

Precipitación de sulfuros metálicos a partir de licor residual ácido: modelos y ecuaciones cinéticas

Mercedes Sosa-Martínez
Miguel Garrido-Rodríguez

Resumen

Con el fin de complementar el estudio termodinámico de la precipitación de sulfuros metálicos en licor residual ácido, la presente investigación tuvo el propósito de obtener los modelos y las ecuaciones cinéticas. Se utilizó para ello la metodología propuesta por Dobrojotov & Rodríguez, la cual, a partir del método gráfico, permite determinar los exponentes empíricos y las ecuaciones y modelos cinéticos que caracterizan de forma particular la influencia de diferentes variables sobre la velocidad del proceso de precipitación y rigen el comportamiento de las distintas especies metálicas. Los modelos y ecuaciones obtenidas establecen la dependencia entre la velocidad del proceso de precipitación de sulfuros en el licor residual ácido de la tecnología de lixiviación ácida a presión y las variables temperatura, velocidad de agitación y concentración de agente precipitante (hidrogenosulfuro de sodio) para las especies metálicas cobre, zinc, cobalto y níquel.

Palabras clave

Precipitación selectiva; modelos cinéticos; ecuaciones cinéticas; sulfuros metálicos; licor residual; lixiviación ácida; cobre; zinc; cobalto; níquel.

Precipitation of mixed sulphides in acidic liquor effluents

Abstract

The objective of this investigation was to develop kinetic equations and models in order to complement the thermodynamic study of the mixed sulphide precipitation in the acidic liquor effluent. The methodology proposed by Dobrojtov & Rodríguez was used, based on the graphic method to determine the empirical exponents, kinetic equations and models; which distinctively characterize the impact of the various variables on the precipitation velocities and control the behavior of all the different metals. The models and equations indicate the relation between sulphide precipitation velocity in the acidic liquor effluents in the pressure acid leach technology and the temperature agitation velocity and the concentration of the precipitating agent (sodium hydrogen sulphide) for metals; such as, copper, zinc, cobalt and nickel.

Keywords

Selective precipitation; kinetic models; kinetic equations; mixed sulphides; liquor effluents; acid leach; copper; zinc; cobalt; nickel.

1. INTRODUCCIÓN

La precipitación de sulfuros se considera un proceso heterogéneo, ya que consiste en una separación líquido-sólido, con la presencia de más de una fase. Para el estudio de este proceso se realiza un análisis termodinámico (Sánchez *et al.* 2006; Sosa & Garrido 2009; Zelikman & Voldman 1982) y cinético (Lacmann *et al.* 1999; Miranda & Sosa 2002; Aguilar *et al.* 2003) que aporta información acerca del comportamiento de las especies químicas y la influencia de diferentes parámetros en el mismo.

En una investigación previa quedaron establecidos los modelos termodinámicos que rigen el proceso de precipitación de sulfuros de cobre, zinc, cobalto y níquel a partir del licor residual ácido de la tecnología de lixiviación ácida a presión. Como continuidad del estudio termodinámico se realiza esta investigación cinética con el objetivo de establecer la dependencia entre la velocidad de precipitación y las principales variables que influyen sobre el proceso, como son la temperatura, velocidad de agitación y concentración del agente precipitante empleado. Ambos tipos de modelos (termodinámicos y cinéticos) han sido establecidos para dos rangos de pH (1,2 -1,8 y 2,3 -2,4), correspondiendo cada uno de ellos a una etapa experimental; se aplicó un diseño factorial completo a dos niveles con tres variables y ocho pruebas, como se describe en Sosa & Garrido (2009).

Dobrojtov & Rodríguez (1980, 1988) proponen la metodología general de investigación la cual, a partir del método gráfico, permite determinar los exponentes empíricos y las ecuaciones y modelos cinéticos que caracterizan de forma particular la influencia de diferentes factores sobre la velocidad del proceso de precipitación y que rigen el comportamiento de cada una de las especies investigadas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Metodología empleada

Se aplicó la metodología de Dobrojtov & Rodríguez (1988) que consiste en lo siguiente:

1. Se realizan las pruebas experimentales de acuerdo con el diseño de experimentos.
2. Se realizan gráficos de recuperación contra tiempo (ξ vs t) para los niveles máximos y mínimos prefijados de cada variable en estudio, manteniendo constante las dos restantes. Se construyen tantos gráficos como sean necesarios de acuerdo con la matriz de experimentación.
3. Se determina la velocidad de reacción en cualquier instante de tiempo (t) por medio de la expresión (1):

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\alpha i} = \tan \beta \quad (1)$$

4. Para determinar la influencia de cada variable sobre la velocidad de los procesos de precipitación se parte de la expresión general (2):

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\alpha i} = kV c_{01}^a c_{02}^b \dots e^{-\frac{Ea}{RT}} \% sol^m S^p P_{gas}^t Re^q \quad (2)$$

Para el caso particular de esta investigación se obtuvo, a partir de la expresión general (2) de Dobrojtov & Rodríguez (1988), la expresión (3) que incluye las variables en estudio: temperatura, concentración de agente precipitante (NaHS) y velocidad de agitación.

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\alpha i} = kV c_{01}^a \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} Re^q \quad (3)$$

Donde:

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

k : Constante específica de velocidad

V : Volumen de disolución; L

c_0 : Concentración inicial de reactivos; g/L

R : 8,31 J/mol.K

T : Temperatura; K

Re : Número de Reynolds

Ea : Energía de activación; J

a, q : Coeficientes empíricos a calcular.

La influencia de la temperatura sobre los niveles de recuperación de las especies metálicas se evaluó a partir del valor de la energía de activación aparente (Ea), mientras la de concentración de agente precipitante (c_0) y velocidad de agitación (Re) se obtuvo de los coeficientes empíricos a y q , respectivamente. Para ello se utilizaron las expresiones 4, 5 y 6.

Energía de activación

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T\alpha i} = kV e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (4)$$

Coefficiente a

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c_{\alpha i}} = kV c_{01}^a \quad (5)$$

Coefficiente q

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Re \alpha i} = kV Re^q \quad (6)$$

Primeramente se determinaron los coeficientes empíricos y luego, mediante el método gráfico, la energía de activación aparente y la constante k . Establecidos los modelos cinéticos a partir la expresión general (3) propuesta por Dobrojotov & Rodríguez (1988) se determinan a través de la expresión (17), para cada especie metálica, las ecuaciones cinéticas que caracterizan el proceso de precipitación de sulfuros.

2.2. Determinación de las ecuaciones cinéticas

Partiendo de la expresión general (2), para el proceso de precipitación de los sulfuros a partir de disoluciones de sulfatos, se obtiene la expresión (7):

$$\frac{dc(Me)}{dt} = -kV(c(Me)t - c(Me)e) \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot \left(e^{-\frac{E}{RT}}\right) \quad (7)$$

Integrando la expresión (7) desde $t = 0$ hasta t , queda la ecuación (8): considerando $t_0 = 0$ y $c(Me)_0 = c(Me)_{m\acute{a}x}$

$$\int_{c(Me)_{t_0}}^{c(Me)_{t_e}} \frac{dc(Me)}{(c(Me)t - c(Me)e)} = -k \cdot V \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot \left(e^{-\frac{E}{RT}}\right) \cdot \int_{t_0}^{t_e} dt \quad (8)$$

Resolviendo la integral se obtiene la expresión (9):

$$\ln \frac{(c(Me)_t - c(Me)_e)}{(c(Me)_{m\acute{a}x} - c(Me)_e)} = -k \cdot V \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot \left(e^{-\frac{E}{RT}}\right) \cdot t \quad (9)$$

Aplicando la exponencial a la expresión (9), queda la expresión (10):

$$\frac{(c(Me)_t - c(Me)_e)}{(c(Me)_{m\acute{a}x} - c(Me)_e)} = \text{Exp} \left(-k \cdot V \cdot c(NaHS)^a \cdot Re^q \cdot \left(e^{-\frac{E}{RT}}\right) \cdot t \right) \quad (10)$$

Despejando, se obtiene el modelo en función de la concentración de la especie metálica en el precipitado a través de la expresión (11):

$$c(Me)_t = c(Me)_{m\acute{a}x} - c(Me)_e \cdot \text{Exp} \left(-k \cdot c(NaHS)^a \cdot \text{Re}^q \cdot \left(e^{-\frac{E}{RT}} \right) \cdot t \right) + c(Me)_e \quad (11)$$

Considerando que (12) es:

$$K = \left(k \cdot V \cdot c(NaHS)^a \cdot \text{Re}^q \cdot \left(e^{-\frac{E}{RT}} \right) \right) \quad (12)$$

Aplicando la propiedad distributiva se obtiene (13):

$$c(Me)_t = c(Me)_{m\acute{a}x} e^{-Kt} - c(Me)_e \cdot e^{-Kt} + c(Me)_e \quad (13)$$

Si $c(Me)_e$ es factor común, entonces se obtiene el modelo cinético general de precipitación (14):

$$c(Me)_t = c(Me)_{m\acute{a}x} \cdot e^{-Kt} - c(Me)_e \left[e^{-Kt} - 1 \right] \quad (14)$$

El modelo cinético general puede ser aplicado tanto al líquido (disolución) como al sólido. Para el primero se utiliza la expresión (15) y para el segundo, la (16).

$$\zeta(Me)_t = \left(1 - \frac{c(Me)_t}{c(Me)_{m\acute{a}x}} \right) 100 \quad (15)$$

$$\zeta(Me)_t = \left(\frac{c(Me)_t}{c(Me)_{m\acute{a}x}} \right) 100 \quad (16)$$

Sustituyendo (15) en (14) se obtiene (17), que representa la ecuación cinética general:

$$\zeta(Me)_t = \left(1 - \frac{c(Me)_{m\acute{a}x} \cdot e^{-Kt} - c(Me)_e \left[e^{-Kt} - 1 \right]}{c(Me)_{m\acute{a}x}} \right) 100 \quad (17)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aunque se obtuvieron gráficos para todos los pares de pruebas y las especies metálicas en estudio, los resultados se ejemplifican con el más representativo de cada etapa para cada variable.

3.1. Influencia de la temperatura

Las Figuras 1 y 2 reflejan la tendencia de recuperación de cobre (etapa 1) y níquel (etapa 2), respecto al tiempo, en los sulfuros precipitados para las pruebas 1 y 2.

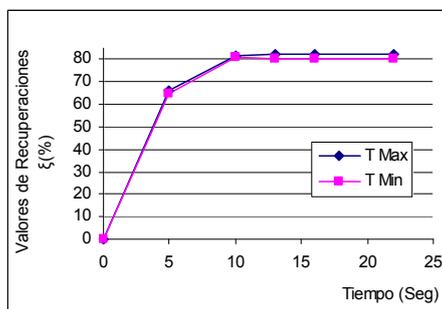


Figura 1. Comportamiento de la recuperación de cobre. Pruebas 1 y 2.

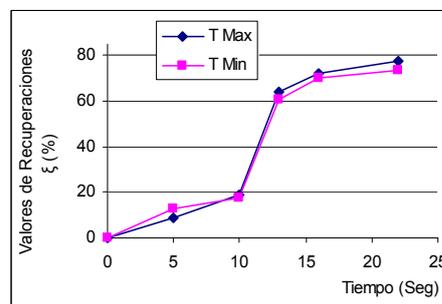


Figura 2. Comportamiento de la recuperación de níquel. Pruebas 1 y 2.

Las expresiones siguientes (18, 19, 20 y 21) corresponden a los valores calculados de energía de activación aparente, y muestran los resultados de la influencia de la temperatura.

Para el cobre:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T_{ai}} = 1,246 \cdot V e^{-\frac{544,295}{RT}} \quad (18)$$

Para el zinc:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T_{ai}} = 1,3294 \cdot V e^{-\frac{353,86}{RT}} \quad (19)$$

Para el níquel:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{T_{ai}} = 1,2459 \cdot V e^{-\frac{548,017}{RT}} \quad (20)$$

Para el cobalto:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{\tau_{ai}} = 1,4104 \cdot V e^{-\frac{177,96}{RT}} \quad (21)$$

3.2. Influencia de la concentración del agente precipitante NaHS

Los gráficos de las Figuras 3 y 4 reflejan la tendencia de recuperación del zinc (etapa 1) y del cobalto (etapa 2).

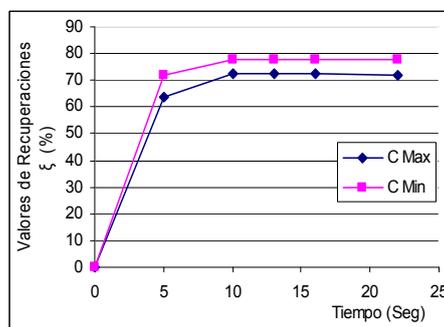


Figura 3. Comportamiento de la recuperación de zinc. Pruebas 1 y 5

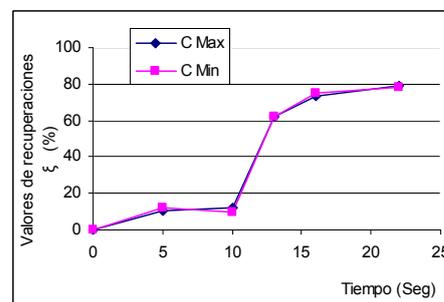


Figura 4. Comportamiento de la recuperación de cobalto. Pruebas 1 y 5

A partir de los gráficos se estableció el orden aparente de reacción respecto a cada especie metálica en las etapas 1 y 2. Los resultados para la influencia de la concentración de agente precipitante se muestran en las expresiones 22, 23, 24 y 25:

Para el cobre:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c_{\alpha i}} = kV c_0^{0,0317} \quad (22)$$

Para el zinc:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c_{\alpha i}} = kV c_0^{0,0317} \quad (23)$$

Para el níquel:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c_{\alpha i}} = kV c_0^{0,0119} \quad (24)$$

Para el cobalto:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{c\alpha i} = kV c_0^{0,0159} \quad (25)$$

3.3 Influencia de la velocidad de agitación (Reynolds)

Las Figuras 5 y 6 representan la influencia de la velocidad de agitación en las recuperaciones de cobre (etapa 1) y níquel (etapa 2) para las pruebas 1 y 3.

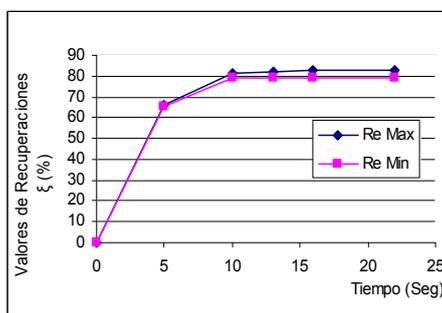


Figura 5. Comportamiento de la recuperación de cobre. Pruebas 1 y 3

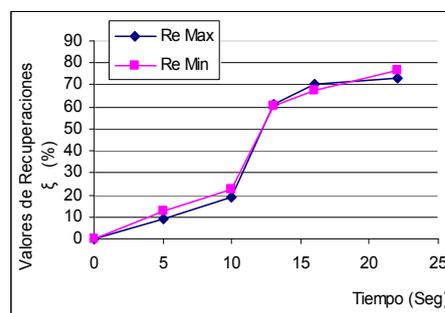


Figura 6. Comportamiento de la recuperación de níquel. Pruebas 1 y 3

La influencia de la velocidad de agitación se muestra en las expresiones de la 26 a la 29:

Para el cobre:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Re\alpha i} = kV Re^{0,0150} \quad (26)$$

Para el zinc:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Re\alpha i} = kV Re^{0,0306} \quad (27)$$

Para el níquel:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Re\alpha i} = kV Re^{0,0102} \quad (28)$$

Para el cobalto:

$$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau}\right)_{Re\alpha i} = kV Re^{0,0103} \quad (29)$$

3.4. Modelos y ecuaciones cinéticas

Las expresiones (30 - 33) representan los modelos para cada especie metálica estudiada. La forma de los mismos y los valores de los coeficientes constituyen una regularidad cinética para el proceso. En los modelos se observa que el parámetro de mayor influencia sobre el proceso es la temperatura.

$$\text{Cobre:} \quad \left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Cu} = 1,246 V c_0^{0,0317} \cdot e^{-\frac{544,295}{RT}} Re^{0,0150} \quad (30)$$

$$\text{Zinc:} \quad \left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Zn} = 1,329 V c_0^{0,0317} \cdot e^{-\frac{357,86}{RT}} Re^{0,0306} \quad (31)$$

$$\text{Níquel:} \quad \left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Ni} = 1,2459 V c_0^{0,0119} \cdot e^{-\frac{548,0175}{RT}} Re^{0,0102} \quad (32)$$

$$\text{Cobalto:} \quad \left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Co} = 1,4104 V c_0^{0,0159} \cdot e^{-\frac{177,96}{RT}} Re^{0,0103} \quad (33)$$

La Tabla 1 ofrece, para los cuatro pares de pruebas de cada especie metálica, los valores promedios de energía de activación aparente y de los coeficientes empíricos, así como los modelos que muestran la influencia sobre el proceso de precipitación de los sulfuros de las variables temperatura, concentración de agente precipitante y velocidad de agitación.

Tabla 1. Valores medios de los exponentes empíricos y modelos cinéticos para cada especie metálica

Iones	Ea (J/mol)	(a)	(p)	Modelos
Cu	544,295	0,0317	0,0150	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Cu} = 1,246 V c_0^{0,0317} \cdot e^{-\frac{544,295}{RT}} Re^{0,0150}$
Zn	357,860	0,0317	0,0306	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Zn} = 1,329 V c_0^{0,0317} \cdot e^{-\frac{357,86}{RT}} Re^{0,0306}$
Ni	548,017	0,0119	0,0102	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Ni} = 1,2459 V c_0^{0,0119} \cdot e^{-\frac{548,0175}{RT}} Re^{0,0102}$
Co	177,960	0,0159	0,0103	$\left(\frac{d(\xi)}{d\tau} \right)_{Co} = 1,4104 V c_0^{0,0159} \cdot e^{-\frac{177,96}{RT}} Re^{0,0103}$

A partir de la expresión (17), para cada especie metálica se obtienen las ecuaciones cinéticas (34 - 37):

$$\xi (Cu)_t = \left(1 - \frac{c(Cu)_{max} \cdot e^{-K_1 \cdot t} - c(Cu)_e [e^{-K_1 t} - 1]}{c(Cu)_{max}} \right) \cdot 100 \quad (34)$$

$$\xi (Zn)_t = \left(1 - \frac{c(Zn)_{max} \cdot e^{-K_2 \cdot t} - c(Zn)_e [e^{-K_2 t} - 1]}{c(Zn)_{max}} \right) \cdot 100 \quad (35)$$

$$\xi (Ni)_t = \left(1 - \frac{c(Ni)_{max} \cdot e^{-K_3 \cdot t} - c(Ni)_e [e^{-K_3 t} - 1]}{c(Ni)_{max}} \right) \cdot 100 \quad (36)$$

$$\xi (Co)_t = \left(1 - \frac{c(Co)_{max} \cdot e^{-K_4 \cdot t} - c(Co)_e [e^{-K_4 t} - 1]}{c(Co)_{max}} \right) \cdot 100 \quad (37)$$

Donde:

$$K_1 = 1,246 \cdot V c_0^{0,0317} \cdot e^{-\frac{544,295}{RT}} Re^{0,0150}$$

$$K_2 = 1,329 \cdot V c_0^{0,0317} \cdot e^{-\frac{5353,86}{RT}} Re^{0,0306}$$

$$K_3 = 1,2459 \cdot V c_0^{0,0119} \cdot e^{-\frac{548,017}{RT}} Re^{0,0102}$$

$$K_4 = 1,4104 \cdot V c_0^{0,0159} \cdot e^{-\frac{177,96}{RT}} Re^{0,0103}$$

Las ecuaciones cinéticas calculadas en función de las extracciones constituyen otra regularidad cinética que caracterizan el comportamiento de los parámetros respecto al tiempo, en las cuales se refleja la influencia de los factores analizados sobre el proceso de precipitación de sulfuros.

Los resultados mostraron que la temperatura tiene una mayor influencia sobre el proceso de precipitación, tanto en la primera como en la segunda etapa, seguida de la velocidad de agitación y de la concentración de agente precipitante.

Otro aspecto a resaltar es la influencia que ejerce cada una de las variables, lo que se corrobora por los valores de los coeficientes en las ecuaciones cinéticas como sigue: en primer lugar la temperatura, posteriormente la velocidad de agitación, y por último la concentración de hidrogenosulfuro de sodio, lo cual se observa en todo el intervalo de tiempo para las especies analizadas.

Las ecuaciones cinéticas obtenidas caracterizan el proceso de precipitación de sulfuros de cobre, zinc, níquel y cobalto, según el tratamiento y la metodología experimental aplicada.

4. CONCLUSIONES

Los modelos y ecuaciones cinéticas obtenidos establecen la dependencia entre la velocidad del proceso de precipitación de sulfuros en licores residuales ácidos y las variables temperatura, velocidad de agitación y concentración de hidrogenosulfuro de sodio para las especies metálicas cobre, zinc, cobalto y níquel.

5. REFERENCIAS

- AGUILAR, R.; MUHR, P.; BURTY, M. & ROCABOIS, P. 2003: Comparative study of influence of homogeneous and heterogeneous (multi-phase). Precipitation processes on the particle size distribution. *Chemical Engineering & Technology* [on line] 26(3): 292-295 Disponible en: <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/103527504/START>. [consulta: 2006.08.30]
- AKHTAR, K. & HAQ, I. 2003: Preparation and characterization of uniformly coated particles by Homogeneous precipitation (cobalt compounds on nickel compounds). *Advanced Powder technology* 2(3): 291-456.
- DOBROJOTOV, G. & RODRÍGUEZ, J. 1980: *Cálculos hidrometalúrgicos*. Editorial Metalurgia, Moscú, 250 p.
- DOBROJOTOV, G. & RODRÍGUEZ, J. 1988: *Representación gráfica de los resultados experimentales*. Editorial Metalurgia, Moscú, 168 p.
- LACMANN, R; HERDEN, A. & MAYER, CH. 1999: Kinetics of nucleation and crystal growth chemical. *Engineering & Technology* 22(4): 279-289.
- MIRANDA, A. 2002: *Influencia de la temperatura, velocidad de agitación y concentración del reactivo hidrogenosulfuro de sodio sobre la precipitación de los sulfuros metálicos*. Mercedes Sosa Martínez (Tutor). Tesis de Grado. Instituto Superior Minero Metalúrgico.
- SÁNCHEZ, A.; LEYVA, E.; SOSA, M.; FERREIRO, Y. & GONZÁLEZ, H. 2006: Modelación Matemática y Simulación del parámetro temperatura de trabajo en el proceso de precipitación de sulfuros a partir del licor de desecho WL. *Tecnología Química* 26(2): 22-28.
- SOSA, M. & GARRIDO, M. 2009: Modelos termodinámicos de la precipitación de sulfuros metálicos en licor residual ácido. *Minería y Geología* [online] 25(2): 1-20. Disponible en: www.ismm.edu.cu/revista [Consulta: 2010.05.13]
- ZELIKMAN, A.; VOLDMAN, M. 1982: *Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos*. Editorial Metalurgia, Moscú, 352 p.

Mercedes Sosa-Martínez

msosa@ismm.edu.cu

Doctora en Ciencias Técnicas. Profesora Auxiliar.
Departamento de Metalurgia-Química.
Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, Holguín, Cuba.

Miguel Garrido-Rodríguez

mgarrido@ismm.edu.cu

Doctor en Ciencias Técnicas. Profesor Auxiliar.
Departamento de Metalurgia-Química.
Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, Holguín, Cuba.