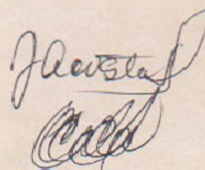


REPÚBLICA DE CUBA
MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO

TRABAJO DE DIPLOMA

TÍTULO: Estudio preliminar de la tostación sulfatante del
Sulfuro de Níquel más Cobalto obtenido en la
Emp. Cmdte "Pedro Sotro Alba"

AUTORES: Jacqueline Acosta Delgado
William Columbié Cala



TUTORES: Ing. Pilar Martín González
C. Dr. Juan Rodríguez Gamboa



Moa, Holguín 1988 - 1989.

"Año 31 de la Revolución"

AGRADECIMIENTO.

Agradecemos a todas las personas que han contribuido a la realización de este trabajo, en especial a nuestros tutores:

Ing. Pilar C. Martín González

C.Dr. Juan Ramírez Gamboa

por sus consejos y criticas necesarias.

Al:

Ing. Luis René Mora Cervantes

por su apoyo en el Laboratorio de Metalúrgia del ISMM.

DEDICATORIA.

A la Revolución, a mis padres y familiares cuya ayuda han sido imprescindible en mi vida.

Jaqueline

A la Revolución, a mis padres, a mi esposa e hija.

William.

INDICE.	Pág
Resumen.	
Introducción.	1
1. Fundamento teórico.	4
1.1 Tostación de los minerales y concentrados sulfurosos.	4
1.2 Termodinámica de oxidación de los sulfuros.	6
1.3 Cinética del proceso.	9
1.4 Esquemas Industriales de tratamiento de minerales y con- centrados de Ni-Cu-Co.	13
2. Parte Experimental.	17
2.1 Materiales y reactivos utilizados.	17
2.2 Descripción de la instalación experimental.	18
2.3 Metodología del Experimento.	19
2.4 Técnica de análisis utilizada.	23
2.5 Método de cálculo empleado.	23
2.6 Discusión de los resultados.	25
- Conclusiones	29
- Recomendaciones	30
- Bibliografía	31
- Anexos	

RESUMEN.

El presente trabajo consiste en un estudio preliminar de la tostación sulfatante del sulfuro de Ni+Co, producido en la Emp. "Cmdte Pedro Sotto Alba", de Moa.

Para cumplir este objetivo, se investigaron la influencia de los parámetros: temperatura y tiempo de tostación.

Se evidenció que el proceso de tostación del sulfuro de Ni más Co, es afectado por la etapa difusiva.

Se determinaron las condiciones propicias para la extracción de Ni y Co, en forma de sulfato y selectivamente.

INTRODUCCION.

La Empresa Cmdte "Pedro Sotelo Alba", ubicada en el municipio Moa, Provincia Holguín; explota los yacimientos níquelíferos de esta zona, los cuales son sometidos a un proceso hidrometalúrgico obteniéndose como producto final un concentrado de Ni+Co.

El proceso de refinación de este concentrado, debía realizarse, según el proyecto inicial, en Port Nickel, EEUU.

Al triunfo de la Revolución con la nacionalización de las Empresas, la producción de concentrado quedó interrumpida durante dos años, hasta su puesta en marcha en 1961 con el esfuerzo de especialistas y técnicos cubanos.

Luego para la refinación de este producto fue propuesto por especialistas soviéticos un esquema, el cual presentaba una serie de desventajas que limitaban su aplicación en nuestro país, como son: su elevado consumo de energía eléctrica y combustible, complejidad de los equipos tecnológicos, un gran número de operaciones y dificultades para la automatización; por lo que se aprobó la realización de este en la URSS.

En el plan de investigaciones de la rama del Níquel para el quinquenio 86 - 90, se tiene en cuenta un amplio plan Científico-Técnico [con vistas a mejorar la eficiencia de los procesos que se llevan a cabo actualmente, diversificar su producción y elevar la calidad de los productos en

la Industria del Níquel, con el objetivo de obtener una mayor participación en el mercado mundial, incrementar los fondos exportables y satisfacer las necesidades de otras ramas de la economía nacional, sustituyendo importaciones.

En tal sentido, resultan de actualidad, los trabajos de tratamiento hidrometalúrgico al concentrado sulfuroso de Ni+Co, obtenido tanto en la Empresa "Cmdte Pedro Sotto Alba", como en la Empresa "Cmdte René Ramos Latour".

En el primero de los casos se persigue como objetivo la obtención de Ni electrolítico, a partir de un concentrado de composición:

Ni=55% Co=5% Fe=0,8% Zn=1,1% Cu=0,15%

Para lo cual se lleva a cabo el siguiente esquema de trabajo:

- Lixiviación oxidante del concentrado sulfuroso de Ni+Co, con aire en autoclaves.
- Limpieza de Cu y Zn.
- Precipitación en etapas del Co por medio de hidratos negros de Ni.
- Electrólisis de Ni.

En el caso del sulfuro obtenido por la vía amoniaca, cuya composición es:

Ni=12,3% Co=4,1% Fe=5,15% Zn=1,61 Cu=1,61%

se ha procedido a su refinación por la vía de la penta-mina cobáltica soluble, los pasos fundamentales son:

- Disolución de los sulfuros en autoclaves.
- Eliminación de Fe y Cu de la solución.
- Oxidación del Co.
- Separación del Ni

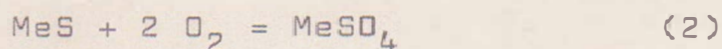
En ambos procesos se observa la multiplicidad de etapas, en cada una de las cuales se exige un control riguroso de los parámetros de trabajo.

1. FUNDAMENTO TEORICO.

1.1 Tostación de los minerales y concentrados sulfurosos.

Usualmente los materiales sulfurosos son tostados (calentados) en una atmósfera oxidante para convertirlos en un óxido o sulfato. Los óxidos son más convenientemente reducidos a metales que los sulfuros y el metal es más fácilmente lixiviado desde el mineral si éste se encuentra en forma de sulfato, cloruro u óxido.

El proceso se basa en la reacción:



En el rango entre 400-1000°C los sulfuros arden y se queman con el aire. El control de la temperatura y el potencial de oxígeno (presión) pueden emplearse para producir el estado de oxidación deseado. Es decir, las condiciones de tostación determinan, si el mineral sulfuroso es parcialmente tostado para llevarlo a forma de sulfato, o completamente tostado (tostación completa), la otra es parcial.

Los materiales finos pueden tostarse en hornos de diferentes tipos. Históricamente, el diseño de los hornos fueron desde el reverbero de un hogar, hornos de múltiples hogares, a los modernos tostadores de deposición por fluencia. El principio de contracorriente (% el material tostado y el flujo de aire) es utilizado en la mayoría de estos

hornos.

En muchos de los casos los concentrados sulfurosos se tuestan sin la adición de combustible, a expensas de la energía disipada durante la oxidación.

El proceso en condiciones de baja temperatura se lleva a cabo según (2) y durante el calentamiento a temperaturas superiores se descompone de acuerdo con la reacción de disociación:



$$K_p = P_{\text{SO}_3}$$

El equilibrio de esta reacción está determinada por la presión parcial del SO_3 . Esta reacción puede realizarse en cualquier sentido en dependencia de la relación entre la presión del SO_3 en el ambiente (P_{SO_3}) y la presión del SO_3 en el equilibrio P'_{SO_3} . La presión de equilibrio del SO_3 durante la disociación del sulfato se conoce como tensión de disociación.

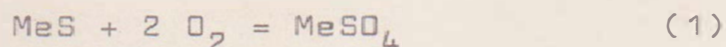
Cuando: $P_{\text{SO}_3} > P'_{\text{SO}_3}$, se forma el sulfato

$P_{\text{SO}_3} < P'_{\text{SO}_3}$, el sulfato se disocia.

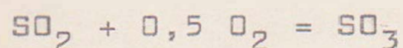
Si: $P_{\text{SO}_3} = P'_{\text{SO}_3}$, se fija un equilibrio.

1.2 Termodinámica de oxidación de los sulfuros.

La oxidación de los sulfuros con el oxígeno de la fase gaseosa se lleva a cabo por uno de los siguientes esquemas:



Siendo posible la reacción:



Según las condiciones en que se desarrolla el proceso, los productos finales que se obtienen pueden ser sulfatos, óxidos o metales. La fase gaseosa constará de: SO_2 , SO_3 y O_2 . De esta forma el número de componentes en el sistema Me-S-O es igual a 3, el número de fases 3, por lo tanto, el estado de equilibrio del sistema se determina por dos parámetros variables. En calidad de éstos analizaremos la temperatura y la presión parcial de uno de los componentes de la fase gaseosa (por regla P_{SO_2}); aunque también se puede elegir por la relación $P_{\text{SO}_3} / P_{\text{SO}_2}$.

Durante el análisis de los diagramas termodinámicos de estado de los sistemas Me-S-O, en todos los casos se pueden destacar algunas regulaciones comunes. Así se observa como el aumento de la relación $\text{SO}_3 / \text{SO}_2$ en la fase gaseosa (incremento de P_{O_2}) crece la estabilidad de los gases que contienen oxígeno. Por lo tanto la región de estabilidad de los sulfuros se determina en una medida

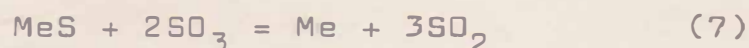
considerable por la presión parcial del oxígeno en la fase gaseosa, ya que de ésta depende la relación PSO_3/PSO_4 .

Los sulfuros de todos los metales se consideran más estables a temperaturas reducidas y con una relación alta de PSO_3 / PSO_2 .

A temperaturas elevadas y a una alta presión parcial del oxígeno, la fase más estable en el sistema Me-S-O resulta ser el óxido.

Mientras y por encima de una temperatura determinada para cada sistema comienza una región de existencia del metal.

Los diagramas de estado de los sistemas Me-S-O, permiten revelar todas las reacciones posibles, en las cuales se incluyen:



La posibilidad dinámica de estas reacciones se evalúan por la presión de equilibrio de los componentes volátiles (gases).

Los datos más seguros de los límites de estabilidad de los compuestos, pueden obtenerse sobre la base del cálculo de la energía libre estandar de formación del compuesto. La dependencia de temperatura 6° de la formación de los sulfatos de los óxidos y el anhídrido sulfúrico por

la reacción $\text{SO}_3 + \text{MeO} = \text{MeSO}_4$, se indica también en los libros de texto.

La posibilidad termodinámica de desarrollo de uno u otro proceso de oxidación de diversos sulfuros de los metales no ferrosos, según los valores de ΔG° y $\log K$ (para las reacciones 1, 2 y 3) aparecen en las tablas confeccionadas al efecto. []

Según estos datos, la formación de sulfatos es más probable que la de óxidos, en el intervalo de temperatura realizados ($400-700^\circ\text{C}$). Con el aumento de la temperatura se observa la disminución de los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones 1 y 2. Sin embargo, de la forma más brusca bajan valores de K de la reacción de oxidación de los sulfuros hasta sulfatos.

1.3 Cinética del proceso

La oxidación de los sulfuros es un proceso heterogeneo exotérmico y se caracteriza por el desprendimiento de una gran cantidad de calor. El calor se desprende en la zona de la reacción química por las fases gas - superficie sólida de sulfuro. La capacidad de los sulfuros de entregar durante la oxidación una cantidad considerable de calor se emplea en los procesos pirometalúrgicos; los cuales se realizan de forma autógena o semiautógena, es decir, sin usar el calentamiento anterior o con un consumo mínimo de combustible.

A estos procesos se refieren la oxidación de sulfuros sólidos en hornos de calcinación y hornos de tostación en estado de suspensión, la oxidación de sulfuros en convertidores y la fusión de sulfuro en estado de suspensión.

A cada sulfuro corresponde su propia temperatura de inflamación. Al alcanzar esta temperatura la oxidación transcurre con tanta intensidad que el Q producido es suficiente para el calentamiento rápido de la masa de sustancia y la propagación espontánea de la reacción por toda la masa del material. La cantidad de Q que se desprende por unidad de tiempo se determina por la velocidad de la reacción química. Con el aumento de la temperatura (el régimen cinético) la velocidad de la reacción crece de forma exponencial.

La oxidación de los sulfuros como proceso complejo de

múltiples etapas, incluye como mínimo las siguientes etapas:

- Traslado de las moléculas gaseosas del centro del flujo gaseoso hacia la superficie del sulfuro.
- Quimiadsorción del oxígeno en la superficie del sulfuro del producto de la oxidación.
- Reacción química.
- Difusión de los cationes o aniones a través del sulfuro o del óxido a la zona de reacción.
- Desorción de los productos gaseosos de la reacción de la interfase heterogénea.

En función de las condiciones exteriores, de la estructura del sulfuro o del óxido que se forme, el proceso puede transcurrir en el régimen difusivo, cinético o transitorio. De acuerdo a la literatura (1) los sulfuros de Ni y Co se oxidan en el régimen transitorio.

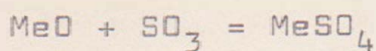
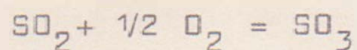
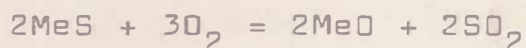
Existen varias teorías que explican el posible mecanismo de oxidación de los sulfuros, entre los cuales se encuentra: la teoría de los óxidos, la de los sulfatos y la llamada teoría de disociación-adsorción de E. M. Margulis.

Los partidarios de las dos primeras teorías mencionadas, coinciden en considerar como acto primario de la reacción química de oxidación, a la quimiadsorción del oxígeno en la superficie del sulfuro.

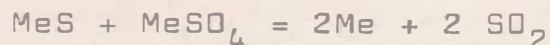
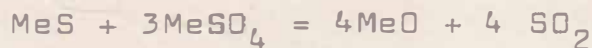
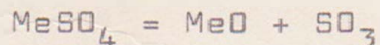
Según la teoría oxidante, en el proceso de desarrollo de la quimiadsorción, en la superficie del sulfuro se forman

los óxidos de los metales correspondientes, las cuales en condiciones determinadas pueden sulfatarse por el anhídrido sulfuroso, transformándose en sulfatos secundarios.

Esto corresponde al siguiente esquema:

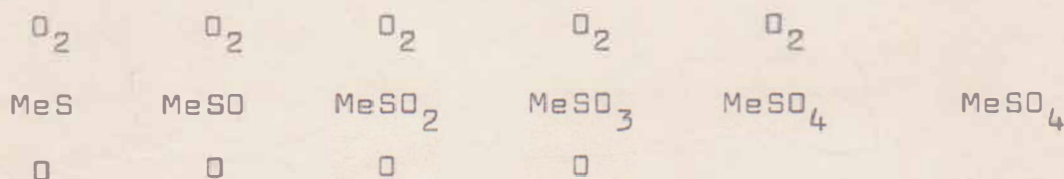


La teoría sulfatante considera a su vez, que como resultado de la quimiadsorción, las moléculas de oxígeno se descomponen, formando el oxígeno atómico, que se introduce en la red del sulfuro sólido. Luego mediante la formación de compuestos intermedios se produce la interacción de este oxígeno con el sulfuro, la cual termina con la formación del sulfato. El sulfato se descompone, formando el óxido y con desprendimiento de SO_3 . También es posible la interacción del sulfuro con el sulfato, formándose el óxido o el metal. Este sería:



En esencia la teoría de disociación-adsorción, supone que como resultado de la quimiadsorción del oxígeno en la superficie del sulfuro se forma un complejo peróxido, el

el cual se descompone en el desprendimiento de oxígeno atómico, el cual reacciona con las moléculas vecinas de sulfuro. De esta forma, en la superficie del sulfuro se producen conjuntos de sorción metaestables con una saturación creciente de oxígeno. Se propone la siguiente representación del proceso; en el marco punteado los productos intermedios de la reacción que se encuentran en estado metaestable.



Si los complejos óxidos sulfurosos de sorción son suficientemente estables, la sorción sería profunda y puede acabar con la formación del sulfato. De ser estos complejos poco estables, el proceso escalonado de sorción podrá interrumpirse a causa de la disociación antes de que a este pueda unirse la siguiente porción de oxígeno.

1.4 Esquema de tratamiento de minerales y concentrado de Ni-Cu-Co.

X Las menas niquelíferas sulfurosas son complejas, por tanto los esquemas tecnológicos para su tratamiento son más complicados que los utilizados en el caso de las menas niquelíferas oxidadas, y generalmente se procesan por vía pirometalúrgica. Aunque en la actualidad se perfecciona el tratamiento en autoclaves de los sulfuros, ya sea en medio ácido, como amoniacal.

X El esquema pirometalúrgico para el tratamiento del concentrado de níquel, aparece representado en la figura No. 7.

X El concentrado se seca previamente, luego se granula o se aglomera y el concentrado rico en azufre se somete a la tostaación en hornos de cama fluidizada. El concentrado tostado se envía a un horno de fusión (de cuba, de reverbero o eléctrico) y se funde hasta la obtención de mata o escoria. La escoria se envía al vertedero, mientras que la mata se somete al soplado en el convertidor para obtener la mata refinada de cobre y níquel. La escoria del convertidor obtenido durante el soplado de la mata se somete a un proceso de empobrecimiento con el fin de extraer el cobalto en la mata refinada, el proceso de conversión no se lleva hasta el fin, dejando en la mata concentrada 3-4 % de hierro.

La mata refinada contiene principalmente sulfuros de cobre y níquel. Estos sulfuros se separan por filtración, el de cobre se envía a la producción de cobre y el de níquel se somete a la tostación por fluidización y luego de una reducción previa se vierte en un horno eléctrico para la reducción hasta metal. El níquel metálico en forma de ánodos se envía al afino electrolítico.

El proceso de tostación de los concentrados sulfurosos de cobre y níquel, se realiza principalmente para la eliminación parcial del azufre, siempre que el contenido de éste último en la materia prima supere el valor admisible para obtener la mata de composición prefijada. Esto se realiza en hornos de tostación por fluidización, o en máquinas de aglomeración, según las exigencias del proceso posterior (fusión).

En la planta de producción de níquel en el Thompson y la de Copper Cliff en Canadá, los concentrados de níquel se tuestan en los hornos de tostación por fluidización con un coeficiente de exceso de aire de 1,1 - 1,2, como resultado se obtienen gases con un alto contenido de SO_2 , que se utiliza para la producción de ácido sulfúrico. La cantidad de polvo arrastrado por éstos gases alcanzan un 35-65%; de ahí la necesidad de su purificación pasando por ciclones y filtros eléctricos.

En la planta de Thompson se controla automáticamente la temperatura del lecho fluidizado, la cual se mantiene en

los límites de 650°C y se regula automáticamente la cantidad de aire inyectado al lecho y la relación aire/carga. ✓

En los complejos "Severoniquel" y Pechenganíquel (URSS) el concentrado se seca parcialmente, se tuesta en maquinas de aglomeración. El aglomerado se funde en hornos eléctricos.

En el esquema tecnológico aparece una nueva etapa de tostación en horno de cama fluidizada, para el tratamiento del concentrado de níquel obtenido como resultado de la separación de la mata refinada por el método de flotación.

Los fundamentos teóricos y prácticos d este proceso son análogos al descrito anteriormente en un horno del mismo tipo para el concentrado de cobre y níquel. La tostación en este caso se, lleva a cabo a una temperatura más alta ($100-1200^{\circ}\text{C}$). Con esta tostación se elimina más completamente el azufre y se obtiene el protóxido activo de níquel, el cual pasa al proceso de fusión eléctrica reductora donde se obtienen los ánodos del metal bruto destinados al afino por vía electrolítica.

El esquema anterior responde a una tecnología bastante compleja y obsoleta.

En la actualidad está demostrado que con el alto grado de reservas y de desarrollo en la tecnología que posee Africa Central, se garantiza que se mantenga como la principal fuente de cobalto del mundo para el futuro previsible. La figura No. 8 muestra muestra un esquema típico basado en la lixiviación de los concentrados seguidos por la extracción electrolítica. El mismo proceso es la base de las operaciones

de tratamiento de sulfuro de cobre y cobalto, en Likasi,
Luilu, Rokana y Chambisi en Zambia.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1 Materiales y reactivos utilizados.

La materia prima para el proceso, es el concentrado sulfuroso de Ni+Co, producido en la Emp. "Cmdte Pedro Sotto Alba", a continuación se refieren algunas de sus características:

- Composición química:

Ni = 55%	S = 35,21%
Co = 5%	Ca = 0,01%
Fe = 0,8%	Cr = 0,04%
Cu = 0,15%	Mg = 0,001%
Zn = 1,1%	Mn = 0,001%
H ₂ O = 15%	

Composición granulométrica:

<u>Clase</u>	<u>%</u>
+ 100	1,73
-100 + 200	21,11
-200 + 325	36,15
-325 + 400	8,61
-400	31,2

Como agente lixivante se utilizó agua destilada.

- Reactivos utilizados en la técnica de análisis:

- Acido tartárico.
- Iodo
- Dimetil glioxima en medio amoniacal.

- . Acetato de sodio.
- . Acido nítrico
- . Nitroso R-solt.

2.2 Descripción de la instalación experimental.

En la experimentación se utilizó un horno de capa filtrante (escala de laboratorio), construido de titanio. El cual está formado por: cuerpo del horno (1) en el que se encuentran de resistencias eléctricas para el calentamiento y el reactor y el reactor cónico (2), que consta de las siguientes partes: tubo de alimentación de la carga (3), zona de trabajo (4), solera perforada (5), tubo de alimentación de aire (6) y el tubo para la salida de los gases (7).

La temperatura que alcanza la masa de material durante el proceso, es medida por un termopar (8) cromel-alomel que colocado desde la boca de alimentación alcanza el material situado en la zona de trabajo, y la señal se refleja en un registrador de temperatura KCP2-016 T4 de fabricación soviética (9).

El aire suministrado por un compresor, se hace pasar por un rotámetro (10), donde se mide el flujo de alimentación.

Los gases salientes a través del tubo de evacuación se hacen burbujear en un recipiente con agua.

Para el calentamiento del horno éste es conectado a un

transformador de fuerza (12), conectado a la red de 220v el cual permite regular el voltaje de salida desde 5 a 240v.

Paralelamente durante el trabajo se utilizó un horno tubular de laboratorio, el cual consta del cuerpo metálico rectangular (1), en cuya parte central está situado un tubo de porcelana; zona de trabajo (2), rodeado de las resistencias eléctricas (3) para el calentamiento, toda esta zona es cubierta de material termoaislante (4).

El horno se apoya sobre una base (5), en la cual se encuentra el registrador de temperatura (6), al que llega una señal del termopar platino-rodio situado en la zona de trabajo y el registrador de potencia (7), el cual una vez encendido el equipo por el interruptor (8) permite controlar la potencia que se suministra.

El flujo de aire alimentado a la boca del tubo (2) es medido en un rotámetro acoplado anteriormente.

La lixiviación se llevó a cabo en una sencilla instalación formada por un beaker (1), hornilla eléctrica (2) y agitador (3).

2.3 Metodología de la experimentación.

Teniendo en cuenta que la materia prima inicial, concentrado sulfuroso de Ni+Co, es un producto sintético, que difiere en algunas de sus características y propiedades de los concentrados naturales cuyo comportamiento duran-

te el tratamiento pirometalúrgico (tostación oxidante), aparece en la literatura especializada; decidimos realizar una serie de experimentos preliminares con el objetivo de determinar la zona de temperatura de formación y estabilidad de los sulfatos de níquel y cobalto. Para esto se analizó la temperatura en el rango de $(50-800)^{\circ}\text{C}$. Los resultados de estas pruebas, permitieron conocer que existe un comportamiento diferente en cuanto a la zona de tostación del Ni y el Co. (partiendo de que estas pruebas eran preliminares, y sólo tenían como objetivo determinar la dirección de la investigación, no se recogen en el trabajo).

Basado en lo antes expuesto, procedimos a realizar la investigación en la forma siguiente:

1. Estudio del comportamiento del Ni durante la tostación. Para lo cual se realizaron dos series de experimentos en el horno de capa filtrante:

- a) Estudio del parámetro temperatura:

Una vez pesada la cantidad de material a utilizar, de acuerdo a la capacidad del horno, en este caso 100g de material a cargar, este es sometido a la tostación a temperaturas de $(50-100-150-200-300)^{\circ}\text{C}$, durante un tiempo de 40 min; y suministrando aire en un pequeño exceso con relación al estequiométrico, para la transformación hasta sulfato.

El producto final de la tostación es sometido a un proceso de lixiviación con agua destilada a temperatura de 70°C , relación L:S = 5:1 y agitación constante

durante un tiempo de 30 minutos; una vez concluido éste la pulpa se filtra, el licor es enviado a análisis de Ni y Co. El sólido una vez lavado, se recupera para su posterior análisis. Los resultados aparecen en la tabla Nº. 1 ; figura Nº. 1.

b) Estudio del parámetro tiempo.

Después de haber determinado la temperatura de mayor extracción de Ni, se decidió analizar la influencia de la variación del tiempo en el rango de (15-75)min. Para la realización de las pruebas se procedió como en el caso anterior en relación con la cantidad de material y el flujo de aire; introduciéndose la variante de un pequeño rociado con ácido sulfúrico del material a tostar.

El producto final de la tostación se somete a un proceso idéntico al anterior. Los resultados aparecen en la tabla Nº. 2 ; figura Nº. 2

2. Estudio del comportamiento del Co durante la tostación en el horno tubular. Al igual que en el caso del Ni se realizaron dos series de experimentos:

a) Estudio del parámetro temperatura.

En este caso la temperatura se varió en el rango de $(400-800)^{\circ}\text{C}$, con paso de 100°C . El tratamiento del material tostado se realizó igual que en las experiencias anteriores. Los resultados se recogen en la tabla Nº. 3 ; figura Nº. 3

b) Estudio del parámetro tiempo.

Seleccionado la temperatura de mayor extracción de Co, se fijó y se analizó la influencia de la variación del tiempo de tostación en el rango de (15-150) minutos, con paso de 30 minutos. El procedimiento fue igual que en los casos anteriores. En la tabla Nº. 4 ; figura Nº. 4 se muestran los resultados.

3. Estudio de la influencia del tiempo en la extracción de Ni y Co en un horno de capa filtrante. En este caso se realizaron dos series de experimentos en las condiciones siguientes:

- a) Estudio de la influencia del tiempo de tostación del material, sometido a temperaturas entre (590-620)⁰C, en ausencia de aire forzado. Con este objetivo se varió el tiempo desde (20-40-60-80) minutos.
- b) La influencia de tiempo fue analizada nuevamente en un rango de tiempo más amplio, (20-40-60-80-100-120-140) minutos en condiciones de temperatura de (590-620)⁰C y alimentación de aire con ligero exceso sobre el estequiométrico.

En vista a los resultados obtenidos (extracciones de Ni y Co) la línea de trabajo se inclinó por la búsqueda de mayores extracciones de Co. Para lo cual se experimentó la vía del proceso escalonado. De esta forma el material inicial se somete a la tostación en las mayores condiciones determinadas ($T=600^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{h}$); las colas de la lixiviación de esta primera tostación, pasa a una segunda etapa donde se mantienen las condiciones de trabajo, las

calas de esta segunda etapa son tostadas y lixiviadas nuevamente.

De esta forma se obtiene el Co, extraído en tres etapas consecutivas. Ver tabla No. 7

2.4 Técnica de análisis utilizada.

El análisis de los licores se efectuó en el equipo Spectromon-330, utilizando las técnicas siguientes:

- Determinación espectrofotométrica de níquel de acuerdo a la NS (01-13-08/1975). El cual se basa en el tratamiento de una porción alícuota que es acomplejada con ácido tartárico para inhibir las interferencias, el níquel es entonces oxidado en una solución de iodo y acomplejado en medio amoniacal por la dimetilglioxima, formándose un complejo rojo vino cuya intensidad es proporcional al contenido de níquel.
- Determinación espectrofotométrica de cobalto en licores ácidos. Método de nitroso R-Salt mediante la norma NS (01-06-05/1974). El cobalto es determinado por el complejo rojo-naranja que se forma con el nitroso R-Salt a un pH entre 5 y 6.

2.5 Método de Cálculo.

Los resultados de los experimentos fueron evaluados o calculados por el porcentaje de extracción del metal obtenido en cada caso.

El porcentaje de extracción para ambos metales fue calculado mediante la siguiente relación:

$$Me = \frac{Q_{Me\ sol}}{Q_{Me\ i}} \times 100 \quad (1)$$

$$Q_{Me\ i} = \frac{PM \times \%Me}{100} \quad (2)$$

$$Q_{Me\ Sol} = C_{Me\ sol} \cdot V\ sol \quad (3)$$

Donde:

$Q_{Me\ sol}$ = Cantidad de metal que pasa a la solución (gr)

$Q_{Me\ i}$ = Cantidad de metal en el material inicial (gr)

PM = Peso del material inicial (gr)

%Me = Porcentaje del metal en el material inicial.

$C_{Me\ sol}$ = Concentración del metal en la solución (g/l)

V_{sol} = Volumen de agente lixivante utilizado. (l).

Ver ejemplo de cálculo, Anexo 1.

2.6 ANALISIS DE LOS RESULTADOS.

El comportamiento del Ni en el proceso de tostación bajo la influencia de la temperatura, (figura N^o.1) muestra como la extracción del Ni aumenta en el rango de temperatura de 50°C a 150°C, alcanzando a ésta última el mayor valor. A partir de los 150°C y hasta alrededor de los 400°C, la extracción de Ni en forma de sulfato disminuye. De forma general, los valores de extracción de Ni resultan muy pequeños, y en ningún caso superan el 2%. Esto justifica que durante el estudio de la influencia del tiempo, se halla introducido la variante del rociado con ácido sulfúrico del material a tostar, según recomienda la literatura especializada, lográndose un relativo aumento en la extracción de Ni.

En la figura N^o.2, se observa como aumenta la extracción de Ni, al aumentar el tiempo de tostación hasta un valor cercano a los 60 min. a partir del cual la prolongación del tiempo de tostación no ejerce una influencia significativa en la extracción.

Al analizar el comportamiento del Co durante la tostación en las condiciones prefijadas para obtener Ni, se determinó que las extracciones no superaban el 1% como promedio general. Estos resultados no aparecen tabulados ya que fue imposible realizar la determinación de Co, en todas las soluciones de Ni.

En la figura N^o.3 aparecen los valores de extracción de Co, alcanzados durante el estudio de la influencia de la temperatura, como se observa a partir de los 400^oC hasta alrededor de los 600^oC, la curva de extracción de Co crece hasta alcanzar su valor máximo, luego comienza a decrecer

El efecto del tiempo sobre la extracción de Co, figura N^o. 4, refleja como con el aumento del tiempo de tostación hasta valores entre los 120 y 150 min la extracción del Co continua creciendo, siendo para mayores tiempos insignificante las variaciones de las resultantes obtenidas.

En las condiciones reflejadas para el estudio del Co no fue posible siempre determinar el contenido de Ni, aunque de forma general se observó la tendencia al aumento de la extracción de Ni, a partir de los 400^oC y de forma más notable a partir de los 60 min. en condiciones de 600^oC de temperatura.

En el horno de capa filtrante a la temperatura de mayores extracciones de Co, se estudió la influencia del tiempo en el proceso de tostación realizado sin pasar aire reforzado y alimentando aire con un ligero exceso sobre el estequiómetro, figura N^o.5 y figura N^o.7

De forma simultanea quedó demostrada la influencia positiva del tiempo de tostación del material, hasta el punto en el cual se frena el proceso en el tiempo.

Al analizar comparativamente los resultados obtenidos durante la practica del proceso sin aire y con alimentación de aire, se notó el notable incremento de los valores de extracción que en el caso del Co fueron desde un 6,9% (en el intervalo de tiempo analizado) y en el caso del Ni desde un 0,71% a un 2,9% aunque éstos continúan siendo relativamente bajos.

De forma general el estudio de la influencia de la temperatura mostró la existencia de regiones diferentes en las que se puede obtener el NiSO_4 y el CoSO_4 , obteniéndose los mayores valores de Ni y Co a los 150°C y 600°C respectivamente.

Como se ha mostrado en las curvas correspondientes al estudio cinético del proceso de tostación, existe como tendencia general el aumento significativo de la extracción tanto en el caso del Ni como del Co, en los primeros intervalos de tiempo, siendo prácticamente insignificante su variación a partir de un valor de tiempo determinado. Esto responde a un fenómeno de tipo difusivo.

Los problemas difusión como tal no se manifiestan al inicio del proceso, donde la densidad de la capa de sulfato, permite aún el paso del agente oxidante (O_2 y SO_3) hasta la superficie del sulfuro, dando lugar a nuevas cantidades de producto; en el transcurso del tiempo de tostación la capa de sulfato se hace cada vez más densa impidiendo la difusión del oxígeno a través de ella hasta la superficie

de reacción y por consiguiente para la formación del producto. Esta capa formada se puede eliminar mediante la lixiviación de un sulfato soluble en H_2O o en solución ácida diluida.

Lo anteriormente expuesto justifica la utilización del proceso de escalonamiento, como vía para aumentar la extracción de Co. Ver resultado en la TABLA No. 7. Luego de cada etapa de lixiviación es descubierta la superficie del sulfuro, apta para exponerse nuevamente a la oxidación.

CONCLUSIONES.

1. Existe una notable diferencia en el comportamiento del Ni y el Co durante el proceso de tostación sulfatante, bajo la influencia de la temperatura, permitiendo hacer selectivo el proceso.
2. El proceso de tostación se ve frenado a partir de los 60 y 120 min. en el caso del Ni y el Co respectivamente por la difusión.
3. La selectividad del proceso, con respecto al Co, comienza a disminuir con el aumento del tiempo de tostación.
4. Las máximas extracciones se alcanzan en el caso del Ni a temperatura de 150°C y un tiempo de 60 min. y para el Co. a 600°C de temperatura y en un tiempo de 120 min.

RECOMENDACIONES.

1. Realizar el estudio de la termodinámica del proceso de tostación sulfatante del sulfuro de Ni+Co.
2. Estudiar la cinética del proceso más detalladamente.
3. Estudiar el efecto de la variación del flujo del aire alimentado.
4. Estudiar la influencia de la adición de ácido sulfúrico al material a tostar.
5. Realizar un estudio completo del residuo sólido con el objetivo de analizar el comportamiento de los demás elementos presentes en el sulfuro.
6. Practicar la experiencia del proceso de tostación escalonada.
7. Analizar vías para mejorar la difusión, logrando mayor contacto en la interfase gas-sólido; como pudiera ser: la tostación en horno de cama fluidizada o en horno rotatorio.

BIBLIOGRAFIA.

- X 1. Vaniukov A. V. y Zaitsev: "Teoría de los procesos pirometalúrgicos"
2. Beregovski V. y Kistiakovski B. "Metalúrgia del cobre y del níquel".
- X 3. D. Pehlke. Robert: "Unit processes of extractive metallurgy".
4. A. Volsky, E. Sergievskaya: Theory of metallurgical process".
5. Dobrojotov G. N: "Materiales sulfurosos de níquel y cobalto. Su elaboración por autoclave". Traducción biblioteca Emp. "Cmdte Pedro Sotto Alba"
6. R.N. Brummitt: "A review of cobalt production in Central Africa".

TRABAJO
DE
DIPLOMA

Instituto Superior Minero Metalúrgico
Facultad Metalurgia Electromecánica

HOJA

NO. _____

" A N E X O S "

ANEXO 1.

Cálculo de la extracción de Co y Ni.

Muestra inicial de Sulfuro de Ni+Co.

$$\text{Ni} = 55\%$$

$$\text{Co} = 5\%$$

Peso de la muestra = 40 gr

Relación L/S = 5

Volumen de agua = 200 ml

Fórmula general:

$$\mathcal{E}_{\text{Me}} = \frac{Q_{\text{Me}}}{Q_{\text{Me}i}} \times 100\%$$

$$\text{Si: } C_{\text{Co}} = 0,31 \text{ gr/l}$$

$$V_{\text{sol}} = 0,2 \text{ l}$$

$$Q_{\text{Me sol}} = 0,31 \text{ gr/l} \times 0,2 \text{ l} = 0,062 \text{ l}$$

$$Q_{\text{Co}i} = 40 \text{ gr} \times \frac{5}{100} = 2 \text{ gr}$$

$$\text{Co} = \frac{0,062}{2} \times 100 = 3,1\%$$

Para el Ni.

$$\text{Si: } C_{\text{Ni}} = 1,48 \text{ g/l}$$

$$Q_{\text{Ni sol}} = 0,2 \text{ l} \times 1,48 \text{ gr/l} = 0,296 \text{ gr}$$

$$Q_{Ni} = 40 \text{ gr} \times \frac{55}{100} = 22 \text{ gr}$$

$$Ni = \frac{0,296}{22} = 1,34$$

ANEXO 2.

Cálculo del aire estequiométrico.

- Cantidad de material: 100 g con humedad de 11,5% por tanto se consideran sólo 88,5 g.

Composición: Ni = 55% Zn = 1,1%
Co = 5% Cu = 0,15%
Fe = 0,8%

- Cálculo de la cantidad del metal en el material inicial (88,5 g)

$$Q_{Me} = \frac{\% Me \cdot 88,5}{100}$$

$$Q_{Ni} = \frac{55 \cdot 88,5}{100} = 48,67$$

$$Q_{Co} = \frac{5 \cdot 88,5}{100} = 4,42 \text{ g}$$

$$Q_{Fe} = \frac{0,8 \cdot 88,5}{100} = 0,70 \text{ g}$$

$$Q_{Zn} = \frac{1,1 \cdot 88,5}{100} = 0,97 \text{ g}$$

$$Q_{Cu} = \frac{0,15 \cdot 88,5}{100} = 0,13 \text{ g}$$

- Cantidad de sulfuro del metal en el material inicial.

$$Q_{MeS} = \frac{MM_{MeS}}{MM_{Me}} \cdot Q_{Me}$$

$$Q_{NiS} = \frac{90,7}{58,7} \cdot 48,67 = 75,20 \text{ g}$$

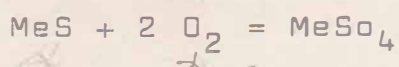
$$Q_{CoS} = \frac{90,9}{58,9} \cdot 4,42 = 6,82 \text{ g}$$

$$Q_{Fe} = \frac{87,8}{55,8} \cdot 0,70 = 1,10 \text{ g}$$

$$Q_{ZnS} = \frac{97,4}{65,4} \cdot 0,97 = 1,44 \text{ g}$$

$$Q_{CuS} = \frac{95,5}{63,5} \cdot 0,13 = 0,19 \text{ g}$$

Considerando que ya todos los sulfuros pasan a sulfato, se calcula el oxígeno estequiométrico a partir de:



$$Q_{O_2} = \frac{MM_{O_2}}{MM_{MeS}} \cdot Q_{MeS}$$

Para:

$$NiSO_4: Q_{O_2} = \frac{64}{90,7} \cdot 75,20 = 53,06 \text{ g}$$

$$CoSO_4: Q_{O_2} = \frac{64}{90,9} \cdot 6,82 = 4,80$$

$$FeSO_4: Q_{O_2} = \frac{64}{97,4} \cdot 1,10 = 0,94 \text{ g}$$

$$CuSO_4: Q_{O_2} = \frac{64}{95,5} \cdot 0,19 = 0,12 \text{ g}$$

$$\text{Total } Q_{O_2} = 59,72 \text{ g}$$

Utilizando un coeficiente de exceso de 1,15% y teniendo en cuenta que el oxígeno forma solo el 23% del aire calculamos la cantidad de aire como:

$$Q_a = \frac{Q_{O_2} \cdot 1,15}{0,23}$$

$$Q_a = \frac{59,72}{0,23} \cdot 1,15 = 298,6 \text{ g}$$

El volumen de aire:

$$V_a = \frac{Q_a}{a}$$

$$V_a = \frac{298,6}{1,29} = 231,4 \text{ dm}^3$$

" TABLAS Y FIGURAS "

TABLA 1.

Efecto de la temperatura sobre la extracción de níquel.
= 40 min.

T (°C)	C _{Ni} (g/l)	Ni (%)
50	1,48	1,34
100	1,64	1,49
150	1,97	1,79
200	1,76	1,60

TABLA 2.

Efecto del tiempo sobre la extracción de níquel.
T = 150°C

(min)	C _{Ni} (g/l)	Ni (%)
15	2,4	2,18
30	2,5	2,27
45	3,85	3,60
60	4,4	4,00
75	4,54	4,12

TABLA 3.

Efecto de la temperatura sobre la extracción de ^{Co} níquel.
= 30 min

<u>(°C)</u>	<u>C_{Co} (g/l)</u>	<u>Co %</u>
400	0,31	3,1
500	0,40	4,0
600	1,4	14
700	0,23	3
800	0,40	2

TABLA 4.

Efecto del tiempo sobre la extracción de Co.
T = 600

<u>(min)</u>	<u>C_{Co} (g/l)</u>	<u>Co (%)</u>
15	0,73	7,3
30	1,4	14
60	3,7	37
90	4,38	43,8
120	5,6	56,0
150	5,67	56,7

TABLA 5.

Estudio del tiempo. $T = 600^{\circ}\text{C}$ (Sin aire.)

(min)	C_{Ni} (g/l)	C_{Co} (g/l)	Ni %	Co %
20	0,920	0,20	0,83	2,0
40	0,156	0,28	0,14	2,8
60	0,512	0,304	0,46	3,0
80	0,792	0,696	0,82	6,9

TABLA 6.

Estudio del tiempo. $T = 600^{\circ}\text{C}$ (Con aire).

(min)	C_{Ni} (g/l)	C_{Co} (g/l)	Ni %	Co %
20	0,904	0,392	0,82	3,9
40	2,0	1,36	1,8	13,6
60	3,12	3,36	2,8	33,6
80	2,08	2,92	1,89	29,2
100	2,56	3,36	2,33	33,6
120	3,20	3,51	2,90	35,1
140		4,12		41,2
160		4,23		42,3

TABLA 7

Estudio del proceso escalonado.

Etapas	C_{Co} (g/l)	Co (%)
1	4,63	46,3
2	1,70	32,0
3	1,00	2,7

Concentrados de
Óxido de Cu-Co

Concentrados de
Sulfuro de Cu-Co

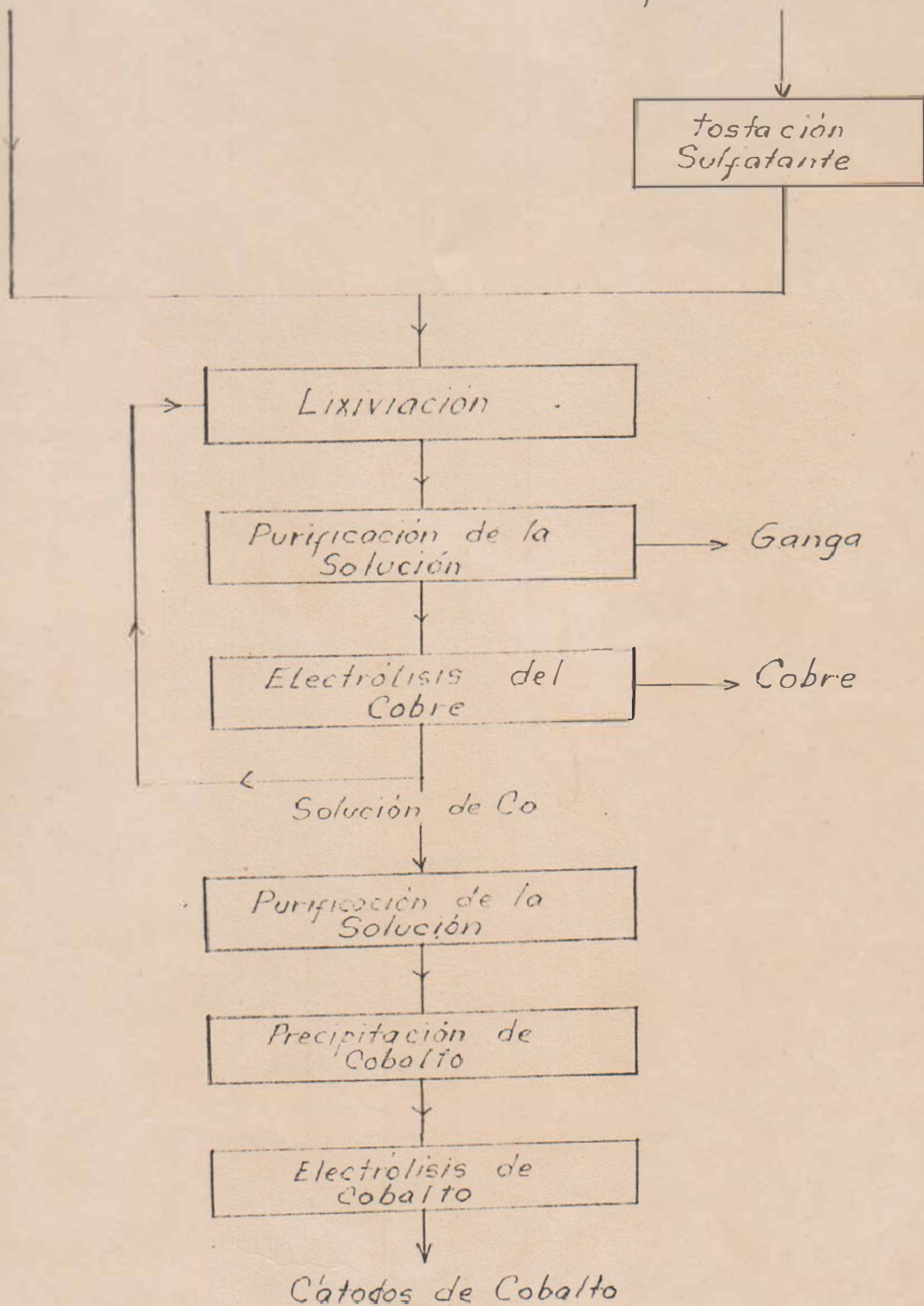


Fig. 8. Esquema Típico: tostación - Lixiviación - Electrólisis.

Concentrado de Mena de Niquel

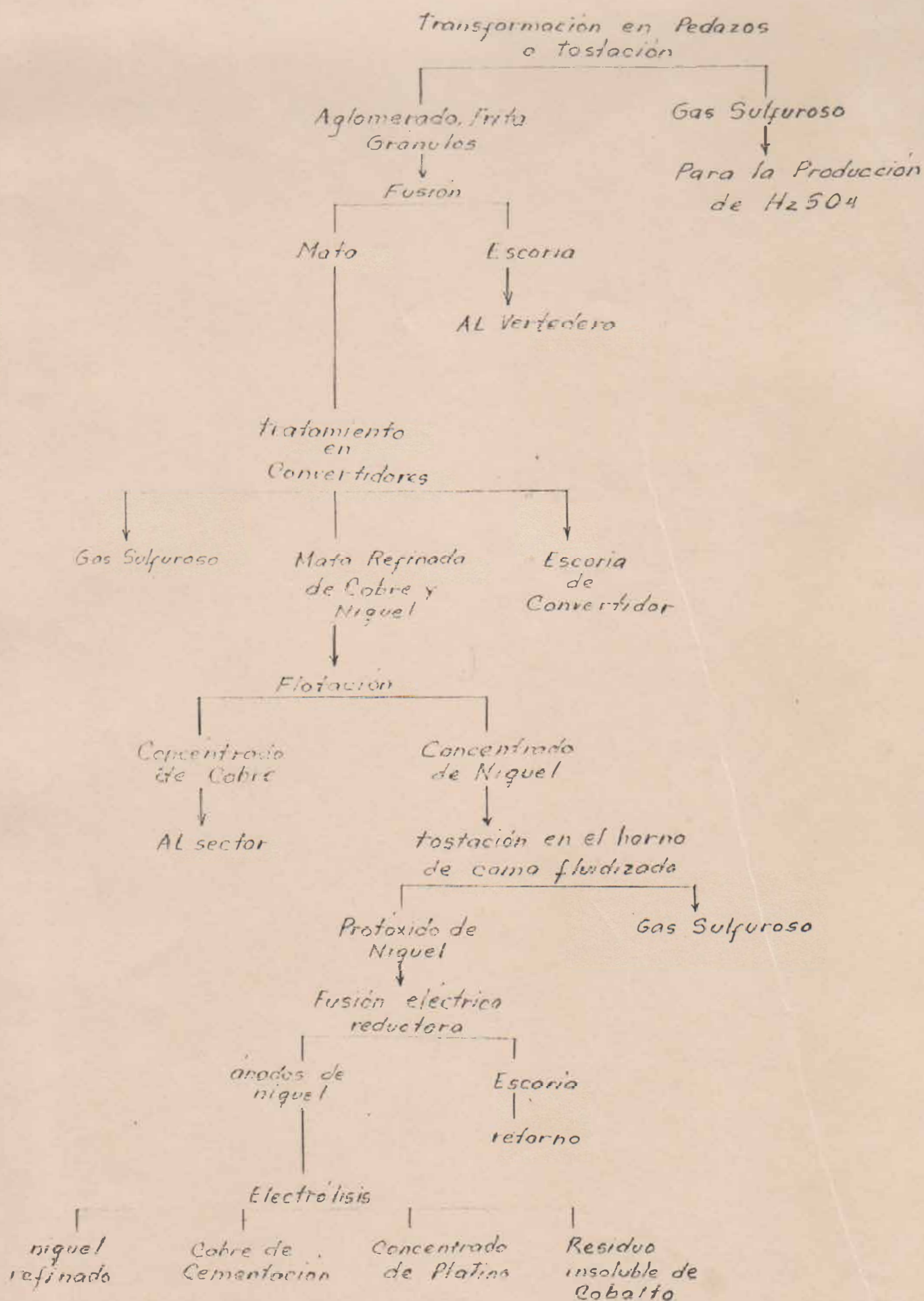


Fig. 7. - Esquema tecnológico de principio para tratar las menas Sulfuradas de Cobre y Niquel.

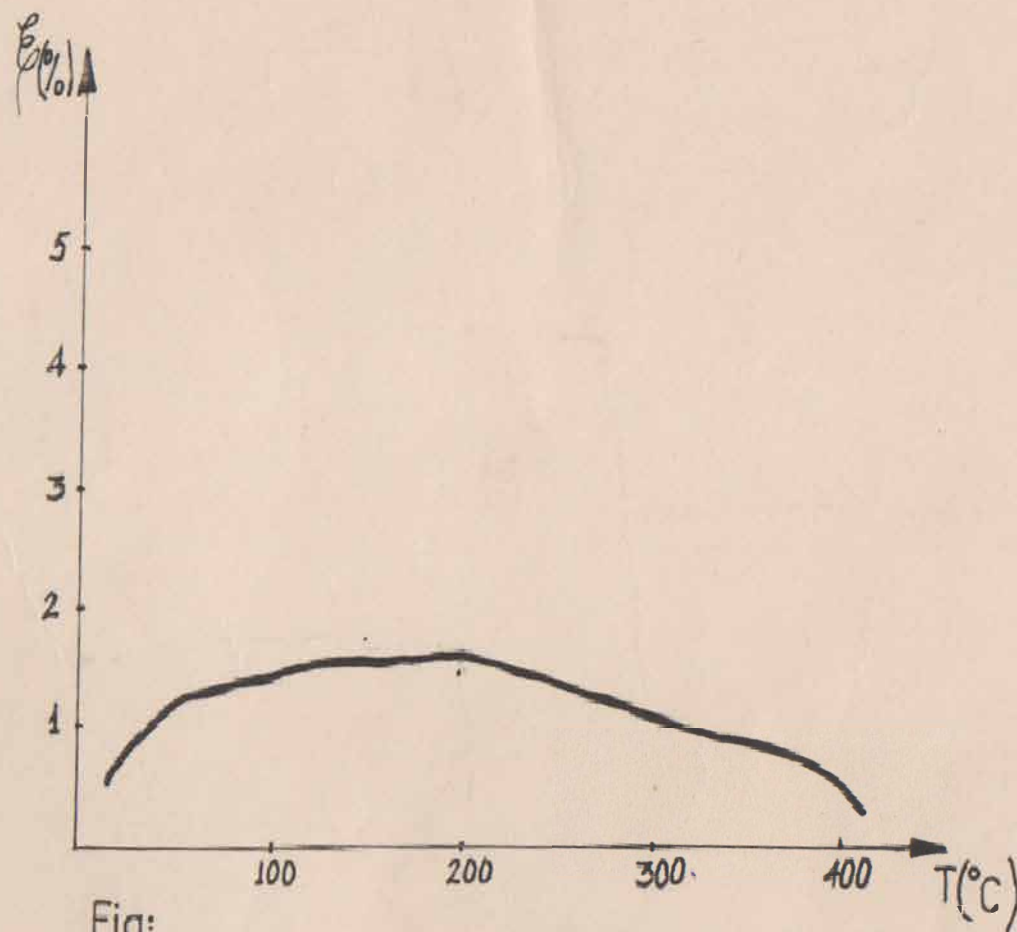


Fig:
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA
EXTRACCIÓN DE Ni. $T=40\text{min.}$

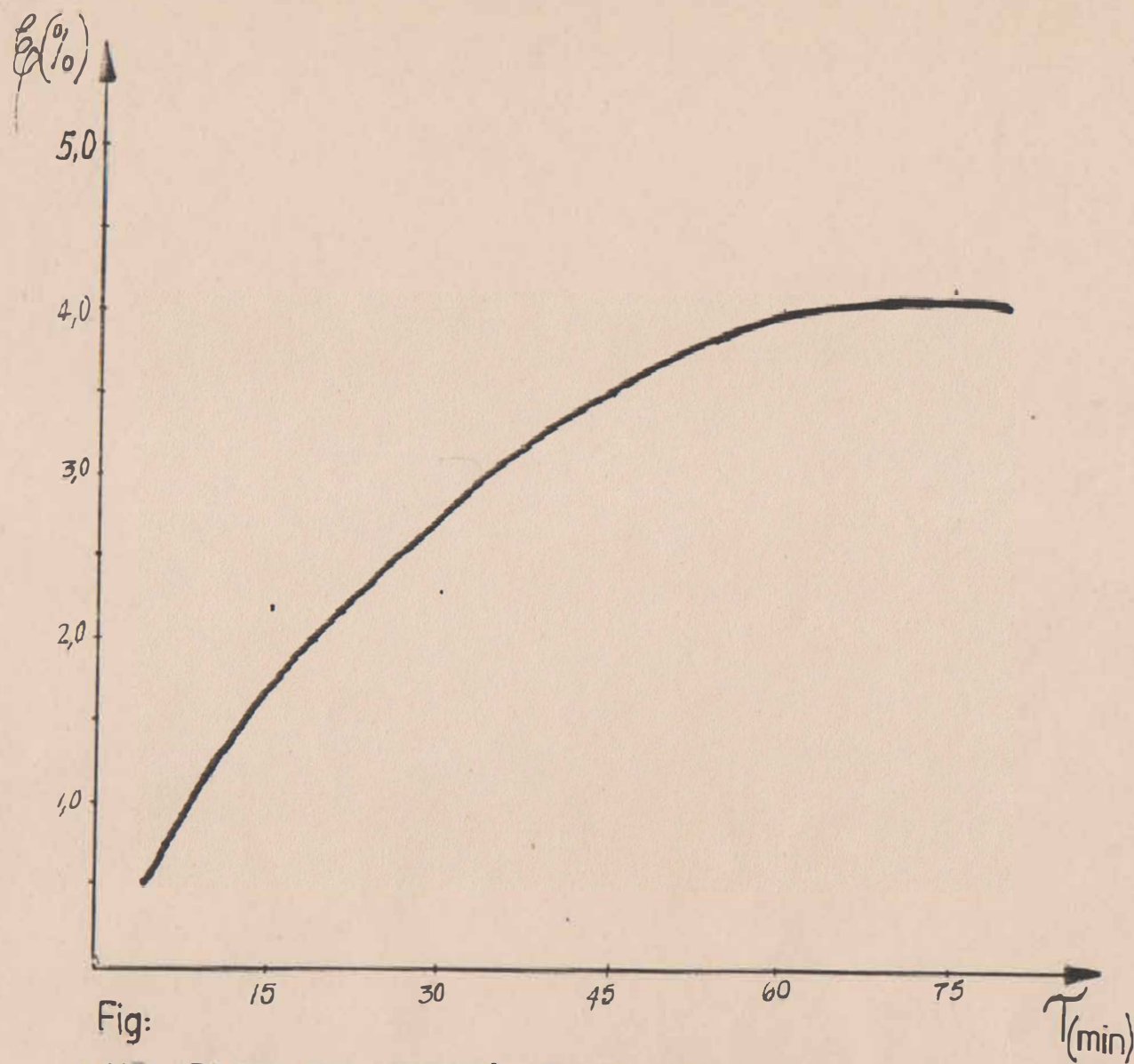


Fig:

INFLUENCIA DEL TIEMPO EN LA EXTRACCION DE Ni $T=150^{\circ}\text{C}$.

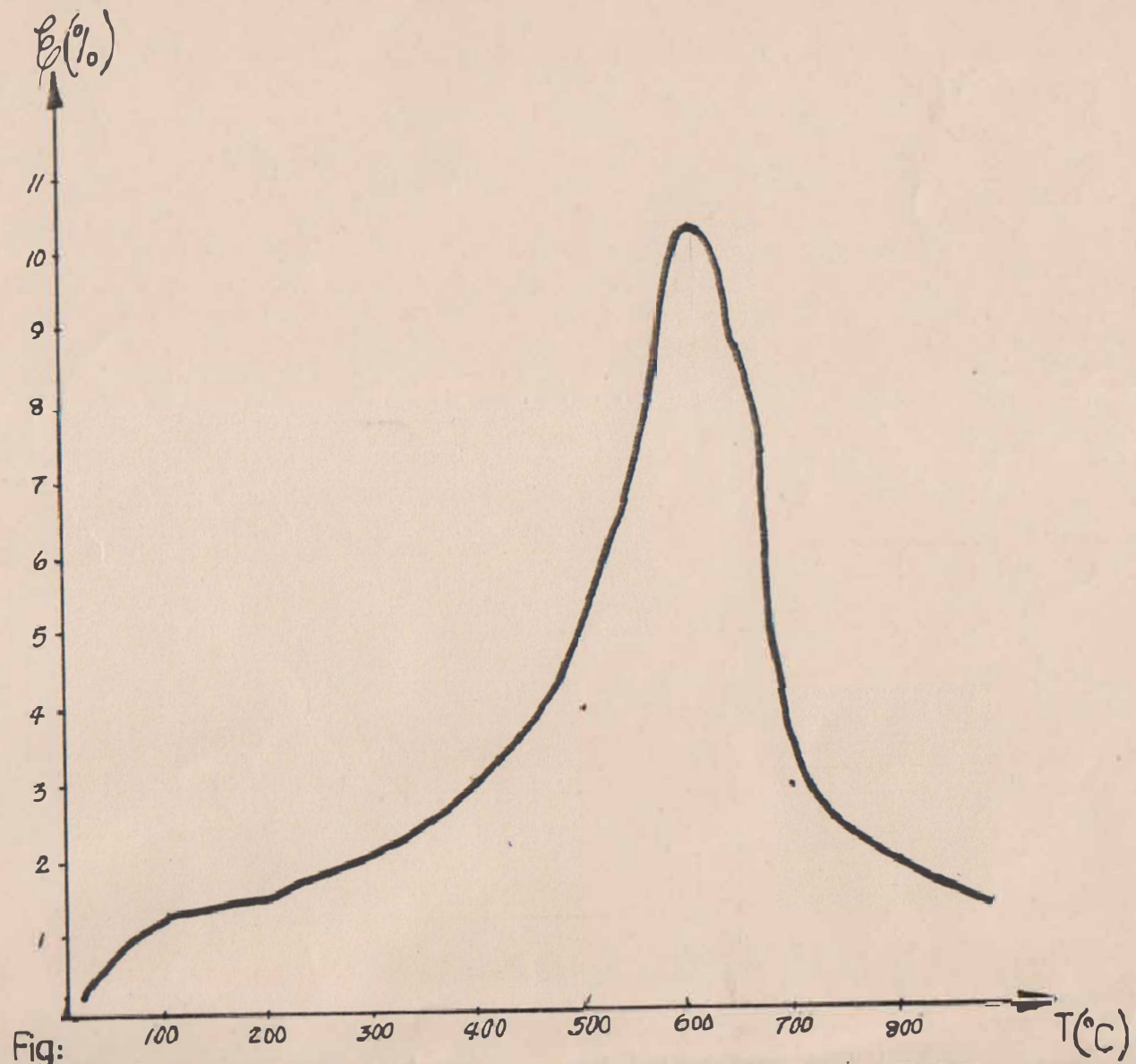


Fig:

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA EXTRACCION
DE Co.

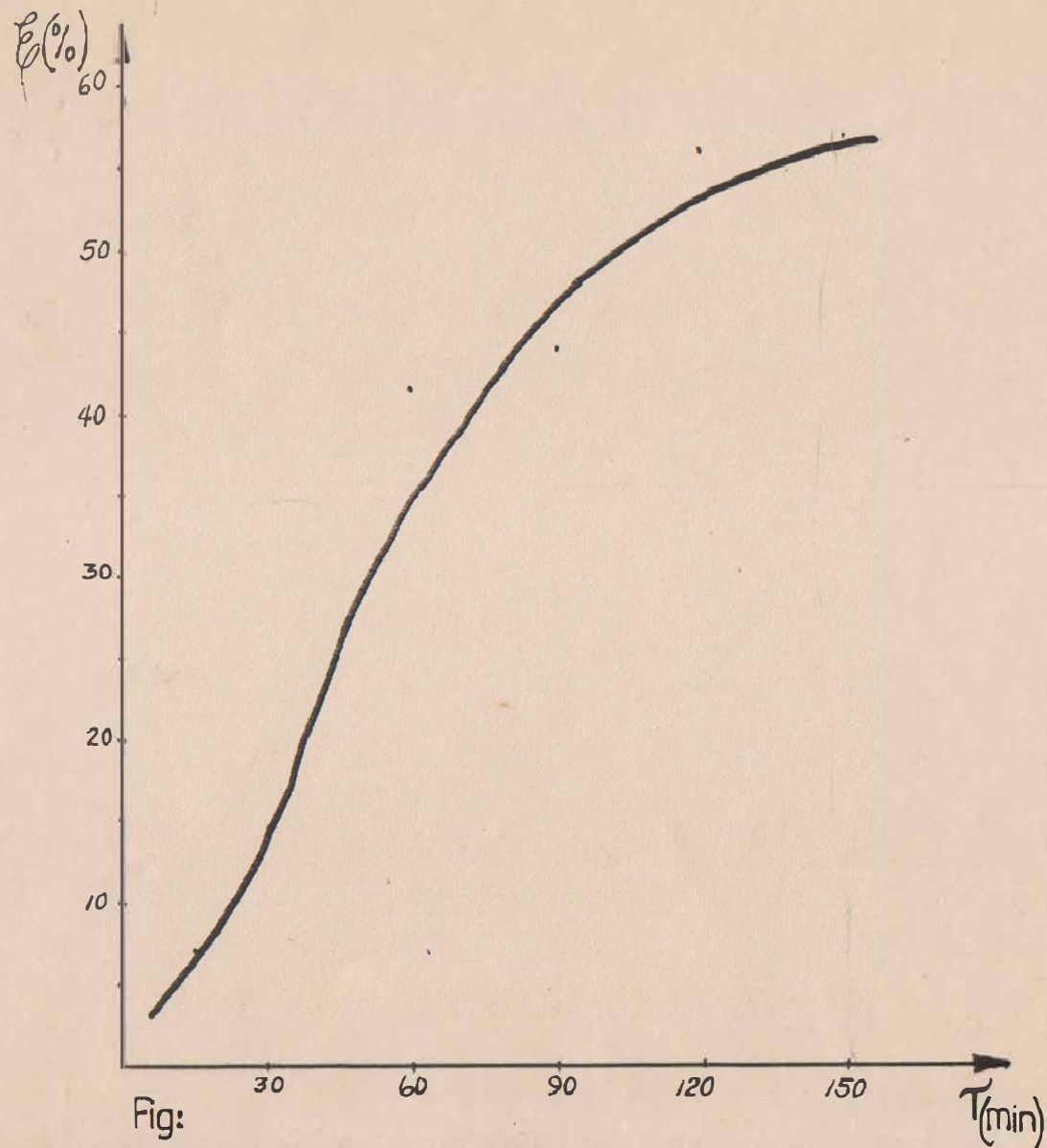
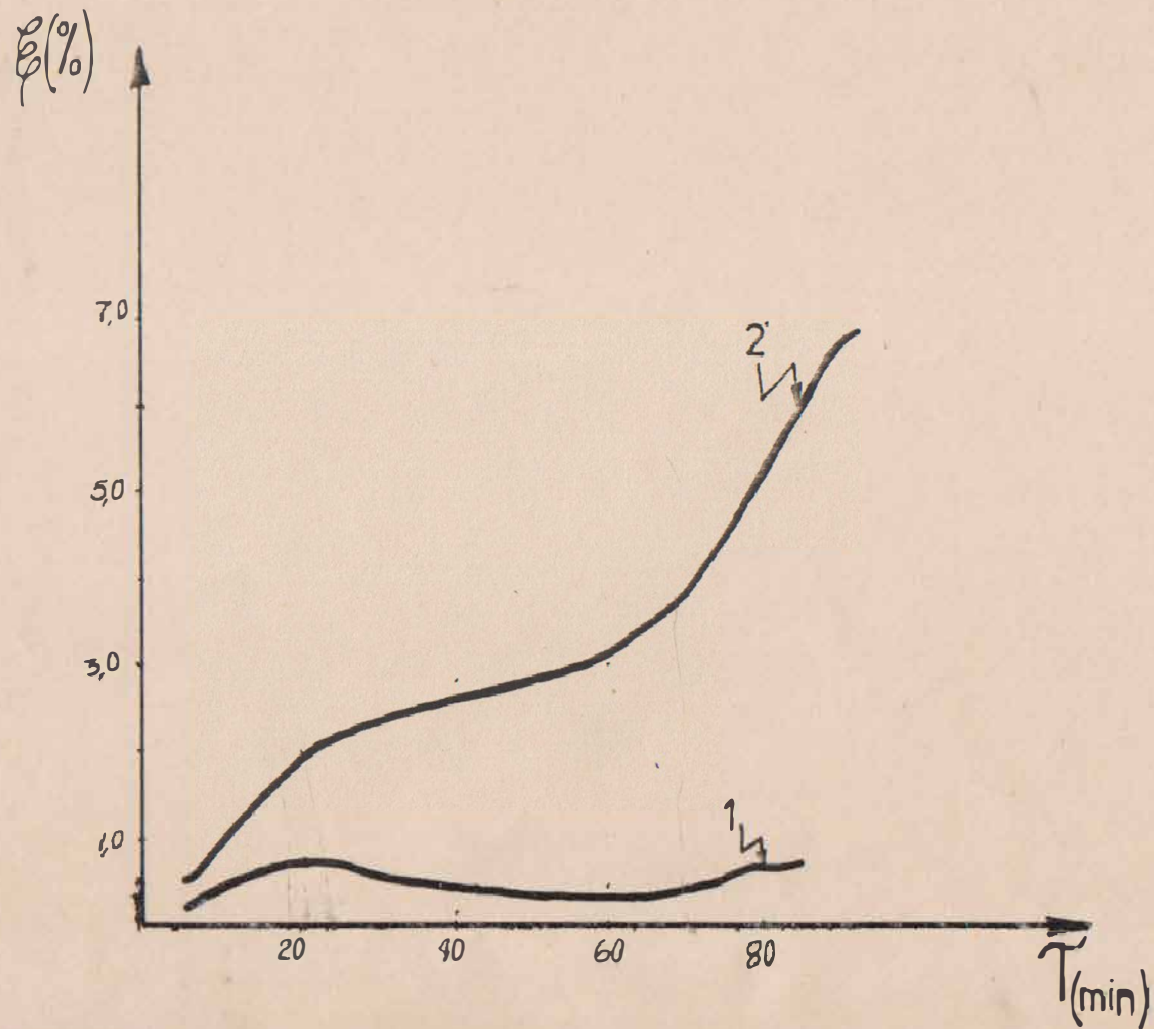


Fig:

INFLUENCIA DEL TIEMPO EN LA EXTRACCION
DE Co. $T=600^{\circ}\text{C}$

Fig: INFLUENCIA DEL TIEMPO EN LA EXTRACCION DE
Ni y Co. (1Ni y 2Co). $T=600^{\circ}\text{C}$; $F_{\text{aire}}=0$



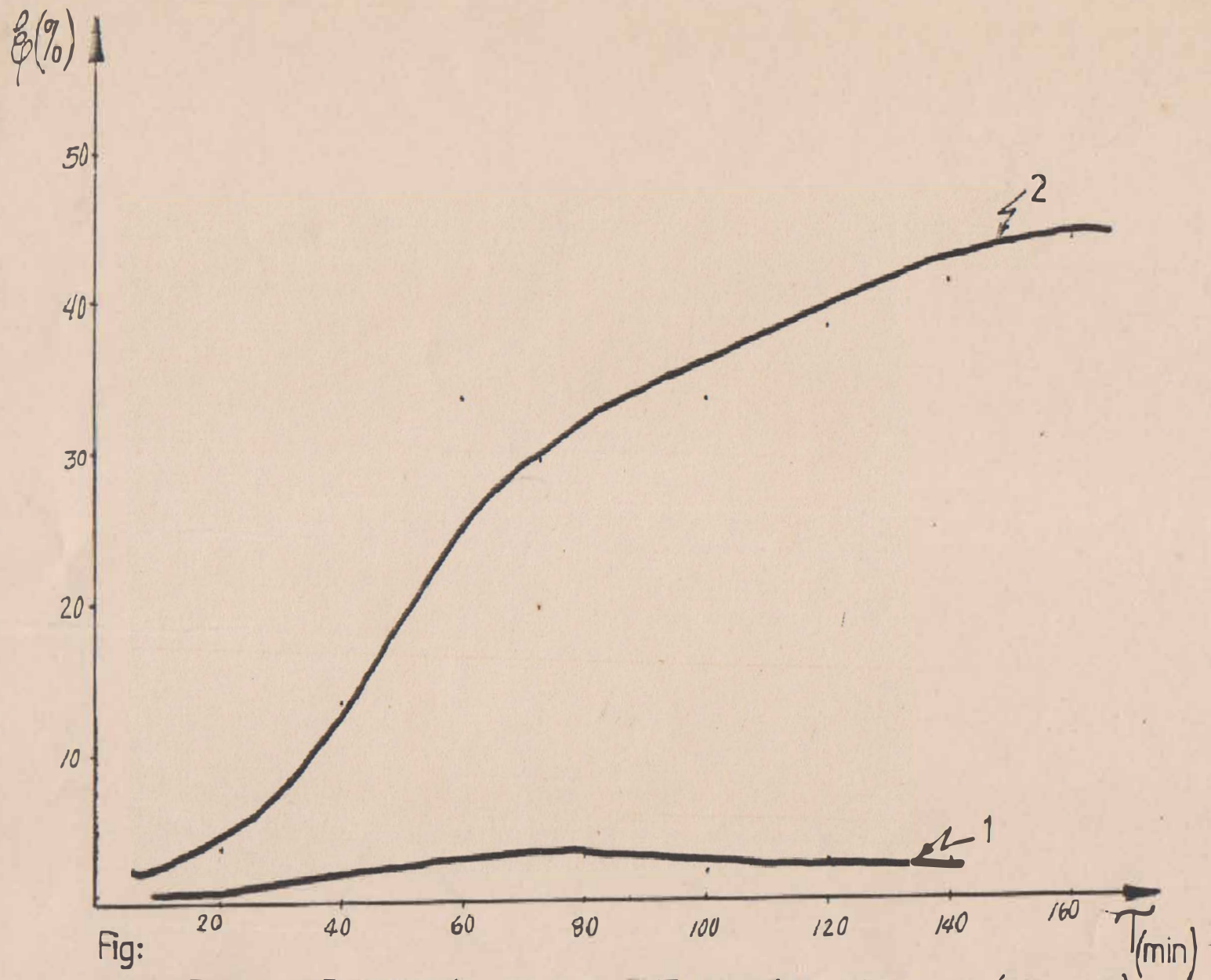
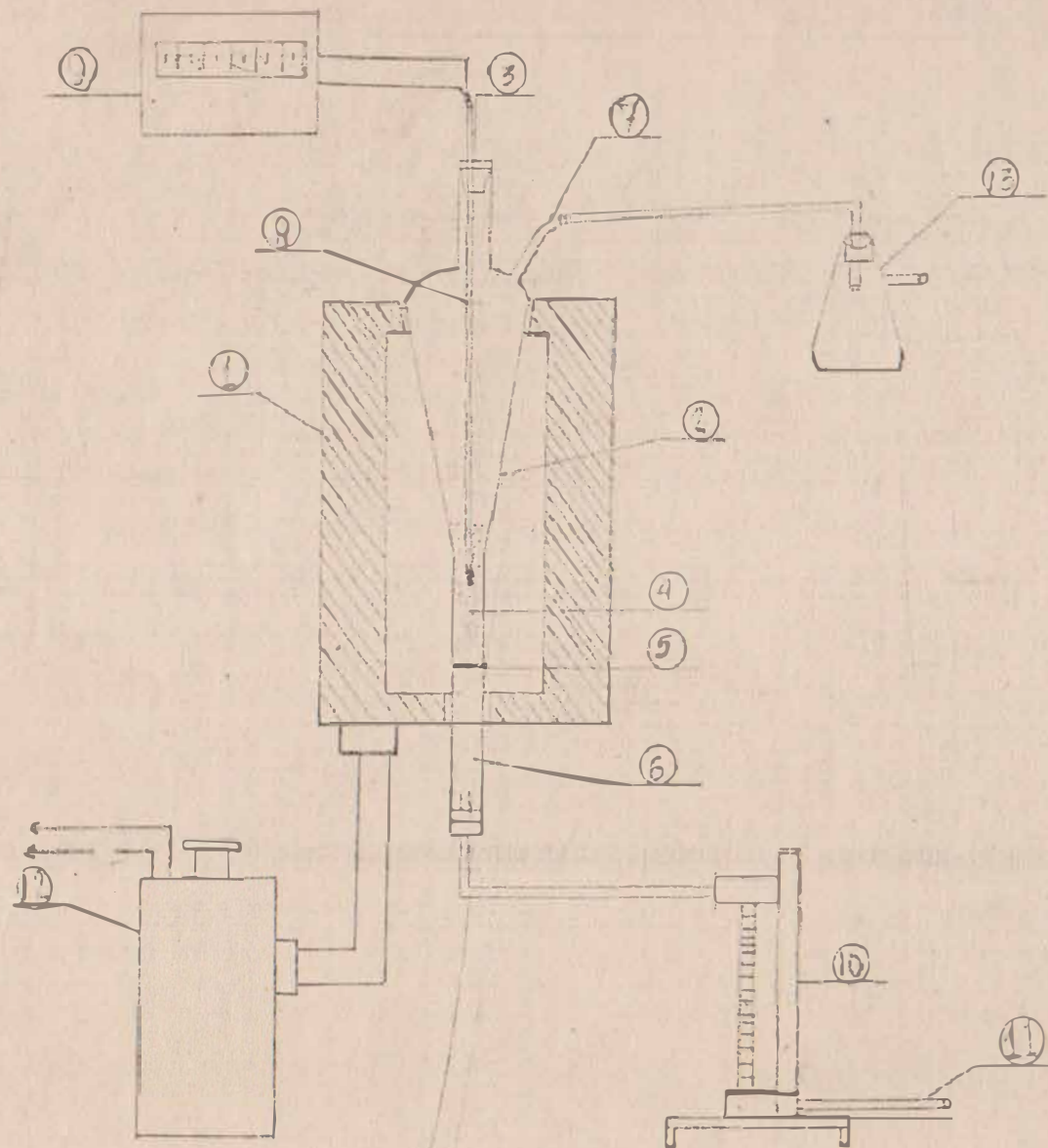


Fig:

INFLUENCIA DE TIEMPO EN LA EXTRACCION DE Ni y Co (1Ni y 2Co).

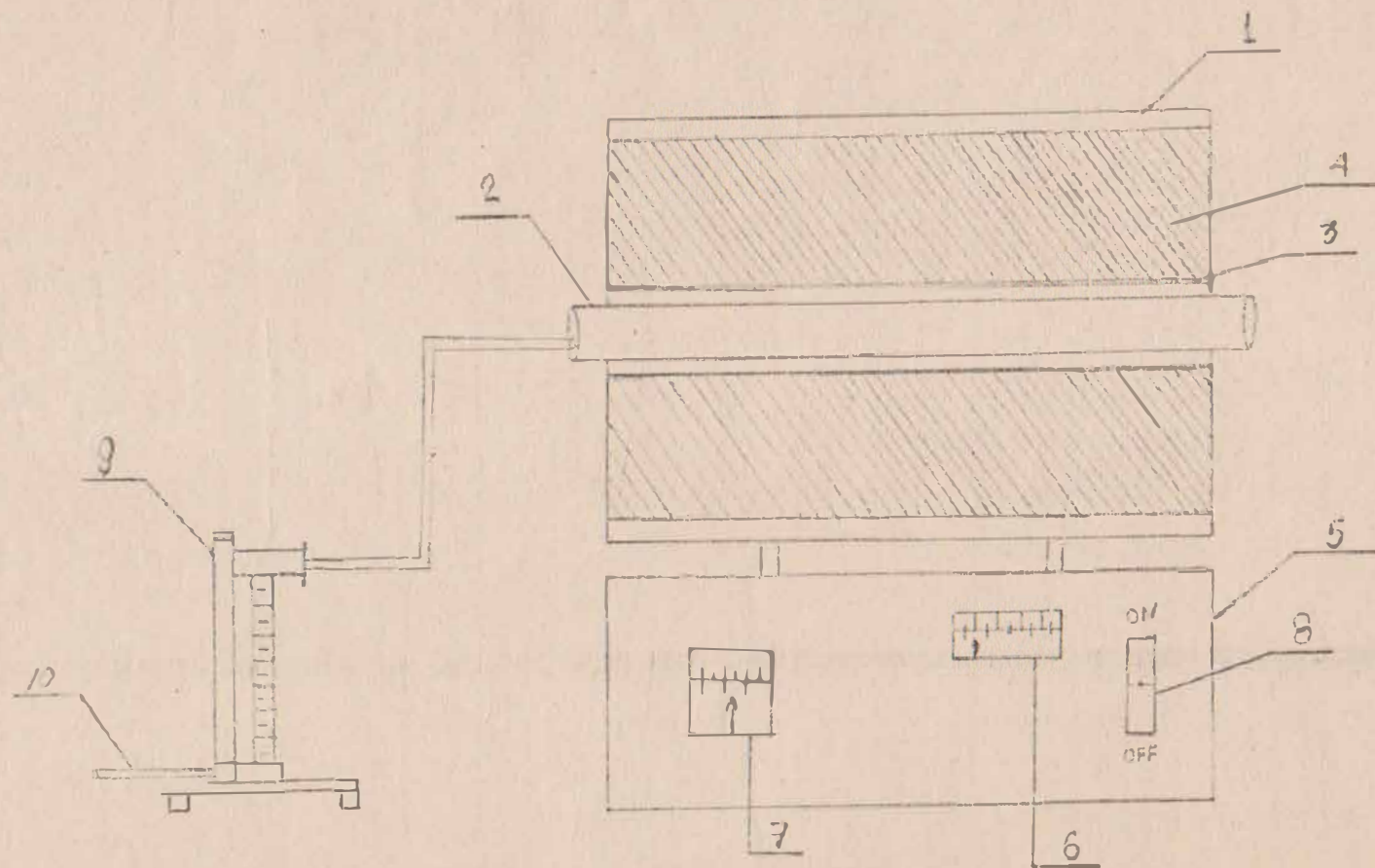
$T=590-620^{\circ}\text{C}$; $F_{\text{aire}}=1,2\text{ dm}^3/\text{min}$.

INSTALACION EXPERIMENTAL CON EL HORNO DE CAPA FILTRANTE.



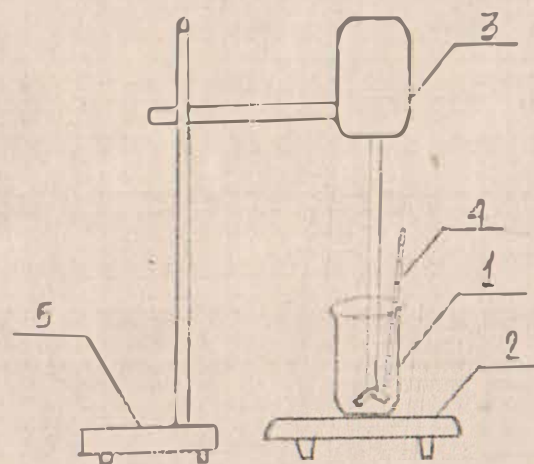
1. Cuerpo del horno
2. Reactor
3. Tubo de alimentación del horno
4. Zona de trabajo
5. Solera perforada
6. Tubo de entrada del aire
7. Salida de los gases
8. Termopar
9. Potenciómetro
10. Rotámetro
11. Aire del compresor
12. Transformador
13. Recipiente para burbujear los gases.

INSTALACION EXPERIMENTAL CON HORNO TUBULAR



1. Cuerpo del horno
2. Tubo de porcelana
3. Resistencia Eléctrica
4. Capa termoaislante
5. Base del horno
6. Registrador de temperatura
7. Registrador de potencia
8. Interruptor
9. Rotámetro
10. Aire

INSTALACION PARA LA LIXIVIACION DEL SULFURO TOSTADO.



1. Beaker
2. Hornilla eléctrica
3. Agitador
4. Termómetro
5. Soporte del agitador