República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
Dr. Antonio Nuñez Jiménez
Facultad de Metalurgia - Electromecánica
Departamento de Metalurgia

Proceso de secado de Sulfuros de Níquel y Cobalto con aire deshumidificado

Trabajo de Diploma en opción al
Título de Ingeniero Metalúrgico

Juan Ramón Ramírez Matamoros

Moa
2011

República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
Dr. Antonio Nuñez Jiménez
Facultad de Metalurgia - Electromecánica
Departamento de Metalurgia

Proceso de secado de Sulfuros de Níquel y Cobalto con aire deshumidificado

Trabajo de Diploma en opción al
Título de Ingeniero Metalúrgico

Autor: Juan Ramón Ramírez Matamoros
Tutores: Profesor Instructor, Ing. Ricardo Rodríguez Guerra, M. S c
Profesor Auxiliar, Ing. Amaury Palacios Rodríguez, Dr. C

Moa
2011

PENSAMIENTO

"La mayoría de las ideas fundamentales en la ciencia son esencialmente sencillas y, por regla general pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos".

Benjamín Franklin.

AGRADECIMIENTOS

A la Revolución Cubana y su líder histórico Fidel Castro Ruz, por haberme dado la oportunidad de estudiar y optar por un título de nivel superior.

A Ricardo Rodríguez Guerra, por su generosidad al brindarme la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia científica en un marco de confianza, afecto y amistad, fundamentales para la concreción de este trabajo.

A Amaury Palacios Rodríguez, por su generosidad científica, sus sugerencias y acertados aportes y valiosas críticas al discutir los resultados de este trabajo.

A los compañeros de trabajo, por su sencillez y compañerismo al compartir inquietudes, éxitos y fracasos durante la realización de los experimentos.

DEDICATORIA

Son muchas las personas especiales a las que me gustaría agradecer su amistad, apoyo, ánimo y compañía en las diferentes estapa de mi vida. Algunos están aquí conmigo y otras en mi recuerdo y corazón. Sin importar donde estén quiero darles las gracias por ser parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones:

A mis Padres, por enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr objetivos.

A mi esposa e hijos, por su cariño, comprensión y constante estímulo.

A mis queridos hermanos, los cuales me apoyan en las derrotas y celebran mis triunfos.

A mis tutores, por que sé que su mayor sueño es verme superar nuevas metas.

A todos los profesores, que dedicaron parte de su preciado tiempo a enseñarme nuevos conocimientos.

A mis compañeros de trabajo, por su apoyo y colaboración.

Con todo el amor les dedico este éxito.

Juan Ramón.

RESUMEN

El propósito de la investigación fue determinar la influencia de las variables, carga de zeolitas en el secador de aire y la masa de sulfuros de níquel y cobalto en el tambor rotatorio durante el proceso de secado con aire deshumidificado, de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara de la Serna, debido a las altas pérdidas económicas en la industria, por no contar con una tecnología eficiente para este propósito. En el estudio se utilizó el diseño de experimento factorial completo 2^2, también se realizó un estudio cinético (método tradicional). Para el análisis de la pérdida de humedad, se utilizó el método de diferencias de pesadas. El resultado dependió del secado parcial del aire y permitió reducir la humedad relativa desde 72 % hasta 37 % , en un recipiente con carga de zeolitas de 2,5 y 5 kg/m^2 con una granulometría de 1 a 4 mm . Para ello se utilizó una masa de sulfuros de 10 y 20 kg . Durante el proceso de adsorción de humedad y gases amoniacales, la zeolita incrementó su masa de 10 a 24 % . Se obtuvo un producto con menos de un 5 % de contenido de humedad en un tiempo medio de 85 min y se comprobó que la variable carga de zeolita es significativa con respecto a la variable relación humedad sólido, la cual se encuentra en dependencia del grado de deshumidificación parcial del aire.

ABSTRACT

The purpose of the investigation was to determine the influence to the variables, load of the zeolites into air drier and the mass of nickel and cobalt sulphides in the rotary drum during the drying process with deshumidificado air at Ernesto Che Guevara de la Serna nickel enterprise, due to the high economic losses in the industry faces, for not having an efficient technology for this purpose. A 2^2 complete factorial experiment designs was utilized in the study, as well a kinedic study (traditional method). For the analysis of the loss of humidity, the method of weighing differences was utilized. The result depended on the partial drying of the air and it allowed reduce the relative humidity from 72% down do 37%, in a recipient with load of zeolites of 2,5 and 5 $kg \cdot m^2$ with a grain of 1 to 4 mm . For this a mass of sulphide of 10 and 20 kg was used. During the process of adsorption of humidity and ammonia gas, the zeolites increased it's mass from 10 to 24%. A product with less than 5% of content of humidity was obtained at average time of 85 min and it was proven that the variable of zeolites load is significant with regard to the variable humidity solid relationship, which is dependence to the grade of partial dehumidification of the air.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN **1**

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL **4**

1.1. Antecedentes de la investigación 4
1.2. Parte teórica 10
1.3. Conclusiones del capítulo 1 19

CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y MATERIALES **20**

2.1. Métodos de investigación 20
2.2. Materiales empleados 21
2.3. Instalación experimental, herramientas y utensilios 23
2.4. Herramientas y utensilios 24
2.5. Diseño de experimentos 25
2.6. Metodología experimental 26
2.6.1. Muestreo del sulfuro de níquel y cobalto húmedo 26
2.6.2. Determinación gravimétrica de la humedad de la torta de sulfuro de níquel y cobalto 26
2.6.3. Caracterización del aire atmosférico 27
2.6.4. Determinación de la relación humedad-sólido 27
2.6.5. Softwares utilizados 29
2.6.6. Determinación del poder de adsorción de humedad de las zeolitas naturales 29
2.7. Conclusiones del capítulo 2 29

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS **30**

3.1. Análisis de los resultados 30
3.2. Resultados de adsorción de la zeolitas 44
3.3. Resumen del análisis de los resultados 44
3.4. Análisis estadístico de los resultados obtenidos 45
3.5. Valoración económica 49
3.6. Valoración medioambiental 49
3.7. Conclusiones Capítulo 3 51

CONCLUSIONES **53**

RECOMENDACIONES **54**

BIBLIOGRAFÍA **55**

INTRODUCCIÓN

Los principales países productores de níquel y cobalto a nivel mundial son Rusia, Canadá, Japón, China, Estados Unidos de América, Zambia, Australia, Noruega y Cuba.

El níquel y el cobalto son metales no ferrosos con propiedades adecuadas para su utilización en diversos procesos industriales. Se estima que la elaboración de acero inoxidable absorbe el 60 % de la producción mundial de acero.

La provincia Holguín posee un potencial industrial elevado en el procesamiento de los minerales de níquel y cobalto, dentro de ella los municipios de Mayarí y Moa constituyen un baluarte económico para el país por las grandes riquezas minerales que poseen, reconocidas internacionalmente y es una de las principales vías de desarrollo económico.

El proceso actual de secado de sulfuro en la Empresa Ernesto Guevara de la Serna es lento, con una duración estimada de dos a tres días para los sulfuros mixtos de níquel y cobalto frescos y de cinco días o más para los sulfuros mixtos de níquel y cobalto envejecidos. La capacidad de secado está entre 3,9 y 4,0 t/día con lo cual al finalizar el año habrá un inventario de producción de más de 500 t . En el análisis realizado por la empresa las pérdidas por el secado atmosférico ascienden a 1,2 t·día . Este producto es fino, con el 80 % de partículas entre 8 y 12 μm y con altos niveles corrosivos al medio que lo rodea. Se debe significar que el funcionamiento de la nave de secado, genera impacto ambiental directo e indirecto en las áreas adyacentes a esta actividad (Población del Consejo Popular de Punta Gorda, Centro de Investigaciones del Níquel y las instalaciones de la empresa Eléctrica de Punta Gorda así como las líneas de distribución).

Durante mediciones realizadas a las concentraciones de amoníaco en mg/m^3 en diferentes zonas de la planta productora, se demuestra que los valores de concentración de amoníaco están por encima de la norma permisible de exposición para 8 h, la cual es de 20 $mg \cdot m^3$, lo que trae consecuencias negativas para la salud de las personas. Durante las mediciones en los puntos muestreados sobrepasaron el límite superior de detección del equipo utilizado (140 mg/m^3) asumiendo incidentes de contaminación más severos. Se evidencia una gran variabilidad en los resultados condicionada por el método de muestreo utilizado y por las fluctuaciones en las condiciones de medición y de operación de la planta. Las emanaciones de gases amoniacales a partir de las pulpas de sulfuros mixtos de níquel y cobalto filtradas se deben a la volatilización del amoníaco presente en el licor embebido en ellas. La intensidad con la que el amoníaco se evapora es variable y depende de las condiciones ambientales (humedad relativa, temperatura, velocidad del viento, radiación solar) y de la

intensidad en la oxidación de la masa. Las áreas más afectadas son: área de filtración de sulfuros, transportación de los contenedores y en las naves de secado.

La empresa Comandante Ernesto Che Guevara de la Serna fue inaugurada el 28 de enero de 1986, es una industria diseñada para el proceso de minerales lateríticos, dicha tecnología no contemplaba la producción de sulfuros, en la década del 90 con la desintegración de la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas y la consiguiente pérdida del mercado de la producción de la empresa, comenzaron las investigaciones para mejorar la calidad del producto final (sinter de níquel) mediante la precipitación del cobalto y la obtención de los sulfuros de níquel y cobalto y a la vez diversificar la producción, es entonces que desde 1995 se aplica en la industria el secado natural de los sulfuros mixtos de níquel y cobalto, (secado oxidante del producto, aprovechando las propiedades pirofóricas del mismo). Este proceso se realiza en una nave de secado expuesto al medio ambiente, se logra obtener un producto con una humedad menor de un 5 % , solución que ayudó a comercializar el producto en el mundo en más de 26 países.

Situación problémica

1. La tecnología de secado de los sulfuros mixtos de níquel y cobalto es un proceso lento y con altas pérdidas del producto.
2. No se realiza un tratamiento de los gases generados en las zonas de filtrado, envase y secado.

El Problema de la investigación lo constituye: El insuficiente conocimiento del proceso de secado del sulfuro mixto de níquel y cobalto con aire deshumidificado en un tambor rotatorio a temperatura ambiental.

Objeto de estudio a investigar: El secado con aire deshumidificado del sulfuro mixto de níquel y cobalto en un tambor rotatorio de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara de la Serna.

Objetivo general del trabajo: Determinar la influencia de las variables, carga de zeolitas en el secador de aire y la masa de sulfuros de níquel y cobalto en el tambor rotatorio durante el proceso de secado con aire deshumidificado, de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara de la Serna.

Hipótesis científica: Si se determina la influencia de las variables en el secado de sulfuros de níquel y cobalto con aire deshumidificado en condiciones controladas, se obtiene como resultado un producto con menos de 5 % de humedad.

Objetivos específicos

1. Caracterizar la materia prima.
2. Experimentar el proceso de secado de los sulfuros de níquel y cobalto a escala de banco en una instalación previamente construida.
3. Obtener modelo estadístico matemático.
4. Definir las regularidades de la influencia de los principales parámetros.

Para lograr el cumplimiento de los objetivos propuestos, se plantean las siguientes tareas

1- Establecimiento del estado del arte sobre el proceso de secado y la situación actual de la temática en la empresa.
2- Observación del comportamiento de la humedad del material durante el proceso de secado.
3- Modelación estadística del comportamiento de los parámetros de secado, basada en los datos experimentales obtenidos.
4- Valoración del impacto ambiental y el efecto económico del proceso de secado bajo las nuevas condiciones de operación.

El campo de acción donde se desarrolla la investigación son las transformaciones físicas en el proceso de secado de los sulfuros mixtos de níquel y cobalto de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara de la Serna.

Y como consecuencia de los resultados se puede obtener

En lo económico: Incremento de los ingresos económicos de la empresa

En lo ecológico: Mitigación del impacto ambiental en el proceso de secado

En lo social: Humanizar las condiciones de trabajo de los trabajadores, mitigación de los gases al medio ambiente.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

Recopilar los fundamentos teóricos necesarios para el estudio experimental del proceso de secado de los sulfuros mixtos de níquel y cobalto, mediante el análisis del marco teórico de la investigación.

1.1. Antecedentes de la investigación

Lecho fluidizado

Un lecho fluidizado a baja temperatura de operación bajo condiciones de vacío reduce la probabilidad de degradación térmica. Al mismo tiempo, las bajas presiones de operación garantizan un proceso seguro, fuera de los límites de flamabilidad. Sin embargo, pocos documentos acerca de fluidización bajo condiciones de vacío han sido publicados. Kawamura y Suezawa (1961), realizaron uno de los primeros estudios en hidrodinámica de lechos fluidizados a presión reducida y observaron que el comportamiento en esta condición y a presión atmosférica era similar a los procesos de baja temperatura y presión. En esta investigación sólo se demuestra que el lecho fluidizado no varía su comportamiento en función de la presión atmosférica y presión reducida, sin tener en cuenta los requerimientos físico-químicos del lecho para sustancias que cambian sus propiedades en función de la temperatura y la humedad, tampoco se lograron enmarcar los cambios del lecho en correspondencia con su estado inicial, intermedio y final.

Hoebink y Rietema (1980), realizaron uno de los primeros estudios de secado en lecho fluidizado. Desarrollaron un modelo de tres fases basado en una mezcla perfecta, una densa, una de burbuja y otra de una fase nubosa tomada de un flujo pistón. En un estudio experimental, investigaron el efecto de la temperatura de operación, la velocidad superficial del gas, el tamaño de las partículas y la masa de sólidos en la razón de secado para materiales granulares celulosos; presentando un modelo del núcleo retrocedente, sin tener en cuenta la variación de la fase del gas intersticial respecto al tiempo.

Una serie de experimentos de secado en un lecho fluidizado al vacío con varios tipos de partículas fue realizado por Arnaldo (1998), se observó que el efecto de reducir la presión de operación, sobre la velocidad de secado, es mayor en el caso de partículas porosas. Por

otro lado, para partículas de estructura interna compacta la baja presión resultó tener una velocidad de secado menor. Concluyó que la presión de operación reducida produce una disminución en la capacidad de eliminación de la humedad para los dos tipos de partículas, mientras que se incrementa la difusividad interna solo en las partículas porosas, es decir, las partículas de estructura interna compacta no permiten que la difusividad interna se afecte por la variación de presión, como resultado, el aumento de la velocidad de secado obtenido, en el caso de partículas porosas, no es observado en las partículas compactas.

Secado en atmósfera inerte

Matson y Fritz (1975), refieren un proceso de secado en atmósfera inerte de los sulfuros de níquel y cobalto (en forma de pulpa) obtenidos por precipitación a partir de una solución carbonato amoniacal. Los sulfuros mixtos de níquel y cobalto preparados por este procedimiento pueden ser expuestos a condiciones atmosféricas normales por prolongados períodos de tiempo sin que experimenten significativa oxidación o hidratación. Consecuentemente el peso de los sulfuros no sufre incrementos significativos, los mismos son secados, deshidratados, calentados a temperaturas alrededor de 540 ºC en atmósfera sustancialmente inerte y posteriormente enfriados. Para el secado de los sulfuros mediante este procedimiento emplearon un secador spray, pero en la investigación no se consideran los gastos elevados por el alto consumo energético.

Beatón (1998), realizó la caracterización de muestras de sulfuros de níquel y cobalto secados en atmósfera inerte y al aire libre a través de análisis químico, mineralográfico y difracción de Rayos X, comprobándose en el primer caso la presencia de varios sulfuros de níquel y cobalto, mientras que en el segundo caso como resultados de los análisis mineralográfico y difracción de Rayos X predominan las fases cristalinas de sales dobles hidratadas de níquel y cobalto, pero no se identifican las pérdidas del producto y los niveles de contaminación al medio ambiente por el secado al aire libre.

Secado estático con recirculación de aire caliente

Caballero y Col. (1992), refieren la investigación realizada en la empresa Comandante René Ramos Latour sobre el secado estático de los sulfuros de níquel y cobalto con recirculación de aire caliente en un horno vertical con gas pobre, manteniéndose el piroforismo, más tarde se estudió en atmósfera oxidante teniendo lugar la oxidación de sulfuro hasta sulfato a altas temperaturas, para ello se realizan los ensayos a temperatura

controlada para evitar la oxidación a temperaturas de los gases inferiores a los 250 ºC en la zona de secado, utilizando sulfuros de las empresas Comandante René Ramos Latour y Comandante Ernesto Che Guevara de la Serna. En la investigación no se realiza la caracterización mineralógica de la materia prima ni del sólido seco. Estas conclusiones no se corresponden con el comportamiento a escala industrial pues se mantiene el carácter pirofórico del concentrado de sulfuros con la oxidación hasta sulfatos.

Secado a presión reducida

Wraith y Harris (1992), realizaron experimentos a presión reducida y midieron la caída de presión característica, mientras observaron que el frente de fluidización avanza hacia la parte inferior al incrementar el flujo de gas. En esta investigación se determinaron las proporciones de gases (relación gas/sólido) que se requieren para una aceptable distribución del gas para el secado en la cama fluidizada, pero no se obtienen datos del tiempo de secado y los cambios de temperatura.

Romero (1993), refiere las investigaciones sobre la descomposición térmica de los sulfuros de níquel y cobalto industrial, dirigida a la caracterización de la degradación térmica del sulfuro de níquel y cobalto de la empresa Comandante René Ramos Latour, determinando los parámetros cinéticos y los modelos de la descomposición de los sulfuros hasta óxidos. Aplicó el método propuesto por Jerez que analiza los 25 modelos cinéticos para identificar la función [f (∝)] y se utilizó el método de Achar para el cálculo de los parámetros cinéticos, pero la investigación se realizó en régimen no isotérmico hasta 1000 ºC con velocidades de calentamiento entre 2,5 y 10 ºC·min .

Panadero (1993), refiere los trabajos realizados en horno rotatorio con calentamiento indirecto y atmósfera oxidante, logra secar los sulfuros mixtos de níquel y cobalto sin riesgo en la transportación ya que produjo un producto estable, las pruebas se realizaron a nivel de banco, pero en ellas no se muestra la velocidad de secado para poder escalar a nivel industrial y asegurar el funcionamiento a los niveles productivos de hoy.

Informe técnico del Departamento de Investigación de la empresa Comandante René Ramos Latour (1995), contiene el estudio de la posibilidad de realizar el secado atmosférico del sulfuro de níquel y cobalto aprovechando la oxidación parcial del azufre con un incremento significativo de la temperatura de todo el material, disminuyendo la humedad. La temperatura inicial se incrementó desde 45 ºC hasta valores entre 70 y 90 ºC , posterior al envasado del material en big - bag disminuyó hasta 70 ºC , al poner el producto

en contacto con el aire las temperaturas fueron inferiores a 77 ºC , la solubilidad del producto seco no sufrió alteraciones.

Similar estudio fue realizado por Blet y Sánchez del CEINNIQ (1996), los que analizaron los procesos de secado atmosférico de los sulfuros de níquel y cobalto obtenidos por la tecnología carbonato amoniacal y su posterior disolución. El secado se analizó tanto en big-bag como en el suelo, se determinó la dependencia del contenido de humedad con el tiempo de secado y la altura óptima de los canteros. La disolución del sulfuro seco se estudió a presión atmosférica y en autoclaves a temperaturas entre 90 y 100 ºC , presión de 709,2 kpa y tiempo de 4 horas, se utilizó agua y licor fresco, alcanzando extracciones superiores al 90 % , a presión atmosférica para el níquel y cobalto y 99,9 % cuando se empleó presión de oxígeno de 709,2 kpa. En estas investigaciones se estudia el efecto del piroforismo que se utiliza como medio fundamental de fuente de calor, pero no se propone la instalación que evite las pérdidas de sólidos al medio, así como la contaminación por la evaporación de los gases contaminantes.

Lobaina (1994), refiere los resultados del secado de una muestra de sulfuros de níquel y cobalto procedentes de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara de la Serna en un Secador Spray. La alimentación del sulfuro al secador se realizó mediante un equipo que permitía la alimentación del producto en forma de torta, lo cual posibilita incrementar la cantidad de sólido en el sulfuro a secar y disminuir el consumo de energía. Las muestras fueron secadas a diferentes temperaturas de entrada y salida 230 a 250 ºC y 105 a 150 ºC , pero en las mismas no se consideran los gastos elevados por el alto consumo energético. También el propio autor (2005), refiere los resultados del secado de una muestra de sulfuros de níquel y cobalto en un secador directo en atmósfera oxidante. La alimentación al secador se realizó en forma de torta lo cual permitía incrementar la cantidad de sólido a secar. Las muestras fueron secadas entre 100 y 250 ºC. En este mismo año refiere los resultados con la misma tecnología pero las muestras fueron secadas controlando los gases de salida entre 100 y 110 ºC . En ellas se evidencia la necesidad de altas temperaturas por lo que implica la utilización de equipos robustos con una inversión costosa y con alto costo de operación.

Oxidación de los sulfuros

Capote y otros del CEINNIQ (1998), refieren el análisis realizado sobre la oxidación de los sulfuros, el cual abarcó solamente los de níquel y cobalto y la formación de los sulfatos anhidros e hidratados respectivamente de estos metales, comprobándose que las reacciones más probables son las de formación de los sulfatos hidratados. También estos autores en el año 1998 refieren la caracterización realizada de sulfuros de níquel y cobalto industriales envejecidos y frescos, obtenidos a escala de laboratorio a partir de licores industriales realizándose análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica, difracción de rayos X y análisis térmico diferencial, comprobándose la no existencia de una relación fija de níquel y cobalto (Ni·Co) que alcanzan valores máximos de 20 y 6 % respectivamente y la presencia de hierro, cobre, zinc y manganeso como impurezas. En los sulfuros recién precipitados las fases cristalinas principales son siegenita (Niu2CoS4) y el alfa sulfuro de níquel (∝-NiS) , mientras en los sulfuros expuestos al aire son sulfatos hidratados de níquel y cobalto, así como sulfatos doble de níquel y amonio. Además se indica la posibilidad de compuestos similares de hierro y cobalto los que son isoformos con el níquel. En este estudio se analizaron los compuestos amorfos presentes en el concentrado, los que son predominantes en este producto, aspecto esencial para completar la caracterización. Pero en el estudio no se tuvo en cuenta la existencia de otras especies químicas en las soluciones amoniacales y su precipitación en forma de sulfuros, tal como lo han demostrado los estudios de difracción de rayos X.

Secador indirecto

Sagedahl y Ramírez (2003), refieren los resultados del secado de una muestra de sulfuros mixtos de níquel y cobalto en un secador indirecto “Multicoil”. La temperatura del vapor utilizado para el secado fue de 174 ºC y el tiempo de retención de 2 horas. Como resultado del proceso de secado se obtuvo un producto seco (0,76 % de humedad) , que durante el proceso de secado y posterior al mismo mantuvo un comportamiento no activo. Esta tecnología fue ofertada por Kverner pero resultó tener un costo de inversión muy alto.

Estudio de las zeolitas como agente adsorbedor

Desde principios de 1970 las investigaciones sobre zeolitas naturales han despertado un especial interés como resultado del descubrimiento de importantes yacimientos, sus propiedades físico - químicas y sus potenciales aplicaciones en la industria, la agricultura y

la acuicultura. El uso y aplicaciones industriales de las zeolitas naturales se han estado expandiendo continuamente y cientos de toneladas son extraídas anualmente en Estados Unidos de América, Japón, Italia, Bulgaria, México, Corea y Alemania. En los últimos años, el consumo de zeolitas naturales ha crecido debido a la demanda de materiales baratos para aplicaciones como intercambiadores iónicos y adsorbentes.

También la aplicación de zeolitas naturales para la remoción de metales pesados en solución acuosa ha sido reportada en varios trabajos de Kesraoui y Col. (1993); Leyva y Col. (2001). Se ha demostrado que la capacidad de intercambio de las zeolitas naturales depende de su tipo y origen, así como del tratamiento que reciban. La zeolita se puede modificar tratándola por intercambio catiónico y su capacidad de intercambio depende del catión que se use en el tratamiento (Loizidou y Townsend, 1987). Pero en estas investigaciones no se analiza el poder de adsorción de este mineral con el vapor de agua presente en el aire.

Hasta la fecha se han identificado más de 40 especies de zeolitas naturales y más de 100 artificiales pero solamente las siete siguientes: chabazita, clinoptilolita, erionita, ferrierita, filipsita, mordenita y analcima, se encuentran en la cantidad suficiente y pureza requerida para ser explotadas comercialmente. En las investigaciones realizadas se reportan estos minerales como excelentes adsorbentes, pero no se han realizado estudios de adsorción de humedad del aire a bajas presiones.

Orozco (1996), realizó un estudio de adsorción de gases contaminantes y humedad en las zeolitas naturales cubanas, en este trabajo se empleó como tamaño de partículas entre 1,4 y 4 mm . Las rocas zeolitizadas trituradas con esta granulometría mostraron un excelente poder de adsorción, pero no se identificaron los valores máximos de humedad depositados en los intersticios del sólido.

Rodríguez Ricardo (2009), Durante el estudio del secado de sulfuros mixtos de níquel y cobalto empleando zeolitas naturales para disminuir la humedad relativa del aire, se comprobó que las variables de estudio son significativas con respecto a la variable relación humedad sólido, siendo en orden decreciente: tiempo, carga de zeolita y presión de vacío y a consecuencia una mayor velocidad de los sulfuro, pero se realizó el estudio a escala de laboratorio por lo que resulta importante realizar estudios a escala de banco o superiores a esta, en aras de lograr mayor representatividad.

1.2. Parte teórica

El proceso de secado es un fenómeno en el que ocurren transferencias de calor y masa. De esta forma, una aproximación realista al modelo físico-matemático del proceso de secado incluye las condiciones internas y externas a que está sometido el sólido y también el mecanismo de salida de humedad del material. El secado es una operación de transferencia de masa de contacto gas - sólido, donde la humedad contenida en el sólido se transfiere por evaporación hacia la fase gaseosa, sobre la base de la diferencia entre la presión de vapor ejercida por el sólido húmedo y la presión parcial de vapor de la corriente gaseosa. Cuando estas dos presiones se igualan se dice que el sólido y el gas están en equilibrio y el proceso de secado cesa.

El contenido de humedad de una materia suele expresarse como porcentaje en masa respecto al material seco. Un sólido expuesto al aire a una determinada humedad y temperatura, pierde o gana agua hasta alcanzar condiciones de equilibrio; el grado de humedad, en el equilibrio, depende de las características del material. Si un sólido se encuentra inicialmente muy húmedo, la superficie se cubrirá con una delgada película de líquido, con lo cual se trata de una humedad no límite. Cuando se le expone al aire seco, tendrá lugar una evaporación desde la superficie. El régimen al que se evaporará la humedad se puede describir en función del coeficiente de transferencia de masa gaseosa, ky y la diferencia entre la humedad del gas en la superficie del líquido Ys y en la corriente principal Y. Así, para secado con circulación cruzada, se tiene la expresión siguiente:

$$N = k_y (Ys - Y) \qquad (1.1)$$

donde:

N: Régimen de secado, $kg \cdot m^2$ s

Ys: Humedad a saturación en la temperatura superficial del líquido

Y: Humedad de la corriente principal

ky: Coeficiente de transferencia de masa del gas, masa·(área·tiempo)

Diferentes términos técnicos que se utilizan para describir el contenido de humedad de las sustancias

1. Humedad de un sólido es la masa de agua que acompaña a la unidad de masa del sólido seco.
2. Humedad de equilibrio es la alcanzada por un sólido en equilibrio con una masa de aire a una determinada temperatura. También, es el límite de humedad que puede alcanzar un sólido en contacto con una masa de aire. Si la humedad del sólido es mayor que la

humedad de equilibrio, el sólido se seca; si es menor, el sólido capta agua hasta la humedad de equilibrio.

3. Humedad libre es el exceso de humedad de un sólido, respecto a la humedad de equilibrio, en contacto con una determinada masa de aire. Es la humedad que puede perder un sólido después de un contacto prolongado con el aire.
4. Humedad ligada es la humedad de equilibrio de un sólido en contacto con una masa de aire de humedad relativa del 100 %. También, la humedad mínima necesaria para que el sólido deje de comportarse como higroscópico.
5. Humedad desligada es la diferencia entre la humedad del sólido y la humedad ligada, o la humedad libre del sólido en contacto con aire saturado. El sólido se comporta como sólido húmedo.
6. Sólido húmedo es aquel cuya presión de vapor del agua contenida en él es igual a la del agua pura a la misma temperatura. El sólido húmedo es totalmente inerte para el agua que le acompaña.
7. Sólido higroscópico, el agua tiene una presión de vapor menor que la del agua pura a la misma temperatura; el cuerpo higroscópico modifica la tensión de vapor del agua que está ocluida en sus poros o entre las partículas del mismo.

Formas de enlace de la humedad con el material

El mecanismo del proceso de secado depende considerablemente de la forma de enlace de la humedad con el material, cuanto más sólido es dicho enlace, más difícil transcurre el secado. Durante el secado se altera el enlace de la humedad con el material.

Las formas de enlace de la humedad con el material se clasifican en: químicas, físico - químicas y físico - mecánicas (Kasatkin, 1985). La humedad ligada químicamente es la que se une con mayor solidez al material en proporciones (estequiométricas) y puede eliminarse sólo calentando el material hasta altas temperaturas o como resultado de una reacción química. Esta humedad no puede ser eliminada del material por secado. Durante el secado se elimina, como regla, sólo la humedad enlazada con el material en forma físico-química y mecánica. La más fácil de eliminar resulta la enlazada mecánicamente.

El enlace físico - químico une dos tipos de humedad que difieren por la solidez del enlace con el material: la humedad ligada osmóticamente y por adsorción. La primera llamada también humedad de hinchamiento, se encuentra dentro de las células del material y se retiene por las fuerzas osmóticas. La segunda se retiene sólidamente sobre la superficie y

en los poros del material. La humedad de adsorción requiere para su eliminación un gas con una energía considerablemente mayor que la utilizada para eliminar la humedad de hinchamiento. La existencia de estos tipos de humedad, especialmente se manifiesta en materiales coloidales y poliméricos (Kasatkin, 1985).

Definiciones fundamentales

Contenido de humedad, base seca:

x kg (humedad)·kg (sólido seco)

Contenido de humedad, base húmeda:

x kg (humedad)·kg (sólido húmedo) = kg (humedad)· [(kg (humedad) + kg (sólido seco)].

En la figura 1.1 se muestra la curva de equilibrio de la humedad relativa del gas en función del contenido de humedad.

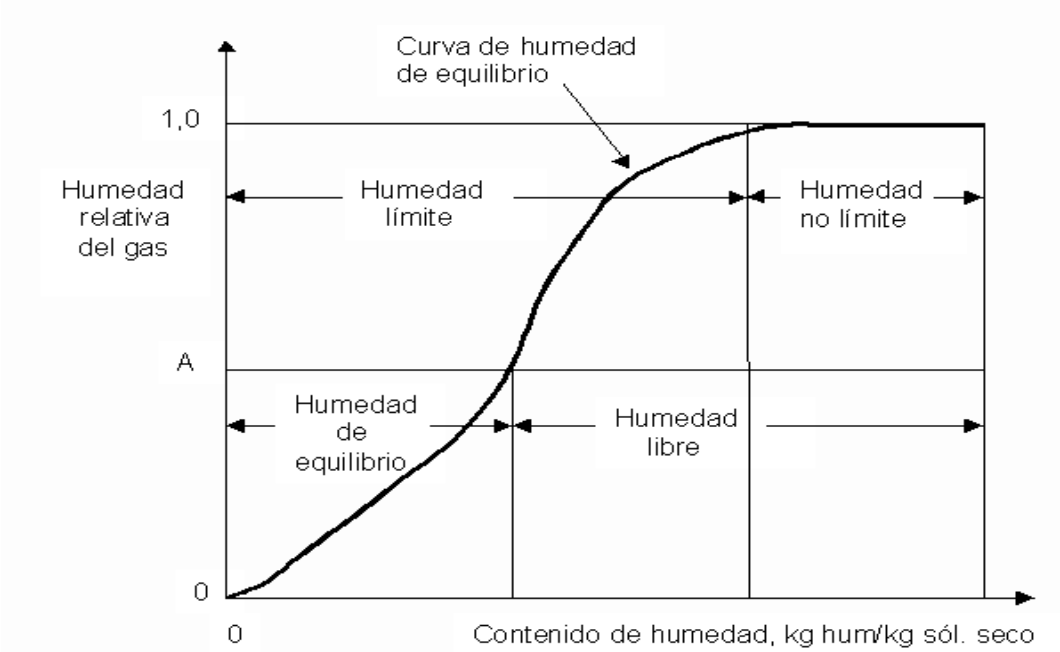

Figura 1.1 Curva de equilibrio del contenido de humedad en función de la humedad relativa del gas

Humedad de equilibrio: x* , es la humedad del sólido cuando la presión de vapor se iguala a la presión de vapor del gas, es decir, la humedad del sólido cuando está en equilibrio con el gas.

Humedad libre: x - x* , es la humedad del sólido que está en exceso con relación a la humedad de equilibrio. Esta es la humedad que se puede evaporar y depende de la concentración de vapor en la corriente gaseosa.

Existen otras definiciones como humedad límite; que es la humedad del sólido que ejerce una presión de vapor de equilibrio menor que aquella que ejerce el líquido puro a la misma temperatura y la humedad no límite, que es la humedad del sólido que ejerce una presión de vapor igual a la del líquido puro a la misma temperatura.

A continuación se muestra un ejemplo del cálculo de humedad a evaporar en un sólido húmedo

Humedad que se evaporará en 1 kg de producto seco

Humedad inicial de la torta Xhi = 50 %

Humedad final del producto Xhf = 2 %

Contenido inicial de humedad = 0,5·(1-0,5) = 1 kg de agua·kg sólido seco.

Contenido final de humedad = 0,02·(1-0,02) = 0,020408 kg de agua·kg sólido seco.

kg de sólido seco en el producto = 0,980 kg

Humedad a evaporar = 0,980 · (1,00-0,020408) =0,960 kg

Mecanismos de secado

En la operación de secado hay que eliminar la humedad sobre la superficie y la del interior del sólido. Si la humedad es elevada, la evaporación tiene lugar sobre la superficie totalmente mojada; el líquido se renueva continuamente por difusión rápida desde el interior y la velocidad de secado permanece constante sin depender de la humedad total, es el período de velocidad de secado constante y se prolonga hasta alcanzar la humedad crítica.

Cuando la humedad del sólido es inferior a la humedad crítica, la difusión desde el interior no puede suministrar todo el líquido que se evapora en la superficie, lo que lleva consigo el descenso de la velocidad de evaporación. Tiene lugar entonces la aparición de zonas secas sobre la superficie y el proceso termina cuando la superficie del sólido queda libre de líquido, a esto se le conoce como primer período de velocidad decreciente. A continuación, la velocidad de secado sigue descendiendo, la evaporación se produce en el interior del sólido, cada vez más lejos de la superficie, difundiéndose posteriormente el vapor, es el segundo período de velocidad decreciente.

Clasificación de las operaciones de secado

De modo general se pueden clasificar las operaciones de secado en continuas y discontinuas. En las operaciones continuas pasan continuamente a través del equipo tanto la sustancia a secar como el gas. La operación discontinua en la práctica se refiere generalmente a un proceso semicontinuo, en el que se expone una cierta cantidad de sustancia a secar a una corriente de gas que fluye continuamente en la que se evapora la humedad (Treybal, 1965).

Los equipos utilizados para secar se pueden clasificar también de acuerdo a las siguientes categorías:

1. Métodos de operación: continuos o discontinuos.
2. Métodos de propiciar el calor necesario para la evaporación de la humedad: en secaderos directos e indirectos.
3. Naturaleza de la sustancia a secar: puede ser la sustancia un sólido rígido o una solución. Es probable que la forma física de la sustancia y los distintos métodos de manipulación empleados, ejerzan la influencia más grande en el tipo de secadero a utilizar.

Mecanismos y cinética de secado. Transferencia de masa y calor

Un elemento fundamental en el proceso de secado es el estudio de la intensidad de la transferencia de masa en el mismo. Para esto es necesario conocer los elementos más útiles de la transferencia de calor y masa que funcionan en los secaderos de contacto directo. Según Madariaga (1995), la intensidad depende de una serie de factores que van desde condiciones internas a externas.

Las condiciones externas están definidas por la resistencia a la transferencia de calor y de masa de la capa límite del gas, y en el caso que predominen, el secado no dependerá de las características del sólido, sino de las condiciones del gas, y estará controlado por la transferencia de masa y calor entre el gas y la superficie del sólido, empleándose en la evaporación todo el calor que se recibe del gas, la cual se comporta como una superficie libre de agua.

Las condiciones internas están definidas, por la transferencia de calor y de masa a través del sólido. En el caso que predominen, es decir, que la resistencia a la transferencia de

masa a través del material sea muy superior a la de la capa límite del gas, la difusión interna controlará el proceso y lo más importante serán las propiedades del sólido.

Durante el secado de un sólido se producen dos procesos fundamentales y simultáneos

- Transmisión del calor para evaporar el líquido.
- Transferencia de masa en humedad interna y líquido evaporado.

Independientemente del mecanismo de transmisión de calor el cual puede ser por conducción, convección, radiación o una combinación de cualquiera de estos, el calor tiene que pasar primero a la superficie exterior y desde esta al interior del sólido. Excepto el secado por electricidad de alta frecuencia, que genera el calor intercambiante, esto conduce a la circulación de calor desde el interior hasta la superficie exterior (Menon and Mujundar, 1992) (Treybal, 1965) (Perry J., 1986). También se ha reportado otro tipo de secado llamado secado por sublimación.

En el secado por convección el calor necesario para la evaporación del líquido se transmite por un agente gaseoso o un vapor que pasa por encima del sólido o lo atraviesa. En el secado por conducción el producto que debe secarse se encuentra en recipientes calentados o se desplaza por encima de estos. El calor también se difunde en el sólido a través de la conductividad del propio sólido (Perry J., 1986). En el secado por radiación el calor se transmite por las superficies radiantes próximas. En el secado dieléctrico la energía es generada en el interior del propio material mediante un campo electromagnético de alta frecuencia en la zona de microondas (De la Peña, Vilar,1994).

También se reporta en la literatura el secado por sublimación, denominando así al secado en estado de congelación al vacío profundo. Según el método de transmisión del calor este procedimiento es análogo al secado por conducción; pero debido a sus peculiaridades el secado por sublimación se destaca como un grupo especial (Kasatkin, 1985).

Movimiento de la humedad dentro del sólido

Cuando se produce la evaporación superficial debe haber un movimiento de humedad desde las profundidades del sólido hacia la superficie. La naturaleza del movimiento influye en el secado en los períodos de caída del régimen (Menon & Mujundar, 1992).

A continuación se explican brevemente algunas de las teorías del movimiento de la humedad y la relación de esta con las curvas de régimen.

1. Difusión líquida: se puede producir la difusión de la humedad debido a los gradientes de concentración entre las profundidades del sólido, donde la concentración es alta y la superficie donde está es baja (Treybal, 1965).
2. Movimiento capilar: el valor de la humedad no límite en sólidos granulares y porosos tales como arcillas, pigmentos de pinturas y otros semejantes; se traslada a través de capilares e intersticios de los sólidos mediante un mecanismo que implica tensión superficial. Los capilares se extienden desde pequeños receptáculos de humedad dentro del sólido hasta la superficie de secado. A medida que se lleva a cabo el secado, la humedad al principio se traslada por capilaridad hacia la superficie con suficiente rapidez, siendo constante el régimen de secado.
3. Difusión de vapor: especialmente, si se suministra calor a una superficie de un sólido, mientras en otra el secado continúa, se puede evaporar la humedad debajo de la superficie, difundiéndola hacia afuera como vapor. También se pueden evaporar debajo de la superficie, las partículas de agua existentes en sólidos granulares en forma aislada de la porción mayor de humedad que fluye a través de los capilares.
4. Presión: durante el secado debido a la concentración de las capas externas de un sólido, se puede compeler la humedad hacia la superficie.

Usualmente solo se puede conjeturar sobre cual de los mecanismos es el apropiado para cada sólido en particular, debiendo apoyarse en el trabajo empírico de los regímenes experimentales de secado.

Curvas fundamentales de secado

La cinética de secado de un material no es más que la dependencia de la humedad del material y de la intensidad de evaporación en el tiempo o variables relacionadas con este, como la propia humedad o las dimensiones del equipo. La intensidad de evaporación se determina a través de la velocidad de secado, que es el cambio de humedad (base seca) en el tiempo. Con los datos obtenidos durante la prueba de secado, o sea, de la variación de la humedad con el tiempo, se puede hacer un gráfico, figura 1.2, de contenido de humedad en función del tiempo (Treybal, 1965).

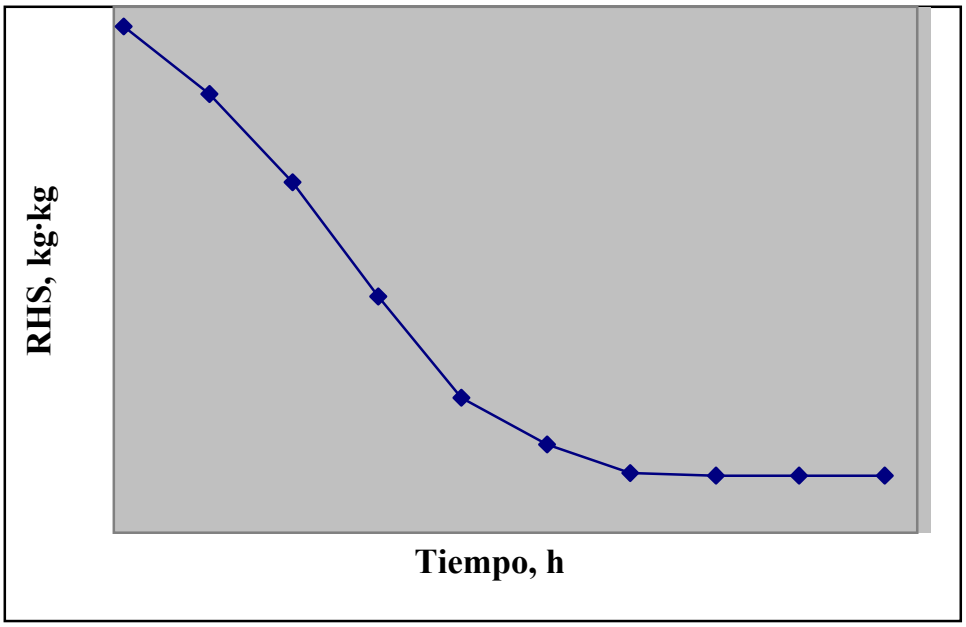

Figura 1.2 Secado en condiciones de velocidad del gas constante

A partir de las curvas de cinética de secado (relación humedad sólido vs t) que deben ser obtenidas en el laboratorio, se puede tener una idea del tiempo de secado, del consumo de energía, del mecanismo de migración de humedad, de las condiciones predominantes en la transferencia de calor y masa y de la influencia que tienen en la velocidad de secado las variables del proceso tales como: temperatura, humedad de entrada, velocidad del aire, etc.

Se puede obtener abundante información si se convierten los datos a regímenes de secado expresados como N ($kg \cdot h \cdot m^2$) y se lleva a un gráfico en función del contenido de humedad. Se puede hacer esto midiendo las pendientes a las tangentes trazadas en la curva de humedad contra tiempo, o por medio de la determinación sobre la base de la curva, de pequeños cambios Δx en el contenido de humedad para los correspondientes cambios en el tiempo Δt y calculando el régimen de secado.

Un parámetro importante a determinar en los materiales a secar, es la humedad a la cual se cambia del primer al segundo período, llamada humedad crítica. Esta depende del tipo del material y de la relación de secado en el primer período. La forma de la curva de secado en el segundo período varía en dependencia de las características del material a secar.

Medición de humedad de equilibrio

1. Método estático: el material se expone a un aire no circulante que se mantiene a humedad y temperatura fija hasta que el material alcance la humedad de equilibrio. Ejemplo: un desecador que se mantiene con una presión de vapor fija a cierta temperatura hasta que el material alcance peso constante, este proceso puede llegar a durar entre una y cuatro semanas.
2. Método dinámico: se hace pasar una corriente de aire a cierta humedad relativa y temperatura sobre el sólido. Este proceso puede durar desde una hora hasta varios días dependiendo de la eficiencia del método y la naturaleza del material.

Importancia de la adsorción de humedad por las zeolitas

Actualmente, una de las aplicaciones más importantes de la adsorción es la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos. La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente (Cooney, 1998). Desde un punto de vista comercial, los adsorbentes más usados son: carbón activado, zeolita, sílica gel y alúmina activada.

Adsorción: las zeolitas se usan para la adsorción de una gran variedad de materiales. Esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación. Pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezclar gases. Una propiedad de las zeolitas es su capacidad para la separación de gases. La estructura porosa de las zeolitas puede utilizarse como "tamiz" para moléculas con un cierto tamaño permitiendo su entrada en los poros. Esta propiedad puede cambiarse variando la estructura y así cambiando el tamaño y el número de cationes alrededor de los poros.

Zeolitas naturales

Las zeolitas son minerales compuestos por aluminio, silicio y oxígeno. Se hallan en una variedad de regiones del mundo donde la actividad volcánica prehistórica ocurrió cerca del agua, o donde el agua ha estado presente por milenios desde las erupciones. En 1756, el mineralogista sueco Baron Axel Fredrick Cronstedt descubrió la zeolita. Se relata que su perro sacó la piedra mientras escarbaba y el mineralogista la llamó zeolita debido a que significa “perro” en sueco. En otro relato, se dice que descubrió que cuando la zeolita (la

cual era realmente Stilbite) se calentaba, emitía vapor. Zeolita significa “piedra hirviente” en griego.

Las zeolitas tienen una porosidad natural debido a que tienen estructuras cristalinas con ventanas, jaulas y superjaulas. Las zeolitas naturales tienen ventanas de tamaño limitado (tamaño de poro) y todas son hidrofílicas (tienen afinidad por el agua). Algunas zeolitas sintéticas se parecen al carbón adsorbente, dado que ambas pueden considerarse hidrofóbicas (tienen afinidad por los compuestos orgánicos, con poca o ninguna afinidad por el agua) y pueden adsorber vapores orgánicos con moléculas de tamaño más pequeño que el de sus poros. Tanto el carbón como las zeolitas pueden adsorber agua y moléculas orgánicas; sin embargo, aquello por lo que tenga mayor afinidad, desplazará las demás moléculas. Las zeolitas tienen un tamaño de poro uniforme, lo cual hace que se les denomine como tamiz molecular. Las zeolitas hidrofóbicas tienen que ser sintetizadas, ya que no se encuentran en la naturaleza. Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos microporosos, con estructuras bien definidas que constan de un andamiaje formado por tetraedros de [SiO4]4- y [AlO4]5-, unidos a través de los átomos de oxígeno en los vértices (Dyer, 1988).

1.3. Conclusiones del capítulo 1

El desarrollo del marco teórico de la investigación permitió establecer los fundamentos teóricos necesarios para la comprensión y el estudio experimental del proceso de secado, a partir de la clasificación del objeto de estudio que permitió predecir el comportamiento del mecanismo de secado en correspondencia con las propiedades físicas, así como la capacidad de adsorción de las zeolitas en diversos escenarios.

CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y MATERIALES

El desarrollo y éxito de toda investigación está basada en la fiabilidad de los resultados, herramienta fundamental para su validación. La adecuada selección de los métodos y materiales merece una especial atención. Para realizar el estudio investigativo del secado de sulfuros de níquel y cobalto con el aire como agente secante es necesario determinar las propiedades físicas de los materiales utilizados, describir la instalación experimental, los utensilios y los métodos empleados en la investigación y describir el diseño experimental, la metodología y los procedimientos desarrollados. En tal sentido el objetivo del capítulo es: seleccionar los métodos, procedimientos y condiciones experimentales, establecer el diseño de experimentos para obtener la modelación matemática que describe el comportamiento del régimen de secado de los sulfuros de níquel y cobalto.

2.1. Métodos de investigación

Método histórico

Mediante el método histórico se analiza la trayectoria concreta de la teoría en el mundo, basada en las operaciones de secado y las propiedades de las zeolitas, fueron estudiadas todas las bibliografías encontradas que antecedieron la presente investigación en diferentes períodos de la historia.

Método de la modelación

Este método es la base del trabajo de investigación para demostrar con resultados concretos las cuatros corridas que se experimentaron en el secador de tambor rotatorio y con dichos resultados queda probada la efectividad del método.

Métodos empíricos

Los datos y ensayos empíricos son extraídos de las pruebas acertadas y los errores, es decir, de la experiencia desarrollada durante todo el proceso de pruebas.

2.2. Materiales empleados

Para el proceso experimental se tomaron muestras de sulfuros de níquel y cobalto procedente del área de filtración en la planta de precipitación de cobalto de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara de la Serna. Las muestras son tomadas de los contenedores, figura 2.1, donde se transportan hasta el área de secado. Se muestran las propiedades físicas del sulfuro de níquel y cobalto.

Sulfuro de níquel y cobalto

Color: Negro.

Granulometría: 8 entre15 µm

Densidad del sólido: 3500 $kg \cdot m^3$

Humedad de la torta filtrada: 45 entre a 50 %

Figura 2.1 Contenedor de sulfuros de níquel y cobalto

Como objeto de estudio de la investigación se hace necesario caracterizar el aire atmosférico, que resultará tratado en un proceso de secado parcial.

Aire atmosférico

Temperatura bulbo seco: 28 a 34 ºC

Temperatura bulbo húmedo: 24 a 28 ºC

Humedad relativa: 65 entre 95 %

Densidad a 30 ºC y 0,42 $kgf \cdot cm^2$ 0,691 $kg \cdot m^3$

Densidad a 30 ºC y 0,7 $kgf \cdot cm^2$: 0,37 $kg \cdot m^3$

Viscosidad: 0,0172 cP

La figura 2.2 Muestra el instrumento de medición de humedad relativa y temperatura utilizado en las mediciones hechas durante todo el proceso de experimentación.

Figura 2.2 Instrumento de medición de humedad relativa y temperatura en el medio ambiente

Para secar el aire con alta humedad relativa se necesitan zeolitas encargadas de adsorber el agua y gases contaminantes productos del proceso de secado. Las rocas zeolitizadas (ver figura 2.3) con una granulometría de 1,4 - 4 mm del yacimiento Caimanes (se tomó como base este tamaño de partículas ya estudiadas anteriormente, Orozco, 1996) tienen las propiedades físicas siguientes:

Tobas Zeolitizadas

Color: verde claro

Granulometría: 1 a 4 mm

Densidad: 2131 $kg \cdot m^3$

Densidad aparente: 1021 $kg \cdot m^3$

Diámetro del poro: 2 - 2 Å

Capacidad de adsorción < 0,35 $cm^3 \cdot g$ (puede adsorber la tercera parte de su masa)

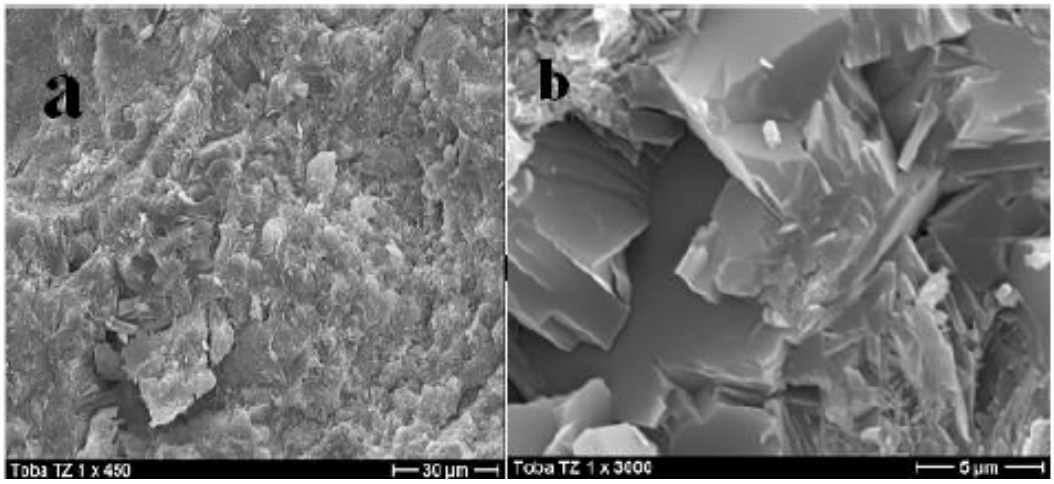

Figura 2.3 Toba zeolitizada de Caimanes. a) Cristales tabulares de heulandita bien desarrollados dentro de la masa vitroclástica, b) Detalles de los cristales de heulandita

2.3. Instalación experimental, herramientas y utensilios

Se construyó una instalación experimental que tiene acoplado un ventilador (1), la cual proporciona la entrada de aire del medio al sistema. Este se hace pasar por una cuba con cama de zeolitas (2), el recipiente tiene en el fondo una platina perforada que permite la entrada de aire del medio y el mismo vence la columna de zeolitas y mediante el contacto con los fragmentos de rocas zeolitizadas el aire pierde humedad. En el punto de observación del proceso de secado del aire húmedo, se coloca el termómetro digital que también mide humedad relativa.

El aire con baja humedad circula por el recipiente cilíndrico rotatorio (3) que contiene la muestra húmeda de sulfuros de níquel y cobalto, durante el contacto con el aire pierde humedad paulatinamente. El aire contaminado continúa hasta la cubeta con cama de rocas zeolitizadas (5) donde se adsorben los gases amoniacales y el vapor de agua. Para analizar el contenido de gases amoniacales en la salida se utiliza un gasoanalizador portátil. Se instala un manómetro para medir presión, así como el termómetro digital para observar los cambios de temperatura y los cambios de humedad que experimenta el aire para el proceso de secado. La instalación experimental se muestra en la figura 2.4.

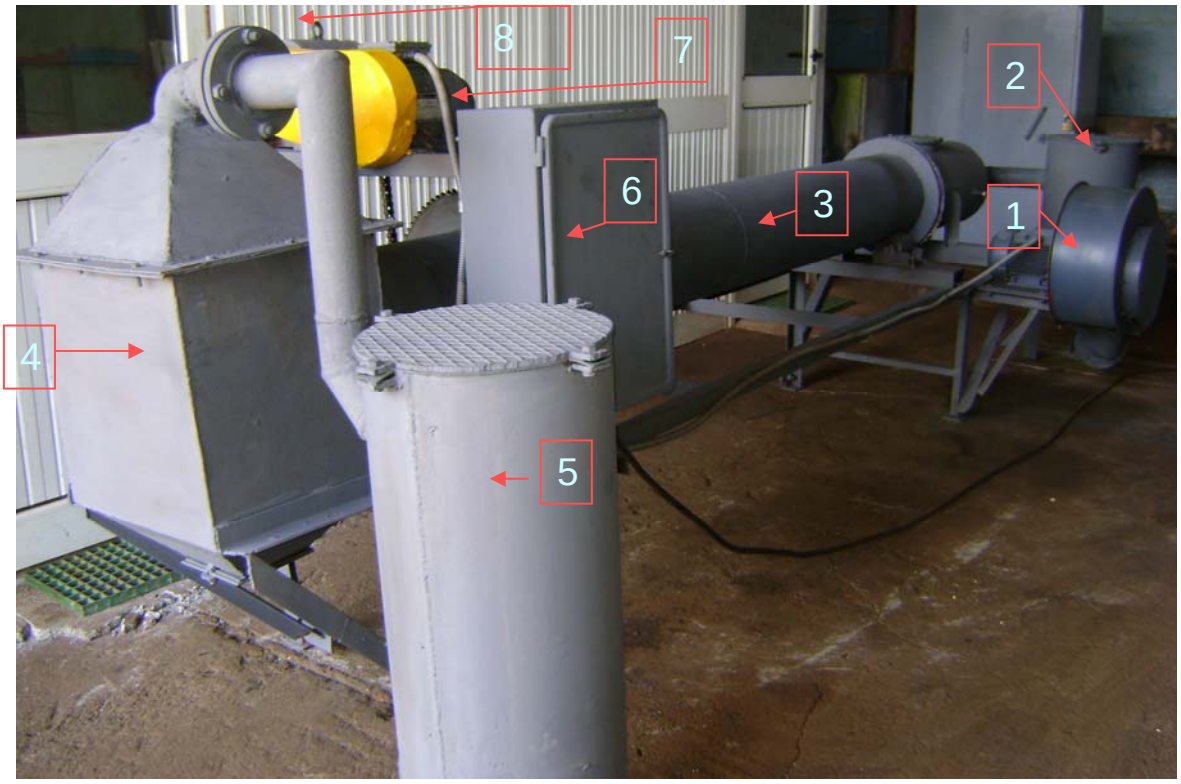

Figura 2.4 Instalación de secado a escala de banco

Leyenda: 1 - Electroventilador de aire; 2- Secador de aire con zeolita; 3 - Secador de sulfuros de níquel y cobalto con aire deshumidificado; 4 - Tolva de producto final con sistema de filtrado; 5 - Secador de aire y gases de amoniacales; 6 - Pizarra de conexiones eléctricas; 7 - Motor para el mecanismo de giro del tambor; 8 - Reductor.

2.4. Herramientas y utensilios

Aparatos, utensilios e instrumentos de medición para el análisis gravimétrico de los sulfuros de níquel y cobalto

1. Balanza digital con una resolución de 0,01 a 0,1 g y 3200 g máximo (KERN)
2. Estufa eléctrica de vacío (MEMMERT)
3. Desecadora con silica gel (MEMMERT)

Instrumentos de medición para el aire atmosférico

Termómetro digital (Mettler)

Rango de medición:

Temperatura entre 0 y 100 ºC

Humedad relativa del aire entre 0 y 100 %

Instrumentos de medición para los gases de salida

1- Gasoanalizador portátil "Mutiwarn II, Draeger"

2.5. Diseño de experimentos

Utilizando el método tradicional para el análisis de comportamiento del régimen de secado, se hace necesario realizar experimentos a diferentes tiempos de secado, permitiendo graficar la relación humedad sólido y contenido de humedad respecto al tiempo.

Para el análisis estadístico se procedió a realizar un diseño factorial completo. El propósito de esta investigación, en la determinación de las regularidades físicas en el proceso de secado, se vincula con la transferencia de masas evitando usar altas temperaturas en el secado por el alto costo de operación que esto provocaría, para lo cual se requiere del uso de un adsorbente de humedad del aire (zeolitas) y a condiciones controladas que se estiman como variables que permiten el transporte de la cantidad de masa de aire teóricamente necesaria para el contacto aire - sólido. La fuerza impulsora es el gradiente de humedad entre el producto húmedo y el aire, se requiere obtener aire con baja humedad, capaz de incorporar el agua contenida de los sulfuros hasta su saturación.

En la tabla 2.1 se muestran las variables de entrada con los niveles máximo y mínimo y de salida.

Tabla 2.1 Variables de entrada con los niveles y variable de respuesta

N^o	Variables de entrada	Niveles de experimentos		Variable de salida
1	Carga de zeolita (Cz), $kg \cdot m^2$	23,28	46,57	Relación humedad sólido, $(kg \cdot kg)$
2	Masa de sulfuro de níquel y cobalto, kg	10	20	

Determinación del número de experimento N

$N = \theta^n = 2^2 = 4$ pruebas experimentales

Donde:

θ: número de niveles

n: número de variables de entrada

Se realizan dos réplicas y en total se necesitan cuatro pruebas experimentales. En la tabla 2.2 se muestra la matriz descodificada de los valores reales para las variables de entrada.

Tabla 2.2 Matriz real de experimentación

Exp	M kg·m^2	Cz kg
1	20	46,57
2	10	46,57
3	20	23,28
4	10	23,28

Donde:

Exp: experimento.

M: masa de sulfuros de níquel y cobalto kg

Cz: carga de Zeolitas kg·m^2

A partir de los resultados experimentales se realiza el análisis estadístico para obtener el modelo matemático que describa el proceso de secado con el resultado de la relación humedad sólido como variable de respuesta.

2.6. Metodología experimental

2.6.1. Muestreo del sulfuro de níquel y cobalto húmedo

En la selección de la muestra representativa para la determinación de humedad en la torta, se preparan cuatro grupos de 5 a 7 kg tomados de cinco contenedores de sulfuros de níquel y cobalto. Se homogenizaron manualmente de 2 a 3 min . Se realizó un cuarteo a cada grupo y se tomaron de 1 a 2,5 kg , se unieron todos los materiales de los diferentes grupos, formándose una nueva muestra de 4 a 10 kg , luego se homogenizó y de la misma se tomaron de 2 a 5 kg . Para determinar la humedad se escogieron tres muestras de 200 g .

2.6.2. Determinación gravimétrica de la humedad de la torta de sulfuro de níquel y cobalto

La muestra de ensayo se secó en atmósfera inerte en una estufa de vacío a una temperatura de 65 ºC para evitar la oxidación y la descomposición de la misma. De la muestra de ensayo homogenizada se pesaron 200 g por triplicado según la norma cubana (NC) 608 del 2008, secado en la estufa a una temperatura de 65 ºC ± 5 ºC y se aplicó vacío en atmósfera

inerte. Para ello, se abrió la válvula de vacío hasta que el manómetro marcó 101,6 kPa (736 mm de Hg), se cerró la válvula de vacío y se abrió la de gas inerte hasta que el manómetro marcó cero, se cerró esta válvula y se volvió a abrir la de vacío. Se dejó en la estufa hasta peso constante. Una vez transcurrido este tiempo se deja enfriar en una desecadora y se pesó.

El contenido de humedad en % , se calcula por la expresión 2.1.

$$\%\ H_2O = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 \qquad (2.1)$$

donde:

m: masa de la muestra de ensayo húmeda (g)

m_1: masa de la muestra de ensayo seca (g)

2.6.3. Caracterización del aire atmosférico

Con la utilización de un termómetro digital se determinaron las propiedades físicas del aire atmosférico (temperatura de bulbo seco y humedad relativa). Los resultados en las mediciones se monitorearon durante el proceso de experimentación. A partir de las observaciones de temperatura, se buscaron los valores de presión en las tablas de vapor y según la expresión 2.2 se determinó la humedad absoluta molar del aire Ys', con este resultado, multiplicando por la relación de masas molares del agua y el aire se obtiene la humedad absoluta másica Ys, según la expresión 2.3.

$$Ys' = \frac{Pv(H_2O)}{(Pt - PvH_2O)} \qquad \text{kmol·kmol} \qquad (2.2)$$

$$Ys = Ys' \cdot \frac{M(H_2O)}{M(aire)} \qquad \text{kg·kg} \qquad (2.3)$$

2.6.4. Determinación de la relación humedad-sólido

Para la realización de los experimentos se procede con los siguientes pasos:

1. Se añadió una cantidad de zeolitas entre 2,5 y 5 kg al recipiente secador de aire según el diseño de experimentos.
2. Se taró la muestra de sulfuros de níquel y cobalto a 10 y 20 kg en una balanza digital, figura 2.5 y se depositó dentro del cilindro secador.
3. Se monitoreó la temperatura y la humedad del aire.

4. Cada 10 y 15 minutos se taró la muestra de sulfuro de níquel y cobalto. Por diferencia de pesadas se determinó la cantidad de agua evaporada y se calculó la nueva humedad del sólido.

Figura 2.5 Balanza KERN digital en gramos

A partir de la humedad inicial del producto se calculó el porciento de sólidos % S por la expresión 2.4, luego se determinó la masa de sólido seco (ms) y la masa de agua evaporada según las expresiones 2.5 y 2.6, con ello se determina la relación humedad sólido por la expresión 2.7.

$$\%\,S = 100\,\% - \%\,H \qquad (2.4)$$

$$ms = \%\,S \cdot m \qquad (2.5)$$

$$ma = \%\,H \cdot m \qquad (2.6)$$

$$RHS = \frac{ma}{ms} \qquad (2.7)$$

donde:

m: masa de la muestra húmeda de sulfuros de níquel y cobalto (g)

ma : masa de agua evaporada (g)

% S: contenido de sólidos en la muestra de sulfuros de níquel y cobalto (%)

% H: contenido de humedad de la muestra (%)

La gráfica de régimen de secado, figura 1.2, representa la base para la determinación de la rapidez de secado en el análisis de comportamiento de la relación humedad sólido contra el tiempo.

2.6.5. Softwares utilizados

Para el análisis estadístico de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales, se utilizó el software STATGRAPHICS. El mismo se empleó para determinar las variables significativas en la investigación y el modelo matemático estadístico.

El Excel, se empleó como hoja de cálculo de las expresiones necesarias para determinar la relación humedad sólido y para graficar el comportamiento de la rapidez de secado.

2.6.6. Determinación del poder de adsorción de humedad de las zeolitas naturales

Según la masa empleada de zeolitas se toma como base seca, en función de estudios realizados (Cooney, 1998) el poder de adsorción de las zeolitas es de hasta el 25 % de su masa. De forma singular se calcula, una vez agotada la zeolita el poder de adsorción. Se pesaron en una balanza analítica digital las zeolitas agotadas y por la diferencia de pesadas se calculó aproximadamente la masa de agua retenida la que al dividirse por la masa de zeolita seca y multiplicada por 100 se obtuvo el valor buscado en % .

$$ma = mza - ms \tag{2.8}$$

$$PA = \frac{ma}{ms} \cdot 100 \tag{2.9}$$

donde:

PA: poder de adsorción en %

ms: masa de zeolitas seca en kg

mza: masa de zeolitas agotada en kg

ma: masa de agua en kg

2.7. Conclusiones del capítulo 2

- Se realizó el diseño de experimentos capaz de procesar estadísticamente los resultados experimentales durante las pruebas analizadas y propuestas.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran los resultados del análisis gravimétrico realizado a la torta de sulfuros de níquel y cobalto. Según el diseño de experimentos se obtuvieron los valores de régimen de secado en el tiempo, también se analizaron estadísticamente los datos para seleccionar las variables de entrada que son significativas sobre los resultados de la relación humedad sólido y para obtener el modelo matemático estadístico que describe el proceso de secado en las condiciones experimentales y considerar las mejoras que implica esta investigación desde el punto de vista económico y medioambiental. Por lo que el objetivo del presente capítulo es: analizar los resultados experimentales de la investigación, considerar el impacto económico y medioambiental asociado al secado de sulfuros mixtos de níquel y cobalto.

3.1. Análisis de los resultados

3.1.1. Resultados de análisis gravimétrico de la torta húmeda de sulfuros de níquel y cobalto

En la tabla 3.1 se muestra los resultados del análisis gravimétrico del sulfuro de níquel y cobalto durante el período de seis días consecutivos de prueba experimental.

Tabla 3.1 Resultados del análisis gravimétrico del sulfuro de níquel y cobalto

Días	1	2	3	4	5	6
Fecha del año (2011)	4 -06	5 -06	6 -06	7 -06	8 -06	9 -06
Humedad, %	47,5	48	48	49	48	50
Masa sólido seco, kg	78,75	78	78	76,5	78	75

Con la humedad se determinó la masa de sólidos secos, que es útil para la determinación del régimen de secado.

En el período de prueba se alcanzó una excelente estabilidad operacional en los filtros prensa de la Planta de Precipitación de Cobalto. Se puede observar que la humedad se

mantuvo en el promedio de 48 % . Por lo que fue importante para estabilizar las pruebas experimentales y obtener valores de respuesta confiables.

Las tortas de sulfuro de níquel y cobalto tienen una densidad de 1522 $kg \cdot m^3$, calculada a partir de la densidad de sólidos secos de 3500 kg/m^3 . Se realizó análisis granulométrico, siendo el valor promedio de 9 µm . Este resultado granulométrico permitió establecer, junto a los resultados experimentales, los criterios de diseño y la tecnología para el proceso de secado.

3.1.2. Resultados de la caracterización del aire atmosférico

La humedad relativa se mantuvo en los días de observaciones alrededor de 75 y 78 % y con una temperatura del bulbo seco de 29 y 30 ºC , la humedad del bulbo húmedo es de 25 a 26 ºC , por lo que se obtiene una depresión del bulbo húmedo de 5 ºC . Los valores de humedad relativa y temperatura se monitorean durante la prueba experimental, en estos días no hubo cambios considerables de estas variables.

En la tabla 3.2 se muestran los valores de humedad absoluta en la curva de saturación adiabática Ys y la humedad absoluta a las condiciones atmosféricas Y.

Tabla 3.2 Humedad absoluta de saturación Ys y la humedad absoluta

Temp ºC	P vapor Pa	H2O· aire mol·mol	Ys H2O· aire g·g	Y H2O·aire seco g·g
28	3779,423	0,0387	0,0240	0,018
29	4002,338	0,0412	0,0255	0,019
30	4245,518	0,0437	0,0271	0,02
31	4488,698	0,0464	0,0288	0,021
32	4752,143	0,0492	0,0306	0,023
33	5025,720	0,0522	0,0324	0,024

Se muestran los valores de presión de vapor del agua en el aire a diferentes temperaturas, estos valores de temperatura fueron escogidos puesto que en los días de las pruebas experimentales la temperatura del bulbo seco se mantuvo entre 28 y 30 ºC , la presión de vapor ejercida es la que indica el valor de humedad absoluta en la curva de saturación adiabática Ys. Utilizando la carta psicométrica del aire se procede a buscar las humedades absolutas Y.

A las condiciones de humedad relativa del aire 36 a 54 % , se determina la humedad absoluta. En la tabla 3.3 se muestra la diferencia entre la humedad absoluta en la curva de saturación y la humedad absoluta a las condiciones atmosféricas (Y) y a condiciones de secado parcial Y1.

Tabla 3.3 Resultados de la humedad absoluta

Y1 a 40 % HR	Ys-Y (g ·g)	Ys-Y1(g ·g)
0,01	0,006	0,014
0,011	0,0065	0,0145
0,012	0,0071	0,0151
0,013	0,0078	0,0158
0,014	0,0076	0,0166
0,015	0,0084	0,0174

Como se observa la diferencia es mucho mayor para las condiciones de secado parcial del aire hasta 40 % de humedad relativa. Según la expresión 1.1 la misma es directamente proporcional a la rapidez de secado N ($kg \cdot m^2 s$), por ello se incrementa al aumentar esta diferencia.

Los resultados explicados anteriormente demostraron la factibilidad de esta tecnología con el secado parcial del aire. Se logran valores de rapidez de secado por encima del 40 % , manteniéndose constante el valor del coeficiente de transferencia de masa. Lo cual implica que se puede disminuir la humedad del aire en busca de acelerar el proceso de secado de sulfuros.

En el secador de aire (figura 2.4), a las presiones de trabajo, existe una entrada de aire de 11 m^3/min aproximadamente. El aire a 30 ºC para una presión igual a 107,4 kPa tiene una densidad de 1,11 $kg \cdot m^3$ mientras para una presión de 102 kPa alcanza un valor de 1,10 $kg \cdot m^3$. Este flujo permitió alcanzar una excelente relación gas sólido de 25 a 45 (kg·kg), valor suficiente para que el agua contenida en los sulfuros de níquel y cobalto pasara al aire por diferencia de concentración de humedad.

3.1.3. Resultados y análisis de la relación humedad sólido seco (g·g)

Durante las observaciones se determinó que en la cantidad de agua extraída durante 10 y 85 min establecidos en el diseño experimento para realizar la pesada, los valores de la relación humedad sólido fueron monitoreados durante 8 horas de experimentación por día, para lo cual se emplearon 200 kg de sulfuro de níquel y cobalto para cada ensayo.

3.1.4. Resultados y análisis de la relación humedad sólido a las condiciones de masa de sulfuro máxima y carga de zeolitas máxima

En la primera corrida experimental con 10 frecuencias de pesadas se utilizaron 200 kg de sulfuros de níquel y cobalto, en total para las tres réplicas se utilizaron 600 kg . Estas corridas fueron a carga de zeolitas y masa de sulfuro de níquel y cobalto para valores máximos según el diseño de experimentos como se muestra en la tabla 3.4

Tabla 3.4 Resultados experimentales del régimen de secado para Cz y M (máximo)

Experimentos	Tiempo, min	Carga de zeolita, $kg \cdot m^2$	Masa, kg	Muestra, kg	Humedad evaporada, g	Humedad, g	Humedad, %	RHS
—	0	—	—	20,0	0	9,6	48,00	0,923
1	10	46,57	20	17	3	6,6	38,82	0,635
2	25	46,57	20	15	2	4,6	30,67	0,442
3	35	46,57	20	14	1	3,6	25,71	0,346
4	45	46,57	20	12,8	1,2	2,4	18,75	0,231
5	55	46,57	20	12,1	0,7	1,7	14,05	0,163
6	60	46,57	20	11,4	0,7	1,0	8,77	0,096
7	65	46,57	20	11,3	0,1	0,9	7,96	0,087
8	70	46,57	20	11,2	0,1	0,8	7,14	0,077
9	75	46,57	20	11,1	0,3	0,7	6,31	0,067
10	85	46,57	20	11	0,1	0,6	5,45	0,058

Para el primer caso del experimento uno (tabla 3.4 y figura 3.1), para los valores máximos de masa de sulfuros de níquel y cobalto y carga de zeolitas, se observa la rapidez con la cual se puede mover la humedad a través del sólido, definiéndose esto como paso controlante, debido a los gradientes de concentración que existen entre las partes más profundas y la superficie. En la corrida mostrada se obtuvo un buen régimen de secado, se alcanzó una humedad de 5, 45 % a los 85 min .

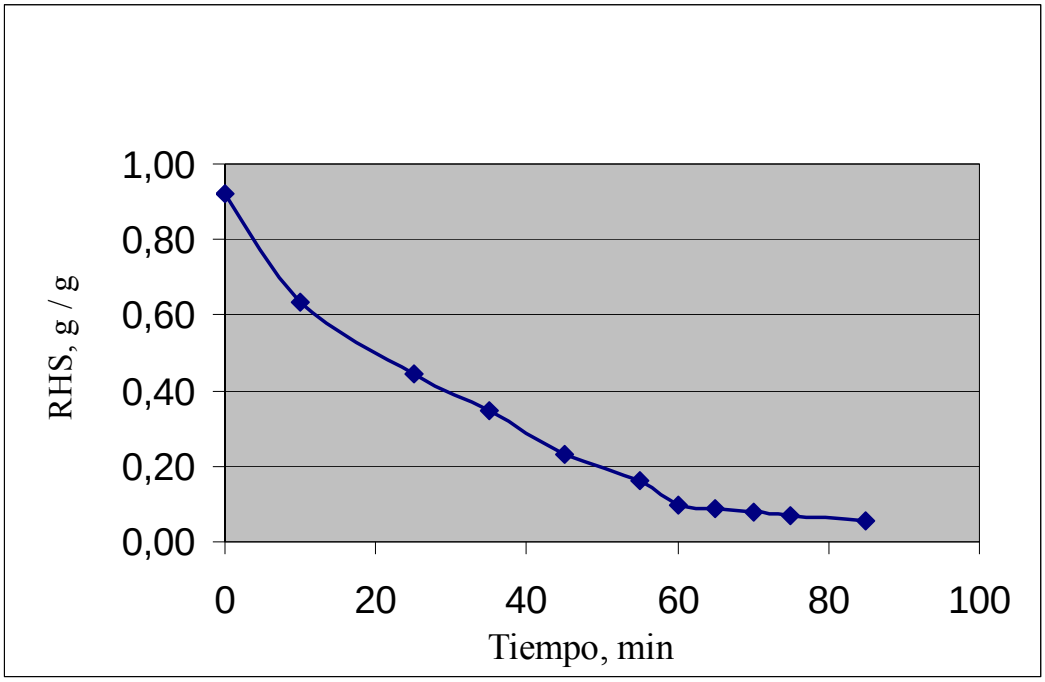

Figura 3.1 Comportamiento del régimen de secado para carga de zeolita masa de sulfuro de níquel y cobalto máximo

Como la concentración de humedad generalmente disminuye mediante el secado, la rapidez del movimiento interno de la humedad decrece. Se pueden identificar zonas en períodos donde el secado ocurre en instantes de tiempo relativamente bajos, es decir en el primer período entre 10 y 25 min la relación de humedad - sólido decrece desde 0,923 hasta 0,442, luego la humedad continúa decreciendo hasta los 85 min en que alcanza un valor de 0,058 y después del tiempo indicado alcanza el estado de equilibrio.

La figura 3.2 indica otra forma de interpretar el régimen de secado utilizando como variable la pérdida de humedad ocurrida en el período de observación. En la misma se evidencia con una curva exponencial la rapidez de secado (se alcanzan comportamientos similares por ambos procesos comparados).

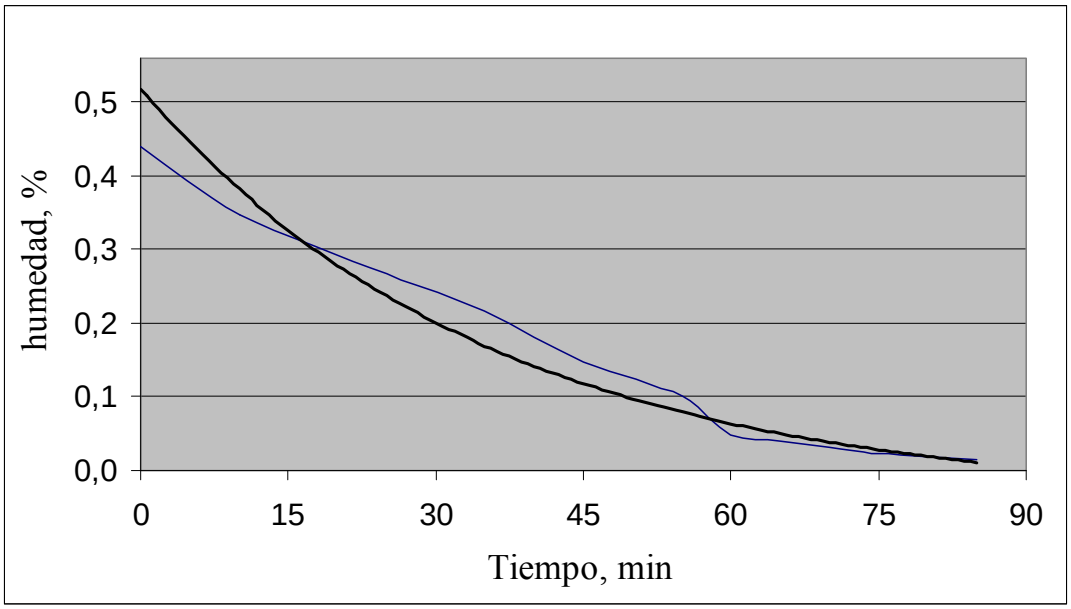

Figura 3.2 Comportamiento de la pérdida de humedad para valores de carga de zeolita y masa de sulfuro de níquel y cobalto máximo

La torta, con 48 % de humedad inicial, disminuye su humedad hasta un valor de 5,48 % , que es alcanzado a los 85 min . Las pequeñas desviaciones de la curva exponencial son debidas a los errores de medición, por la capacidad higroscópica del material en el momento del tarado. La línea de tendencia evidencia con un coeficiente de determinación de 0,99 que la curva se ajusta a este modelo exponencial mostrado a continuación en la ecuación 3.1.

$$\%H = 0{,}4698 \cdot e^{-0{,}02611t} \qquad (3.1)$$

Se confirma con estos gráficos que el proceso se rige por las leyes de transferencia de masa para el secado, es decir se alcanzan comportamientos similares a los señalados por la literatura (Treybal, 1965), evidenciándose la pérdida de humedad en los primeros minutos de exposición al secado y luego un descenso leve y gradual hasta alcanzar el estado de equilibrio. En el período de velocidad decreciente de secado la resistencia interior domina el proceso, mientras la capacidad de transporte del medio exterior también adquiere importancia.

3.1.5. Resultados y análisis de la relación humedad sólido a régimen de secado para masa de sulfuro mínimo y carga de zeolitas máxima

Los resultados que se muestran en la tabla 3.5, fueron observados a las condiciones de carga de zeolita máxima y masa de sulfuros mínimo.

Tabla 3.5 Resultados experimentales del régimen de secado para Cz (máximo) y M (mínimo)

Experimentos	Tiempo, min	Carga de zeolita, kg·m^2	Masa, kg	Muestra, kg	Humedad evaporada, g	Humedad, g	Humedad, %	RHS
—	0	—	—	10	0	4,8	48,00	0,923
1	5	46,57	10	9,1	0,9	3,9	42,86	0,750
2	15	46,57	10	7,5	1,6	2,3	30,67	0,442
3	25	46,57	10	6,75	0,75	1,6	22,96	0,298
4	35	46,57	10	6,3	0,45	1,1	17,46	0,212
5	45	46,57	10	5,9	0,4	0,7	11,86	0,135
6	55	46,57	10	5,7	0,2	0,5	8,77	0,096
7	65	46,57	10	5,55	0,15	0,4	6,31	0,067
8	75	46,57	10	5,45	0,1	0,3	4,59	0,048

En esta corrida experimental, tabla 3.5 , se observa la facilidad de lograr la humedad final por debajo de 5 % a estas condiciones, favorecidos por la baja carga de sólidos en el equipo secador que proporciona mejor contacto aire-sólidos y la máxima carga de zeolitas que mejora la calidad del aire secante. En la figura 3.3 y tabla 3.5 se observa el comportamiento del régimen de secado a condiciones de masa de sulfuros mínimo y carga de zeolita máxima durante el experimento dos.

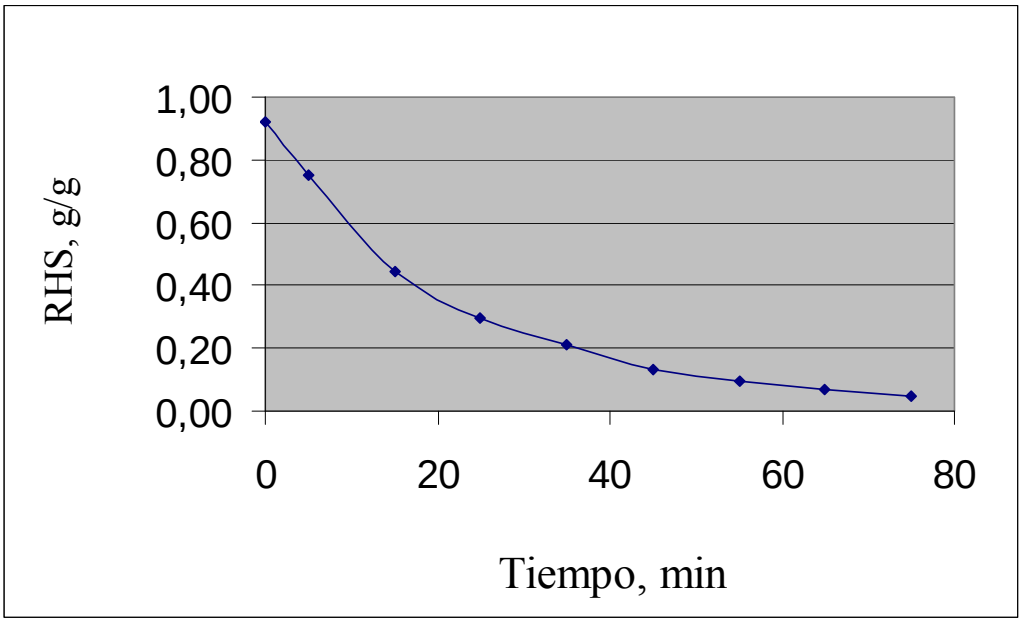

Figura 3.3 Comportamiento del régimen de secado para masa de sulfuro mínimo y carga de zeolitas máxima

En estos se identifican las zonas de secado, para el primer período entre 5 y 15 minutos la relación humedad sólido decrece desde 0,923 hasta 0,442, luego la humedad sigue

decreciendo hasta los 75 min aproximadamente donde se alcanza el valor de 0,048 a partir del cual se alcanza el estado de equilibrio. Lo que evidencia que la carga de zeolita es representativa para el resultado esperado de la variable de salida. Se manifiesta un cambio sustancial en el secado previo del aire y en la relación de humedad - sólido seco como variable de salida. Las curvas que aparecen en las figuras 3.1 y 3.3 tienen las mismas tendencias que las mostradas en la bibliografía (Treybal, 1965), por lo que se asume que las pequeñas desviaciones en las curvas se deben a errores en el procedimiento de tarado de las muestras.

La figura 3.4, indica la disminución de humedad contra el tiempo, para las condiciones de masa de sulfuro mínimo y carga de zeolitas máxima.

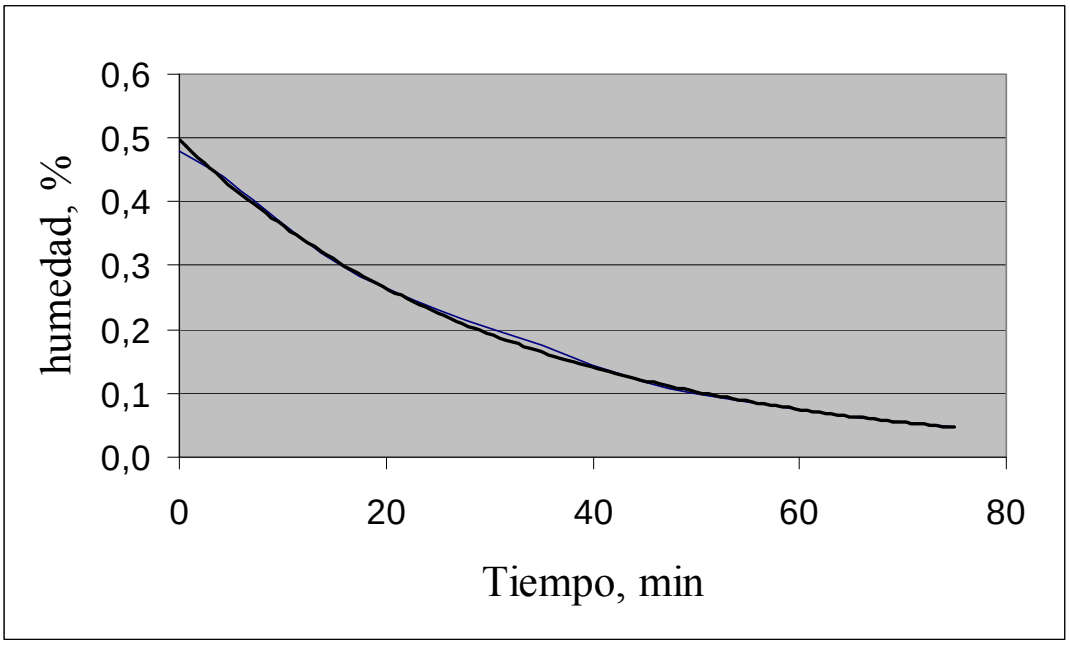

Figura 3.4 Comportamiento de la pérdida de humedad para masa de sulfuro mínimo y carga de zeolitas máxima

Los resultados indican, en el caso de partículas porosas, que una disminución en la presión de operación aumenta la difusión en el sistema sólido – gaseoso, este juega un rol favorable en el proceso de secado, aunque, al mismo tiempo, la capacidad de transporte del medio exterior disminuye. De cualquier modo, el incremento logrado en la velocidad de secado con las partículas porosas no es observado en el proceso de secado de partículas compactas ya que la difusividad efectiva a través de estas partículas no es sensible a la variación en la presión de operación.

La humedad del sulfuro disminuyó desde 48 % hasta 4,59 % en los 75 min hasta alcanzar el estado de equilibrio.

La curva refleja una desviación mayor que la mostrada en la figura 3.2, aunque se logra una tendencia aceptable como para considerar los resultados obtenidos positivos, se alcanza un coeficiente de determinación R^2 de 0,95 a partir de la línea de tendencia, por lo que la curva se ajusta al modelo exponencial según la expresión 3.2.

$$\%H = 0{,}492 \cdot e^{-0{,}0227t} \qquad (3.2)$$

Este modelo matemático es muy similar al obtenido en el experimento uno mostrado en la figura 3.2 según la expresión 3.1, en el se evidencia el comportamiento real de pérdidas de humedad de sólidos compactos como se muestra en la literatura (Treybal, 1965).

3.1.6. Resultados y análisis de la relación humedad sólido a valores mínimos de carga de zeolitas y máximos de masa de sulfuro de níquel y cobalto

Los resultados que se muestran en la tabla 3.6 fueron observados a las condiciones de carga de zeolita mínimo y masa de sulfuros máxima para el experimento.

Tabla 3.6 Relación humedad sólido para valores mínimos de carga de zeolitas y máximos de masa de sulfuro de níquel y cobalto

Experimentos	Tiempo, min	Carga de zeolita, kg/m2	Masa, kg	Muestra, kg	Humedad evaporada, g	Humedad, g	Humedad, %	RHS
—	0	—	—	20,0	0	9,6	48,00	0,923
1	5	23,28	20	17,8	2,2	7,4	41,57	0,712
2	15	23,28	20	16,5	1,3	6,1	36,97	0,587
3	25	23,28	20	15,2	1,3	4,8	31,58	0,462
4	35	23,28	20	14,8	0,4	4,4	29,73	0,423
5	45	23,28	20	13,95	0,85	3,6	25,45	0,341
6	55	23,28	20	13,5	0,45	3,1	22,96	0,298
7	65	23,28	20	13,1	0,4	2,7	20,61	0,260
8	75	23,28	20	12,75	0,35	2,4	18,43	0,226
9	85	23,28	20	12,4	0,35	2,0	16,13	0,192
10	95	23,28	20	11,4	1	1,0	8,77	0,096
11	105	23,28	20	11,1	1,3	0,7	6,31	0,067
12	115	23,28	20	11	0,1	0,6	5,45	0,058

La figura 3.5 y la tabla 3.6 muestran el comportamiento del régimen de secado durante el experimento tres. En este caso se evidencia como el tiempo de secado se incrementa debido fundamentalmente al pobre secado del aire por la baja carga de zeolita y alta carga

en el secador. Este importante el análisis para estas condiciones de masa de sulfuro máxima y carga de zeolita mínima refleja claramente la significación de estas variables.

La rapidez de secado está ciertamente comprometida con el gradiente de humedad, se observa el secado rápido en los primeros minutos, la concentración de humedad superficial se reduce, pero la concentración en el interior permanece elevada.

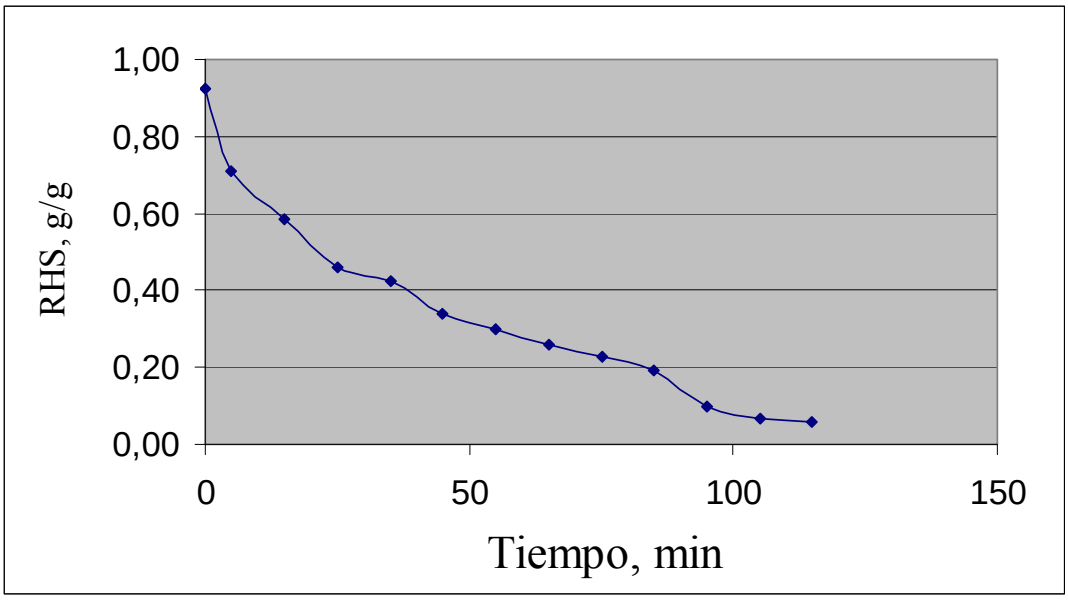

Figura 3.5 Resultados experimentales del régimen de secado para Cz mínimo y M máximo

En estos se identifican las zonas de secado, para el primer período entre 5 y 15 minutos la relación humedad - sólido decrece desde 0,923 hasta 0,587, luego la humedad sigue decreciendo hasta los 115 min aproximadamente donde se alcanza el valor de 0,058 a partir del cual se alcanza el estado de equilibrio.

En esta prueba para tiempos de secado con valores superiores a los 100 min , se establece como fase controlante la difusión interna del gas. Lo anterior se explica porque al entrar un aire más saturado a las condiciones adiabáticas se hace necesario el incremento de la velocidad masa G ($kg \cdot m^2 s$) al esta mantenerse constante entonces disminuye la rapidez de secado, por lo que se prolonga el tiempo para alcanzar el estado de equilibrio. Este aspecto se comprueba con la medición de la humedad del gas determinando si el mismo está saturado, debido a que interesa observar la humedad en el sólido, por su forma fácil de determinar, esta variante deja de ser atractiva para las corridas experimentales.

En la figura 3.6 se refleja la significación de la variable carga de zeolitas, evidenciándose que para el nivel mínimo la rapidez de secado disminuye independiente de los valores de masa de sulfuro de níquel y cobalto.

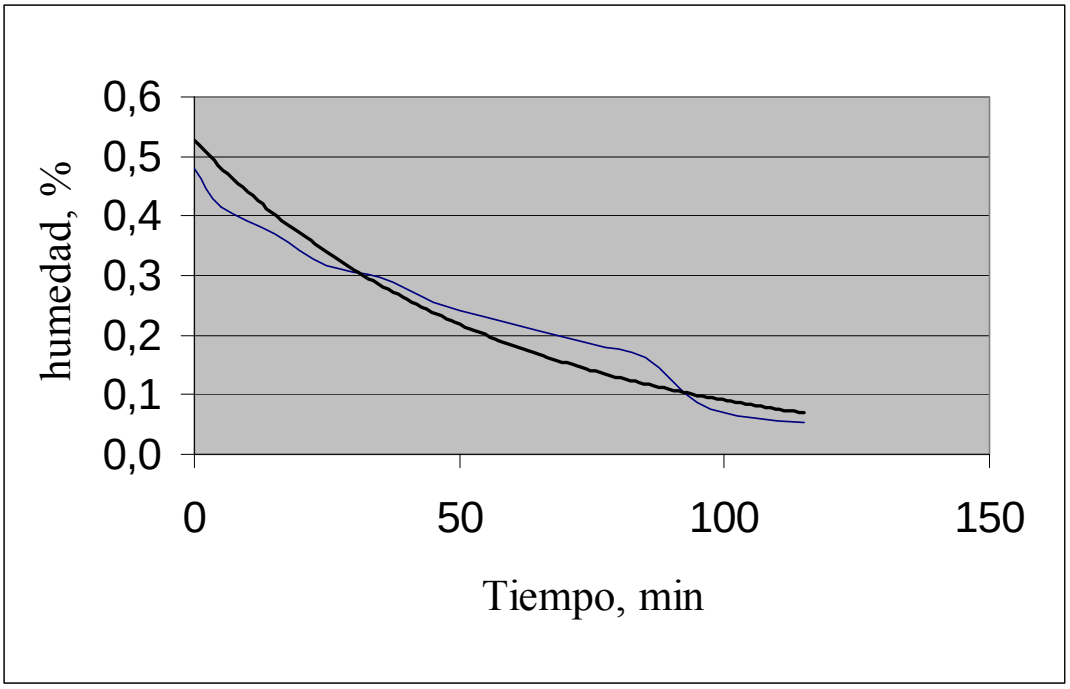

Figura 3.6 Comportamiento de la pérdida de humedad para valores de secado para Cz mínimo y M máximo

Según se muestra en la curva (figura 3.6) para lograr un valor por debajo del 5 % de humedad del sulfuro se necesitan más de 100 min, indicando que la variable carga de zeolita influye notablemente en el resultado del proceso, no así la masa de sulfuro. Para un valor mínimo de carga de zeolitas no se logra un secado del aire tan intensivo, se alcanzan valores por encima de 45 % de humedad relativa del aire, provocando que la disminución de la pérdida de humedad del sulfuro requiera más tiempo.

La curva refleja una desviación del comportamiento ideal, aunque se logra una tendencia aceptable como para considerar los resultados obtenidos positivos, se alcanza un coeficiente de determinación R^2 de 0,9537 a partir de la línea de tendencia, por lo que la curva se ajusta al modelo exponencial según la expresión 3.3.

$$\%H = 0{,}492 \cdot e^{-0{,}0227 \cdot t} \qquad (3.3)$$

En este modelo se evidencia el comportamiento real de pérdidas de humedad de sólidos compactos como se muestra en la literatura (Treybal, 1965). En el mismo, el coeficiente que acompaña a la variable tiempo, es menor que los vistos en los modelos anteriores (ec 3.1 y 3.2).

3.1.7. Resultados y análisis de la relación humedad sólido a valores de carga de zeolita mínimo y masa de sulfuro de níquel y cobalto mínimo

Los resultados que se muestran en la tabla 3.7 se obtuvieron en las condiciones de valores mínimos de carga de zeolitas y masa de sulfuros.

Tabla 3.7 Resultados experimentales del régimen de secado para Cz y M mínimo

Experimentos	Tiempo, min	Carga de zeolita, kg/m^2	Masa, kg	Muestra, kg	Humedad evaporada, g	Humedad, g	Humedad, %	RHS
—	0	—	—	10	0	4,8	48,00	0,923
1	5	23,28	10	9,1	0,9	3,9	42,86	0,750
2	15	23,28	10	8,6	0,5	3,4	39,53	0,654
3	25	23,28	10	7,8	0,8	2,6	33,33	0,500
4	35	23,28	10	7,4	0,4	2,2	29,73	0,423
5	45	23,28	10	7,2	0,2	2,0	27,78	0,385
6	55	23,28	10	6,8	0,4	1,6	23,53	0,308
7	65	23,28	10	6,5	0,3	1,3	20,00	0,250
8	75	23,28	10	6,2	0,3	1,0	16,13	0,192
9	85	23,28	10	6,1	0,1	0,9	14,75	0,173
10	90	23,28	10	5,8	0,3	0,6	10,34	0,115
11	100	23,28	10	5,7	0,1	0,5	8,77	0,096
12	105	23,28	10	5,65	0,05	0,5	7,96	0,087
13	110	23,28	10	5,5	0,15	0,3	5,45	0,058

En estas condiciones se observa claramente la necesidad de prolongar el tiempo de secado para lograr la humedad por debajo del 5 % , por tanto se necesita un tiempo por encima de los 100 min, las observaciones reflejan el comportamiento de la rapidez de secado a los niveles mínimos de las variables de entrada. También se pudiera afirmar que en la misma se incrementó el error humano durante la prueba experimental, con una posible adsorción de agua en el momento del pesaje de las muestras.

La figura 3.7 y la tabla 3.7 muestran el comportamiento del régimen de secado durante el experimento cuatro. Se evidencia que la rapidez de secado está influenciada negativamente bajo estas condiciones, el tiempo de secado se incrementa debido fundamentalmente al pobre secado del aire. El análisis del experimento anterior, corrobora la significación de las variables mínimas en el secado de los sulfuros de níquel y cobalto.

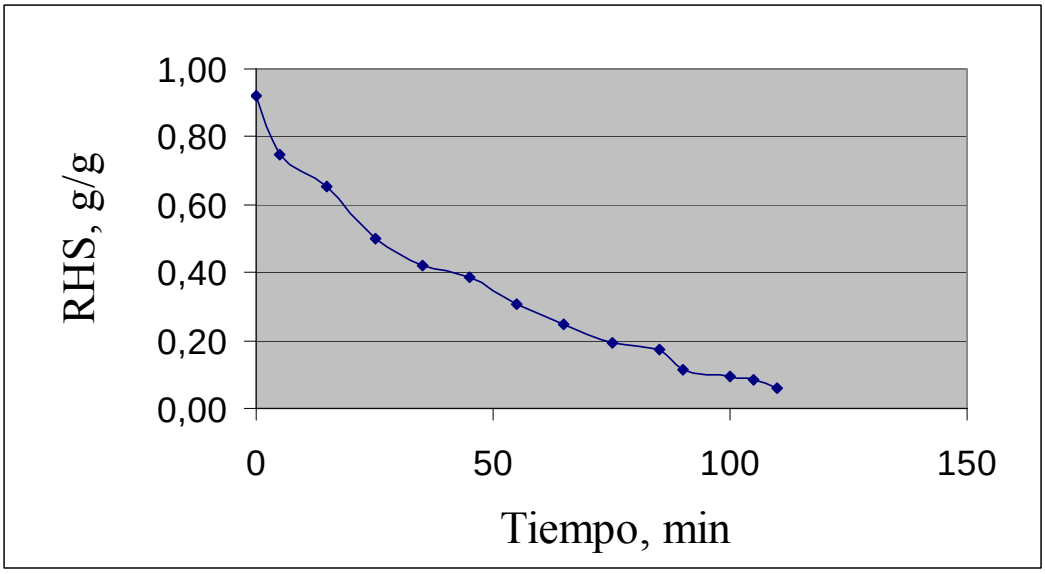

Figura 3.7 Comportamiento del régimen de secado para masa de sulfuro de níquel y cobalto y carga de zeolita a valores mínimos

El tiempo de secado está vinculado al proceso de secado previo del aire, el cual provoca un aumento del gradiente de humedad, ya que en el monitoreo de humedad relativa después del secado del aire se encuentran valores por encima de 55 % y al estar sometida la prueba experimental a estas condiciones, se dificulta el secado del producto. Se observa que el mayor % de secado ocurre en los primeros 35 min donde decrece la relación humedad - sólido desde 0,923 hasta 0,423, luego la humedad continúa disminuyendo hasta 0,058 a los 110 min , después de este tiempo se alcanza el estado de equilibrio. En este experimento se establece como fase controlante la difusión interna del gas, al entrar un aire más saturado de humedad a las condiciones adiabáticas se hace necesario el incremento de la velocidad masa G ($kg \cdot m^2 s$) mucho mayor que en el experimento anterior, cuando esta se mantiene constante, entonces disminuye la rapidez de secado, por lo que se prolonga el tiempo para alcanzar el estado de equilibrio. La humedad en la torta ejerce un presión de vapor en el equilibro menor que la del líquido puro a la misma temperatura., es decir la rapidez de secado disminuye al disminuir la presión de vapor que ejerce la humedad ligada, por lo que se necesitará un tiempo mayor hasta alcanzar la humedad de equilibrio. La humedad no ligada no sufre grandes consecuencias durante su pérdida porque es la capa delgada de humedad en la superficie, que rápidamente es eliminada.

Claramente se puede ver el comportamiento del secado en la figura 3.8, donde el comportamiento de la pérdida de humedad en el tiempo se hace más prolongado.

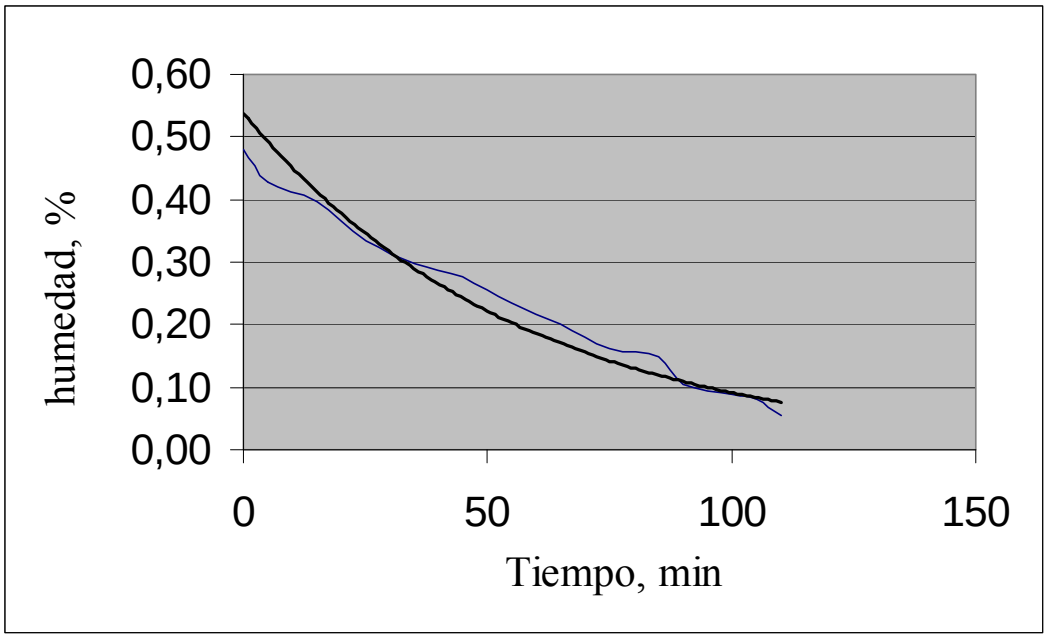

Figura 3.8 Comportamiento de la humedad contra el tiempo en las condiciones de masa de sulfuro de níquel y cobalto y carga de zeolita a valores mínimos

Según como se muestra en esta curva se puede lograr el secado a 4,79 % de humedad a los 120 min , indicando que la variable carga de zeolita, influye notablemente en el resultado del proceso a condiciones mínimas, empeoran las posibilidades de secar el material. A valores de carga de zeolita mínimos no se logra un secado del aire tan intensivo y se alcanzan valores por encima de 55 % de humedad relativa.

La curva refleja una desviación del comportamiento ideal, aunque se logra una tendencia aceptable como para considerar los resultados obtenidos positivos, se alcanza un coeficiente de determinación R^2 de 0,9537 a partir de la línea de tendencia, por lo que la curva se ajusta al modelo exponencial según la expresión 3,4.

$$\%H = 0{,}492 \cdot e^{-0{,}01227 \cdot t} \qquad (3.4)$$

En este modelo se evidencia el comportamiento real de pérdidas de humedad de sólidos compactos como se muestra en la literatura (Treybal, 1965). En este experimento los resultados fueron similares a los obtenidos en el experimento anterior, aunque más acentuado negativamente sobre la variable de salida, que impide sobre una cama de zeolita mínima una optimización del secado parcial del aire.

3.2. Resultados de adsorción de la zeolitas

Se prepararon 2,5 y 5 kg de zeolitas, estos valores fueron escogidos debido a la caída de presión de 30 kPa aproximadamente que se produce en el secador de aire. Desde el punto de vista industrial esto representaría un gasto energético elevado, por lo que se acordó como premisa en la investigación emplear dos valores de carga, uno máximo y otro mínimo. Las zeolitas tienen la capacidad de adsorción de gases y se pudo corroborar que el grado de adsorción del material empleado es superior al 15 % de su masa, los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8 Poder de adsorción de las zeolitas

ms (kg)	2,5	5	2,5	5
mza (kg)	2,9	5,9	2,75	5,85
ma (kg)	0,4	0,9	0,25	0,85
PA (%)	16	18	10	17

Además, el monitoreo realizado a la salida de la cuba con la cama de tobas zeolitizadas, con la utilización del gasoanalizador, evidenció el poder de adsorción de las zeolitas por los gases amoniacales, al determinarse valores medios de concentración entre 5 y 10 ppm de amoniaco. Con esta prueba se confirma la conveniencia del uso de zeolitas por el impacto ambiental positivo que produce la tecnología utilizada en esta investigación.

3.3. Resumen del análisis de los resultados

Los gráficos obtenidos del régimen de secado, evidencian que a partir de los 90 min se obtiene un producto seco con menos de un 5 % de humedad, valor estimado para la calidad de secado del producto a comercializar. En los primeros 20 min ocurre la pérdida de la humedad no ligada, que es la que se encuentra formando una capa delgada en la superficie de los sólidos, luego el sulfuro comienza a perder la humedad pero de forma menos intensa, la relación humedad sólido se mantuvo constante hasta alcanzar el punto de equilibrio.

Este resultado dependió fundamentalmente del secado previo del aire, que se logró con una carga de zeolitas de 46,57 kg·m^2 para reducir la humedad del aire de 72 % hasta 36 % aproximadamente en condiciones normales de operación.

La masa de sulfuros a valores máximos y carga de zeolita a valores mínimos reafirman la potencialidad de la variable carga de zeolita en el proceso de secado.

Según los gráficos mostrados, la fase controlante en la rapidez de secado es el gradiente de humedad desde el líquido que acompaña al sólido hasta el gas (aire). Siempre que las variables de entrada provoquen una mayor diferencia entre esos valores se obtendrá un resultado más relevante, la variable carga de zeolita es la encargada de disminuir la humedad del aire y con ello esta diferencia se hace mayor, también a menor masa de sulfuros que garantiza un mayor contacto aire-sólidos, aunque esta última no es netamente significativa puesto que el rango de presión de trabajo no es suficientemente variable para indicar cambios en la fase controlante. Sin embargo a condiciones mínimas se hace notable.

Los sulfuros que sufren el piroforismo, luego de su almacenaje y transportación adsorben humedad del medio, y aparece nuevamente este fenómeno pirofórico, es decir, que en la actualidad este producto seco puede combustionar una vez que alcance una humedad por encima del 5 % .

3.4. Análisis estadístico de los resultados obtenidos

Se realizó un análisis estadístico, usando el software STATGRAPHICS para obtener la significación de las variables aleatorias así como sus interacciones y se determina el modelo matemático estadístico con un nivel de confianza de un 95 % . En la tabla 3.9 se observan los resultados de relación humedad sólido según el diseño de experimentos.

Tabla 3.9 Resultados experimentales del régimen de secado según el diseño de experimentos

Exp	M kg	Cz kg/m^2	RHS kg · kg
1	20	46,57	0,087
2	10	46,57	0,067
3	20	23,28	0,26
4	10	23,28	0,25

A partir de estos resultados se muestran los gráficos que permiten realizar un análisis más detallado sobre el régimen de secado. En la figura 3.9, se observan la significación de las

variables de entrada y las posibles interacciones entre ellas sobre la variable de respuesta relación humedad sólido.

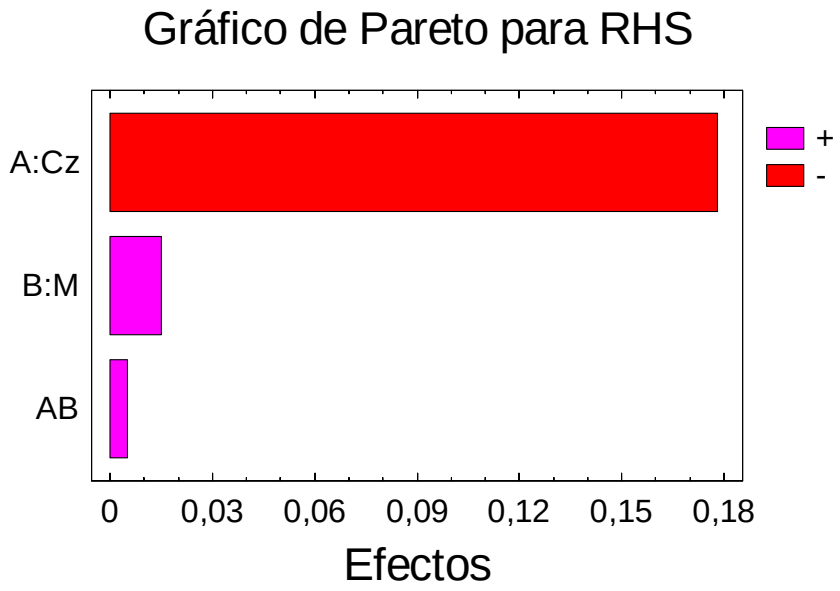

Figura 3.9 Gráfico de Pareto que muestra la relación humedad sólido

Se evidencia que hay una relación estadísticamente significativa entre la relación humedad sólido y las variables pronosticadas carga de zeolita (A), masa de sulfuros (B) y la interacción entre carga de zeolita y masa de sulfuros (AB), la interacción entre estas variables y la masa de sulfuros pudieran no estar dentro del modelo estadístico.

La variable carga de zeolita se distancia de los demás por su gran extensión en los resultados de respuesta. El gráfico de cubo también es un instrumento de seguimiento de posible resultados en las observaciones alcanzadas en la realización de los experimentos, en el mismo se distinguen los niveles fijados de las variables independientes y dentro del cubo los resultados de la variable de respuesta de la relación humedad sólido.

Tanto como el diagrama de Pareto como en el cubo se observan la significación sobre la variable de respuesta.

En la figura 3.3 se muestran los efectos principales para la relación humedad sólido. En este gráfico se pueden observar las pendientes de las rectas que se derivan de cada variable con respecto a las observaciones de la variable relación humedad sólido.

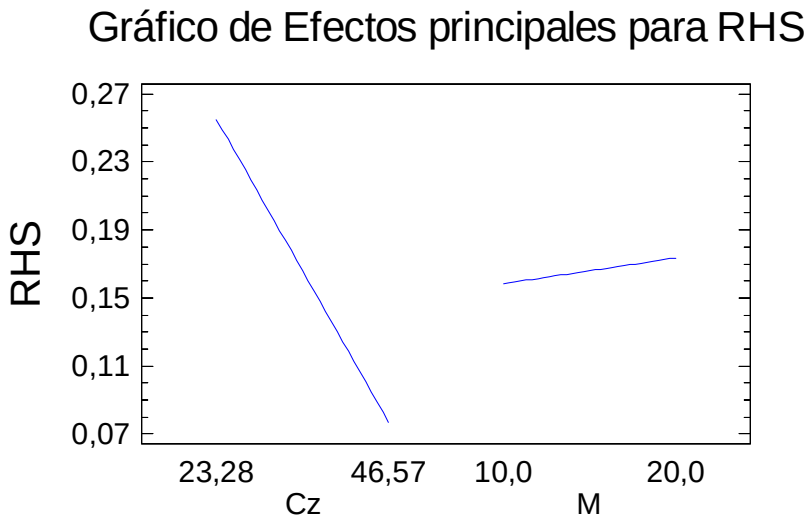

Figura 3.10 Gráfico que relacionan las variables independientes con la relación de humedad-sólido seco

Sin mucha dificultad se aprecia que la variable carga de zeolita tiene una gran diferencia con respecto a la variable masa de sulfuros en cuanto a los posibles resultados sobre relación humedad sólido, por lo que su variación de 5 a 65 min provoca los resultados de respuesta en menor extensión. Sin embargo la variable carga de zeolitas es de interés significativo para obtener los criterios de diseño de la instalación industrial.

Se evidencia que no hay relación entre las interacciones y la variable de entrada masa de sulfuros, es decir, no tienen significación estadística.

La figura 3.11 muestra la superficie de respuesta estimada, aquí se reflejan los resultados de la relación humedad sólido en forma de red a partir del promedio del tiempo escogido para el análisis estadístico

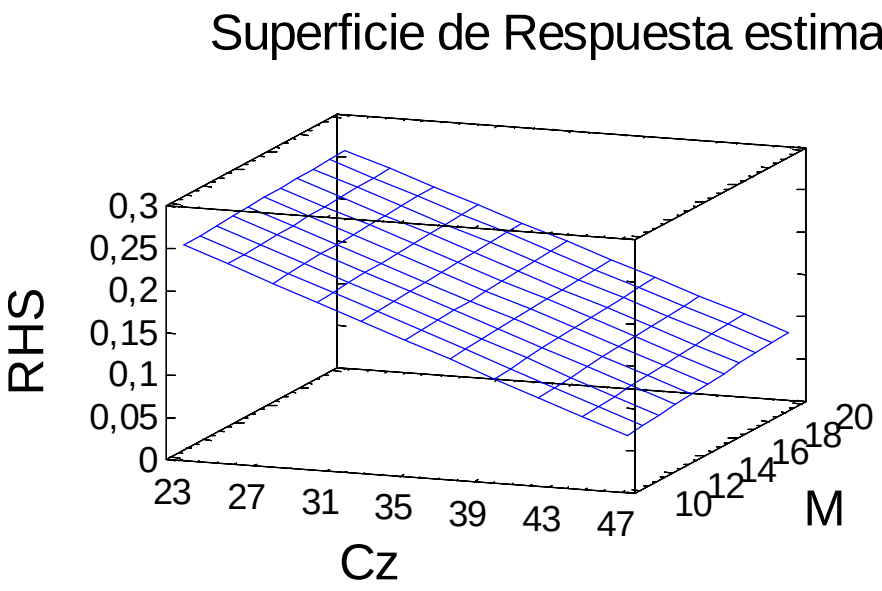

Figura 3.11. Gráfico que relacionan las variables independientes con la relación de humedad sólido seco en una superficie

Se observan en esta red los posibles resultados observados relacionando las variables independientes con la relación humedad sólido. Este gráfico nos muestra la red de resultados probables a partir de la entrada de valores en el rango estudiado de las variables de entrada.

Análisis de la varianza para la relación humedad sólido

La salida muestra los resultados del ajuste a un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre la relación humedad sólido y las tres variables independientes. La expresión del modelo es:

$$RHS = 0{,}432917 - 0{,}00828682 \cdot CZ + 4{,}29369 \cdot 10^{-7} \cdot M + 0{,}000429369 \cdot CZ \cdot M \quad (3.5)$$

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01, existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99 % . Según la expresión 3.6 el modelo ajustado es:

$$RHS = 3{,}05002 - 2{,}84051 \cdot Cz \quad (3.6)$$

Para obtener este modelo matemático estadístico se realizó la descodificación de las variables de entrada. Según los resultados en el análisis de varianza y basado en la hipótesis estadística se puede eliminar del modelo la variable M con un p-valor igual a

0,0858 por encima de 0,05, con un nivel de confianza de 95 % , indicando que es una variable no significativa. Las interacciones Cz-M así como Cz-t , también pueden ser eliminadas del modelo, porque el p-valor de 0,25 y 0,9023 respectivamente están por encima de 0,05.

Teniendo en cuenta que fueron descodificadas las variables de entrada, el signo negativo indica que la relación humedad sólido es una variable que disminuye en busca de su valor óptimo, es decir su mejor resultado es el mínimo de la función. Los coeficientes son bajos porque la variable relación humedad sólido es pequeña con respecto a las variables de entrada.

3.5. Valoración económica

La empresa actualmente tiene pérdidas de 360 t·año de sulfuros de níquel y cobalto, alrededor de una tonelada diaria, con la implementación practica de la nueva instalación se eliminan las pérdidas y según el precio del mercado en la actualidad asciende a ganancias de 11,2 MCUC, como se muestra en la tabla de resumen.

Tabla 3.10 Resumen de beneficio con la nueva instalación

Descripción	Beneficios	MCUC
Incremento de Producción	360 t/a de sulfuros de níquel y cobalto. Precio de 32 MCUC/t	11214,4

3.6. Valoración medioambiental

Información sobre la ubicación de la instalación (zona, región, territorio). El área principal de la planta metalúrgica Ernesto Guevara de la Serna, se localiza al Noroeste de la provincia de Holguín, a 6 km al este - sureste de la ciudad de Moa, en la margen oriental del río del mismo nombre, a menos de 400 m del litoral Atlántico. Otros objetos de obra de la planta se localizan en su periferia.

El hecho de formar parte toda la concesión minera de las cuencas de los ríos Moa, Yagrumaje, Punta Gorda y Cayo Guam, establece una distribución hipsométrica bastante homogénea, con alturas por encima de los 200 y hasta 365 m , que descienden abruptamente hacia el este, en dirección al cañón del Río Moa, y más gradualmente, hacia el oeste y el norte, lo que propicia el predominio de relativamente buenas condiciones de humedecimiento y la fuerte y persistente influencia de los vientos del primer cuadrante.

Además, debe resaltarse la presencia dominante del relieve premontañoso y formas del relieve estrechamente asociadas a los procesos erosivo - denudativos y de pendientes.

En el caso de los geosistemas del área correspondiente a la planta y su zona de influencia, se caracterizan por estar localizados en un sector de llanura marina erosivo-abrasiva plana, escalonada sobre el manto ofiolítico y gabroides de la asociación ofiolítica, localizado en el parteaguas del tercio inferior, entre las desembocaduras de los ríos Moa y Yagrumaje, por el oeste y el este respectivamente, con alturas entre 20 y 40 m s.n.m.m., con pendiente fuerte hacia el mar y separada de este por una llanura marina costera acumulativa muy baja, formada por depósitos aluviales y marinos, sobre calizas órgano-detríticas, con vegetación de manglar y un ancho variable, entre 300 y 1500 m .

La planta se localiza en la llanura alta. En el sector costero de la llanura baja, se construyeron los diques para la disposición de las colas del referido proceso de lixiviación carbonato amoniacal.

La mayoría de los geosistemas presentes en el área de la concesión (geosistemas tecnógenos mineros) muestran un alto grado de modificaciones antropogénicas originadas por la explotación minera, que eliminó en su totalidad los componentes bióticos (vegetación y suelos) y alteró profundamente los componentes abióticos (relieve y corteza de intemperismo), por lo que los geosistemas seminaturales están restringidos a las áreas periféricas a la explotación, con fuertes pendientes y los valles fluviales. Se definen además algunas pequeñas áreas con geosistemas seminaturales revegetados con especies forestales y herbáceas, producto de la rehabilitación parcial de algunas áreas minadas. En el área de la Planta predominan los geosistemas antrópicos - tecnógenos industriales y civiles - (plantas e instalaciones metalúrgicas, viales, almacenes, líneas eléctricas etc.)

En la periferia, de la Planta, predominan los geosistemas seminaturales terrestres y marinos, fundamentalmente las llanuras costeras con restos de vegetación de bosques y matorrales secundarios, las áreas de llanuras bajas transformadas por la construcción de los diques, donde la vegetación original de manglar ha sido sustituida por plantas acuáticas, típicas de humedales costeros y especies introducidas, los planos aluviales bajos con vegetación ribereña e influencia de las mareas, los ambientes deltaicos, en las desembocaduras de los ríos Moa, Yagrumaje, Punta Gorda y Cayo Guam con vegetación de manglar y por último, la bahía de Cayo Moa y al norte, la barrera arrecifes.

En resumen, la instalación de secado de sulfuros estará ubicada en el área industrial asociada a una actividad antrópica periódica dentro del geosistema tecnógeno Industrial

por lo que desde el punto de vista de la flora y fauna, no posee ningún valor natural. Dentro. Se debe señalar que las residencias más cercanas se encuentran a 6 km de distancia en dirección este y oeste.

Figura 3.12 Área de secado de sulfuros de níquel y cobalto

En la tabla 3.11 se muestran los valores establecidos de concentración de los gases en la instalación industrial por las norma cubanas NC: 93-02-202 y la NC-19-01-63 aire en la zona de trabajo, límite admisible de sustancias nocivas (CMA) y concentración promedio admisible (CPA) de estos gases para la jornada laboral de 8 horas los siguientes valores, NC 39 calidad del aire, requisitos higiénicos sanitarios.

Tabla 3.11. Valores establecidos por las norma cubanas de concentración

Solución	U/M	Norma	Valor máx.
SO_2	$mg \cdot m^3$	10	1,0
NH_3	$mg \cdot m^3$	20	25,2
H_2S	$mg \cdot m^3$	10	2,8
NC 10-01-02 Aire de la zona de trabajo - requisitos higiénicos sanitarios generales.			

3.7. Conclusiones Capítulo 3

- Se caracterizó físicamente el sulfuro de níquel y cobalto, indicando valores de 48 % de humedad promedio.

- Se caracterizó el aire atmosférico, utilizando un dispositivo de medición de humedad relativa, el mismo indicó valores entre 70 y 72 % de humedad durante las pruebas experimentales, utilizando la carta psicométrica del aire se determinaron las humedades absolutas.
- Se muestran las curvas de régimen de secado y modelos matemáticos que rigen el proceso de rapidez de secado para las diferentes pruebas experimentales, en ellos se mostró que la disminución de la humedad inferior al 5 % se alcanza en un tiempo promedio de 75 min en condiciones de operaciones normales.
- Se realizó un análisis estadístico que arrojó que la variable carga de zeolita es significativa con respecto a la variable relación humedad sólido, no así la masa de sulfuros y la interacción entre las variables de entrada. También se determinó el modelo matemático estadístico según la expresión 3.7.

  $$RHS = 3{,}05002 - 2{,}84051 \cdot Cz \qquad (3.7)$$

- Se determinó que la capacidad de adsorción de humedad de las zeolitas naturales experimentan valores superiores del 10 % y una aceptable adsorción de gases amoniacales.
- El ahorro económico por eliminación de las pérdidas, según el precio del mercado en la actualidad asciende a ganancias de 11,2 MCUC.
- Con la implementación práctica de la nueva instalación se logra una disminución de emisiones de gases amoniacales inferiores a 5 $mg \cdot m^3$. Es una tecnología limpia, que ayuda sustancialmente a la recuperación del medio ambiente.

CONCLUSIONES

- Durante el estudio del secado de sulfuros mixtos de níquel y cobalto con aire deshumidificado empleando zeolitas naturales para disminuir la humedad relativa del aire se comprobó que, el aire atmosférico contenía valores sostenidos entre 70 y 72 % de humedad y al pasar por el secador deshumidificador disminuye hasta 52 y 36 % de humedad para cargas de zeolita de 2,5 y 5 kg respectivamente.
- El estudio físico del sulfuro de níquel y cobalto indicó inicialmente un 48 % de humedad promedio, con el régimen de secado empleado se logró disminuir la misma a valores inferiores al 6 % en un tiempo de 75 min en condiciones de operaciones normales.
- El análisis estadístico arrojó que la variable carga de zeolita es significativa con respecto a la relación humedad sólido, comprobando la capacidad de adsorción de las zeolitas naturales en valores superiores al 10 %.
- Con la implementación práctica de la nueva instalación se logra una disminución de las emisiones de gases amoniacales en el proceso de secado inferiores a 5 $mg \cdot m^3$.
- En lo económico por eliminación de las pérdidas, según el precio del mercado actualmente genera ganancias de 11,2 MCUC.

RECOMENDACIONES

1. Experimentar el tiempo de saturación de las zeolitas y su reactivación.
2. Investigar la conversión del azufre en forma de sulfuros (S^{2-}) a sulfatos, para asegurar la eliminación total del piroforismo una vez secado el producto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Arnaldo. 1998. Secado en un lecho fluidizado al vacío con varios tipos de partículas. "Proceedings of the IXth Internacional Fluidization Conference" editado por L. –S. Fan y T.M. Knowlton, publicado por Fundación de ingeniería, Nueva York, 709-716.
2. Beatón. 1998. Caracterización de muestras de sulfuros de níquel y cobalto secados en atmósfera inerte y atmosférica. ISMMM.
3. Blet, Sánchez. 1996. Secado atmosférico de los sulfuros de níquel y cobalto. CEINNIQ.
4. Caballero, col. 1992 secado estático de los sulfuros de níquel y cobalto con recirculación de aire caliente, en un horno vertical con gas pobre. Empresa Comandante René Ramos Latour.
5. Capote. 1998. Análisis realizado sobre la oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto. CEINNIQ.
6. Colectivo de autores (1995), Informe técnico del Departamento de Investigación de la empresa Comandante René Ramos Latour.
7. Cooney, D. O. 1998. Adsorption design for waterwaster treatment. Lewis Publishers, Washington, D.C. USA.
8. De La Peña Vilar. 1994. "Secado directo e indirecto". Riera Nadeu. SA, Barcelona.
9. Dyer, A. 1988. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons Ltd, New York, USA.
10. Hoebink, Rietema. 1980. "Drying granular solids in fluidzed bed- I "Chem. Eng. Sci. 35, 2135-2140.
11. Kasatkin A. 1985. "Operaciones básicas y aparatos en la tecnología química. T-I./pág 262-366.
12. Kawamura, Suezawa. 1961. "Mechanism of gas flow in a fluidized bed at low pressure", Kagaku Kogaku, 25, 524-533.

13. Kesraoui-Ouki. 1993. Effects of conditioning and treatment of chabazite and linoptiloclite prior to lead and cadmium removal, Environ. Sci. Technol., 27, 1108 - 1116.
14. Leyva Ramos, R, M.A. Sánchez Castillo, M.V. Hernández Sánchez y R.M. Guerrero Coronado. 2001. Remoción de Metales Pesados de Solución Acuosa por medio de Clinoptilolitas Naturales, Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 17(3), 129-136.
15. Lobaina. O. 1994. Reporte técnico. Secado de sulfuros de níquel y cobalto, Centro de Investigación del Níquel. Moa.
16. Lobaina. O. 2005. Estudio de secado de sulfuros de níquel y cobalto en un secador Spray, Centro de Investigación del Níquel. Moa.
17. Loizidou, M. y Townsend, R. P. 1987. Ion - Exchange Properties of Natural Clinoptilolite, Ferrierite and Mordenite: Part 2. Lead-Sodium and Lead - Ammonium Equilibria, Zeolites, 7, 153-159.
18. Madariaga (1995), Aspecto teóricos de la operación de secado y su aplicación en productos sólidos.
19. Matzon, Fritz. 1975. Estudio de secado en atmósfera inerte de los sulfuros de níquel y cobalto obtenidos por precipitación a partir de una solución carbonato amoniacal. Patente No 3, 975, 507.
20. Menon and Mujundar. 1992. " Drying of solids". Mc Graw Hill, Montreal, Canadá.
21. Orozco, G. 1996. Caracterización geólogo mineralógica del yacimiento de tobas zeolitizadas Caimanes, Moa, Holguín. Revista Minería y Geología, Vol 13 número 3, pág. 45. Cuba.
22. Panadero. 1993. Estudio en horno rotatorio con calentamiento indirecto y atmósfera oxidante.
23. Perry J. H. 1986 "Chemical Engineering Handbook. 6ta Edition. Mc Graw Hill, New York./pág 20, 7 - 20, 8.
24. Rodríguez Ricardo (2009), Secado de sulfuros mixtos de níquel y cobalto de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara.
25. Romero. et al, 1993. Descomposición térmica de los sulfuros de níquel y cobalto, Minería y Geología, X (1).
26. Sagedahl, Ramírez. 2003. Secado de una muestra de sulfuros mixtos de níquel y cobalto en un secador indirecto "Multicoil".

27. Treybal R. C. 1965 " Operaciones con transferencia de masa". Cap. XII./pág 653.
28. Wraith, Harris. 1992. "Fluidisation of a mineral concentrate at reduced pressure", Minerals Eng., 5, 993-1002.