

Comportamiento cinético de los iones de hierro durante la lixiviación estándar QT de minerales reducidos en el proceso "caron" con diferentes aireaciones

The Kinetic Behavior Of Iron Ions At Standard Qt Leach Of The Reduced Laterite Ores In Caron Process With Diferents Aerations

Dr. Antonio R. Chang-Cardona^I, achang@ismm.edu.cu, MSc. Armando Rojas-Vargas^{II}, arojas@eros.moa.minbas.cu

^IInstituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Holguín, Cuba, ^{II}SERCONI, Holguín, Cuba

En el presente trabajo se obtuvieron las ecuaciones estadísticas de las constantes de velocidad de oxidación e hidrólisis de los iones de hierro (K_0 y K_1) en función de la variación del flujo específico de aire (Q_a) y el % de Fe^{2+} en minerales reducidos (MR) para las dos zonas evaluadas, por las cuales se puede pronosticar sus valores para las condiciones de la lixiviación estándar QT. También se muestran las funciones gráficas de dichas constantes, por las cuales se demuestra que en las zonas I y II, sus dos correspondientes constantes crecen linealmente al aumentar Q_a , cuando el % de Fe^{2+} en MR es constante, pero si Q_a es constante, entonces, K_0 crece de la misma forma, a medida que se incrementa el contenido de Fe^{2+} en MR; mientras que para la reacción de primer orden, K_1 disminuye. Esto determina el empleo de regímenes de aireación diferentes en cada zona para atenuar las pérdidas de cobalto. De esta forma se ha demostrado experimentalmente, que el elevado régimen de aireación empleado actualmente en la Prueba QT no garantiza resultados confiables para el indicador Extractable de cobalto por los altos valores de las constantes de velocidad de oxi-hidrólisis que provoca al lixiviar cualquier tipo de MR, indicando la necesidad de optimizar los flujos de aire específicos Q_a para diferentes contenidos de Fe^{2+} en MR que se emplean en la industria. De la misma forma, se puede sugerir dicho estudio para las condiciones de la lixiviación industrial.

Palabras clave: proceso caron; cinética de la hidrólisis de los iones de hierro; oxidación de iones de hierro; lixiviación carbonato amoniacal.

In the present study were obtained statistical equations of the kinetic (rate) constants of oxidation and hydrolysis of iron ions (K_0 and K_1) according to the variation of the specific air flow (Q_a) and % Fe^{2+} in the reduced ore (MR) for two zones, for which one can predict their values for standard QT leaching conditions. Also shown are the graphics capabilities of these constants, which shows that in zones I and II, the two corresponding constant grow linearly with increasing Q_a , when the % of Fe^{2+} in MR is constant, but if Q_a is constant, then, K_0 grows in the same way, as it increases the content of Fe^{2+} in MR, while for the first order reaction, K_1 decreases. This determines the use of different aeration regimens in each zone to reduce the loss of cobalt. In this way it has been shown experimentally that the high aeration system currently used in the QT test does not guarantee reliable results for the indicator- reduced efficient of cobalt- by high values of the rate constants of the iron ions oxidation in the leach of any type of MR. Indicating the need to optimize specific air flow (Q_a) for different contents of Fe^{2+} in MR that are used in industry. Likewise, it can be suggested that study for industrial leaching conditions.

Key words: caron process; kinetic of the iron ions oxidation; hydrolysis of iron ions; ammonia-carbonate leaching.

Introducción

Los índices de eficiencia de recuperación de los metales en la tecnología carbonato amoniacal

(TCA) se determinan a partir del valor de la extracción obtenida en el proceso de lixiviación y el extractable ofrecido por hornos de reducción. Se denomina extractable a la máxima extracción

posible a obtener durante la lixiviación y, al procedimiento para su determinación se le denomina «Prueba QT», sobre cuya base se realiza la contabilidad metalúrgica del Ni y el Co en las plantas de hornos de reducción y de lixiviación, y por ende, una parte importante de la economía de la empresa está sujeta a esos resultados.

Las publicaciones realizadas con anterioridad por los autores de este artículo /3, 4, 9/ han demostrado que la deficiencia fundamental de la metodología QT consiste en el elevado y constante flujo específico de aire que se aplica durante todo el tiempo de retención de la pulpa en el reactor, sin tener en cuenta el contenido de Fe soluble (Fe^{2+}) en el mineral reducido (MR) por ser mayoritario en éste. Tal intensidad de aireación provoca elevadas pérdidas de cobalto y algo de níquel por segregación en la superficie de los óxidos e hidróxidos de hierro (OHH) que se forman durante la lixiviación.

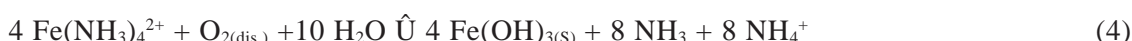
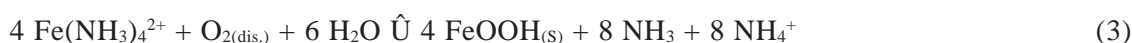
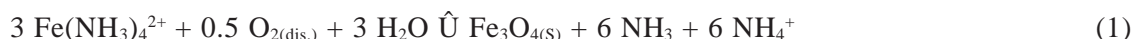
En la actualidad, no se han publicado con la visibilidad requerida para la lixiviación estándar QT, conocimientos sobre modelos matemáticos y gráficos experimentales que muestren la regularidad en el comportamiento de las constantes de velocidad de precipitación de los iones de

hierro al variar la velocidad específica de aireación (Q_a), expresada en [$m^3/(t' \gg \text{min})$], para minerales reducidos (MR) industrialmente con contenidos variables de Fe^{2+} . Por tal razón, el objetivo del presente artículo es divulgar los resultados del estudio sobre el comportamiento cinético de la oxidación e hidrólisis de los iones del hierro al variar el contenido del Fe^{2+} en el MR y Q_a , que permitieron obtener los modelos estadísticos y funciones gráficas de las mencionadas constantes de velocidad para dichas condiciones de la lixiviación estándar QT.

Tales resultados deben contribuir a una futura optimización del régimen de aireación para obtener mayores extractables de Co y Ni en la prueba QT de diferentes tipos de MR, respecto a los que se obtienen actualmente con elevados Q_a .

Fundamentos teóricos

Las reacciones de oxidación e hidrólisis de los iones de hierro a partir de licores carbonato - amoniacales y el orden de formación de los OHH que se producen durante la lixiviación oxidante de los MR, se han publicado en /2, 6, 8, 9/:



También se ha difundido con amplitud /1-3, 5, 9/ que (1/ y /2) se producen al comenzar la aireación por el mecanismo de una reacción de orden cero, mientras que (3/ y /4) se precipitan por una reacción de primer orden por la $c(Fe)$ en licor. En dichos trabajos se han calculado dichas constantes de velocidad por el método gráfico para un tipo de MR y algunos flujos de aire Q_a , basándose en las conocidas ecuaciones clásicas para la:

Reacción de orden cero

$$c(Fe)_{t=ti} = c(Fe)_{t=to} + K_0 \cdot t \quad (5)$$

Reacción de primer orden

$$c(Fe)_{t=ti} = c(Fe)_{t=to} \bullet e^{K_1 t} \quad (6)$$

donde:

K_0 , $g/(L' \gg \text{min})$ y K_1 , $1/\text{min}$ o (min^{-1}) : son las constantes de velocidad de las reacciones de orden cero y primer orden por la $c(Fe)$, respectivamente.

$c(Fe)_{t=ti}$ y $c(Fe)_{t=to}$: son las concentraciones de hierro en licor para un tiempo corriente al tomar la muestra y al comenzar el tipo de reacción, respectivamente, $g' \gg \text{dm}^{-3}$;

t: es el tiempo de lixiviación (oxidación) correspondiente al tramo para cada tipo de reacción, min.

Las pérdidas de Co y Ni con el aumento del flujo de aire específico Q_a están asociadas a la velocidad de formación de los precipitados de OHH en cada zona de lixiviación, en correspondencia con la teoría y la práctica de la cristalización a partir de licores /10/, conforme a la cual, mientras mayor sea la velocidad de formación de los OHH, más amorfos serán estos por el aumento proporcional de los defectos en sus redes cristalinas. Por tanto la capacidad de adsorción y segregación de los OHH, respecto a los iones de cobalto y níquel crecerá con el aumento de Q_a , que es la que define la velocidad de formación de dichos precipitados. Por consiguiente, las pérdidas del ión Co^{3+} serán mayores que las de Co^{2+} y Ni^{2+} por su pequeño radio iónico, penetrando más profundo en las cavidades y superficie de los OHH, de donde es muy difícil recuperarlo. Incluso, el Co^{3+} puede sustituir isomórficamente al Fe^{3+} en su red cristalina, en correspondencia con los datos de los radios iónicos /7/, en nm: Co^{3+} : 0,064; Co^{2+} : 0,078; Ni^{2+} : 0,074; Fe^{3+} : 0,067; Fe^{2+} : 0,08.

Por todo lo anteriormente explicado, se deduce la importancia de encontrar un Q_a , óptimo para cada tipo de MR que garantice velocidades de precipitación de los OHH menos dañinas para la Eficiencia de lixiviación del Co principalmente, ya que la de Ni se afecta menos.

Métodos utilizados y condiciones experimentales

Las corridas experimentales se efectuaron en el Centro de Desarrollo e Investigaciones del Níquel (CEDINIQ), Holguín, Cuba. El turboaireador empleado en la prueba QT tiene un

volumen útil de 8 litros, correspondiente a un diámetro interior del tanque de 220 mm, altura de 270 mm; dicho tanque posee 4 deflectores de 30 mm de ancho; el difusor de aire posee un diámetro de 30 mm. El agitador mecánico es un impelente de disco con 4 paletas rectas, cuyas dimensiones en mm son las siguientes: diámetro del impelente- 80, diámetro del disco- 60, ancho de las paletas-15. La separación del impelente del fondo del tanque es igual al diámetro del impelente. La velocidad de agitación es de 700 rpm, la cual garantiza un régimen turbulento desarrollado, superior a su semejante industrial.

El licor empleado para los experimentos se prepara a partir de licores tomados del proceso industrial:

- Licor fresco con una concentración de amoníaco entre 120 – 125 g'.dm⁻³ y una relación amoníaco-dióxido de carbono entre 1,7 – 1,8.
- Licor de recirculación de la planta de recuperación de amoníaco con 135 – 140 g'.dm⁻³ y una relación amoníaco-dióxido de carbono entre 1,6 – 1,7.
- Hidróxido de amonio con 200 – 220 g'.dm⁻³ de amoníaco.
- Agua destilada.

Por balance de masa se determina el volumen de cada solución para preparar el licor lixivante con las especificaciones requeridas en los experimentos.

El mineral reducido se muestrea puntualmente durante el turno de trabajo en uno de los enfriadores de dicho mineral, tomándose dos kitsatos metálicos con aproximadamente 500 g cada uno. Las muestras de mineral reducido se ordenaron de mayor a menor por el contenido de Fe^{2+} , designándolos por Ci, tal y como se representa en la tabla 1, donde $i= 1, 2, 3, 4, 5$. El subíndice T significa contenido total de Fe, Ni y Co en el mineral reducido.

Tabla 1
Muestras del mineral reducido. Contenido en %

Orden por Fe ²⁺ (Tipo de MR)	Fe ²⁺	Fe ⁰	Fe _T	Ni _T	Ni ⁰	Co _T	S
C1	31,5	3,09	45,1	1,35	1,12	0,111	0,62
C2	29,8	3,15	46,6	1,37	1,14	0,110	0,62
C3	28,0	2,46	47,5	1,32	1,12	0,113	0,52
C4	26,6	2,37	49,0	1,30	1,08	0,101	0,63
C5	24,9	2,10	46,5	1,21	0,90	0,107	0,53

Con estos materiales se diseñaron los experimentos de lixiviación, preparándose un licor y una pulpa con propiedades aproximadamente constantes, variándose Q_a y el % de Fe²⁺ en MR. A continuación se ofrecen las condiciones de las pruebas:

VARIABLES FIJAS

- Temperatura ambiente: 25-28 °C.
- Concentración de amoníaco c(NH₃): 90 g·dm⁻³
- Relación de concentraciones de NH₃ y CO₂ en g·dm⁻³: (NH₃/CO₂) = 1,8
- Masa de mineral reducido: 500 g
- Volumen de licor: 7 dm³
- Relación líquido / sólido = 14/1
- Tiempo de lixiviación total: 180 min

PARÁMETROS A VARIAR

- Contenido de Fe²⁺ en MR, %.
- Flujo o velocidad específico(a) de aire Q_a , m³/(t·min)

VARIABLES DEPENDIENTES

- Concentración de Fe en el licor, c(Fe), g·dm⁻³ o g/L
- La concentración de S en el licor, c(S) se monitorea debido a su posible efecto como reductor de los hidroxocomplejos de Fe³⁺ que desacelera la oxidación de los iones de hierro en el licor /3, 5/ al aumentar el % S en MR.

La matriz experimental empleada se muestra en la tabla 2. Las repeticiones se representan por (Ri), o sea, tres veces significa que i = 1, 2, 3.

El flujo de aire se mide con un rotámetro del tipo C6 de duraluminio, cuyo tubo hueco posee una escala adimensional, calibrándose por la parte superior del flotante por la que se confecciona una carta equivalente de flujos en cm³·min⁻¹. El rango de variación del flujo específico de aire entre 1,1 y 1,8 se tomó de los trabajos /2, 5/ y, sus máximos valores de 2,5 y 3,5 se corresponden con los empleados en la industria y en el procedimiento QT actual. En la tabla 3 se muestran los datos correspondientes al régimen de aireación empleado.

Tabla 2
Matriz experimental

Tipo de MR	Q_a , m ³ /(t·min)					
	1,1	1,3	1,5	1,8	2,5	3,5
C1.....C5	R1	R1	R1	R1	R1	R1
	R2	R2	R2	R2	R2	R2
	R3	R3	R3	R3	R3	R3

Tabla 3
Flujos de aire y su recálculo por tonelada de mineral reducido

Q_a , m ³ /(t·min)	1,1	1,3	1,5	1,8	2,5	3,5
Flujo de aire (cm ³ /min)	550	650	750	900	1250	1750
Escala rotámetro C6	3,3	4,1	4,7	5,5	6,9	8,8
m ³ /tMR	198	234	270	324	450	630

Para determinar el hierro ferroso disuelto se pipeteó directamente del turbo-aireador la alícuota necesaria para la determinación analítica y se colocó en la punta de la pipeta un filtro, evitando el pase de sólidos. Los métodos de análisis empleados para dichas muestras fueron los aceptados por el sistema de calidad de la industria cubana del níquel. El método de Espectrofotometría de Absorción Atómica se empleó para la determinación de Fe, Ni y Co. Por el método volumétrico se determinaron el Fe (II), NH₃ y CO₂. Mientras que el S, se determinó por el método gravimétrico. El error absoluto (en %) de dichos análisis fue el siguiente: Ni_T = 0,02; Ni⁰ = 0,12; Co_T = 0,009; Fe_T = 0,45; Fe²⁺ = 0,5; Fe⁰ = 0,25; S = 0,02; NH₃ = 0,8; CO₂ = 0,7.

Para el procesamiento estadístico de los resultados se emplearon el: Microsoft Office Excel 2003 para almacenar la información, programar los cálculos y construir las funciones gráficas

dependientes; Statgraphics, software de estadística, el cual brinda bondades tales como: tiene en cuenta la prueba de Durbin – Watson (DW) en el análisis de regresión múltiple. Cuando DW es mayor que 1,4 indica que el estadígrafo F garantiza buenos resultados en la hipótesis, justifica un buen ajuste y demuestra que el proceso que se estudia es completamente independiente y representativo de la data.

Resultados y discusión

Los resultados de la variación de la $c(\text{Fe})$ en licor durante la lixiviación oxidante de los MR con diferentes contenidos de Fe²⁺ (%) para diferentes aireaciones Q_a , se representaron en gráficos por separados, como el prototipo de la figura 1 para el tipo C1 de MR que contiene 31,5 % de Fe²⁺ (ver tabla 1).

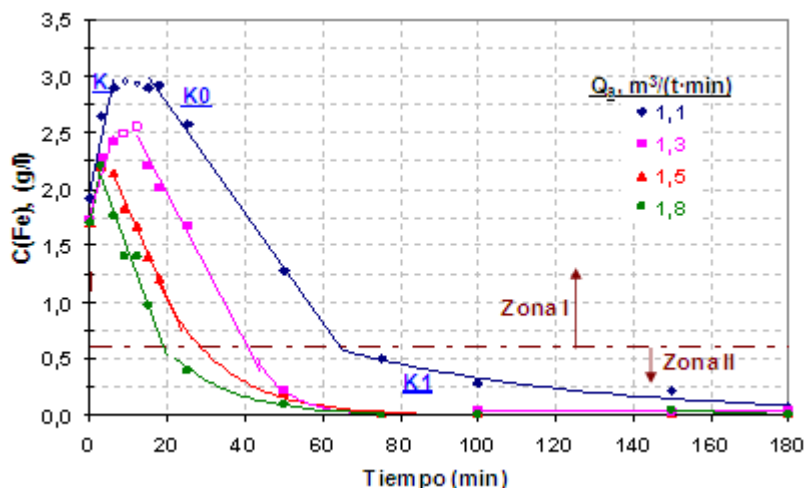


Fig. 1 Cinética de la oxidación e hidrólisis del hierro y sus iones. Pulpa de mineral C1.

Como se observa en la figura 1, se trazó una línea de rayas y puntos para dividir las zonas I y II, tomando como referencia el término de la reacción de orden cero por la recta (K_0) y comienzo de la reacción de primer orden (K_1) por la $c(\text{Fe})$.

La zona I está compuesta por dos procesos, el primero refleja la lixiviación del Fe⁰ y el FeO, hasta alcanzar el máximo valor de la $c(\text{Fe})$ en el licor y, el segundo se caracteriza por el predominio de la velocidad de precipitación del sistema magnetita-maghemita por la reacción de orden cero, de acuerdo a las ecuaciones (1 y 2), con una constante de velocidad igual a K_0 que se calcula por la ecuación (5).

La zona II se caracteriza por bajas $c(\text{Fe})$ en el licor, donde se pierde la línea recta, ya que la precipitación de la goethita y el hidróxido de hierro (III) por las ecuaciones (3 y 4) se efectúa por la reacción de primer orden, cuya función lineal es logarítmica, calculándose la constante de velocidad K_1 por la ecuación (6).

Las ecuaciones que predicen la $c(\text{Fe})$ a un tiempo dado para ambas zonas y una pulpa con el tipo C1 de MR al variar el Q_a entre 1,1 y 1,8 m³/(t·min), obtenidas a partir de los datos que se reflejaron en la figura 1, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4
Ecuaciones de oxi-hidrólisis de los
iones de hierro para el tipo C1 del MR

Q_a $m^3/(t \cdot min)$	De orden cero	De primer orden
1,1	$C(Fe) = -0,0485 \cdot t + 3,7276$; $R^2=0,9901$	$C(Fe) = 3,9028 \exp(-0,0219 \cdot t)$; $R^2=0,9689$
1,3	$C(Fe) = -0,0645 \cdot t + 3,2348$; $R^2=0,9520$	$C(Fe) = 3,2011 \exp(-0,0404 \cdot t)$; $R^2=0,9559$
1,5	$C(Fe) = -0,0773 \cdot t + 2,5820$; $R^2=0,9921$	$C(Fe) = 3,2910 \exp(-0,0616 \cdot t)$; $R^2=0,9779$
1,8	$C(Fe) = -0,0937 \cdot t + 2,393$; $R^2=0,9376$	$C(Fe) = 8,4847 \exp(-0,1203 \cdot t)$; $R^2=0,9590$

En la tabla 4 se incluyen los valores de K_0 y K_1 , en correspondencia con las ecuaciones (5 y 6), los cuales se pueden comparar con sus homólogos que se obtengan por las ecuaciones estadísticas que más adelante se darán, basadas en el % de Fe^{2+} en el MR para el mismo rango de valores de Q_a .

Para la zona I

A partir del prototipo de la fig.1 para los restantes tipos de MR se calcularon las constantes de velocidad K_0 y se construyó la dependencia gráfica que se muestra en la figura 2.

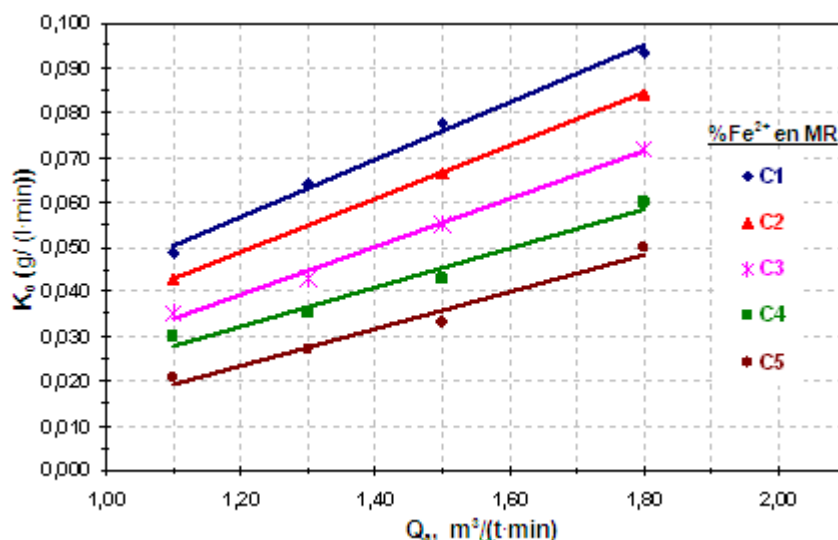


Fig. 2 Dependencia de la K_0 al variar el % Fe^{2+} en MR y el Q_a en la zona I.

En la figura 2 se observa claramente que al aumentar Q_a crece linealmente K_0 para cada tipo de MR por separado, y a medida que se incrementa el contenido de Fe^{2+} en MR, también se elevan los valores de K_0 .

Al procesar toda esta base de datos por el programa computacional Statgraphics 4,1, se obtuvo la ecuación de predicción de la constante de velocidad de oxidación e hidrólisis de los iones de hierro por la reacción de orden cero:

$$K_0 = -0,033\ 831 + 0,000\ 379 \cdot Fe^{2+} - 0,056\ 056 \cdot Q_a + 0,003\ 858 \cdot Fe^{2+} \cdot Q_a \quad (7)$$

Con los indicadores estadísticos siguientes:

R^2 : 99,30; R^2 (ajustado por los grados de libertad): 99,17.

Error estándar del estimado: 0,002; media absoluta del error: 0,001; DW: 1,83.

Al evaluar la ecuación (7), se obtiene que cuando el contenido de Fe^{2+} en el MR aumenta, la K_0 crece más que al aumentar el Q_a , lo que se confirma en la figura 2, al analizar el incremento de las diferencias de K_0 entre C5 y C1 en la medida que se eleva Q_a . Por tanto, para evitar las pérdidas de Co por coprecipitación segregante con los OHH que se forman en esta zona I es

$$K_1 = -0,478676 + 0,0113819 \bullet Fe^{2+} + 0,665164 \bullet Q_a - 0,0169257 \bullet Fe^{2+} \bullet Q_a \quad (8)$$

Con los indicadores estadísticos siguientes:

R^2 : 98,59; R^2 (ajustado por los grados de libertad): 98,29.

Error estándar del estimado: 0,008; media absoluta del error: 0,006; DW: 2,68.

necesario disminuir Q_a , mientras mayor sea el contenido de Fe^{2+} en el MR, lo que se puede predecir por la ecuación (7).

Para la zona II

La constante de velocidad K_1 se determinaron por ecuaciones estadísticas, al procesar la base de datos de los % de Fe^{2+} en MR para cada tipo de mineral, en función de Q_a . Mediante el programa computacional Statgraphics 4.1, se obtuvo la ecuación de predicción de la constante de velocidad (K_1) para flujos de aire específicos entre (1,1 y 2,5) $m^3/(t \cdot min)$:

La figura 3 se construyó con los datos experimentales obtenidos para cada Q_a y tipo de MR (puntos rellenos). También se incluyen, los valores predichos de K_1 por la ecuación (8) en el intervalo de $1,3 \leq Q_a \leq 1,8$ (puntos con fondo blanco).

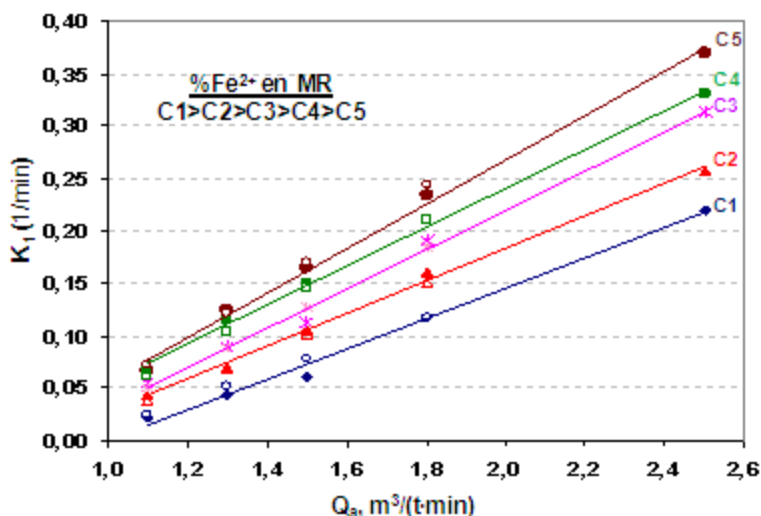


Fig. 3 Dependencia de la K_1 al variar el % Fe^{2+} en MR y el Q_a en la zona II.

En la misma se observa, que la constante de velocidad de precipitación de los OHH crece mucho más con el incremento del Q_a que con la disminución del contenido de Fe^{2+} en el MR, lo cual corrobora los resultados experimentales con sales de hierro puras /2/ y con otros minerales reducidos /1, 3/. Por tal razón, en la práctica industrial de la prueba QT y en la lixiviación industrial no se deben emplear flujos Q_a muy altos para minimizar las

pérdidas de Co con los OHH por coprecipitación segregante /1, 4/. Más aún, si el MR posee un contenido de Fe^{2+} menor que 28 %.

La ecuación estadística (8) confirma la determinante influencia del flujo específico de aire Q_a sobre la constante de velocidad K_1 , la cual se incrementa proporcionalmente con el aumento de Q_a para contenidos de Fe^{2+} constantes. Al mismo tiempo que indica, mediante el signo menos

y el pequeño coeficiente del último término, la disminución de K_1 con el incremento del contenido de Fe^{2+} en MR para Q_a constante.

Al comparar las figuras 2 y 3, se observa que el orden de las rectas de K_0 y K_1 para cada tipo de MR es inverso al variar Q_a , lo que indica la necesidad de diferenciar el régimen de aireación en dichas zonas. Estas regularidades confirman los resultados obtenidos en /2, 4/ con los parámetros de la lixiviación industrial en un modelo de turbo-aireador de 27 dm^3 con semejanza geométrica y dinámica, lo que sugiere la necesidad de disminuir Q_a cuando se lixivian MR con bajos contenidos de Fe^{2+} para minimizar las pérdidas de Co con los OHH.

Por otra parte, la distancia entre dichas rectas es mucho menor en la zona II que en la zona I, cuando las Q_a están entre 1,1 y 1,5, incrementándose notablemente, cuando $Q_a \geq 1,8$. Al mismo tiempo, los ángulos de inclinación de éstas se abren a medida que disminuye el contenido de Fe^{2+} en MR, indicando un crecimiento más brusco de K_1 al aumentar Q_a . Tal regularidad es compatible con la disminución de la $c(Fe)$ en el licor para la reacción de primer orden /1, 2/.

En cuanto al ángulo de inclinación más abierto entre las rectas de K_1 , respecto a las de K_0 , es posible que entre otros factores, esté influenciado por la $c(S)$ en el licor, nótese en la tabla 1, que los por ciento de S en los tipos C3 y C5 de MR son menores que en los restantes tipos, aunque el tipo C4 de MR esté determinado por su baja $c(Fe)$ que lo ubica entre ellos, pero con una pendiente menos pronunciada (más cercana a C3). Estas observaciones confirman el papel reductor de los iones del azufre antes mencionado en la zona II, que provoca una disminución de la constante de velocidad K_1 al aumentar la $c(S)$. Tal comportamiento no se cumple en la figura 2 para K_0 , ya que al parecer, en la zona I estos iones actúan preferentemente como oxidantes del Fe^0 y sus aleaciones, aunque también como reductores de los iones de los metales en solución, incluyendo la precipitación de parte de estos en forma de sulfuros. Ambos mecanismos (oxidación y reducción) actúan en las dos zonas de forma compleja y, confirman los resultados ya publicados /2, 5, 6, 8/.

Como se puede apreciar del análisis de los resultados, las contradicciones existentes en el régimen de aireación para las dos zonas analizadas,

indican la necesidad de realizar una optimización del régimen de aireación desde el punto de vista técnico - económico por los máximos valores de Extractables de Co y Ni para el rango de contenidos de Fe^{2+} de los MR empleados en la industria, como se publicó en /4/.

Comparación de los valores de las constantes de velocidad

Sería interesante comparar los valores de las dos constantes de velocidad analizadas en el presente artículo con las obtenidas en otros trabajos del autor /1-3/, pero para las condiciones de semejanza geométrica, dinámica y de propiedades de la pulpa en la lixiviación industrial, realizada en un modelo de 27 L. Esto permitirá tener una idea de cuan lejanos estarán los valores de dichas constantes para la prueba QT, respecto a los de la lixiviación industrial. Aunque es necesario considerar que para las condiciones de semejanza de la lixiviación industrial, los valores de ambas constantes se obtuvieron por el método gráfico.

Para validar las ecuaciones estadísticas predictivas, obtenidas en el presente artículo, se calcularán los valores exactos por las ecuaciones (7) y (8) para los datos del presente trabajo: 24,5 % de Fe^{2+} en MR (C5) y de Q_a (1,8). Adicionalmente, se sustituirán en dichas ecuaciones el contenido de 23,1 % de Fe^{2+} en MR y de Q_a (1,8) empleados en los trabajos /1-3/, las cuales corresponden a las condiciones experimentales más cercanas al presente trabajo. Estos resultados se muestran en la tabla 5.

Esta comparación demuestra, que los valores de ambas constantes de velocidad, se encuentran en el mismo orden numérico con diferencias aceptables, teniendo en cuenta que las condiciones de lixiviación son diferentes. También es lógico, que las diferencias de los valores de K_1 sean mayores que los de K_0 , ya que los primeros dependen considerablemente de las $c(Fe)$ en licor por la ecuación (6), la cual es muy superior para la lixiviación industrial que para la prueba QT debido a la menor relación líquido-sólido y a la mayor masa de MR lixiviado, lo que supera la diferencia de por ciento de Fe^{2+} y, por ende, los valores de K_1 para la prueba QT son superiores a los de la lixiviación industrial.

Tabla 5
Comparación de los valores de las constantes de velocidad

Parámetros	Por mediciones experimentales			Por ecuaciones estadísticas		
	Prueba QT	Lixiviación Industrial	Diferencia	Prueba QT	Lixiviación Industrial	Diferencia
K_0 , kg/(m ² ·mm)	0,048	0,046	0,002	0,048	0,034	0,014
Q_a , m ³ /(t·min)	1,8	1,8		1,8	1,8	
% Fe ²⁺ en MR	24,5	23,1	1,4	24,5	23,1	1,4
C(Fe), g/L	0,2-0,15	0,85-0,54	0,65-0,39			
K_1 , l/mm	0,17-0,243	0,11-0,149	0,06-0,094	0,243	0,278	0,035

Por tanto, las ecuaciones estadísticas para la predicción de ambas constantes de velocidad no pueden ser empleadas para las condiciones de la lixiviación industrial, pero si reflejan la tendencia al crecimiento o disminución de ambas constantes en un orden numérico cercano a los de la prueba QT.

También sería útil comparar los valores de las constantes de velocidad, obtenidos por los modelos que se basan en los datos del porcentaje de Fe²⁺ en MR con los obtenidos por la c(Fe) en el licor para el tipo C1 de MR (ver tabla 4).

Tabla 6
Comparación de K_0 y K_1 por dos ecuaciones estadísticas diferentes. Para (C1)= 31,5 % de Fe²⁺ en MR

Q_a , m ³ /(t·min)	K_0 , g/(dm ³ ·min) ⁻¹ por ecuación:			K_1 , min ⁻¹ por ecuación:		
	C(Fe)-Tabla 4	Regresión (7)	Diferencia absoluta	C(Fe)-Tabla 4	Regresión (8)	Diferencia absoluta
1,1	0,048	0,050	0,002	0,022	0,025	0,003
1,3	0,064	0,063	0,001	0,040	0,051	0,011
1,5	0,077	0,076	0,001	0,062	0,078	0,016
1,8	0,094	0,096	0,002	0,120	0,117	0,003

Como se observa en la tabla 6, las constantes K_0 mantienen diferencias muy pequeñas, mientras que las de K_1 son muy elevadas para los Q_a (1,3 y 1,5). Esta última observación permite sugerir la ampliación de la base de datos correspondiente a la zona II, donde las C(Fe) son más bajas con saltos bruscos de K_1 , lo que requiere del ajuste de ambos modelos. Esta última recomendación, también es válida para los resultados de la comparación realizada en la tabla 5.

No obstante, la tendencia al incremento claro de ambas constantes de velocidad al aumentar Q_a , valida el análisis realizado para las condiciones experimentales de la prueba QT.

Conclusiones

- 1 Se obtuvieron las ecuaciones estadísticas de las constantes de velocidad de la oxidación e hidrólisis de los iones de hierro (K_0 y K_1) en función de la variación del Q_a y el porcentaje de Fe²⁺ en MR para las dos zonas evaluadas, por las cuales se puede pronosticar sus valores para las condiciones de la lixiviación estándar QT.
- 2 Se obtuvieron las funciones gráficas de las constantes de velocidad de la precipitación de los OH⁻, por las cuales se demuestra que en las zonas I y II, sus dos correspondientes constantes (K_0 y K_1) crecen linealmente al aumentar Q_a , cuando el porcentaje de Fe²⁺ en MR es constante,

pero si Q_a es constante, entonces, K_0 crece de la misma forma, a medida que se incrementa el contenido de Fe^{2+} en MR; mientras que para la reacción de primer orden, K_1 disminuye.

- 3 Se demostró por las funciones gráficas obtenidas de K_0 y K_1 , que las regularidades del comportamiento cinético de éstas son inversamente proporcionales entre sí para cada % de Fe^{2+} en MR al variar Q_a , lo que determina el empleo de regímenes de aireación diferentes en cada zona para atenuar las pérdidas de cobalto por coprecipitación segregante. Estas pérdidas pueden ser mayores en la zona II, cuando los contenidos de Fe^{2+} en MR son menores que 28 %, si se usan elevados Q_a .
- 4 Se ha demostrado experimentalmente que el elevado régimen de aireación empleado actualmente en la Prueba QT no garantiza resultados confiables para el indicador Extractable de cobalto por los altos valores de las constantes de velocidad de oxi-hidrólisis que provoca al lixiviar cualquier tipo de MR. Indicando la necesidad de optimizar los flujos de aire específicos Q_a para diferentes contenidos de Fe^{2+} en MR que se emplean en la industria. De la misma forma, se puede sugerir dicho estudio para las condiciones de la lixiviación industrial.

Nomenclatura

$O_{2(\text{dis.})}$ oxígeno disuelto en el licor amoniacal

$c(Fe)$ concentración de Fe en licor, $g.dm^{-3}$

$Q_a, m^3/(t.min.)$ flujo volumétrico de aire por cada tonelada de mineral reducido

$V_a, m^3/t$ volumen específico de aire, en metros cúbicos de aire por cada tonelada métrica de mena laterítica reducida

K_0 constante de velocidad de oxi-hidrólisis de los iones de hierro por la reacción de orden cero, $g/(L.min)$ o $g \cdot (dm^{-3} \cdot min^{-1})$

K_1 constante de velocidad de oxi-hidrólisis de los iones de hierro por la reacción de primer orden por la $c(Fe)$, $1/min$ o (min^{-1})

K constante de velocidad de la lixiviación del Fe^0 y el FeO en MR (señalado en la figura 1)

Bibliografía

- 1 CHANG C. A. R., MARIÑO P. A., RODRÍGUEZ D. J. I., FERNÁNDEZ G. I., DOBROJOTOV G. N.; "Cinética de la oxidación de Fe, Ni, y Co en la Lixiviación carbonato-amoniacaal de los minerales reducidos de Ni". en Revista Minería y Geología, Vol. 6, No.3, 1988. Págs. 37-46.
- 2 CHANG, C. A. R.; "Perfeccionamiento de la Tecnología de la Empresa René Ramos Latour, Nicaro. Cuba". Dobrojotov, G. N. (Tutor). Tesis Doctoral. Instituto de Minas de Leningrado, Rusia. 1989. Pág. 150. Depositado en el Fondo de la Academia de Ciencias de Cuba. La Habana. Cuba. (en ruso).
- 3 CHANG-CARDONA, A.; RODRIGUEZ J. I.; BELOGLAZOV I. N.; "Cinética de la lixiviación carbonato - amoniacaal del mineral laterítico reducido industrialmente bajo aireación diferenciada". En Revista Minería y Geología Vol. XV, No. 3. 1998. Págs. 23 - 29.
- 4 CHANG C. A. & ROJAS-VARGAS, A.; "La lixiviación del Proceso CARON: Síntesis del conocimiento para su perfeccionamiento industrial. Parte 1". En Revista Tecnología Química, Vol. XXIX, No. 1, 2009. Págs. 98-107.
- 5 CHANG C. A. & ROJAS-VARGAS, A.; "La lixiviación del Proceso CARON: Síntesis del conocimiento para su perfeccionamiento industrial. Parte 2". En Revista Tecnología Química, Vol. XXIX, No. 2, 2009. Págs. 96-105.
- 6 NIKOLOSKI, A. N.; NICOL, M. J. AND FITTOCK, J. E.; "The passivation of iron during the leaching of pre-reduced laterite ores in ammoniacal solutions". Paper presented at 203th Meeting of the Electrochemical Society. Paris, France, April 27- May 2, 2003. Págs. 1-15.
- 7 LURIE, Y.; Manual de Química Analítica. 5ta Edición. Editorial Química, Moscú, 1979. 260 p. (en ruso).
- 8 QUENEAU, P. B.; WEIR, D. R.; "Control of iron during hydrometallurgical processing of nickeliferous laterite ores". En Iron control in Hydrometallurgy, Dutrizac, J. E. & A. J. Mohemius, Eds., Ellis Horwood Ltd, Chichester. 1986, Ch.4. Págs. 76-103.
- 9 ROJAS-VARGAS, A.; "Metodología perfeccionada para determinar el Extractable de Ni y Co en la lixiviación carbonato-amoniacaal". Tesis de Máster en Ingeniería Química. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 2007. Pág. 108.
- 10 ZELIKMAN, A. N.; VOLDMAN, G. M. & BELIAEVSKAYA, L. V.; "Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos". Ed. Metalurgia, Moscú, 1983. Pág. 424. (en ruso).