



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

Trabajo de Diploma

En opción al título de Ingeniero Metalúrgico

*Influencia de la relación níquel - cobre en el proceso de
precipitación de sulfuros y las características del
producto final de la Empresa “Comandante Pedro
Sotto Alba”*

EULICER LAMORU COLUMBIE

Moa

2010



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

Trabajo de Diploma

En opción al título de Ingeniero Metalúrgico

Influencia de la relación níquel - cobre en el proceso de precipitación de sulfuros y las características del producto final de la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”

Autor: EULICER LAMORU COLUMBIE

Tutores: Ing. Ariel Mosqueda Martínez

Empresa Pedro Soto Alba

Ing. Agner Rodríguez Columbié

Empresa Pedro Sotto Alba

Ing: Roger Samuel Almenares Reyes

Instituto Superior Minero Metalúrgico

Moa

2010

RESUMEN

El presente trabajo aborda la determinación de la influencia de la relación níquel - cobre sobre el proceso de precipitación de sulfuros y las características del producto final de la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”, a partir de la base de datos limpia que muestra el comportamiento durante el año 2008 de los principales parámetros que influyen directamente en la eficiencia de precipitación de sulfuros y las principales variables que caracterizan al producto final de la empresa, como lo es la humedad, el área superficial y el contenido de hierro. Se pudo determinar que a menor relación níquel - cobre, existe como tendencia un incremento del porcentaje de humedad, mayor valor del área superficial y menor contenido de hierro en el producto final.

ABSTRACT

The present work approaches the determination of the influence of the relationship nickel – copper on the process of sulphides precipitation and the characteristics of the final product of the Company "Commander Pedro Sotto Alba", starting from the clean database that shows the behavior during the year 2008 of the main parameters that influence directly in the efficiency of sulphides precipitation and the main variables that characterize to the final product of the company, as it is it the humidity, the superficial area and the iron content. You could determine that to smaller relationship nickel – copper, an increment of the percentage of humidity exists as tendency, bigger value of the area superficial and smaller iron content in the final product.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos en primer lugar al Ing. Agner Rodríguez Columbie quien ha sido a lo largo del desarrollo de este trabajo la persona que con mayor entusiasmo y dedicación me ha brindado su ayuda durante la preparación del trabajo investigativo.

Al Ing. Roger Almenares quien ha sido para mí un maestro en el desarrollo de mi vida como estudiante.

A mis padres, Paulina y Alberto ya que con su ejemplo me inspiraron a superarme y prepararme para la vida.

A mi esposa e hijos por el apoyo incondicional durante todos estos años de estudios.

A mis compañeros de trabajo en especial a Pablo Velasco por dedicar tiempo de su descanso para que yo asistiera a los encuentros y me prepara para la vida.

Al Ing. Edel Álvarez Hernández por su valiosa ayuda para culminar este trabajo.

Al Ing. Ariel Mosqueda Martínez por su dedicación y cooperación en la culminación de este trabajo.

A la Ing. Irma Guerra Monterrey por su colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A los profesores de la facultad de metalurgia y los que de una forma u otra tuvieron que ver con nuestra preparación profesional.

A los que por falta de espacio no hemos mencionado, sin ánimo de herir susceptibilidades.

A todos

Gracias.

PENSAMINETO

“He aquí las fuerzas que nos hacen vivir, la dignidad, la libertad y el valor”.

José Martí Pérez.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	4
1.1. Estado actual y antecedentes de la investigación	4
1.2. Aspectos teóricos generales sobre la precipitación de sulfuros metálicos	6
1.3. Importancia de la adición de cobre al proceso de precipitación de sulfuro en la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”	10
1.4. Proceso tecnológico actual de la Planta de Sulfuros	11
1.5. Factores que influyen en la precipitación de sulfuros	13
1.5.1. PH de la solución inicial	13
1.5.2. Composición química del licor producto	13
1.5.3. Influencia del cobre	14
1.5.4. Área efectiva de cristalización	15
1.5.5. Influencia de la concentración de níquel en la solución inicial	15
1.5.6. Efecto de la recirculación de semilla	16
1.5.7. Granulometría de los sulfuros	16
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	18
2.1. Características de la materia prima y producto terminado	18
2.1.1. Licor producto alimentado a la Planta de Precipitación de Sulfuros	18
2.1.2. Sulfuro de hidrógeno	18
2.1.3. Pulpa de sulfuros de níquel y cobalto. Producto final.	19
2.1.3.1. Especificaciones del producto final	19
2.2. Obtención de las muestras de trabajo	20
2.3. Procedimiento de limpieza de la base de datos	20
2.3.1. Procesamiento estadístico de la base de dato	21
2.4. Procedimiento para la determinación de la influencia de la relación níquel - cobre	22
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	23
3.1. Análisis de los datos del proceso	23
3.1.1. Análisis de la humedad en el producto final	23
3.1.2. Análisis del comportamiento del área superficial	24
3.1.3. Análisis del contenido de hierro en el producto final	25
3.1.4. Eficiencia de precipitación	27
CONCLUSIONES	31
RECOMENDACIONES	32
BIBLIOGRAFÍA	33
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba” ha experimentado un incremento gradual de su producción anual. En la actualidad opera a un régimen superior a 60 % con respecto a su capacidad de diseño.

Asociado a las diferentes etapas de incremento de capacidad, se han realizados importantes cambios tecnológicos y conceptuales, con el objetivo de asimilar las nuevas condiciones de operación impuestas por diversos factores, internos y externos.

Desde el punto de vista de los factores externos debe considerarse el encarecimiento constante de las principales materias primas (ácido, fuel oil, lubricantes, reactivos para el tratamiento de agua), así como los constantes cambios que se producen en el mercado de metales, y las restricciones relacionadas con las características del producto final, como por ejemplo contenido de impurezas, granulométrica, densidad, área superficial entre otros.

Desde el punto de vista de los factores internos, aparece un cambio acentuado en las características del mineral. La necesidad de incrementar la alimentación a la planta ha provocado la introducción de nuevos yacimientos, y a la vez, la intensificación de la explotación de las áreas de minería, lo que implica la introducción de minerales con características físico-químicas y mineralógicas diferentes.

La asimilación de estos cambios en el mineral y la necesidad de manejo de mayores volúmenes, generan cambios en las condiciones de operación, así como el empleo de nuevos reactivos (por ejemplo floculantes, reactivos con efectos en la reología de las pulpas, otros elementos con influencia en algunas etapas).

Uno de los principales cambios tecnológicos implementados es el ajuste del contenido de cobre en el licor a precipitar. Casi de forma contradictoria a la operación original, actualmente se alimenta una solución de sulfato de cobre hasta alcanzar los niveles requeridos en el proceso.

En la etapa previa a la neutralización del licor, donde se emplea sulfuro de hidrógeno con vista a la reducción de los iones de cromo (Cr^{6+}) y los iones de hierro (Fe^{3+}), precipita por su elevada electronegatividad la totalidad del cobre presente en el licor ácido.

Concluida esta etapa se efectúa la neutralización del licor con carbonato de calcio (CaCO_3), de forma tal que en el yeso (subproducto de esta etapa) se arrastra, en condiciones de buena clarificación, el sulfuro de cobre generado en la etapa anterior.

De forma general este reactivo influye y controla el desarrollo de diversas etapas de reacción por lo que determina el comportamiento de tres parámetros esenciales del proceso: la precipitación de sulfuro, el control granulométrico y de impurezas en el producto final (hierro - humedad). Teniendo en cuenta lo antes mencionado se indica la siguiente situación problemática.

Situación Problemática: Las nuevas condiciones en que se lleva a cabo la etapa de precipitación de sulfuros en la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”, requiere de forma imprescindible la determinación de la influencia de la relación níquel - cobre en el producto final de la planta de Precipitación de Sulfuro.

Problema de la Investigación: **el insuficiente conocimiento de la influencia real de la relación níquel - cobre sobre el proceso de precipitación y las características del producto final de la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba” a nivel industrial.**

Objeto de estudio

Precipitación de sulfuros en la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”.

Hipótesis: El comportamiento de los parámetros; eficiencia de precipitación, humedad, contenido de hierro y área superficial de la partícula de sulfuro en el producto final permitirá determinar la influencia de la adición de sulfato de cobre en la planta de Precipitación de Sulfuros de la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”.

Objetivo: Determinar la influencia de la relación níquel - cobre sobre el proceso de precipitación de sulfuros y las características del producto final de la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”.

Campo de acción: Influencia de la relación níquel – cobre en el proceso de precipitación sulfuro

Tareas de la investigación

1. Establecer el estado del arte sobre la temática tratada a partir del análisis bibliográfico.
2. Investigación sobre la base del comportamiento de los principales índices a partir de la adición de sulfato de cobre.
3. Limpieza de la base de datos.
4. Interrelación de los parámetros del proceso de precipitación de sulfuro.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

El análisis que se realiza en este capítulo expresa los diferentes aspectos sobre los cuales se relacionan los temas discutidos en la bibliografía consultada y los aspectos teóricos conceptuales que ayudan a la realización de este trabajo.

1.1. Estado actual y antecedentes de la investigación

Gregory, P. y Dobes, L. (s.a), en su trabajo “Parámetros que influyen sobre la cinética de precipitación de los sulfuros de níquel más cobalto 2da parte”, estudiaron algunos aspectos del proceso de precipitación del níquel y cobalto con ácido sulfhídrico en autoclave bajo presión, en este trabajo se realiza un estudio de los diferentes parámetros sobre la precipitación de sulfuros como son concentración de níquel, influencia de la temperatura, pH, aluminio, magnesio, hierro, cromo, cobre y el zinc, pero no tuvieron en cuenta la influencia de la relación níquel- cobre.

Mosqueda, M. A. (2005), en su trabajo “Estudio de la precipitación del níquel disuelto en la recirculación de sulfuros de níquel como semilla”, determinó la posibilidad de aumento de la partículas de sulfuros precipitados a partir del licor de níquel disuelto mediante el ensemillamiento previo a la precipitación. En las diferentes pruebas realizadas en esta investigación no se tuvo en cuenta la influencia del sulfato de cobre en el producto final y su importancia en el aumento de las partículas a través de la inyección de este producto en licor neutralizado.

Cisneros, P. M. y Chang, L. (1986), investigan la obtención de concentrados de sulfuros de níquel más cobalto en autoclaves a partir de soluciones obtenidas mediante la lixiviación de minerales ácidos.

Ortiz, A. L. y Álvarez, H. E. (2000), en su trabajo “Modelación preliminar de los reactores para la precipitación de sulfuros”, presenta el desarrollo y puesta en práctica de un modelo matemático, un logaritmo y un programa computacional, que permita escribir el comportamiento de la eficiencia de recuperación de níquel y cobalto, en los reactores de precipitación.

Guerra, M. I. (2007), realizó una valoración sobre el comportamiento de la granulometría del sulfuro de níquel más cobalto y plantea que a pesar de los ajustes realizados y de

haberse alcanzado valores muy bajos de relación Ni/Cobre, no se ha alcanzado el área específica deseada de 2000 cm²/cm³. Estos datos indican que para lograr el área específica deseada es necesario disminuir la relación níquel - cobre en el licor y recomienda disminuir la relación Níquel - cobre en el licor a 700.

Guerra, M. I. (2007), en su reporte de progreso I, “Pruebas de adición de Cobre al licor producto a través de la nueva planta de preparación sulfato de cobre (CuSO₄)”, cuyo objetivo estuvo enmarcado en definir el rango de operación óptimo para el nuevo circuito de adición de cobre de acuerdo al comportamiento del área superficial del sulfuro producido y concluye que para lograr el área superficial deseada (2000 cm²/cm³) en el producto final es necesario disminuir la relación níquel - cobre en el licor a valores alrededor de 600.

Guerra, M. I. (2008), en su reporte de progreso II, “Pruebas de adición de cobre al licor producto desde la nueva planta de preparación de sulfato de cobre (CuSO₄)”, analiza el resultado del área superficial y contenido de hierro en el producto final en función de la relación níquel - cobre y recomienda ajustar la relación níquel - cobre en el producto final a un rango de 600 a 700.

Guerra, M. I. (2008), en su reporte de progreso III, “Pruebas de adición de Cobre al licor producto desde la nueva planta de preparación de sulfato de cobre (CuSO₄)”, analiza el resultado del área superficial en el en producto final en función de la relación níquel - cobre y recomienda ajustar la relación níquel - cobre en el producto final a un rango de 600 a 700 con una pureza de sulfuro de hidrógeno no menor de 70 %.

Guerra, M. I (2008 y 2009), en su reporte técnico, “Afectación de la eficiencia por alto cobre en el licor I y II”, explica que la eficiencia se afecta debido a alto contenido de cobre cuando este elemento en el licor excede la concentración de 0,020 g/L para una relación níquel - cobre de menos de 225. En estos casos se incrementa también la humedad del producto final.

Guerra, M. I. y Rodríguez C. A. (2010), en su reporte técnico, “Incremento del área superficial del sulfuro y su relación con la mala calidad del cieno carbonatado.”, concluye que el incremento del área superficial del sulfuro por encima de 2800 cm²/cm³ se debió

fundamentalmente a arrastres de sólidos en suspensión desde los sedimentadores de yeso, que contienen iones de calcio, hierro y cobre.

1.2. Aspectos teóricos generales sobre la precipitación de sulfuros metálicos

La teoría de los procesos metalúrgicos permite caracterizar las transformaciones físico - químicas que tienen lugar en los procesos de precipitación de sulfuros metálicos y analizar la influencia de los distintos factores en el desarrollo de estos.

En el proceso de precipitación de sulfuros metálicos, según la literatura (Burriel, F. y Lucena, F. 1972; Zelikman, G. y otros, 1982) se emplean diferentes reactivos como son: H_2S , Na_2S , NaHS , NH_4HS , NH_4OH . A continuación se exponen algunas propiedades que fundamentan la utilización del sulfuro de hidrógeno como agente precipitante en el proceso objeto de estudio.

El sulfuro de hidrógeno es un gas poco soluble en agua, una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno a temperatura de 25 °C y presión atmosférica alcanza solamente una concentración de 0,1 mol/L, o sea, se encuentra poco disociado por su carácter de electrolito débil (Zelikman, G.1982; Castellanos, J. 1974).

El sulfuro de hidrógeno es químicamente un agente reductor aunque es mas ampliamente utilizado como precipitante, existen dos aplicaciones generales:

1. Precipitación de sulfuros de metales de soluciones diluidas con el propósito de obtención de concentrados.
2. Precipitación selectiva de algunos metales en presencia de otros con fines de refinación o purificación.

Ejemplo de la primera aplicación es la existente en la Planta de Sulfuros de la Empresa "Comandante Pedro Sotto Alba" donde se obtiene un concentrado de sulfuro de níquel y cobalto.

En la Planta de Neutralización de esta empresa también se tiene un ejemplo de su utilización en la reducción de hierro y cromo del licor ácido y como purificación en la precipitación selectiva del cobre.

Para que la reacción de precipitación ocurra primero, el sulfuro de hidrógeno tiene que disolverse en el licor, en la disolución del sulfuro de hidrógeno en el licor influye:

- La temperatura: el incremento de la temperatura disminuye la solubilidad del gas.
- La presión parcial del gas en la fase gaseosa: mientras mayor sea la presión parcial del gas en la fase gaseosa mayor es la solubilidad.
- Concentración total de iones en la solución: a mayor concentración total de iones en la solución menor será la solubilidad del gas.

Se conoce que el níquel no puede precipitarse de una solución ácida adicionándole sulfuro de hidrógeno, sin embargo, según el cálculo termodinámico de la concentración de equilibrio para la reacción:



Se encuentra que para un licor con la concentración normal usada en el proceso, sometida a una temperatura de 70 °C y una presión de 0,69 MPa debe precipitar el 99 % del níquel, sin embargo, nada sucede. En soluciones ácidas la velocidad de la reacción entre el níquel y el sulfuro de hidrógeno es infinitamente lenta.

Esta aparente discrepancia entre la teoría y la práctica se debe al hecho de que las reacciones químicas están regidas no solo por las leyes termodinámicas sino por las de la cinética.

En investigaciones realizadas por Roy (s.a), previas al diseño del proceso, se encontró que la adición, de pequeña cantidad de polvo de hierro o de níquel era capaz de catalizar esta reacción de manera que el equilibrio podía ser alcanzado en un tiempo razonable. Basado en el principio de que la velocidad de la reacción se incrementa con el aumento de la temperatura, se encontró que al variar esta desde 110 a 120 °C la reacción ocurre espontáneamente sin necesidad de utilizar catalizadores.

Los estudios cinéticos demostraron que generalmente entre el 95 y el 97 % de la reacción transcurría espontáneamente, o sea, a tiempo cero, mientras que el resto reaccionaba muy lentamente.

En la precipitación de sulfuros metálicos como sustancias poco solubles, se establece un equilibrio de disociación – precipitación entre el sólido precipitado y sus iones en disolución, según la ecuación (1):



La característica termodinámica principal de estos equilibrios es la constante del producto de solubilidad (Kps) que representa el producto de la actividad de sus iones para la disolución exactamente saturada; para la ecuación (1), la Kps queda expresada en función de las actividades y las concentraciones como sigue:

$$Kps_{M_m S_n} = a^m(M^{n+}) \cdot a^n(S^{2-}) = c^m(M^{n+}) \cdot \gamma^m(M^{n+}) \cdot c^n(S^{2-}) \cdot \gamma^n(S^{2-}) \quad (2)$$

donde:

$Kps_{M_m S_n}$: Constante del producto de solubilidad del sulfuro metálico.

$a^m(M^{n+})$, $a^n(S^{2-})$: Actividades de los iones M^{n+} y S^{2-} .

$c^m(M^{n+})$, $c^n(S^{2-})$: Concentraciones molares de los iones M^{n+} y S^{2-} .

$\gamma^m(M^{n+})$ y $\gamma^n(S^{2-})$: Coeficientes de actividad de los iones M^{n+} y S^{2-} .

Para el caso de las disoluciones diluidas, se cumple que $\gamma^m(M^{n+})$ y $\gamma^n(S^{2-})$ son iguales a la unidad, por lo que la relación (2) se transforma en:

$$Kps = c^m(M^{n+}) c^n(S^{2-}) \quad (3)$$

Según la literatura (Zelikman, G. y otros, 1982; Burriel, F. 1972; Alexeyev, V. N. 1971 entre otros), en el proceso de precipitación de una sustancia, la disolución se satura y cuantitativamente se cumple que:

$$Kps \leq c^m(M^{n+}) c^n(S^{2-}) \quad (4)$$

Como se conoce el valor de la K_{ps} es constante para cada sustancia poco soluble y depende directamente de la temperatura, además en el análisis de la solubilidad influyen varios factores como el pH, la fuerza iónica, la hidrólisis de aniones de ácidos débiles etc. (Rodríguez, 1995).

La precipitación del sulfuro de níquel más cobalto es un proceso heterogéneo complejo donde intervienen una fase gaseosa (SULFURO DE HIDRÓGENO), una líquida (solución) y otra sólida que es el sulfuro. En tal sistema se pueden establecer dos límites de interfases; SULFURO DE HIDRÓGENO $\leftrightarrow$ SOLUCIÓN y SOLUCIÓN $\leftrightarrow$ SULFURO DE NÍQUEL. En consecuencia con lo anterior se pueden diferenciar las siguientes etapas:

- 1- Absorción del sulfuro de hidrógeno (H_2S (g)) por la solución ácida.
- 2- Disociación del ácido sulfhídrico (H_2S (ac)) proporcionando los iones de azufre (S^{2-}).
- 3- Difusión de los iones de azufre, níquel y cobalto en la solución.
- 4- Interacción entre los iones de azufre, níquel y cobalto dando lugar a los embriones de la nueva fase sulfuro de níquel más cobalto y la sobresaturación de la solución con estos sulfuros.
- 5- Cristalización del sulfuro de níquel más cobalto.

Las etapas (1) y (2) en el caso de la precipitación de sulfuro de níquel más cobalto en autoclaves a elevadas temperaturas y presiones de sulfuro de hidrógeno se pueden considerar rápidos y significativamente desplazados hacia la derecha.

La etapa (3) depende del régimen hidrodinámico del proceso, o sea de la agitación y las características constructivas del autoclave. La etapa (4) puede ocurrir, a) en el volumen de la solución y depender del incremento y la difusión de ambos iones, b) en la superficie de las partículas sólidas existentes en el sistema como son: superficie de trabajo del equipo, sólidos inertes al proceso que viene con la solución inicial, partículas de sulfuros precipitadas anteriormente.

La variante (a) se interpreta como la formación homogénea de los embriones de la nueva fase, mientras que la (b) se refiere a la formación heterogénea de los

embriones de la nueva fase. En el caso (a) se crean nuevas partículas de sulfuro mientras que en el (b) tiene lugar el crecimiento de las partículas de sulfuro.

En la práctica experimental e industrial de la precipitación de sulfuro de níquel más cobalto con sulfuro de hidrógeno lo más probable es que ocurran ambos casos a la vez o sea el surgimiento de los embriones de nuevas partículas de sulfuro de níquel y el crecimiento de las partículas existentes de sulfuro de níquel más cobalto. Dicho de otra forma, se está en presencia de una cristalización masiva representada por la etapa (5).

En la etapa (5) la cristalización masiva del sulfuro de níquel más cobalto se complica más por la existencia de un proceso de crecimiento de los cristales y su destrucción como resultado de los choques entre partículas de sulfuro de níquel más cobalto durante la agitación de la pulpa dentro y fuera de la autoclave.

1.3. Importancia de la adición de cobre al proceso de precipitación de sulfuro en la Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”

Precipitación de sulfuro

El incremento de flujos a las autoclaves en aproximadamente un 40 % con respecto a los valores de diseño influye de forma proporcional en la disminución del tiempo de residencia, lo que implica una reducción del tiempo de la reacción de precipitación afectando de forma proporcional la parte de la reacción que se desarrolla en la etapa lenta. En este sentido se requiere de la presencia de un elemento en concentración tal que desplace el equilibrio de la reacción hacia la primera etapa que transcurre a mayor velocidad, en este caso es el cobre el elemento que debido a su bajo producto de solubilidad precipita en primer orden y actúa como centro de cristalización para las partículas de níquel.

Control granulométrico en el producto final

Una de las características que determina la calidad del producto final es el área superficial de la partícula de sulfuro. Entre otros factores de elevada importancia como las condiciones de pureza en las autoclaves, se ha comprobado la influencia de ciertos iones con influencia determinante en las características físicas

morfológicas de la partícula de sulfuro obtenida. La presencia de cobre en determinados niveles constituye uno de los elementos de mayor importancia.

Control de impurezas en el producto final (hierro - humedad)

Otras de las características de elevada importancia en el producto final la constituye el contenido de hierro y la humedad. Como consecuencia de la intensificación en las condiciones de lixiviación del mineral (más acidez / menos tiempo de residencia – menos hidrólisis de hierro), ocurre un incremento del contenido de hierro en licor lixiviado y proporcional a este en el licor a precipitar.

El incremento de este elemento influye de forma proporcional en el contenido del mismo en el sulfuro precipitado, o sea, mientras más alta es la concentración de hierro en el licor ácido mayor será el contenido de este en el producto final.

De forma tal que se requiere de algún elemento que altere el curso de las reacciones que tienen lugar durante la precipitación del sulfuro e inhiban las cantidades de hierro a precipitar con efectos no drásticos en la humedad del producto final “seco”. La presencia de cierto nivel de cobre permite controlar el contenido de hierro en el sulfuro con un mínimo de impacto negativo de las condiciones de humedad final del sulfuro.

1.4. Proceso tecnológico actual de la Planta de Sulfuros

Desde el mes de julio de 2007 se circuló un programa de pruebas para la adición de sulfato de cobre al licor producto de la Planta de Neutralización. Este programa se basaba en que, de los elementos presentes en el licor que se alimenta a las autoclaves de precipitación de sulfuros, el cobre forma el sulfuro de menor producto de solubilidad. Debido a esta propiedad es el elemento que primero precipita dando lugar a sulfuros muy finos. Desde hace algunos años se practica la dosificación controlada de cobre al licor que se alimenta a las autoclaves. El objetivo de la dosificación de cobre es el de controlar el área superficial del sulfuro y a la vez se limita la precipitación del sulfuro de hierro y se mejora la de níquel y cobalto.

La reacción de precipitación se desarrolla en dos etapas. Una primera etapa muy rápida en la que precipita el 90 % o más del níquel y una etapa lenta en la que

precipita el resto. Hay varios factores que influyen en que la reacción de precipitación sea más completa en la etapa rápida. Entre estos están la temperatura, la pureza de sulfuro de hidrógeno, la presencia de semilla, el pH, etc. La etapa lenta es controlada por difusión y catalizada por superficie.

Mientras mejores son las condiciones de temperatura, pureza, pH, etc. mayor cantidad de sulfuro precipita en la etapa rápida y más fino será el sulfuro. El mayor crecimiento de las partículas de sulfuro ocurre en la etapa lenta. Esto se produce fundamentalmente cuando existen condiciones de baja temperatura y/o pureza de sulfuro de hidrógeno durante las cuales aún con una adición de cobre adecuada, el sulfuro crece aumentando la granulometría.

De forma general con la adición de cobre se persigue lograr una relación níquel - cobre en el producto final que proporcione un área superficial de $2000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ y una concentración de hierro en el concentrado de sulfuro no mayor de 1,50 %.

La planta donde se enmarca la investigación, es la encargada de la obtención de los sulfuros de níquel y cobalto, producto final de la Empresa "Comandante Pedro Sotto Alba". Su principal operación tecnológica consiste en la precipitación de los metales en forma de sulfuros a partir de los sulfatos de níquel y cobalto contenidos en el licor producto, proveniente de la planta de neutralización, con el objetivo de extraer selectivamente el níquel y el cobalto de la solución y separarlos de las impurezas.

Este proceso se lleva acabo utilizando sulfuro de hidrógeno (H_2S) como agente precipitante en las autoclaves bajo condiciones específicas de temperatura (121°C) y presión (1,03 MPa). Las reacciones fundamentales que ocurren en este proceso son las siguientes:



El resto del proceso está en función de recuperar el sulfuro de hidrógeno que es el agente precipitante y se encuentra en exceso en la reacción.

La planta está diseñada para procesar el licor producto de la lixiviación del mineral después de ser decantados los sólidos en la planta de lavaderos y ser acondicionado este licor de sulfatos de metales ricos en níquel y cobalto en la planta de neutralización mediante la reducción del hierro, cromo, la precipitación del cobre con la inyección de sulfuro de hidrógeno a bajas presiones y la neutralización del ácido libre. La reacción de neutralización ocurre por la acción del carbonato de calcio (cieno carbonatado) con el ácido libre contenido en el licor producto, para obtener en el licor neutralizado un pH comprendido entre 2,4 y 2,6; necesario para lograr una precipitación eficiente de los sulfuros de níquel y cobalto en la etapa posterior del proceso.

1.5. Factores que influyen en la precipitación de sulfuros

En este acápite se hace alusión a los principales factores que influyen en la precipitación de sulfuro que se tuvieron en cuenta en la investigación.

1.5.1. PH de la solución inicial

El aumento de la acidez inicial del licor, disminuye la velocidad inicial del proceso y aumenta la concentración residual de níquel en el licor. El aumento de la acidez disminuye la concentración de los iones azufre y permite la realización de la reacción inversa, o sea la descomposición del sulfuro de níquel.

El incremento del pH también tiende a producir sulfuros más finos debido a la intensificación de la reacción instantánea. Al existir menor concentración de iones hidronios (H^+), o sea menor acidez, hay un mayor grado de disociación del sulfuro de hidrógeno y mayor concentración de iones de azufre (S^{2-}) disponibles para la reacción.

El incremento del pH tiene el inconveniente de incrementar la formación de costra en las bombas de licor. Además puede limitar la capacidad de la Planta de Neutralización.

1.5.2. Composición química del licor producto

La presencia de los iones hierro (Fe^{3+}) y cromo (Cr^{6+}) durante la precipitación de los sulfuros con ácido sulfhídrico en las autoclaves forma cierta cantidad de azufre

elemental por la reacción del ácido sulfhídrico con estos iones, como el proceso en los autoclaves ocurre a temperaturas de 120 a 125 °C, Por encima de la temperatura de fusión del azufre, este se acumularía en los autoclaves ocasionando anomalías. Por este motivo la solución fría se trata con gas sulfhídrico, antes del proceso de neutralización, eliminándose el azufre elemental con el sulfato de calcio formado al neutralizar el licor.

Además el ácido sulfhídrico es añadido para la precipitación del cobre evitando de esta forma los efectos negativos de este elemento en la Planta de Neutralización.

El empleo del sulfuro de hidrógeno para precipitar cualquier metal está determinado por la solubilidad de los sulfuros que se forman y por la velocidad con que se forma, existen ciertos sulfuros metálicos que son más solubles que otros, por tanto en el proceso de reacción química de los sulfatos metálicos con el ácido sulfhídrico precipitan unos sulfuros primero que otros, de igual manera existen algunos sulfuros metálicos que se comportan como inertes.

Las impurezas (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{2+} , Mn^{2+}) se comportan como inertes ya que la solubilidad de los sulfuros de estos metales es superior que la de cinc, cobalto y níquel, en más de 10^4 veces.

Como los sulfuros de cobre y plomo tienen mucha menor solubilidad que los sulfuros de níquel y cobalto, la precipitación de los iones de estos metales será prácticamente completa.

1.5.3. Influencia del cobre

Durante la precipitación con sulfuro de hidrógeno, el cobre precipita en primer orden y más completamente que el níquel, dado a su bajo producto de solubilidad, comparado con el producto de solubilidad del sulfuro de níquel. Este hecho causa que los cristales de sulfuro de cobre, muy finos, funcionen como centros de cristalización para el sulfuro de níquel, lo que en conjunto conlleva a la disminución del tamaño de las partículas del precipitado de sulfuros.

La explicación de que se produzca un producto tan fino cuando hay presencia de cobre esta en el bajo valor del producto de solubilidad del sulfuro de cobre, lo que hace que su precipitación sea muy rápida, mucho mas rápida que la del níquel y el

cobalto. El cobre precipita con sulfuro de hidrógeno aun en medio ácido lo que hace posible su precipitación en el licor ácido en el proceso de neutralización a presión atmosférica sin que se produzcan pérdidas de níquel y cobalto.

Se ha analizado que resulta conveniente mantener determinado nivel de cobre en el licor, alrededor de 0,002 g/L, con lo que se incrementa ligeramente el cobre en el sulfuro incrementando las fracciones más finas.

La precipitación del cobre en primer orden también inhibe en cierta medida la precipitación del hierro, regulando de esta forma el contenido del mismo en el producto final.

Un elevado contenido de cobre en el sulfuro provoca también que se incremente en exceso de la humedad en el producto final limitando la productividad de la Planta de Secado y disminuye el peso de los lotes.

1.5.4. Área efectiva de cristalización

La velocidad de las reacciones químicas en la superficie sólida es mucho más alta que la velocidad de las mismas en la solución. Por lo tanto, la cantidad de metal sedimentado en las superficies sólidas suele ser mayor que la de metal precipitado en la solución. No obstante, la sedimentación en la solución siempre tiene lugar, lo que explica la existencia de partículas más finas.

Cuanto mayor es la superficie total de los centros de cristalización (mayor cantidad de partículas de semillas), menores serán las partículas precipitadas en la solución. La precipitación se efectúa en cualquier superficie sólida. Una partícula de sulfuro en suspensión, la pared de la autoclave, la superficie del agitador. Cualquier partícula sólida en la solución, por lo que cuanto mayor sea la relación del área de la superficie de las piezas del autoclave sumergidas en la solución, a la superficie de las partículas en suspensión en la solución, el recubrimiento de las piezas del autoclave con la materia que se precipita será mayor.

1.5.5. Influencia de la concentración de níquel en la solución inicial

La velocidad inicial de la reacción del níquel con ácido sulfhídrico aumenta con el incremento de la concentración inicial del níquel. A un pH=2,6 no se observa una gran disminución en la extracción del níquel con el aumento de su concentración

inicial (aunque la concentración final de níquel y ácido libre en el licor aumenta). La velocidad inicial del proceso se acrecienta al aumentar la concentración inicial del níquel.

1.5.6. Efecto de la recirculación de semilla

La recirculación de semilla fue concebida por los diseñadores del proceso con el objetivo de incrementar la granulometría del sulfuro, debido al producto tan fino obtenido en las autoclaves piloto.

No obstante, se ha comprobado en la operación industrial durante muchos años que el sulfuro en ausencia de semilla no resulta tan extremadamente fino como el obtenido en las pruebas a escala piloto. Esto demuestra que, efectivamente, el sulfuro obtenido en la etapa autonucleada sirve de semilla para el completamiento de la reacción en la etapa lenta lográndose un producto de buenas características de sedimentación de fácil lavado y secado.

1.5.7. Granulometría de los sulfuros

La importancia de la granulometría del sulfuro radica en que cuando la misma se altera de las especificaciones fijadas se afecta la extracción de níquel y cobalto en la refinería donde se consume el producto. De acuerdo a los parámetros acordados para poder realizar el embarque de los sulfuros mixtos, la granulometría debe estar por debajo de 55 % de la fracción + 0,074 mm por lo que los lotes que sobrepasen ese valor deben ser molidos y reenvasados. De aquí la importancia de lograr la granulometría establecida.

Conclusiones parciales

De acuerdo a los aspectos examinados en el capítulo, se puede afirmar que:

Son varios los factores que influyen en la eficiencia de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto, las variables asociadas son la temperatura, el pH, pureza del sulfuro de hidrógeno y la relación níquel - cobre, además de la humedad, el contenido de hierro y el área superficial.

Los trabajos realizados han estado encaminados a definir de manera puntual en períodos transitorios y cortos de operación, la influencia del cobre sobre algunos parámetros que caracterizan el producto del proceso de precipitación, pero no se ha logrado establecer la influencia de la relación níquel - cobre teniendo en cuenta las variables y respuestas en el comportamiento de la eficiencia de precipitación de sulfuro y las características del producto final.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales y métodos empleados justifican y complementan el conocimiento causa para que se tome una buena solución con la aplicación de métodos y equipos adecuados.

2.1. Características de la materia prima y producto terminado

2.1.1. Licor producto alimentado a la Planta de Precipitación de Sulfuros

Las especificaciones de este licor recibido en la planta se muestran en la tabla 1.

Tabla1. Características físico – químicas del licor alimentado

Elemento	rango	UM
Ni	< 4,50	g/L
Co	0,35 – 0,42	g/L
Mn	1,30 – 1,90	g/L

El pH se controla en un rango de 2,40 – 3,00

Color: Verde Esmeralda

Densidad: 1,07 g/L.

Sólidos en suspensión 0,7 g/L máximo.

2.1.2. Sulfuro de hidrógeno

Es utilizado como materia prima fundamental para el proceso de precipitación de sulfuro de níquel más cobalto, debe tener una pureza de más de 98,8 % en la entrada a la planta y de 95 % después que los compresores de recirculación introducen a este sistema el sulfuro de hidrógeno de la despresurización. La pureza a controlar dentro de la autoclave es de 50 % como mínimo.

2.1.3. Pulpa de sulfuros de níquel y cobalto. Producto final.

Esta pulpa constituye el producto final de la planta, posee un 45 - 50 % de sólidos, es de color grisáceo, olor normal y peso de más del 40 % con separación normal de la parte acuosa. En presencia de cromo (Cr^{6+}) e hierro (Fe^{3+}) este sulfuro obtenido tiene coloración gris oscuro, el olor característico es a huevo podrido, su peso es normal. La presencia de cobre influye en este sulfuro dando menor peso en la muestra tomada.

2.1.3.1. Especificaciones del producto final

En la tabla se muestran las especificaciones del producto final.

Tabla 2. Especificaciones del producto final

Índice	UM	Parámetros	
Contenido por elementos	%	Ni	45-65
		Co	3 -10
		Fe	$\leq 1,75$
		Cu	$\leq 1,0$
		Zn	$\leq 1,5$
		Mn	$\leq 0,20$
		H ₂ O	≤ 20
		Ca	$\leq 0,25$
		Mg	$\leq 1,0$
		Cr	$\leq 1,0$

2.2. Obtención de las muestras de trabajo

Para la realización de esta investigación fueron seleccionados los datos registrados diariamente en la Planta de Precipitación de Sulfuros a lo largo del año 2008, es decir, un año después de ser introducido permanentemente en el proceso el sulfato de cobre como aditivo para mejorar las condiciones de eficiencia de precipitación y calidad del producto final. Es necesario aclarar que se contaba con un volumen de datos correspondiente al período comprendido entre el mes de julio de 2007 hasta mayo de 2010 pero cuando se valoraron los comportamientos de las variables y respuestas del proceso, se identificó que en los meses de enero a diciembre de 2008 el proceso mantuvo mejor estabilidad que en los demás períodos, no existieron grandes problemas de instrumentación (deficiencias en las señales de los lazos de control) y una mejor estabilidad en la relación níquel - cobre que se controla en el sulfuro alimentado.

Los datos fueron tomados de la base de datos en Excel de la empresa, así como del programa CITECT, un software que almacena datos del proceso continuamente y en el cual se pueden realizar búsquedas precisas de información en los periodos deseados.

La base de datos de partida obtenida, muestra los resultados de la relación níquel - cobre en el producto final y en el sulfuro alimentado, la humedad, el contenido de hierro, el área superficial, la eficiencia de precipitación de níquel y cobalto, el contenido de níquel, cobalto, calcio y cobre, organizados por lotes.

2.3. Procedimiento de limpieza de la base de datos

En el trabajo fue necesario efectuar la limpieza de la base de datos a través de tres pasos de filtrado. El primer paso se realizó con el monitoreo, producto del cual se evitó incluir la primera etapa que no era representativa del régimen típico de operaciones de la Planta de Precipitación de Sulfuros debido al período de estabilización de la operación con la introducción de la adición de sulfato de cobre en el licor producto de la Planta de Neutralización.

El segundo paso de la limpieza de la base de datos se realiza en el software Excel, el cual permitió eliminar los períodos que no cumplían con los valores habituales de proceso, relacionado con afectaciones como fines de campaña y trabajos de mantenimiento.

El tercer paso del procedimiento de limpieza de la base de datos y el más importante en este caso, consistió en eliminar los lotes que no se encontraban en el intervalo confiable de relación níquel - cobre por problemas de operación o errores de instrumentación.

La comprobación de la calidad de la limpieza efectuada y la obtención de la base de datos limpia final se realiza a través del análisis estadístico, cuyo procedimiento se expone en el acápite siguiente.

2.3.1. Procesamiento estadístico de la base de dato

Por cada una de las filas de la base de datos se toman los valores dudosos de acuerdo a las afectaciones e inconveniencias que motivaron a realizar la limpieza de la base de datos de acuerdo a lo que se explicó en el acápite anterior. Se calculó el valor promedio de los datos sin tener en cuenta los valores dudosos para cada caso, o sea, para relación níquel - cobre en el producto final y en el sulfuro alimentado, la eficiencia de precipitación de níquel y cobalto, la humedad y la concentración de hierro del producto final, el área superficial, la temperatura, el pH y la pureza del sulfuro de hidrógeno. Se determinó la desviación cuadrática media sin incluir los valores dudosos en las filas donde existían los errores apreciables. Se calcularon las t -students y se compararon los resultados con las t-students tabuladas, los valores mayores que las t -students calculadas se incluyeron en el tratamiento de la información, manteniéndose en la base de datos, eliminándose los que no cumplieron con este criterio.

Una vez realizado este procedimiento se calcularon las medias aritméticas y se comenzó a realizar las interrelaciones de las variables y respuestas del proceso. Para una mayor confiabilidad de los resultados se realizó una comparación de las medias aritméticas obtenidas por el método “Prueba de Dunnett” para la comparación de todas las medias aritméticas con un control, teniendo en cuenta los

valores de las variables y respuestas del proceso en el rango de operación con que se trabaja en la planta.

2.4. Procedimiento para la determinación de la influencia de la relación níquel - cobre

Para la determinación de la influencia de la relación níquel - cobre sobre el proceso de precipitación y las características del producto final se realizó un análisis de la interrelación de las respuestas del proceso; humedad, contenido de hierro y área superficial, con la relación níquel - cobre en el producto final y la eficiencia de precipitación de níquel y cobalto con respecto a la relación níquel - cobre en el sulfuro alimentado, en el período indicado en el acápite 2.2. Este procedimiento se realiza teniendo en cuenta que la relación níquel - cobre en el licor producto que se alimenta a la Planta de Precipitación de Sulfuros es muy inestable, y se varía de acuerdo al comportamiento de las variables del proceso, por lo que no se tiene un rango fijo para operar. Sin embargo, la relación níquel - cobre en el producto final, tiene relación con la humedad, el contenido de hierro y el área superficial.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se analizan las interacciones realizadas y se muestran los principales resultados de la investigación.

3.1. Análisis de los datos del proceso

En los gráficos y tablas que se muestran a continuación se ilustra el comportamiento durante el año 2008 de los principales parámetros que influyen directamente en la eficiencia de precipitación de sulfuros, es decir, la temperatura, pH, pureza del sulfuro de hidrógeno entre otros. Los datos mostrados son promedios mensuales en cada caso, tomados de la base de datos de la empresa y de los registros del Citect como se explicó en el capítulo anterior. También se muestran las principales variables que caracterizan al producto final de la empresa, todas estas vinculadas a la relación níquel - cobre (R: Ni/Cu) en el mismo; las de mayor relación son la humedad, el área superficial y el contenido de hierro.

3.1.1. Análisis de la humedad en el producto final

En la figura 1 se refleja el comportamiento del porcentaje de humedad en el producto final, asociado a la relación níquel - cobre en el mismo, se observa como tendencia, que en los periodos donde la humedad muestra sus valores más elevados la relación níquel - cobre es menor, o sea, el contenido de cobre es mayor. (Ver anexo 1)

Los valores de humedad graficados no resultan en exceso elevados teniendo en cuenta que son promedios mensuales, y que se le realizó una limpieza a la base de datos, pero sí describen un comportamiento que fortalece el criterio de que cuando se aumenta el contenido de cobre en el producto final, la humedad en el mismo también se incrementa, dando lugar a dificultades en el proceso de secado del producto final.

En condiciones normales de operación, 8 horas de secado son suficientes para una buena calidad en el producto, sin embargo, en condiciones de alta humedad se requieren en ocasiones hasta 12 horas o más para el secado del mismo, lo que afecta la productividad del proceso que se revierte en pérdidas económicas para la empresa.

Un comportamiento favorable de la humedad es en valores alrededor de 7 %. De modo general cuando la relación níquel - cobre oscila en valores cercanos a 500, la humedad se mueve en el rango deseado; cuando la relación níquel - cobre alcanza valores inferiores entonces la humedad se incrementa llegando a provocar las afectaciones antes mencionadas en el proceso de secado de los lotes.

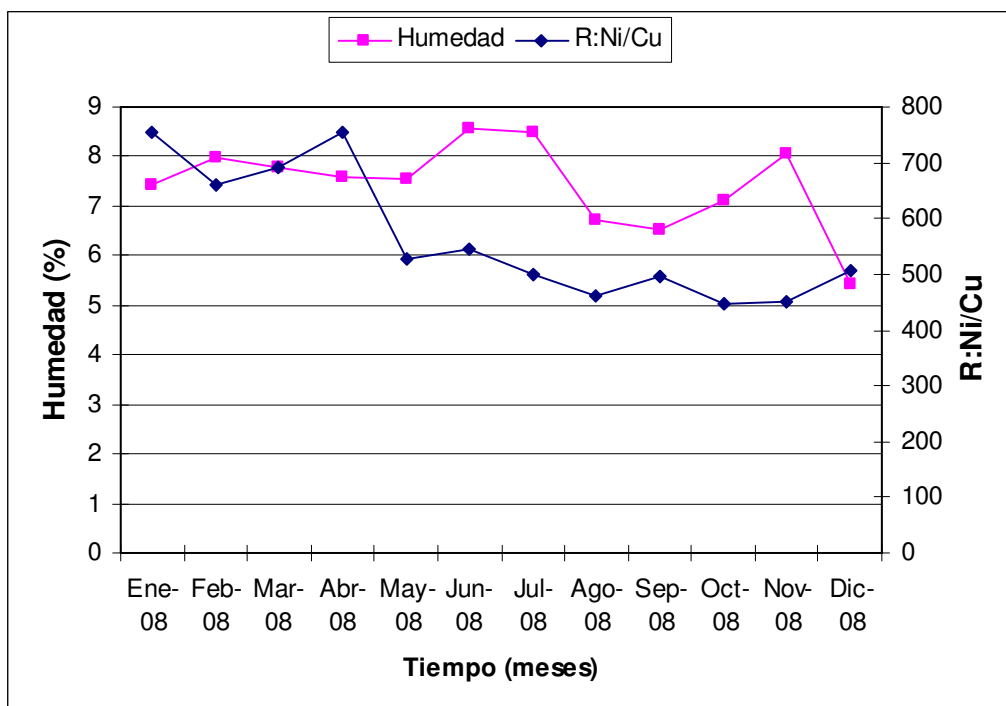


Figura 1. Comportamiento de la relación níquel - cobre y la humedad

3.1.2. Análisis del comportamiento del área superficial

En la figura 2 se muestra la correlación entre el área superficial y la relación níquel - cobre en el producto final.

Es conocido que el cobre precipita en primer orden y más completamente que el níquel en las autoclaves de precipitación de sulfuros debido a su bajo producto de solubilidad, esto conlleva a que los cristales de sulfuro de cobre muy finos funcionen como centros de cristalización para el sulfuro de níquel, lo que en conjunto influye en la disminución del tamaño de las partículas del precipitado de sulfuros y en el correspondiente aumento del área superficial en el producto final.

El área superficial se encuentra dentro de las principales especificaciones del producto final de la empresa, y esta debe estar en el rango de 2000 a 2500 cm^2/cm^3 .

La adición de cobre es fundamental para lograr estos valores y puede observarse en la figura 2 una relación directamente proporcional entre ellos.

En los datos graficados se observa que en los periodos donde la relación níquel - cobre en el producto final registró valores elevados, por encima de 700, el área superficial descendió hasta valores por debajo de 2000 cm^2/cm^3 ; sin embargo cuando la relación níquel - cobre mostró tendencia a disminuir llegando hasta valores cercanos a 400 entonces el área superficial llegó hasta valores por encima de 2500 cm^2/cm^3 .

De acuerdo a estos resultados, una relación níquel - cobre en el producto final entre 500 y 600 debe reportar un área superficial en el rango deseado de 2000 a 2500 cm^2/cm^3 .

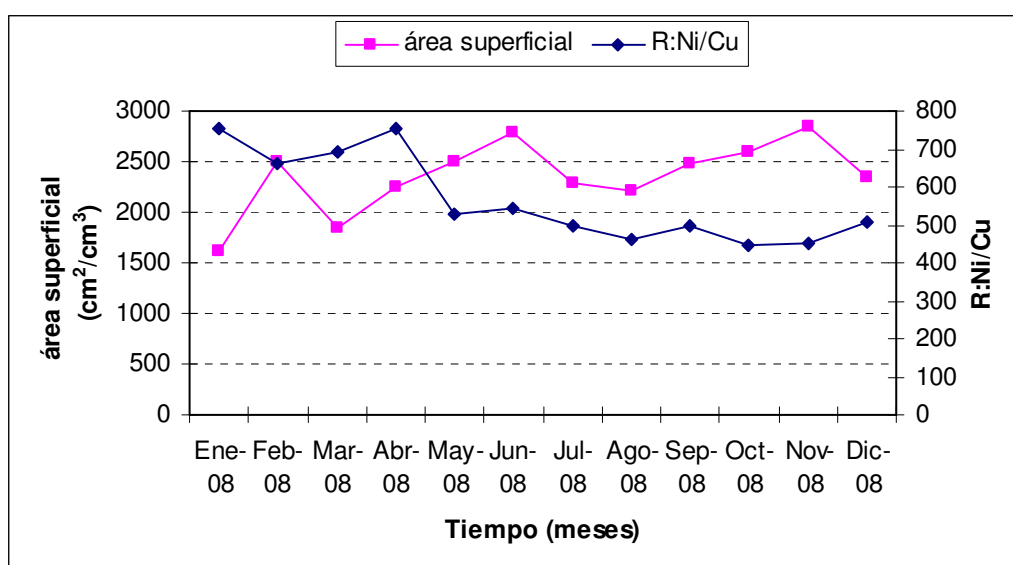


Figura 2. Relación entre el área superficial y la relación níquel - cobre

3.1.3. Análisis del contenido de hierro en el producto final

En la figura 3 se muestra el comportamiento del contenido de hierro en el producto final vinculado a la relación níquel - cobre.

Los valores que se requieren para este elemento en el producto final son por debajo de 1,5 % para lograr buenos resultados en el posterior proceso de refinación.

Una de las consecuencias del aumento considerable de las capacidades de producción por encima del diseño de la empresa fue la intensificación en las condiciones de lixiviación del mineral (más acidez - menos tiempo de residencia – menos hidrólisis de hierro), esto trae consigo un incremento del contenido de hierro en el licor lixiviado y proporcional a este en el licor a precipitar.

El incremento de este elemento influye de forma proporcional en el contenido del mismo en el sulfuro precipitado, o sea mientras más alta es la concentración de hierro en el licor ácido mayor será el contenido de este en el producto final.

El cobre, debido a su bajo producto de solubilidad precipita en primer orden en las autoclaves, por lo que una adición controlada del mismo debe alterar el curso de las reacciones e inhibir en cierta medida la precipitación del hierro.

La presencia de cierto nivel de cobre permite controlar el contenido de hierro en el sulfuro con un mínimo de impacto negativo de las condiciones de humedad final del sulfuro.

En la figura 3 se observa como tendencia que una disminución de la relación níquel - cobre, o sea, un incremento del contenido de cobre está asociado a una disminución del contenido de hierro en el producto final.

El contenido de hierro en el periodo analizado estuvo mayormente en el rango deseado (menor de 1,5 %) para diferentes valores de relación níquel - cobre; aunque sus valores más bajos se registraron cuando dicha relación osciló entre 400 y 500.

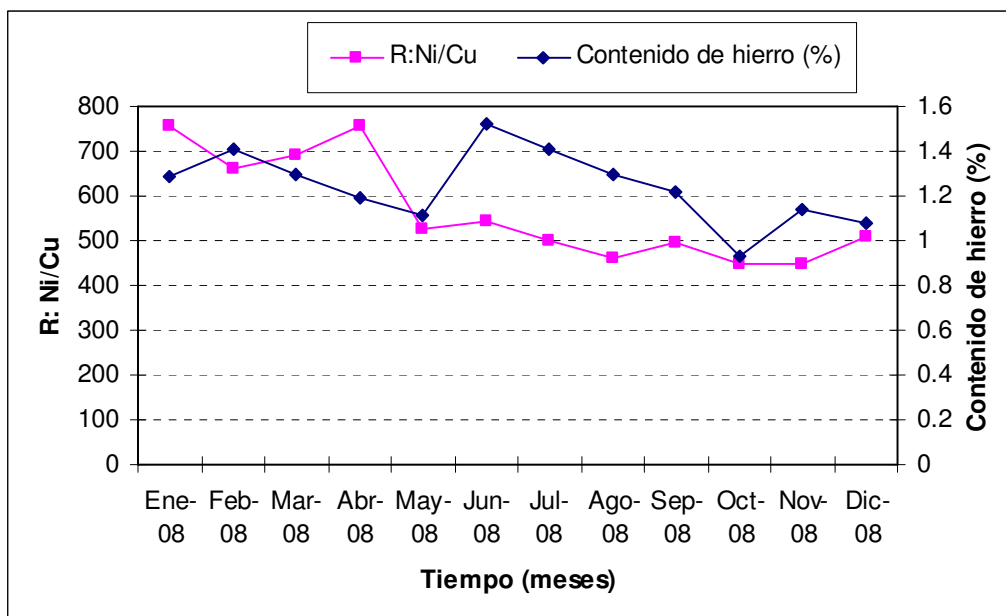


Figura 3. Contenido de hierro y la relación níquel - cobre

3.1.4. Eficiencia de precipitación

En la figura 4 se muestra el comportamiento de la eficiencia de precipitación de níquel en las autoclaves de la planta de sulfuros relacionada a la relación níquel - cobre en el licor de entrada a las autoclaves.

A pesar de que la representación gráfica solo incluye estas dos variables, la única intención de este gráfico es mostrar la gran variabilidad que ha sufrido la relación níquel - cobre a lo largo del periodo analizado para diferentes valores de eficiencia de precipitación y no significa que exista una relación única entre estas dos variables, la continuación de este comentario se realiza a través de los datos mostrados en el anexo 2, los cuales se recogen para el período en análisis, correspondientes a las diferentes variables que influyen en la eficiencia de precipitación de los sulfuros. Las variables asociadas son la temperatura, el pH, pureza del sulfuro de hidrógeno y la relación níquel - cobre.

Como puede observarse, son disímiles las variables que influyen en la eficiencia de precipitación y se requiere del control de todas estas en los rangos establecidos para lograr los mejores resultados.

La precipitación de los elementos níquel y cobalto en las autoclaves requieren de condiciones específicas para lograr la selectividad de estos elementos en valores favorables de eficiencia.

Las condiciones de diseño incluyen valores de temperatura de 121 °C y 1,03 MPa de presión. La pureza del sulfuro de hidrógeno dentro de las autoclaves debe ser superior a 70 %, el pH debe estar en el rango de 2,4 – 2,6.

Respecto al pH, después de realizar varias pruebas, se ha podido operar en valores alrededor de 2,0 sin que llegue a afectarse la eficiencia. Esto ha sido posible después que se incorporó al proceso la adición de cobre, que al precipitar primero actúa como centro de cristalización para el níquel atrayendo a estas partículas y disminuyendo la cantidad de las mismas que se depositan en las paredes de las autoclaves o las paletas de los agitadores.

Ha resultado complejo definir un rango fijo de relación níquel - cobre a la entrada de las autoclaves que asegure resultados favorables de eficiencia de precipitación y calidad del producto final.

A lo largo de todo el periodo en que se ha estado adicionando el cobre al proceso, ha sido necesario cambiar con frecuencia su rango de operación; como puede observarse en la figura 4 este se ha movido desde valores de 600 hasta 1000.

Las causas han estado asociadas en su momento a la adición de la semilla, a las características del cieno carbonatado adicionado en neutra cuando este es responsable de un aumento del contenido de calcio en el producto final, que combinado a un alto contenido de cobre puede alterar la calidad del producto final.

En fin no se ha establecido con exactitud el rango de operación de la relación níquel - cobre en el licor a la entrada de las autoclaves y esta varía en correspondencia con el comportamiento de las especificaciones del producto final, como la humedad, el contenido de hierro y el área superficial fundamentalmente; su influencia sobre la eficiencia de precipitación no es independiente y requiere el adecuado control del resto de las variables involucradas.

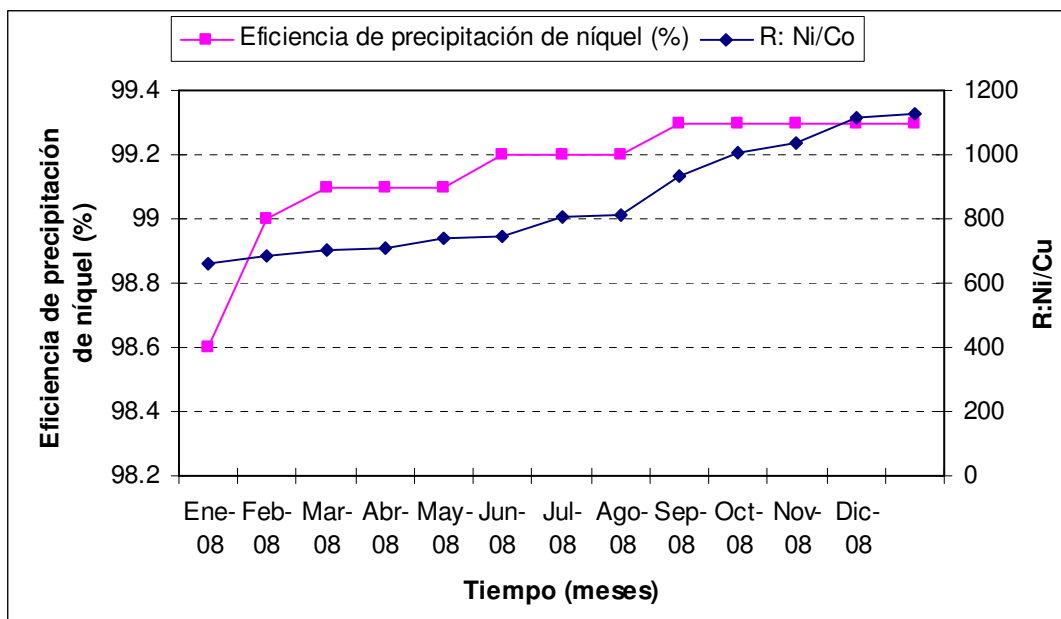


Figura 4. Comportamiento de la eficiencia de precipitación y la relación níquel cobre en el licor alimentado a las autoclaves de sulfuro

Conclusiones parciales

La adición de Cu al proceso de precipitación de sulfuros cumple con los objetivos teóricos para los cuales fue incorporado.

La humedad en el producto final de la planta, muestra una relación directamente proporcional al contenido de cobre en el mismo, es decir, a menor relación níquel - cobre, existe como tendencia un incremento en los valores de porcentaje de humedad, mostrando valores aceptables en el producto final (7 %) para valores de relación níquel - cobre en el mismo alrededor de 500.

El área superficial en el producto final de la planta, tiene tendencia a un incremento a medida que el contenido de cobre aumenta, es decir, a menor relación níquel - cobre mayor es el valor del área superficial. De acuerdo al período analizado el área superficial alcanza los valores deseados (2000 - 2500 cm²/cm³) cuando la relación níquel - cobre en el producto final oscila en valores entre 500 y 600.

El contenido de hierro en el producto final mostró tendencia a disminuir cuando el contenido de cobre se hacia mayor, o sea, una disminución de la

relación níquel - cobre en el producto final limita el contenido de hierro en el mismo. El contenido de hierro en el producto final mostró valores aceptables ($<1,5\%$) en todo el periodo analizado, aunque fue menor para valores de relación níquel - cobre entre 400 y 500.

La influencia de la relación níquel - cobre en el licor alimentado sobre la eficiencia de precipitación, no debe analizarse de forma independiente, en esta influyen una serie de variables, aunque está mayormente en función de las especificaciones del producto final (humedad, contenido de hierro y área superficial).

CONCLUSIONES

Luego de finalizado el trabajo se concluye que:

- La humedad en el producto final de la planta, muestra una relación directamente proporcional al contenido de cobre en el mismo, es decir, a menor relación níquel - cobre, existe como tendencia un incremento del porcentaje de humedad, mostrando valores aceptables en el producto final (7 %) para valores de relación níquel - cobre en el mismo, alrededor de 500.
- El área superficial en el producto final de la planta, se incrementa a medida que el contenido de cobre aumenta, es decir, a menor relación níquel - cobre mayor es el valor del área superficial, alcanzándose los mejores valores cuando la relación níquel - cobre en el producto final oscila en valores entre 500 y 600.
- El contenido de hierro en el producto final mostró tendencia a disminuir cuando el contenido de cobre se hacia mayor, o sea, una disminución de la relación níquel - cobre en el producto final limita el contenido de hierro en el mismo, mostrando valores por debajo de 1,5 %, siendo menor para valores de relación níquel - cobre entre 400 y 500.
- Aunque la influencia de la relación níquel - cobre en el licor alimentado a la planta de Precipitación de Sulfuros sobre la eficiencia de precipitación está determinada por una serie de variables, que en su conjunto contribuyen a sus resultados, está mayormente en función de las especificaciones del producto final (humedad, contenido de hierro y área superficial).

RECOMENDACIONES

- Lograr estabilizar la relación níquel - cobre en el producto final de 500 a 600, para mantener en el rango óptimo las especificaciones del producto final que han sido analizadas (área superficial, contenido de hierro y porcentaje de humedad).
- Determinar a partir de nuevas investigaciones acerca del rango de operación de la relación níquel - cobre en el licor alimentado a la Planta de Sulfuros para fortalecer el criterio de su relación con la eficiencia de precipitación y las características del producto final.

BIBLIOGRAFÍA

- AGUIAR, R y MUHR, s.a: Influence of particle size distribution in precipitation processes [on line]. <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/103527504/START> [consulta: 03 de noviembre 2009]
- AKHTAR, K. y HAQ, I. U. 2003: Preparation and characterization of uniformly coated particles by homogeneous precipitation (cobalt compounds on nickel compounds), *Advanced Powder technology*, Vol, 2, 3, p 291 - 456.
- ALISON, I. y HILLE, R.: Separación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros en disoluciones ácidas. [en línea] <http://www.webmineral.com/data/Seigenite>. [consulta: 10 de noviembre 2009]
- BECHTLOFF, B.; JUSTEN, P. y ULRICH, J. The kinetics of heterogeneous solid - liquid reaction crystallizations [on line]. <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/81502258/START> [consulta: 11 de noviembre 2009]
- BECHTLOFF, B.; JUSTEN, P. y ULRICHL, J. 2001: The kinetics of heterogeneous solid liquid reaction crystallizations, An overview and examples, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol 73, Issue 5, p 453 – 460.
- BURRIEL, F.; CONDE, I. y ARRIBAS, S. 1972: *Química Analítica Cualitativa*, La Habana, Instituto Cubano del Libro, 612p.
- CAPOTE, N. y BLANCO, L. 1998: Caracterización química y físico - química de los sulfuros mixtos, *Revista Minería y Geología*, Vol, XV, Nº I, p 58.
- CASADO, J. y GARCÍA, R. 1986: Tratamiento de residuales con coral, Informe Técnico, Centro de Investigaciones del Níquel, Moa.
- CASTELLANOS, J. 1974: *Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de Níquel*, La Habana.
- CISNEROS, P. M. y CHANG, L. 1986: Investigan la obtención de concentrados de sulfuros de níquel más cobalto en autoclaves a partir de soluciones obtenidas mediante la lixiviación de minerales ácidos. Centro de Investigaciones del Níquel. Moa.
- COLECTIVO DE AUTORES, 2002: ULLMAN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, complete article list, WILEY- VCH, (Versión electrónica en CD).
- CUETO, F. 2005: Tratamiento del licor residual de la Empresa Comandante Pedro Sotó Alba Moa - Nickel, S.A. ISMM. Moa. [Tesis doctoral] 138p.

- Fonseca, M. 1988: Separación de níquel y cobalto en licores ácidos, Informe Técnico, Centro de Investigaciones del Níquel, Moa.
- GARCÍA, R., LABADIÉ, J. 1989: Tratamiento de residuales de la ECPSA, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa.
- GARRIDO, M. 2003: Precipitación de sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones carbonato amoniacales, Tesis de doctorado, Facultad de Metalurgia, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa.
- GLASSTONE, S. 1987: Termodinámica para Químicos, 3ra Edición, Edición Aguilar, Madrid.
- GREGORY, P. y DOBES, L. s.a: Parámetros que influyen sobre la cinética de precipitación de los sulfuros de níquel más cobalto 2da parte. Informe técnico. Centro de Investigaciones del Níquel. Moa.
- GUERRA, M. I. Y RODRÍGUEZ C, A. 2010: Incremento del área superficial del sulfuro y su relación con la mala calidad del cieno carbonatado. Reporte técnico. Moa Níquel S.A.
- GUERRA, M. I. 2009: Afectación de la eficiencia por alto cobre en el licor I y II, Reporte técnico. Moa Níquel S.A.
- GUERRA, M. I. 2007: Pruebas de adición de cobre al licor producto a través de la nueva planta de preparación sulfato de cobre (CuSO_4). Reporte de progreso I, Moa Níquel S.A.
- GUERRA, M. I. 2008: Pruebas de adición de cobre al licor producto desde la nueva planta de preparación de sulfato de cobre (CuSO_4), Reporte de progreso III. Moa Níquel S.A.
- GUERRA, M. I. 2008: Pruebas de adición de cobre al licor producto desde la nueva planta de preparación de sulfato de cobre (CuSO_4), Reporte de progreso II. Moa Níquel S.A.
- KOUSAKA, Y.; NOMURA, T. y ALONSO, M. Simple model of particle formation by homogeneous and heterogeneous nucleation, [en línea]
[http://www.vspub.com/jcconts/APT/jc-Vol12 Nº 3. pp291456200. html](http://www.vspub.com/jcconts/APT/jc-Vol12-Nº3.pp291456200.html) [consulta: 14 de diciembre 2009]
- KOUSAKA, Y.; NOMURA, T. y ALONSO, M. 2003: Simple model of particle formation by homogeneous and heterogeneous nucleation, Advanced Powder Technology, V, 12 Nº, 3, Japón, p, 291 - 309.
- LACMANN, R.; HERDEN, A. y MAYER, CH. 1999: Kinetics of nucleation and crystal growth chemical, Engineering & Technology, Vol 22, Issue, 4, p279 - 289.
- LEVENSPIEL, O. 1986: Ingeniería de las Reacciones Químicas, La Habana,

- MERSMAN, A. 1999: Crystallization and precipitation, Chemical Engineering and Processing, Vol, 38, Issue 4 – 6, September, p 345 - 353.
- MOSQUEDA, M. A. 2005: Estudio de la precipitación del níquel disuelto en la recirculación de sulfuros de níquel como semilla. Centro de Investigaciones del Níquel. Moa.
- MUÑOZ, A.; COLUMBIÉ, A. y GUZMÁN, D. 1996: Modelación matemática del proceso de separación de níquel y cobalto. Revista Minería y Geología, Vol, XII N° 2, p 35.
- ORTIZ, A. L. y ÁLVAREZ, H. E. 2000: Modelación preliminar de los reactores para la precipitación de sulfuros. Trabajo de diploma. Universidad de oriente. Santiago de Cuba.
- PERRY, R. y CHILTON, C. 1985: Chemical engineers Handbook, TI, Edición Revolucionaria, La Habana.
- PHILIP, K. 2006: Separación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros en disoluciones ácidas. Revista, Hydrometallurgy, Vol 81, Issues 3-4, p197-204.
- RODRÍGUEZ, J. 2002. Introducción a la Termodinámica (Versión electrónica en CD), Santiago de Chile.
- LEE, T. C., ROBERTSON, I. M. y BINBAUM, H. K. 2006: Una exploración en el método de precipitación de sulfuro y su efecto en la remoción de sulfuros metálicos.
- ZELIKMAN, A. M. VOLDMAN, N. 1975: Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos. pp 328 - 352, Editorial Metalurgia, Moscú.

ANEXOS

Anexo 1. Comportamiento de los principales parámetros del producto final en el año 2008 (valores medios).

Fecha Año 2008	Humedad (%)	Área superficial	Contenido de níquel (%)	Contenido de cobalto (%)	Contenido de cobre (%)	Contenido de calcio (%)	R: Ni/Cu	Contenido de hierro (%)
Enero	7,44	1614	53,68	5,81	0,074	0,011	755	1,29
Febrero	7,99	2497	53,85	5,86	0,073	0,011	662	1,41
Marzo	7,77	1849	53,99	5,89	0,084	0,011	690	1,30
Abril	7,58	2258	54,10	5,98	0,087	0,012	755	1,19
Mayo	7,55	2501	54,22	6,05	0,098	0,013	526	1,11
Junio	8,57	2783	54,24	6,07	0,103	0,013	545	1,52
Julio	8,48	2289	54,26	6,08	0,108	0,014	499	1,41
Agosto	6,72	2207	54,32	6,11	0,104	0,014	460	1,30
Septiembre	6,51	2472	54,39	6,20	0,110	0,014	495	1,22
Octubre	7,12	2590	54,52	6,22	0,123	0,016	446	0,93
Noviembre	8,05	2837	54,65	6,24	0,120	0,019	450	1,14
Diciembre	5,41	2339	54,69	6,27	0,128	0,020	508	1,08

Anexo 2. Comportamiento de los parámetros más influyentes en la eficiencia de precipitación de sulfuros (valores medios).

Fecha Año 2008	Eficiencia de precipitación de níquel	Eficiencia de precipitación de cobalto	R: Ni/Cu en el licor alimentado a Sulfuro	Temperatura	Pureza sulfuro de hidrógeno	pH
Enero	98,6	97,2	660,1	246,67	59,28	2,02
Febrero	99,0	98,1	687,4	246,89	64,73	2,03
Marzo	99,1	98,3	704,4	247,52	65,97	2,05
Abril	99,1	98,3	709,4	247,53	67,36	2,05
Mayo	99,1	98,4	736,9	248,48	68,52	2,05
Junio	99,2	98,5	743,2	248,67	69,34	2,06
Julio	99,2	98,5	804,9	250,31	69,39	2,06
Agosto	99,2	98,6	809,9	252,00	69,75	2,06
Septiembre	99,3	98,6	934,7	252,31	70,04	2,07
Octubre	99,3	98,6	1007,2	253,75	70,18	2,07
Noviembre	99,3	98,6	1039,3	257,37	70,19	2,08
Diciembre	99,3	98,6	1112,4	261,86	70,51	2,09