

Velocidad de secado del carbonato de níquel

Drying Rate of Carbonate of Nickel

Ing. Aymara ¹, aymara@sn.moa.minem.cu,

MSc. Armando Rojas-Vargas^{II}, arojas@eros.moa.minem.cu

^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

En el presente trabajo se estudió experimentalmente el secado del carbonato de níquel a escala de laboratorio. Se muestran los valores de humedad crítica y los gráficos: curva característica de régimen de secado y dependencia de la humedad del tiempo. Se obtuvieron modelos para estimar las pendientes de los periodos: velocidad constante y decadente lineal hasta la humedad de equilibrio, en dependencia de los factores externos: temperatura de secado, humedad inicial y el pH de la pulpa de carbonato. La composición química del carbonato no ejerció efecto estadísticamente significativo sobre la velocidad del secado.

Palabras clave: velocidad de secado, pH, carbonato de níquel.

In the present work, the drying rate of carbonate of nickel was studied experimentally at the laboratory scale. The values of critical moisture are shown and the graphics: characteristic curve of drying rate and the moisture dependence of the time. Models were obtained to estimate the slope of the constant - rate period and to the falling - rate period until the equilibrium humidity, in dependence of external factors: drying temperature, initial moisture and the pH of the slurry. The chemical composition of the carbonate didn't exercise effect statistically significant over the drying rate.

Key words: drying rate, pH, carbonate of nickel

Introducción

Este trabajo se desarrolla en el proceso de extracción de níquel y cobalto por la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal (TCA), en la etapa de destilación y obtención del carbonato básico 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. Teniendo en cuenta esta problemática, se recomendó implementar el control de la operación por el pH de la pulpa de carbonato de níquel.

El control de la destilación por pH consiste en aplicar una "carta de control" en la que se indica operar en un intervalo de pH y de esta forma, disminuir los gastos de operación por consumo de reactivo de precipitación de níquel y pérdidas de

amoníaco. La concentración de níquel tiene un comportamiento parabólico en función del pH, y el amoníaco potencial. Se han planteado reacciones químicas explicando la redisolución del níquel, donde la concentración de azufre incide de forma significativa. /7/

El propósito de este trabajo fue determinar la influencia de los factores: composición química y fineza del carbonato; pH de la pulpa y sus interacciones, sobre el secado del carbonato de níquel.

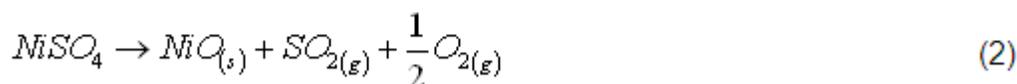
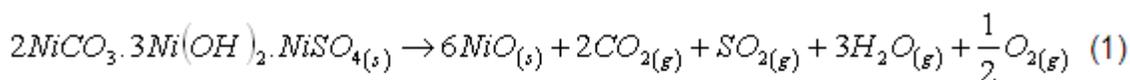
El secado de sólidos consiste en separar pequeñas cantidades de agua u otro líquido de un material sólido con el fin de reducir el contenido de líquido residual hasta un valor aceptablemente bajo. Las variables de secado se han agrupado como condiciones internas y externa: la temperatura, humedad relativa y velocidad del flujo desecante se les clasifica como variables

externas, y como internas; la naturaleza del material, su estructura, composición química, carácter del enlace de humedad, grosor (dimensiones de los trozos y composición granulométrica) y humedad del material sometido al tratamiento /10-13/.

Para describir la dependencia de la humedad del tiempo de secado se han propuesto varios modelos como son: para el secado de minerales lateríticos, exponencial /9/; para la madera, del tipo exponencial y polinomial de segundo orden /3/; hollejo de naranja, exponencial /1/; para sólidos porosos y capiloporosos, una función exponencial

más compleja que las anteriores, la cual incluye la humedad inicial (X0), crítica (Xc) y de equilibrio del sólido (Xe) /6/; el modelo de Newton, donde se incluye la Xe y se introduce el concepto de humedad reducida (Xr) /4, 5/; y el modelo de Tomas y Skansi que agrega al anterior, el tiempo de secado elevado a la potencia n /8/.

La temperatura de secado del carbonato de níquel previo a las determinaciones analíticas es de 60 °C, se ha planteado que la descomposición sucede a temperaturas superiores. Las reacciones de descomposición del carbonato y el sulfato de níquel se representan por (1) y (2) /2/.



Materiales y métodos

Se tomaron seis muestras de pulpa 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-NH3/CO2 y r-Ni/S en el licor amoniacal de alimentación, y se establecieron los niveles de concentración para la toma de las muestras.

Para el secado se aplicó un diseño de experimentos factorial completo, cuyas variables fueron: temperatura de secado y humedad inicial del carbonato. Se empleó una balanza Sartorius, la cual permite fijar la temperatura de secado, leer el valor de humedad y el tiempo de secado directamente del visualizador. El cuarto de secado se mantuvo a una temperatura de 24 °C. El pH se midió con un pHmetro-mV Philips con precisión 0,001pH/°C y los análisis químicos se realizaron por los métodos: volumétrico, gravimétrico, gasométrico y espectrofotometría de absorción atómica.

El procedimiento para el secado se describe a continuación:

- Filtrar la muestra de pulpa de carbonato de níquel.

- Secar el carbonato de níquel durante 24 h a 60°C, en una estufa. Cada muestra se dividió en porciones de 10 g y se pusieron a secar en vidrios reloj. Homogeneizar.
- Pesar el carbonato en la balanza Sartorius y añadir agua destilada hasta lograr la humedad inicial deseada, según el diseño de experimentos. En una hoja Excel se calculó la masa de carbonato por la ecuación (3). La balanza operó con 10 g de muestra.
- Secar a la temperatura del diseño de experimentos, con las precauciones: precalentar el equipo hasta la temperatura de trabajo y distribuir el sólido correctamente para lograr la misma área de secado y espesor del carbonato en los experimentos.
- Tomar lectura directamente de la balanza Sartorius, a intervalos de 2 min.
- Tomar lectura Sartorius, a intervalos de 2 min

$$m_s = \frac{10}{1 + X} \quad (3)$$

donde:

m_s : Masa de carbonato seco (g).

X: Humedad en base seca (g H₂O / g sólido seco)

El método para procesar los resultados se muestra en la tabla No. 1.

donde:

ϕ : Tiempo de secado (min.).

m_{ti} Masa de carbonato obtenida

directamente de la balanza (g) a un tiempo t_i .

N: velocidad de secado (kg/s.m²).

Resultados y discusión

Los principales parámetros de operación de las columnas de destilación durante la toma de las muestras alcanzaron los siguientes valores expresados como promedio +/- desviación estándar: flujo de licor 74,6 (+/- 2,51) m³/h; flujo de vapor 15,52 (+/- 1,33) t/h; temperatura en el tope 82,8 (+/- 0,95) °C y presión en el fondo 0,138 (+/- 0,11) kgf/cm².

Tabla 1
Método para el procesamiento de los datos de secado

No.	ϕ (min)	m_{ti} (g)	X	ΔX	$\Delta \phi$	X_m	N
1	0	m_{t0}	$X_0 = (m_{t0} - m_{tn}) / m_{tn}$	-	-	-	-
2	1	m_{t1}	$X_1 = (m_{t1} - m_{tn}) / m_{tn}$	$Y_0 - Y_1$	$t_0 - t_1$	$(X_0 + X_1) / 2$	N_1
3	2	m_{t2}	$X_2 = (m_{t2} - m_{tn}) / m_{tn}$	$Y_1 - Y_2$	$T_1 - t_2$	$(X_1 + X_2) / 2$	N_2
...					
N	Tf	m_{tn}	0				

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-NH₃/CO₂ fue de 1,75 (+/- 0,08) y r-Ni/S de 2,33 (+/- 0,42). La pulpa de carbonato se filtró, el carbonato de níquel se caracterizó en cuanto a

concentración (%) de níquel, cobalto, azufre, magnesio, dióxido de carbono y se determinó la densidad real y aparente; al licor filtrado se le determinó la concentración de amoníaco, níquel, azufre y el pH de la pulpa. En la tabla No. 2 se muestran los valores de algunas de las variables para las muestras estudiadas.

Tabla 2
Caracterización del carbonato de níquel y pH de la pulpa

No.	Concentración			ρ_r (mg/l)	ε	pH
	Ni	S	CO ₂			
P1	45,5	1,8	4,42	2,82	0,811	7,82
P2	48,7	2,2	3,99	2,96	0,784	8,24
P3	48,3	2,5	3,24	2,79	0,813	7,40
P4	48,3	2,7	2,88	3,20	0,823	7,81
P5	47,1	2,9	2,09	2,62	0,744	7,52
P6	47,2	3,0	1,90	2,85	0,801	8,76
\bar{p}	47,5	2,5	3,09	2,87	0,796	8,16
$\sigma(p)$	1,19	0,4	1,01	0,19	0,03	0,45

En la figura 1 se muestra la curva característica del régimen de secado del carbonato de níquel, además se aprecian las zonas de secado, como son:

AB, período de calentamiento del carbonato, donde la humedad disminuye ligeramente;

BC, el período de velocidad constante donde se evapora la humedad libre o no ligada del material y predominan las condiciones externas, hasta alcanzar la humedad crítica (X_c);

CD, período decadente lineal de la velocidad de secado, donde se evapora la humedad ligada;

DE, régimen de caída de velocidad hasta la humedad de equilibrio, donde culmina la evaporación de la humedad.

Al incrementar la temperatura, aumenta la velocidad del secado, a 100 °C ya se ha iniciado la descomposición del carbonato con el desprendimiento de gases, de ahí que pueda observarse el período lineal con una ligera pendiente. A mayor temperatura se ha de esperar no obtener un período de secado constante por el desprendimiento de gases (CO_2 , SO_2 , H_2O , O_2).

La dependencia de la humedad del tiempo de secado tuvo un comportamiento lineal hasta la X_c , a partir de dicho punto, como una función exponencial.

En la figura 2 se muestra la dependencia característica de la humedad del carbonato de níquel con el tiempo.

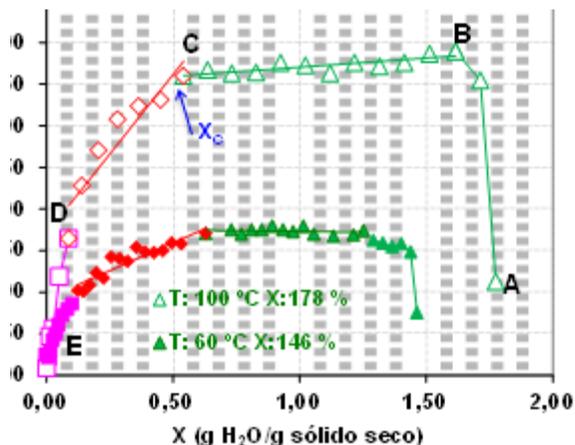


Fig. 1 Curva característica del régimen de secado del carbonato de níquel (P-6)

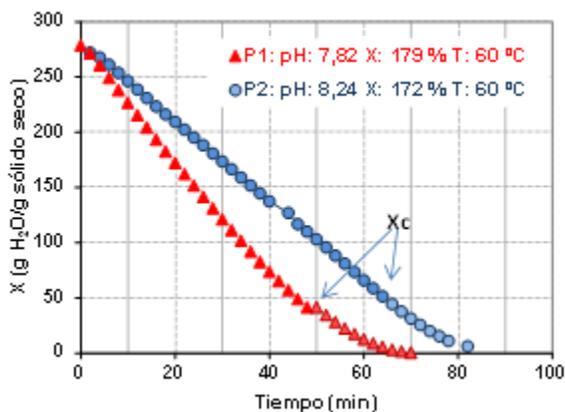


Fig. 2 Dependencia de la humedad con el tiempo de secado

Se construyó una matriz incluyendo las variables: composición química del carbonato de níquel (Ni, Co, S, MgO, CO₂), porosidad, pH de la pulpa de carbonato, temperatura de secado (T) y humedad inicial en base seca (X); y por regresión

lineal múltiple, mediante el *StatGraphics*, se obtuvo una ecuación (4) para predecir la pendiente de la variación de la humedad en el tiempo, para el período de velocidad constante (periodo BC de la figura 1).

$$m = -2,68193 + 0,0229704 \cdot X - 0,00064432 \cdot T \cdot X + 0,00604643 \text{ pH} \cdot T \quad (4)$$

R² = 97,51 %

R² (ajustado para g.l.) = 97,07 %

Error estándar de est. = 0,0053

Error absoluto medio = 0,00387

Estadístico de Durbin-Watson = 2,588

Autocorrelación residual en Lag 1 = -0,3799

Al evaluar la ecuación (4) en el rango de estudio se obtuvo como se esperaba, que a mayor temperatura de secado (T, °C) y humedad inicial (X, %), mayor el valor de la pendiente (m) y de la velocidad de secado (N, kg/s m²), es decir, la pérdida de humedad se acelera y alcanza la humedad de equilibrio más rápidamente; en cambio, el pH de la pulpa ejerce un efecto inverso y ligero, siendo bajo el valor de la interacción.

La humedad crítica (X_c) es el punto que marca el instante en que el agua líquida que está sobre la superficie del sólido no es suficiente para mantener una película continua que cubra toda el área de secado. Para sólidos porosos, se alcanza cuando el agua evaporada es mayor que el agua que llega a la superficie desde interior del sólido y se refleja en un cambio de velocidad (figura 1). No es una propiedad de los sólidos, sino que depende en parte de condiciones externas tales como: temperatura, humedad del aire, velocidad del gas desecante, las características del equipo que se está empleando y además, de la concentración superficial de humedad (que a su vez depende del espesor y las características propias del sólido) /12, 13/.

Se obtuvo la ecuación (5) que relaciona la humedad crítica con el pH de la pulpa destilada, la porosidad y concentración de dióxido de carbono.

$$X_c = 33,732 + 13,4811 \cdot \varepsilon + 1,2166 \cdot \text{pH} - 2,8778 \cdot [\text{CO}_2] \quad (5)$$

donde:

ε: Porosidad del carbonato

[CO₂] Concentración de dióxido de carbono

en el carbonato de níquel (%)

R-cuadrado = 99,79 porcentaje

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99,48 porcentaje

Error estándar de est. = 0,0022

Error absoluto medio = 0,0010

Estadístico de Durbin-Watson = 3,245 (P=0,0003)

Autocorrelación residual en Lag 1 = -0,667

En la tabla 3 se muestran valores de humedad crítica promedio del carbonato, para las corridas experimentales.

Tabla 3
Humedad crítica para las muestras de carbonato de níquel

ITEMS	Muestras					
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
X _c (%) promedio	41,53	42,74	44,55	45,48	48,58	49,78

Apartir de la humedad crítica, la caída de humedad en el tiempo es una función del tipo exponencial, cuya pendiente (m_{Xc}) se puede estimar por la

$$m_{Xc} = -0,236775 - 0,000581067 \cdot X + 0,0481432 \cdot \text{pH} - 0,000568313 \cdot T \cdot \text{pH} + 0,000046964 \cdot T \cdot Xc \quad (6)$$

$R^2 = 95,15$ porcentaje

R^2 (ajustado para g.l.) = 93,53 %

Error estándar de est. = 0,015

Error absoluto medio = 0,01

Estadístico de Durbin-Watson = 2,44

Autocorrelación residual en Lag 1 = -0,2908

La relación del pH de la pulpa del carbonato de níquel con las pendientes de velocidad de secado y la humedad crítica puede estar dada por redisoluciones del carbonato que suceden en la en la descarga de las columnas de destilación,

ecuación (6), la temperatura de secado ejerce significación estadística sobre los valores dependiente, en su interacción con la humedad y el pH de la pulpa.

incidiendo sobre su composición química y propiedades. El pH es una variable externa que puede ser considerada para el análisis del proceso de secado del carbonato de níquel, en la práctica industrial el carbonato de níquel se alimenta los hornos de calcinación con un 69,20 % de humedad./2/

Con las ecuaciones obtenidas se construyó la curva de dependencia de la humedad con el tiempo de secado del carbonato como se muestra en la figura 3; para el periodo BC de la figura 1, se aplicó la ecuación (4) hasta alcanzar la X_c por la ecuación (5); para el periodo CE, el modelo (6).

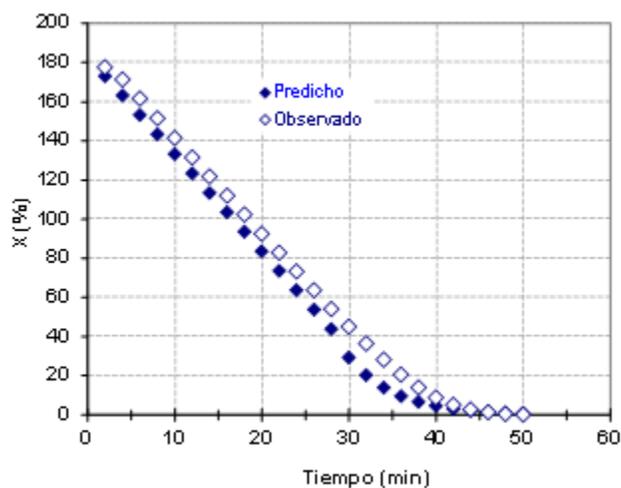


Fig. 3 Estimación de la curva de secado (P-6, 100 ° C)

Conclusiones

1. La dependencia de la pérdida de humedad con el tiempo del carbonato de níquel se puede describir por la ecuación de una recta hasta la humedad crítica y luego posee un comportamiento exponencial.
2. Las pendientes que determinan la dependencia de la humedad con el tiempo de secado son una función de la temperatura de secado, humedad inicial y pH de la pulpa de carbonato, con independencia de la composición química del carbonato.
3. El incremento del contenido de dióxido de carbono en el carbonato de níquel ejerce un efecto estadísticamente significativo e inversamente proporcional sobre la humedad crítica del carbonato de níquel; así también, la porosidad y el pH de la pulpa de descarga de las columnas de destilación, con un efecto directo.

Nomenclatura

$[CO_2]$ Concentración de dióxido de carbono en el carbonato (%).

m : Pendiente de la variación de la humedad en el tiempo, período de velocidad constante.

m_{Xc} : Pendiente de la variación de la humedad en el tiempo, desde la humedad crítica hasta la humedad de equilibrio.

m_s : Masa de carbonato seco (g).

m_H : Masa de carbonato obtenida directamente de la balanza a un tiempo t_i (g).

N: velocidad de secado (kg/s.m²).

\bar{P} : Promedio.

X: Humedad en base seca (g H₂O / g sólido seco).

X_c: Humedad crítica (g H₂O / g sólido seco).

X_e: Humedad de equilibrio.

ρ_r Densidad real (mg/l).

ϕ : Tiempo de secado (min).

ε : Porosidad del carbonato.

$\sigma(P)$: Desviación estándar.

Bibliografía

1. ANDIÓN, T. R.; SUÁREZ, R. J. A.; BERGUES, R. C. C. "Evaluación experimental de un secador solar tipo Gabinete para el secado de hollejo de naranja". *Tecnología Química*, Vol. XXXII, No. 2, 2012, p. 186-193.
2. CHANG, C. A. R.; MOLINA, H. R.; VEGA, R. E. "Balance energético del calcinador de carbonato básico de níquel con adición de sulfuro de níquel: consideraciones metodológicas". *Minería y Geología*, Vol. 19, No. 3-4, 2003, p. 119-123.
3. MONTOYA, J. A.; JIMÉNEZ, A. E. "Determinación de la curva de secado al aire libre, mediante modelación matemática y experimental de la Guadua Angustifolia kunth". *Scientia et Technica*, Año XII, No. 30, 2006.
4. NOVOA, R., MEINARDO B. "Secado de zeolita a escala de laboratorio (II)". *Tecnología Química*, Vol. 1, 1994, p. 37-32.
5. _____. "Secado de zeolita a escala de laboratorio (III)". *Tecnología Química*, Vol. 1, 1995, p. 24-29.
6. _____. HABER V. "Estudio de la cinética de fermentación y secado del cacao". En revista *Tecnología Química*, Vol. 2, 1995. Pág. 45.
7. ROJAS-VARGAS, A.; TRUJILLO, M. "Medición del pH durante la destilación del licor producto del proceso Caron (III)". *Tecnología Química*, Vol. XXXII, No. 2, 2012, p. 177-185.
8. SANDER, A. et al. "Transport Properties in Drying of Solids". *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2001, 15 (3), p. 131-137.
9. TORRES, E. T.; GALANO, M. R; EFRAÍN, G. E. "Análisis de la influencia del régimen de temperatura en el secado del mineral laterítico". *Minería y Geología*, No. 1-2, 2003, p. 119-123.
10. KASATKIN, A. *Operaciones básicas y aparatos de la tecnología química*. Editorial Pueblo y Educación, La Habana, Cuba, 1983, 226 p.
11. BRAWN, G. *Operaciones básicas de Ingeniería Química*. Instituto Cubano del Libro. La Habana, Cuba, 1985, 269 p.
12. MACCABE Y SMITH. *Operaciones unitarias de Ingeniería Química*. Edición Revolucionaria, La Habana, Cuba, 1966, 945 p.
13. TREYBAL, R. E. *Operaciones con transferencia de masa*. Edición Revolucionaria, La Habana, Cuba, 1985, 813 p.