

ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE LOS SULFUROS DE NÍQUEL Y COBALTO CON HIDRÓGENO SULFURO DE SODIO, EN EL LICOR DE DESECHO (WL)

Kinetic study of the precipitation process of nickel and cobalt sulfide to use sodium hydrosulfurde in the waste liquor (WL)

Mercedes SOSA-MARTÍNEZ

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa Email: msosa@ismm.edu.cu

RESUMEN- En el trabajo se realiza un estudio cinético del proceso de precipitación de sulfuros a partir del licor residual WL que se genera en la Empresa Moa Níckel S. A -Pedro Soto Alba. La investigación se realiza a escala de laboratorio empleando una variante de tratamiento del licor en dos etapas de precipitación a diferentes valores de pH, donde se analiza la influencia de los factores que intervienen en el proceso como la temperatura, concentración de hidrógeno sulfuro de sodio y el régimen de agitación, basado en el método factorial completo donde se conjugan los niveles experimentales de las variables estudiadas respecto al grado de precipitación de los principales elementos níquel cobalto, cinc, y cobre. En la primera etapa se logra obtener una mezcla de sulfuros mixtos ricos en cobre y cinc con extracciones superiores a 80 % y 64 % respectivamente, mientras que en la segunda etapa se obtiene un precipitado de color negro correspondiente a los sulfuros de níquel y cobalto cuyas recuperaciones alcanzan valores de 84% y 82%.

Palabras clave: Licor de desecho, WL, medio ambiente, sales dobles, estudio cinético, precipitación de sulfuros.

ABSTRACT- In the work is carried out a kinetic study of the process of sulfurates precipitation starting from the residual liquor WL that is generated in the company Moa Nickel S. A with the objective of recovering the present valuable metals in the same one. The investigation is carried out to laboratory scale using a variant of treatment of the liquor in two precipitation stages to different pH values, where the influence of the factors is analyzed that intervene in the process like the temperature, concentration of hydrogen sulfides of sodium and régime of agitation, based on the complete factorial method where the experimental levels of these variables are conjugated regarding the degree of precipitation of the main elements nickel cobalt, zinc, and copper. In the first stage to obtain a mixture of rich mixed sulfides in copper and zinc with superior extractions to the 80 and 64 %, in the second stage a precipitate

of black color corresponding to the nickel and cobalt sulfide, obtained whose recoveries reach values of 84 and 82 %.

Key words: Waste liquor, WL, environmental, metals, kinetic study, sulfide precipitation.

INTRODUCCIÓN

Durante años se han realizado diversos trabajos dirigidos a lograr la separación de los metales contenidos en el licor residual WL de la empresa mixta Moa Nickel. S. A (Fonseca, 1988; Herrera y Kasavin, 1971; García, 1988; Lasser y otros, 1973; Landazury y otros, 1995; Lovaina y otros, 1998; Pérez, 1987; Pérez, 1991; Suárez, 1998; Morrell, 1990; Sovol, 1981), sin embargo los mismos no han incluido un estudio sobre las transformaciones químico-físicas que tienen lugar en los tratamientos mencionados.

En investigaciones anteriores de la autora (Sosa, 1998; Sosa, Barrabía, 1997, Sosa y otros, 2000; Sosa y Bassas, 2001, 2003) se ha estudiado el comportamiento termodinámico de los sulfuros de níquel y cobalto precipitados con hidrógeno sulfuro de sodio, en una variante de tratamiento aplicada al licor de desecho WL. El estudio se inicia con los cálculos termodinámicos para determinar el pH de precipitación de los sulfuros de níquel, cobalto, cobre y cinc (Zelikman y otros, 1975, 1982) y a partir de los resultados se definen los valores experimentales para dicho parámetro.

Posteriormente se calculan los valores de variación de energía libre para las reacciones de precipitación de los sulfuros a 70 y 90 °C, los que demuestran la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las mismas.

En el presente trabajo a partir de los resultados termodinámicos, se estudia una variante de tratamiento para el licor a escala de laboratorio, que tiene como objetivos: determinar las principales regularidades físico – químicas de la precipitación de los sulfuros a partir del licor de desecho, estudiar la influencia de la velocidad de agitación, la temperatura y la concentración de hidrógeno sulfuro de sodio y elaborar un modelo cinético que caracterice el proceso de precipitación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Licor de desecho WL.

Disolución de hidrógeno sulfuro de sodio $c(\text{NaHS}) = 70 \text{ g/L}$

Disolución de hidrógeno sulfuro de sodio de $c(\text{NaHS}) = 90 \text{ g/L}$.

Carbonato de calcio. P.A. EINECS 2319841.

Equipos

pH- Metro. HI 90 23 C.

Reactor MLW- TLA 30

Bomba de vacío. Telstar.

Horno de Mufla. P – SELECTA.

Balanza Analítica. BP 221 S.

Espectrofotómetro de Absorción Atómica UNICAM SOLAA R 929.

Espectrofotómetro por Plasma Inductivamente Acoplado.

Condiciones de trabajo

En la figura 1 aparece la instalación de laboratorio formada por un reactor (4) totalmente hermético, de capacidad 1 200 mL, con escala de agitación en revoluciones por minuto (rpm), conectado a un termostato(5) para garantizar la temperatura deseada en el sistema y a una instalación de vacío para la toma de muestras, la cual está formada por un frasco trampa (3), otro para el lavado de los gases (2) y una bomba de vacío (1), por la parte superior se efectúa la adición del agente precipitante.

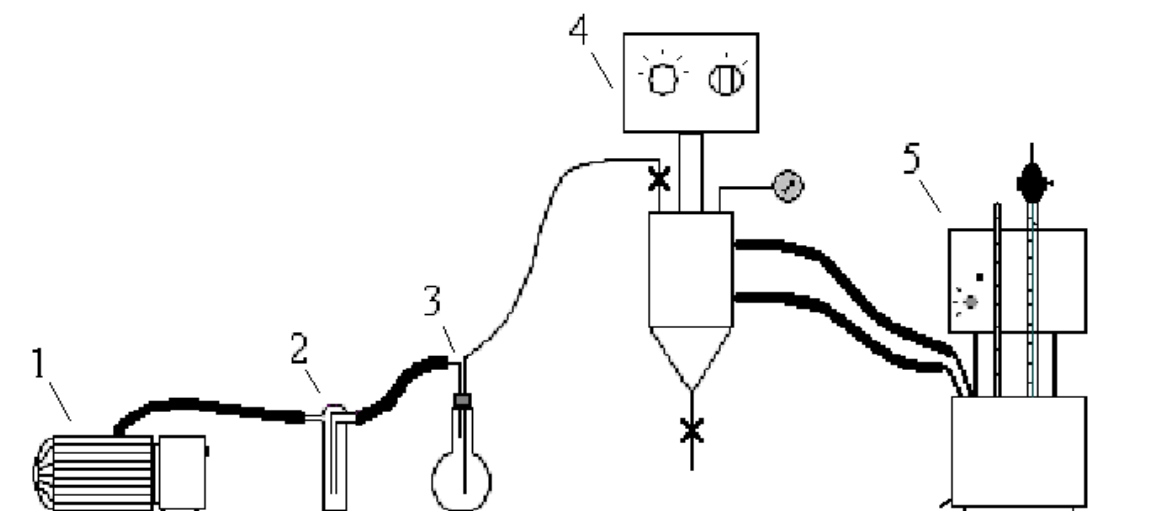


FIGURA 1: Instalación experimental para el tratamiento del licor residual (WL) con hidrogeno sulfuro de sodio. 1- Bomba de vacío, 2- Frasco para el lavado de los gases, 3- Frasco trampa, 4- Reactor, 5- Termostato.

Para el desarrollo del trabajo experimental se utilizó licor de desecho WL, proveniente de la planta de lavaderos de la Empresa Moa Níckel S.A – P.S.A, cuya composición química aparece reflejada en la tabla 1.

TABLA 1. Composición química del licor residual WL (g/L).

pH	Ácido Libre	Ni	Co	Fe	Mn	Zn	Mg	Cr	Al	Cu
1,23	6,6000	0,028	0,0056	1,53	0,603	0,019	5,27	0,38	7,91	0,0003

Para el estudio se aplica un diseño de experimentos a dos niveles, en el cual se fijan valores máximos y mínimos para cada variable, además se determina un total de ocho experimentos a realizar con dos replicas. A continuación se muestran los niveles de estudio y la matriz experimental aplicada.

NIVELES DE ESTUDIO

Niveles	T (K)	η (rpm)	c(NaHS.2H ₂ O) (g/L)
Máximo (+)	363	535	90
Mínimo (-)	343	145	70

MATRIZ EXPERIMENTAL DEL DISEÑO FACTORIAL.

Nº de Pruebas	T (°C)	η (rpm)	c(NaHS) (g/L)
1	363	535	90
2	343	535	90
3	363	145	90
4	342	145	90
5	363	535	70
6	343	535	70
7	363	145	70
8	343	145	70

Para analizar la influencia que ejerce la velocidad de agitación sobre el proceso de precipitación, se varía la frecuencia en la escala de mediciones, en revoluciones por minuto (r.p.m), que presenta el agitador mecánico acoplado al reactor. El cálculo de los valores de velocidad de agitación se realiza por la metodología siguiente:

1. Se toman de la literatura (Perry. R y C. Chilton, 1985) los valores de viscosidad cinemática para el licor a las temperaturas de 343 y 363 K.
2. Se toman los valores de frecuencia de agitación igual a 535 y 145 r.p.m, según la escala del reactor.
3. Se calculan los valores de Reynolds según la expresión (1):

$$Re = \frac{n \cdot d^2}{\nu} \quad (1)$$

Donde:

n: Número de revoluciones por minuto, (r.p.m).

d: Diámetro del impelente, 0,018 m.

ν : Viscosidad cinemática del licor, (m^2/s).

Los resultados alcanzados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2. Valores de Reynolds calculados para los niveles de estudio.

Niveles	n (r.p.m)	$\nu \cdot 10^{-6}$ (m^2/s)	T (K)	Re
Máximo (+)	535	0,326	353	134023,52
		0,415	333	105281,12
Mínimo (-)	145	0,326	353	36324,13
		0,415	333	28534,14

El siguiente paso consiste en el cálculo estequiométrico del volumen de agente precipitante necesario en cada etapa, y de los contenidos de metales presentes en el mismo, para lo cual se emplean disoluciones de hidrógeno sulfuro de sodio de concentraciones 70 y 90 g/L, la tabla 3 muestra los resultados alcanzados.

TABLA 3. Volumen de agente precipitante utilizado en cada etapa de precipitación

Niveles	c(NaHS) g/L	V(NaHS) mL	
		Etapa 1	Etapa 2
Máximo (+)	90	34.07	43.8
Minino (-)	70	65.56	84.29

Parte experimental

Etapa 1. Precipitación de los sulfuros de cobre y cinc.

Procedimiento

Se toma un volumen de 1000 mL de licor de desecho (WL), se transfieren al reactor, se fijan los valores de temperatura y frecuencia de agitación para cada prueba experimental, después de haber alcanzado los mismos se añade el volumen de hidrógeno sulfuro de sodio correspondiente. Se extraen muestras, con la utilización de la instalación de vacío a los tiempos de cinco y diez minutos, como resultado se obtienen precipitados de color gris en ambos casos, los que se filtran hasta separar los sólidos, posteriormente se secan en la estufa a una temperatura de 60 °C. A la disolución

filtrante en cada caso se le mide el pH y se somete al análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica y por plasma.

Etapa 2. Precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto

Procedimiento

Se toma un volumen de 850 mL de la disolución separada en la primera etapa, se mide el pH y se comienza a añadir carbonato de calcio, manteniendo la muestra en constante agitación, hasta ajustar el mismo a 2,5 unidades, se filtra, y el sólido resultante se seca en la estufa a una temperatura de 60 °C, se pesa y se somete al análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica y por plasma.

La disolución filtrante se transfiere al reactor, se fijan los valores de temperatura y velocidad de agitación para cada prueba experimental en esta etapa, una vez alcanzado los mismos, se añade el volumen de hidrógeno sulfuro de sodio correspondiente. Se extraen muestras utilizando la instalación de vacío, después de transcurridos tres, seis y doce minutos, en todos los casos se obtienen precipitados de color negro, los que se filtran y se secan en la estufa a una temperatura de 60 °C hasta separar completamente los sólidos, estos se someten al análisis químico por Difracción de Rayos X.

A las disoluciones filtrantes se les mide el pH y se someten al análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica y por plasma. A partir de los valores obtenidos se calculan los porcentos de recuperación de cada metal en estudio, para las diferentes condiciones de trabajo, en las figuras 2 y 3 se muestran a manera de ejemplo los resultados alcanzados para las pruebas 1 y 2.

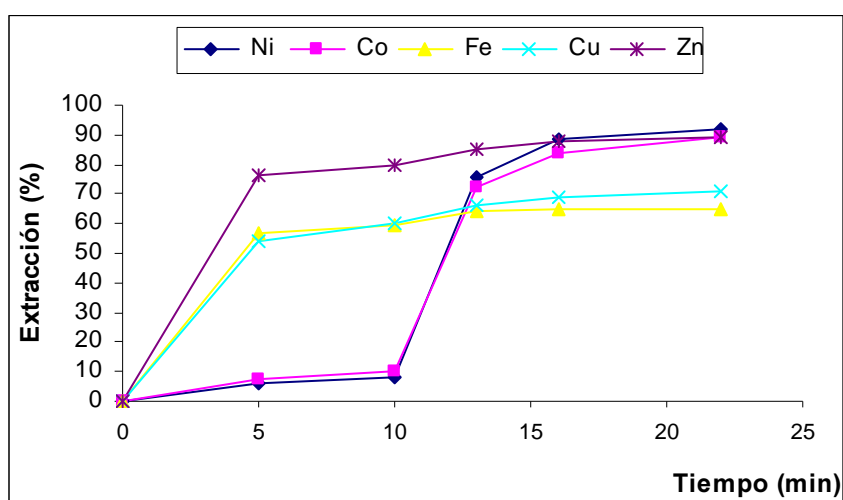


FIGURA 2. Influencia del tiempo en la variación de los valores de extracción en el proceso de precipitación para la prueba 1.

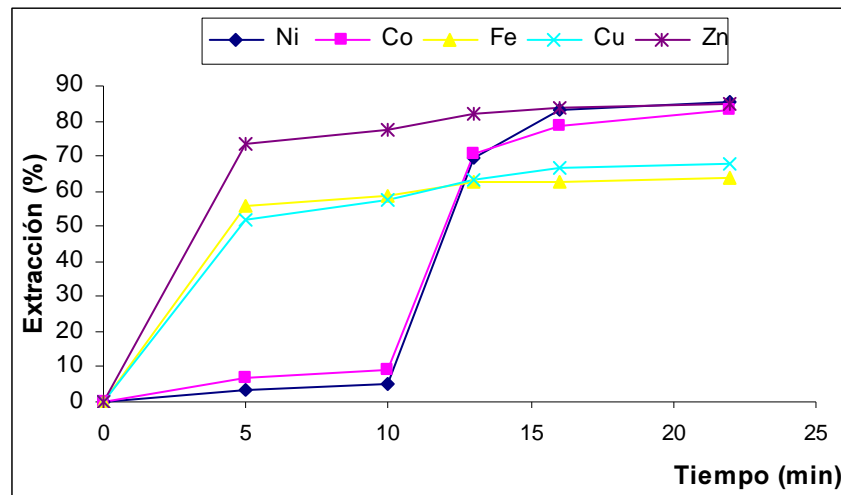


FIGURA 3. Influencia del tiempo en la variación de los valores de extracción en el proceso de precipitación para la prueba 2.

Una vez determinados los parámetros de estudio se procede a realizar la modelación cinética para lo cual se considera la precipitación de sulfuros como un proceso heterogéneo, ya que tiene lugar una separación líquido - sólido, en presencia de más de una fase, cuya expresión más general es:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\alpha i} = k V c_{01}^a c_{02}^b \dots e^{-\frac{E}{RT}} \%sól^m S^p P'_{gas} Re^q \tag{2}$$

Donde:

$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\alpha i}$ Velocidad de la reacción química;

k: Constante de velocidad.

V: Volumen de solución.

C₀: Concentración inicial de reactivos.

R: Constante universal de los gases.

T: Temperatura.

% sól: Contenido de sólido.

S: Superficie de interacción.

P: Presión del gas reactivo.

Re: Reynolds.

a, b, e, m, p, t, q: Coeficientes empíricos a calcular.

A continuación se determinan cada uno de los coeficientes empíricos, para esto es necesario, hallar la dependencia del grado de precipitación en función del tiempo para diferentes condiciones de estudio y calcular el orden de cada parámetro en el proceso.

Con el objetivo de determinar los coeficientes empíricos de manera particular para cada parámetro se utilizan las relaciones siguientes:

Influencia de la temperatura: $\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T\alpha i} = k \cdot Ve^{-\frac{E}{R \cdot T}} \tag{3}$

Influencia de la concentración inicial de reactivos: $\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T\alpha i} = k \cdot Vc_0^a \tag{4}$

Influencia de la agitación (Reynolds):

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{\alpha i}} = k \cdot \text{Re}^p \quad (5)$$

Luego se realizan los cálculos y análisis correspondientes, teniendo en cuenta que en el trabajo se establecen dos niveles de experimentación, a partir de éstos se analiza la influencia de los factores, temperatura, agitación, y concentración de hidrógeno sulfuro de sodio en el proceso de precipitación de los sulfuros de los metales cobre, zinc, níquel y cobalto. A partir de los valores de recuperación o extracción se construyen dos gráficos para cada metal, los que reflejan las variaciones de cada parámetro con respecto al tiempo.

Para analizar la influencia de la temperatura sobre el proceso, se estudia la variación de la velocidad de precipitación para los valores de 343 y 363 K, considerando constantes la concentración de hidrógeno sulfuro de sodio y el régimen de agitación y se determina la energía aparente de activación, según la metodología siguiente:

Para un valor prefijado de extracción (ξ), se determina la influencia del tiempo en el proceso de precipitación, se obtienen los valores de energía de activación, y un modelo para cada metal según las expresiones siguientes:

$$\frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{1\alpha i}}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{2\alpha i}}} = \frac{-\frac{Ea}{RT_1}}{-\frac{Ea}{RT_2}} \quad (6)$$

Aplicando logaritmo:

$$\ln \frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{1\alpha i}}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{T_{2\alpha i}}} = \frac{-\frac{Ea}{RT_1}}{-\frac{Ea}{RT_2}} \quad (7)$$

$$\Delta \ln \left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{1\alpha i} = -\frac{Ea}{R} \Delta \frac{1}{T} \quad (8)$$

Despejando la energía de activación (Ea);

$$Ea = \frac{R\Delta \ln \tau}{\Delta \frac{1}{T}} \quad (9)$$

Los resultados obtenidos para los metales níquel y cobalto se muestran en las figuras 3 y 4, los mismos reflejan la tendencia de extracción de estos metales en forma de sulfuros precipitados. Los valores de la energía de activación calculados por la expresión 10, y los modelos correspondientes para cada metal se observan en la tabla 4.

Los valores obtenidos para la energía de activación se corresponden al régimen difusivo, por lo que se puede afirmar que el proceso se rige por las leyes de la difusión.

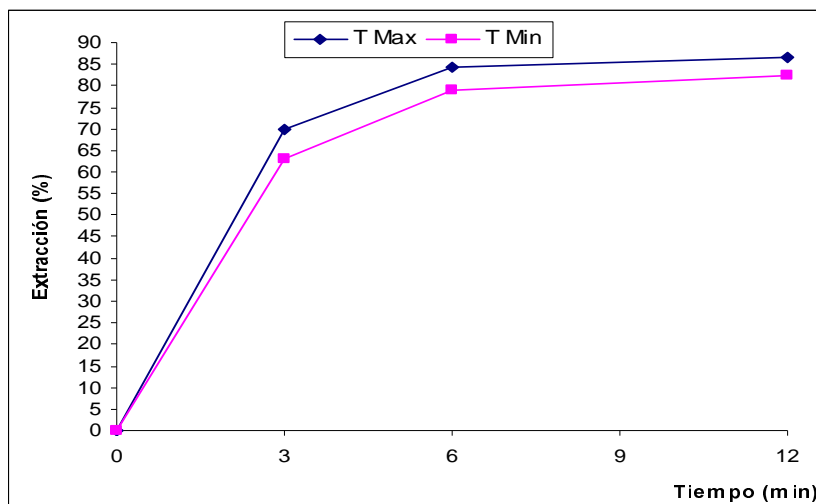


FIGURA 4. Influencia del tiempo en la variación de la recuperación del níquel para los valores de temperatura máximos y mínimos.

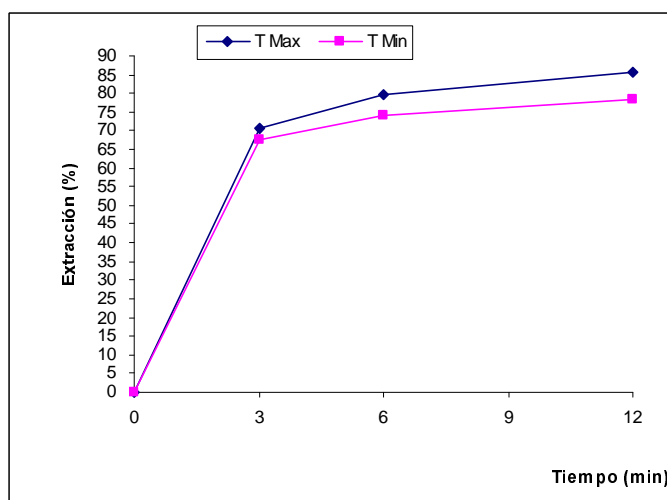


FIGURA 5. Influencia del tiempo en la variación de la recuperación del cobalto para los valores de temperatura máximos y mínimos.

Otro factor que se analiza en el estudio es la influencia de la concentración del agente precipitante, con éste fin se determina la dependencia entre el grado y la duración de la precipitación, para diferentes concentraciones iniciales del reactivo en cuestión, mientras el resto de las variables permanecen constantes, con los resultados obtenidos se determina el orden aparente respecto a cada reactivo químico en el proceso.

La metodología aplicada en éste caso es la determinación del tiempo transcurrido para un valor prefijado de extracción (ξ) y realizar los cálculos correspondientes para cada metal, empleando las expresiones 10, 11, 12 y 13.

TABLA 4. Valores calculados de la energía de activación y los modelos correspondientes para cada metal.

Elementos	Ea (J/mole)	Modelos respecto a la temperatura
Ni	5347,38	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T\alpha i} = k \cdot Ve^{-\frac{5347,38}{R \cdot T}}$
Co	2191,886	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T\alpha i} = k \cdot Ve^{-\frac{2191,88}{R \cdot T}}$
Zn	2806,09	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T\alpha i} = k \cdot Ve^{-\frac{2806,09}{R \cdot T}}$
Cu	3398,316	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T\alpha i} = k \cdot Ve^{-\frac{3398,31}{R \cdot T}}$
Fe	898,725	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T\alpha i} = k \cdot Ve^{-\frac{3398,31}{R \cdot T}}$

$$\frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c1\alpha i}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c2\alpha i}} = \frac{c_{01}^a}{c_{02}^a} \quad (10)$$

Aplicando logaritmo:

$$\log \frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c1\alpha i}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c2\alpha i}} = \log \frac{c_{01}^a}{c_{02}^a} \quad (11)$$

$$\Delta \log \tau = a \cdot \Delta \log c_0 \quad (12)$$

$$\text{Despejando el valor de } a ; \quad a = \frac{\Delta \log \tau}{\Delta \log c_0} \quad (13)$$

Los resultados que se obtienen para el níquel y el cobalto aparecen a continuación en las figuras 6 y 7 y los valores para el grado aparente (a) calculados y modelos obtenidos en función de la concentración de reactivo precipitante para cada metal aparecen en la tabla 5.

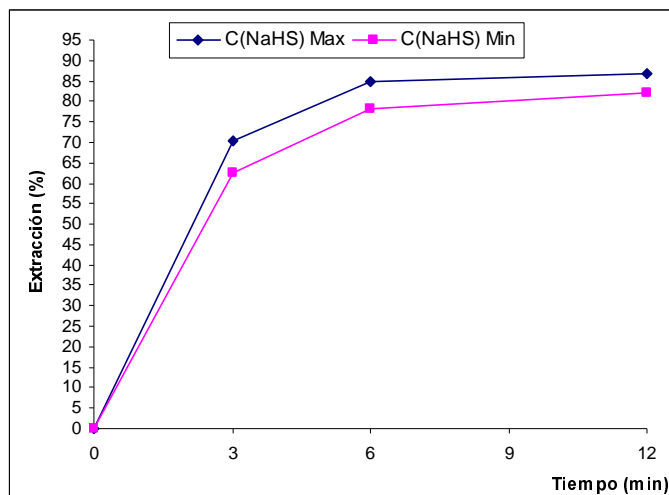


FIGURA 6. Influencia del tiempo en la variación de la recuperación del níquel para los valores de concentración máximos y mínimos.

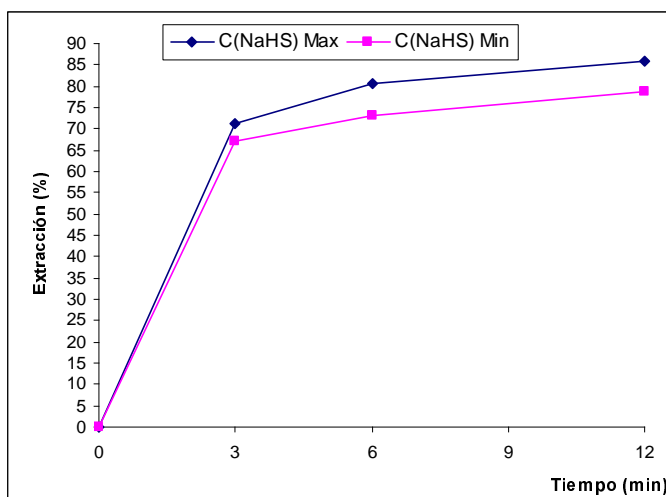


FIGURA 7. Influencia del tiempo en la variación de la recuperación del cobalto para los valores de concentración máximos y mínimos.

Un tercer factor que se analiza es la velocidad de agitación, para establecer el valor límite de esta variable en el proceso. Para la condición de extracción prefijada (ξ) se determina el tiempo de precipitación y se realiza los cálculos correspondientes empleando las expresiones 14, 15, 16 y 17.

$$\frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\text{Re } 1\alpha i}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\text{Re } 2\alpha i}} = \frac{\text{Re}_{01}^p}{\text{Re}_{02}^p} \quad (14)$$

Aplicando logaritmo:

$$\log \frac{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\text{Re } 1\alpha i}}{\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\text{Re } 2\alpha i}} = \log \frac{\text{Re}_{01}^p}{\text{Re}_{02}^p} \quad (15)$$

$$\Delta \ln \tau = p \cdot \Delta \log \text{Re} \quad (16)$$

Despejando el valor de p:

$$p = \frac{\Delta \log \tau}{\Delta \log \text{Re}} \quad (17)$$

TABLA 5. Valores calculados del coeficiente α y modelos correspondientes para cada metal.

Elementos	Grado aparente (α)	Modelos respecto a la c(NaHS)
Ni	0,465	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\Gamma \alpha i} = k \cdot Vc_0^{0,465}$
Co	0,244	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\Gamma \alpha i} = k \cdot Vc_0^{0,244}$
Zn	0,039	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\Gamma \alpha i} = k \cdot Vc_0^{0,039}$
Cu	0,673	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\Gamma \alpha i} = k \cdot Vc_0^{0,673}$
Fe	0,275	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{\Gamma \alpha i} = k \cdot Vc_0^{0,275}$

Los resultados alcanzados para los metales níquel y cobalto se exponen a continuación en las figuras 8 y 9, así como los valores para el coeficiente p y los modelos correspondientes para cada metal en la tabla 6.

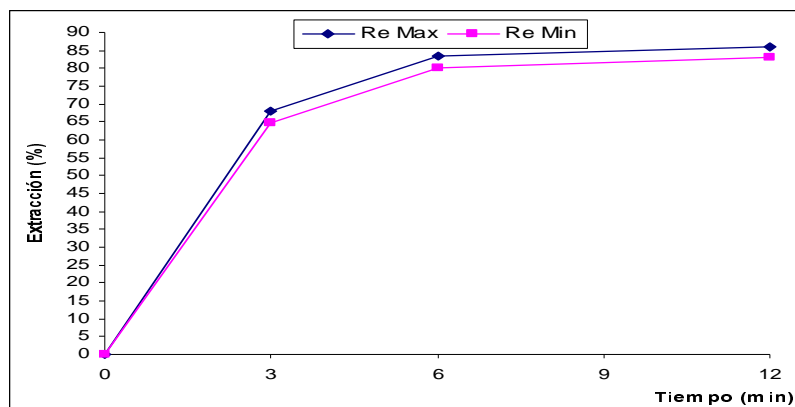


FIGURA 8. Influencia del tiempo en la variación de la recuperación del níquel para los valores de Reynolds máximo y mínimo.

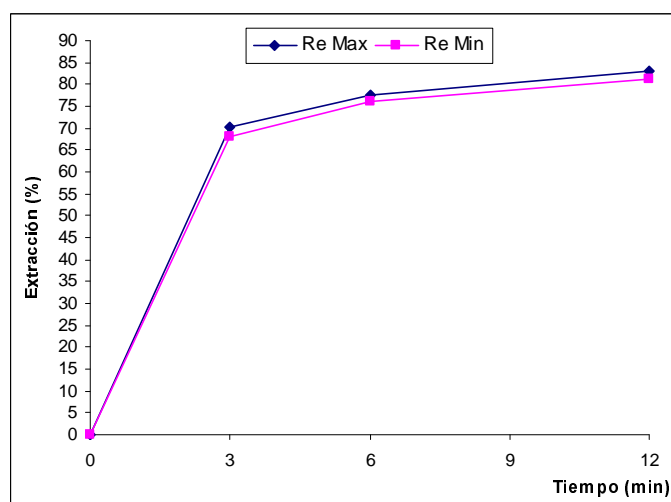


FIGURA 9. Influencia del tiempo en la variación de la recuperación del cobalto para los valores de Reynolds máximo y mínimo.

TABLA 6. Valores calculados del coeficiente (p), y modelos correspondientes para cada metal.

Elementos	Coeficiente (p)	Modelos respecto a la velocidad de agitación.
Ni	0,036	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T_{\alpha i}} = k \cdot \text{Re}^{0,036}$
Co	0,02	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T_{\alpha i}} = k \cdot \text{Re}^{0,02}$
Zn	0,030	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T_{\alpha i}} = k \cdot \text{Re}^{0,03}$

Cu	0,011	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T_{\alpha i}} = k \cdot \text{Re}^{0,011}$
Fe	0,013	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T_{\alpha i}} = k \cdot \text{Re}^{0,013}$

Después de establecer los modelos que caracterizan la influencia de cada factor sobre el proceso de precipitación de los sulfuros de metales a partir del licor residual WL, con hidrógeno sulfuro de sodio, la siguiente etapa es la determinación de las ecuaciones cinéticas que caracterizan el mismo

partiendo de la expresión general que se muestra a continuación:

$$-\frac{dc(\text{Me})}{dt} = (c(\text{Me})_t - c(\text{Me})_e) \cdot k \cdot c(\text{NaHS})^a \cdot \text{Re}^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \quad (18)$$

La expresión 18 se integra, considerando t_0 igual a cero y la $c(\text{Me})_0$ igual a la $c(\text{Me})_{\text{máx.}}$, y se obtiene el modelo en función de la concentración del metal en la disolución según la expresión 19:

$$c(\text{Me})_{t_1} = (c(\text{Me})_{\text{máx}} - c(\text{Me})_e) \cdot \text{Exp}\left(k \cdot c(\text{NaHS})^a \cdot \text{Re}^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \cdot t_1\right) + c(\text{Me})_e \quad (19)$$

Conociendo la expresión 20, se sustituye 19 en la misma y se obtiene la expresión general 21, que permite establecer los modelos en función de las extracciones para cada metal analizado.

$$\zeta(\text{Me})_{t_1} = \frac{c(\text{Me})_{t_1}}{c(\text{Me})_{\text{máx}}} \cdot 100 \quad (20)$$

$$\zeta(\text{Me})_{t_1} = \frac{100}{c(\text{Me})_{\text{máx}}} \cdot (c(\text{Me})_{\text{máx}} - c(\text{Me})_e) \cdot \text{Exp}\left(k \cdot c(\text{NaHS})^a \cdot \text{Re}^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \cdot t_1\right) + c(\text{Me})_e \quad (21)$$

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Para analizar la influencia de la temperatura, frecuencia de agitación y concentración del agente precipitante, se aplicó un diseño de experimentos factorial a dos niveles y se obtuvo la matriz experimental correspondiente, para conformar la misma se tuvo en cuenta que la temperatura de salida del licor es aproximadamente de 90° C, y se escogieron los valores en un rango entre 70 y 90° C. Así mismo las concentraciones se tomaron entre 70 y 90 g/L, por referencia de estudios

anteriores y la experiencia industrial, por su parte las frecuencias de agitación se seleccionaron de acuerdo a las condiciones del reactor.

El estudio cinético del proceso de precipitación se realizó a partir de las muestras de licor que fueron tomadas a los tiempos 5 y 10 minutos en la primera etapa y 3, 6 y 12 minutos, en la segunda.

La tabla 3 muestra los valores de la energía de activación calculados en el intervalo de 2386-16706 J/mole (Zelikman y otros, 1982) y además se puede comprobar la ocurrencia de la precipitación de los sulfuros de níquel, cobalto, cinc y cobre, los resultados alcanzados demuestran que el proceso transcurre en el régimen cinético, no siendo así para el caso de los sulfuros de hierro y cobalto, ya que presentan valores inferiores de energía de activación, por lo que se infiere que la precipitación transcurre en el régimen de transición y difusivo respectivamente.

El análisis de los resultados experimentales indica que la temperatura es uno de los factores con mayor influencia sobre la velocidad de las reacciones químicas estudiadas como se puede apreciar en las figuras 4 y 5 para los metales níquel y cobalto, con esto se corroboran los estudios anteriores (Sosa, M y A Milian, 2002), además la investigación mostró la marcada influencia que ejerce dicho factor sobre la calidad del proceso de precipitación, como se observa en las figuras 4 y 5, en la segunda etapa se logra el 84 % para el níquel y el 82% para el cobalto.

En los gráficos de extracción con respecto al tiempo para los valores de concentración máximos y mínimos (figuras 6 y 7), se puede apreciar que la concentración influye considerablemente en el proceso de precipitación mostrando un comportamiento uniforme en todos los casos.

Los resultados del cálculo del coeficiente α mostrados en la tabla 5, al igual que en los estudios precedentes, demuestran que el orden de la reacción es fraccionario y menor que la unidad, lo que evidencia que el proceso de precipitación de los sulfuros estudiados se desarrolla en el régimen cinético.

Los datos obtenidos en las pruebas experimentales demuestran que a valores de concentración de hidrógeno sulfuro de sodio de 90 g/L se obtienen en los tiempos de 6 y 12 minutos las mayores extracciones, según muestran las figuras 6 y 7 para el níquel y cobalto, comportamiento similar para el resto de los metales analizados.

De acuerdo con los cálculos realizados se puede asegurar que la velocidad de agitación en los niveles estudiados como se muestra en las figuras 8 y 9 para el níquel y cobalto, no provoca cambios significativos sobre el proceso de precipitación, obteniéndose al igual que en estudios anteriores las mayores extracciones para los valores máximos del régimen de agitación, este resultado está asociado a la formación de zonas de sobresaturación locales.

Los modelos cinéticos obtenidos demuestran la influencia de los parámetros estudiados sobre el tiempo de precipitación.

En la valoración ambiental del trabajo se comprueba que al tratar el licor ácido WL con hidrogeno sulfuro de sodio se alcanzan valores de temperatura, conductividad eléctrica y concentración de los metales en los rangos establecidos por la Norma Cubana para vertimientos en ríos y zonas costeras, que no son cumplidos por el licor de desecho que se vierte sin tratamiento.

A partir de la expresión 21 se establecen las ecuaciones cinéticas resultantes para cada metal analizado, las que se muestran a continuación:

$$\zeta(Me)t_1 = \frac{100}{c(Me)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Me)_{m\acute{a}x} - c(Me)e) \cdot \text{Exp} \left(k \cdot c(NaHS)^a \cdot \text{Re}^q \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Me)e$$

Para cada metal analizado tenemos que:

$$\zeta(Cu)t_1 = \frac{100}{c(Cu)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Cu)_{m\acute{a}x} - c(Cu)e) \cdot \text{Exp} \left(0,020 \cdot c(NaHS)^{0,673} \cdot \text{Re}^{0,011} \cdot e^{-\frac{3398,31}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Cu)e$$

$$\zeta(Zn)t_1 = \frac{100}{c(Zn)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Zn)_{m\acute{a}x} - c(Zn)e) \cdot \text{Exp} \left(0,211 \cdot c(NaHS)^{0,039} \cdot \text{Re}^{0,03} \cdot e^{-\frac{2806,09}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Zn)e$$

$$\zeta(Fe)t_1 = \frac{100}{c(Fe)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Fe)_{m\acute{a}x} - c(Fe)e) \cdot \text{Exp} \left(0,117 \cdot c(NaHS)^{0,275} \cdot \text{Re}^{0,013} \cdot e^{-\frac{8987,25}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Fe)e$$

$$\zeta(Ni)t_1 = \frac{100}{c(Ni)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Ni)_{m\acute{a}x} - c(Ni)e) \cdot \text{Exp} \left(0,026 \cdot c(NaHS)^{0,465} \cdot \text{Re}^{0,036} \cdot e^{-\frac{5347,38}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Ni)e$$

$$\zeta(Co)t_1 = \frac{100}{c(Co)_{m\acute{a}x}} \cdot (c(Co)_{m\acute{a}x} - c(Co)e) \cdot \text{Exp} \left(0,108 \cdot c(NaHS)^{0,244} \cdot \text{Re}^{0,2} \cdot e^{-\frac{2191,88}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(Co)e$$

Las ecuaciones cinéticas calculadas en función de las extracciones dan una idea del comportamiento de los parámetros estudiados en función del tiempo de precipitación, además reflejan la influencia de los factores analizados sobre el proceso.

CONCLUSIONES

1. Se comprobó experimentalmente en las pruebas realizadas la influencia con tendencia positiva de los parámetros: velocidad de agitación, temperatura y concentración de hidrógeno sulfuro de sodio sobre el proceso de precipitación de los sulfuros a partir del licor de desecho.
2. Se determinó que la coloración gris que experimenta el precipitado en la primera etapa corresponde principalmente a los sulfuros mixtos de cinc, hierro y cobre ya que las extracciones del níquel y el cobalto no superan el 5 %.

3. En la prueba 1 se alcanzan las mayores recuperaciones, cuyas condiciones de trabajo fueron:
 $T = 363 \text{ K}$, $\eta = 535 \text{ rpm}$ y $c(\text{NaHS}) = 90 \text{ g/L}$.

4. Se obtuvieron los modelos cinéticos que caracterizan los parámetros estudiados, para cada metal según la expresión general:

$$\zeta(\text{Me})t_1 = \frac{100}{c(\text{Me})_{\text{máx}}} \cdot (c(\text{Me})_{\text{máx}} - c(\text{Me})e) \cdot \text{Exp} \left(k \cdot c(\text{NaHS})^a \cdot \text{Re}^q \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot t_1 \right) + c(\text{Me})e$$

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Fonseca, M. Separación de níquel y cobalto en licores ácidos. Informe Técnico. C.I.S. Moa, 1988.
- Herrera, V y Kasavin, J. Separación del níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones carbonato amoniacaes. Informe Técnico. C.I.P.I.M.M, 1971.
- Lasser, J y otros. Eliminación del efecto nocivo de acidez final del licor WL. Informe Técnico. C.I.S. Moa. 1973.
- Landazury, S y otros. Proceso de tratamiento del licor WL con amoniaco. Folleto. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1995.
- Lobaina, O y otros. Pruebas a escala de banco para analizar el uso del sulfuro de sodio en la precipitación de sulfuros. Informe de Investigación. C.I.L, 1998.
- Pérez, A. J. Estudio cinético de la reacción de neutralización entre el licor y el coral. Trabajo de Diploma. (ISPJAE). La Habana, 1987.
- Pérez, F. Estudio cinético de la reacción de neutralización del licor WL con un pH = 4.5. Informe Técnico. Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1991.
- Perry, R; C. Chilton: Chemical Engineers Handbook. Tomo I: La Habana. Edición Revolucionaria, 1985.
- Sosa, M. M. Recopilación bibliográfica sobre los distintos trabajos realizados para el tratamiento de los licores ácidos. Informe Técnico. Facultad de Metalurgia y Electromecánica (ISMM). Moa, 1997.
- Suárez, A. Análisis del proceso de precipitación de sulfuros a partir de licores carbonato amoniacaes. Tesis en opción a Master en ingeniería de procesos. Universidad de Oriente, 1998.
- Fonseca, M. Separación de níquel y cobalto en licores ácidos. Informe Técnico C.I.S, Moa,1988.
- García. R. Tratamiento de residuales de la E.P.S.A. Informe Técnico. CIS, Moa, 1988.
- Landazury, S. "Proceso de tratamiento del licor WL con amoniaco". Facultad de Ciencias Naturales. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba,1995.
- Morrell, A. "Desarrollo de una metodología para la descontaminación del WL y recuperación de algunos valores metálicos". Trabajo de Diploma. Facultad de Ciencias Naturales Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, 1990.
- Perry, R. ; C. Chilton: Chemical engineers Handbook. Tomo I La Habana Edición Revolucionaria. 1985.
- Sifonte, S. Determinación de las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del lico WL con carbonato de calcio. Informe CIS. Moa, 1974.
- Sosa, M. M. "Separación de compuestos químicos a partir del licor RL, de la Empresa Pedro Soto Alba". Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba. 1998.

- Sosa, M.M., Barrabia, E. “Estudio preliminar de una variante de recuperación de valores metálicos a partir del licor ácido de la E.P.S.A”. Trabajo de diploma. Facultad de Metalurgia. ISMM Moa, 1997.
- Sosa, M., M, Labrada, A. y Miranda. “Estudio sobre el aprovechamiento del licor de desecho WL de la Empresa Cdte Pedro Soto Alba”. Trabajo de diploma. Facultad de Metalurgia y Electromecánica (ISMM), 2000.
- Sosa, M. P,R, Bassas. “Recuperación de metales del licor de desecho WL en forma de compuestos Químicos”Revista Minería y Geología. Moa, Vol 3y 4, 2001.
- Sosa, M. P,R, Bassas. “Termodinámica del proceso de precipitación de sulfuros de níquel y cobalto separados del licor de desecho WL”Revista Tecnología Química.2003 ISBN: 959-207-099-7. Santiago de Cuba, 2003.
- Sovol, I. Utilización del licor WL al 20% para el lavado de las colas del mineral laterítico. Informe CIS. Moa, 1981.
- Zelikman. A.N.; G. M. Voldman.; L. V. Beliaevskaya. Teoría de los procesos Hidrometalúrgicos, Moscú. Editorial Metalurgia, 1975, pag 328 – 352.
- Zelikman. A. N, Voldman L.V, Beliaevskaya. Teoría de los procesos hidrometalúrgicos. V/O Vnesh targizdat. Moscú, 1982.