



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

Influencia de las propiedades del carbonato de níquel de la empresa "René Ramos Latour" sobre la velocidad de secado

Tesis presentada en opción al título de Ingeniero en Metalurgia

Aymara Ricardo Riverón

MOA, 2013



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

Influencia de las propiedades del carbonato de níquel de la empresa "René Ramos Latour" sobre la velocidad de secado

Tesis presentada en opción al título de Ingeniero en Metalurgia

Autor: Aymara Ricardo Riverón

Tutores: Ing. Armando Rojas Vargas, Ms.C.

Ing. Yennis Ávila Torres

MOA, 2013

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Yo: Aymara Ricardo Riverón, autora de este trabajo de diploma, que tiene como título: **“Influencia de las propiedades del carbonato de níquel de la empresa “René Ramos Latour” sobre la velocidad de secado”** y los tutores, Ing. Armando Rojas Vargas, Ms. C y la Prof. Ing. Yennis Ávila Torres, declaramos la propiedad intelectual de este al servicio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para que disponga de su uso cuando estime conveniente, considerando que forma parte de la tesis del tutor.

Diplomante: Aymara Ricardo Riverón

Ing. Armando Rojas Vargas, Ms.C.

Ing. Yennis Ávila Torres

PENSAMIENTO

“No sólo es justo, sino también necesario. No sólo es justo que la mujer tenga oportunidad de desarrollar su capacidad en beneficio de la sociedad, sino que también es necesario para la sociedad que la mujer encuentre todas las posibilidades de desarrollar plenamente sus capacidades.”

Fidel Castro Ruz

AGRADECIMIENTOS

Agradezco francamente la colaboración de todas las personas que han contribuido a la realización de este trabajo y en especial:

A Fidel Castro Ruz, quien ha sido guía de este genuino proceso revolucionario y a la Revolución Cubana por permitirme la oportunidad de cursar mis estudios y alcanzar el título de Ingeniero.

A mi familia, por el apoyo brindado, especialmente a mi mamá y a mi esposo.

A mis tutores Armando Rojas Vargas y Yennis Ávila Torres, quienes han guiado y puesto su dedicación en la realización de este proyecto.

A mis compañeros de trabajo del laboratorio analítico del CEDINIQ-Nicaró.

A todos los profesores del aula cautiva, quienes me crearon conocimientos para formarme como ingeniera y a los organizadores de este programa.

A todos muchas gracias.

DEDICATORIA

A mi pequeño hijo Leonardo porque su sonrisa es mi fuente de energía

RESUMEN

En el presente trabajo, se estudió experimentalmente la velocidad de secado del carbonato de níquel de la empresa “René Ramos Latour”, Nicaro. El propósito fue determinar el efecto de la composición química y fineza del carbonato, el pH de la pulpa, la temperatura y humedad del carbonato, sobre la velocidad del secado. Se determinó que las variables que influyen sobre la velocidad del secado son la temperatura de secado, humedad inicial del sólido y el pH. Un incremento de la temperatura aumenta la velocidad del secado; en cambio, la humedad inicial tiene un efecto inverso. El contenido de dióxido de carbono, la porosidad y pH son variables que influyen sobre la humedad crítica, momento en que finaliza el período de velocidad constante. Se propuso un modelo para estimar la humedad crítica y la pendiente que relaciona la dependencia de la humedad del tiempo de secado en función de la temperatura, humedad inicial y pH.

Palabras clave: El pH de la pulpa, temperatura y humedad del carbonato

SUMMARY

In the present work, the speed of nickel carbonate of the company "René Ramos Latour" studied experimentally, Nicaro. The intention was to determine the effect of the chemical composition and fineness of carbonate, pH of the pulp, the temperature and humidity of carbonate on the dried speed of I. One determined that the variables that influence the speed of the drying are the temperature of drying and the initial humidity of the solid. An increase of the temperature increases the speed of the drying; however, the initial humidity has an inverse effect. A model was proposed to estimate the critical humidity and the slope that relates the dependence of the humidity of the time of dried depending on the temperature, initial humidity and pH.

Words key: pH of the pulp, temperature and humidity of carbonate

ÍNDICE	PAG
INTRODUCCIÓN.....	- 1 -
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO	- 4 -
1.1 Antecedentes y estado actual de la temática	- 4 -
1.1.1 Fundamento teórico	- 7 -
1.1.2 Curvas de humedad con el tiempo	- 10 -
1.2.3 Curvas de Régimen de Secado	- 11 -
1.2.4 Condiciones para el escalado del secado	- 13 -
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	- 15 -
2.1 Muestreo	- 15 -
2.2 Materiales	- 16 -
2.3 Métodos	- 18 -
2.3.1 Procedimiento de Secado	- 19 -
2.3.2 Método para el cálculo de la velocidad de secado	- 20 -
2.3.3 Diseño experimental	- 20 -
2.4 Herramientas estadísticas	- 22 -
2.5 Ecuaciones básicas.....	- 23 -
2.6 Modelación de las curvas de secado	- 24 -
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	- 26 -
3.1 Descripción de la operación de las columnas de destilación	- 26 -
3.2 Curva característica del régimen de secado del carbonato de níquel.....	- 29 -
3.3 Dependencia de la humedad del tiempo de secado	- 32 -
CONCLUSIONES.....	- 38 -
RECOMENDACIONES	- 40 -
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

El orden económico mundial de hoy día exige de los países un incremento en la eficiencia de su economía con el objetivo esencial de elevar su nivel competitivo y con ello conquistar un espacio en el mercado mundial.

En nuestro país la industria del níquel desempeña una ardua labor en este sentido, debido a que su objetivo es elevar la productividad y la eficiencia, lo que constituye primicia esencial de cualquier institución del país.

En Cuba, a partir del año 1943, empezaron las primeras producciones al fundarse en Nicaro, la primera industria del mundo con TCA que tras su nacionalización con el Triunfo de la Revolución en 1959, adoptó el nombre de empresa “René Ramos Latour” (RRL). En Moa operan otras dos empresas productoras: “Pedro Soto Alba” (PSA) con tecnología ácida, puesta en operación en 1959 y “Ernesto Che Guevara” (ECG), proceso CARON, operando desde 1986.

El níquel es un elemento químico muy valioso, aproximadamente el 65 % de su producción se emplea en la fabricación de acero inoxidable austenítico, un 12 % en superaleaciones de níquel y el resto, en otras aleaciones, baterías, catálisis, acuñación de monedas, recubrimientos metálicos y la fundición. Para su obtención a partir de minerales lateríticos, se aplican la Tecnología de Lixiviación Carbonato Amoniacal (TCA) y la Tecnología de Lixiviación Ácida a Presión (LA).

Los mayores productores de níquel en el mundo en la actualidad son Rusia, Filipinas, Indonesia, Canadá; Cuba ocupa el puesto 9 con volúmenes que superan las 73 000 t anuales. Asimismo, por sus reservas mineras, Australia con más de 20 millones de toneladas ocupa el primer lugar en cuanto a volumen disponible, seguido por Cuba, Rusia y Canadá.

Este trabajo centra su atención en la empresa “René Ramos Latour”; que en los últimos períodos de producción, se han visto afectados por la baja eficiencia en la

obtención del óxido de níquel, aparejadas con la disminución del precio de níquel (Figura 1B del anexo) en el mercado internacional, el incremento del precio de los insumos elevando el costo de producción y estado de las instalaciones tras casi 60 años de explotación.

El proceso de destilación presenta como problema las pérdidas de amoníaco (NH_3) y dióxido de carbono (CO_2), lo que trae como consecuencia contaminación al medio ambiente, pérdidas económicas y al mismo tiempo disminuye la eficiencia metalúrgica en la industrial. Teniendo en cuenta esta problemática, se recomendó implementar el control de la operación por pH.

El control de la destilación por pH consiste en aplicar una “carta de control” en la que se recomienda operar en el intervalo de ($8,1 < \text{pH} < 8,5$) y de esta forma, disminuir los gastos de operación por consumo de reactivo de precipitación de níquel y pérdidas de amoníaco. El estudio lo realizaron en una minicolumna de destilación (MCD) y en las torres de destilación industrial.

Alimentaron por un plato lateral de la MCD licor de alto CO_2 ($\text{NH}_3/\text{CO}_2=1,6$) y obtuvieron un incremento en el contenido de dióxido de carbono en el carbonato de níquel de 6,7 % a 9,4 % y el azufre disminuyó de 4,4 % a 2,3 %, el carbonato se enriqueció en fracciones más gruesas. Las pruebas de filtración y secado preliminares reflejaron que la resistencia específica de la torta disminuyó con valores en el orden de 10^6 y 10^7 m/kg y la humedad del filtrado fue menor.

Situación problemática: Teniendo en cuenta el efecto de la calidad del licor producto de lixiviación alimentado a destilación y las normas de operación en las torres de destilación modificadas por el método de control por pH, sobre las características físicas y composición química del carbonato de níquel, se hace necesario determinar cómo inciden sobre las propiedades de secado del carbonato, de tal forma que permitan tomar acciones correctivas en el proceso para reducir los gastos energéticos en los hornos de calcinación.

Problema Científico: Esta investigación es la necesidad de determinar la influencia de los factores: composición química y fineza del carbonato; pH de la pulpa y sus interacciones, sobre el secado del carbonato de níquel procedente de la empresa “René Ramos Latour”.

Objeto de Investigación: el objeto de la investigación es el método de secado del carbonato de níquel.

Objetivo General de la investigación: Determinar la influencia de la composición química y fineza del carbonato, el pH de la pulpa, la temperatura y humedad del carbonato; sobre la velocidad del secado del carbonato de níquel procedente de la empresa “René Ramos Latour”.

Objetivos Específicos:

- 1 Seleccionar y caracterizar las muestras de pulpa de carbonato de níquel del proceso de destilación y las condiciones de operación que la originaron.
- 2 Obtener la curva de la dependencia de la humedad del tiempo de secado y de régimen de secado.
- 3 Determinar la influencia de las propiedades del carbonato de níquel, pH de la pulpa, la temperatura, humedad inicial sobre la velocidad del secado.

Hipótesis: Si se determina la influencia del pH de la pulpa destilada, la composición química y propiedades físicas del carbonato de níquel y su relación con la velocidad de secado, entonces se podrá mejorar el método de destilación del licor producto para disminuir los gastos energéticos durante la obtención del óxido de níquel o sínter.

Metodología de la Investigación.

- ❖ Método lógico-histórico, para analizar el efecto de las variables de operación sobre el secado del carbonato de níquel.
- ❖ Método empírico, basado en la medición de los parámetros de operación y la observación de las tendencias.
- ❖ El análisis estadístico de la base de datos, aplicando los programas MS Excel y StatGraphics, para la obtención de los modelos y su calidad de ajuste.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

El presente estudio bibliográfico expone los resultados de investigaciones precedentes relacionadas con el secado. Todo ello tributa a una mejor comprensión de los aspectos teóricos y resultados experimentales que son objeto de análisis y de referencia para emprender el trabajo experimental.

1.1 Antecedentes y estado actual de la temática

En la bibliografía consultada se reportan varios estudios donde se analiza el efecto de las variables de operación sobre la velocidad del secado de diversos materiales y los modelos de velocidad, los que están estrechamente relacionados con el material a secar y agente de secado, donde se genera una relación con la transferencia de masa.

Las variables de secado se han agrupado como condiciones internas y externa, las cuales ejercen una considerable influencia sobre el secado. La temperatura, humedad y velocidad del flujo desecante además de las que circundan el material, se les clasifica como variables externas.

Las condiciones internas que influyen sobre el secado son: la naturaleza del material, su estructura, composición química, carácter del enlace de humedad, grosor (dimensiones de los trozos y composición granulométrica) y cantidad de humedad del material sometido al tratamiento.

[Tamayo et. al. \(2003\)](#), para mineral laterítico, propuso el modelo (1.1), como se ilustra en la figura 1.1.

$$X_i = 0,0217 + 0,5923 \cdot e^{-0,0196 \cdot \phi} \quad (1.1)$$

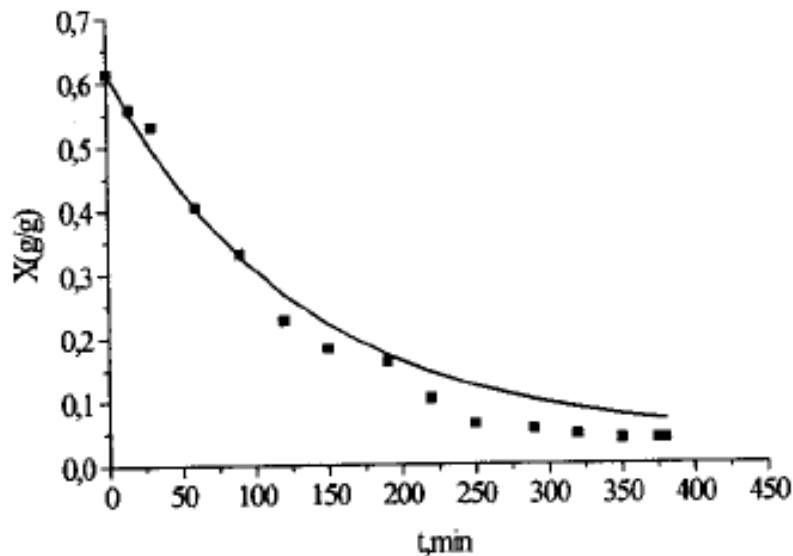


Figura 1.1 Humedad en función del tiempo

Fuente: [Tamayo, 2003](#)

La temperatura desempeña un papel importante en el secado, en forma general, según incrementa su valor, acelera la eliminación de la humedad dentro de los límites posibles. [Valle, \(2000\)](#), estudió el efecto del campo magnético y la temperatura sobre el secado del alginato de sodio y obtuvo una dependencia lineal de la humedad del tiempo de secado.

La humedad relativa del aire se define como la razón de la presión de vapor de agua presente en ese momento, con respecto a la presión de saturación de vapor de agua a la misma temperatura. Cuando el aire contiene su máxima capacidad, se dice que se trata de un aire completamente saturado y por lo tanto, incapaz de absorber más humedad, por el contrario, un aire no saturado, tiene la posibilidad de absorber una cantidad determinada de humedad hasta lograr su saturación. ([Perry, 1984](#))

La velocidad del aire dentro del secador tiene como funciones principales, transmitir la energía requerida para calentar el agua contenida en el material facilitando su evaporación y transportar la humedad saliente del material. [Davidnson et. al. \(1985\)](#) expresa que la velocidad de secado es proporcional a la velocidad del gas cuando predominan las resistencias externas; por lo contrario, en materiales con

una alta resistencia interna, como el trigo, encontraron que la velocidad de secado es independiente a la velocidad del gas. En la práctica industrial cuando el material presenta un contenido de humedad elevado las velocidades del secado se utilizan entre 2 m/s y 3 m/s, en caso contrario las velocidades son superiores a este rango.

[Mostafa, \(1977\)](#), encontró que cuando se incrementa el diámetro de la partícula de 106 a 2247 μm , y tienden a perder humedad rápidamente, se produce un aumento en la velocidad secado.

[Davidson et. Al, \(1985\)](#), también menciona que el tiempo requerido para remover una cantidad específica de humedad con una resistencia interna alta es el cuadrado del diámetro de la partícula.

La determinación de la humedad de equilibrio, la constante de secado y el coeficiente de transferencia de masa, tiene importancia en la modelación del proceso de secado, lo que permite una mejor proyección y selección de los parámetros racionales de trabajo de los equipos.

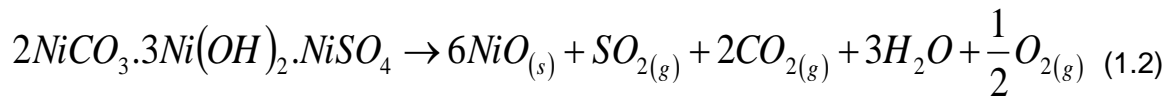
Varios autores han estudiado el proceso de secado, fundamentalmente para materiales como la zeolita, el bagazo y la sacharina. Dentro de ellos se destacan los trabajos realizados por [Novoa y Meinardo, \(1992, 1994, 1995\)](#), quienes diseñan un equipo para el secado de zeolita en la provincia Santiago de Cuba; [Murugesan y Seetharamu, \(1996\)](#), hacen un análisis convectivo del secado de materiales porosos a partir de los modos de transferencia de calor y transferencia de masa presentes en el proceso.

Relacionado con el mineral laterítico existen pocos trabajos encaminados a lograr mayor eficiencia en el proceso de secado de este material; no obstante los resultados obtenidos por [Miranda et. al., \(1996\)](#), muestran resultados significativos basados en una comparación y conjugación de métodos para determinar el contenido de humedad inicial en las distintas menas de los yacimientos lateríticos y se aplica el método de reflexión neutrónica. En los trabajos anteriores, aunque se establecen métodos de carácter general aplicables a algunos materiales, ninguno se adapta al estudio del secado del mineral laterítico y del carbonato de níquel.

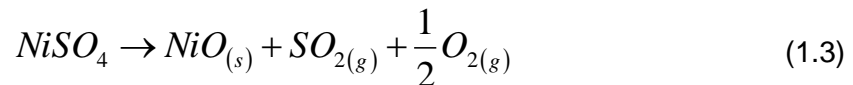
Montoya, (2006), propuso modelos del tipo lineal, exponencial, logarítmico y polinomial de segundo orden para la madera.

Rojas, (2006), estudió el secado del carbonato de níquel. El licor producto lo destilaron en una minicolumna, y obtuvieron que a menor temperatura de operación en el tope de la minicolumna, la velocidad de secado fue mayor al igual que el contenido de dióxido de carbono en el carbonato; pero las lecturas de humedad la realizaron en una estufa y no les permitió construir las curvas de secado correctamente y la masa de carbonato colectada, impidió modelar el proceso.

Chang, (2003), realizó un balance energético en los hornos de calcinación. A temperaturas superiores a los 60 °C, el carbonato de níquel empieza a descomponerse y a desprender, además del agua embebida, la contenida en la molécula, así como el dióxido de carbono y azufre.



El níquel primero se oxida hasta sulfato y después se descompone hasta NiO según muestra la reacción (1.3)



1.1.1 Fundamento teórico

El secado es una operación unitaria de transferencia de masa. Es un proceso en el cual se produce el intercambio de calor y de humedad entre la superficie del material que se somete al secado y el medio gaseoso que lo rodea, cuando se produce el intercambio de calor y de humedad en el interior del material. (Treybal, 1965)

En general, el secado de sólidos consiste en separar pequeñas cantidades de agua u otro líquido de un material sólido con el fin de reducir el contenido de líquido residual hasta un valor aceptablemente bajo. Es habitualmente la etapa

final de una serie de operaciones y, con frecuencia, el producto que se extrae de un secadero pasa a empaquetado. (McCabe, 1991).

Los mecanismos de secado son:

1. **Difusión líquida:** Se puede producir la difusión de la humedad líquida debido a los gradientes de concentración entre las profundidades del sólido, donde la concentración es alta y la superficie es baja
2. **Movimiento capilar:** 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, al principio la humedad se traslada por capilaridad hacia la superficie con suficiente rapidez, siendo constante el régimen de secado.
3. **Difusión de vapor:** 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 puede evaporar, las partículas de humedad existentes en sólidos granulares en forma aislada de la porción mayor de humedad que fluye a través de los capilares.
4. **Gradiente de Presión:** Durante el secado debido a la concentración de las capas externas de un sólido, se puede compeler la humedad hacia la superficie. (Treybal, 1965)

Para el estudio del secado, se requiere precisar conceptos básicos, como se ilustran en la figura 1.1.

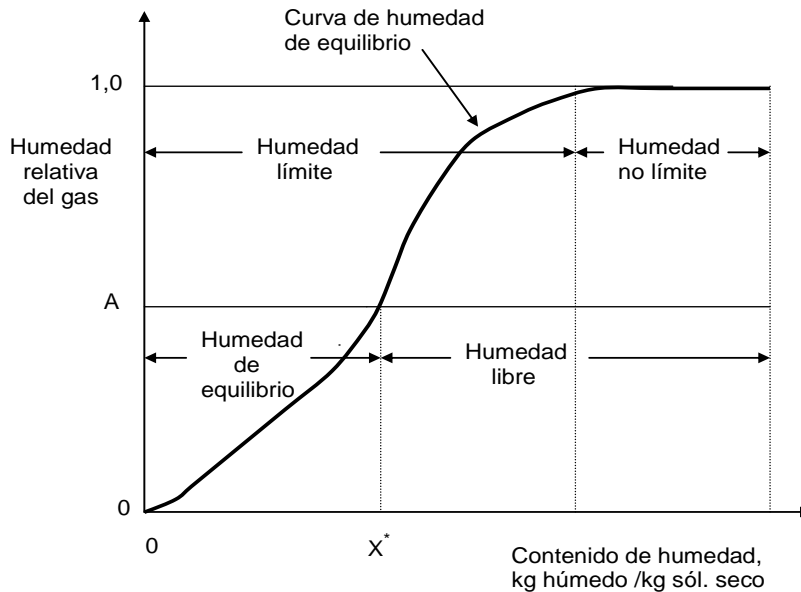


Figura 1.1 Tipos de humedades

Humedad libre (o desligada): 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.

Humedad en equilibrio (o ligada). Cuando una sustancia se expone al aire (no saturado) comenzará a evaporarse o condensarse agua en él, hasta que las presiones parciales del vapor contenido en el aire y del líquido contenido en el sólido se igualen. Entonces el sólido y el aire estarán en equilibrio, llamándose humedad en equilibrio, al contenido de agua en base seca que tiene el sólido en ese momento y siempre que no cambien las circunstancias externas (temperatura o humedad principalmente). Para una temperatura dada, la humedad en equilibrio del sólido dependerá, por tanto, de la humedad relativa que tenga el aire. Es la humedad mínima necesaria para que el sólido deje de comportarse como higroscópico. Al representar gráficamente la humedad relativa vs humedad de equilibrio, (o viceversa) se obtiene una curva de equilibrio, que será distinta para cada sustancia y para cada temperatura, como se muestra en la figura. 1.2.

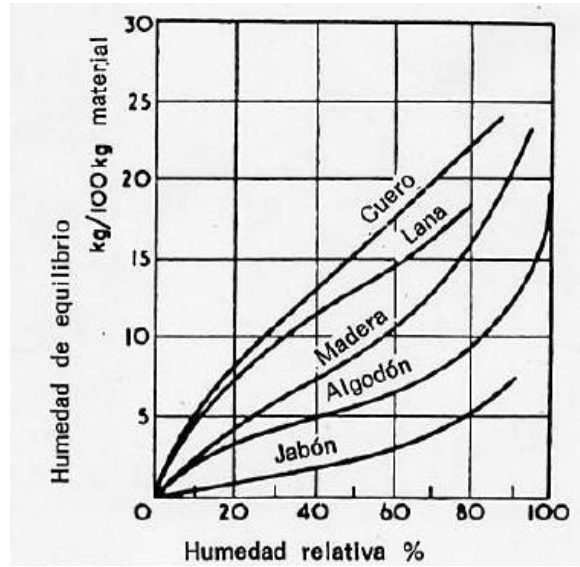


Figura 1.2 Humedad de equilibrio de un sólido en función de la humedad relativa del aire

Fuente: [McCabe, 1991](#)

1.1.2 Curvas de humedad con el tiempo

La cinética del secado se caracteriza por el cambio en el tiempo de la humedad media del material. La dependencia entre la humedad del material y el tiempo, se representa mediante la curva de secado de la figura 1.3, la cual se traza basándose, en datos experimentales obtenidos durante la prueba de secado. ([McCabe, 1991](#); [Fonseca, 2002](#); [Andión, 2013](#))

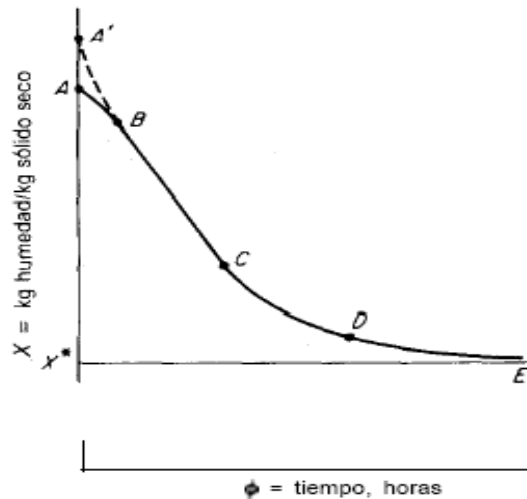


Figura 1.3 Dependencia de la humedad del tiempo de secado

Fuente: [Treybal 1965](#)

Tramo AB: Pequeño intervalo de tiempo, correspondiente al período de calentamiento del material, durante el cual la humedad disminuye muy poco.

Tramo BC: Período de velocidad constante de secado (I PERÍODO) durante el cual la humedad del material disminuye con intensidad en forma rectilínea.

Tramo CE: Período de caída de velocidad de secado (II PERÍODO). Al final de este período de secado la humedad del material se aproxima asintóticamente a la humedad de equilibrio lo cual significa la suspensión completa de la ulterior evaporación de la humedad del material.

1.2.3 Curvas de Régimen de Secado

Los datos obtenidos en una prueba graficada con el contenido de humedad en función del tiempo, figura 1.3, se puede obtener abundante información si se convierten los datos a regímenes de secado, expresados como N (kg de humedad evaporada / $h m^2$) y se los lleva a un gráfico en función de contenido de humedad como en la figura 1.4. (McCabe, 1991)

Generalmente se pueden apreciar dos partes notorias de la curva de régimen de secado: un período de régimen constante y uno de caída de régimen, aunque teóricamente existen o se pueden apreciar tres etapas del proceso o períodos de secado, como se muestra en la Figura 1.4.

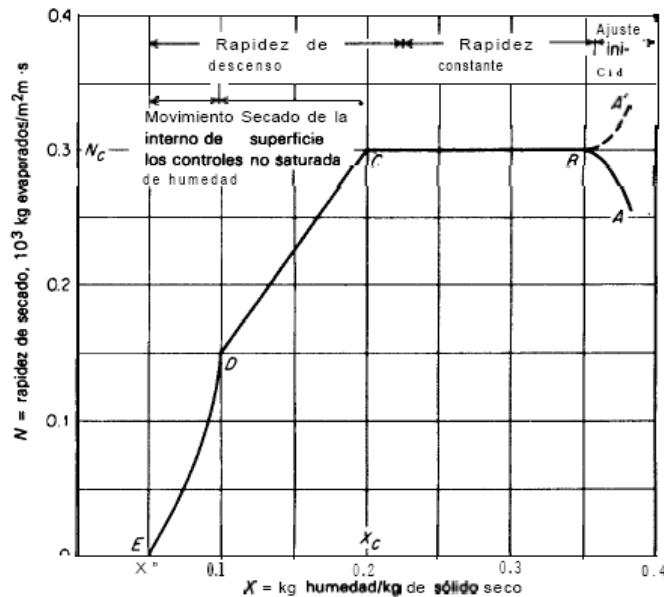


Figura 1.4 Curva de Régimen de Secado

Fuente: McCabe, 1991

Etapa A-B: Es una etapa de calentamiento (o enfriamiento) inicial del sólido normalmente de poca duración en la cual la evaporación no es significativa por su intensidad, ni por su cantidad. En esta etapa el sólido se calienta desde la temperatura ambiente hasta que se alcance el equilibrio entre el enfriamiento por evaporación y la absorción de calor de los gases. Este equilibrio se alcanza a la temperatura de bulbo húmedo del gas.

Etapa B-C: Es el llamado primer período de secado o período de velocidad de secado constante; donde se evapora la humedad libre o no ligada del material y predominan las condiciones externas. En este período el sólido tiene un comportamiento no higroscópico. La velocidad de secado se mantiene constante si el gas tiene un estado estacionario y en general depende solo de las propiedades y velocidad del mismo. Si durante el proceso, el gas se enfría, la velocidad de secado decrece pero sigue en esta zona dependiendo de factores externos al sólido. Durante este período la temperatura del sólido se mantiene igual a la de bulbo húmedo del gas, ya que se mantiene el equilibrio alcanzado al final de la etapa de calentamiento.

El punto X_c , conocido como segundo punto crítico, es el punto donde finaliza el período de velocidad constante. Aquí, el agua de superficie del sólido está totalmente evaporada y la velocidad de secado dependerá de la difusión de humedad a la superficie del sólido. Por lo anterior, este punto depende de la porosidad y del tamaño de partícula del sólido que se está secando.

Etapa C-E: Es el segundo período de secado o período de velocidad de secado decreciente; donde se evapora la humedad ligada del material y predominan las condiciones internas o las características internas y externas simultáneamente. En estas condiciones el sólido tiene un comportamiento higroscópico. Durante el período, la temperatura del material sobrepasa la de bulbo húmedo debido a que el descenso de la velocidad de secado rompe el equilibrio térmico que mantiene estable la temperatura y una parte considerable del calor se emplea en un calentamiento del sólido. Ahora la humedad deberá ser extraída del interior del material con el consiguiente incremento de la resistencia a la evaporación.

Este período de velocidad decreciente puede dividirse en dos partes, con diferentes comportamientos de la velocidad de secado, la cual decrece cada vez más al disminuir la humedad del sólido. Esto implica dos modelos de secado diferente en dicha zona.

Un parámetro muy importante a determinar en los materiales a secar es la humedad a la cual se cambia del primero al segundo período, llamada humedad crítica. Esta depende del tipo del material y de la relación de secado en el primer período.

En el punto E la velocidad del secado es cero y comienza la humedad de equilibrio poniéndose el sólido en equilibrio con su ambiente externo (la temperatura y el porcentaje de humedad es constante).

La forma de la curva de secado en el segundo período varía en dependencia de las características del material a secar. Existen curvas típicas de cuerpos capilarporosos con grandes superficies específicas y de pequeñas superficies específicas así como de cuerpos coloidales. (Madariaga, 1995)

1.2.4 Condiciones para el escalado del secado

Las siguientes condiciones que deben parecerse lo más posible a las condiciones que predominarán en la operación a gran escala son:

- La muestra debe soportarse en forma similar sobre un plato o estructura.
- Tener la misma relación de superficie que se seca y no se seca.
- Sujetarse a condiciones similares de transferencia de calor por radiación;
- El aire debe tener la misma temperatura, humedad y velocidad (con la misma velocidad y dirección con respecto a la muestra).
- Se deben realizar varias pruebas sobre muestras de diferente espesor.

Conclusiones parciales

De acuerdo con el análisis realizado en los acápites del presente capítulo, se pueden identificar los problemas científicos siguientes, relacionados con el perfeccionamiento del método de destilación del licor producto de lixiviación de la

tecnología carbonato amoniacal, para obtener un carbonato de níquel de baja humedad que reduzca los gastos energéticos en los hornos de calcinación:

- 1 El control del pH en la destilación logra disminuir las pérdidas de amoníaco y el consumo de reactivo de precipitación de níquel, dependiendo de la composición química del licor alimentado y parámetros de operación de los destiladores; pero no se ha precisado la incidencia que ejerce sobre el secado del carbonato de níquel.
- 2 Al mantener las condiciones internas de secado constantes (masa, espesor de la muestra, humedad inicial) y las condiciones externas (temperatura de secado, velocidad del aire, temperatura ambiente y humedad), la velocidad del secado dependerá de las características físico – químicas del carbonato de níquel.
- 3 Las condiciones experimentales de secado en la balanza sartorius, no cumplen la semejanza geométrica, mecánica, ni térmica utilizadas a escala industrial.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El capítulo tiene como objetivo principal exponer la metodología para la realización experimental del secado a temperatura constante de la pulpa carbonatada obtenida mediante la destilación del licor producto en la tecnología carbonato amoniacal de la empresa “René Ramos Latour,” para determinar la influencia de los factores: composición química, fineza del carbonato, pH de la pulpa y sus interacciones, sobre el proceso de secado.

2.1 Muestreo

Se tomaron muestras de licor de alimentación a las torres de destilación, en la línea de descarga y muestreo del tanque de alimentación de licor producto a dichas torres. Teniendo en cuenta que fueran muestra de licor con relación NH_3/CO_2 y Ni/S en un intervalo amplio que correspondiera a las condiciones de operación obtenidas en la empresa.

En la figura 2.1, se muestra un histograma de frecuencia, donde se observan licores con relación NH_3/CO_2 entre 1,5 -1,9 predominando entre 1,7-1,8.

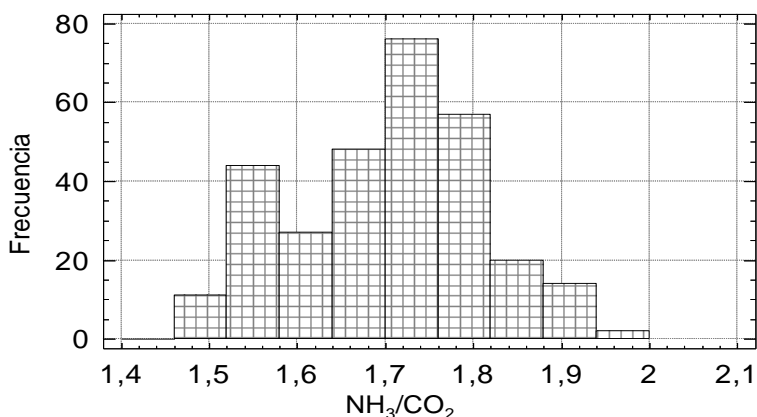


Figura 2.1 Histograma de frecuencia Relación NH_3/CO_2
Licor alimentado a las torres de destilación empresa RRL
Fuente: Rojas, et. al., 2006

En cuanto a la relación Ni/S, en la figura 2.2, se muestran licores con relación Ni/S entre 1,0-2,9 predominando entre 1,7-2,0.

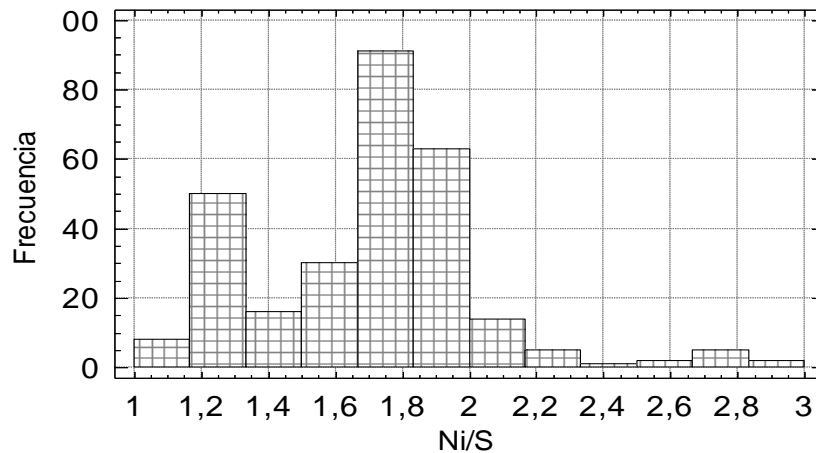


Figura 2.2 Histograma de frecuencia Relación NH₃/CO₂
 Licor alimentado a las torres de destilación empresa RRL
 Fuente: Rojas, et. al., 2006

Las muestras de pulpa de carbonato de níquel, se tomaron en la línea general de descarga de las torres de destilación. Esta es correspondiente a la de licor alimentado.

2.2 Materiales

Para el secado del carbonato de níquel de la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal se utilizaron los siguientes materiales que permitieron establecer las normativas para el secado de una torta de carbonato de níquel.

Materiales y equipos necesarios (Cantidad/prueba)

Materiales	Unidad	Total
Estufa	U	1
Balanza Sartorius	U	1
Quitasona 500 ml	U	1
Embudo	U	1
Mangueras consistente	M	2
Sifón de vacío o bomba de vacío	U	1
Tanques de almacenamiento de pulpa de carbonato	L	20

Papel de filtro	U	3
Estufa de secado (máx. operatoria de 60 °C)	U	1
Vidrio Reloj	U	12
Balanza	U	1
pHmetro-mV	U	1

Balanza Sartorius

La balanza Sartorius se muestra en la figura 2.5. El procedimiento de operación se describe a continuación:



Figura 2.5 Balanza Sartorius

La balanza utilizada brinda la oportunidad de variar la temperatura y tiempo de secado, lo que permite obtener un análisis detallado de la cinética del proceso.

pHmetro – mV

El pHmetro-mV (figura 2.6) de marca Philips con precisión 0,001pH/ °C, determina el pH del licor de alimentación a las torres de destilación y la pulpa de carbonato de níquel.



Figura 2.6 pHmetro-mV Philips

2.3 Métodos

La técnica utilizada para el análisis experimental fue la de absorción atómica SP-9, en el equipo se muestra en la figura 2.7. En la tabla 2.1, se reflejan los análisis químicos, los métodos aplicados y el error admisible.



Figura 2.7 Equipo de Absorción atómica SP-9

Tabla 2.1 Análisis químicos aplicados y error de análisis

Análisis	Rango (g/l)	Error absoluto	Título del Procedimiento
NH ₃	>50 <100	0,80	UEBT-LC-MPO-5. Determinación de amoníaco en licores amoniacaes. Método Volumétrico.
CO ₂	>10 <45	0,70	NRIB 649. Determinación de Dióxido de Carbono en licores amoniacaes. Método Volumétrico.
S	>0,1 <1,0	0,05	UEBT-LC-MPQ-7. Determinación de Azufre en licores amoniacaes. Método Gravimétrico.
Ni	>5 <10	0,30	UEBT-LC-MPO-5. Determinación de Níquel en licores amoniacaes. Método Volumétrico.
Co	<0,25	0,04	UEBT-LC-MPO-5. Determinación de Cobalto en licores amoniacaes. Espectrofotometría de Absorción Atómica.
CO ₂	2,5> <4,5 %	0,30	NS 01-38-01 Determinación de Dióxido de Carbono en Carbonato de Níquel. Método gasométrico

Análisis	Rango (%)	Error absoluto	Título del Procedimiento
S	≤0,03 %	0,05	UEBT-LC-MPQ-7 Determinación de Azufre en Carbonato de Níquel. Método Gravimétrico.
Ni	≤76 %	0,05	NRIB 803 Determinación de Níquel en Carbonato de Níquel. Espectrofotometría de Absorción Atómica.
% H ₂ O	>65 %	1,00	NRIB 803 Determinación de humedad en el Carbonato de Níquel.
Co	≤1,30 %	0,04	UEBT-LC-MPO-5 Determinación de Cobalto en Carbonato de Níquel. Espectrofotometría de Absorción Atómica.

2.3.1 Procedimiento de Secado

El procedimiento para el secado, se describe a continuación:

- Filtrar la pulpa de carbonato de níquel.
- Secar masa suficiente de carbonato de níquel por un tiempo de 24 h a una temperatura de 60 °C, en vidrio reloj, con 10 g cada uno.
- Añadir agua hasta lograr la humedad inicial deseada, según el diseño de experimentos.
- Secar en balanza Sartorius a la temperatura del diseño.
- Tomar lectura directamente de la balanza Sartorius, a diferentes intervalos de tiempo.

2.3.2 Método para el cálculo de la velocidad de secado

El método para procesar los resultados obtenidos se muestra en la tabla 2. 2, los datos se deben sustituir para calcular la humedad en base seca con respecto al tiempo.

Tabla 2.2 Método para el procesamiento de la información

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

donde:

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

N: velocidad de secado

ϕ : Tiempo

2.3.3 Diseño experimental

El diseño estadístico de experimentos contempla una amplia variedad de estrategias prácticas que son óptimas para alcanzar información a partir de resultados experimentales, una de ellas es el diseño factorial completo 2^k. El método describe los ensayos más adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tiene k factores sobre una respuesta y descubrir si interaccionan entre ellos.

- 1 Los experimentos están planeados de forma que varíen simultáneamente varios factores. Esto evita que cambien siempre en la misma dirección y evade experimentos redundantes. Además se complementan de tal modo que la información buscada es lograda al hacer combinar las respuestas de todos ellos, lo que permite adquirir la información con el número mínimo de experimentos, el menor costo y la menor incertidumbre.
- 2 Para realizar los ensayos fueron tomados dos niveles y tres factores, por lo que el número de experimentos se determina por la expresión siguiente:

$$N = n^\theta \quad (2.1)$$

$$N = 2^2$$

$$N = 4$$

N: número de experimentos

n: número de niveles

θ : número de factores

En la tabla 2.3 se muestran las variables a investigar (temperatura, pH, flujo de licor) y los niveles para llevar a cabo la investigación.

Tabla 2.3 Niveles para la planificación de los experimentos

Variables	Nivel Mínimo	Nivel Máximo
Temperatura	60	100
Humedad inicial	160	250

En las tablas 2.4 y 2.5 se representan los diferentes parámetros a investigar en cada una de las pruebas mediante una matriz codificada y descodificada del diseño experimental.

Tabla 2.4 Matriz codificada del diseño experimental

Pruebas	X₁	X₂
1	+1	+1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	-1	-1

A partir de la distribución obtenida en la tabla 2.4 según indica el método, la matriz descodificada quedaría como se muestra en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Matriz del diseño experimental

Pruebas	Temperatura (°C)	Humedad Inicial en base seca (%)
1	100	250
2	60	250
3	100	160
4	60	160

Se tomaron 6 muestras de pulpas de carbonato de níquel y se secaron cada una de ellas a dos niveles de temperaturas y humedad inicial, realizando 4

experimentos a cada una con una réplica. El número de análisis experimental fue de 48.

2.4 Herramientas estadísticas

Se aplicó el Microsoft Excel para la representación gráfica, obtención de líneas de tendencia y el StatGraphics.

El StatGraphics es un software de estadística, el cual brinda bondades tales como: R-Cuadrado (R^2): Denominado coeficiente de determinación, es una medida del grado de asociación lineal entre la variable respuesta o dependiente (Y) y las variables predictoras o independientes. El R^2 ajustado por los grados de libertad (g.l.) tiene en cuenta el tamaño del conjunto de datos y su valor es ligeramente inferior al de su correspondiente R^2 . El rango del R-cuadrado es entre 0 % y 100 % y mide que tan bien el modelo estimado explica los datos observados de la respuesta.

Error Estándar de la Estimación: El error estándar de estimación mide la variabilidad o dispersión de los valores observados alrededor de las recta de regresión. Es la desviación estándar del error experimental.

Error absoluto de la Media: Es el intervalo de confianza con el cual probablemente encontraremos la medición ($\pm \delta x$). Se estima con el mismo orden numérico (décimas, centésimas, etc.) de la cifra dudosa de la medición. Es el error promedio de la predicción.

Estadístico Durbin-Watson (DW): Es una herramienta estadística que detecta si los residuales de una regresión están auto correlacionado. La auto correlación es un problema estadístico donde los residuales de una regresión de un período de tiempo no son al azar, sino que tienen algún tipo de patrón. Este problema no afecta los coeficientes del estimado, pero tiene un impacto en errores estándar. Si la regresión tiene problemas de auto correlación, puede ser que haya resultados que parezcan ser estadísticamente significativos, pero que no sea así. Cuando DW es mayor que 1,4, indica que el estadígrafo F garantiza buenos resultados en

la hipótesis, justifica un buen ajuste y demuestra que el proceso que se estudia es completamente independiente y representativo de la data.

Auto correlación residual Lag 1: Una medición de la correlación serial en los residuales, basada sobre el orden en que aparecen las corridas en la base de datos. Valores cercano a cero corresponden a residuales.

2.5 Ecuaciones básicas

El Contenido de humedad en base húmeda, es la cantidad de agua que contiene el sólido referido al sólido húmedo (sólido seco + agua).

$$Y = \frac{m_Y - m_s}{m_Y} \quad (2.1)$$

Donde:

Y : humedad base húmeda, kg de agua/ kg sólido húmedo ($\times 100 = \%$)

m_Y : Masa húmeda (kg)

m_s Masa de sólido seco (kg)

La humedad en base seca sería:

$$X = \frac{m_Y - m_s}{m_s} \quad (2.2)$$

Donde:

X : humedad base seca, kg de agua/ kg sólido (por 100 en %)

m_Y : Masa húmeda (kg)

m_s Masa de sólido seco (kg)

Para relacionar las ecuaciones (2.1) y (2.2) se aplica (2.3) y (2.4)

$$Y = \frac{m_s}{1 + m_s} \quad (2.3)$$

$$m_s = \frac{Y}{1 - m_s} \quad (2.4)$$

Se puede lograr por determinación de pequeños cambios en el contenido de humedad (dX) para los correspondientes cambios en el tiempo ($d\phi$) y calculando el régimen por la ecuación (2.5):

$$N = \frac{-m_s}{A} \cdot \frac{dX}{d\phi} \quad (2.5)$$

Donde:

m_s : Masa del sólido seco.

A : Superficie humedad sobre la que sopla el gas.

(dX) : Variación de humedad.

$(d\phi)$: Variación de tiempo.

N : Velocidad de secado

2.6 Modelación de las curvas de secado

Para las curvas de régimen de secado (figura 1.4) en el [Treybal, \(1981\)](#) se proponen las siguientes ecuaciones para cada tramo:

- Período de régimen constante (CB), integrando ecuación (2.6), para N constante.

$$\int_{\phi_0}^{\phi} d\phi = \frac{-Ls}{NA} \int_{y_d}^{y_c} dX \quad (2.6)$$

$$\phi = \frac{-Ls}{N_c A} (X_c - X_b) \quad (2.7)$$

$$\phi = \frac{Ls}{N_c A} (X_b - X_c) \quad (2.8)$$

- Período de caída de régimen (CD) lineal.

$$N = m \cdot X + n \quad (2.9)$$

Donde

m : Pendiente recta

n : Intercepto

Sustituyendo (2.8) en (2.9)

$$\phi = \frac{-Ls}{A} \int_{y_c}^{y_d} \frac{dX}{mX + n} \quad (2.10)$$

$$\phi = \frac{-Lsa}{mA} \ln \left| \frac{mX_d + n}{mX_c + n} \right| \quad (2.11)$$

Pero como:

$$N_c = mX_c \quad (2.12)$$

$$N_d = mX_d \quad (2.13)$$

$$m = \frac{N_c - N_d}{X_c - X_d} \quad (2.14)$$

$$\phi = \frac{-Ls}{A} \cdot \frac{X_c - X_d}{N_c - N_d} \cdot \ln \frac{N_d}{N_c} \quad (2.15)$$

$$\phi = \frac{Ls}{A} \cdot \frac{X_c - X_d}{N_c - N_d} \cdot \ln \left| \frac{N_c}{N_d} \right| \quad (2.16)$$

- Período de caída de régimen no lineal (DE), se puede obtener una función polinomial hasta la humedad de equilibrio.

$$N = a + bX^2 + cX^3 + \dots dX^n \quad (2.17)$$

2.7 Conclusiones parciales

Con el desarrollo del capítulo 2, se llegaron a las siguientes conclusiones:

1. La metodología aplicada para evaluar el secado, se basa en una sistematización de las ecuaciones básicas y la teoría del secado, la cual puede ser aplicada para materiales de diversa naturaleza.
2. La metodología establecida posee la limitación de que el diseño de experimentos estuvo sujeto a las condiciones de la muestra de pulpa tomadas del proceso industrial, no se pudo ajustar la operación de los licores y de las columnas de destilación, a un diseño experimental previo.
3. Los métodos de análisis químicos poseen un registro de control de la calidad, para garantizar la fiabilidad de los análisis.

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de la investigación, del análisis del efecto de la composición química y fineza del carbonato; el pH de la pulpa y sus interacciones, sobre la velocidad del secado

3.1 Descripción de la operación de las columnas de destilación

Los principales parámetros de operación de las columnas de destilación de licor producto se reflejan en la tabla 3.1, el promedio de las variables 20 minutos antes y durante el tiempo de toma de la muestra. Se observa que la muestra 1, se corresponde al período de mayor flujo de licor alimentado a la columna de destilación y la muestra 3, a la mayor temperatura en el tope.

Tabla 3.1 Operación de las columnas de destilación

Muestras	Flujos		Temperatura tope (°C)	Presión Fondo (kgf/cm ²)
	Licor (m ³ /h)	Vapor (t/h)		
P1	78,36	17,44	82,50	0,10
P2	73,03	14,89	82,30	0,30
P3	73,21	14,42	84,30	0,06
P4	74,03	15,34	82,40	0,09
P5	-	-	-	-
P6	-	-	-	-
Promedio	74,658	15,523	82,875	0,138
Desvest.	2,506	1,332	0,954	0,110

En la tabla 3.2, se refleja la caracterización de los licores de alimentación a las columnas de destilación. Pueden observarse períodos de relación (NH₃/CO₂) en un rango de 1,74 – 1,86 y (Ni/S) entre 1,3 – 2,45 en correspondencia con la variabilidad del proceso industrial representado en la figura 7 y figura 8; sin embargo, la concentración de amoníaco muy baja, inferior a lo obtenido a la empresa entre 57- 66 g/l.

Tabla 3.2 Caracterización de los licores de alimentación a las columnas de destilación

Muestras	NH ₃	CO ₂	NH ₃ /CO ₂	Ni	Co	Ni/S	[S ₂ O ₃] ⁻	[SO ₄] ²⁻	pH
P1	50,00	26,85	1,86	5,76	0,037	2,23	2,45	4,75	9,91
P2	50,00	27,80	1,80	5,66	0,037	2,14	2,16	5,09	9,91
P3	47,60	27,30	1,74	6,43	0,087	2,59	2,06	7,47	9,95
P4	40,00	23,00	1,74	7,77	0,034	3,04	1,72	5,26	9,87
P5	45,10	28,05	1,61	5,40	0,041	2,16	1,31	5,02	10,25
P6	39,30	22,39	1,76	4,50	0,020	1,83	2,28	5,16	10,30
Prom.	45,33	25,90	1,75	5,92	0,04	2,33	1,80	5,09	10,03
Devest.	4,77	2,52	0,08	1,10	0,02	0,42	0,69	0,10	0,19

Prom: promedio Desvest: desviación estándar

Para la caracterización de la pulpa se realizaron análisis al licor y a los sólidos, los cuales se muestran en la tabla 3.3 y tabla 3.4.

Tabla 3.3 Caracterización del licor efluente procedente de la destilación

Muestras	Concentración (g/l)			pH
	NH ₃	Ni	S	
P1	1,41	0,38	2,12	8,24
P2	1,91	0,55	2,31	8,76
P3	1,19	0,75	2,05	7,82
P4	1,22	0,65	2,03	7,81
P5	1,14	0,48	2,27	7,52
P6	1,30	0,37	2,19	7,40
Prom.	1,36	0,58	2,16	8,16
Devest.	0,28	0,16	0,11	0,45

Tabla 3.4 Caracterización del carbonato de níquel

Muestras	Concentración (%)					Densidad (mg/l)		ε
	Ni	Co	S	MgO	CO ₂	ρ_r	ρ_a	
P1	48,79	0,354	2,23	0,375	3,99	2,96	0,640	0,784
P2	47,20	0,348	3,09	0,369	1,90	2,85	0,567	0,801
P3	45,58	0,258	1,84	0,650	4,42	2,82	0,533	0,811
P4	47,19	0,317	2,92	0,305	2,09	2,62	0,670	0,744
P5	48,37	0,386	2,75	0,210	2,88	3,20	0,566	0,823
P6	48,39	0,278	2,58	0,280	3,24	2,79	0,521	0,813
Prom.	47,59	0,32	2,57	0,36	3,09	2,87	0,58	0,796
Devest.	1,19	0,05	0,46	0,15	1,01	0,19	0,06	0,03

ρ_r : Densidad real

ρ_a : Densidad aparente

ε : Porosidad

Puede observarse en la tabla 3.3, que solo la muestra 1 se correspondió a una operación al mínimo costo de pérdidas de amoníaco y de consumo de reactivo de precipitación del níquel, reportado por Rojas et. al., (2007c) y Magaña et. al., (2011), en el rango de pH entre 8,1 y 8,5.

En la tabla 3.4, se muestra un carbonato con contenido promedio de níquel y azufre semejante a los reportados en la tabla 1.6; pero el dióxido de carbono fue inferior (3,09 % vs 9,37 %), el magnesio mayor expresado en forma de óxido (3,09 % vs 0,093 %), lo que afecta la calidad del óxido y sínter de níquel, porque constituye una impureza.

En la figura 3.1 se muestra la fineza del carbonato y en la figura 3.2, su relación con el dióxido de carbono.

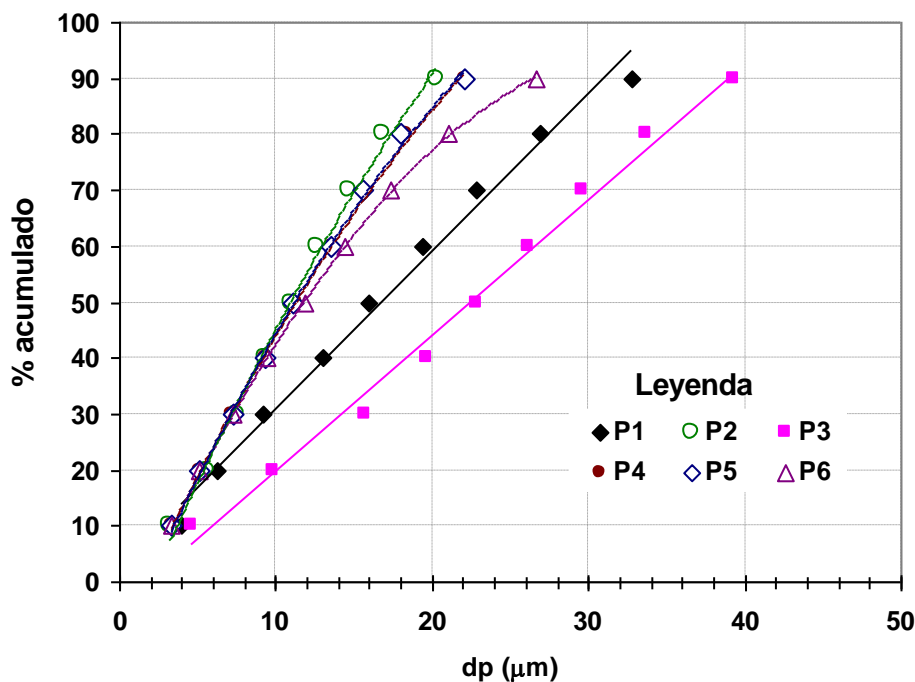


Figura 3.1 Fineza del carbonato de níquel

En la figura 3.2 se muestra que a mayor contenido de dióxido de carbono, mayor es el diámetro promedio de las partículas de carbonato de níquel, este resultado está en correspondencia con los resultados obtenidos por Rojas, (2007c).

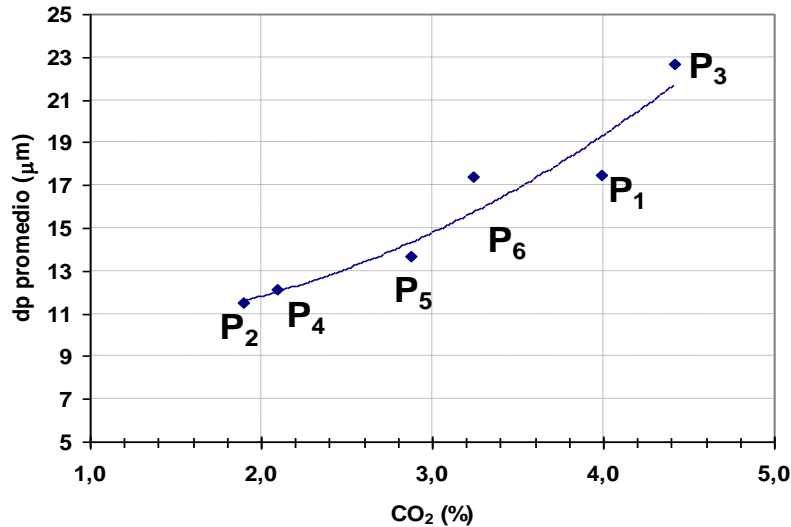


Figura 3.2 Influencia del contenido de dióxido de carbono sobre la diámetro de la partícula

3.2 Curva característica del régimen de secado del carbonato de níquel

En la figura 3.3 se muestra la curva característica del régimen de secado del carbonato de níquel.

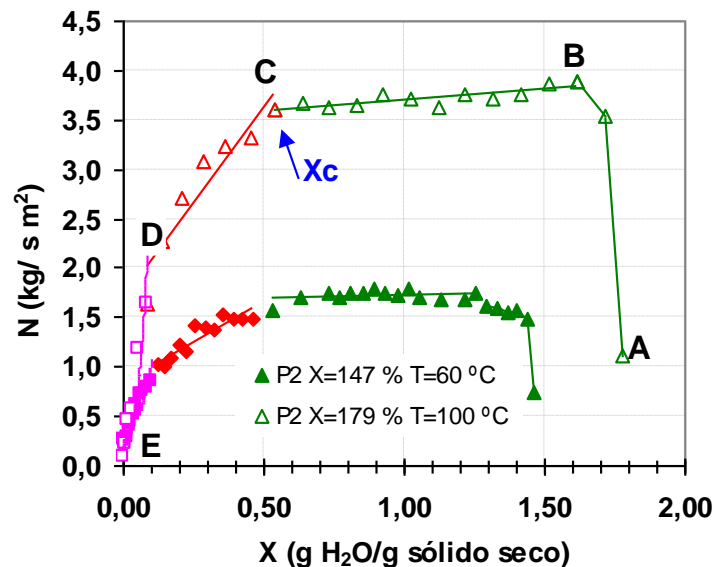


Figura 3.3 Curva característica del régimen de secado del carbonato de níquel (Prueba P-21 y P22)

Se aprecian en la figura 3.3, las zonas de secado como son: AB, período de calentamiento del carbonato, donde la humedad disminuye ligeramente; BC, el período de velocidad constante hasta alcanzar la humedad crítica (X_c); CD, período decadente lineal de la velocidad de secado, donde se evapora la humedad ligada; DE, régimen de caída de velocidad asintóticamente hasta la humedad de equilibrio, donde culmina la evaporación de la humedad.

Al incrementar la temperatura de secado, incrementa la velocidad del secado, aunque se debe tener en cuenta que a temperatura de 100 °C, ya se ha iniciado la descomposición del carbonato, con el desprendimiento de gases, de ahí que pueda observarse el período lineal con una ligera pendiente. A mayor concentración de dióxido de carbono en el carbonato, a esta temperatura de secado de 100 °C, han de esperarse mayores pendientes y por tanto, es probable que no se obtenga un período de secado constante por el desprendimiento de CO_2 , SO_2 , H_2O , O_2 .

La humedad crítica la alcanzó en un entorno muy cercano, para ambas temperaturas de secado, de 51,4 % y 49,5 % de humedad.

A partir de esta experiencia, se determinó para cada carbonato de níquel, a la temperatura y humedad inicial de trabajo, la humedad crítica en base seca. Puesto que para un mismo carbonato la desviación estándar de la X_c fue baja, se calculó el valor promedio y se muestra en la tabla 3.5. La X_c se “refinó” a partir de obtener las figuras de dependencia de la humedad del tiempo de secado, como se aborda en el epígrafe 3.3.

Tabla 3.5 Humedad crítica para las muestras de carbonato de níquel

ITEMS	Muestras					
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
X_c (%) promedio	42,74	49,78	41,53	48,58	45,48	44,55
Desviación estándar	4,72	1,20	0,59	1,21	3,01	3,11

Se observó una relación entre el dióxido de carbono contenido en el carbonato de níquel y la humedad crítica (X_c), como se muestra por la ecuación (3.1) y la figura 3.4.

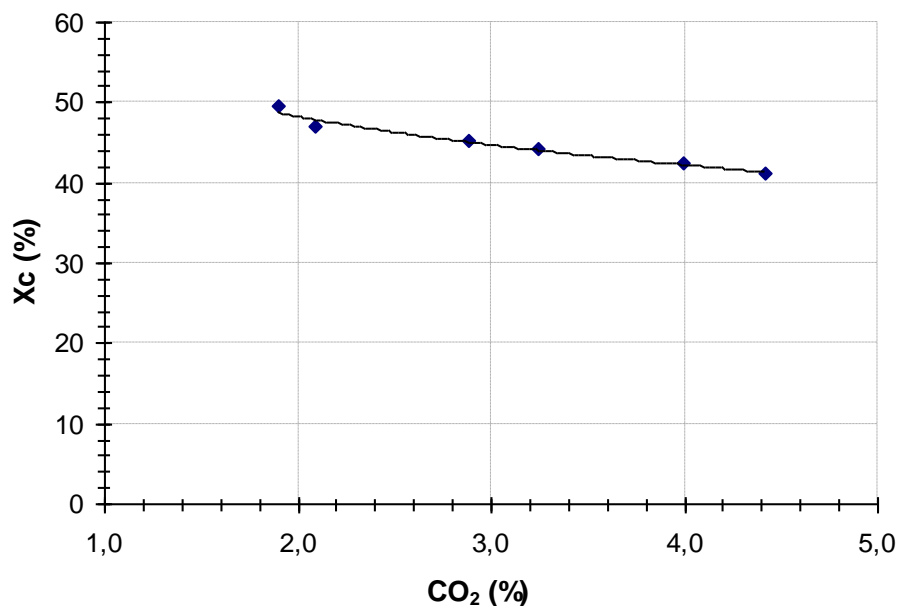


Figura 3.4 Relación entre el dióxido de carbono y la humedad crítica del carbonato de níquel

$$X_c = -8,7019 \cdot \ln[\text{CO}_2] + 54,622 \quad (3.1)$$

$$R^2 = 0,9658$$

Donde:

X_c : Humedad crítica (%)

$[\text{CO}_2]$: Concentración del dióxido de carbono en el carbonato de níquel (%)

Por regresión lineal múltiple, mediante el StatGraphics, se obtuvo una ecuación de relaciona la humedad crítica con el pH de la pulpa destilada, la porosidad y la concentración de dióxido de carbono, como se muestra por la ecuación (3.2)

$$X_c = 33,732 + 13,4811 \cdot \varepsilon + 1,2166 \cdot \text{pH} - 2,8778 \cdot [\text{CO}_2] \quad (3.2)$$

R-cuadrado = 99,79 porcentaje

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

Error estándar de est. = 0,0022

Error absoluto medio = 0,0010

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

Autocorrelación residual en Lag 1 = -0,667

La relación del pH de la pulpa del carbonato de níquel con la humedad crítica puede estar dado por las redisoluciones del carbonato que suceden en la descarga de las columnas de destilación, debido a interacciones con el azufre en el licor, lo que requiere estudios posteriores. (Rojas, 2009a,b,c)

3.3 Dependencia de la humedad del tiempo de secado

Los datos de humedad y tiempo, mediante el Excel y el StatGraphics, se ajustaron a varias ecuaciones y se escogió la de mayor calidad de ajuste. Se obtuvo un comportamiento lineal (3.2), siendo n , el intercepto o humedad inicial; m , la pendiente, y t el tiempo en minutos. Esta dependencia lineal finaliza en el punto correspondiente a la humedad crítica X_c , obtenida con la ayuda de la figura 3.2, realizada para cada muestra de carbonato.

$$X = n + m \cdot t \quad (3.3)$$

En la figura 3.5 se muestra la dependencia característica de la humedad del carbonato de níquel del tiempo.

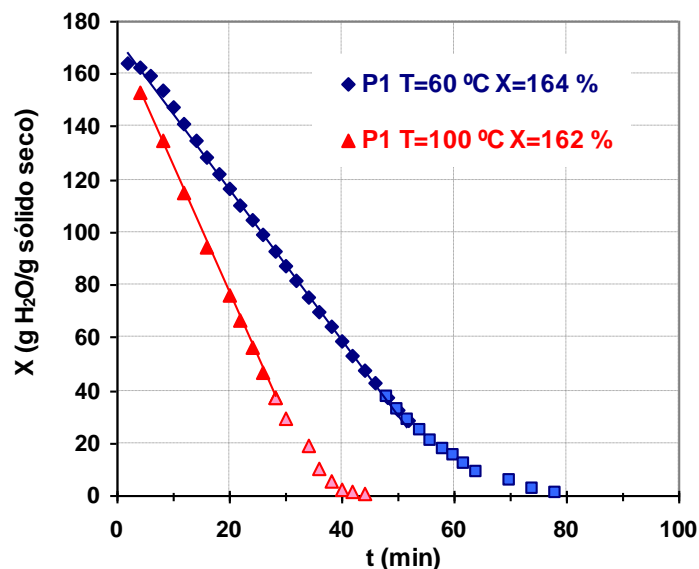


Figura 3.5 Dependencia de la humedad del tiempo de secado del carbonato de níquel a diferentes temperaturas (prueba P-11 y P12)

$$\text{A } 60 \text{ } ^\circ\text{C: } X = -2,8631 \cdot t + 174,166 \quad (3.4)$$

$$R^2 = 0,9987$$

$$\text{A } 100 \text{ }^\circ\text{C: } X = -4,85 \cdot t + 172,85 \quad (3.5)$$

$$R^2 = 0,9999$$

De la figura 3.5 se observa que al incrementar la temperatura, efectivamente, la humedad alcanza el valor de equilibrio a la humedad cero más rápidamente, lo que se confirma con los valores de las pendientes de las ecuaciones.

En la figura 3.6 se refleja esta dependencia, para una muestra de carbonato (P-4) procesado a diferente humedad inicial y temperatura de 60 °C. Cuando aumenta la humedad inicial en base seca de 147 % a 256 %, se requiere de un tiempo de retención mayor para lograr la humedad cero, lo cual depende del sólido que se esté secando. En el caso de los sólidos P-1 y P-3 el rango de humedad aplicada, no provocó un incremento de tiempo de secado apreciable, carbonatos que se correspondieron con los mayores contenidos de CO₂; aunque pueden haber otros factores causales que incidan como es, la inestabilidad en la temperatura del local donde se realizaron las pruebas, por lo que se puede confirmar en posteriores estudios.

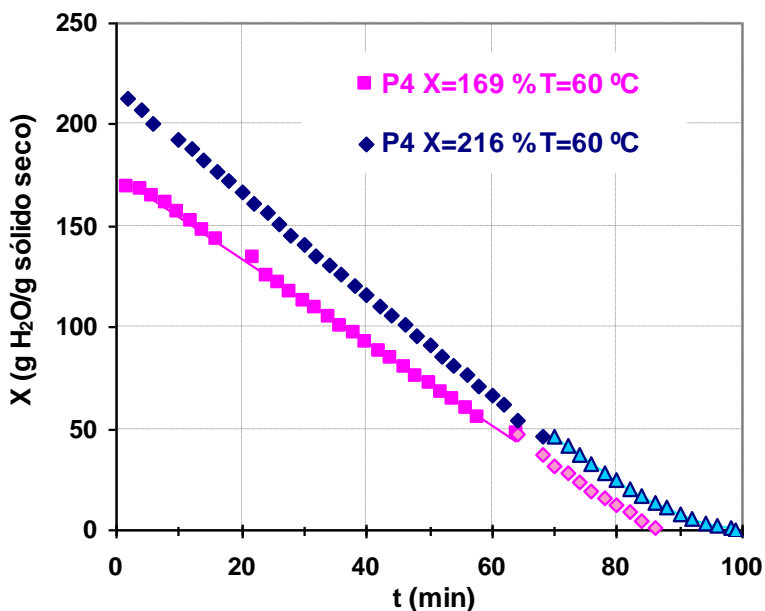


Figura 3.6 Dependencia de la humedad del tiempo de secado del carbonato de níquel a diferentes contenidos de humedad inicial (P- 41 y P- 43)

$$A \ X=216 \%: X = -2,5259 \cdot t + 217,1 \quad (3.6)$$

$$R^2 = 0,9997$$

$$A \ X=169 \%: X = -2,0709 \cdot t + 175,85 \quad (3.7)$$

$$R^2 = 0,9986$$

Se obtuvo una ecuación para predecir la pendiente de la variación de la humedad en el tiempo para las distintas muestras de carbonato de níquel mediante el StatGraphics en la opción, regresión lineal múltiple. Se incluyeron las propiedades del carbonato de níquel, el pH del licor de descarga, la temperatura (T) y el porcentaje de humedad en base seca (X).

$$m = -2,68193 + 0,0229704 \cdot X - 0,00064432 \cdot T \cdot X + 0,00604643 \cdot \text{pH} \cdot T \quad (3.7)$$

$$R^2 = 97,51 \%$$

$$R^2 \text{ (ajustado para g.l.)} = 97,07 \%$$

$$\text{Error estándar de est.} = 0,0053$$

$$\text{Error absoluto medio} = 0,00387$$

$$\text{Estadístico de Durbin-Watson} = 2,588 \text{ (P=0,0792)}$$

$$\text{Autocorrelación residual en Lag 1} = -0,3799$$

Donde:

X: humedad en base seca (%)

T: temperatura (°C)

pH: pH de la pulpa de carbonato en la descarga de la destilación

El análisis de varianza de clasificación del modelo mostró independencia de la pendiente, de las propiedades del carbonato, como se muestra en el anexo B; aunque el pH de la pulpa ejerció significación estadística. De aquí que las propiedades del carbonato no inciden sobre variación de la humedad del tiempo de secado, en el rango investigado ni de la velocidad del secado, sino que el dióxido de carbono determina la humedad crítica de cada muestra.

Sustituyendo el valor de la pendiente calculado por la ecuación (3.8) en la ecuación (3.2), se puede estimar la humedad en el tiempo, siendo n, la humedad inicial en base seca, en porcentaje.

En la figura 3.7, se muestran los valores observados y predichos de la pendiente, colocándose los puntos sobre la línea diagonal, indicando buena calidad del ajuste.

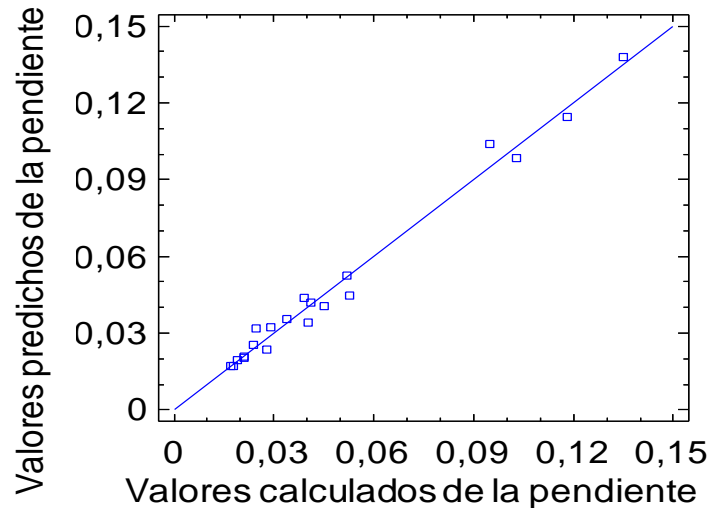


Figura 3.7 Valores observados y predichos de la pendiente (m)

A partir de la humedad crítica, la caída de humedad es como una función del tipo exponencial, cuya pendiente (m_{Xc}) se puede estimar por la ecuación (3.8)

$$m_{Xc} = -0,236775 - 0,000581067 \cdot X + 0,0481432 \cdot \text{pH} - 0,0005683 \text{ B} \cdot T \cdot \text{pH} + 0,00004694 \cdot T \cdot Xc \quad (3.8)$$

$$R^2 = 95,15 \text{ porcentaje}$$

$$R^2 \text{ (ajustado para g.l.)} = 93,53 \%$$

$$\text{Error estándar de est.} = 0,015$$

$$\text{Error absoluto medio} = 0,01$$

$$\text{Estadístico de Durbin-Watson} = 2,44 \text{ (P=0,0827)}$$

$$\text{Autocorrelación residual en Lag 1} = -0,2908$$

Como se refleja en la ecuación (3.8), la temperatura del secado no aparece solo en su interacción con la humedad y el pH de la pulpa de carbonato, se debió a que a 100 °C, la lectura del datos de humedad cada 2 min., no permitió obtener el valor de la pendiente; por lo que se recomienda para posteriores trabajos, lectura del dato cada 0,5 min, luego de alcanzada la temperatura crítica. En la figura 3.8

se muestra la relación entre los valores observados y predichos, colocándose todos alrededor de la diagonal.

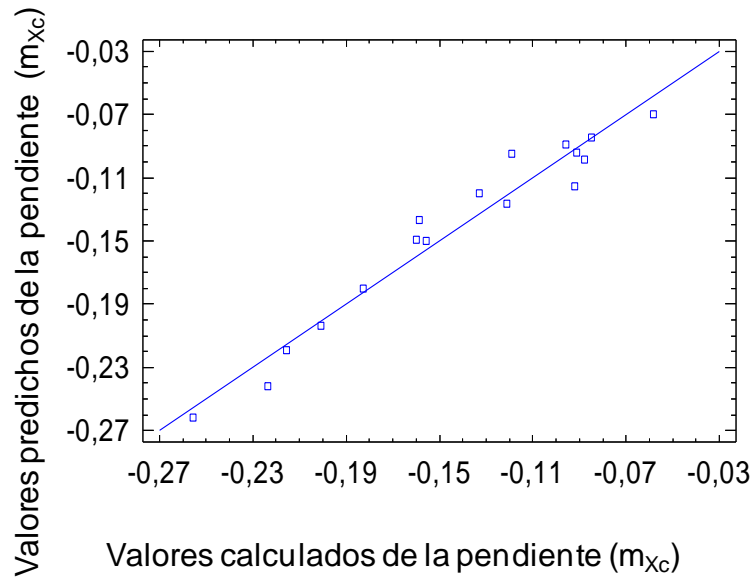


Figura 3.8 Valores observados y predichos de la pendiente (m)

En la figura 3.9, se muestra la aplicación del modelo para las muestras (P - 61) y (P 62).

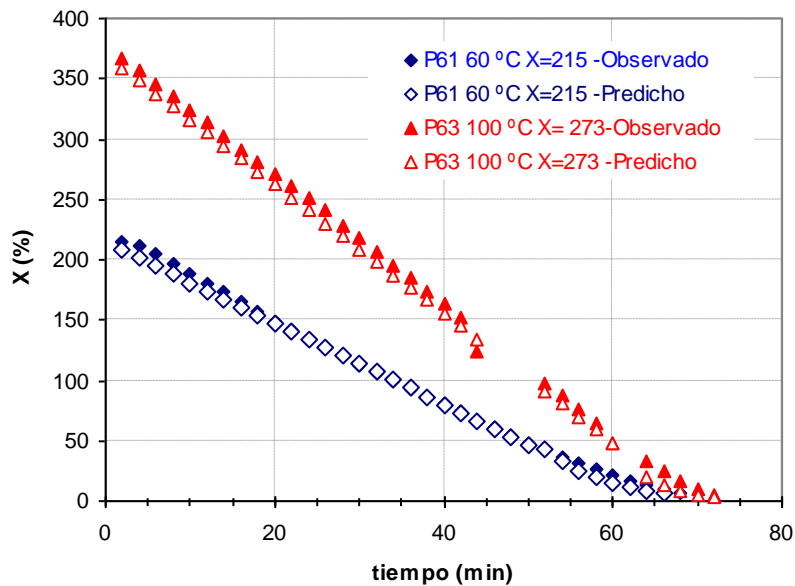


Figura 3.9 Aplicación del modelo (3.9) para el estimado de la pendiente

Conclusiones parciales

Con el desarrollo de la investigación, se llegaron a las siguientes conclusiones:

1. El carbonato de níquel posee un régimen de secado tal como la curva típica del secado de sólidos, aunque a temperatura de 100 °C y alta concentración de dióxido de carbono, el periodo de velocidad de secado constante posee una ligera pendiente.
2. La dependencia de la humedad en el tiempo del carbonato de níquel se puede describir por la ecuación de una recta hasta la humedad crítica.
3. El incremento del contenido de dióxido de carbono en el carbonato de níquel ejerce un efecto estadísticamente significativo e inversamente proporcional sobre la humedad crítica del carbonato de níquel; así también, la porosidad y el pH de la pulpa de descarga de las columnas de destilación, con un efecto directo.
4. Se obtuvo un modelo estadístico para estimar la pendiente que determina la dependencia de la humedad del tiempo de secado, en función de la temperatura, humedad inicial y pH de la pulpa de carbonato, independiente de las propiedades del carbonato de níquel.
5. Al incrementar la temperatura de secado, aumenta la pendiente de caída de humedad en el tiempo.
6. Cuando aumenta la humedad inicial del sólido, se requiere de un mayor tiempo de retención para secar el carbonato hasta humedad cero.

CONCLUSIONES

Se determinó que el diámetro promedio de partícula y las propiedades del carbonato no influyen sobre la velocidad del secado; sino que esta depende de la humedad inicial, la temperatura y el pH de la pulpa destilada de carbonato de níquel. La concentración de dióxido de carbono, la porosidad del carbonato y el pH poseen un efecto estadísticamente significativo sobre la humedad crítica y se propuso un modelo para estimarla; así también, para determinar la pendiente de la recta que relaciona la dependencia de la humedad del tiempo de secado en función de la temperatura y humedad inicial hasta alcanzar la humedad crítica.

RECOMENDACIONES

- Continuar la investigación, incrementando el rango de concentración de dióxido de carbono en el carbonato de níquel y pH de la pulpa de carbonato de níquel.
- Investigar las vías para incrementar la concentración de dióxido de carbono en el carbonato de níquel.

BIBLIOGRAFÍA

- Andión, T. 2012. Evaluación experimental de un secador solar tipo Gabinete para el secado de hollejo de naranja. Revista Tecnología Química, Vol. XXXII, No. 2, pp. 186-193.
- Brawn, G. 1985. Operaciones básicas de Ingeniería Química. Instituto Cubano del Libro. La Habana, Cuba, 269p.
- Chang, A. "Una visión sobre las reservas estratégicas de Eficiencia Metalúrgica en la Tecnología carbonato – amoniacal", en Revista Minería y Geología, Vol. XVI, N1, pp76- 82, 1999.
- Chang, A. "Conferencia Internacional de aprovechamiento de recursos minerales: CINAREM 2000", Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, en archivo de CEDINIQ, Nicaro.
- Chang, A. et. al. "Balance energético del calcinador de carbonato básico de níquel con adición de sulfuro de níquel: consideraciones metodológicas", en Revista Minería y Geología, Vol. XVI, N3, pp59- 64, 2003.
- Fonseca, S. Estudio de la cinética del secado de granos en el prototipo de secador solar. Análisis de los resultados. Revista Tecnología Química, Vol. XXII, No. 2, pp. 59-64, 2002.
- Kasatkin, A. Operaciones Básicas y Aparatos de la Tecnología Química. Editorial Pueblo y Educación, La Habana, 1983, 226p.
- MacCabe y Smith, "Operaciones Básicas de la Ingeniería" Ed Reverté (1991)
- Magaña, M.; ROJAS-VARGAS. A. "Control de la operación de destilación del licor producto mediante determinación de pH". Proyecto 600131, CEDINIQ, 2011.
- Miranda, J. et. al: "Comparación y conjugación de métodos de determinación de humedad en la industria del níquel", Minería y Geología 13 (2) :42 – 47, 1996.
- Montoya, J. Determinación de la curva de secado al aire libre, mediante modelación matemática y experimental de la Guadua Angustifolia kunth. Scientia et Technica Año XII, No 30, 2006. ISSN 0122-1701.
- Novoa, R., Meinardo B.: "Secado de zeolita a escala de laboratorio (I)", En revista Tecnología Química Vol. 3 pp. 34 – 39, 1992.

Novoa, R., Meinardo B. "Secado de zeolita a escala de laboratorio (II)", En revista Tecnología Química Vol. 1, pp. 37 – 32, 1994.

Novoa, R., Meinardo B. "Secado de zeolita a escala de laboratorio (III)", En revista Tecnología Química Vol. 1, pp. 24-29, 1995.

ROJAS-VARGAS. A.; Trujillo, M.; Martínez, L. G; Chapman, L. G. "Destilación del licor producto en una columna de destilación a escala de banco". Informe de proyecto de investigación. Centro de Investigaciones del Níquel, Unidad de Proyecto, Nicaro, 2006, 43 p.

ROJAS-VARGAS. A.: "Metodología perfeccionada para determinar el Extractable de Ni y Co en la lixiviación carbonato-amoniaco". [Universidad de Oriente], Santiago de Cuba. (Tesis de Máster en Ingeniería Química), 2007a, 108 p.

ROJAS-VARGAS. A.; Trujillo, M. "Medición del pH durante la destilación del licor producto del proceso de lixiviación amoniaco". En Tecnología Química, Vol. XXVII No. 1, 2007b, Pág. 34-40.

ROJAS-VARGAS. A.; Trujillo, M. "Medición del pH durante la destilación del licor producto del proceso de lixiviación amoniaco (II)". En Tecnología Química, Vol. XXVII, No. 3, 2007c, Págs. 56-60.

Torres, E. T. Análisis de la influencia del régimen de temperatura en el secado del mineral laterítico. En Minería y Geología Nos. 1-2, pp. 119-123, 2003.

Trujillo M., ROJAS-VARGAS. A.; GAINZA, Y.: "Estudio de la absorción de sistemas $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ". Etapa 02. Balance de masa de CO_2 y NH_3 en la RRL. Proyecto de Investigación, Centro de Investigaciones del Níquel, Unidad de Proyecto Nicaro, 2011, 20 p.

Valle, M. et. al. Estudio de la influencia del campo magnético y la temperatura en la cinética de secado del Alginato de sodio", en Tecnología Química, Vol. XX, No. 3, 2000

Barrios, J. L. "Minerales más importantes de Cuba". IPS, 10 de agosto del 2011. [En línea]

http://www.ipscuba.net/index.php?option=com_k2&view=item&id=1386:de-las-piedras-al-acero&Itemid=10

[Consulta: 15/02/2013]

Oramas J. "El níquel a 8 495 dólares la tonelada". Granma Internacional, 4 de febrero del 2003. [En línea]

<http://www.granma.cu/espanol/feb03/mar4/5niquel.html>

[Consulta: 15/02/2013]

Capítulo 4 proceso de secado [En línea]

[Http://www.google.com.cu/url?Sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&ved=0cdeqfjab&url=http%3A%2F%2Fcatarina.udlap.mx%2Fu_dl_a%2Ftales%2Fdocumentos%2Flim%2Fdavila_n_jr%2Fcapitulo4.pdf&ei=rneaudtnlifnhafg0ydiaw&usg=afqjcnhmgsaelkvkbbk-letqwrqm0sxyfra&bvm=bv.46751780,d.ZWU](http://www.google.com.cu/url?Sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&ved=0cdeqfjab&url=http%3A%2F%2Fcatarina.udlap.mx%2Fu_dl_a%2Ftales%2Fdocumentos%2Flim%2Fdavila_n_jr%2Fcapitulo4.pdf&ei=rneaudtnlifnhafg0ydiaw&usg=afqjcnhmgsaelkvkbbk-letqwrqm0sxyfra&bvm=bv.46751780,d.ZWU)

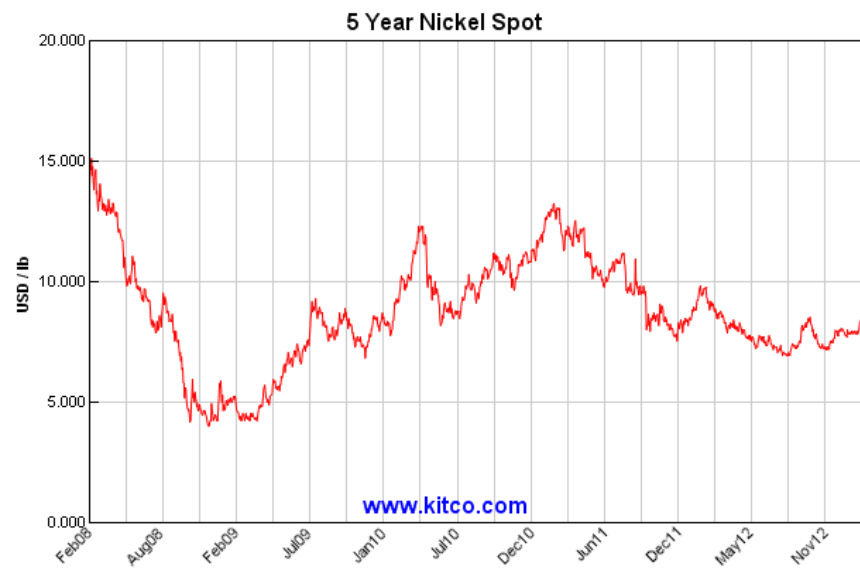
[Consulta: 20/02/2013]

Capitulo 5. Proceso de secado [En línea]

http://www.google.com.cu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0ccwqfjaa&url=http%3a%2f%2fcatarina.udlap.mx%2fu_dl_a%2ftales%2fdocumentos%2flim%2fcabrera_v_a%2fcapitulo5.pdf&ei=rneaudtnlifnhafg0ydiaw&usg=afqjcnng9ctgs_lsi-xi4x9jlhx6b0wkk-g&bvm=bv.46751780,d.zwu

[Consulta: 20/02/2013]

ANEXO A



Fuente: http://www.kitcometals.com/charts/nickel_historical_large.html
Consultado (27/05/2013)

ANEXO B

Análisis de Regresión Múltiple

Variable dependiente: (m)

Parámetro	Estimación	Error estándar	Estadístico T	P-Valor
CONSTANTE	0,0639937	0,0969327	0,660187	0,5207
T	-0,000960521	0,00121889	-0,788031	0,4448
X	0,000246035	0,000104516	2,35403	0,0350
Dp	-0,0000834129	0,000873737	-0,0954668	0,9254
pH	-0,0113611	0,0110986	-1,02365	0,3247
T*X	-0,00000646783	0,00000100957	-6,40649	0,0000
pH*T	0,000182262	0,000142176	1,28195	0,2223
CO2*X	-0,00000439572	0,0000184452	-0,238313	0,8154

Se observa la independencia de la pendiente de caída de humedad en el tiempo del carbonato de níquel, de las propiedades del carbonato; aunque la interacción del pH de la pulpa con la temperatura de secado, mostró significación estadística.