales, utilizando como reactivo hidrogenosulfuro de amonio con una concentración de 130 g·L⁻¹. En la investigación se estudian tres casos de interacciones, una la adición instantánea del agente precipitante al licor a descobaltizar, la segunda la adición del licor a descobaltizar al agente precipitante a una velocidad de 0,831 L·min⁻¹, y la tercera la adición del agente precipitante al licor lentamente, a una velocidad de 12,4 mL·min⁻¹. Se determinó que ambas variables ejercen influencia sobre el proceso de coprecipitación, más la temperatura en menor medida. Con un lento suministro del licor al reactivo hay mayor precipitación de cobalto y menor de níquel, a una temperatura de 54 °C. Aunque no se valora la parte teórica de lo que se plantea, se puede concluir, que es necesario incrementar las investigaciones referentes al modelo de contacto o tipo de reactor, el empleo y velocidad de agitación, así como determinar con mayor exactitud la influencia de la temperatura, además se puede sumar la valoración acerca de la concentración del reactivo que se emplee en la eficiencia de la precipitación selectiva de cobalto. Se manifiesta como un suministro rápido de reactivo que beneficia la precipitación de níquel.

Aguilera D, M, (2000) estudia las etapas de ensemillamiento y precipitación de sulfuro, teniendo en cuenta la influencia de la agitación, temperatura, porcentaje de

semilla y tiempo de ensemillamiento. En la etapa del ensemillamiento los factores mencionados no influyen considerablemente en la concentración de níquel y cobalto en el licor amoniacal, lo que corrobora que en esta etapa no ocurre el proceso de intercambio de níquel en forma de sulfuro con el cobalto en solución. En la etapa de precipitación con hidrogenosulfuro de amonio los factores más significativos son la temperatura, el porcentaje de semilla y el tiempo de ensemillamiento, no siendo así para el caso de la agitación.

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

González C., E., (2000) caracteriza la precipitación de níquel y cobalto a partir de soluciones sintéticas utilizando como agentes precipitantes el hidrogenosulfuro de sodio y el hidrogenosulfuro de amonio, empleó soluciones por separado de níquel y cobalto, luego soluciones mixtas de ambos metales, analizando la influencia de los parámetros: relación másica, agitación y temperatura sobre la eficiencia de precipitación, mediante el empleo de un diseño de experimentos. Obtuvo los mejores resultados con los mayores valores de agitación (1000 r.p.m), menores valores de temperatura (315 K) y mayor relación másica (1,9) para el caso del cobalto, para el níquel es más eficiente el proceso con una menor relación másica (1,3), mayor temperatura (325 K) y el grado mínimo de agitación (900 r.p.m). La valoración sobre los reactivos indicó que ambos pueden emplearse satisfactoriamente.

Castañeda D., (2001) determina que la precipitación de carbonatos básicos, se realiza por la adición controlada de soluciones de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. En este caso la alimentación del agente precipitante debe ser constante evitando adiciones bruscas, siendo necesario mantener los valores de pH estables, de 7,1 a 7,4. El incremento de la temperatura favorece la velocidad de sedimentación

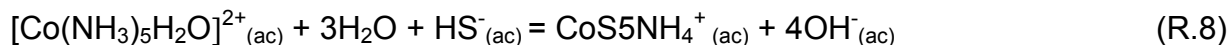
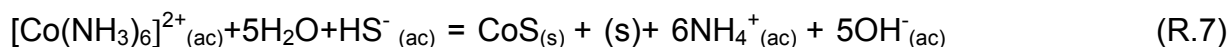
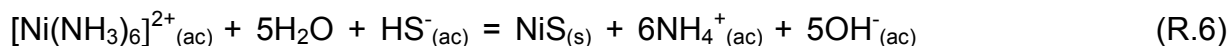
y filtración de los carbonatos básicos. El trabajo cuenta con un buen diseño de experimentos que le da veracidad al mismo.

Rondón C, I, (2001) estudia las condiciones hidrodinámicas en la precipitación del óxido de cobalto (III) hidratado, empleando para ello un reactor con agitación, donde se valoran distintos impelentes. Los mejores resultados se obtuvieron con el de paletas inclinadas abiertas, pues éste favorece el contacto. Se determina la influencia de la velocidad de agitación concluyéndose que el aumento de la misma repercute positivamente en el contenido de cobalto (III) en la fase sólida.

Coello, M, N, (2001) realiza un trabajo a escala de laboratorio para analizar la influencia de la aireación en las etapas de separación de cobalto en forma de sulfuro, donde se demuestra que en las etapas de preparación de semilla y concentrado de sulfuros, ocurre la redisolución de los sulfuros de níquel y cobalto. En la etapa de precipitación, la aireación no influye en la precipitación selectiva de cobalto, además ésta provoca una disminución de la estabilidad de los sulfuros de níquel y cobalto en el precipitado.

Santana, M., Y. y López, M., Y., (2002) evalúan mediante un diseño matemático de experimentos la influencia de factores que inciden en el proceso de ensemillamiento tales como la temperatura, la agitación, el porcentaje de recirculación de semilla y la densidad. Destaca que el incremento del porcentaje de recirculación de semilla y la densidad influyen positivamente en la reducción del cobalto (III), ya que esto beneficia la precipitación.

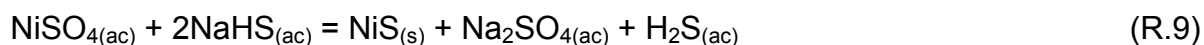
En una de sus investigaciones Garrido R., M., (2003) realiza un análisis termodinámico para lo cual propone las reacciones siguientes (R.6 a R.8):



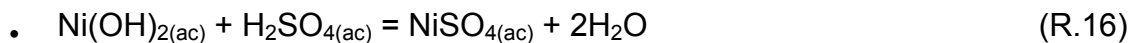
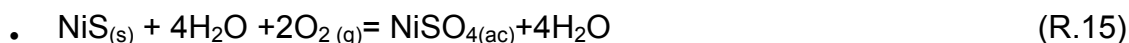
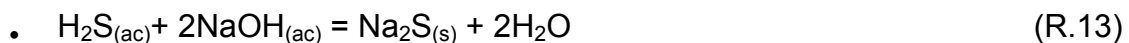
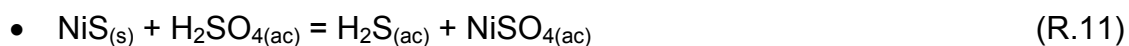
Analiza el mecanismo de las transformaciones físico químicas durante la precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel, así como la influencia de factores en la recuperación del cobalto, caracteriza termodinámicamente las transformaciones

físico químicas que ocurren durante el proceso de precipitación y ensemillamiento. La caracterización termodinámica de la precipitación de sulfuros de cobalto y níquel, corroboró que el anión hidrogenosulfuro de amonio es el más estable respecto al pH de la solución carbonato amoniacal, actuando como agente precipitante. En las etapas de recirculación y precipitación de los sulfuros de cobalto y níquel, ejerce mayor influencia, la densidad de la pulpa y la relación (agente precipitante/ metal) respectivamente. Se comprueba la inestabilidad de los sulfuros de cobalto y níquel precipitados a partir de las soluciones carbonatos amoniacales en el secado atmosférico. Se demuestra el predominio del carácter amorfo, siendo las fases cristalinas principales: millerita, sulfuro de cobalto y fases cristalinas mixtas de níquel y cobalto. Mediante la caracterización química y mineralográfica de los sulfuros se comprobó, variabilidad granulométrica y en la composición química, siendo los principales componentes metálicos el níquel, cobalto, cobre y hierro.

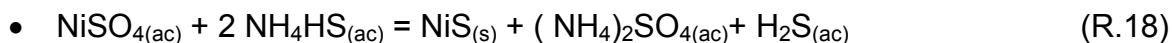
Un trabajo que se relaciona mucho con el realizado por Cuba, CEINNIQ, (2004) donde se estudia la precipitación de níquel disuelto presente en los licores de reboso del sedimentador de carbonato básico de níquel empleando hidrogenosulfuro de sodio e hidrogenosulfuro de amonio como agentes precipitantes, se valoran las siguientes reacciones, pues consideraron que la mayor parte de níquel contenido en el licor está en forma de sulfatos (R.9 a R.10):



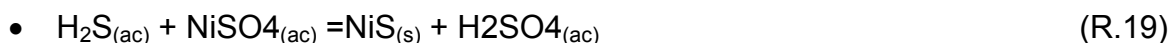
Otras reacciones que se valoraron pudieran tener influencia durante la precipitación en la posible redisolución del níquel fueron (R.11 a R.19):



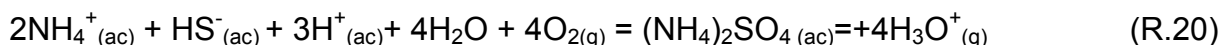
Reacciones con hidrogenosulfuro de amonio:



De donde el H_2S reacciona:



Los resultados alcanzados demuestran que existe redisolución del sulfuro precipitado, las altas dosificaciones de reactivos no garantizan un valor final de precipitación elevado, los más altos niveles de precipitación se corresponden con los más bajos niveles de consumo de reactivo, por ejemplo, un exceso de hidrogenosulfuro de amonio (NH_4HS) podría dar lugar a la transformación química (R.20), que demuestra que este factor influye negativamente en el proceso:



Los análisis para determinar los contenidos en el licor indicaron que el mayor porcentaje de níquel estaba en forma de sulfato. La agitación influyó de forma negativa en la eficiencia, pues al incrementar la misma se intensifica el paso de oxígeno al medio líquido facilitando reacciones tales como la R.14 y la R.15, según la bibliografía, los intervalos de agitación fueron de 600 a 1200 r.p.m.

La temperatura influye de forma positiva en el porcentaje de precipitación, esto se debe al aumento del movimiento y choque entre las partículas. En este trabajo no se muestra un análisis termodinámico que permita valorar la influencia de la temperatura desde este punto de vista, no se hace una caracterización del sulfuro precipitado, ni se determinan los tamaños de partículas correspondiente al mismo

Mosqueda M, A, (2005) realizó un estudio a escala de laboratorio, en la etapa de recuperación del níquel en los licores efluentes del sedimentador de carbonato que existe en la Planta de Calcinación y Sínter. Seguido del anterior se desarrollaron pruebas de ensemillamiento previo al proceso de precipitación del níquel disuelto en el licor con hidrogenosulfuro de sodio como agente precipitante, con el objetivo de aumentar el tamaño de las partículas del sulfuro precipitado. En este trabajo se lograron los resultados esperados pues el tamaño de partículas aumentó

considerablemente, alcanzó valores de 48 micrones, este resultado fue empleando semillas frescas, con menos de tres días de filtrada, por otro lado se incrementó también la concentración de níquel disuelto desde 0,14 hasta 0,3 g·L⁻¹. Además se logró precipitar entre el 20 y el 30 % de níquel disuelto sin adición de agente precipitante, utilizando el 100 % de recirculación de semilla y con cuatro minutos de duración. Estos experimentos se realizaron a temperaturas superiores a 358,15 K , y 940 r.p.m. Se planteó que todo esto posibilitaría la disminución del consumo de reactivo. También se ejecutaron pruebas integradas de ensemillamiento y precipitación en las que a pesar de lograr valores de precipitación de níquel superiores al 90 % se reportaron valores de tamaño de partículas en el orden de los 6 a 12 micrones.

Recientemente Rondón I., (2011) realizó una investigación a escala de banco para determinar las regularidades cinéticas del proceso de precipitación del níquel, con vista a la disminución de agentes precipitantes y la recuperación a valores máximos de níquel en forma de sulfuro con hidrogenosulfuro de sodio a partir del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel. Mediante el empleo del diseño de experimentos factorial completo a dos niveles, se valoró la influencia de la temperatura, nivel de agitación y la concentración de reactivo. Obtuvo las ecuaciones termodinámicas, estadísticas y cinéticas que caracterizan el proceso de precipitación mostrando la influencia de las variables independientes, siendo la de mayor influencia el nivel agitación, seguido de la concentración del reactivo y por último la temperatura. El níquel se recupera en más del 98 % , disminuye la carga contaminante al medio ambiente, las variables de mayor influencia en la investigación fueron los niveles de agitación seguido de la concentración del agente precipitante y de manera negativa la temperatura.

1.2. Aspectos teóricos principales

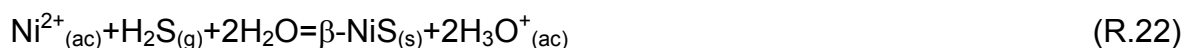
1.2.1. Características de los sulfuros de níquel

Se conoce por Blanco P, (1982) que el α -NiS es un sólido amorfo, que precipita por adición de disoluciones de sulfuro de amonio a las sales acuosas de Ni (II), según la ecuación de reacción:



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

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



El beta sulfuro de níquel (II) es preparado también por adición de sulfuro de hidrógeno a soluciones acuosas de sulfato de níquel (II), Jacobson C, (1945) el cual precipita con exceso de azufre, tal como se presenta en la siguiente reacción química:



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

1.2.2. Teoría de colisiones

Según la teoría de colisiones las reacciones químicas ocurren como resultado de los choques entre moléculas de reactivos. Aplicando la teoría de colisiones a la cinética química, se esperaría que la velocidad de una reacción química sea directamente proporcional al número de colisiones moleculares por segundo.

Esto es usado para explicar la relación de velocidad de reacción respecto a la concentración, ya que al duplicar, por ejemplo, la concentración de los reactivos en un sistema, se duplica también la probabilidad de colisión entre los reactivos, ya que existiría el doble de moléculas que podrían reaccionar.

1.3. Reactor tubular

El reactor tubular se opera estacionario, igual que uno agitado de flujo continuo. Se considera que el flujo es altamente turbulento y el campo de flujo se puede modelar con el del flujo tapón. Esto quiere decir que no hay una variación radial en la concentración. Los reactivos en el reactor tubular se consumen a medida que fluyen a lo largo del reactor. Al determinar el volumen del reactor tubular se asume que la concentración de los reactivos varía axialmente a lo largo de todo el reactor.

Una de las primeras suposiciones acerca de los reactores tubulares en su diseño es que los mismos operen en estado de flujo tapón. Esto se basa en que el fluido entra sin haber cambios de concentración a lo largo del eje en que se mueven los reactivos. El tiempo de permanencia en el reactor es el mismo para todos los componentes. En cada uno de los cambios los reactivos tienen la misma temperatura y composición en cada punto a lo largo del reactor. Dicho en otras palabras, el reactor ideal de flujo tubular es aquel en el que no hay mezclado en la dirección del flujo y sí existe un mezclado completo en la dirección perpendicular a la del flujo (esto es, en la dirección radial). La figura 1 representa este tipo de reactor en régimen laminar.

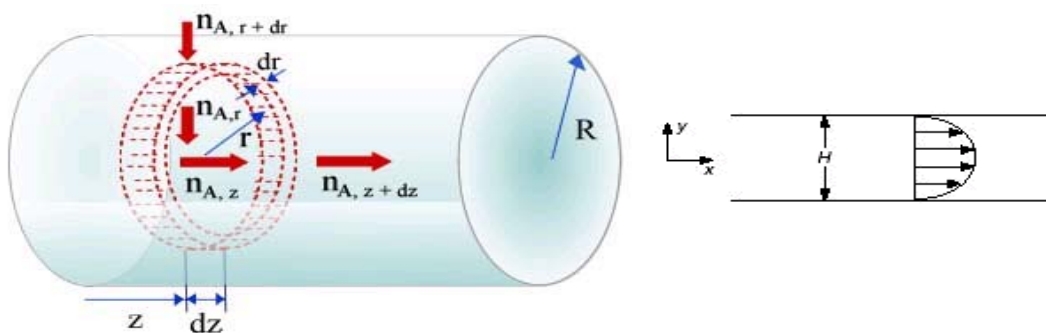


Figura 1. Flujo tapón en reactores ideales en régimen laminar

La figura 2 representa este tipo de flujo en régimen turbulento. Nótese cómo en régimen turbulento no existen variaciones radiales de velocidad. Las concentraciones varían a lo largo de la coordenada de longitud z , pero no a lo largo de la coordenada

radial r . Excepto cuando es posible una operación isotérmica, la temperatura también varía con z .

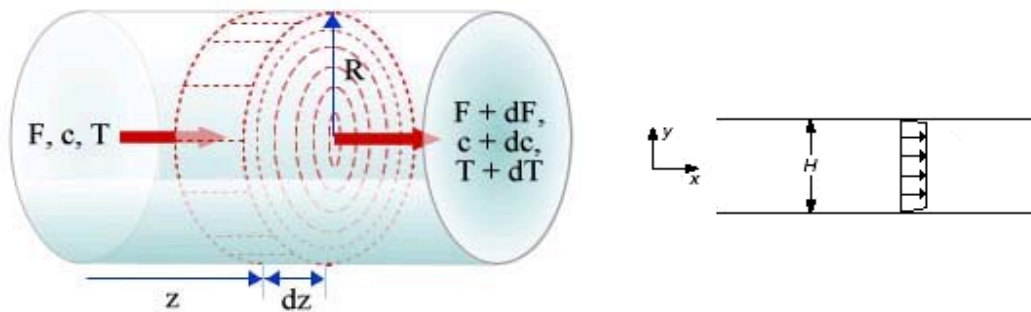


Figura 2 Flujo tapón en reactores ideales en régimen turbulento

Conclusiones del Capítulo 1

1. Las investigaciones realizadas por otros autores no ofrecen una solución integral a la situación problemática planteada, al lograrse una recuperación parcial del níquel proveniente del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel, con altos consumos de agente precipitante.
2. Otros trabajos investigativos, no ofrecen un análisis detallado sobre el proceso de precipitación de níquel del reboso del sedimentador de carbonato de níquel a escala de banco con la utilización de reactores tubulares flujo pistón.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS Y MATERIALES



CAPITULO 2. MÉTODOS Y MATERIALES

Los métodos y materiales empleados en la investigación, se describen a continuación, así como el diseño experimental aplicado al proceso de precipitación.

Se establecen los parámetros que caracterizan la precipitación de sulfuros metálicos y se describen las metodologías para los estudios estadísticos de dicho proceso.

2.1. Métodos empleados en la investigación

1- Método lógico-deductivo.

Se aplican los principios descubiertos a casos particulares a partir de un enlace de juicios. El papel de la deducción en la investigación es doble:

Primero consiste en encontrar principios desconocidos a partir de los conocidos. También sirve para descubrir consecuencias desconocidas de principios conocidos.

2- Método hipotético-deductivo.

Se propone la hipótesis como consecuencia de sus inferencias del conjunto de datos empíricos o de principios y leyes más generales. En el primer caso se arriba a la hipótesis mediante procedimientos inductivos y en segundo caso mediante procedimientos deductivos.

3- Método lógico-inductivo.

Es el razonamiento que, partiendo de casos particulares, se eleva a conocimientos generales. Este método permite la formación de hipótesis, investigación de leyes científicas y las demostraciones.

4- Método histórico.

Está vinculado al conocimiento de las distintas etapas de los objetos en su sucesión cronológica, para conocer la evolución y desarrollo del objeto o fenómeno de investigación.



5- Método sintético.

Es un proceso mediante el cual se relacionan hechos aparentemente aislados y se formula una teoría que unifica los diversos elementos. Consiste en la reunión racional de varios elementos dispersos en una nueva totalidad.

6- Método analítico.

Se distinguen los elementos de un fenómeno y se procede a revisar ordenadamente cada uno de ellos por separado; a partir de la experimentación y el análisis de un gran número de casos, se establecen leyes universales.

2.2. Principales materiales de partida, reactivos y equipos a emplearse

Para la realización de la investigación se empleó licor clarificado producto al proceso de sedimentación del carbonato de níquel proveniente de la Planta de Calcinación y Sínter perteneciente a la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara.

Para establecer el método de toma de muestra se analizó hasta el comportamiento estadístico durante el proceso de 24 días, donde la muestra se toma cada cuatro horas en forma de compósito. Este control arrojó una composición media en el período según Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición química del licor clarificado

Valores	Ni total	Ni disuelto	Co	Cu	Na	Zn	Mg	Fe	NH ₃
g·L ⁻¹	0,209	0,1210	0,0008	0,0003	0,005	0,007	0,0005	0,0004	1,62

Equipos Empleados

1. Medidor de Conductividad Digital Electrodo INLAB 982, Conductividad NTC 0,01 a 1,999 ms y temperatura de 0 C° a 80 C°.
2. Reactor estándar a escala de banco.

Tabla 2.2 Características del reactor a escala de banco (Reactor Tubular Flujo Pistón)

Parámetros	U/M	Características	Dimensiones
Diámetro Interior	m	Dmod	0,32
Longitud	m	Lmod	18
Presión de trabajo	kPa	kPa	196

3. Banco de Bomba de Vacío TELSTAR.

Tabla 2.3 Características de la Bomba de Vacío TELSTAR

Modelo	Característica
ST-14B	Doble efecto. Potencia motor 1/8 CV Monofásico 220 v/ 60HZ, Caudal 3,5 m ³ /h, Vacío límite < 80 micrones, peso 7kg.



Figura: 2.1 Banco de Bombas de Vacío TELSTAR

4. Espectrofotómetro de absorción atómica.

Tabla 2.4 Características del Espectrofotómetro de absorción atómica

Combustible	Oxidante	Temperatura K	Velocidad de combustión (u)	Tipo de Cátodo
Acetileno	Aire	2100 a 24 00	158 a 266	Hueco

5. Espectrofotómetro por plasma inducido.

Tabla 2.5 Características de Espectrofotómetro por plasma inductivamente acoplado (ICP)

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

6. Equipos comunes de laboratorio.

- Quitasato.
- Papel de filtro.
- Pomos para muestras.
- Medidor de temperatura.

2.3. Parte experimental con trazador

El objetivo principal de la prueba con trazador inyectado puntualmente al reactor flujo pistón es identificar las zonas muertas dentro del modelo diseñado.

Los datos que se reportan fueron determinados en un modelo de reactor a escala de banco de flujo pistón cuyo volumen es 14,45 L. En la figura 2.2 se ilustra el reactor flujo pistón con 5 toma muestras. Se tiene un medidor de conductividad $\mu\text{S}\cdot\text{cm}$ para realizar mediciones de manera continua por cada punto de muestreo, la prueba se realizará con una bomba de diafragma con caudal ajustado a diferentes flujos y como sustancia trazadora se utiliza cloruro de sodio (NaCl). Esta se inyectará de manera puntual para los flujos $4\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, y $12\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dado que el agua posee un cierto valor de conductividad, a las determinaciones obtenidas en los ensayos se le restará la conductividad base para obtener la conductividad producida por el trazador.



Es importante que se conozca que la prueba con el trazador se realizó para dos condiciones:

1. Para identificar zonas pasivas o zonas muertas.
2. Corregir zonas pasivas o zonas muertas con la colocación de deflectores.

2.3.1. Parte experimental con agente precipitante hidrogenosulfuro de amonio (NH_4HS)

Para llevar a cabo la parte experimental se determinó el consumo de reactivo a emplear en la realización de los experimentos. Esto se hace en función de la utilización del mismo en la práctica. El flujo de licor clarificado que se procesa en la industria es aproximadamente de $8\,385\text{ m}^3$, este valor es el resultado promedio para el año 2010 y hasta abril de 2011. En la actualidad se le suministra al flujo de licor clarificado 22 m^3 de agente precipitante.

La concentración del hidrogenosulfuro de amonio promedia $122\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Para materializar la investigación se trabajará con 15 % por encima del estequiométrico con $110\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ como nivel máximo y los valores mínimos reportados por la industria de $85\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Determinada la cantidad de agente precipitante se procederá a la precipitación del níquel proveniente del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel, se tomarán las muestras en cada punto de muestra, se filtrarán y al licor filtrado se le analizará el contenido de níquel para determinar la influencia de cada parámetro en la eficiencia de precipitación.

2.4. Condiciones de trabajo

2.4.1. Determinación del número de Reynolds

Uno de los principales requisitos para que el reactor tubular se comporte como flujo pistón es que el régimen de flujo sea turbulento, experimentalmente, se ha encontrado que cuando el número de Reynolds pasa de 2300, se inicia la turbulencia en la zona central del tubo, sin embargo este límite es muy variable y depende de las condiciones y características del fluido. Para número de Reynolds mayor de 4000, el flujo es turbulento. Si la velocidad descendiera se encuentra que para el número de Reynolds menor de 2000, el flujo es siempre laminar y cualquier turbulencia que se produzca es eliminada siempre por la acción de la viscosidad.



Si $Re < 2000$, el flujo es laminar.

Si $Re > 4000$ el flujo es turbulento.

Para la investigación se partió de la siguiente fórmula para determinar el nivel de turbulencia en el reactor tubular flujo pistón:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} \dots\dots\dots E 2.1$$

Dónde ρ : Densidad del flujo ($kg \cdot m^{-3}$).

μ Viscosidad dinámica (Pa·s).

D diámetro del reactor (m).

Si se conoce que el flujo se calcula por:

$$Q = A_f \cdot v_f \dots\dots\dots E 2.2$$

Despejado v_f

$$v_f = \frac{4Q}{\pi \cdot D^2} \dots\dots\dots E 2.3$$

Sustituyendo E 2.3 en E 2.1, quedaría de la siguiente forma:

$$Re = \frac{4Q \cdot \rho}{\pi \cdot D \cdot \mu} \dots\dots\dots E 2.4$$

$$Re = 15952$$

2.4.2. Tiempo de residencia

El tiempo de residencia para reactores tubulares se define como:

$$t = \frac{V}{Q} \dots\dots\dots E 2.5$$

Dónde: V - volumen del reactor (L)

Q - Flujo ($L \cdot min^{-1}$)

Para determinar los puntos de muestreo, se consultaron Cuba, CEINNIQ, (2004) y Rondón. I, (2011) donde manifiestan valores de precipitaciones por encima del 50 % a partir de los 6 segundos de experimentación.

Tabla 2.6 Distancia de los puntos de muestreo y tiempo de muestreo

No	Distancia puntos de muestreo (m)	Tiempo de muestreo (s)
1	4	6
2	7	10
3	12	17
4	14	20
5	18	50

2.5. Diseño experimento

En la Tabla 2.7 se muestra la matriz experimental del diseño factorial completo a dos niveles, para un total de ocho experimentos a realizar con tres réplicas cada uno. Las variables independientes son la temperatura expresada en kelvin, presión en Pa, y concentración del reactivo expresado en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La variable de salida es la eficiencia de precipitación de níquel. Las muestras se toman en 5 tiempos, según la Tabla 2.6, expresado en segundos, con el objetivo de alcanzar una mayor precisión y facilitar la realización de futuros estudios cinéticos.

Tabla 2.7 Matriz experimental

Niveles de estudio y matriz experimental del diseño factorial completo			
Niveles de estudio			
Niveles	T (K)	Presión (kPa)	Concentración. $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Máximo (+)	363	284	110
Mínimo (-)	343	196	85
Matriz experimental del diseño factorial completo			
Pruebas	T (K)	Presión (Pa)	Concentración. $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	363	284	110
2	343	284	110
3	363	196	110
4	343	196	110
5	363	284	85
6	343	284	85
7	363	196	85
8	343	196	85

2.5.1. Descripción de la instalación

Para la realización de los experimentos se empleó un reactor tubular flujo pistón a escala de banco, respecto al que está actualmente en funcionamiento en la industria. Para la toma de muestras se dispuso de 5 niples con mangueras acopladas, una

bomba de diafragma para el bombeo del licor, un sistema de inyección para la aplicación del hidrogenosulfuro de amonio, un banco de bombas al vacío para la filtración de cada muestra. El líquido filtrado es enviado al laboratorio, el componente sólido se recoge en un papel de filtro y se conserva. En las figuras 2.2 y 2.3 se muestra la instalación.

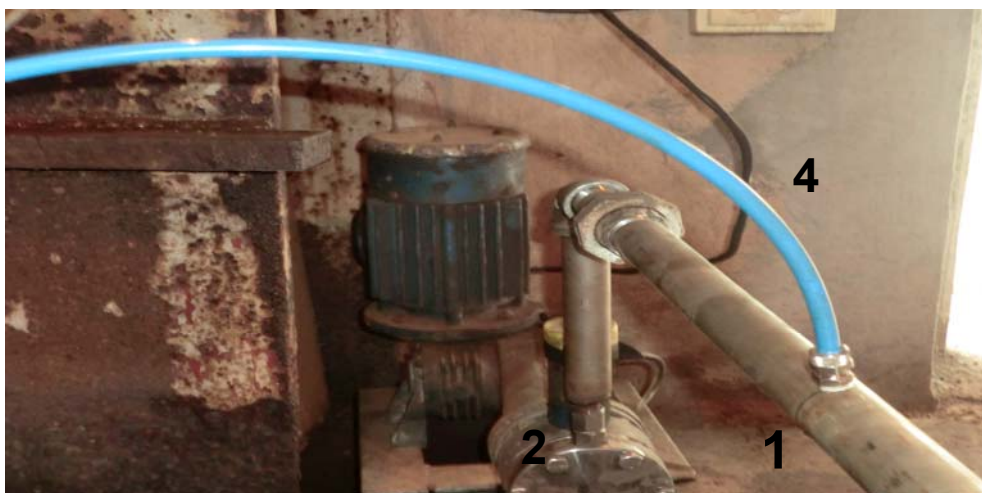


Figura 2.2 Instalación experimental



Figura 2.3 Instalación experimental

Leyenda

1- Reactor tubular flujo pistón a escala de banco, 2- Bomba de diafragma, 3- Toma muestras, 4-Sistema de inyección de reactivo.

2.5.2. Procedimientos experimentales

En los objetivos previstos con el desarrollo de la investigación, resulta cierta la necesidad de determinar el comportamiento de la recuperación del níquel durante la precipitación en el reactor tubular flujo pistón, el comportamiento de la incidencia de cada variable estudiada del proceso. Se observarán en diferentes etapas con diferentes muestras en caliente, y en condiciones reales establecidas en las operaciones de la industria.

1. Se toma la muestra de licor clarificado y se transfiere para el reactor escalado.
2. Se fijan los valores de temperatura y presión para cada prueba experimental.
3. Después de haber alcanzado los mismos, se añade el volumen de hidrogenosulfuro de amonio (según cálculos estequiométrico).
4. Se extrae muestra a los distintos tiempos fijados, las muestras son enviadas al banco de Bombas al Vacío donde ocurre la separación de las fases líquida y sólida.
5. Se seca el sólido y el líquido se prepara según los procedimientos y normas del laboratorio para su análisis químico, para determinar la concentración de níquel disuelto y total (por espectrometrías atómicas de plasma).

2.5.3. Técnicas de análisis

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

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

Este análisis se realiza en el “Analizador compacto” marca Fritsch, haciendo converger un haz de rayos láser sobre las partículas sólidas suspendidas en un medio fluido, éstos después de incidir sobre las partículas se reflejan hacia un detector, brindando la posibilidad para realizar los cálculos de tamaño y distribución de las partículas, mediante los modelos matemáticos según la teoría de Mei y

Fraunhofer, basándose en el grado de opacidad descrito por las partículas. Este equipo se empleó para analizar los sulfuros obtenidos.

Análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica

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



Figura 2. 4 Espectrofotómetro de absorción atómica

Análisis por Espectrofotómetro por plasma inductivamente acoplado (ICP)

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



Figura 2.5 Espectrofotómetro por plasma inductivamente acoplado (ICP)

2.6. Metodología termodinámica del proceso

1. A partir de la reacción química, determinar la constante de equilibrio (literalmente).
2. Por cualquiera de los métodos conocidos, determinar el valor del potencial isobárico isotérmico de la reacción.
3. Obtener literalmente el valor de la constante de equilibrio a partir de la expresión integrada del potencial isobárico-isotérmico.
4. Sustituir en la expresión obtenida la constante de equilibrio y obtener el modelo literalmente que describa el comportamiento de la temperatura para cada reacción.
5. Evaluar la expresión para las condiciones deseadas. Tabulación y graficado de los resultados obtenidos.

2.7. Metodología para la modelación estadístico-matemático

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



Control de homogeneidad de los valores (según filas)

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

Cálculo de la dispersión por fila y control de su homogeneidad

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

Cálculo de la dispersión de reproducibilidad

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

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

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

Determinación de los coeficientes de la ecuación de regresión.

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



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

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

Control de la adecuación de la ecuación de regresión

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

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

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

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

Cálculo del coeficiente de correlación

Los coeficientes de correlación pueden tomar los siguientes significados.

$R=0$, No hay correlación.

$R=1$, Relación positiva.

$R= -1$, Relación negativa.



Conclusiones del Capítulo 2

- Se establecieron los procedimientos para la precipitación del níquel del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel en el reactor tubular flujo pistón a escala de banco.
- Se seleccionó el método de diseño factorial completo para la planificación matemática de los experimentos en la precipitación del níquel del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.
- Se seleccionó la metodología para la modelación estadístico – matemático para la investigación, que posibilita determinar los modelos que caracterizan los procesos de precipitación del níquel del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel en reactor tubular flujo pistón.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

3.1. Análisis y resultados del comportamiento del trazador en el reactor diseñado

En la figura 3.1, se muestran los resultados obtenidos de la conductividad para las pruebas realizadas con el trazador para evaluar el diseño del reactor tubular flujo pistón, para las primeras corridas con los caudales $12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

No se notan diferencias en los tiempos de estudio para alcanzar la máxima conductividad, sin embargo, se nota la presencia de zonas muertas o pasivas entre el punto de inyección y el punto 2 de muestreo. Este efecto se hace más evidente cuando el flujo decrece a valores de $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivamente. Lo que cabría esperar en este gráfico, es una alta concentración del trazador desde el tiempo inicial (o cerca de él) y un rápido decrecimiento de la concentración para que se cumplan las características de una inyección puntual.

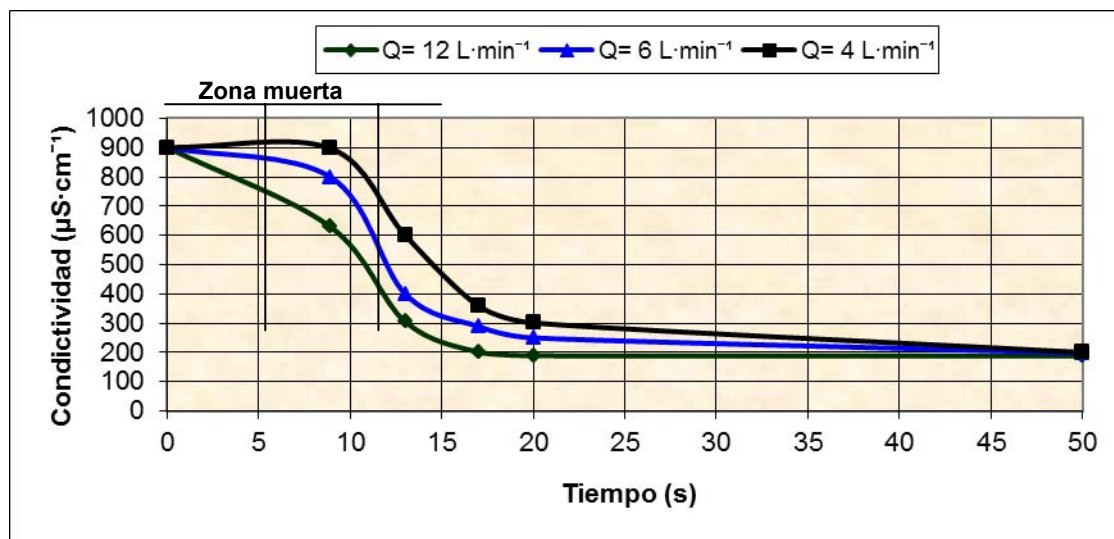


Figura 3.1 Comportamiento de la conductividad en función del tiempo de residencia en la zona de ingreso del reactor flujo pistón

Conocido el comportamiento de la conductividad a los diferentes flujos trabajados

en la investigación, se colocan 3 deflectores entre el punto de muestreo 1 y el 2, en la figura 3.2 se muestra la posición de los deflectores, y en las figuras 3.3 y 3.4 se muestran los resultados tanto de inicio como a la descarga del reactor de la variación de la conductividad. Los datos que aparecen en la figura 3.3 corresponden al flujo de $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ y a las pruebas con flujo rápido dentro del sistema. Para esta condición de operación del sistema, mostró un rápido descenso de la conductividad a partir de los 6 s de operación, con un valor de $900 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y en la salida del reactor a los 55,23 s con $189 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

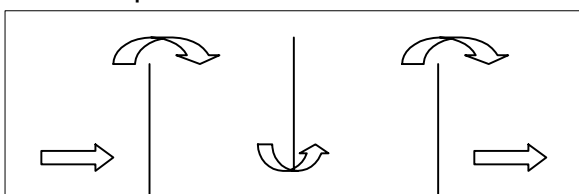


Figura 3.2 Vista lateral de la posición de los deflectores en el reactor flujo pistón a escala de banco

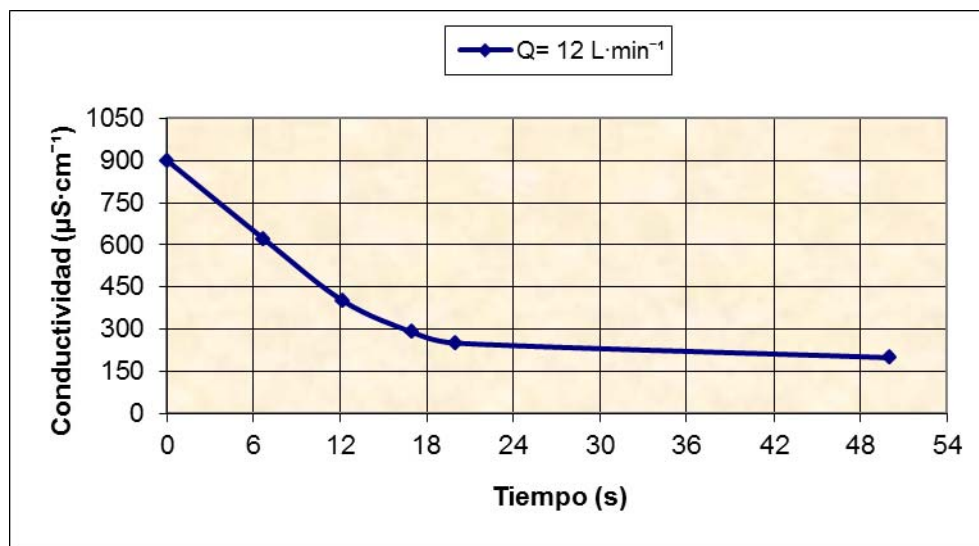


Figura 3.3 Comportamiento de la conductividad en función del tiempo de residencia en la zona de ingreso del reactor flujo pistón con deflectores entre el punto 1 y 2 de muestreo para el máximo flujo

Los datos que aparecen en la figura 3.4 corresponden al flujo de $6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ y a las pruebas con flujo de velocidad moderada dentro del sistema. Para esta condición de operación del sistema, mostró un descenso de la conductividad a partir de los 6 s de operación con un valor de $900 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y en la salida del reactor a los 55,23 s con $199 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

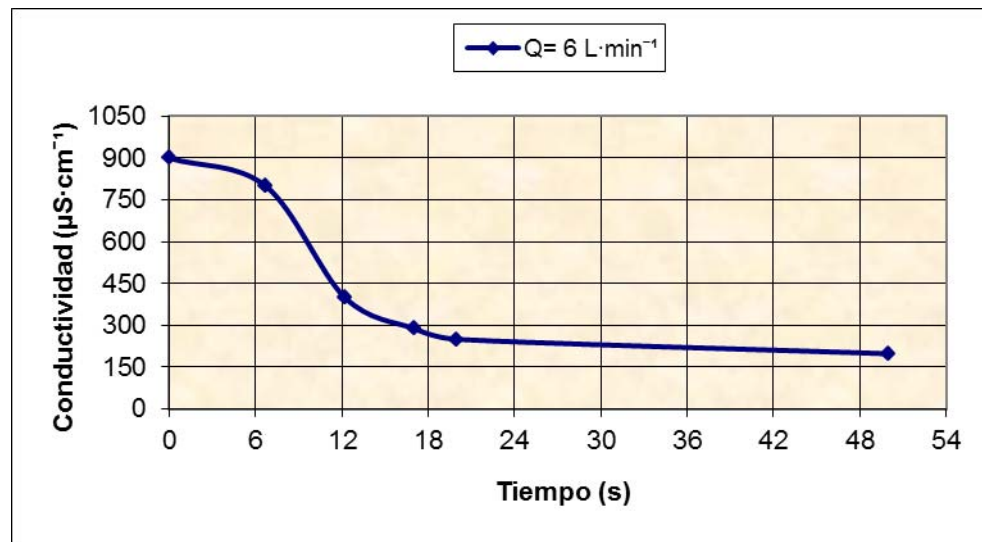


Figura 3.4 Comportamiento de la conductividad en función del tiempo de residencia en la zona de ingreso del reactor flujo pistón con deflectores entre el punto 1 y 2 de muestreo para flujo medio

Se muestra que la determinación de la distribución del tiempo de residencia en el reactor tubular flujo pistón, mediante la medición del cambio de conductividad debido a la inyección puntual del trazador, proporciona información sobre el régimen de flujo que se desarrolla en el interior del reactor. La inyección puntual del trazador tiene influencia en la curva de tendencia del reactor. Los resultados presentados hacen ver que al inicio del sistema ya se presentan los efectos de dispersión en el flujo, principalmente debido a factores de orden macroscópico como a la influencia del perfil de velocidad y que a través de los datos registrados a la salida del sistema se demuestra la existencia de zonas muertas, considerado también como un factor macroscópico de dispersión, puesto que debido a este efecto, los tiempos de permanencia de los elementos del trazador se incrementan y más aún cuando el caudal que circula por el sistema es bajo.

Las mediciones de la conductividad permiten mejorar el diseño del reactor escalado, con la colocación de deflectores entre los puntos de muestreo 1 y 2 mejoran los efectos locales de dispersión, y permitirá una turbulencia desarrollada en la primera parte del reactor con una incidencia en el área de contacto reactivo – níquel presente en el fluido.

3.2. Análisis termodinámico

Las principales transformaciones físico-químicas propuestas por Cuba, CEINNIQ, (2004), para el proceso de precipitación del níquel presente en el licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel son:

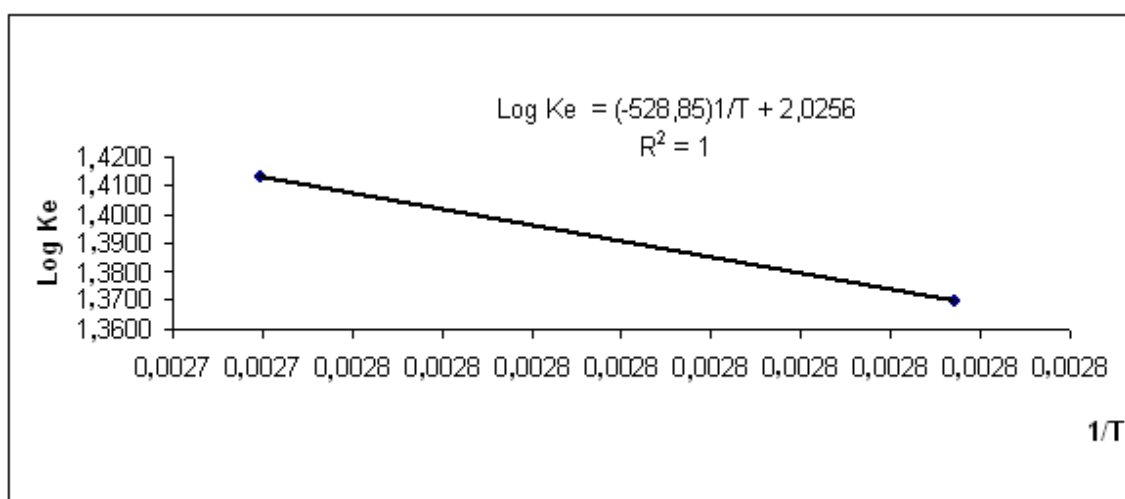
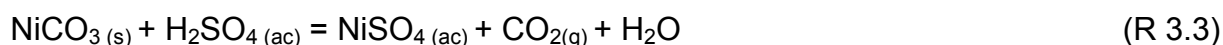


Figura 3.5 Dependencia de log Ke de la reacción 3.2 con el inverso de la temperatura

En la figura 3.5 se muestra cómo el aumento de la temperatura favorece la reacción, pero la constante de equilibrio es muy pequeña, esto indica que dicho equilibrio no ejerce mucha influencia en la formación de los productos.

En la figura 3.6 se muestra el comportamiento del logaritmo de la constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura para la reacción del níquel en suspensión con el ácido sulfúrico (R 3.3), comprobándose que el incremento de la temperatura provoca una disminución de la constante de equilibrio, puesto que se trata de una reacción exotérmica, luego no se favorece la formación del sulfato de níquel, desde el punto de vista termodinámico, o sea, el paso de carbonato de níquel a sulfato de níquel. El aumento de la temperatura dificulta la misma, pero no impide que ocurra, pues tiene una constante de equilibrio que asegura que se favorezca la

reacción en el sentido de la formación de los productos, generando energía en forma de calor, que beneficia la reacción (R 3.2).

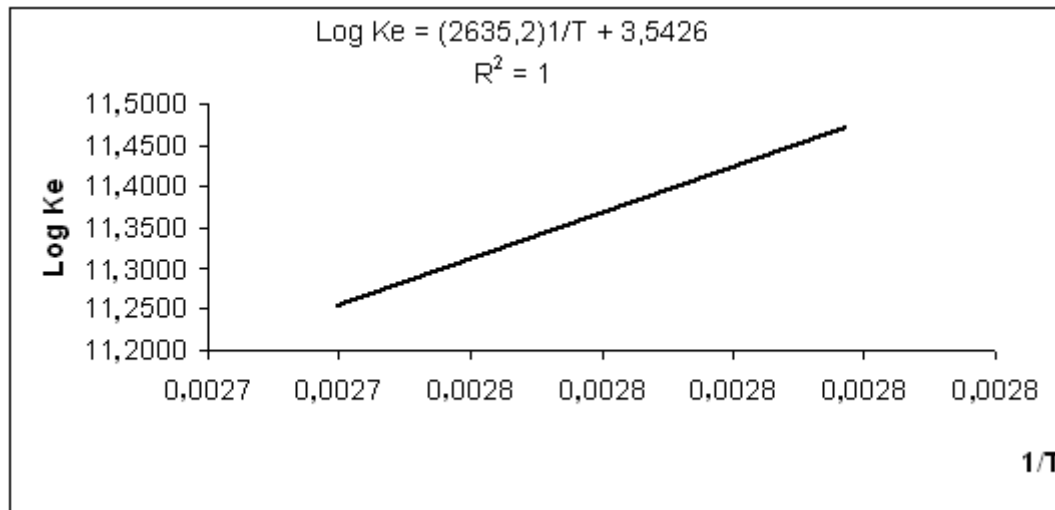


Figura 3.6 Dependencia de log de Ke de la reacción R 3.3 con el inverso de la temperatura

3.3. Análisis estadístico-matemático

El análisis estadístico- matemático, se realizó con el fin de analizar la influencia de las variables temperatura, presión y concentración del reactivo en el proceso de precipitación del níquel presente en el reboso del sedimentador de carbonato de níquel, éste es el encargado de mostrar la correlación entre los parámetros tecnológicos de entrada con relación a la eficiencia del proceso de precipitación.

Los resultados obtenidos fueron sometidos en primer orden a un control de homogeneidad para el caso de la influencia de los principales parámetros. Los valores promedios de precipitación de níquel se muestran en la Tabla 3.1



Tabla 3.1 Comportamiento de la precipitación promedio del níquel

Tiempo (s)	Prueba	% ξ	Prueba	% ξ	Prueba	% ξ	Prueba	% ξ
0	1	0	3	0	5	0	7	0
6		50,23		50,01		48,99		49,25
10		65,12		64,20		63,8		62,80
17		75,33		75,29		75,43		74,82
20		89,33		89,92		89,51		88,45
50		97,83		97,65		97,43		95,51
0	2	0	4	0	6	0	8	0
6		48,56		47,00		48,24		49,4
10		63,21		61,50		60,07		61,50
17		73,60		71,30		71,87		72,64
20		87,33		86,76		86,44		86,08
50		96,89		95,94		97,86		95,05

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

Tabla 3.2 Dispersión por filas

No	Dispersión S_i^2	Cochran G
1	0,013	0,004
2	1,051	0,334
3	1,010	0,321
4	0,419	0,133
5	0,098	0,031
6	0,035	0,011
7	0,469	0,149
8	0,056	0,018

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

Tabla 3.3 Criterio de Cochran calculado y tabulado

G calculado	G tabulado
0,464	0,491

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

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

Tabla 3.4 Dispersión y error de reproducibilidad

Dispersión de reproducibilidad, S_y^2	Error de reproducibilidad, S_y	t_{cal}	t_{tab}
0,464	0,363	2,75	1,74

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

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

$$\xi_{Ni} = 96,77 + 0,3362T + 0,733P + 0,0306c - 0,208TP + 0,327Tc - 0,456Pc + 0,016TPc$$

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

Resultó ser el error de la prueba. $S_p = 0,074$

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

Tabla 3.5 Significación de los coeficientes de la ecuación de regresión

Coeficientes	Valor	t_{calc}
b₀	96,77	1305
b_T	0,3362	4,534
b_P	0,733	9,883
b_{c(N4HHS)}	0,0306	4,129
b_{TP}	-0,208	-2,803
b_{T c(N4HHS)}	0,327	4,410
b_{P c(N4HHS)}	-0,456	-6,085
b_{T, P, c(N4HHS)}	0,016	0,219

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

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

$S^2_{adec} = 0,00$ y el valor del criterio de Fisher calculado por la expresión es $4.8968E-27$ y el Fisher tabulado es 2,59.

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

Partiendo de este criterio se obtiene el modelo de regresión para la precipitación de níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel es la siguiente:

$$\xi_{Ni} = 96,77 + 0,3362T + 0,733P + 0,0306c - 0,208TP + 0,327Tc - 0,456Pc$$

Según el modelo obtenido para el rango de parámetros estudiados, la precipitación media del níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel es de 96,77 % .

Los coeficientes, b_P , b_T y $b_{C(NH_4HS)}$ miden cómo afecta cada factor a la precipitación del níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel. El proceso que provoca una mayor precipitación, es variar la presión de 196 a 284 kPa , el valor $b_P = 0,733$, lo que indica que el rendimiento aumenta en esa cantidad al variar la presión en ese rango. En orden decreciente el segundo parámetro que más influye es temperatura con un valor de $b_T = 0,3362$. Variar la temperatura entre 363 K y 343 K, también trae consigo un incremento en la eficiencia de precipitación del níquel y por último, aunque su efecto es menor que en los casos anteriores, la concentración del hidrogenosulfuro de amonio. Por lo que, para incrementar la eficiencia en el proceso de precipitación del níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel, es necesario realizar los principales ajustes en la presión en primer orden, seguido de la temperatura, y por último la concentración del agente precipitante. Teniendo todos estos parámetros ajustados su influencia positiva sería directamente proporcional a la eficiencia de precipitación.

Sin embargo, esta interpretación se deberá matizar al considerar las interacciones, los efectos miden la influencia que tiene la combinación de factores en el proceso de precipitación del níquel. En el modelo se plantea que existe interacción cuando el efecto de un factor es diferente a distintos niveles de otro(s) factor(es). Se puede comprender si se evalúa el efecto de cada factor por pares de experimentos.

Tienen influencia positiva las interacciones b_{TC} ; mientras que las interacciones que influyen de forma negativa son: b_{TP} y b_{PC} . Variar la presión de 196 a 284 kPa siempre aumenta la eficiencia de precipitación del níquel. Sin embargo, con la concentración inicial del agente precipitante de $85 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, aumenta aproximadamente un 97,51%. Variar la temperatura tiene un efecto distinto de acuerdo a la concentración inicial, lo que quiere decir, que el efecto de interacción entre la temperatura y la concentración inicial $b_{TC} (NH_4HS)$ es igual a 0,327. Este valor alerta de que $b_T = 0,3362$ es un promedio entre valores muy distintos (97,51 y 97,77 %).

Si el efecto de la temperatura depende de la concentración inicial del agente precipitante hidrogenosulfuro de amonio, entonces este depende de la temperatura.

3.4. Influencia de los parámetros temperatura, presión y concentración del agente precipitante

El análisis de los resultados experimentales se puede considerar como muy satisfactorio, pues la eficiencia de precipitación mostró un comportamiento favorable de 96,77 % promedio. El promedio de eficiencia después de la puesta en marcha del reactor tubular desde 2010 hasta marzo de 2011 promedia 94,98 % , de acuerdo con la información registrada en el portal empresarial de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara teniendo en cuenta el coeficiente de pérdidas al medio ambiente.

Para analizar los resultados obtenidos en la precipitación de una forma más completa, se partirá de una valoración en cada variable experimental por separado, para así diferenciar mejor su influencia sobre el sistema, a partir de los dos niveles de experimentación para cada una de ellas.

3.4.1. Influencia de la temperatura sobre el proceso de precipitación

Los resultados del estudio termodinámico y estadístico experimental del proceso de precipitación de níquel a partir del licor reboso del sedimentador de carbonato con hidrogenosulfuro de amonio como agente precipitante señala a la temperatura como uno de los factores principales que determina el porcentaje de precipitación de níquel.

En la figura 3.7, se muestran las curvas de la influencia de la temperatura en la precipitación del níquel. La temperatura como una de las variables del proceso de precipitación del níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel, tiene una influencia directamente proporcional con respecto al porcentaje de precipitación, es decir, con el incremento de la temperatura se incrementa la precipitación del níquel.

Para valores de temperatura de 363 K, se obtiene una eficiencia de precipitación superior al 97,53 %, mientras que para temperaturas de 343 K, la precipitación del níquel solo alcanza 95,05 % para un tiempo de precipitación de 50 s, lo que indica

que existe una influencia significativa de la temperatura en la precipitación del níquel, por lo que tiene que ser considerada como un parámetro fundamental dentro del proceso de precipitación en reactores tubulares flujo pistón a presión en el proceso de recuperación de níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel.

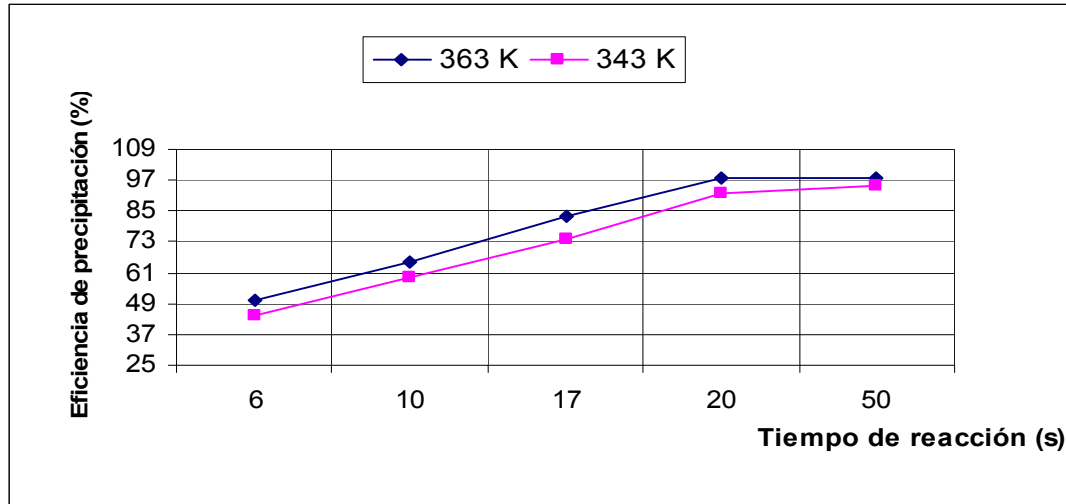


Figura 3.7 Influencia de la temperatura en la eficiencia de precipitación promedio vs tiempo

Como regularidad en las curvas se observa que tanto para temperatura de 363 K como para 343 K, la mayor eficiencia de precipitación para el níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel se obtiene hasta los 20 s y a partir de ese tiempo los incrementos de la precipitación del níquel es mínima, llegando a ser constantes aunque en mayor tendencia para 363 K.

3.4.2. Influencia de la presión sobre el proceso de precipitación

En la figura 3.8, se muestran las curvas de la influencia de la presión en la precipitación del níquel, la presión como una de las variables del proceso de precipitación del níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel, tiene una influencia directamente proporcional con respecto al porcentaje de precipitación, es decir, con el incremento de la presión se incrementa la precipitación del níquel.

La eficiencia mantuvo valores cercanos a 97,83 %, con la presión máxima no siendo así con la mínima presión, como elemento fundamental se puede apreciar que a partir de los 20 s se alcanza para las dos condiciones los valores máximos de precipitación, aunque para el valor máximo de presión la tendencia es hacer mucho mayor y estable.

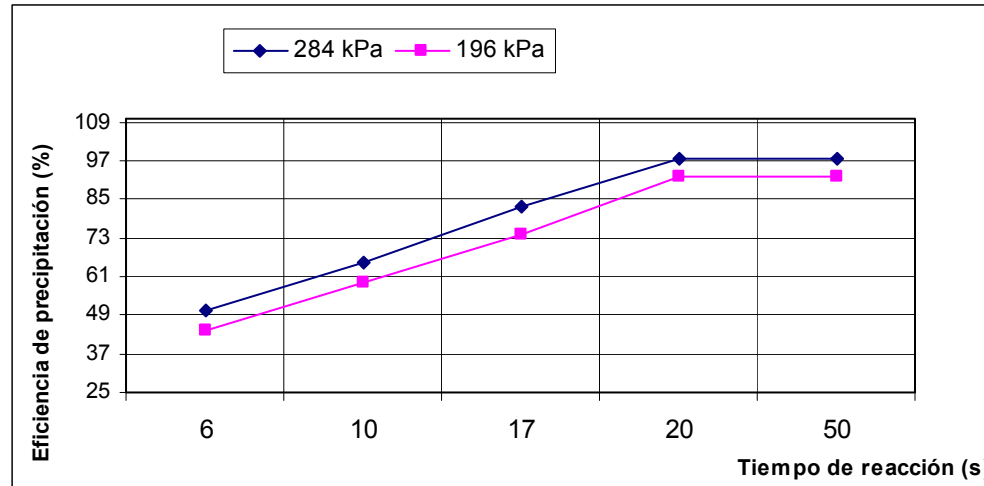


Figura 3.8 Influencia de la presión en la eficiencia de precipitación promedio vs tiempo

3.4.3. Influencia de la concentración sobre el proceso de precipitación

La concentración inicial del agente precipitante el hidrogenosulfuro de amonio juega un papel fundamental en la precipitación del níquel a partir del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel. En la práctica industrial las concentraciones manejadas son las idénticas aplicada al objeto de la investigación.

En la figura 3.9 se muestra la curva de influencia de las concentraciones iniciales del agente precipitante

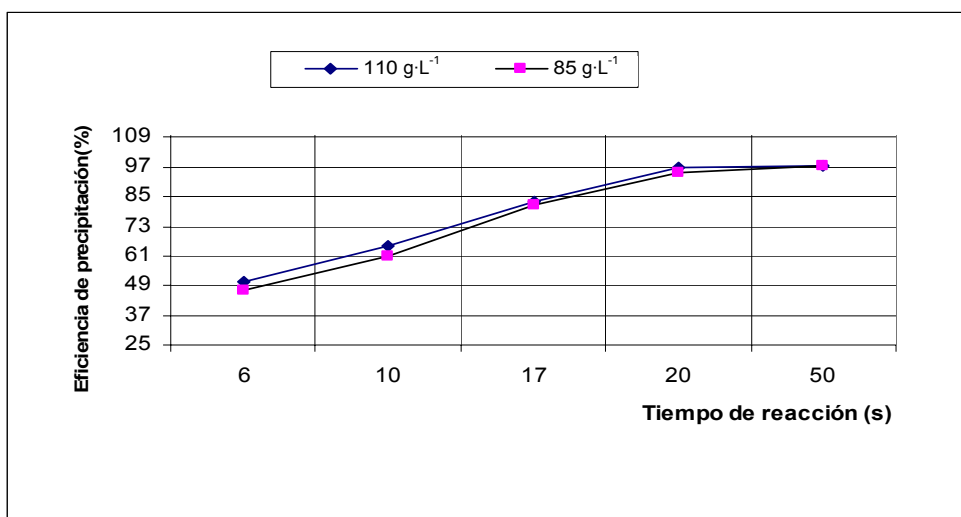


Figura 3.9 Influencia de la concentración en la eficiencia de precipitación promedio vs. Tiempo

Según se puede observar en la figura 3.9, la concentración inicial $85 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ influye positivamente sobre la precipitación del níquel, directamente proporcional, es decir, a medida que aumenta la concentración inicial, la precipitación aumenta aunque la diferencia entre los valores de estudio es pequeña, pues cuando la concentración inicial es de $85 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, el valor de precipitación de níquel es de aproximadamente 96,58 % y para la concentración de $110 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, el valor de extracción es de 97,05 %. En las curvas se observa la tendencia a un incremento de la precipitación de níquel hasta un tiempo de 17 s y a partir de ese tiempo los incrementos son mínimos hasta que se hacen casi constantes.

3.4.4. Comportamiento de la relación entre las variables de estudio y la variable de salida (precipitación de níquel)

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

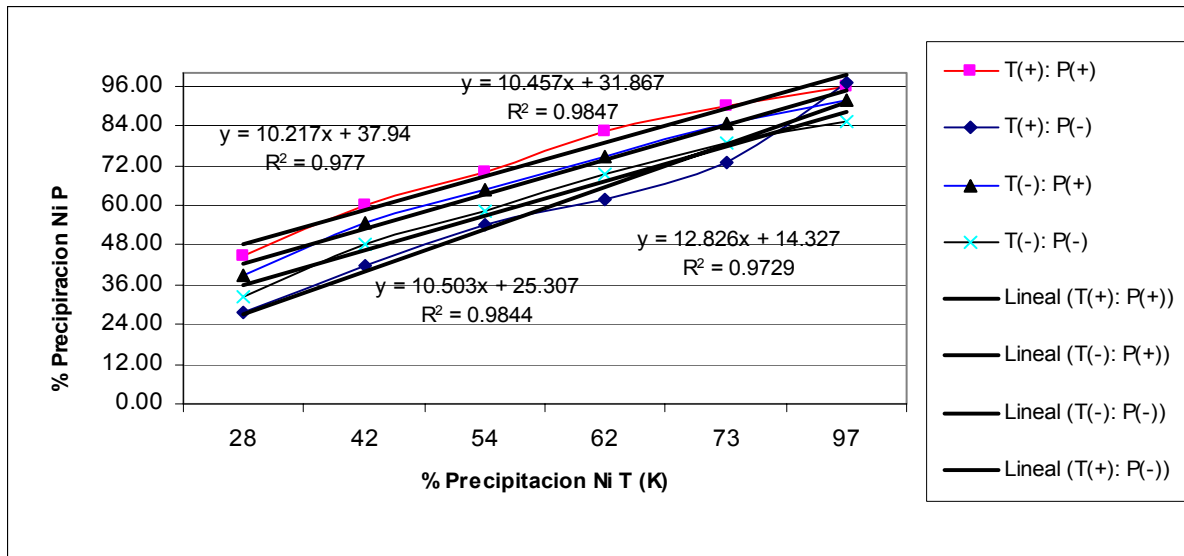


Figura 3.10 Comportamiento de la precipitación de níquel (T vs P)

Se observa que en la interacción de la temperatura con la presión, la mayor influencia en el porcentaje de precipitación es cuando los valores de temperatura son mayores y la presión es máxima, lo cual indica que la precipitación depende más de la presión y eso lo da la pendiente de la curva, la que es mayor, mientras mayor sea la temperatura, sin dejar de mencionar la concentración aunque en menor grado.

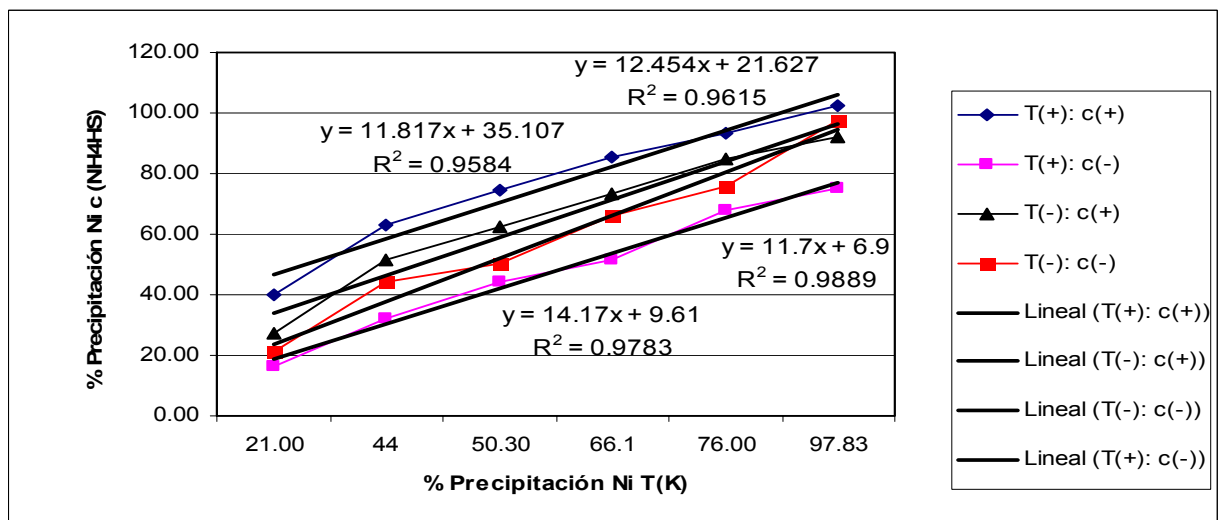


Figura 3.11 Comportamiento de la precipitación de níquel (T vs c(NH₄HS))

Se observa que en la interacción de la temperatura con la concentración inicial del hidrogenosulfuro de amonio, la mayor influencia en la precipitación del níquel es cuando los valores de temperatura son máximos y la concentración del reactivo máxima, lo cual indica que la precipitación depende más de la temperatura que de la concentración inicial y eso lo da la pendiente de la curva, la que es mayor, mientras mayor sea la temperatura.

En la interacción de la temperatura con la concentración, el mayor porcentaje de precipitación ocurre cuando la temperatura y la concentración aumentan.

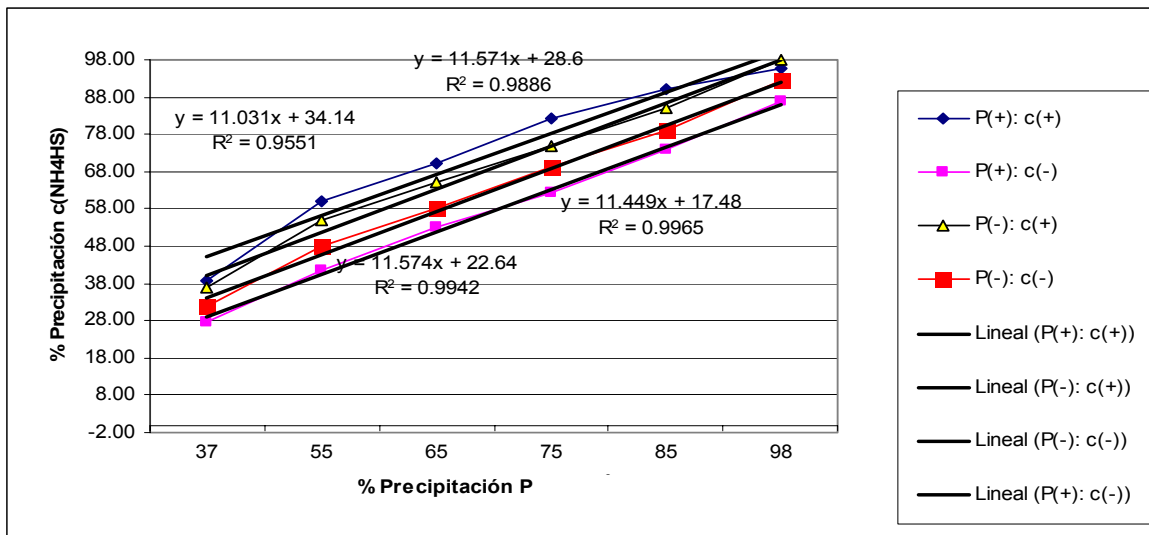


Figura 3.12 Comportamiento de la precipitación de níquel (P vs c(NH₄HS))

En la interacción de las variables presión y concentración del agente precipitante, el mayor porcentaje de precipitación del níquel proveniente del reboso del sedimentador de carbonato de níquel ocurre a valores altos de concentración de hidrogenosulfuro de amonio y valores altos de presión, lo que indica que la variable de la interacción que más influye en la precipitación, es la presión.

3.5. Caracterización del sulfuro precipitado

La caracterización química brinda información acerca de la composición del sulfuro de níquel precipitado, mostrando el contenido de cada elemento en unidades de porcentaje. Estas determinaciones se realizaron por los métodos establecidos según

la norma: NEIB 300-01: 2001 para análisis químicos. Los resultados referentes a la composición química no son semejantes a otras investigaciones, debido a que este sulfuro de níquel es producto del licor de reboso del sedimentador de carbonato, parte del proceso donde no se han realizado investigaciones concluyentes con anterioridad. Los resultados se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Composición química del sulfuro de níquel

Elementos metálicos	Contenido (%)	Elementos metálicos	Contenido (%)
Ni	31,5	Mn	0,30
Co	0,51	H₂O	5,63
Fe	0,24	NH₃	0,51
Cu	0,08	Mg	0,05
Zn	0,01	-	-

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

El principal metal componente del sulfuro obtenido es el níquel, mientras el resto tienen valores inferiores al 1 % . El alto contenido de níquel se debe a que el licor clarificado ya ha sido sometido a un proceso selectivo de precipitación de cobalto, donde conjuntamente con éste, precipitan gran parte de los componentes que aún quedan presentes con valores inferiores al 1 % . La caracterización granulométrica se referencia en la figura 3.13, donde se muestra el tamaño de partículas:

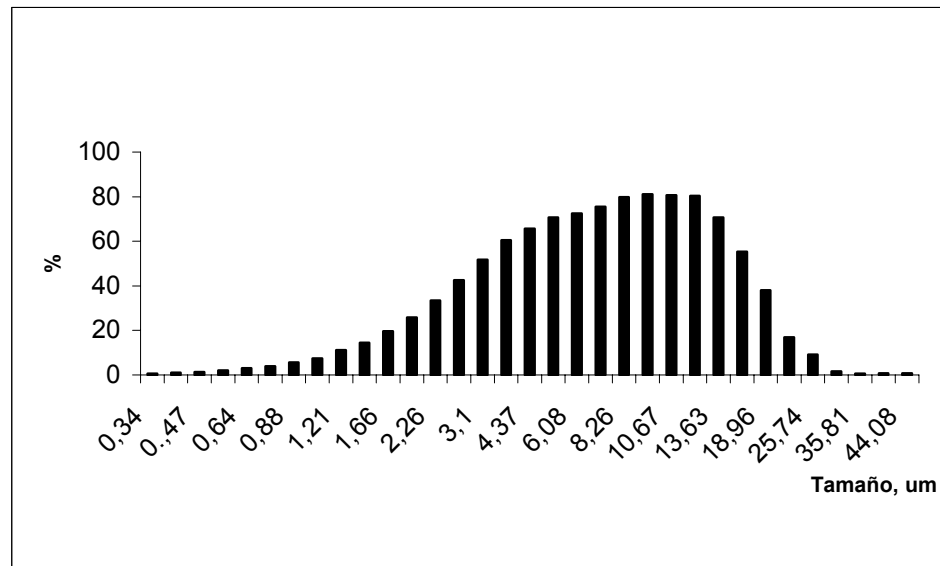


Figura 3.13 Comportamiento del tamaño de partícula del sulfuro de níquel precipitado

En la figura 3.13, se puede apreciar que el tamaño de partículas alcanza valores promedio de 10 a 12 micrones, aunque los valores pueden llegar hasta 44 micrones. También se puede caracterizar en función de otros parámetros que fueron determinados y no están disponibles en otras bibliografías, tales como: el área de la superficie específica: $13\,778,51\text{ cm}^2\cdot\text{cm}^3$, diámetro armónico promedio 4,355 micrones, diámetro cuadrático 9,601 micrones y el diámetro aritmético 7,927 micrones.

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

3.6. Valoración socio- ambiental y económica

3.6.1. Socio – ambiental

El hidrogenosulfuro de amonio en su descomposición genera el sulfuro de hidrógeno (H_2S), siendo este un gas que puede ocasionar muchos daños, estos se manifiestan en la interacción de las personas con este gas. Los daños que puede ocasionar el contacto con el sulfuro de hidrógeno pueden ser muy perjudiciales y variados ya que

es un gas irritante y asfixiante, capaz de absorberse a través de la piel humana. En bajas concentraciones (20-150 ppm) provoca irritación en los ojos. Concentraciones ligeramente superiores, irritación en las vías respiratorias seguidas de edemas pulmonares y cuando las concentraciones sobrepasan los 500 ppm, ocasiona daños severos e incluso la muerte.

Realizada la investigación, donde se trabajó con concentraciones medias del reactivo y un 5 % menos del exceso estequiométrico, se refleja la necesidad de aplicar la investigación al problema planteado, de ser aplicada se dejarían de verter 140 L mensuales de hidrogenosulfuro de amonio y por ende disminuiría la carga contaminante al dique de cola y se ayudaría a mejorar los daños a los ecosistemas del entorno de la presa.

3.6.2. Valoración económica.

Para el análisis económico es imprescindible destacar que según los resultados experimentales es posible disminuir el consumo de reactivo hidrogenosulfuro de amonio en 0,5 toneladas diarias, el cual, tiene un costo de 676.70 USD la tonelada. En la Tabla 3.4 se muestran los aportes económicos por concepto de ahorro de reactivo.

Tabla 3.7 Aportes económicos por concepto de ahorro de reactivo

	1 día	30 días	365 días
Toneladas (t)	0,5	15	5475
Importe (\$)	336,85	10 105,5	3 688 507,5

Con el consumo de reactivo determinado por la investigación, el ahorro que representa sobrepasa los tres millones de pesos convertibles anuales.

Por concepto de aumento de la eficiencia, se incrementa considerablemente el ingreso monetario, pues una tonelada de sulfuro de níquel representa un valor de 1852 dólares. Los resultados experimentales muestran una eficiencia por encima del 96 % . La producción de la planta es aproximadamente 2,3 toneladas por día. Tomando como referencia solamente un 96 % de eficiencia, se incrementa la

producción en 0,069 toneladas diarias. Los resultados se pueden apreciar de forma más precisa en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Aportes económicos por concepto de aumento de eficiencia

	1 día	30 días	365 días
Toneladas (t)	0,069	2,07	755,55
Importe (\$)	127,788	3 833,64	46 642,62

Como se puede apreciar en la Tabla 3.8, solamente tomando como referencia un incremento de la eficiencia hasta el 97 %, el incremento monetario alcanza valores cercanos a los \$ 46 642,62.

Conclusiones del Capítulo 3

- El modelo estadístico-matemático para el proceso de precipitación muestra que las variables independientes de mayor influencia en el proceso de precipitación del sulfuro de níquel son: primero la presión, segundo la temperatura y por último la concentración aunque en menor grado.
- Se establecieron los modelos termodinámicos que describen el proceso de precipitación de sulfuro de níquel en función de la temperatura, donde la K_e depende de la naturaleza de la especie precipitada.
- Los cálculos económicos preliminares de las pruebas, aplicados a la precipitación del sulfuro de níquel, demuestran que es factible la aplicación del modelo obtenido.
- Desde el punto de vista socio ambiental la disminución de la dosificación de reactivo disminuye los daños al ecosistema, así como una mejora en las estructuras metálicas de las instalaciones y equipos automáticos de control de procesos.

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

- Durante la investigación se demostró que para la precipitación del níquel proveniente del sedimentador de carbonato de níquel los parámetros de estudio tienen influencia positiva, siendo el de mayor influencia la presión, seguido de temperatura, y por último la concentración del agente precipitante aunque en menor grado.
- En las condiciones prefijadas, es posible un alto porcentaje de precipitación del níquel proveniente del sedimentador de carbonato de níquel. Para temperatura de 363 K , concentración inicial de $110 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, y presión 284 kPa , se obtiene un porcentaje de precipitación superior a 97, para un tiempo de 50 s.
- Se obtuvo el modelo estadístico – matemático que se adecua al rango de parámetros seleccionados para la precipitación del níquel presente en el licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel.

RECOMENDACIONES



RECOMENDACIONES

- Considerar en futuras investigaciones, la posibilidad de realizar el estudio a escala industrial.
- Utilizar los métodos y herramientas empleados en la investigación, así como el comportamiento de los parámetros durante el proceso de precipitación de sulfuros de níquel, como referencia en futuros trabajos investigativos.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Aguilar, R., Martinez- Guerra R., Poznyak A., (2002), "Reaction heat estimation in continuos chemical reactors using high gain observers". *Chemical Engineering Journal*, Vol. 87 (No. 3), pp 351-356.

Aguilera Dall, M, (2000), "Precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacal". Trabajo de Diploma, ISMM.

Ávila Navarro, L, (1997), "Estudio preliminar de la oxidación y disolución de sulfatos de Ni y Co". Trabajo de Diploma, ISMM.

Bechtloff, B; P Justen y J, Ulrich, (2006), "The kinetics of heterogeneous solid-liquid reaction crystallizations", [on line].

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/81502258/START>.

Bernardo D., (2009), "Diseño, construcción y evaluación de un reactor flujo pistón de forma helicoidal escala laboratorio". Trabajo de Diploma, Guatemala.

Capote Flores. N., (1996), "Caracterización del proceso de precipitación-oxidación de sulfuros mixtos obtenidos a partir de licores carbonato amoniacales". Tesis de Maestría, Universidad de Oriente.

Carballo S., (2007), "Diseño de reactores II, reactor tubular de flujo pistón".

Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad Mayor de San Simón, Cochabamba.

Castañeda D., (2001), "Obtención de carbonatos e hidróxido de alta pureza". Centro de investigaciones de la laterita", Informe de progreso.

Chang. L., (1986), "intensificación del proceso de precipitación de sulfuros en el proceso ácido de Moa". Centro de investigaciones para la industria minero metalúrgica, Informe Técnico.

Chang, C. A., (2001), Coello, V. A., " Consideraciones sobre la metodología de investigación a escala de laboratorio para la reducción de menas lateríticas". *Rev. Minería y Geología*, Cuba, Vol. XVIII (No.3-4): pp. 83-95.



- Cuba, Centro de investigaciones de la laterita, (s.a) “Recuperación del cobalto y tratamiento y tratamiento de efluentes”. Proyecto de progreso.
- Cuba, CEINNIQ., (2004), “Estudio de la precipitación de Níquel disuelto”.
- Coello Mariño, N., (2001), “Influencia de la aireación en la precipitación selectiva del cobalto”. Trabajo de Diploma, ISMM.
- Fernández P., (1992), “Estudio de factibilidad sobre refinación de los sulfuros de Ni + Co utilizando la tecnología Slovaca de Sered”. ECRRL, Informe Técnico.
- Garrido Rodríguez, M; Fernández M, E y Otros., (2000), “Precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato-amoniacaes”. Minería y Geología. Vol.XVII. Nº 3 y 4.61-77.
- Garrido Rodriguez, M., (2003), “Precipitación de sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones carbonato amoniacaes”. Tesis de Doctorado, ISMM.
- García, Y y Sosa, M, (1998), “Precipitación de hierro (III) con hidróxido de amonio como agente precipitantes, en la primera etapa, a un pH de 3.5 unidades” Informe técnico, Facultad de Metalurgia, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa.
- González Conte, E., (2000), “Precipitación de sulfuros (Níquel y cobalto) a partir de soluciones sintéticas”, Trabajo de Diploma, ISMM.
- González, L., (1991), “Cinética de la precipitación de sulfuros de cobalto de los licores amoniacaes que contienen níquel “, Informe técnico, Centro de investigaciones del níquel, Moa.
- González, E., (2000), “Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes sintéticas”, Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa.
- Guerasimov, J et..al., (1971), Curso de química física. Tomo I. Editorial Mir. Moscú.
- Hernández Pérez. R y Roque Rodríguez. A., (1986), “Recuperación de níquel de los efluentes de la destilación con sulfuro de sodio”, ECRRL, Informe Técnico.
- Hernández Pérez. R., (1992), “Valoración económica del proyecto de recuperación de níquel disuelto en los efluentes de la destilación”, ECRRL, Informe Técnico.
- Hernández Pérez. R., (1996), “Proyecto para la modernización de la instalación de recuperación del níquel disuelto en los efluentes de la destilación del licor producto”, ECRRL, Informe Técnico.



- Hernández Sampier, R., (2004), Metodología de la Investigación. Ed. Félix Varela, La Habana,. 475 y 475p.
- Lissabet. G., (1995), "Recuperación del níquel disuelto "ECRRL, Informe Técnico.
- Lobaina, O., (1994, 1998), "Pruebas a escala de banco para analizar el uso del sulfuro de sodio en la precipitación de sulfuros", Informe de investigación, Centro de Investigaciones del Níquel, Moa.
- Magaña Haynes, M y otros., (2007), "Optimización de la precipitación de cobalto en los licores de la primera y segunda etapas de lixiviación", CEINNIQ", Proyecto N° 11068.
- Matos Tamayo, R y Hing Cortón R., (1988), Aspectos fundamentales de la química física, Tomo II. Ed. Pueblo y Educación. La Habana, 343p.
- Mellor, J., (1937), A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Tomo XV. Longmans Green, Londres.
- Ménes Vuelta. G., (1998), "Separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones amoniacaes", Trabajo de Diploma, ISMM.
- Milián Marín, A., (2002), "Estudio cinético del proceso de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto presentes en el licor de desecho WL, con hidrogenosulfuro de sodio", Trabajo de diploma, ISMM.
- Miranda, A, Labrada, A y Sosa, M., (2002), "influencia de la temperatura, velocidad de agitación y concentración de reactivo hidrogenosulfuro de sodio sobre la precipitación de los sulfuros metálico", Informe Técnico, Instituto Superior Minero Metalúrgico.
- Mitrofanov, S. I; Barski, L. A y Samygin, V. D., (1982), Investigación de la capacidad de enriquecimiento de los minerales, Ed. Mir, Moscú.
- Mosqueda M, A., (2005), "Estudio de la precipitación del níquel disuelto con recirculación del sulfuro de níquel como semilla", "Centro del níquel", Reporte técnico.
- Perry, H. S. and C.H. Chilton., (1999), "Chemical Engineer's Handbook". Ed. Pueblo y Educación. Tomo I.



Prilostky G y Bobes L., (1998), "Parámetros que influyen sobre la cinética de precipitación de los sulfuros de níquel + cobalto 2da parte, "CIPIMM" , Informe técnico.

Remy H., (1973), Threatise on Inorganic Chemistry, Tomo II, Editorial Revolucionaria, La Habana.

Reyes Matos, R., (1997), "Experimentos industriales en el proceso de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto", Revista Tecnológica. Vol. I. N°1. 1997.40-46.

Rodríguez, Y., (1995), "Estudio del proceso de precipitación de metales en forma de sustancias poco solubles durante el tratamiento del licor amoniacoal CI de la Empresa Ernesto Che Guevara, con el residual agua del cooler de la Empresa Moa Nickel S.A. Pedro Soto Alba", Trabajo de Diploma. ISMM.

Rondón Contreras. I., (2001), "Evaluación de las condiciones hidrodinámicas en la precipitación del óxido de cobalto (III) hidratado", Trabajo de Diploma, ISMM.

Rondón Contreras. I., (2011), "Precipitación del níquel en forma de sulfuro del licor de reboso del sedimentador de carbonato de níquel". Tesis en opción al grado de Master en Ciencias Técnicas. Moa, ISMM.

Santana Milanés, Y y López Molina, Y., (2002), "Estudio de circuito de ensemillamiento de Cobalto en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara", Trabajo de diploma, ISMM.

Suárez, A, (1998), "Análisis del proceso de precipitación de sulfuros a partir de los licores carbonato amoniacoales", Tesis en opción a Master en Ingeniería de procesos, Universidad de Oriente.

Sushokov, V., (1971), Termodinámica Técnica. Ed. Mir, Moscú, 415p.

Sosa Martínez, M., (2006), "Regularidades físico químicas en la recuperación de las principales especies metálicas del licor residual de la empresa Comandante Pedro Soto Alba, Moa Nickel. S.A", Tesis de Doctorado, ISMM.

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



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

Zelikman, A; G.Voldman y L. Veliaevskaya., (1975), “Teoría de los procesos hidrometalúrgicos”. Editorial Metalurgia. Moscú.