



**Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia**

Tesis en opción al título de Ingeniero Metalúrgico

**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA
DESTILACIÓN DE LICOR PRODUCTO DE
LA EMPRESA “COMANDANTE ERNESTO
CHE GUEVARA”**

GERAMEL ÁLVAREZ SUÁREZ

**MOA
2010**



**Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia**

Tesis en opción al título de Ingeniero Metalúrgico

**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA
DESTILACIÓN DE LICOR PRODUCTO DE
LA EMPRESA “COMANDANTE ERNESTO
CHE GUEVARA”**

GERAMEL ÁLVAREZ SUÁVEZ

TUTORES

**Ing. NERY LABORI LEYVA _____
EMPRESA COMANDANTE ERNESTO GUEVARA**

**Dr. MIGUEL GARRIDO RODRÍGUEZ _____
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALURGICO**

**MOA
2010**

Resumen:

La industria cubana del níquel desempeña un papel importante en la economía nacional, por ello un incremento de la eficiencia de los procesos metalúrgicos utilizados para su extracción constituyen un elemento esencial en muchas investigaciones científicas.

En la tecnología de la lixiviación carbonato amoniacal de los minerales oxidados de níquel la destilación del licor producto constituye una etapa esencial en el proceso pues permite su recuperación como carbonato básico de níquel y amoníaco.

En la investigación se analiza la eficiencia de la destilación del licor producto en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara tomando como base el comportamiento de los parámetros industriales en el año 2009 y los resultados obtenidos en un estudio experimental a nivel industrial que permitieron obtener los modelos matemáticos que muestran la correlación entre las variables: flujo de licor - flujo de vapor, azufre - níquel disuelto, azufre - amoníaco en la descarga y tamaño de partículas - velocidad de sedimentación.

Se determinó que la eficiencia de la recuperación del amoníaco y del níquel en el proceso de destilación alcanzan el 97,82 y 93,11 % respectivamente. Esta baja recuperación del níquel está asociada a la presencia del azufre en el licor producto.



SUMMARY

The Cuban Nickel Industry plays an important role in Cuban national economy, as an increase in the efficiency of the metallurgical process used for its extraction is an essential point in many scientific investigations.

In ammonia -ammonium carbonate leach technology of oxidized nickel ores, the product liquor distillation is a process essential stage as it allows its recovery as basic nickel carbonate and ammonia.

This paper discusses on product liquor efficiency distillation at Commander Ernesto Che Guevara nickel processing facilities taking into consideration the industrial parameters performance corresponding to the year 2009, as well as the results obtained by an experimental study carried out at an industrial level which allowed to obtain the mathematical modeling showing the correspondence between the variables such as: liquor flow, steam flow, sulfur, dissolved nickel, sulfur, ammonia at the outlet and particle size - as well as thickening rate.

Besides, It was determined that ammonia and nickel recovery efficiency in the distillation process just rose to 97, 82 and 93, 11 % respectively. This low nickel recovery is related to the sulfur presence in the product liquor.



DEDICATORIAS

"A MI MADRE,

QUE SIEMPRE ME EDUCÓ Y EXIGIÓ PARA QUE ESTUDIARA Y
FUERA UNA PERSONA DE BIEN.

"A MIS HIJOS,

POR SER UN CONSTANTE ESTÍMULO.

"A MIS TUTORES,

POR EL TIEMPO DEDICADO EN LA REALIZACIÓN DE ESTA
INVESTIGACIÓN

Y A TODOS AQUELLOS AMIGOS QUE HICIERON POSIBLE LA REALIZACIÓN
DE ESTE TRABAJO."

A TODOS MUCHAS GRACIAS,

G. Álvarez



AGRADECIMIENTOS.

A "FIDEL CASTRO" POR SER LÍDER DE UNA REVOLUCIÓN SOCIALISTA CON OPORTUNIDADES PARA TODOS, A MIS TUTORES POR HABERME GUIADO EN LA EJECUCIÓN DE ESTA INVESTIGACIÓN, A LOS TRABAJADORES DE LA UNIDAD BÁSICA DE SERVICIOS TÉCNICOS A LA PRODUCCIÓN DE LA EMPRESA COMANDANTE ERNESTO CHE GUEVARA Y DEL CENTRO DE INVESTIGACIONES DEL NÍQUEL POR HABER PRESTADO SU COLABORACIÓN DESINTERESADA EN LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO Y AL COLECTIVO DE PROFESORES DEL ISMM POR SU DEDICACIÓN PARA QUE SE MATERIALIZARA ESTE SUEÑO.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.1. Investigaciones y tecnologías que tratan la separación de las especies de níquel y cobalto en medio amoniacal	5
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	15
2.1. Metodología de la investigación	15
2.2. Descripción de la instalación industrial	15
2.3. Metodología de la investigación en la destilación del licor producto	16
2.4. Técnicas analíticas	17
2.4.1. Método complejométrico	17
2.4.2. Absorción Atómica	18
2.4.3. Método del ICP	18
2.4.4. Determinación del tamaño de partículas	19
2.4.5. Determinación de velocidad de sedimentación del carbonato básico	20
2.4.6. Determinación volumétrica de amoníaco en pulpas de carbonato de níquel por el método de valoración con ácido clorhídrico previa destilación.	21
2.4.7. Determinación nefelométrica de azufre total en licores amoniacales. Por el método del cloruro de bario.	23
2.4.8. Determinación del pH.	25
2.5. Principales reacciones físico - químicas que ocurren durante el proceso de destilación	25
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	28
3.1. Estudio de la destilación durante el año 2009	28
3.2. Caracterización del licor producto al proceso de destilación	28
3.3. Análisis de la eficiencia del proceso de destilación de licor producto	30
3.4. Análisis correlación de los parámetros de operación que influyen en la destilación del licor producto	33
3.5. Análisis de los resultados de la corrida experimental	39
3.6. Valoración económica	43
3.7. Impacto ambiental	44
CONCLUSIONES	45
RECOMENDACIONES	46
BIBLIOGRAFÍA	47
ANEXOS	1

INTRODUCCIÓN

La industria cubana del níquel desempeña un papel importante dentro de la economía nacional, es por ello que el incremento de la eficiencia de los diferentes equipos e instalaciones que la componen incide considerablemente en la reducción del consumo de portadores energéticos. Actualmente se encuentra enfrascada en la modernización de sus plantas con el objetivo de disminuir los costos de producción por tonelada de níquel.

Para la obtención de concentrado de níquel más cobalto con tecnología carbonato amoniacal existen dos fábricas en funcionamiento: las Empresas "René Ramos Latour" y la "Comandante Ernesto Che Guevara", empresa estatal socialista que se ha desarrollado profundamente, lo cual es evidenciado por los índices de producción logrados en ella, que han contribuido a la reanimación de nuestra economía dando valiosos aportes en aras del desarrollo social.

Se encuentra situada al norte del yacimiento de mineral en Punta Gorda, entre los ríos Moa y Yagrumaje, a 4 Km. de la Ciudad de Moa y a 2 km. del pueblo de Punta Gorda, al noroeste a 3 Km. se encuentra el puerto marítimo.

La empresa trabaja bajo el sistema de perfeccionamiento empresarial, método que le permite lograr un nivel competitivo mundial. El desarrollo de la industria del níquel exige cada día más de la realización de investigaciones para lograr una elevada producción, aumentar la eficiencia y disminuir la contaminación ambiental.

El proceso tecnológico de la fábrica está basado en el esquema de la lixiviación carbonato-amoniacal del mineral reducido proceso CARON según el cual el mineral oxidado de níquel es reducido selectivamente.

La decisión de utilizar este proceso se explica por las ventajas propias de esta tecnología:

Es un proceso continuo que se realiza en las condiciones de presión atmosférica. El equipamiento tecnológico del proceso se distingue por su sencillez y amplia

utilización de los aparatos conocidos. Estas características favorecen la creación de una producción con alto nivel de mecanización y automatización.

El esquema amoniacal permite la elaboración de las mezclas de los minerales lateríticos y serpentínicos, mientras que el de lixiviación de ácido sulfúrico permite la elaboración de la fracción laterítica.

Este complejo minero metalúrgico de níquel comprende varias entidades, entre ellas la planta Recuperación de amoníaco, en la misma existen varias columnas de destilación de licor producto, a ellas está dedicada la presente investigación.

Dicha planta tiene la función de recuperar el amoníaco y el dióxido de carbono, tanto de los licores como de las colas recibidas de la planta de Lixiviación y Lavado, obteniéndose al mismo tiempo la cola como desecho, y como producto la pulpa de carbonato de níquel y los licores frescos de amoníaco y dióxido de carbono.

Esta planta recibe el licor producto desde la planta de Lixiviación y Lavado, el mismo tiene aproximadamente la siguiente composición química, níquel 10 a 12 g/L, amoníaco 65 a 70 g/L y dióxido de carbono 33,3 g/L, a una temperatura menor 43 °C y 100 ppm de sólidos en suspensión.

El licor, después de los turbos es bombeado a los filtros de hojas donde se disminuyen los sólidos en suspensión hasta menos 20 ppm. El licor filtrado se bombea a la planta de Cobalto para descobaltizarlo, luego de este proceso retorna a los tanques de licor producto de la planta de Recuperación de Amoníaco, desde donde se envía a las torres de destilación. Aquí se separa parte del amoníaco y dióxido de carbono y se forma el precipitado de carbonato básico de níquel que es descargado de dichas torres a una presión de 1,3 kgf/cm² en los tanques despresurizadores, donde se desprende parte del agua de la pulpa en forma de vapor, que se escapa a la atmósfera a través de las chimeneas de dichos tanques. La pulpa descargada de estos despresurizadores se bombea hasta los sedimentadores de carbonato correspondiente a la planta de Calcinación.

La eficiencia de la destilación constituye un elemento esencial en el proceso tecnológico ya que determina la recuperación de níquel presente en el licor producto de la lixiviación y su vez la recuperación del amoníaco y del dióxido del carbono para su recirculación al proceso, lo que disminuye el costo de producción del producto final de la empresa, por tanto el control sistemático de estos indicadores constituye un elemento esencial, por lo que la no realización del control de las concentraciones de níquel disuelto y amoníaco en la descarga de los alambique de licor no permite evaluar la eficiencia de este proceso tecnológico.

En la actualidad la eficiencia de la recuperación del níquel en la empresa Comandante Ernesto Che Guevara, se realiza mediante el control de la concentración de níquel en el reboso del sedimentador existente en la planta de Calcinación, donde se precipita el níquel disuelto mediante la adición de un agente precipitante.

Situación problema: se establece como problema de la investigación la no evaluación de la eficiencia del proceso de destilación del licor producto en la empresa Comandante Ernesto Che Guevara.

Objeto de estudio: proceso de destilación de licor producto.

El objetivo general consistió en: evaluar la eficiencia de la recuperación del níquel y el amoníaco en el proceso de destilación de licor producto en la empresa Ernesto Che Guevara.

La hipótesis que se sostiene es: si se realiza un estudio del proceso de destilación de licor producto se podrá determinar la eficiencia de la recuperación del amoníaco y el níquel

Objetivos específicos que tributan al objetivo principal

- 1- Analizar las transformaciones físicas químicas durante la destilación.
- 2- Evaluar el comportamiento de los indicadores de eficiencia de la destilación.



- Estudio de la destilación durante el año 2009.
- Análisis de los indicadores de eficiencia de la destilación.
- Estudio experimental de la destilación del licor.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. Investigaciones y tecnologías que tratan la separación de las especies de níquel y cobalto en medio amoniacal

La eficiencia del proceso de destilación del licor producto en la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal empleada en las empresas productoras de níquel, Comandante Rene Ramos Latour y Comandante Ernesto Che Guevara no ha sido suficientemente estudiada y las investigaciones realizadas no han permitido disminuir el contenido de níquel disuelto. Desde sus inicios, las pérdidas de níquel disuelto han constituido un gran problema, se considera que son varios los factores que influyen sobre estas pérdidas, entre ellos se encuentran: azufre contenido en el petróleo usado como aditivo, en las operaciones de secado y reducción y la operación en los alambiques de la planta de Recuperación de Amoníaco.

En la práctica operacional de los alambiques, cuando el azufre en el licor producto es superior a 1,5 g/L, hemos trabajado la descarga entre los valores (0,7 a 1,5) g/L, de amoníaco de (0,3 a 0,7) g/L que orienta el proyecto. Con esto se ha logrado atenuar las pérdidas de níquel soluble, sin embargo cuando el azufre sobrepasa 3 g/L en el licor producto las pérdidas se hacen incontrolables.

Con el propósito de recuperar este níquel disuelto se ha trabajado durante muchos años, estudiándose varios métodos, entre estos: adición de carbonato de sodio, tratamiento con resinas de intercambio iónico, precipitación de los metales solubles con hidrosulfuro de amonio e hidrosulfuro de sodio y el tratamiento con zeolitas.

En este trabajo se hace una recopilación de investigaciones realizadas para recuperar el níquel disuelto y los parámetros de operación en la destilación desde el comienzo de la utilización de la tecnología carbonato amoniacal en nuestro país.

En estudios realizado por (F. P. Haver, 1953). Se comienza la adición del carbonato de sodio al licor producto en Nicaro a escala industrial. Esta tecnología

se comenzó a utilizar con el objetivo de recuperar el níquel y el amoníaco que se perdía en el efluente de los filtros prensa combinado con radicales de azufre solubles. En presencia de amoníaco, el níquel se combina con estos radicales y a temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua se hidrolizan para formar compuestos básicos de azufre insolubles, y forman una parte de la torta de los filtros rotatorios. Todos los compuestos formados por el níquel con los radicales de azufre se hidrolizan si se brinda suficiente tiempo de residencia durante la destilación. El amoníaco combinado con los compuestos solubles de azufre no se libera con el vapor en la destilación, y por tanto al añadir carbonato de sodio durante la última etapa de la destilación, se puede mantener alto el pH después de haberse destilado la mayor parte del amoníaco y el dióxido de carbono, esto contribuye a liberar níquel y amoníaco combinado con los radicales de azufre que no se hidrolizaron en la parte superior de las columnas de destilación. Se han realizados varios estudios de adición del carbonato de sodio, al licor producto antes de la destilación y en la última etapa de este. Trabajos de laboratorio realizados, determinaron que para alcanzar una recuperación elevada añadiendo el carbonato en la última etapa de la destilación, era necesario emplear grandes dosis de carbonato de sodio.

Esta tecnología fue desechada en 1957 por razones de índole económica ya que el níquel y el cobalto tenían precios de venta muy bajos.

Desde 1954 el metalúrgico de la compañía de Nicaro Níquel se comunicaba con Filadelfia y comenzaban las investigaciones para la recuperación del níquel mediante resinas de intercambio iónico producidas por la Rohm&Haas.

Pruebas a escala de laboratorio con las resinas Dowex A-1 y Wofatit KPS (Pacheco y Sternfels, 1959), logran una recuperación mediante elución con ácido sulfúrico del 98,5 % y 70,76 % del níquel y 80 % del cobalto respectivamente.

En los trabajos de (Caron, 1967) fue establecido que bajo determinadas condiciones de la destilación fraccionada de las soluciones carbonato amoniacaes se puede obtener carbonato básico de níquel con un contenido pequeño de

cobalto. Una de las principales condiciones para la eficiencia de la separación entre estos metales, es la formación de complejos estables de pentammin cobalto que limitadamente pasan al precipitado con descomposición posterior de los complejos de níquel

Este método permite la obtención de carbonato de níquel con una relación de níquel:cobalto de 700:1 y el carbonato de cobalto con una relación de níquel:cobalto de 170:1, en soluciones que contienen 12 a 13 g/L de níquel y 0,5 a 0,6 g/L de cobalto.

A finales del año 1972 aumentan las pérdidas de níquel en el procesamiento de minerales lateríticos de Nicaro, lo que se explica por el alto contenido de azufre en las soluciones, consecuencia del uso de petróleo con alto contenido de este elemento en la reducción del material. En esta fecha, las pérdidas fueron cercanas a 100 t de níquel y cobalto y existía una tendencia a un aumento ulterior, por ello investigadores del Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM, 1973) en conjunto con Liev Slobtsov en Convenio de Colaboración Cuba URSS para la metalurgia realizaron una serie de trabajos encaminados a la recuperación de estos metales en el proceso carbonato amoniacal de Nicaro. Se probaron las resinas soviéticas Anfolit Amino carboxílico ANCB-2, Resina anfótera Amino-carboxílico ANCB-10, Adsorbente polifuncional con contenido de azufre y la resina catiónica SG-IG. Se trataron soluciones sintéticas con igual contenido de níquel alrededor de 2,7 g/L pero con diferentes concentraciones de amoníaco y dióxido de carbono, manteniendo la relación de estos compuestos constante e igual a 1,5:1, el contenido de níquel en las soluciones corresponde a la concentración esperada después de la 1ra etapa de lixiviación del material reducido con relación líquido /sólido de 1:4. De los resultados obtenidos se recomendaron para la extracción de níquel y cobalto de los licores de desecho y pulpas del proceso amoniacal las resinas PSO y ANCB-2, las que fueron utilizadas posteriormente para la recuperación de níquel de licores destilados.

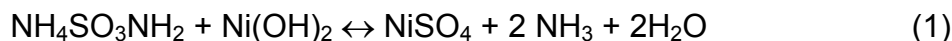
En la Empresa Comandante Rene Ramos Latour (Vives-Fuentes, 1974) realiza un estudio para determinar los parámetros óptimos de operación de las columnas de

destilación de la planta nueva de Recuperación de Amoníaco, en él se precisan los perfiles de concentración del amoníaco, dióxido de carbono y níquel desde los anillos del 1 al 15, se determinan los flujos máximos de licor, vapor, presión de vapor y temperatura de los gases. En esta investigación no se analizaron el contenido de azufre y níquel disuelto, el estudio está incompleto al no precisar la influencia de estos factores en la eficiencia del proceso de destilación y no analizar las características del carbonato obtenido.

En el estudio del tratamiento de los licores de desecho de los filtros prensa de la planta de Recuperación de Amoníaco (Labadié, 1984), se utilizó zeolita natural cubana, se observó que en la primera hora de operación se había removido el 88, 19 y el 53 % del amonio, níquel y cobalto respectivamente, lo que demostró una mayor selectividad de la zeolita por el ión amonio.

Las pérdidas de níquel constituían un problema en el proceso de Nicaro, por ello investigadores realizadas por (Alfonso O. et. Al, 1985) en Informe de Investigación 16. CIPIMM, 1985 analizan a escala de laboratorio la recuperación de níquel y cobalto de los licores de desecho de la planta de Recuperación de Amoníaco de la Empresa Comandante René Ramos Latour. Se ensayaron distintos intercambiadores iónicos de producción industrial, sulfocationitas KY-2-8 y KY-23 y Wofatit KPS, KS-10 y la carboxilica Wofatit CA-20. Los mejores resultados en los procesos de sorción y desorción se lograron con el sorbente Wofatit CA-20. La eficiencia de este intercambiador fue superior al 95 % para níquel y el cobalto y el alto índice de desorción de estos metales con soluciones de ácido sulfúrico, que permitió obtener eluatos con concentraciones de níquel entre 80 y 90 g/L

En estudio de la destilación de licor producto (Rodríguez C.1985) concluye que la causa fundamental de las pérdidas de níquel y amoníaco en el licor destilado, lo constituye el azufre en el licor producto, el cual forma sales solubles de níquel y amonio. Además plantea que el comportamiento del níquel, amoníaco y azufre en la destilación del licor producto se puede deducir que la descomposición de las sales de amonio reacciona de la siguiente forma para dar paso al níquel disuelto.



Siendo válida la ecuación para las otras sales de azufre. Esto significa que durante la destilación del licor se admite que la composición del precipitado es $\text{NiCO}_3 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2$ y al disminuir el amoníaco libre en solución, la relación anterior tiende a desplazarse a la derecha descomponiéndose el hidróxido metálico por lo que existe un punto en la destilación que debe considerarse óptimo en cuanto a la recuperación de níquel. Debe insistirse que al continuar la destilación, el amoníaco libre va a disminuir, pero a expensas del níquel que entrará a la solución.

Lo anterior se comprueba al examinar los perfiles típicos de la destilación en los alambiques de la planta de recuperación de amoníaco, estos fueron realizados en los cinco anillos inferiores y donde se demuestra que el amoníaco va disminuyendo paulatinamente y proporcionalmente lo hace el níquel, pero solo hasta un punto en que comienza a ascender de nuevo al proceder la disolución del mismo por la descomposición de la sal de amonio correspondiente.

En la Empresa Comandante René Ramos Latour (Hernández-Pérez, R; Roque-Rodríguez, A. 1986), probaron a escala de laboratorio la precipitación del níquel disuelto con hidrosulfuro de amonio, determinándose la normas de consumo para lograr una recuperación del níquel entre 90 a 95 % con la limitante de un exceso de NH_4HS remanente en las soluciones de desecho. Debido a las pérdidas de amoníaco que se generaban con el empleo del NH_4HS se decide el estudio de Na_2S como agente precipitante, el cual fue probado a escala de laboratorio e industrial, se determina la factibilidad técnica y económica del procedimiento, el cual comenzó a implementarse a principios de esa década.

En investigaciones realizadas en Nicaro (Chaviano y Cubillet, 1988) realizaron experimentos para recuperar el níquel de este efluente en la planta Comandante Ernesto Che Guevara, utilizan la resina Wofatit KPS, obteniéndose eficiencias entre 95 a 97 % del níquel y el 42 % del cobalto. La desorción se efectuó a temperatura de 343 K con licor amoniacal, no se observa precipitación de

magnesio, lo que permitió la recuperación del níquel y la reincorporación del licor al proceso.

Caron Process Study" de Sheritt Gordon (1991), recomiendan el intercambio iónico como la tecnología más eficiente para la recuperación de níquel de los efluentes del proceso carbonato amoniacal.

Otra vía para el tratamiento de licor (Rodríguez-Fuentes, Rodríguez-Iznaga 1998) es mediante el uso de la Clinoptilolita cálcica del yacimiento Tasajeras para remover y recuperar por intercambio iónico níquel, cobalto y amoníaco de los residuales de carácter carbonato - amoniacal de la Industria Cubana del Níquel, a nivel piloto a temperaturas de 85 °C, los que muestran un incremento significativo en la remoción de níquel por intercambio iónico usando la zeolita del yacimiento Caimanes.

En estudios realizados, (Ramírez L, 1999) se propone la posibilidad de montar en la entrada de vapor de los alambiques de licor válvulas reguladoras atemperadoras que permitiría introducir a la destilación un vapor saturado, estas válvulas no fueron adquiridas por el costo de las mismas.

En estudios realizados, (Alepez et al, 1988) comprende el análisis de la predestilación de los licores sin descobaltizar, perteneciente al complejo metalúrgico Comandante Ernesto Che Guevara, efectuado en el Centro de Investigaciones de las Lateritas, en las instalaciones pilotos, teniendo como objetivo evaluar la influencia de la predestilación sobre la precipitación de manganeso.

El ensayo a escala piloto e industrial, (Aguirre, 2000) de la zeolita natural del yacimiento Caimanes en la remoción y recuperación de los principales cationes presentes en el licor del reboso del sedimentador 01 en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara permitió comprobar que tanto el amoníaco como el níquel en solución pueden ser recuperados por zeolita natural y amónica siendo esta última la más efectiva.

Magendíe et al, (2001), presentan los resultados del estudio de la destilación de licor producto de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara. En él se realizaron pruebas variando los principales parámetros en la columna de destilación de banco con el objetivo de evaluar el efecto de los mismos sobre las características físico - químicas del carbonato básico de níquel. En dicho estudio se presentó el comportamiento de las siguientes variables. Tiempo de residencia, intensidad de la destilación y calidad del vapor alimentado.

Gamboa et. al, (2001), estudian la variabilidad de las características del óxido de níquel de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, concluyen que la causa fundamental del deterioro granulométrico del óxido radicaba en la formación de una cantidad considerable de hidróxido de níquel de granulometría muy fina durante el proceso de precipitación del carbonato básico de níquel en la destilación, proponiendo como una posible vía, la carbonatación del licor producto.

En estudio realizado por (Chaviano L. 2001) evaluó la adición de Carbonato de sodio al licor producto para disminuir el contenido de níquel disuelto y estabilizar las características de la pulpa de carbonato básico de níquel en las descargas de las columnas. No obteniéndose los resultados esperados al respecto. Esta tecnología fue aplicada en SHERRIT, NONOC y SERED con buenos resultados.

En prueba realizada por (Rodríguez-Mateos C.F. 2001) evaluó la inyección de licor de alto contenido de amoníaco y dióxido de carbono a las torres durante la destilación, realiza una prueba a escala de banco con buenos resultados. No obstante al ejecutarse a escala industrial, no se alcanzaron los resultados esperados en cuanto a las características del carbonato básico de níquel e incremento del dióxido de carbono en el mismo, no mejora la granulometría del óxido.

En investigaciones (Majendíe et al, 2001), estudia a escala de banco e industrial los parámetros de operación y su influencia sobre las características del carbonato básico de níquel, no alcanza los resultados esperados para las condiciones establecidas. También caracterizan muestras de carbonato básico de níquel de la

empresa en período normal y de crisis, correlacionando los resultados con las condiciones de operación mantenidas en la destilación, definiéndose tres tipos de carbonatos, siendo el método de correlación utilizado muy engorroso. No logra definir con certeza las causas de los diferentes tipos de carbonatos.

La evaluación a escala de laboratorio de las resinas Amberlite 200, Lewatite TP 207, Purolite C-100H y Wofatit KPS (Moreno-Daudinot, 2002) para la recuperación del níquel disuelto, se obtienen resultados positivos de adsorción - elusión con la resina, alcanzan eficiencias de adsorción superiores al 98 % y porcentajes de elusión superiores al 93 %.

En el Centro de Investigaciones del Níquel, (Capote-Flores, 2002) realiza varias corridas de análisis químicos para evaluar de las características del carbonato. Se determina que en el caso de etapas de carbonato bueno predomina el hidróxido de níquel, mientras en los casos de carbonatos malos poseen alto contenido de azufre fundamentalmente como sulfatos y compuestos no saturados. En esa investigación no se analizan el níquel disuelto y tampoco las características granulométricas y la velocidad de sedimentación del carbonato.

En el estudio de la destilación de licor producto (Chaviano L, 2004) se plantea que el desplazamiento de la reacción hacia la formación de partículas finas se produce por una profundización de la destilación, alto tiempo de retención y la destilación de los cationes de amonio asociados al azufre. Por lo que recomienda trabajar los alambiques con concentraciones variables de amoniaco según la concentración de azufre en el licor, disminuir el tiempo de retención hasta aproximadamente 25 minutos, bajar la temperatura de vapor a 120 °C y presión de 0.85 kgf/cm².

Investigaciones en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara (Medrano I, Espinosa E y Jiménez W, 2004) realizaron pruebas de velocidad de sedimentación en la descarga de los alambiques y en la línea de carbonato a la planta Calcinación, se demostró que con velocidades de sedimentación por encima de 6 m/h el carbonato tiene mejores características.

En investigaciones en el Centro de Investigaciones del Níquel (Rojas y M. Trujillo, 2005) analizaron la destilación del licor producto con alto contenido de dióxido de carbono como vía para disminuir las pérdidas de amoníaco y níquel disuelto en el licor a la salida del alambique. La caracterización del licor producto mostró un contenido de azufre total de 2,44 g/L, representó los aniones sulfato y tiosulfato el 54,7 y 20,83 % respectivamente. Se determinó que el plato controlante de la concentración de amoníaco en la descarga y el pH en la salida del alambique no debe ser inferior a 8,55.

Recomiendan el control de esta variable y establecer el contenido óptimo de amoníaco para disminuir el níquel disuelto y la relación níquel disuelto en la salida del alambique contenido de azufre en el licor producto.

En muestreo realizado por el Departamento Técnico de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara (Laborí-Leyva, 2009) para determinar las causas de la variabilidad del contenido del níquel disuelto tanto en la descarga de los alambiques como en el reboso del sedimentador de carbonato básico de níquel. Pero no se pudo determinar con certeza la causa de la variabilidad, debido a que hay que aumentar el control en la descarga de cada alambique en operación para poder correlacionar la influencia de las variables de control del proceso de destilación con la variabilidad del níquel disuelto logrado.

Conclusiones parciales

- La eficiencia de la destilación del licor con relación al níquel ha sido poco estudiada, lo que no ha permitido determinar vías para elevar su recuperación, mediante la optimización de los parámetros tecnológicos del proceso.
- El proceso de destilación del licor se caracteriza por alto contenido de níquel disuelto en la pulpa de carbonato básico a la salida de los alambiques.
- Se han investigado distintos métodos para la recuperación de níquel disuelto en la pulpa de carbonato básico a la salida de los alambiques, tales

como el empleo de intercambiadores iónicos, zeolitas y la adición de reactivos químicos.

- En las investigaciones realizadas no se realiza una caracterización de las transformaciones químicas que tienen lugar en el proceso de destilación.
- En las investigaciones estudiadas se asocia el níquel disuelto a la presencia del azufre en el licor, pero no se establecen los mecanismos que fundamenten esta conclusión.
- Las investigaciones analizadas y la experiencia industrial del proceso de destilación han demostrado que el incremento del contenido de amoníaco en la salida del alambique al elevarse la concentración de azufre total en el licor producto es una vía eficaz para controlar el níquel disuelto en el licor de salida.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Metodología de la investigación

Para la realización de la evaluación de la eficiencia de la recuperación del níquel y el amoníaco en la destilación de licor producto, se partió de una base de datos industrial del año 2009 se tuvieron en cuenta un grupo de variables tales como: flujo de vapor, flujo de licor, relación vapor-licor, y la composición química del licor producto de entrada. También se tomaron las variables de salida, amoníaco en la descarga, níquel disuelto, velocidad de sedimentación y tamaño de partículas.

Se realizó un análisis estadístico a todas las variables, empleando para ello el software kyplot que nos permitió correlacionar los principales parámetros del proceso.

La prueba experimental se realiza a escala industrial, se tomaron muestras de licor producto descobaltizado alimentado a las columnas de destilación (alambiques de licor). La muestra de licor producto fue sometida a ensayos químicos con el fin de conocer los posibles cambios en la concentración de los elementos químicos de interés. La composición química promedio se muestra en la tabla No.1

Tabla No.1. Composición química promedio del licor producto

Ni (g/L)	Co (g/L)	NH ₃ (g/L)	CO ₂ (g/L)	S (g/L)	pH
7.92	0.029	71.81	35.39	3.04	10.30

2.2. Descripción de la instalación industrial

Las corridas experimentales se realizaron en condiciones dinámicas, las columnas de destilación de licor producto poseen las siguientes características, una columna compuesta por 7 platos de calentamiento, 16 platos de burbujeo, 1 cámara de vapor y equipos periféricos: como se muestra en la tabla No.2.

Tabla No. 2. Característica de las columnas de destilación

No	Característica	Proyecto
1	Dimensiones DxL, m	3 x 27x125
2	Flujo de alimentación, m ³ /h	53
3	Presión de fondo, kgf/cm ²	0,5
4	Volumen útil, m ³	187,5
5	Relación diámetro de columna/diámetro de la copa.	1,538
6	Diámetro de la copa de burbujeo, m	1,95
7	Altura del tabique de descarga, m	0,41
8	Número de dientes por copa, u	42
9	Volumen de producto por copas, m ³	8,15
10	Altura del diente, m	0,05
11	Número de anillos, u	23
12	Altura de cada anillo, m	1,0
13	Número de platos de precalentamiento, u	7
14	Número de platos de burbujeo, u	16
15	Nivel de líquido promedio por plato, m	0,41
16	Temperatura de trabajo, °C	107
17	Caída de presión por plato, kgf/cm ²	0,3

2.3. Metodología de la investigación en la destilación del licor producto

Una vez estabilizado los parámetros de operación de la columna de destilación en las condiciones prefijadas en la experimentación, se comienza a tomar muestras en la descarga de los alambiques.

El control de la operación en la columna se efectuó a través de la temperatura de salida de los gases de salida del último plato, en función de la concentración de amoníaco en la descarga. Para el control del proceso cada 1 hora, se tomaron muestras puntuales en la descarga de la columna, para determinar la concentración de amoníaco, la velocidad de sedimentación, el tamaño de las partículas, el níquel disuelto y el pH.

Los parámetros de operación que se controlaron fueron: flujo de licor producto, flujo vapor, presión y temperatura del vapor, presión de fondo, temperatura de los gases en el tope de los alambiques.

La toma de la muestra en el circuito industrial se realizó en dos puntos, que corresponden a la alimentación de licor a los alambiques y a la pulpa en la descarga de dichos equipos. Las muestras fueron tomadas en el sentido del flujo, con 3 replicas, dejando transcurrir 1 hora entre cada muestra. En cada punto se tuvo en cuenta la masa mínima de la muestra.

2.4. Técnicas analíticas

Para esta investigación las muestras que se toman son la misma del proceso, tomadas para la determinación de amoníaco, níquel, dióxido de carbono, cobalto y azufre en el licor de entrada, la concentración de níquel disuelto, tamaño de partículas, velocidad de sedimentación y amoníaco en la descarga cada una hora, estas determinaciones se realizan por los siguientes métodos de análisis método complejométrico, absorción atómica; además cada 12 horas se realizan estos mismo análisis por el método ICP a continuación explicamos la fundamentación de cada método.

2.4.1. Método complejométrico

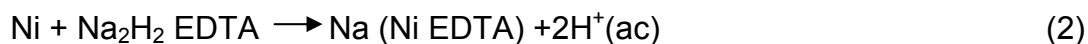
Esta norma establece el método de ensayo para la determinación del níquel en licores amoniacaes por el método complejo métrico con sal disociada del EDTA.

Este método es aplicable en licores amoniacaes cuyo contenido de níquel varía entre 6 g/L y 12 g/L

Fundamento del método

En un medio fuerte alcalino el níquel y cobalto son valorados cuantitativamente con solución de sal disódica del EDTA, empleando murexide como indicador

La reacción fundamental es:



2.4.2. Absorción Atómica

Fundamento del método: La porción de ensayo es tratada con mezcla de ácido nítrico y clorhídrico llevando la muestra a sequedad total, el residuo es disuelto con ácido clorhídrico diluido.

Para determinar la concentración de cada elemento se mide la absorción del espectro emitida por la lámpara de cátodo hueco de cada elemento y como fuente de atomización la llama.

Descripción detallada del método de ensayo.

- Pipetear 5 mL de la muestra.
- La muestra es tratada con 10 mL de mezcla.
- Redisolver con 10 mL de HCL (1:1).
- Bajar y enfriar la muestra.
- Enrasar en 100 mL y homogeneizar.
- Realizar las diluciones correspondientes.
- Leer en el equipo de absorción atómica y calcular los contenidos de níquel, cobalto e impurezas en las muestras

2.4.3. Método del ICP

Este se utiliza para el cobalto y el níquel en los compósitos porque a pesar de ser más exacto el resultado es muy lento y dificulta las operaciones de la planta

Procedimiento

- Se pipetea 5 mL de la muestra

- Se lleva a la plancha y se trata con 20 mL de mezcla de ácido
- Se disuelve hasta 5 mL
- Se predisuelve con 20 mL de ácido clorhídrico
- Se enfría

2.4.4. Determinación del tamaño de partículas

Esta norma establece el método para determinar la distribución de los tamaños de partículas contenidas en los óxidos de níquel en polvo y pulpas.

La muestra una vez homogeneizada se somete al proceso de análisis donde se utiliza un analizador automático de tamaño de partículas, que basa su funcionamiento en las propiedades de los rayos láser, según la teoría de Mie y Furrier. Esta norma es aplicable para tamaños de partículas desde 0.3 μm hasta 300 μm .

Principio del Método.

Este método se basa en conocer la distribución de tamaño de partículas a través de un rayo láser convergente, emitido por un diodo con una longitud de onda de 634 nm, el cual al incidir sobre las partículas describe ángulos sólidos que llegan al detector, dando la información del grado de opacidad reflectado y por modelos matemáticos que posee el software se obtienen los resultados de los por cientos de distribución de la cantidad de partículas agrupadas en función del tamaño.

Durante el análisis se utiliza solamente agua destilada o desmineralizada y muestra patrón de referencia. El analizador automático capaz de determinar tamaños de partículas en el intervalo de (0.3 a 300 $\pm$ 0.3 μm).

Preparación para la muestra de ensayo la muestra de laboratorio, la cual ha sido previamente homogeneizada, se toma una porción equivalente a la cantidad mínima necesaria para lograr la absorción recomendada por el fabricante en función del equipo que se posee

Antes de comenzar el trabajo en el equipo, deben optimizarse las condiciones instrumentales, las cuales se realizarán en función del modelo que se posea, teniendo en cuenta las recomendaciones del fabricante.

Una vez llena y limpia la celda de medición se realiza el alineamiento del rayo láser. Esta operación se realizará según las posibilidades que ofrezca el software de operación.

Se realiza el ajuste del equipo para realizar la medición del fondo, cuando aparezca de forma estable el cero, indica que el instrumento está listo para la medición de las muestras de ensayo

Se vierte la porción para el ensayo lentamente en el baño ultrasónico y se observa el % de absorción que se obtiene hasta lograr operar dentro de los límites recomendados por el fabricante del equipo.

Los resultados son emitidos automáticamente por el equipo reflejando el valor promedio aritmético de la distribución del tamaño de las partículas en las diferentes mallas.

Las tabas con los valores obtenidos y los gráficos son mostrados en el monitor de la computadora acoplada al equipo.

2.4.5. Determinación de velocidad de sedimentación del carbonato básico

Estas pruebas se realizaron con el objetivo de evaluar el comportamiento de la velocidad de sedimentación en las pulpas de carbonato básico de níquel en la descarga de los alambiques.

La metodología de trabajo empleada se describe a continuación: se toma de 1 L de pulpa en la descarga de los alambiques, se le mide la densidad y se introduce en una cuba con agua caliente para mantener la temperatura entre 80 a 85 °C, se agita y se comienza a leer la sedimentación durante períodos de tiempos predeterminados. Las muestras se analizan inmediatamente después de tomadas, evitando con ello, el posible envejecimiento de las mismas y las pérdidas de propiedades físicas que podrían alterar los resultados.

Se realizaron de 3 a 4 determinaciones de velocidad de sedimentación por cada prueba de destilación, se empleó como probetas, tubos de cristal de 50 mm de diámetro y de 1,3 m de altura, lo que asegura obtener mayor cantidad de datos al leer, considerando para ello el bajo contenido de sólidos y la alta velocidad de sedimentación. La velocidad de sedimentación se determinó aplicando el método de Coe y Clevenger.

2.4.6. Determinación volumétrica de amoníaco en pulpas de carbonato de níquel por el método de valoración con ácido clorhídrico previa destilación

Esta norma establece los pasos a seguir para la determinación volumétrica de amoníaco en pulpas de cola y en pulpas de carbonato de níquel, cuyos contenidos en amoníaco varíen entre 0,10 y 2,0 g/L.

Fundamento del método.

La porción de ensayo se destila en presencia de hidróxido de sodio o potasio; el producto de la destilación se recibe en solución de ácido bórico, en la que se determina el amoníaco por valoración con ácido clorhídrico, usando metil naranja como indicador.

La reacción fundamental es:



Reactivos químicos utilizados

- Solución de ácido bórico (40 g/L)
- Solución de hidróxido de sodio (200 g/L)
- Solución de ácido clorhídrico 0,0588 N
- Metil naranja *5 (g/L)

La porción de ensayo es tomada directamente de la muestra de laboratorio una vez que esta haya alcanzado la temperatura ambiente y convenientemente homogenizada.

Determinación.

Se adiciona 15 mL de hidróxido de sodio y se conecta inmediatamente el balón de destilación al condensador. Se destila a la temperatura de ebullición por espacio de 45 minutos.

Se desconecta el matraz erlenmeyer que contiene el producto de la destilación y se lava con agua la parte inferior de salida del condensador, recogiendo los lavados en el mismo matraz erlenmeyer.

Se desconecta el balón kjeldhal y déjelo enfriar para lavarlo posteriormente.

Valoración.

Se adicionó 4 ó 5 gotas de metil naranja al producto de la destilación y se valora con solución de ácido clorhídrico hasta cambio de color de amarillo a rojo salmón.

El contenido de amoníaco expresado como g/L de amoníaco se calcula por la fórmula siguiente:

$$\text{g/L NH}_3 = \frac{V \cdot N \cdot 17}{V_1}$$

donde:

V = volumen de la solución de ácido clorhídrico consumido en la valoración, expresado en mL

V₁ = volumen de la porción de ensayo, expresada en mL

N= Normalidad exacta de la solución valorada de ácido clorhídrico

17 = Equivalente químico del amoníaco

2.4.7. Determinación nefelométrica de azufre total en licores amoniacales. Por el método del cloruro de bario

Esta norma establece el método de ensayo para la determinación nefelométrica de azufre total en licores amoniacales por el método del cloruro de bario. Este método es aplicable a licores amoniacales cuyo contenido en azufre sea superior a 0,1 g/L.

La porción de ensayo es tratada con clorato de potasio y ácido nítrico. Una vez oxidado el azufre y ajustada la solución a un medio adecuado, se lleva a un volumen exacto y se precipita con cloruro de bario en forma de sulfato de bario, en presencia de una solución acondicionadora y agitando con un agitador magnético. Se transfiere parte de la solución en la celda y se lee la densidad óptica a una longitud de onda de 540 nm, luego a través de una curva de calibración, se determina el azufre total presente. Se utiliza para ello un Fotocolorímetro para longitud de onda de 540 nm.

Reactivos químicos

Ácido clorhídrico	d = 1,19
Ácido nítrico	d = 1,40
Clorato de potasio	cristales
Cloruro de bario	cristales

Solución acondicionadora: Se mezclan 50 mL de glicerina, 30 mL de ácido clorhídrico, 300 mL de agua destilada, 100 mL de alcohol etílico y 75 g de cloruro de sodio.

Solución patrón de azufre 10 g/L: Se disuelven 44,3852 g de sulfato de sodio en un litro de agua desionizada.

La muestra de ensayo se toma directamente de la muestra entregada al Laboratorio.

Preparación de la porción de ensayo

Se toma una alícuota de 5 mL de la muestra de ensayo y se transfiere a un vaso de precipitados de 400 mL de capacidad, se aumenta el volumen con agua hasta unos 20 mL y se adiciona 1 g de clorato de potasio. Calentamos durante varios minutos a temperatura moderada, se enfría, se adiciona 15 mL de ácido nítrico y se evapora a sequedad con calentamiento moderado. Se enfría nuevamente y se adiciona 3 mL de ácido clorhídrico y 50 mL de agua destilada, calentamos hasta ebullición durante 2 ó 3 minutos. Filtramos a través de un papel de densidad media, recibiendo el filtrado en un matraz de 250 mL, se lava 5 ó 6 veces con agua destilada y se enrasa.

Se traslada la solución a un vaso de precipitado de 400 mL de capacidad, se añade 5 mL de la solución acondicionadora y se mezcla en el agitador magnético. Mientras la solución se agita añadimos 0,3 g de cloruro de bario y continuamos agitando durante 1 minuto.

Gráfico de calibración.

En 5 matraces aforados de 25 mL de capacidad transfiera las porciones alícuotas de solución patrón de azufre, indicadas en la tabla No.3

Tabla No 3. Patrones de azufre

Volumen de la solución patrón de azufre de 10 g/L.	Masa correspondiente de azufre	Concentración de azufre en la solución
2,5	0,025	1,0
5,0	0,050	2,0
7,5	0,075	3,0
10,0	0,100	4,0
12,5	0,125	5,0

El ensayo en blanco se realiza con agua desionizada. Se mide la densidad óptica a 540 nm usando una celda de 3 cm de paso de luz, ajustando el cero del equipo con agua desionizada como blanco.

2.4.8. Determinación del pH

El principio de funcionamiento básico del pH de la determinación electrónica se basa en la medida de la actividad de los iones hidrógeno por mediciones potenciométricas utilizando un electrodo patrón de hidrógeno y otro de referencia.

El electrodo de hidrógeno consiste en un electrodo de platino, por el se pasan burbujas de hidrógeno gaseoso a una presión de 101 kPa, se utiliza comúnmente un electrodo de vidrio.

La fuerza electromotriz (fem) producida en el sistema de electrodo de vidrio varía linealmente con el pH de diferentes tampones, el resultado de la muestra se determina por extrapolación.

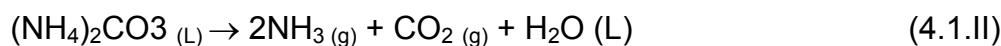
2.5. Principales reacciones físico - químicas que ocurren durante el proceso de destilación

Las reacciones químicas que tienen lugar en la destilación están determinadas por la temperatura en las distintas zonas del alambique de licor, por ello las transformaciones se pueden considerar que tienen lugar en varias etapas.

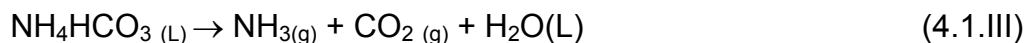
La primera etapa asociada al sistema NH_3 - CO_2 - H_2O no enlazado con los metales en forma de complejo entre 50 °C y 60 °C tienen lugar mediante las reacciones de disociación siguientes:



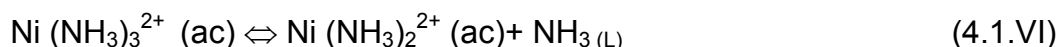
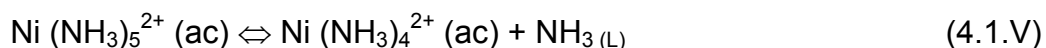
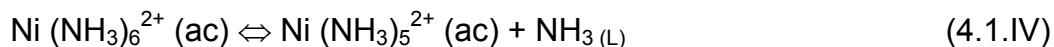
Por encima de 64 °C se disocia el Carbonato de Amonio:



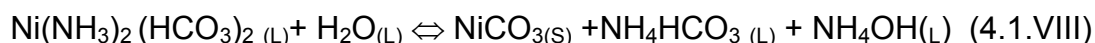
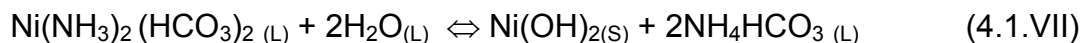
El resto del Bicarbonato de Amonio se disocia directamente en este intervalo de temperatura:



La segunda etapa asociada al sistema NH_3 - CO_2 - H_2O enlazado con los amoniacatos de níquel y otras impurezas el mecanismo se ilustra a continuación:

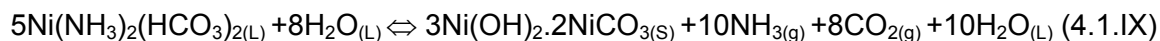


El diamoniacato se hidroliza por el mecanismo siguiente:

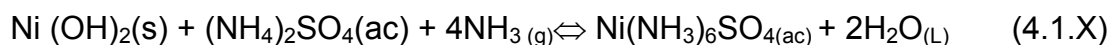


La reacción (4.1.VII) ocurre al comienzo de la hidrólisis y la (4.1.VIII) al término de la misma. De acuerdo con la composición real de los licores industriales la proporción másica de hidróxidos es mayor que la del carbonato.

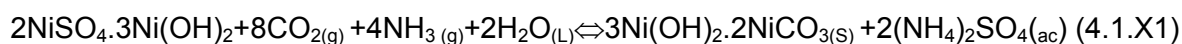
Asumiendo una proporción de 3 y 2 respectivamente para el proceso de hidrólisis se puede representar por la reacción siguiente:



La presencia en el licor de compuestos de azufre tales como sulfato, tiosulfato y sulfamato de amonio afectan la eficiencia del proceso de destilación formando sales de níquel que luego se hidrolizan en dependencia del pH, según se muestra en la reacción (4.1.X).



Estas pérdidas se podrán disminuir incrementando concentración de amoníaco y dióxido de carbono en la descarga de los alambiques mediante la reacción (4.1.XI).





Conclusiones preliminares

- Se comprobó que con los ensayos analíticos empleados se determinó la composición química del licor producto de entrada y salida de los alambiques.
- La utilización de una base de datos y la realización de un análisis estadístico a las variables escogidas, empleando para ello el software kiplot, permitió correlacionar los principales parámetros del proceso.
- En este capítulo se pudo estudiar y determinar las principales reacciones químicas del proceso de destilación.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

3.1. Estudio de la destilación durante el año 2009

El estudio de la eficiencia del proceso de destilación en los alambiques de licor se realizó utilizando los datos del proceso industrial durante el año 2009 en los alambiques de la Empresa Comandante de Ernesto Che Guevara.

3.2. Caracterización del licor producto al proceso de destilación

Inicialmente se analizaron las concentraciones de níquel, amoníaco, dióxido de carbono y azufre en el licor de entrada al proceso de destilación.

En el caso del níquel y amoníaco las concentraciones promedios son de 8 g/L y 71,3 g/L respectivamente, inferior a la concentración prevista en el diseño, representados en las figuras No.1 y .2.

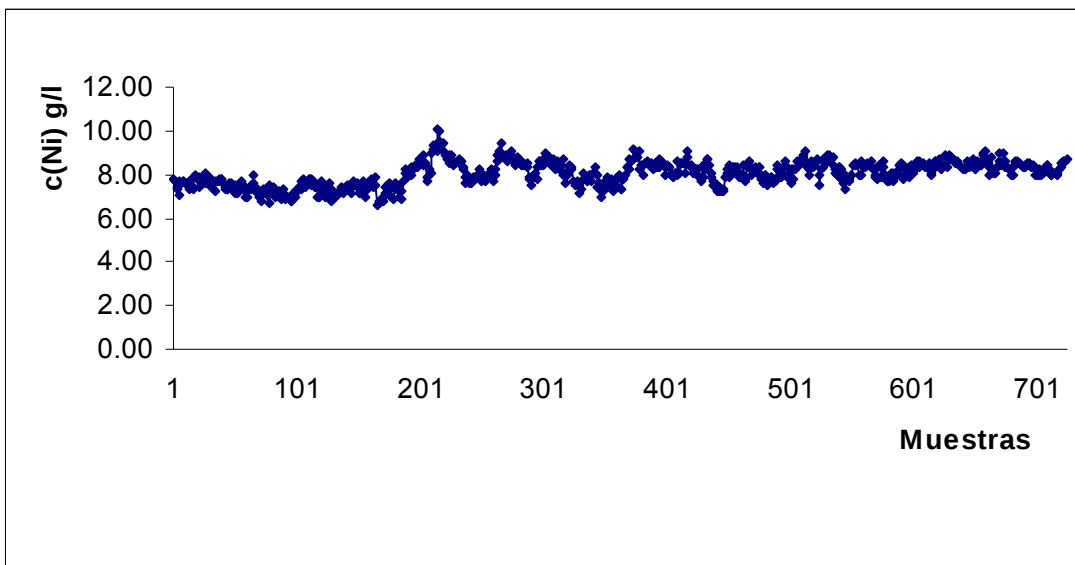


Figura No. 1. Concentración de níquel en el licor producto

En la figura No. 3 se muestra la concentración del azufre con un valor promedio de 3,03 g/L y un incremento de la misma a partir del segundo semestre del año 2009, factor este que acorde a las investigaciones realizadas con anterioridad se asocia con incremento del níquel disuelto afectando la eficiencia del proceso de destilación. Esto a su vez trae un incremento en el costo de producción de la

empresa al utilizar mayor cantidad de agente precipitante para su recuperación.

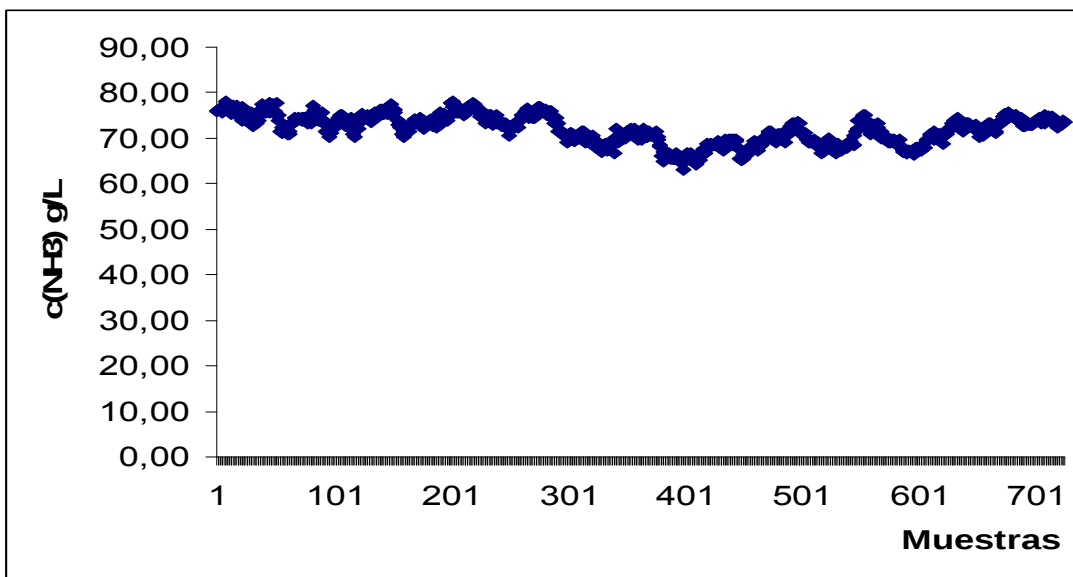


Figura No.2. Concentración de amoníaco en el licor producto

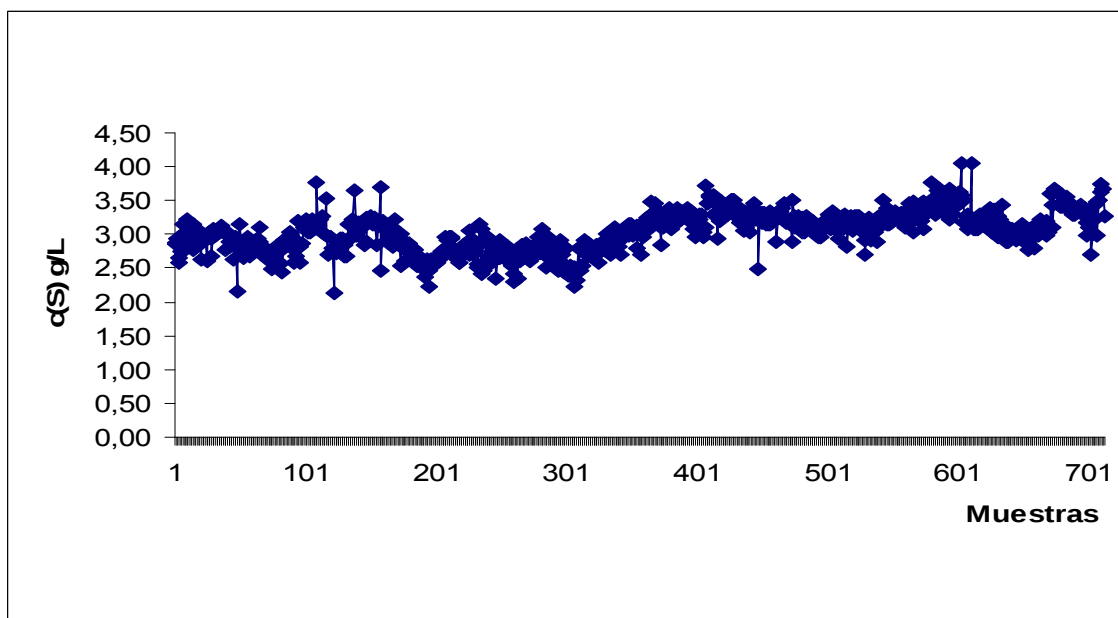


Figura No.3. Concentración de azufre

En la tabla No. 4. Se muestra el comportamiento mensual promedio de las concentraciones de níquel, amoníaco, cobalto, dióxido de carbono y azufre. En la misma se observa mayor estabilidad en la concentración del cobalto, mientras que

a partir del segundo semestre hay una disminución de las concentraciones de amoníaco y dióxido de carbono e incremento de las concentraciones de níquel y azufre.

Tabla. No 4. Concentraciones de níquel, cobalto, amoniaco, dióxido de carbono y azufre

Meses	NH ₃ (g/L)	CO ₂ (g/L)	Ni (g/L)	Co g/L)	S (g/L)
Enero	75,02	35,48	7,42	0,019	2,89
Febrero	73,66	34,68	7,27	0,023	2,91
Marzo	74,03	34,65	7,27	0,028	2,99
Abril	75,23	35,28	8,4	0,036	2,69
Mayo	74,02	35,00	8,27	0,031	2,72
Junio	69,71	33,10	7,91	0,029	2,76
Julio	67,52	32,06	8,31	0,035	3,22
Agosto	68,64	32,72	8,02	0,030	3,26
Septiembre	69,64	32,98	8,27	0,042	3,13
Octubre	69,98	33,27	8,12	0,042	3,30
Noviembre	71,65	33,83	8,48	0,033	3,22
Diciembre	73,78	34,88	8,33	0,026	3,29

3.3. Análisis de la eficiencia del proceso de destilación de licor producto

Para el cálculo de la eficiencia de la recuperación del amoníaco (NH₃) y el níquel (Ni) en la destilación de licor producto se realizo por las siguientes formulas.

Eficiencia (NH₃)= (NH₃ alimentado - NH₃ perdido) / NH₃ alimentado .100

NH₃ alimentado = volumen de licor producto a destilación . c(NH₃)/1000

NH₃ perdido = licor producto a destilación . 1,1 . c(NH₃) en la descarga/1000

Eficiencia (Ni)= (Ni alimentado - Ni perdido) / Ni alimentado .100

Ni alimentado = volumen de licor producto a destilación . c(Ni) /1000

Ni perdido = volumen de licor producto destilado . c(Ni) en la descarga/1000

El análisis de la eficiencia de la recuperación del amoníaco, demostró que se alcanzan valores de recuperación estables entre el 95 % y 99 %, siendo el valor promedio de 97,82 %, tal como se muestra en la figura No.4.

Esta eficiencia de la recuperación del amoníaco cumple con los requerimientos del proceso tecnológico al lograr una concentración de amoníaco en la salida del alambique que garantiza que no se redisuelva el níquel contenido en el carbonato.

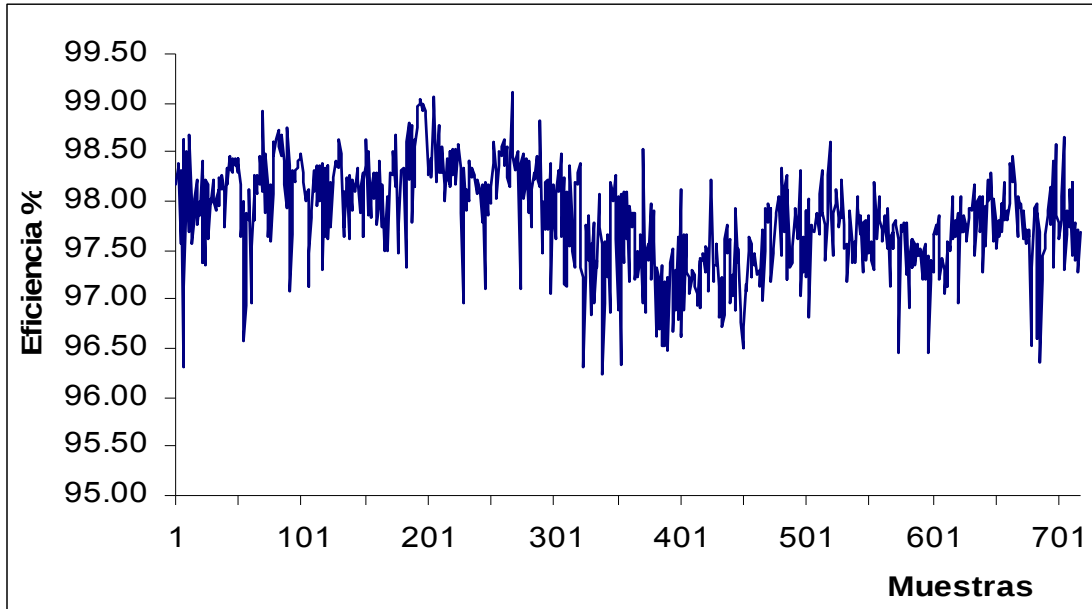


Figura No.4. Eficiencia del amoníaco en la destilación

En el caso de la recuperación del níquel se demostró que industrialmente en el proceso de destilación del licor producto se alcanzaron valores entre 91 % y 94 %, y como promedio 93,11 %, como se muestra en la figura No.5, estos resultados indican una eficiencia inferior a la prevista en el proyecto inicial en un 5,92 %, en el cual se consideraba que la concentración de níquel en la salida del alambique no debía ser superior al 0,05 g/L, con una eficiencia de recuperación superior al 99 %.

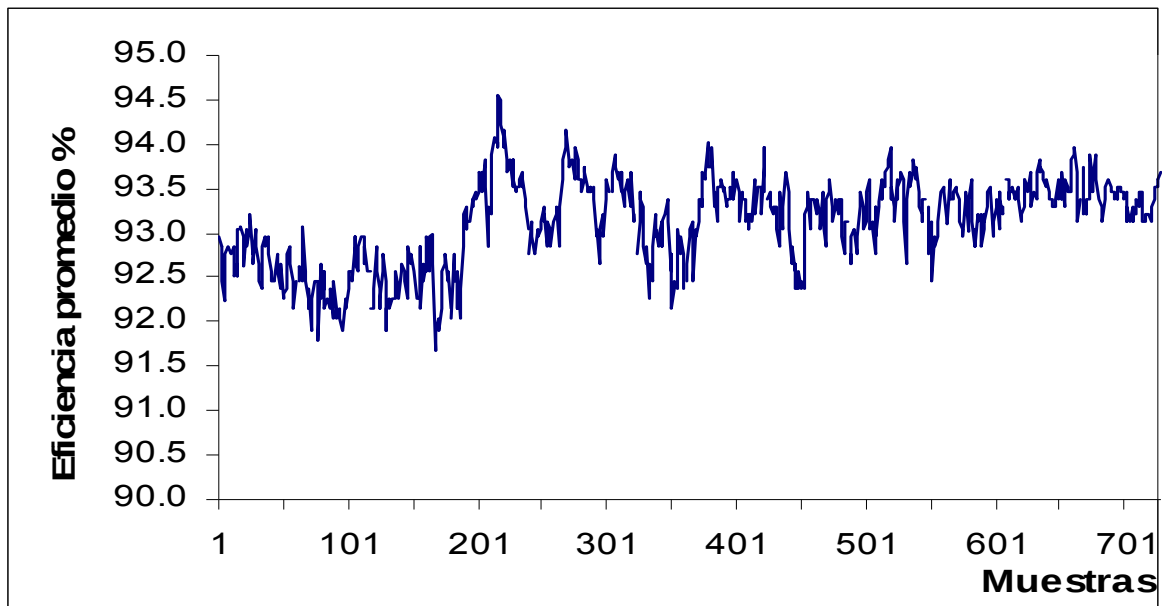


Figura No.5. Eficiencia del níquel en la destilación de licor

Este comportamiento a nivel industrial determinó la aplicación de la etapa de precipitación de níquel en el sedimentador de la planta de Calcinación, se utilizaron varios agentes precipitantes acorde con la disponibilidad.

En la figura No.6 se muestra el comportamiento de la recuperación de total del níquel, con una eficiencia de precipitación promedio del 98,64 %

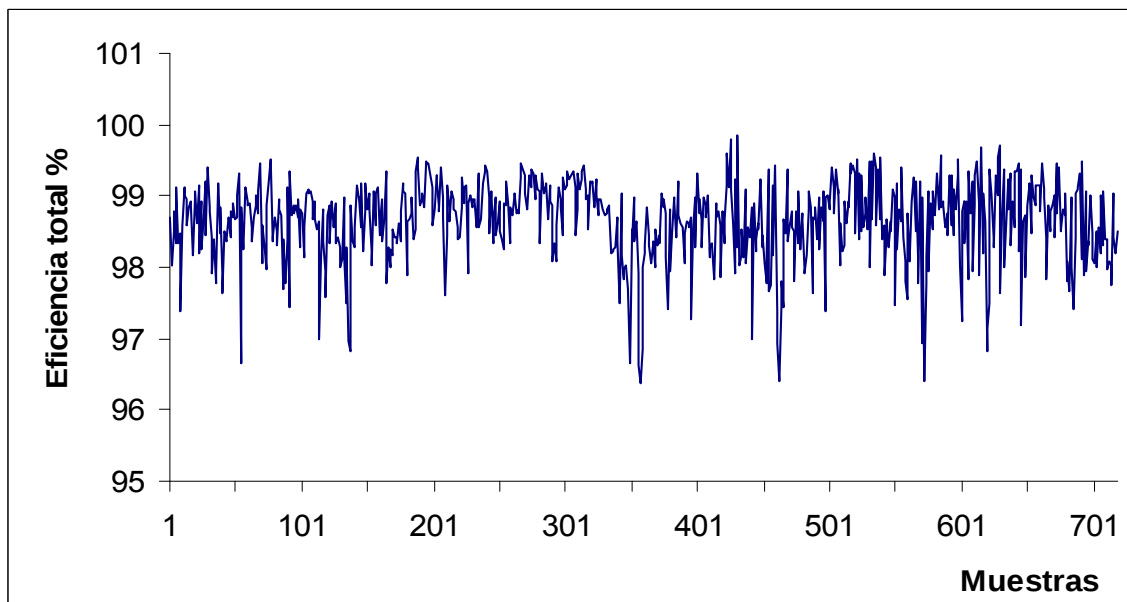


Figura No.6. Recuperación total de níquel

De este modo se puede inferir la existencia de una relación en la eficiencias de recuperación de amoniaco/ níquel entre 0,96 y 1,03 de valor promedio 0,99 como se puede observar en la figura No.7.

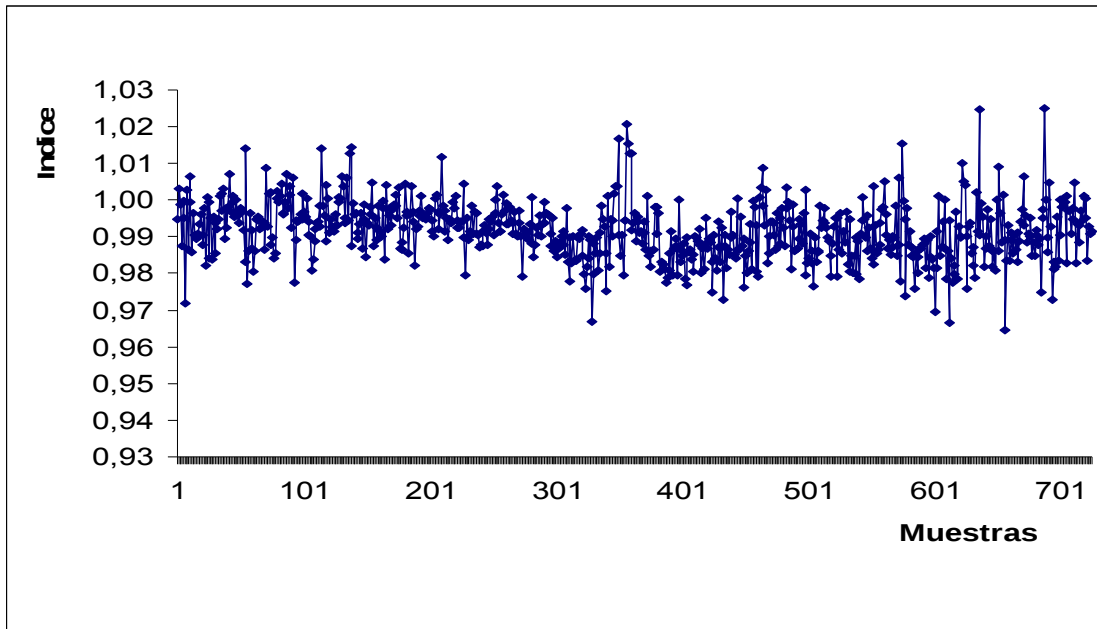


Figura No.7. Índice de eficiencia de la destilación de licor

3.4. Análisis correlación de los parámetros de operación que influyen en la destilación del licor producto

Se correlacionaron los parámetros con mas incidencia en la operación de destilación, los cuales fueron los siguientes: Flujo de licor - Flujo de vapor, Tamaño de partículas - Velocidad de sedimentación, Amoníaco - Níquel disuelto, Amoníaco - Flujo de vapor, Amoníaco - Azufre, Azufre - Níquel disuelto y Flujo de licor - Flujo de vapor.

Para lograr una alta eficiencia en la destilación del licor es necesario mantener una temperatura de 77°C en la salida de gases de los alambique, esto está determinado por la relación entre los flujos de licor y vapor.

En la figura No.8 está representado el comportamiento de estas variables, donde se demuestra una correlación lineal entre ambas variables, se observa una fuerte

relación y una dependencia directa entre el flujo de vapor y el flujo de licor alimentado a los alambiques con un coeficiente de determinación $R^2=0,98$.

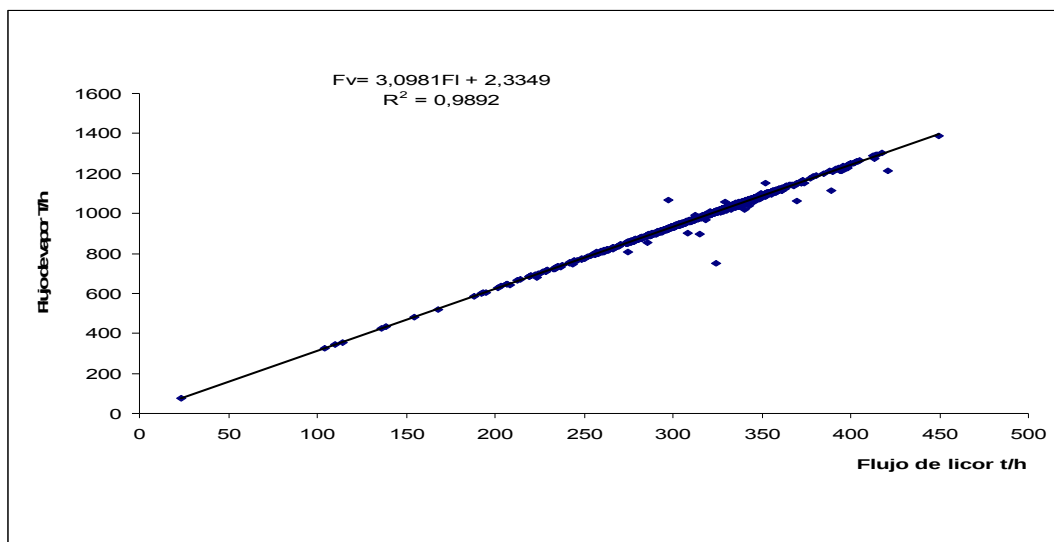


Figura No.8. Correlación flujo de vapor - Flujo de licor

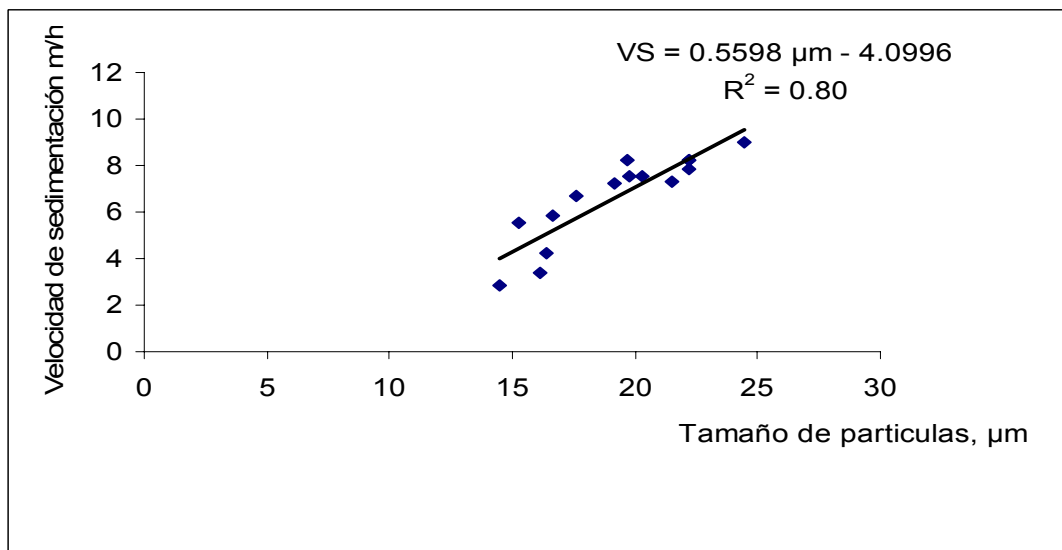


Figura No.9. Correlación de tamaño de partículas - velocidad de sedimentación

En la figura No.9 está representado el comportamiento de las variables, tamaño de partículas y la velocidad de sedimentación donde se demuestra una correlación lineal entre ambas de modo tal que, con un aumento del tamaño de partículas favorece la velocidad de sedimentación del carbonato, se observa una fuerte relación y una dependencia directa con un coeficiente de determinación $R^2=0.8$.

Como resultado del análisis de las variables amoníaco - níquel disuelto, amoníaco - flujo de vapor, amoníaco - azufre, no se obtuvieron modelos con una alta correlación entre las mismas. Esto puede estar dado por una interrelación multifactorial que pudiera demostrarse con una investigación a nivel de laboratorio.

En el análisis de los datos industriales se evaluó el comportamiento promedio mensual de las concentraciones del azufre total en licor de entrada a los alambiques y del amoníaco y níquel en la salida en el año 2009, lo que se muestra en la tabla No.5.

El contenido de azufre total en licor de entrada a los alambiques varían entre 2,69 y 3,30 g/L y se alcanza una concentración promedio de 3,03 g/L, siendo superior en los meses de julio a diciembre.

En el caso del amoníaco varia entre 1,10 y 1,65 g/L siendo el promedio anual 1,40 g/L, mientras que el níquel disuelto oscila entre 0,08 y 0,12 g/L siendo el valor promedio anual de 0,098 g/L.

Tabla No.5. Concentraciones mensuales promedios del azufre, amoníaco y níquel

Meses	Amoníaco (g/L)	Níquel (g/L)	Azufre total (g/L)
Enero	1,35	0,095	2,89
Febrero	1,22	0,089	2,91
Marzo	1,26	0,098	2,99
Abril	1,10	0,084	2,69
Mayo	1,21	0,081	2,72
Junio	1,52	0,093	2,75
Julio	1,65	0,118	3,22
Agosto	1,62	0,113	3,26
Septiembre	1,43	0,089	3,13
Octubre	1,54	0,101	3,30
Noviembre	1,52	0,103	3,22
Diciembre	1,49	0,112	3,27

En la figura No.10 se muestran las concentraciones mensuales de níquel y azufre, observándose comportamientos similares de las curvas, lo que denota la existencia de una relación entre ambas variables. Es significativo que el incremento de la concentración azufre total en el licor de entrada provoca un aumento en el níquel disuelto en el licor a la salida de los alambiques de licor, disminuyendo la eficiencia de la recuperación del mismo y viceversa.

Teniendo en cuenta el análisis anterior, se realizó el estudio de correlación entre contenido de azufre en el licor de entrada y el contenido de níquel en el licor de salida del alambique representado en la figura No.11, en la cual se observa la dependencia lineal entre ambas variables, con un índice de correlación cuadrático de 0,7.

Estos resultados indican la necesidad de obtener un licor producto en la planta de lixiviación con bajo contenido de azufre total para no afectar la eficiencia en la etapa de destilación del níquel.

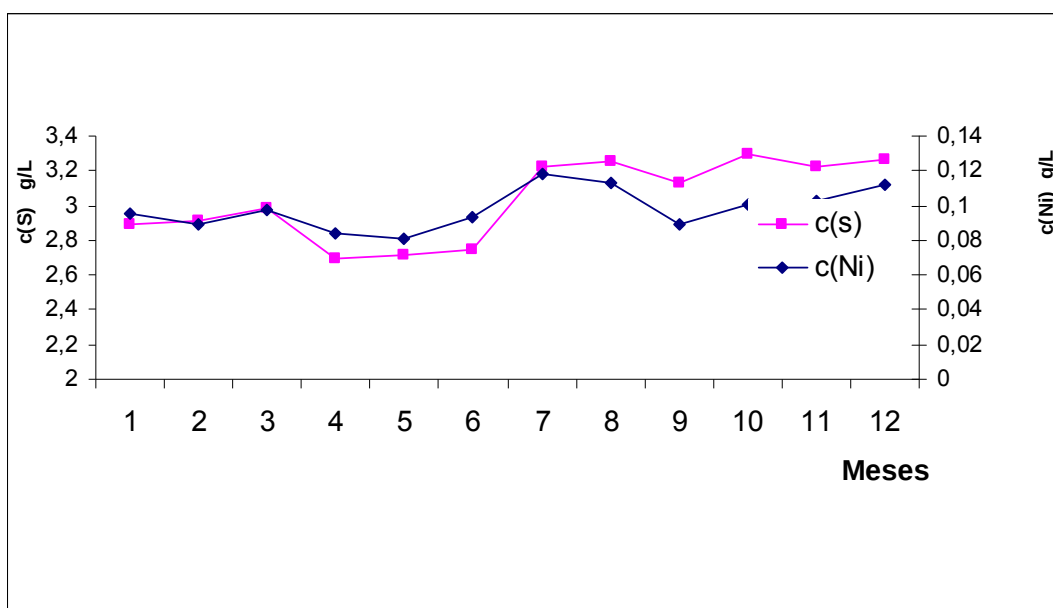


Figura. No.10. Concentración de níquel y azufre total en la salida del alambique

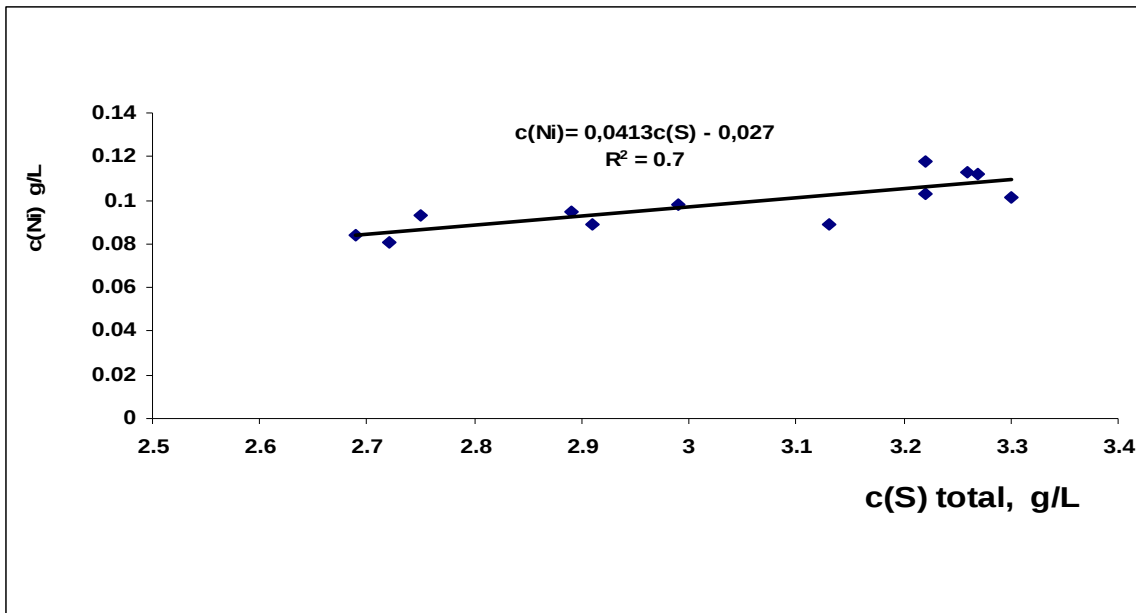


Figura No.11. Relación azufre - níquel disuelto

Como muestra la figura No.12 las concentraciones de azufre total en el licor de entrada y de amoníaco en el licor de salida muestran comportamientos similares de las curvas, lo que denota la existencia de una relación entre ambas variables en el proceso de destilación.

La experiencia industrial de la destilación y las investigaciones realizadas han demostrado que el incremento del amoníaco en el licor de salida evita la redisolución del níquel, por ello a partir del mes de julio en el cual se observa un aumento del azufre total se controla el proceso con un mayor contenido de amoníaco.

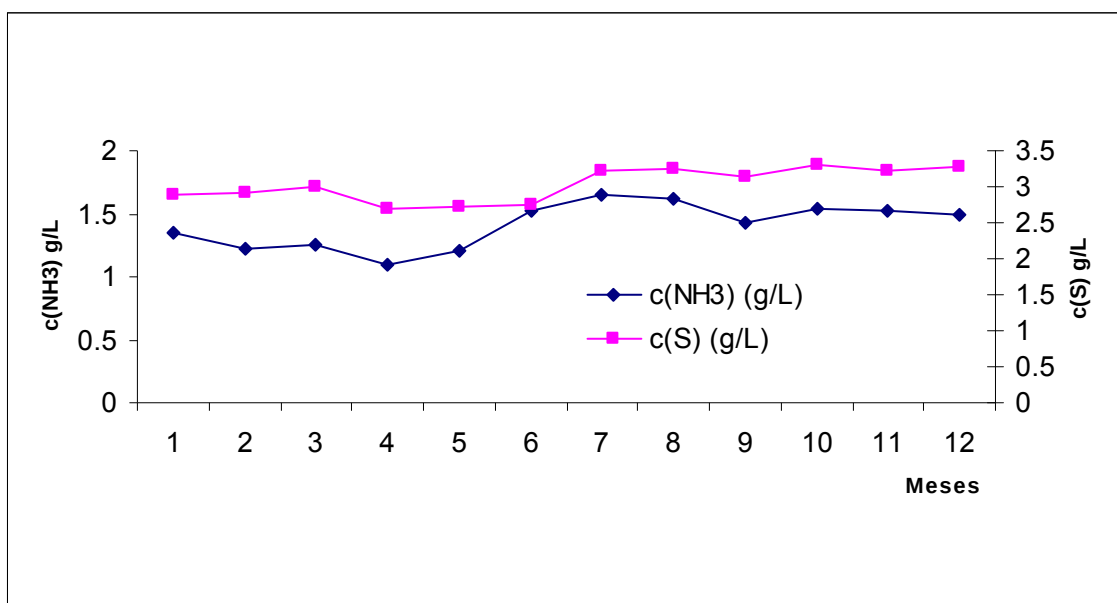


Figura No.12. Concentración de amoníaco y azufre total en el licor

En la figura No.13 se ha representado el comportamiento de las concentraciones de amoníaco y níquel comprobándose la relación entre estas variables, de modo que el incremento de amoníaco permitió controlar el contenido del níquel en el licor de salida de los alambiques.

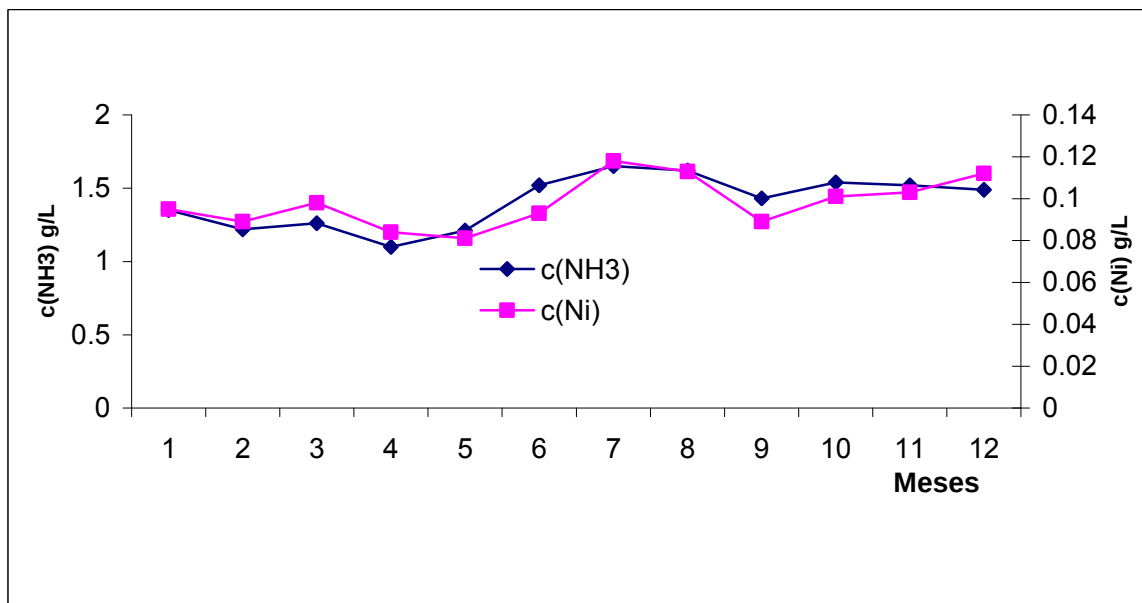


Figura No.13. Concentración de amoníaco y níquel en el licor

Teniendo en cuenta el análisis anterior, se realizó el estudio de correlación entre contenido de amoníaco y el níquel en el licor de salida del alambique representado en la figura No.14, en la cual se observa la dependencia lineal entre ambas variables, con un índice de correlación cuadrático de 0,7.

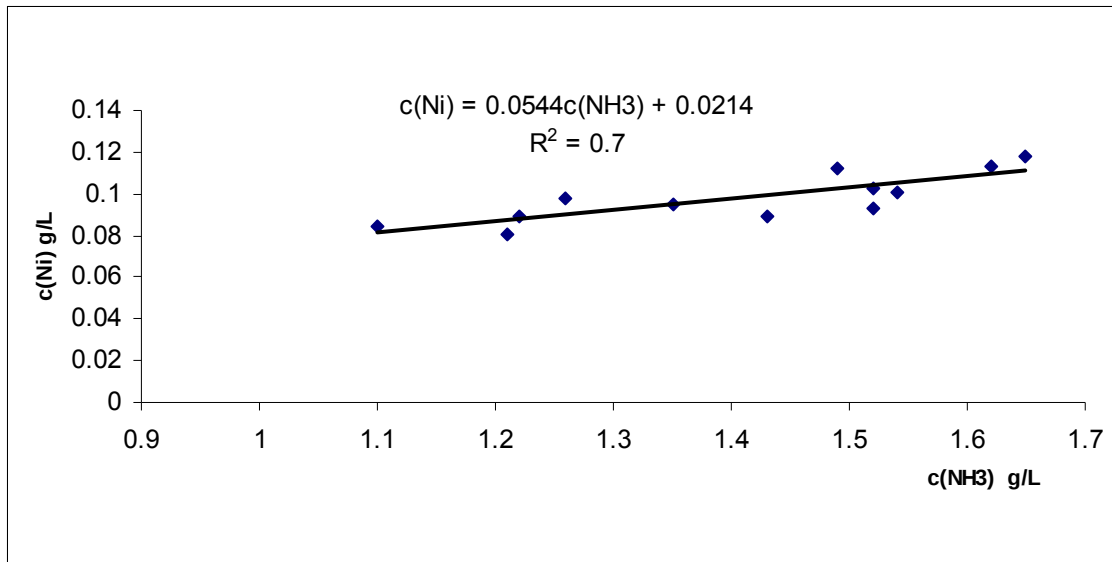
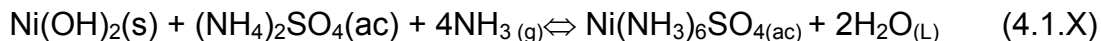


Figura No.14. Relación amoníaco-níquel

En general se demostró la existencia de una relación entre las variables contenido de azufre en licor producto y las concentraciones de amoníaco y níquel el licor de salida, que las pérdidas de níquel en la destilación están dadas por el contenido de azufre presente en el licor producto al formar sales solubles de níquel y amonio, según la reacción siguiente:



Para disminuir estas pérdidas de níquel en el licor de salida de los alambiques es necesario incrementar las concentraciones de amoníaco y dióxido de carbono en el licor producto.

3.5. Análisis de los resultados de la corrida experimental

Los resultados obtenidos en la prueba experimental realizada en cuatro alambiques de licor con los parámetros operacionales controlados flujos de vapor y licor, temperatura de tope del alambique y presión de fondo y variables de salida,

tamaño de partículas, velocidad de sedimentación, níquel disuelto, amoníaco y pH se muestran en la tabla No.6. Ver anexo.

En general se observa variabilidad en el tamaño de partículas, velocidad de sedimentación, níquel disuelto y amoníaco, lo que no permitió obtener modelos matemáticos que mostraran correlación entre las variables: amoníaco - Níquel disuelto, Amoníaco - Flujo de vapor.

En el caso del pH fue la variable que estuvo más estable siendo su valor promedio 7,84.

En esta prueba se comprobó que existe una correlación lineal entre las variables flujo de vapor - licor y tamaño de partículas - velocidad de sedimentación.

La figura No.15, nos muestra los resultados de la eficiencia del níquel en la prueba realizada, donde se demostró que la misma está por debajo de lo previsto en el diseño y se corrobora la estabilidad en esta variable alcanzando valor promedio de 94,95 % de recuperación.

Los resultados de la investigación corroboran la necesidad de la etapa de recuperación del níquel disuelto mediante la precipitación en forma de sulfuros, ya que de lo contrario representarían pérdidas para la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara.

En el caso del amoníaco representado en la figura No. 16 se comprobó una eficiencia estable en la recuperación, alcanzando un valor promedio de un 97,82 %, que garantiza la producción del licor fresco enviado a la planta de lixiviación y lavado. Esto representa ahorro en divisas al no tener que importar grandes volúmenes de este reactivo.

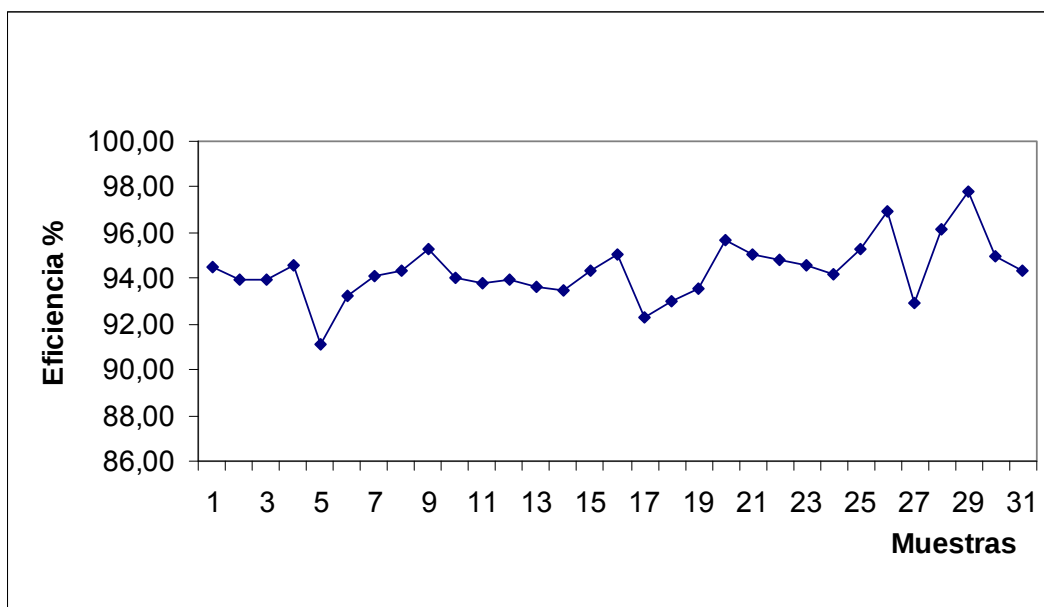


Figura No.15. Eficiencia del níquel en la prueba

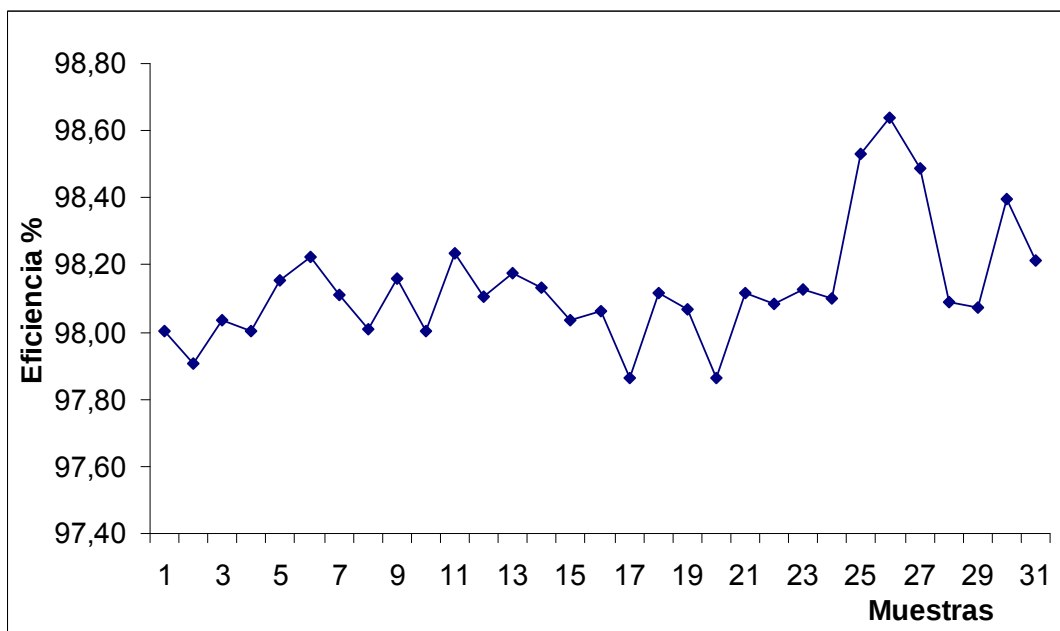


Figura No.16. Eficiencia del amoníaco en la prueba



Conclusiones preliminares

- Con la realización de la investigación experimental en los alambiques de licor producto se determina que la eficiencia de la recuperación del níquel es baja con respecto al proyecto.
- Se comprobó que por ineficiencia del proceso se incrementa el costo de producción al tener que recuperar el níquel disuelto en una segunda etapa con alto consumo de agente precipitante.

3.6. Valoración económica

Del estudio realizado se ha podido determinar que la recuperación del amoníaco se comporta en un 97,82 % promedios en el año, lo que nos permite dejar de adquirir 193876,866 t, que al precio de \$ 440 USD/t se ahorran \$ 8.530.669,84. Se pierden por la descarga de los alambiques en el período 4268,32 t. por un valor de \$1.878.060,8 además se pierden por ineficiencia de la destilación 330,936 t de níquel disuelto de 100 que estaban planificadas, aumentando el costo de la fábrica y teniendo que recuperar el mismo en una segunda etapa con reactivos químicos.

En la siguiente tabla se reflejan los principales elementos de gastos.

Tabla 7. Principales elementos de gastos

No	Elementos	Consumo	Costo unitario \$	Costo total \$
1	Electricidad	0,90 MW/h	105	34, 492.5
2	Reactivo químico (sulfuro de amonio)	828 t/año	950	786, 600
3	Floculante	22,3 t/año	3453,7	77, 017.51
4	Big - Bag	920 Unidad/año	21/unidad	19,320
Total				917, 430.01

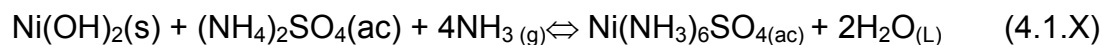
Como se observa en la tabla No.7, aunque se recupera el níquel que se pierde en la destilación como níquel disuelto, son cuantiosos los gastos para su recuperación por tanto hay que continuar trabajando para mejor la eficiencia de la destilación para disminuir costos adicionales.

3.7. Impacto ambiental

Como se demostró en la investigación se pierde una gran cantidad de níquel por ineficiencia del proceso de destilación de licor en cuanto a la recuperación del níquel, esto trae consigo que se tenga que recuperar en una segunda etapa como sulfuro de níquel empleándose para el mismo una cantidad considerable de reactivos químicos, tales como sulfuro de amonio y sulfhidrato de sodio. Que contaminan el ambiente, una parte al evaporarse en el sedimentador de sulfuro en la planta de calcinación y el resto va al dique de cola en el efluente.

CONCLUSIONES

- El análisis estadístico de los parámetros industriales permitieron obtener los modelos matemáticos que muestran la correlación entre las variables flujo de vapor - flujo de licor, tamaño de partículas - velocidad de sedimentación, amoníaco - níquel disuelto, amoníaco - azufre y azufre - níquel disuelto.
- En el proceso de destilación de licor se alcanza una eficiencia de recuperación del amoníaco de un 97,82 % y del níquel solo alcanza el 93,11 % debido a la alta concentración de níquel disuelto en la salida de los alambiques al sedimentador de carbonato.
- Las pérdidas de níquel en la destilación están dadas por el contenido de azufre en el licor producto al formar sales solubles de níquel y amonio, según la reacción.



- Para disminuir estas pérdidas de níquel en el licor de salida de los alambiques es necesario incrementar las concentraciones de amoníaco y dióxido de carbono en el licor producto.



RECOMENDACIONES

- Caracterizar termodinámicamente las transformaciones físico - químicas que ocurren en el proceso de destilación del licor producto.
- Investigar a escala de laboratorio, para mediante la planificación matemática de experimentos obtener los modelos matemáticos estadísticos de la eficiencia de la destilación en función de los parámetros del proceso.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguirre, J. 2000. Uso de Zeolita natural en el Tratamiento del Licor Residual Carbonato Amoniacal. [Instituto Superior Minero Metalurgico]. (Tesis de maestría). Moa, 204 p.
- Alepuz H et al. 1988. Informe final del estudio de la predestilación de los licores amoniacaes a escala piloto. Centro investigaciones de níquel.
- Alfonso Olmo et al. 1985. Recuperación por sorción de níquel y cobalto de licores residuales de la planta de recuperación de amoníaco de Nicaro. Informe de Investigación 16. CIPIMM.
- Caron (1967). Establece que destilación fraccionada bajo determinadas condiciones se obtienen carbonato básico con bajo contenido de cobalto y alto níquel.
- Chaviano L. (2001a), (2004 b) evaluó la adición de Carbonato de sodio al licor y define que la profundización de la destilación y el alto tiempo de retención provocan fineza de las partículas.
- F. P. Haver, (1953). Prueba con adición de carbonato de sodio para disminuir níquel disuelto.
- Fittock, J. E. NICKEL AND COBALT REFINING BY QNI PTY LTD, YABULU QLD. www.ausimm.com.au/Content/docs/mono19model_paper.pdf.
- Gamboa et al, (2001). Estudian la variabilidad de las características del óxido de níquel de la Empresa Comandante Che Guevara, definiendo como la causa fundamental deficiencias en la destilación.
- Hernández Pérez, R; Roque Rodríguez, A. 1986. Recuperación de níquel de los efluentes de la destilación con sulfuro de sodio. ECRRL.
- Herrera. V. (1958). Relationship between the sulfur in the process and the ammonium losses in the Ammonia Recovery Plant.

- J Vareka, 1967. Resultados y conclusiones sobre la adición de soda al licor producto y efecto del azufre sobre la destilación.
- Laborí Leyva Nerys. 2010. Realiza estudio para determinar la variabilidad del níquel disuelto en la descarga de los alambiques.
- Majendíe R et al. 2001. Informe final del estudio a escala de banco de los parámetros de operación de destilación y su influencia sobre las características del carbonato básico de níquel. Centro investigaciones de níquel.
- Manual de operaciones de la empresa Ernesto Che Guevara actualizado 2006.
- Medrano I, Espinosa E, Jiménez W. 2004. Realizan prueba de velocidad de sedimentación del carbonato estableciendo una norma de calidad del mismo.
- MINBAS. 1970. Trabajo para la determinación del sistema de control del alambique. Centro de automatización del MINBAS.
- Moreno Daudinot, A. 2001. Estrategia de la Investigación para la recuperación del níquel disuelto. Informe técnico. CEINNIQ.
- Moreno Daudinot, A. 2002. Estudio a escala de laboratorio de resinas para la
- Moreno Daudinot, A. 2002. Recuperación de níquel disuelto mediante un intercambiador catiónico a escala de laboratorio ampliada. Informe técnico. CEINNIQ.
- N. Helgren. 1945. Product stills preliminary report.
- Parra D. (1980). Resumen de los trabajos realizados sobre la adición de carbonato de sodio al licor producto y evaluación económica final.
- Ramírez L. 2009. Realiza estudio de la calidad del vapor proponiendo el montaje de válvulas reguladoras atemperadoras.
- Rodríguez C. 2003. Informe técnico sobre destilación de licor producto.
- Rodríguez Fuentes, G; Rodríguez Iznaga, I. 1998. Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias./B1-225.pdf.

- Rodríguez Gan, R; Parra, D. 1981. Evaluación de alternativas para la recuperación de níquel y cobalto solubles es el licor de desecho de Nicaro". Primer Encuentro Científico - Técnico del Níquel. Moa.
- Rodríguez Iznaga, I. et al. 1997. Tratamiento del licor carbonato amoniacal C1 de la Empresa Comandante. Ernesto Che Guevara con el residual agua del cooler de la Empresa. Moa Níkel SA. Revista Minería Geología. Volumen XIV No.2 65-68.
- Rodríguez Mateo, 2001 evalúa la inyección de licor con alto contenido de amoníaco y dióxido de carbono a las torres durante la destilación.
- Rojas y M. Trujillo. 2005. Perfeccionamiento en la destilación en el proceso carbonato amoniacal. CEINIQ.
- Slobtsov, L, Alfonso, E. 1974. Uso de resinas en el proceso amoniacal para la recuperación de níquel y cobalto. Reporte de Investigación 541. CIPIMM.
- Slobtsov, L, Alfonso, E; Cónsul, A. M. 1975. Recuperación del níquel residual en licores destilados de la planta de Nicaro. Reporte de Investigación 545. CIPIMM.

ANEXOS

Tabla 6. Resultados de la prueba experimental de la destilación de licor

Alambiques	Flujo de licor (m/h)	Flujo de vapor (t/h)	Relación Vapor/ licor	Temperatura en el tope (°C)	Presión de fondo (kgf/cm ²)	Tamaño de partículas (µm)	Níquel Disuelto (g/L)	Amoníaco en la descarga (g/L)	Velocidad de sedimentación (m/h)	pH
207	58,97	16,01	0,27	78,01	0,17	13,00	0,46	1,4	5,31	7,51
207	57,17	16,00	0,28	77,99	0,18	13,62	0,5	1,47	6,49	7,42
207	59,76	16,30	0,27	78,00	0,18	15,01	0,5	1,38	9,81	7,87
207	61,20	17,00	0,28	78,00	0,19	16,52	0,45	1,4	9,71	7,84
207	55,26	16,51	0,30	77,47	0,22	19,16	0,74	1,31	11,28	7,74
207	63,37	16,93	0,27	77,64	0,27	14,83	0,87	1,26	8,36	7,71
207	61,12	16,99	0,28	77,70	0,31	13,35	0,56	1,34	6,74	7,79
207	68,46	17,00	0,25	77,54	0,18	17,49	0,49	1,41	6,84	7,77
204	56,05	18,49	0,33	79,03	0,12	18,09	0,38	1,4	6,27	7,82
204	56,75	18,36	0,32	78,67	0,15	18,84	0,48	1,24	9,92	7,81
204	59,24	19,47	0,33	78,54	0,16	21,37	0,5	1,33	10,62	7,62
201	57,20	16,00	0,28	78,91	0,20	15,16	0,52	1,31	3,41	7,86
201	57,80	15,99	0,28	78,39	0,21	15,31	0,53	1,38	3,1	7,83
201	58,50	16,00	0,27	78,53	0,22	18,82	0,46	1,36	3,73	7,84
204	48,23	14,35	0,30	79,13	0,08	16,41	0,36	1,36	4,24	7,76
204	61,23	17,14	0,28	77,99	0,07	14,52	0,51	1,23	2,86	7,87
204	60,48	16,68	0,28	77,84	0,07	16,13	0,47	1,36	3,42	7,89
202	59,00	16,00	0,27	78,46	0,16	19,79	0,35	1,2	7,52	7,93
202	57,92	16,00	0,28	78,51	0,16	20,27	0,40	1,22	7,52	7,96
202	57,16	16,00	0,28	78,49	0,15	15,28	0,42	1,19	5,54	7,86
202	58,94	16,00	0,27	78,48	0,16	21,47	0,44	1,21	7,34	7,92
202	54,18	14,99	0,28	78,47	0,17	22,20	0,42	0,95	8,21	7,93
202	54,25	15,00	0,28	78,56	0,18	22,16	0,34	0,88	8,21	7,99
202	53,77	15,00	0,28	78,52	0,20	24,42	0,22	1,6	9,03	8,89
202	52,93	15,01	0,28	78,53	0,16	22,22	0,51	0,98	7,85	7,83
202	60,92	16,00	0,26	78,51	0,19	19,20	0,31	1,23	7,22	7,73
202	57,51	15,99	0,28	78,42	0,23	17,58	0,18	1,24	6,69	7,94
202	57,36	15,98	0,28	79,67	0,14	16,61	0,41	1,03	5,82	7,68
202	58,95	15,00	0,25	78,48	0,15	19,64	0,46	1,15	8,21	7,72