

Resistencias de filtración del carbonato de níquel

Filtration resistances of nickel carbonate

Ing. Jorge Rafael Gutiérrez-Olmos^I, jrgutierrez@sn.moa.minem.cu,
MSc. Armando Rojas-Vargas^{II}

^ICentro de Investigación y Desarrollo del Níquel "Alberto Fernández Montes de Oca", Holguín, Cuba;

^{II}Empresa de Servicios Técnicos de Computación, Comunicaciones y Electrónica "Rafael Fausto Orejón Forment", Holguín, Cuba

Resumen

En el presente trabajo se estudió experimentalmente la filtración del carbonato de níquel a escala de laboratorio, para evaluar el efecto del pH de la suspensión, la composición química y finesa de la sal sobre la resistencia específica de la torta y la resistencia de la membrana. La filtración se realizó a temperatura de 80 °C, 16 % en peso de sólidos y caída de presión constante de $3,758 \cdot 10^4$ N/m², aplicando como membrana el papel Kraft. Se obtuvo que al incrementar la concentración de dióxido de carbono en la sal (1,9 a 4,4 %), disminuyó el contenido de azufre (3,09 a 1,84 %) y la resistencia específica de la torta. Se muestra el rango de pH para el mínimo de resistencia específica y humedad de la torta; cuando el pH aumenta de 7,40 a 8,76, incrementa la concentración de sólidos suspendidos en el filtrado de 38 a 105 mg/L. A pH menor que 7,82, se obtuvieron los inferiores valores de diámetro promedio de partícula (dp); y la resistencia específica de la torta incrementó debido al efecto combinado de las variables: concentración de dióxido de carbono en la sal, pH de la suspensión y dp. Se propuso un modelo para estimar la resistencia específica de la torta.

Palabras clave: *carbonato de níquel, resistencias de filtración, pH.*

Abstract

In the present work, the filtration of nickel carbonate was studied experimentally to laboratory scale, to evaluate the effects of suspension pH, chemical composition and fineness of the salt over of specific cake resistance and the medium resistance. The filtration was realized to a temperature of 80 °C, 16 % in weight of solids and constant pressure drop of $3,758 \cdot 10^4$ N/m, applying as membrane the Kraft paper. It was obtained that by increasing the concentration of carbon dioxide on salt (1,9 to 4,4 %), it diminishes the content of sulphur (3,09 to 1,84 %) and the specific cake resistance. It was showed the pH's range for the minimum of specific resistance and cake humidity; when the pH increases from 7,40 to 8,76, increment the concentration of solids in the filtrate from 38 to 105 mg/l. To smallest pH than 7,82, the inferior values of average particle diameter (dp) was obtained; and the specific cake resistance incremented due to the combined effect between the variables: Concentration of carbon dioxide in salt, the pH of the suspension and dp. A model to estimate the specific cake resistance were proposed.

Keywords: *nickel carbonate, pH, filtration resistances.*

Introducción

Este trabajo se desarrolla en el proceso de extracción de níquel y cobalto por la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal, en la etapa de destilación y obtención del carbonato de níquel.

El proceso de destilación presenta pérdidas de amoníaco y dióxido de carbono en el efluente líquido, lo que incide sobre la eficiencia metalúrgica y el medio ambiente. Para disminuir dichas pérdidas, se recomendó implementar el control de la operación por el pH de la suspensión de carbonato de níquel y la alimentación de licor carbonato amoniacal enriquecido en CO₂ por un plato lateral de las columnas de destilación. Se ha investigado que estos métodos de operación ofrecen otras ventajas tales como: reduce del consumo de reactivo de precipitación de níquel, eleva la concentración de dióxido de carbono y disminuye la concentración de azufre en el carbonato, aumenta el diámetro promedio de las partículas y la velocidad de sedimentación. La influencia del pH sobre la velocidad de secado de la sal es débil [1, 2, 3, 4].

El propósito de este trabajo fue determinar la influencia de los factores: composición química y fineza del carbonato; pH de la suspensión y sus interacciones, sobre las resistencias de filtración: resistencia de la membrana y resistencia específica de la torta.

Entre las variables que deciden la eficiencia de la filtración se relacionan: El medio filtrante, presión de filtración, temperatura de la suspensión, espesor de la torta, características químico-físicas del sólido (densidad real, aparente, tipo y tamaño de partícula, composición química) y de la suspensión (potencial Z, pH, concentración de sólidos y resistencia o dureza de los flóculos).

La presión de operación, fuerza impulsora, conlleva a un aumento del caudal o velocidad de filtración de tortas ya sean granuladas, espesas o muy finas, siendo significativo para las primeras. En otros casos, la torta se caracteriza por una presión crítica por encima de la cual, la velocidad de filtración incluso disminuye. La presión es directamente proporcional a la resistencia específica de la torta, tal como una función potencial [5, 9].

La viscosidad se desempeña como una variable inversamente proporcional a la velocidad de flujo de filtrado, para atenuar estos efectos suelen utilizarse disolventes. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de filtración de sólidos

incompresibles es evidente, sobre todo, mediante su efecto sobre la viscosidad. En las soluciones acuosas el incremento de la temperatura de 20 a 60 °C duplica la velocidad de filtrado; en el caso de los lodos, la velocidad que se desarrolla es menor [10].

La concentración mínima de la pulpa para la filtración, depende de la naturaleza del sólido y del medio filtrante. Para pastas de cerámica, se han reportado rangos donde la resistencia específica es independiente de la concentración inicial; para una suspensión de carbonato de calcio, la relación es directamente proporcional tal como una función potencial. Para una suspensión de polystyrene, la eficiencia de remoción estuvo determinada por la interacción entre la concentración, el área superficial, el diámetro de partícula y la fuerza iónica [6, 11].

Existe un tamaño crítico de las partículas para la filtración, en dependencia del tamaño de los poros del medio filtrante. Una disminución del tamaño medio de los flóculos (suponiendo constante la distribución de tamaños), resultaría un estrechamiento de los poros de la membrana por los que atraviesa el líquido y por lo tanto, un aumento de la resistencia a la filtración. Los sólidos muy finos o en forma de lodos forman una torta densa e impenetrable y obturan cualquier medio filtrante que sea capaz de retenerlos, para lograr una filtración más acelerada es necesario el uso de coadyuvantes, se recomienda aplicarlos en los primeros minutos de filtración y no de manera continua. Pulpas con partículas de tamaño homogéneo producen un menor empaquetamiento de la torta y por tanto, incrementan la porosidad y disminuyen la resistencia específica [5, 6, 7, 9, 10].

La magnitud del potencial zeta (pZ) da una indicación de la estabilidad del sistema coloidal. Si las partículas en la suspensión tienen un alto pZ (negativo o positivo) entonces tenderán a rechazarse unas a otras y no hay tendencia a flocular. Sin embargo, si las partículas tienen un potencial zeta bajo, entonces no hay fuerza para prevenir que las partículas floculen. Cuando el pZ alcanza el valor de cero se conoce como el punto isoeléctrico y es normalmente donde el sistema coloidal es menos estable. El pH, la conductividad y la concentración afectan el pZ en medio acuoso. En la filtración del agua natural, se reporta que a medida que el pZ se hace más electronegativo y el pH del agua aumenta, la turbiedad del filtrado va disminuyendo progresivamente hasta alcanzar un valor mínimo, a partir del cual es definitivamente mayor a medida que el pH aumenta.

Existe por tanto un valor óptimo de pH para filtrar el agua, que no necesariamente es igual al que se encuentra para desestabilizarla [10].

La resistencia específica de la torta es un parámetro que depende de la porosidad y puede ser modificado con la variación del pH del medio; y se ha reportado más de un mínimo de resistencia en pH ácido [11].

Materiales y métodos

Se tomaron cinco muestras de la suspensión de carbonato de níquel en la descarga de las columnas de destilación industrial. Se realizó previamente un histograma de frecuencia de concentración de amoníaco, relación $r\text{-NH}_3/\text{CO}_2$ y $r\text{-Ni/S}$ en el licor amoniacal de alimentación, y se establecieron los niveles de concentración para la toma de las muestras.

Las variables de operación de las columnas se obtuvieron directamente del producto SCADA cubano: Sistema de Supervisión y Control de procesos tecnológico EROS; y alcanzaron los siguientes valores expresados como promedio +/- desviación estándar: flujo de licor 74,6 (+/- 2,51) m^3/h ; flujo de vapor 15,52 (+/- 1,33) t/h ; temperatura en el tope 82,8 (+/- 0,95) $^\circ\text{C}$ y presión en el fondo 0,138 (+/- 0,11) kgf/cm^2 .

Los análisis químicos se realizaron por los métodos: volumétrico, gravimétrico, gasométrico y espectrofotometría de absorción atómica. El pH se midió a temperatura de 25 $^\circ$ C con un pHmetro-mV Philips con precisión 0,001pH/ $^\circ\text{C}$ y el tamaño de partícula con el analizador Analysette 22.

El licor de alimentación a la destilación se caracterizó en cuanto a concentración de amoníaco, dióxido de carbono, níquel, cobalto, azufre e iones tiosulfato y sulfato. La relación $r\text{-NH}_3/\text{CO}_2$ fue de 1,75 (+/-0,08) y $r\text{-Ni/S}$ de 2,33 (+/- 0,42).

La suspensión se filtró. El filtrado tuvo una concentración, por rango: NH_3 : 1,3 a 1,41 g/L; Ni: 0,37 a 0,75 g/L y S: 2,03 a 2,31 g/L. La sal se caracterizó en cuanto a concentración (%) de níquel, cobalto, azufre, magnesio, dióxido de carbono; se determinó la densidad real, aparente y diámetro promedio de partícula. En la tabla 1 se muestra la caracterización las muestras de sal estudiadas y los componentes de interés: Ni, S y CO_2 .

Tabla 1
Caracterización del carbonato de níquel y pH de la suspensión

No.	Concentración (%)			ρ_r (mg/L)	ε	dp (μm)	pH
	Ni	S	CO ₂				
1	48,79	2,23	3,99	2,96	0,784	17,00	8,24
2	48,39	2,58	3,24	2,79	0,813	12,11	7,40
3	48,37	2,75	2,88	3,20	0,823	13,70	7,52
4	47,20	3,09	1,90	2,85	0,801	22,64	8,76
5	45,58	1,84	4,42	2,82	0,811	11,49	7,82
\bar{x}	47,67	2,50	3,29	2,92	0,81	15,39	7,95
$\sigma(x)$	1,31	0,48	0,98	0,17	0,02	4,58	0,56

Las variables de filtración fueron:

Fijas: Presión de filtración $\Delta P = 3,758.104 \text{ N/m}^2$; área: $A = 4,275.10^{-4} \text{ m}^2$; temperatura: $80 \text{ }^\circ\text{C}$; y densidad de la suspensión: 1120 kg/m^3 (16,4 % en peso de sólidos).

Dependientes: Resistencia específica de la torta (α), resistencia específica de la membrana (R_m), humedad del filtrado (Y).

Independientes: pH de la suspensión, composición química y diámetro promedio de partícula del carbonato de níquel.

La operación se realizó tres veces para cada muestra. La suspensión se preparó en volumen de: 100, 150, 200, 250 y 300 mL, y se calentó en baño María hasta la temperatura de filtrado. Antes de verter a la probeta, se agitó para evitar influencias de la sedimentación. Se mantuvo la presión constante indicada por un manómetro con rango de trabajo de $-0,1$ a $1,5 \text{ kgf/cm}^2$. Al licor filtrado se le determinaron los sólidos en suspensión. En la figura 1 se muestra la probeta utilizada en la filtración.

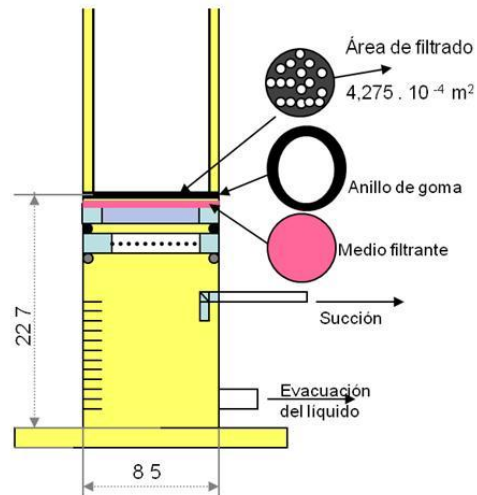


Fig. 1 Probeta de filtración.

Para caracterizar la suspensión, se desarrolló el siguiente algoritmo: [6, 7, 8]

Relación Sólido / líquido.

$$\frac{S}{L} = \frac{\rho_L}{\rho_s} \cdot \left(\frac{\rho_s - \rho_p}{\rho_p - \rho_l} \right) \quad (1)$$

Concentración de sólido (kg sólido / m³ de líquido puro)

$$C_s = \frac{S}{L} \cdot \rho_l \quad (2)$$

kg de torta / kg de líquido en la torta

$$X_t = \frac{1-Y}{1-(1-Y)} \quad (3)$$

kg de sólido / m³ de líquido filtrado

$$C_t = \frac{C_s}{1 - \frac{C_s}{X_t \cdot \rho_L}} \quad (4)$$

Densidad de la torta

$$\rho_t = \frac{1}{\frac{1-Y}{\rho_s} + \frac{Y}{\rho_L}} \quad (5)$$

kg de sólido / m³ de torta

$$C'_t = \frac{1-Y}{\rho_t} \quad (6)$$

El principio teórico de la filtración plantea que la velocidad del fluido a través de la torta es el cociente de la fuerza impulsora y las resistencias:

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{\text{Fuerza impulsora}}{\text{Resistencias}} \quad (7)$$

Partiendo del modelo general de filtración a presión constante:

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu}{A \cdot \Delta P} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot C_t \cdot V}{A} + R_m \right) \quad (8)$$

Integrando y arreglando se tiene:

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \cdot \alpha \cdot C_t}{2 \cdot A^2 \cdot \Delta P} \cdot V + \frac{\mu}{A \cdot \Delta P} \cdot R_m \quad (9)$$

Resultando la ecuación de una recta:

$$\frac{t}{V} = m \cdot V + n$$

Los valores experimentales de t/V y V de cada corrida, se ajustan al modelo (9) en el *Statgraphic*, en la opción "Regresión Simple".

Siendo:

$$\alpha = \frac{2 \cdot m \cdot A^2 \cdot \Delta P}{\mu \cdot C_t} \quad (10)$$

$$R_m = \frac{n \cdot A \cdot \Delta P}{\mu} \quad (11)$$

donde:

a : Resistencia específica de la torta (m/kg).

R_m : Resistencia de la membrana (1/m).

A : Área del filtro (m²).

ΔP : Variación de la presión (Pa).

m : Pendiente

n : Intercepto

c_t : Concentración (kg sólidos / m³ líquido filtrado.)

μ : Viscosidad del licor (Pa.s).

Resultados y discusión

En la tabla 2 se muestran los valores obtenidos de resistencia específica de la torta, resistencia de la membrana y humedad del filtrado para la suspensión de carbonato de níquel.

Tabla 2
Resistencia específica de la torta y la resistencia de la membrana del carbonato de níquel

Muestras	$\alpha \cdot 10^7$ (m/kg)	$R_m \cdot 10^9$ (1/m)	Humedad Y (%)
1	6,821	4,216	74,6
2	10,736	6,811	74,8
3	20,062	5,155	75,0
4	32,388	7,180	78,8
5	3,119	3,864	74,6

La resistencia de la membrana se toma como el promedio de los resultados experimentales, $5,45 \cdot 10^9$ 1/m, considerando que la viscosidad permanece prácticamente invariable, a temperatura y concentración de sólido constante.

Aplicando el *StatGraphic* y el *Microsoft Excel*, se obtuvo que a medida que la concentración de CO₂ aumenta en el carbonato, disminuye el contenido de azufre (modelo lineal, R²=96,76). Este comportamiento puede explicarse por la lixiviación de la sal que sucede en la descarga de las columnas de destilación, en dependencia de la composición iónica en la suspensión, principalmente de azufre y amoníaco, determinando el pH del medio y la conversión según las reacciones en equilibrio que suceden [4].

De igual forma, al aumentar el CO₂, la resistencia específica de la torta (alfa) disminuye, lo que favorece la velocidad de filtración (modelo logarítmico-X: R²=97,47); a partir de lo anterior, se puede plantear que alfa incrementa con el aumento de la concentración de azufre en la sal de níquel (modelo potencial, R²=97,94). Alfa y la humedad de la torta, tuvieron una relación directamente proporcional.

En la figura 2 se representa la variación de la resistencia específica de la torta con el pH. Se observa una disminución de alfa para variación del pH desde 8,76 a 7,52; luego incrementa hasta pH igual a 7,52, y vuelve a disminuir; igual sucede

con el diámetro promedio de partículas (dp) e inverso con la concentración de dióxido de carbono en la sal. Esto supone un cambio en la carga eléctrica superficial predominando una vez factores estabilizantes (fuerzas electrostáticas) y la dispersión de las partículas; y otra, factores desestabilizantes (movimiento Browniano, fuerzas de Van der Waals) que favorecen su agregación.

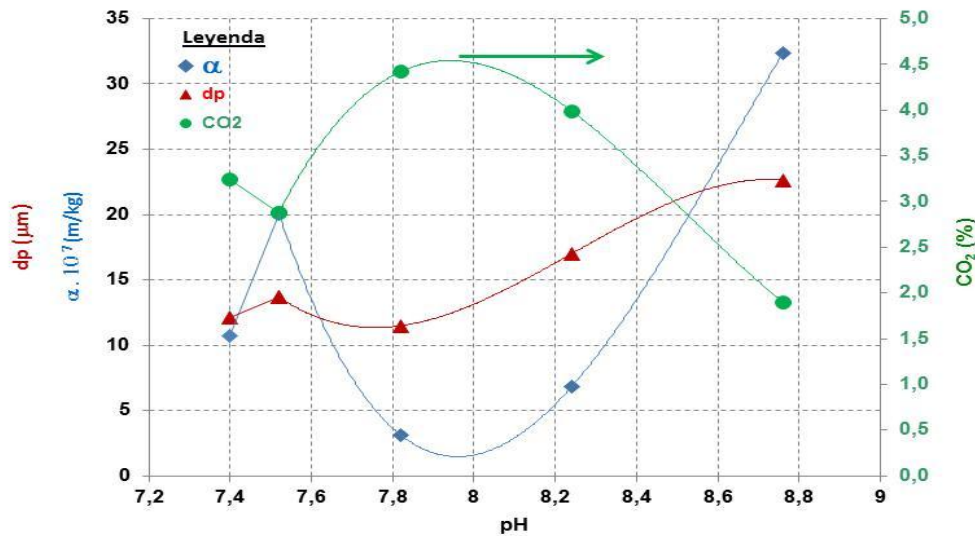


Fig. 2 Variación de la concentración de dióxido de carbono en el carbonato de níquel, diámetro promedio de partícula y resistencia específica de la torta con el pH de la suspensión.

Al incrementar el pH de 7,5 a 8,76, incrementaron los sólidos suspendidos (SSP) en el licor filtrado, desde 38 a 115 mg/L, incidiendo en pérdidas de carbonato (polinomio de segundo orden, $R^2=90,6$); a pH menor que 7,5, también fue alta la concentración de SSP.

Se ha recomendado operar las columnas de destilación midiendo el pH en línea e introduciendo dicha variable como una restricción al lazo de control automático, en un rango de pH entre 8,1 pH 8,5; así como aplicar una carta de operación para la toma de decisiones. Los resultados muestran que esta variable también favorece la filtración al indicar rangos mínimos para la resistencia específica de la torta; y que la concentración de sólidos suspendidos en el filtrado puede emplearse para obtener nuevos límites para el control de la destilación por pH [1].

A pH < 7,82, se obtuvieron los valores inferiores de diámetro promedio de partícula (dp) de carbonato de níquel; y la resistencia específica de la torta

incrementó debido al efecto combinado de la concentración de dióxido de carbono en la sal, el pH de la suspensión y dp , para el medio filtrante empleado. Para estimar la resistencia específica de la torta, se propone la ecuación doce con calidad de ajuste $R^2=99,7$.

$$\frac{\alpha}{10^7} = 244,059 - 6,9293 \cdot dp - 194,216 \cdot [CO_2] + 20,5369 \cdot pH \cdot [CO_2] - 0,1408 \cdot pH \cdot dp \quad (12)$$

Conclusiones

- 1. El pH de la suspensión de carbonato de níquel influye sobre la resistencia específica indicando el rango para un mínimo de resistencia y humedad de la torta; al incrementar el pH, aumenta la concentración de sólidos suspendidos en el filtrado.**
- 2. Al incrementar la concentración de dióxido de carbono en el carbonato de níquel, disminuye la concentración de azufre; así como la resistencia específica decrece, aumentando la velocidad del fluido a través de la torta.**
- 3. A pH menor que 7,82, se obtuvieron los inferiores valores de diámetro promedio de partícula; y la resistencia específica de la torta incrementó debido al efecto combinado de las variables: concentración de dióxido de carbono en la sal, pH de la suspensión y diámetro promedio de partícula.**

Nomenclatura

A : Área filtración (m^2)

C_s : kg sólido / m^3 de líquido puro

C_t : kg de sólido / m^3 de líquido filtrado

dp : Diámetro promedio de partícula (μm)

dt : Diferencial tiempo (s)

dV : Diferencial volumen (m^3)

m : Pendiente.

n : Intercepto

R_m : Resistencia específica de la membrana (1/m)

S : Área de filtración (m^2)

T : Temperatura ($^{\circ}C$)

\bar{x} : Promedio

Y : Humedad (kg de agua / kg de torta húmeda)

α : Resistencia específica de la torta (m/kg)

ΔP : Caída de presión de operación (Pa)

ε : Porosidad

μ : Viscosidad del licor (Pa.s)

$\sigma(x)$: Desviación estándar

ρ_L : Densidad del licor (kg/m^3)

ρ_s : Densidad del sólido (kg/m^3)

ρ_p : Densidad de la suspensión (kg/m^3)

ρ_t : Densidad de la torta (kg/m^3)

$\frac{S}{L}$: Relación sólido – líquido de la suspensión.

Bibliografía

1. MAGAÑA, María Elena; ROJAS-VARGAS, Armando. “Rango de pH para destilar el licor de lixiviación carbonato amoniaca”. *Tecnología Química*. 2013, Vol. XXXIII, núm. 3, p. 200-205.
2. MAGAÑA, María Elena. “Evaluación de la adición de licor con alto contenido de amoníaco y dióxido de carbono en el alambique 208 de la Empresa Che Guevara”. *Tecnología Química*. 2016, Vol. XXXVI, núm. 1, p. 36-48.
3. RICARDO, Aymara; ROJAS-VARGAS, Armando. “Velocidad de secado del carbonato de níquel”. *Tecnología Química*. 2014, Vol. XXXIV, núm. 2, p. 176-182.
4. ROJAS-VARGAS, Armando; TRUJILLO, María Elena. “Medición del pH durante la destilación del licor producto del proceso Caron (III)”. *Tecnología Química*. 2012, Vol. XXXII, núm. 2, p. 177-185.
5. SECO, Aurora; AUCEJO, Antonio; Pérez; SANCHO-TELLO. “Filtración a presión de pastas cerámicas I. Estudio de la influencia de las distintas variables de filtración”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1981, Vol. XX, núm. 3, p. 165-169.
6. SECO, Aurora; AUCEJO, Antonio; SANCHO-TELLO, Margarita. “Filtración a presión de pastas cerámicas II. Estudio de la influencia de la presión y la granulometría sobre la resistencia específica de la torta”.

- Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1981, Vol. XX, núm. 4, p. 235-240.
7. BRAWN, G. G. "Operaciones básicas de Ingeniería Química". La Habana: Instituto Cubano del Libro, 1984, 269p.
 8. KASATKIN, A. "Operaciones Básicas y Aparatos de la Tecnología Química". La Habana: Editorial Pueblo y Educación, 1983, 226p.
 9. MACCABE, Warren; SMITH, Julian. "Operaciones Unitarias de Ingeniería Química". La Habana: Edición Revolucionaria, 1966. 945p.
 10. ARBOLEDA, Valencia. "Teoría, diseño y control de los procesos de clarificación del agua". Lima; 1972. 558 p. Ilus. [En línea]
<http://www.google.com/cu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CC8QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.bvsde.ops-oms.org%2Fbvsacd%2Fscan%2F002320%2F002320-00.pdf&ei=5sw3UdGHE4fotQbRloGqDA&usq=AFQjCNErpRb6fQKqL2plgyp3mWpdcXDiw&bvm=bv.43287494,d.Yms> [Consulta: 26/02/2013]
 11. GONZÁLEZ, Luis; IBARRA, Luis María; RODRIGUEZ, Andrés. "Estudio de las condiciones de agregación y filtración de una sílice obtenida a partir de la lixiviación ácida de una sepiolita". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. XXI, núm. 6, p. 339-342.
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiz6bjfqbNAhXDWx4KHx1AclQFgqcMAA&url=http%3A%2F%2Fboletines.secv.es%2Fupload%2F198221339.pdf&usq=AFQjCNGhATpvVtZG3v4VEnvcWQZmgr8_FQ&bvm=bv.127178174,d.dmo [Consulta: 25/11/2015]
 12. WAI K. Ng; VEERIAH Jegatheesan; SEUNG-HWAN Lee. "Influence of particle concentration on initial collection efficiency and surface coverage in porous media filtration". 2006. *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. XXIII, núm. 2, p. 333-342.