

REPUBLICA DE CUBA
MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALURGICO
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECHANICA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

**TESIS EN OPCION AL TITULO DE MASTER EN
METALURGIA EXTRACTIVA**

**TITULO: PRECIPITACION DE SULFUROS A PARTIR DE
SOLUCIONES CARBONATO AMONIACALES**

AUTOR: Ing. MIGUEL GARRIDO RODRÍGUEZ.

TUTOR: Dr.C. EULICER FERNANDEZ MARESMA.

**AÑO DEL 40 ANIVERSARIO DE LA DECISIÓN DE PATRIA O MUERTE
1999 - 2000**



Dedicatoria

A mi Patria

A mis familiares y en
especial a mis padres que me exigieron el saber



Agradecimientos

Agradecemos de todo corazón en la culminación de este trabajo a nuestro tutor el Dr.C Eulicer Fernández Maresma, por su empeño científico técnico en la calidad del presente trabajo, a todos los profesores de la Maestría de Metalurgia Extractiva que nos dotaron de las herramientas necesarias para llevar a cabo la investigación. Así como a los ingenieros Beatriz Pérez Pérez y Omar Lobaina por ayudarnos en la culminación de la presente labor.

A todos

Muchas gracias



INDICE

	Página
Resumen	
Introducción	1
Capítulo I. ANTECEDENTES Y ACTUALIDAD DEL TEMA.	
1.1 Tecnología de lixiviación carbonato amoniacal de los minerales lateríticos.	5
1.2. Flujo tecnológico de la planta de precipitación de cobalto.	6
1.3. Revisión bibliográfica.	8
1.4. Características de los sulfuros de cobalto.	17
1.5. Características de los sulfuros de níquel.	19
Capítulo II. ASPECTOS TEÓRICOS GENERALES.	
2.1. Teoría de la precipitación de los sulfuros metálicos.	21
2.2. Teoría de la oxidación de los sulfuros.	34
2.3. Cinética de las reacciones topoquímicas.	41
Capítulo III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	
3.1. Caracterización del concentrado de sulfuros.	42
3.2. Oxidación de los sulfuros hasta óxidos.	51
3.3. Análisis estadístico matemático del proceso de precipitación.	57
Capítulo IV. ANALISIS DE RESULTADOS.	74
Capítulo V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	79
BIBLIOGRAFÍA	81
ANEXOS	



Resumen

La industria minero metalúrgica constituye una de las ramas principales en el desarrollo económico de la República de Cuba, actualmente las Empresas Comandante René Ramos Latour y Comandante Ernesto Guevara procesan minerales oxidados de níquel mediante la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal. En esta tecnología la precipitación del cobalto constituye una etapa en el proceso tecnológico, la cual no satisface totalmente los objetivos planteados al caracterizarse por:

- Baja eficiencia de precipitación de cobalto.
- Baja recuperación de cobalto.
- Alta relación de níquel: cobalto en el sulfuro mixto.
- Sulfuro mixto con propiedades pirofóricas.

En el presente trabajo investigativo se analizan los factores influyentes en la precipitación, comprobándose termodinámicamente que la disminución de la temperatura favorece la precipitación selectiva del cobalto.

La investigación experimental es llevada a cabo a escala de laboratorio, analizándose la influencia de la temperatura, agitación y relación másica agente precipitante/cobalto en la eficiencia de precipitación, alcanzándose hasta un 83,75 % de precipitación del cobalto y el análisis de regresión permitió obtener el modelo estadístico matemático que se adecua a los parámetros estudiados.

Además se realizó el estudio cinético de la tostación oxidante del concentrado de sulfuros, determinándose el modelo cinético que caracteriza este proceso



INTRODUCCION

La industria minero metalúrgica de los minerales lateríticos constituye una de las ramas principales en el desarrollo económico de la República de Cuba, actualmente las Empresas Comandante René Ramos Latour y Comandante Ernesto Guevara procesan minerales oxidados de níquel mediante la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal.

En esta tecnología la presencia de cobalto en el producto final es considerada una impureza, constituyendo uno de los principales problemas en estas empresas, para disminuir el contenido de cobalto se introdujo una modificación al proceso tecnológico consistente en la precipitación selectiva del cobalto en forma de sulfuros, con los objetivos siguientes:

- Controlar la concentración de cobalto en el licor producto de la lixiviación carbonato amoniacal, evitando la obtención de un producto final del proceso con alto contenido de cobalto.
- Diversificar la producción de la industria obteniendo un concentrado de sulfuros de níquel y cobalto.

En la práctica la modificación introducida al proceso tecnológico no satisface totalmente los objetivos planteados al caracterizarse por:

- Baja eficiencia de precipitación de cobalto.
- Baja recuperación de cobalto.
- Alta relación de níquel: cobalto en el sulfuro mixto.
- Sulfuro mixto con propiedades pirofóricas.

Estos resultados evidencian la necesidad de realizar una investigación que permita solucionar los mismos, estableciendo como **problema** de esta investigación el siguiente:

- Baja eficiencia en el proceso de precipitación selectiva de cobalto, a partir de las soluciones carbonato amoniacal, lo cual impide la obtención de un sulfuro con alto contenido de cobalto.

El análisis comparativo con otras empresas que procesan minerales lateríticos aplicando la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal, Tabla 1, muestra la baja eficiencia en la separación selectiva del cobalto en la Empresa Comandante Ernesto Guevara logrando una precipitación inferior al 70 por ciento de precipitación del



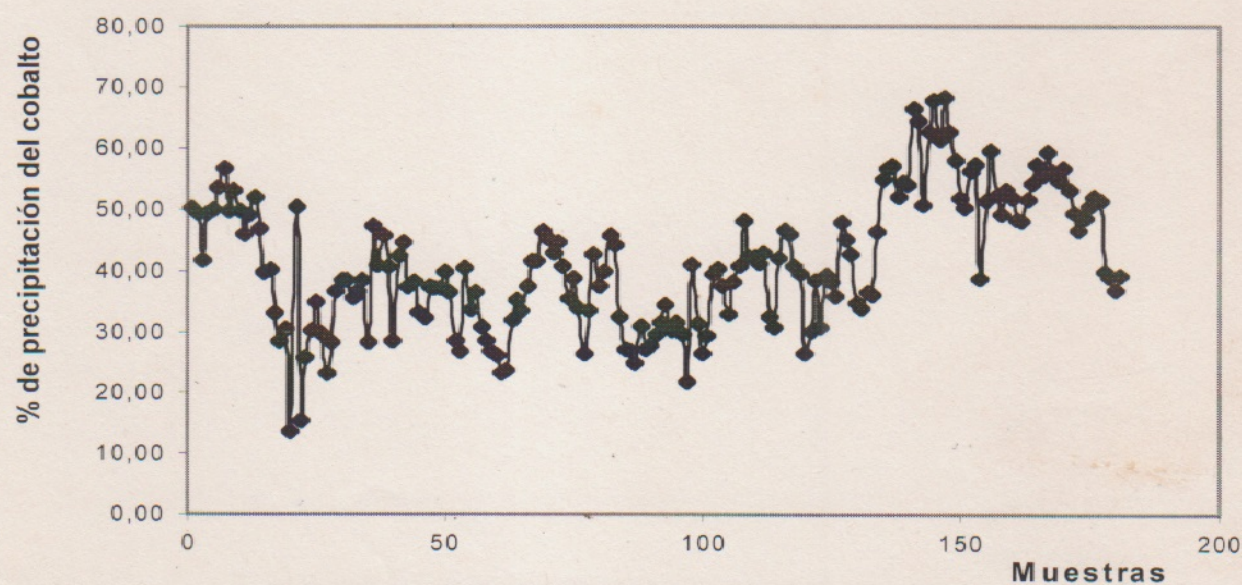
cobalto, baja recuperación entre 2 - 7 por cientos y una elevada relación níquel :cobalto en el sulfuro precipitado.

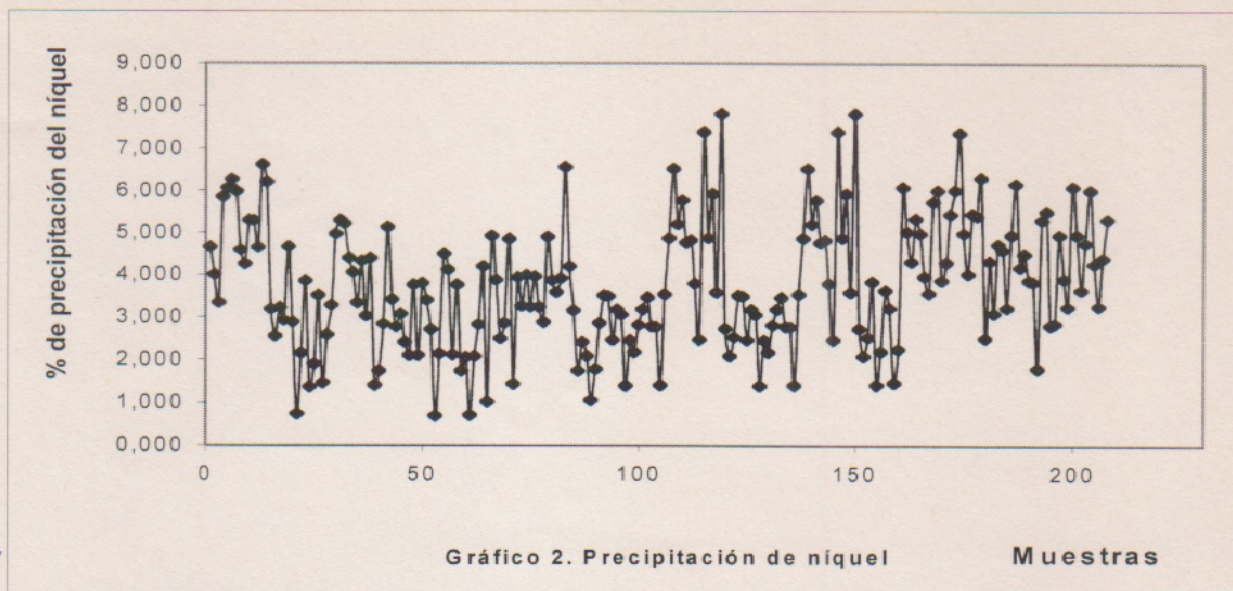
Tabla 1. Efectividad de la separación selectiva de cobalto.

	NONOC	QUEESLAND	ECEG
Ley de cobalto en el mineral	0,1	0,11	0,098
Producto de cobalto	Sulfuro mixto	Sulfuro mixto	Sulfuro mixto
Eficiencia de precipitación	Cercano a 95 %	Superior a 95 %	Inferior al 70 %
Recuperación de cobalto	45 - 47 %	40 - 45 %	2 - 7%
Relación Ni:Co en el sulfuro	2:1	1:40	3:1

Al analizar el proceso de precipitación de sulfuros en la Empresa Comandante Ernesto Guevara, se observa una gran variabilidad en el por ciento de precipitación de cobalto y níquel, tal como se muestra en los gráficos 1 y 2 respectivamente.

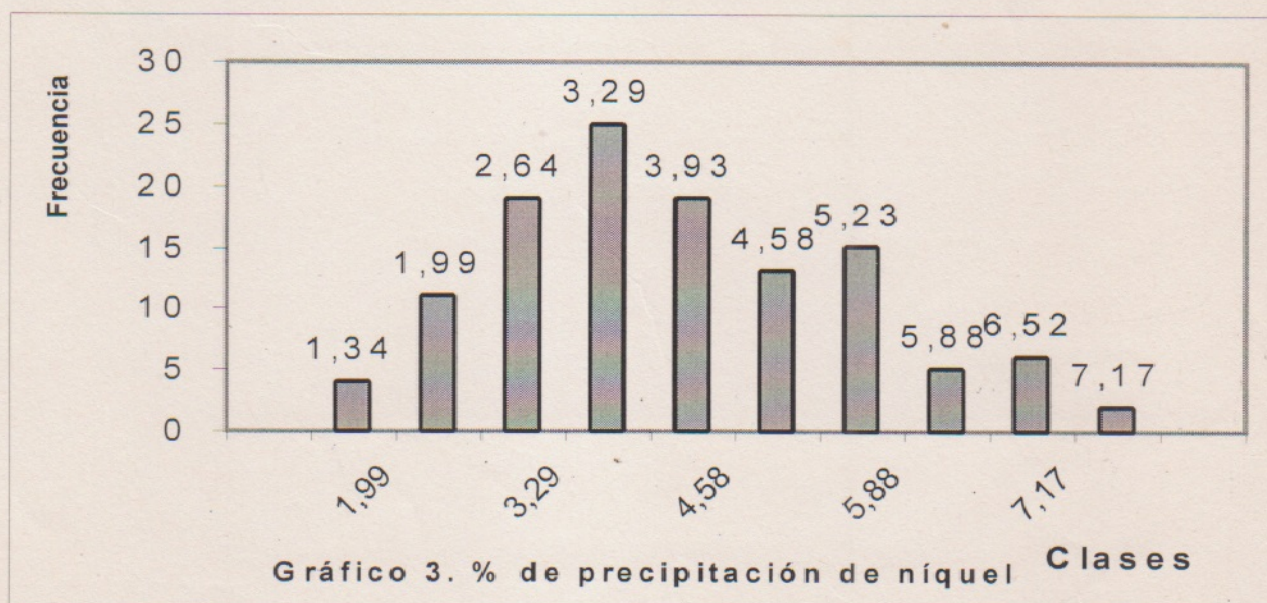
En el caso del cobalto, gráfico 1, se observa un amplio rango de variación, alcanzando como valor medio 41,23 por ciento, no obstante se han logrado valores de precipitaciones superiores al 60 por ciento, lo cual indica la posibilidad de incrementar la eficiencia del proceso.





En el caso del níquel, gráfico 2, se observa un amplio rango de variación, alcanzando como valor medio 3,77 por ciento, pero existen valores de precipitaciones superiores hasta 7,12 por ciento, lo cual indica la influencia de los parámetros tecnológicos en dicho proceso.

El análisis estadístico del por ciento de precipitación de níquel representado en el gráfico 3, muestra que la mayor frecuencia corresponde a 3,29 por ciento de precipitación de níquel, lo cual corrobora la posibilidad de disminuir el contenido de níquel en el sulfuro precipitado.





En general los resultados de operación con porcentajes de precipitación de cobalto superiores al 60 por ciento e inferiores al 4 por ciento para el níquel, evidencia que el control de los parámetros tecnológicos permite una adecuada eficiencia del proceso de precipitación.

Estos elementos permiten establecer como **hipótesis de la investigación** la siguiente:

La selección adecuada de los parámetros tecnológicos del proceso permitirá incrementar la eficiencia en la precipitación selectiva del cobalto a partir de las soluciones carbonato amoniacales.

Hasta el presente se han desarrollado investigaciones científicas con el objetivo de analizar la influencia de distintos factores en la eficiencia de la precipitación selectiva del cobalto, centrando el análisis teórico y la experimentación en las reacciones que tienen lugar en la etapa de precipitación.

El presente trabajo tiene como **objetivo**:

Caracterizar el proceso de precipitación de sulfuros a partir de las soluciones carbonato amoniacales.

Para cumplir este objetivo serán analizados los factores tecnológicos influyentes en las etapas:

- Precipitación de sulfuros.
- Oxidación de los sulfuros

Objetivos parciales:

- A.- Caracterizar el proceso de precipitación de sulfuros a partir de las soluciones carbonato amoniacales.
- B.- Caracterizar química y mineralógicamente el sulfuro precipitado.
- C.- Caracterizar el proceso de oxidación de los sulfuros precipitados.



CAPITULO No. 1



CAPITULO I. Antecedentes y actualidad del tema

1.1. Tecnología de Lixiviación Carbonato Amoniacal de los minerales lateríticos.

El proceso tecnológico en las plantas “Comandante René Ramos Latour” y “Comandante Ernesto Guevara” está basado en la lixiviación carbonato-amoniaca, según la cual, el mineral oxidado de níquel después de ser reducido selectivamente, es sometido a una disolución carbonato-amoniaca con determinadas condiciones, donde un 80 % del níquel metálico pasa a la solución, acompañado del cobalto. Esta solución rica en níquel, se somete a una destilación y luego se calcina el carbonato de níquel (II) obtenido en la misma, hasta óxido de níquel (II), en el proceso de sinterización se puede aglomerar el producto y reducir parte del óxido de níquel hasta metal, aumentando su contenido de níquel hasta el 90 %.

Para elevar la calidad de los productos finales: óxido y sínter de níquel, se implantó una modificación al proceso tecnológico carbonato amoniaca, consistente en disminuir la concentración de cobalto en el licor, para ello se trata la solución con hidrógeno sulfuro de amonio en determinadas condiciones para lograr una precipitación selectiva del cobalto (II) en forma de sulfuros. Los sulfuros obtenidos por esta vía, experimentan una reacción de oxidación violenta al separarse por filtración de la solución, lo cual dificulta su almacenamiento y transportación.

Hasta el presente, se han realizado diferentes trabajos de investigación sobre el proceso de precipitación-oxidación de los sulfuros mixtos obtenidos en el proceso carbonato-amoniaca, enfocados generalmente al procesamiento de estos para evitar la oxidación violenta con inflamación; no obstante aún persisten incógnitas sobre el fundamento teórico de los procesos de precipitación y oxidación, las condiciones energéticas bajo las cuales éstas transcurren y la caracterización de los productos de oxidación.

En la figura 1 (Anexo I) se muestra el flujo tecnológico general de las empresas donde se utiliza la tecnología de lixiviación carbonato amoniaca de los minerales lateríticos.

El mineral situado a (1÷1.5) kilómetros al suroeste del área industrial, presenta un contenido promedio de hierro, níquel y cobalto igual a 38 %, 1.27 % y 0.09 % respectivamente, además están presentes el cobre, zinc, manganeso, aluminio, cromo, magnesio y otros.

El mineral con una relación limonita - serpentina de 3 a 1, se transporta a la fábrica, donde se recepciona y se somete al proceso de secado, luego se realiza la molienda en molinos de bolas, trasladándose a los silos de almacenamiento, de donde pasa a los



hornos de reducción donde ocurre la tostación reductora de los óxidos de níquel y cobalto hasta metal y la reducción hasta magnetita de los óxidos de hierro el mineral reducido es enfriado hasta una temperatura de $(200 \div 220) ^\circ\text{C}$.

El mineral una vez enfriado es enviado a la etapa de lixiviación, más tarde se realiza la separación líquido sólido en sedimentadores, la fase líquida es el licor producto contenedora del níquel y el cobalto y la pulpa es bombeada a la segunda etapa de turboareadores.

El licor producto se bombea al reactor tubular adicionándose hidrosulfuro de amonio, la pulpa se descarga a un espesador, el licor es enviado a recuperación de amoníaco, en tanto el sulfuro es filtrado y secado.

El licor se envía a la etapa de recuperación de amoníaco para la destilación, el carbonato de níquel obtenido es bombeado a los esperadores, la pulpa se filtra y la torta es transportada hasta el horno de tambor rotatorio para la calcinación. En este horno ocurre la disociación del carbonato y la oxidación del sulfuro, obteniéndose óxido de níquel, el cual se transporta hasta la máquina de sinterización, reaccionando con el carbón antracita produciendo el sinter de níquel o producto final.

1.2. Flujo tecnológico de la Planta de Precipitación de Cobalto de la Empresa Comandante Ernesto Guevara.

El flujo tecnológico de la Planta de Precipitación de Cobalto, figura 2 (Anexo I), inicialmente el licor es filtrado par eliminar las partículas en suspensión y se almacena, luego es bombeado al tanque agitado TK146 al que se adiciona la pulpa reciclada desde el fondo del sedimentador CD-235 en condición de semilla. En este tanque se logra el intercambio iónico del sulfuro mixto con el cobalto contenido en el licor producto, lográndose la reducción del cobalto (III) a cobalto (II); luego la pulpa es bombeada hacia el reactor tubular donde se adiciona hidrosulfuro de amonio y se produce la reacción de precipitación del cobalto (II) y parte del níquel (II) contenido en el licor.

La pulpa de sulfuro mixto se bombea al filtro prensa, el efluente se envía recuperación de amoníaco y la torta de sulfuro descargada con un 50 % de humedad se transporta para al proceso de secado atmosférico.

En la Tabla. 1.2.1 se indican las características fundamentales de las materias primas y productos del proceso de precipitación de sulfuros.



Tabla 1.2.1. Características de las materias primas y productos del proceso de precipitación..

Materiales		Características						
Licor filtrado a descobaltizar								
Sólidos	Concentración (g/L)					Temperatura	Densidad	
ppm	c(Ni)	c(Co)	c(Fe)	c(NH ₃)	c(CO ₂)	°C	g /L	
30	10,0	0,3	0,03	65	32	45 - 48	1027	
Licor producto de la planta de precipitación								
Sólidos	Contenido (%)					Precipitación de Níquel	Precipitación de Cobalto	
ppm	c(Ni)	c(Co)	c(Fe)	c(NH ₃)	c(CO ₂)	%	%	
20	9,0-9,5	0,15	0,03	65	32	5	< 60	
Sulfuros mixtos								
Sólidos	Contenido (%)						Tamaño	Densidad
%	c(Ni)	c(Co)	c(Fe)	c(Cu)	c(NH ₃)	c(CO ₂)	mμ	g /L
15	22,5	7,5	3,0	3,0	65	32	45	1110-1150

En la Tabla 1.2.2 se indican las características principales de las operaciones metalúrgicas en la separación del cobalto mediante las etapas:

1. Recirculación de sulfuros.
2. Precipitación de sulfuros.
3. Separación líquido – sólido.
4. Secado de sulfuros precipitados.



Tabla 1.2.2. Características de las operaciones metalúrgicas en la planta de separación de cobalto.

Operaciones tecnológicas			
Ensemillamiento	Tanque deensemillamiento		
	Tiempo de retención (min)	Relación licor/semilla	Agitación rpm
	25	150	70
Precipitación	Reactor tubular		
	Tiempo de residencia (s)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Relación $\text{NH}_4\text{HS/Cobalto}$
	60	45 - 48	0,9
Separación líquido sólido	Sedimentador		
	Densidad de fondo (g/L)	Sólidos en reboso (ppm)	Floculantes (g/t de sulfuros)
	1100 - 1150	20	900
Secado de sulfuros	Filtro prensa		
	Tiempo de filtrado (h)	Tiempo de lavado (min)	Presión (MPa)
	1,5 - 2,5	15 - 25	29 - 32

1.3. Revisión bibliográfica.

La separación de cobalto no estaba prevista en la tecnología de lixiviación carbonato amoniacal de los minerales lateríticos, esta se incorpora a partir de la década del 1970, según las particularidades del esquema tecnológico. En el anexo I se muestran los esquemas tecnológicos aplicados actualmente en la separación de cobalto.



1.3.1 Esquema tecnológico.

Esquema Sherrit.

La tecnología prevé la separación de cobalto en reactores tubulares utilizando el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante, aproximadamente 2/3 partes del licor de la primera etapa de lixiviación es enviado a la segunda etapa de separación de cobalto, en ambas etapas el licor es mezclado previamente con una recirculación del sulfuro precipitado antes de ser enviado al reactor tubular.

Este esquema es utilizado en los complejos industriales: Nonoc (Filipinas) y PTPNI (Indonesia), obteniendo un sulfuro con relación Ni/Co aproximadamente de 1,5-2:1 y una eficiencia de recuperación de cobalto superior al 97% con baja precipitación de níquel. /Sherrit. 1992, Simposium.1988/. Figura 3. Anexo I.

Esquema Queensland.

Este esquema combina la extracción por solventes y la precipitación de sulfuros, inicialmente el licor es tratado para la separación del manganeso, sílice y por calentamiento se elimina el amoniaco, para evitar su influencia en la separación del níquel con el solvente orgánico, posteriormente la solución es tratada con peróxido de hidrógeno para lograr la oxidación del cobalto (II) a cobalto (III), lo cual evita la perdidas del cobalto al formar complejos estables. El níquel es separado por la extracción con solventes y el cobalto es precipitado con hidrogeno sulfuro de amonio, obteniendo un sulfuro con relación másica de Ni/Co de 1,40, luego el níquel es extraído de la fase orgánica, logrando soluciones con concentraciones de 75g/L de níquel./ Sherrit. 1992, Simposium.1988/.

Esquema Outokumpu Oy

En este esquema se ha introducido una nueva variante de separación de los metales en el proceso Caron, la secuencia de etapas es similar hasta la obtención del carbonato básico de níquel, luego se redisuelve en el electrolito proveniente de la planta de electrólisis de níquel, pasando a una etapa de separación de cobalto mediante la extracción con solvente y continua a electrólisis, mientras la solución descobaltizada pasa a la electrólisis del níquel. /Sherrit.1992, Catasus.1996/. Figura 4. Anexo I.

1.3.2 Análisis de las investigaciones realizadas.

La separación del cobalto de soluciones amoniacaes ha sido objeto de un gran número de investigaciones científicas durante varios años dirigidos a determinar la influencia de los parámetros tecnológicos en la precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de las soluciones carbonato amoniacaes.



En las investigaciones de soluciones carbonato amoniacales con diferentes concentraciones de cobalto utilizando sulfuro de hidrógeno como agente precipitante / Kasavin, J y col., 1970 / comprobó que para licores de concentración de cobalto de 0,1 g/L era imposible obtener sulfuros con relación Ni:Co inferiores a 8, por el contrario al aumentar la concentración inicial de cobalto los sulfuros alcanzan relaciones Ni:Co aproximadamente igual a 2 con extracciones superiores al 90%. Este comportamiento es el resultado de la alta concentración de níquel, el cual precipita inicialmente para bajas concentraciones de cobalto, mientras que al incrementarse la concentración de cobalto se produce una acción retardadora en la coprecipitación del níquel. En la investigación no se analiza el proceso de intercambio entre el sulfuro de níquel precipitado con el cobalto presente en la solución carbonato amoniacal como causa del incremento de la relación Ni:Co, el cual se favorece al incrementarse la concentración del cobalto en la solución.

Investigaciones realizadas en el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica /Herrera,1964; Kasavin, J y col., 1971/ concluyeron que el incremento del gasto de sulfuro de hidrógeno no ejerce influencia en las recuperaciones de níquel y cobalto de los licores amoniacales estudiados, pero existen aumentos en la relación Ni:Co en el sulfuro precipitado. En este caso no se analizó la influencia de otros factores en el proceso de precipitación, sus interacciones y tampoco el proceso de intercambio entre el sulfuro de níquel precipitado con el cobalto presente en la solución carbonato amoniacal como causa del incremento de la relación Ni:Co.

En otras investigaciones / Herrera y col, 1971; Suárez,1997/ se ha analizado la influencia del grado de oxidación del cobalto en la solución amoniacal en el proceso de precipitación, pues el incremento de la relación Co(II):Co(III) favorece la cinética del proceso y la disminución del consumo del agente precipitante utilizado en la reducción del cobalto (III) hasta cobalto (II). Este resultado indica la importancia del control en el proceso tecnológico de la relación Co(II):Co(III) en el licor producto de lixiviación pues el cobalto (III) constituye el 45 % del cobalto total y este solo se precipita una vez reducido a cobalto (II), lo cual se logra al reaccionar con hidrosulfuro de amonio.

El efecto de la temperatura en el proceso de precipitación / Kasavin, J. y col, 1971/ mostró que en el intervalo analizado entre 300 y 343 K, el incremento de la temperatura favorece la cinética del proceso, manteniéndose la eficiencia de precipitación igual al 99 %, la relación másica Ni:Co varió desde 1,5 a 4,8 y se observa una disminución de la relación H_2S/Co desde 4 a 2,5 en todos los casos. Este comportamiento se debe a que, al



elevarse la temperatura se provoca un incremento de la energía de las partículas en la solución y además se favorecen las reacciones de intercambio entre el níquel en forma de sulfuro y el cobalto en solución. Las conclusiones a que se arriban en esta investigación no tienen en cuenta el estudio termodinámico general del proceso, en el caso de la reacción de intercambio entre el níquel en forma de sulfuro y el cobalto en solución, no existe incremento significativo de la constante de equilibrio, sin embargo para la reacción de reducción del cobalto (III) a cobalto (II) existe un incremento significativo en la constante de equilibrio que caracteriza esta reacción, de este modo, como consecuencia del incremento en la concentración del cobalto (II) en solución se favorece la reacción de intercambio indicada.

El método de separación usando como agente precipitante el sulfuro de hidrógeno a escala de laboratorio/ Herrera y col., 1971/ permitió una precipitación entre el 90 y 97 % de cobalto y relación Ni:Co=3:1 en el sulfuro precipitado.

En investigaciones realizadas en la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas /Guiproniquel,1977/se logra la obtención de sulfuros con una relación Ni:Co = 3,04 y recuperaciones del 93% del cobalto y 1,12% del níquel para soluciones con relación Ni:Co = 400:1.

El estudio del proceso de precipitación utilizando el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante / Samalea y Bobes. 1978/ demostró la influencia de la concentración inicial de cobalto, el consumo de agente precipitante y la recirculación de semilla en la eficiencia del proceso de precipitación. En esta investigación se analiza la cinética del proceso para diferentes concentraciones iniciales del cobalto (0,6 g/L, 0,306 g/L, y 0,22 g/L) y para relaciones $H_2S/ c(Co)$ de 3,6, 2,2 y 1,7 veces el estequiométrico obteniendo como tiempo óptimo de precipitación 15 segundos alcanzando extracciones del 99 % y relaciones Ni/Co de 5,6 en el sólido, pero no determinan las ecuaciones cinéticas. Además se analiza el uso del ensemillamiento, el cual permite incrementar la recuperación de cobalto y disminuir el consumo de sulfuro de hidrógeno. En esta investigación no se estudia el mecanismo de intercambio entre el sulfuro de níquel y el cobalto en solución con el uso de semilla y tampoco se realiza el estudio de las fases presentes en los sólidos obtenidos en la precipitación.

Otro aspecto estudiado es el uso de la aireación, introduciendo aire (2 L/min) durante 10 minutos logrando incrementar la recuperación de cobalto, en este caso no se analiza el mecanismo que justifique este comportamiento.



En el Centro de Investigaciones de las Lateritas, estudios realizados / Lobaina, O, 1994; Suarez 1997/ utilizando el hidrogeno sulfuro de amonio como agente precipitante demostraron que eran posibles extracciones superiores al 85% del cobalto y con extracciones inferiores al 5% del níquel con una relación Ni:Co= 2-4 en el sulfuro.

La evaluación experimental del proceso de separación del níquel y cobalto /Muñoz y col., 1995/, permite analizar la influencia de los factores gasto de reactivo y semilla en la cinética del proceso de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto, concluyendo que el incremento de reactivo precipitante provoca una disminución de la concentración de cobalto en el licor residual, siendo mínima con el incremento del gasto de semilla, lo cual se explica mediante la reacción de intercambio iónico entre el sulfuro de níquel y el cobalto en solución. Sin embargo no se realiza un estudio experimental del proceso de intercambio entre el níquel y el cobalto que permita determinar el gasto óptimo de semilla en función de la velocidad de este proceso de intercambio.

En investigaciones posteriores /Muñoz y otros 1996/, realizaron la modelación matemática del proceso de precipitación usando el modelo difusivo basado en el desplazamiento total, mezclado axial y la ocurrencia de reacciones químicas de precipitación, donde los coeficientes de mezclado axial y la velocidad de reacción constituyen los parámetros fundamentales que caracterizan el proceso obteniéndose como modelo matemático de variación de la concentración de cobalto la ecuación (1.1).

$$\frac{(\partial C_i)}{(\partial t)} = -W \frac{(\partial C_i)}{(\partial L)} + D_i \frac{(\partial^2 C_i)}{(\partial L^2)} - k_i (C_i)^\alpha C^\beta (NH_4HS) - k_j (C_i)^\gamma C^\delta (sem) \quad (1.1)$$

El balance energético no se realiza por permanecer la temperatura constante a lo largo del reactor.

En el análisis termodinámico de la precipitación - oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto /Neicis y otros. 1998/, realiza un análisis comparativo desde el punto de vista termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros utilizando licor carbonato amoniacal, considerando como especies químicas los iones complejos amoniacaes $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ y como agentes precipitantes el sulfuro de hidrógeno y el hidrógeno sulfuro amonio. En ambos casos el estudio termodinámico del proceso en el intervalo entre 303-318 K corroboró la posibilidad de la precipitación del níquel y el cobalto en forma de sulfuros, siendo el sulfuro de hidrógeno el mejor agente precipitante acorde con los elevados valores de la constante de equilibrio y además que el incremento de la temperatura no favorece el



proceso de precipitación. En esta investigación no se analizan las reacciones de reducción del cobalto (III) a cobalto (II) y la reacción de intercambio entre el sulfuro de níquel y cobalto en solución, que son etapas esenciales en la caracterización termodinámica del proceso de precipitación del sulfuro de níquel y cobalto.

En la investigación realizada sobre la precipitación de sulfuros en la Universidad de Oriente /Suárez, A 1998/ se analiza la influencia de los factores siguientes:

1. Modelo cinético de mezclado.
2. Concentración inicial de níquel en el licor.
3. Concentración inicial de cobalto en el licor.
4. Grado de oxidación del cobalto.
5. Consumo de agente precipitante.
6. Temperatura del licor.

En las conclusiones del trabajo se indica que la precipitación del níquel y cobalto se favorecen para las condiciones siguientes:

A) Precipitación del níquel.

- Alta concentración inicial de níquel.
- Baja concentración de cobalto.
- Alta concentración de cobalto (III).
- Alta dosificación del agente precipitante
- Alta temperatura.

B) Precipitación del cobalto.

- Alta concentración inicial de cobalto total en el licor.
- Alta dosificación del agente precipitante
- Alta concentración del cobalto (II).
- La temperatura no afecta la eficiencia de precipitación.

En esta investigación no se analiza la etapa de ensemillamiento en el proceso tecnológico, en la cual tiene lugar el proceso de reducción del cobalto (III), así como la reacción de intercambio entre el níquel precipitado y el cobalto (II) en solución. Además no se realiza la identificación de las fases cristalinas existentes en el producto obtenido y no estudia el comportamiento de otros iones metálicos presentes en el licor carbonato amoniacal.

Otro aspecto muy investigado es el proceso de secado de los sulfuros de níquel y cobalto obtenidos por precipitación a partir de soluciones amoniacaes.



En la Empresa Comandante Rene Ramos Latour /Raquel y col., 1992/ se investigó el secado estático de los sulfuros de níquel y cobalto con recirculación de aire caliente, en un horno vertical con gas pobre, manteniéndose el piroforismo, más tarde se estudia en atmósfera oxidante teniendo lugar la oxidación del sulfuro mixto hasta sulfato a altas temperaturas, por ello se realizan los ensayos a temperatura controlada para evitar la oxidación del sulfuro a temperaturas de los gases inferiores a los 523 K en la zona de secado, utilizando sulfuros de las Empresas Comandante Rene Ramos Latour y Ernesto Guevara. Los resultados experimentales permitieron arribar a las siguientes conclusiones:

- El secado en atmósfera oxidante en horno rotatorio con calentamiento indirecto es efectivo, obteniendo un producto no pirofórico, sin oxidación del sulfuro mixto a sulfatos.
- Para evitar el piroforismo la humedad del producto final debe ser menor de 3% y la temperatura de los gases en la zona de secado es el rango de 473-500 K.
- El producto seco es higroscópico pero no pirofórico.

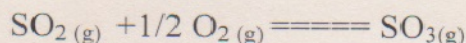
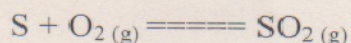
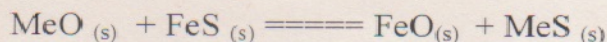
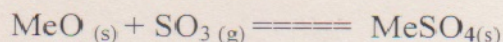
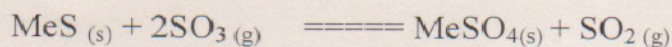
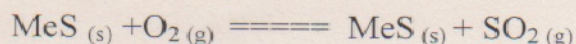
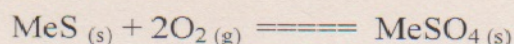
En la investigación no se realiza la caracterización mineralógica de la materia prima ni del sólido seco.

Estas conclusiones no se corresponden con el comportamiento a escala industrial pues se mantiene el carácter pirofórico del concentrado de sulfuros con la oxidación hasta sulfatos.

Posteriormente /Informe técnico del Departamento de Investigación Empresa Comandante Rene Ramos Latour, 1995/ se estudia la posibilidad del secado atmosférico del sulfuro de níquel y cobalto aprovechando la oxidación parcial del azufre con un incremento significativo de la temperatura de todo el material, disminuyendo la humedad. La temperatura inicial se incremento desde 318 K hasta valores entre 343 y 363 K, luego el material se envasa en big-bag disminuyendo la temperatura hasta 343K, más tarde se ponen en contacto con aire alcanzando temperaturas inferiores a 350K, la solubilidad del producto seco no sufre alteraciones.

En la investigación no se realiza la caracterización mineralógica de la materia prima ni del sólido seco.

En investigaciones realizadas en el I.S.M.M. / Rodríguez y col. 1992 /se analiza la termodinámica del proceso de tostación oxidante del concentrado de sulfuros obtenidos en la Empresa Comandante Pedro Soto Alba, considerando las posibles reacciones en el intervalo de 400 y 1073 K. Se analizan las reacciones siguientes:



El estudio permitió definir la reacción de tostación oxidante más probable, formación de sulfatos, siendo la oxidación sulfatante del cobalto, la más probable debido al menor valor del Potencial Isobaro Isotérmico y elevado valor de la constante de equilibrio para el intervalo de temperatura analizado.

En investigación realizada en el Instituto Superior Minero Metalúrgico /Sosa,1999/, se analiza termodinámicamente la calcinación de los sulfuros de cobre y cinc en el intervalo de temperatura 400 y 1073 K, comprobándose experimentalmente mediante la aplicación del análisis de fases la presencia de los sulfatos de ambos metales.

Las investigaciones de la descomposición térmica del sulfuro de níquel más cobalto industrial /Magdalena. 1993/ estaba dirigida a la caracterización de la degradación térmica del sulfuro de níquel y cobalto de la Empresa Comandante Rene Ramos Latour, determinando los parámetros cinéticos los modelos de la descomposición de los sulfuros hasta óxidos. Aplicando el método propuesto por Jerez analizando los 25 modelos cinéticos para la identificación de la función ($f(\alpha)$) y se aplicó el Método de Achar para el cálculo de los parámetros cinéticos. La investigación se realizó en régimen no isotérmico hasta los 1273 K con velocidades de calentamiento de 2,5 y 10 grados /min.

El análisis de fases de la muestra inicial evidenció como fases principales la millerita, disulfuro de cobalto, sulfuro de cobre y líneas de poca intensidad que pueden ser asociadas a otros sulfuros de níquel y cobalto.

En los termogramas se observan las etapas siguientes:

- Pérdida de humedad y amoniaco.
- Degradación de polisulfuros.
- Oxidación a sulfatos de las fases presentes.
- Descomposición térmica de los sulfatos.

Los cálculos cinéticos se llevaron a cabo con el grado de transformación para temperaturas superiores a 973 K y velocidad de calentamiento (β) de 10 grados/min.,



concluyendo que el proceso tiene lugar según el modelo G-1 donde: $f(\infty) = (1 - \infty)$ y $G(\infty) = -\ln(1 - \infty)$, siendo la etapa limitante, la velocidad de difusión del trióxido de azufre a través de la capa de óxidos.

En investigación realizada en el Centro de Investigaciones de las Lateritas / Blet I. y M. Sánchez 1996/, se analizan los procesos de secado atmosférico de los sulfuros obtenidos por la tecnología carbonato amoniacal y su posterior disolución. En el secado se analizó tanto en big-bag como en el piso, determinando la dependencia del por ciento de humedad con el tiempo de secado y la altura óptima de los canteros. La disolución del sulfuro seco se estudió a la presión atmosférica y en autoclaves a temperatura entre 363 y 373 K, presión de 7 atmósferas y tiempo de 4 horas, usando agua y licor fresco, alcanzando extracciones superiores al 90% para el níquel y cobalto. Como resultado de estas investigaciones no se obtienen los modelos matemáticos que describen la influencia de los factores analizados en la eficiencia y su optimización.

El análisis de la oxidación de los sulfuros /Neicis y otros. 1998/ abarcó solamente los sulfuros de níquel más cobalto y la formación de los sulfatos anhidros e hidratados respectivamente de estos metales, comprobándose que las reacciones más probables son las de formación de los sulfatos hidratados. En el estudio no se tuvieron en cuenta la existencia de otras especies químicas en las soluciones amoniacaes y su precipitación en forma de sulfuros, tal como lo han demostrado los estudios de difracción de rayos X.

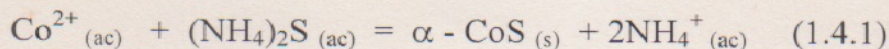
La caracterización /Neicis y Leticia. 1998/ de sulfuros industriales envejecido y sulfuros fresco obtenido a escala de laboratorio a partir de licores industriales realizándose Análisis Químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X y Análisis Térmico Diferencial comprobándose la no existencia de una relación fija Ni/Co alcanzando valores máximos de 20 y 6 % respectivamente y la presencia de hierro, cobre, zinc y manganeso como impurezas. En los sulfuros recién precipitados las fases cristalinas principales son Ni_2CoS_4 (siegenita) y el $\alpha\text{-NiS}$, mientras en los sulfuros expuestos al aire son sulfatos hidratados de níquel y cobalto, así como sulfato doble de níquel y amonio. Además se indica la posibilidad de compuestos similares de cobalto y hierro los que son isomorfos con el níquel.

Este estudio no permite analizar los compuestos amorfos presentes en el concentrado los que son predominantes en este producto aspecto esencial para completar la caracterización.



1.4. Características de los sulfuros de cobalto.

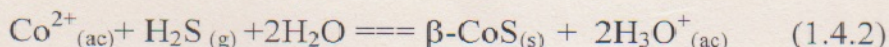
Según se reporta en la literatura /Ullman, 1931/ de los sulfuros de cobalto el más importante es el alfa sulfuro de cobalto (II), α -CoS. Este se halla en la naturaleza como *Seyeporita*. Se forma como precipitado amorfo cuando las soluciones acuosas de sulfuro de amonio son añadidas a soluciones acuosas de sales de cobalto (II) como se muestra en la ecuación de reacción siguiente:



El precipitado obtenido es prácticamente insoluble en agua, pero se disuelve en ácidos diluidos, incluido el ácido acético. Cuando el precipitado está fresco corresponde al α -CoS.

Mientras el α -CoS es amorfo, el β -CoS es de estructura hexagonal, el cual es obtenido más fácilmente por métodos secos calentando el cobalto en polvo a 973 K en una corriente de H_2S y posteriormente calentando a 1023 -1073 K en alto vacío.

Este sulfuro de cobalto (II) cristalino (β -CoS) es precipitado de disoluciones acéticas de sales de cobalto (II) por adición de sulfuro de hidrógeno, precipitación que puede ser representada por la ecuación de reacción siguiente:



dicho sulfuro es prácticamente insoluble en solución de ácido clorhídrico diluido.

Cuando el sulfuro de cobalto (II) es precipitado utilizando sulfuro de amonio como agente precipitante a partir de soluciones amoniacaes de cobalto (II) en presencia de aire, resulta prácticamente insoluble en ácido clorhídrico diluido. De acuerdo a algunos investigadores /Remy 1972/ el precipitado correspondiente a sulfuro se vuelve insoluble porque en presencia de aire, el azufre de la solución reacciona totalmente formando un sulfuro de cobalto (II) rico en azufre. Otros autores /Cotton 1971/ plantean que el sulfuro de cobalto, al poco tiempo de precipitado se vuelve mucho menos soluble en ácidos porque se oxida formando el $\text{Co}(\text{OH})\text{S}$. Solamente cuando la precipitación es llevada a cabo con solución de sulfuro de amonio transparente (libre de azufre), el precipitado obtenido es completamente soluble en ácido clorhídrico diluido, mientras la reacción sea llevada a cabo en ausencia de aire.

Al reaccionar el sulfuro precipitado con el oxígeno del aire y lavarse en ausencia de aire, se forma un sulfuro básico de cobalto (III), donde cerca de la mitad de éste se



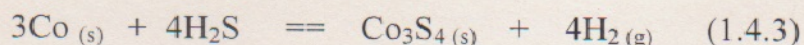
disuelve en ácido clorhídrico diluido y frío con deposición de azufre. La insolubilidad del residuo, el cual no es el sulfuro de cobalto cristalino hexagonal /Remy 1972/, es debido a su contenido incrementado de azufre.

La precipitación con polisulfuros, da sulfuro de cobalto (II) con alto contenido de azufre desde el principio, el cual es casi insoluble en ácido clorhídrico diluido, siendo este compuesto amorfo a los rayos X.

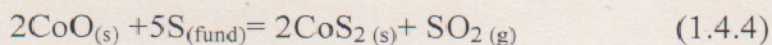
El comportamiento del sulfuro de cobalto (II) es muy similar al del sulfuro de níquel (II) ya que ambos tienen una fuerte tendencia para encontrarse en dispersión coloidal y pueden ser floculados por ebullición en medio acético.

Investigadores han reportado /Remy 1972/ que el sulfuro de cobalto (II) es solamente homogéneo cuando contiene un cierto exceso estequiométrico de azufre en la relación S:Co= 1,05:1. Su red cristalina es estable solo cuando una cierta proporción de sitios de la red perteneciente a los átomos de cobalto se mantienen sin ocupar. Esto es demostrado por el hecho de que las dimensiones de la celda encontrados por rayos X pueden conducir a una mayor densidad que la observada picnométricamente. Si los átomos de azufre en exceso estuvieran insertados en la estructura del cristal, la densidad encontrada picnométricamente debería ser mayor que la calculada por las dimensiones de la celda.

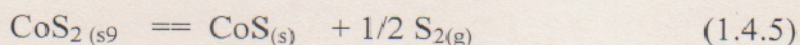
El sulfuro de cobalto Co_3S_4 es encontrado nativo como *Linnaeita*, pero puede prepararse artificialmente calentando polvo de cobalto a 400°C en sulfuro de hidrógeno como se muestra en la ecuación de reacción siguiente:



A su vez el polisulfuro de cobalto (CoS_2), se obtiene como un polvo negro, debido a la acción prolongada del azufre fundido sobre óxido de cobalto (II) como se muestra en la siguiente ecuación:



perdiendo azufre al ser fuertemente calentado /Remy 1972/ como lo indica la siguiente reacción:



También se reporta /Durrant 1962/ que el sulfuro de cobalto (III) precipita al pasar sulfuro de hidrógeno a través de una solución acuosa de una amina de cobalto (III), pero

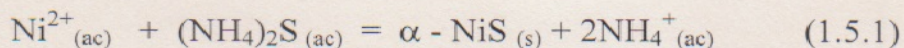


su relativa inestabilidad hace que calentando cambie a una mezcla de sulfuro de cobalto (II), CoS, y polisulfuro de cobalto, CoS₂.

El Co₈S₈, difiere poco en composición del CoS, cristaliza como cúbico y puede ser obtenido por degradación térmica de CoS en sulfuro de hidrógeno, o por fusión. Su estructura involucra átomos cúbicos centrados en las caras de azufre en los cuales los átomos de cobalto están tan insertados que 8 o 9 de ellos están rodeados tetraédricamente por átomos de azufre y un noveno rodeado octaédricamente por 6 átomos de azufre.

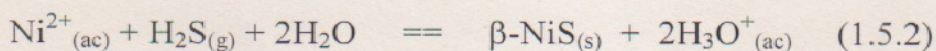
1.5. Características de los sulfuros de níquel.

Se conoce de la literatura / Blanco P. y Pereira, 1982/ que el α-NiS, sólido amorfo, precipita por adición de disoluciones de sulfuro de amonio, a las sales acuosas de Ni (II), según la ecuación de reacción:

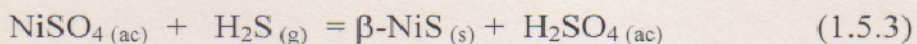


el cual es poco soluble en agua, pero soluble en ácidos fuertes diluidos, y se torna poco soluble en estos, cuando se mantiene en contacto con disoluciones acuosas de sulfuros o de polisulfuros.

Por el contrario, el β-NiS cristalino /Blanco P, 1982/, se obtiene por adición de sulfuro de hidrógeno a las sales acuosas de Ni(II) en medio acético; según:



El beta sulfuro de níquel (II) es preparado también por adición de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a soluciones acuosas de sulfato de níquel (II), (NiSO₄) /Jacobson 1946/ el cual precipita con exceso de azufre, tal como se presenta en la siguiente ecuación de reacción química:



Se conoce /Mellor 1926/ que el sulfuro de hidrógeno no actúa en soluciones acuosas de sales en níquel (II) que contienen ácidos minerales libres, o alta concentración de ácido acético, pero en soluciones neutras todo el níquel puede precipitar en forma de sulfuro de níquel (II) hidratado, actuando el sulfuro de hidrógeno como agente precipitante.

Estudios realizados /Mellor 1926/ han demostrado que los sulfitos de los metales alcalinos, hidrógenosulfatos y tiosulfatos, en soluciones ligeramente ácidas



proporcionan el sulfuro de hidrógeno necesario para precipitar el sulfuro metálico por doble descomposición de las sales de níquel (II) formadas primeramente, donde se analiza que la precipitación depende de: acidez de la solución, la naturaleza del ácido, la concentración del sulfuro de hidrógeno en la solución y la temperatura.

Más recientemente /Burns, 1981/ demostró que el sulfuro de níquel (II) precipita de soluciones neutras o alcalinas utilizando el sulfuro de hidrógeno o el sulfuro de amonio como agente precipitante. El mismo es poco soluble en exceso de reactivo, formando una solución coloidal pardo oscura. Esta solución coloidal coagula al añadirle ácido acético y calentarla hasta ebullición, pero en presencia de un exceso de cloruro de amonio se minimiza su formación.

Otros autores /Mellor, 1926/ reportan que con el incremento de la acidez de la solución, la proporción de las sales de níquel (II) precipitadas como sulfuro decrece. Algunos investigadores han encontrado que el tiempo requerido para la aparición del precipitado del sulfuro metálico en solución saturada con sulfuro de hidrógeno, se incrementa con el aumento de la acidez de la solución.

Trabajos recientes realizados al respecto /Remy, 1972/ muestran que el sulfuro de níquel (II) insoluble, precipitado en condiciones analíticas ordinarias está compuesto de una mezcla de tres formas de sulfuro de níquel (II), las cuales pueden ser separadas más o menos completamente por la adición de soluciones de ácido clorhídrico de concentración 2 mol/L.

El γ -NiS, se presenta en la corteza terrestre como mineral *Millerita*. Es de estructura romboédrica y se obtiene manteniendo el β -NiS en contacto con la solución a partir de la cual se obtiene. Esta reacción parece ser reversible.

También existen la *Pentlandita*, el NiS_2 y Ni_3S_4 y se pueden encontrar incongruentemente fundidos Ni_6S_5 , Ni_6S_5 y Ni_7S_6 obtenidos de fundidos o de degradación térmica de NiS. / Remy, 1972 /



CAPITULO No. 2



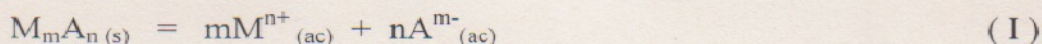
CAPITULO II. Aspectos teóricos generales.

2.1. Teoría sobre la precipitación de sulfuros metálicos

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

El proceso de precipitación es el resultado de una reacción química, la cual se caracteriza por la aparición de un sólido en el seno de un líquido, al adicionar un reactivo o agente precipitante, formando un producto insoluble con alguno de los iones de la solución.

En la precipitación de sulfuros metálicos como sustancias poco solubles, se establece un equilibrio de disolución - precipitación entre el sólido precipitado y sus iones en disolución, el cual se presenta a continuación:



La característica termodinámica principal de estos equilibrios /Zelickman et al, 1982/ es la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) que representa el producto de la actividad de sus iones para la disolución exactamente saturada; para la ecuación (I) la K_{ps} queda expresada como:

$$K_{ps} = a^m(M) \cdot a^n(A) = c^m_{(M)} \cdot \gamma^m_{(M)} \cdot c^n_{(A)} \cdot \gamma^n_{(A)} \quad (2.1)$$

donde:

$a_{(M)}$ y $a_{(A)}$ - Actividad de los iones A^{m-} y M^{n+} respectivamente.

$c_{(M)}$ y $c_{(A)}$ - Concentración molar de los iones M^{n+} y A^{m-} respectivamente.

$\gamma_{(M)}$ y $\gamma_{(A)}$ - Coeficiente de actividad de los iones M^{n+} y A^{m-} respectivamente.

Para el caso de disoluciones diluidas, se cumple que γ_M y $\gamma_A = 1$ por lo que la relación (2.1) se transforma en:

$$K_{ps} = c^m_{(M)} \cdot c^n_{(A)} \quad (2.2)$$

Para que ocurra la precipitación de una sustancia, la solución debe saturarse de esta y cuantitativamente debe cumplirse que: /Zelickman et al, 1982; Burriel y col. 1972; Babor, J; J. Ibar 1970; Alexeiev, V.N. 1971/

$$K_{ps} < c^m_{(M)} \cdot c^n_{(A)} \quad (2.3)$$

o sea, que el producto iónico (PI) sea mayor que la K_{ps} .

La K_{ps} es una constante para cada sustancia y depende directamente de la temperatura.

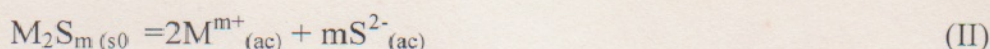


Al analizar la solubilidad de estas sustancias hay que tener presente la influencia de varios factores; por ejemplo el pH, la fuerza iónica, la hidrólisis de aniones de ácidos débiles, de ligandos ajenos formadores de complejos, etc./Rodríguez, 1995/

Los sulfuros de metales pesados como: níquel, cobalto, hierro, manganeso, cinc y otros son poco solubles.

En este tipo de precipitación hay que tener presente los siguientes equilibrios:

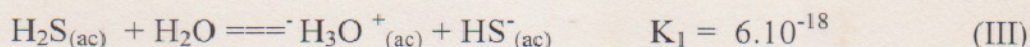
- 1- Equilibrio de disociación del sulfuro, que viene representado por la siguiente ecuación de reacción:



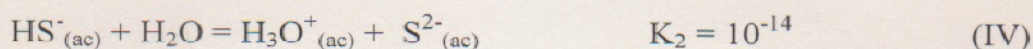
Dicho equilibrio queda caracterizado por:

$$K_{ps} = c^2(M^{m+}) \cdot c^m(S^{2-}) \quad (2.4)$$

- 2.- Equilibrio de ionización del sulfuro de hidrógeno. En las disoluciones acuosas se comporta como un ácido diprótico que se disocia en:



a su vez el ion hidrogeno sulfuro se disocia en:



Ambos equilibrios quedan caracterizados por las expresiones siguientes:

$$K_1 = c(H_3O^+) \cdot c(HS^-) / c(H_2S) \quad (2.5)$$

$$K_2 = c(S^{2-}) \cdot c(H_3O^+) / c(HS^-) \quad (2.6)$$

luego relacionando ambas expresiones de equilibrio (2.5) y (2.6), se obtiene la expresión general siguiente:

$$K_1 K_2 = c(S^{2-}) \cdot c(H_3O^+) / c(H_2S) \quad (2.7)$$

Por último combinando las relaciones (2.4) y (2.7) se puede determinar entre otros aspectos, el pH de precipitación del sulfuro y la $c(S^{2-})$ y $c(M^{m+})$ mínima necesaria para que ocurra la precipitación, para las condiciones dadas.

Un aspecto importante a tener en cuenta en la precipitación de sulfuros, es que conociendo el pH de precipitación y su correspondiente valor de la K_{ps} se puede valorar si es o no posible realizar una precipitación selectiva de los sulfuros.

En el caso de los sulfuros de níquel, cobalto y cobre, los valores de la K_{ps} , son los siguientes:

$$K_{ps \text{ NiS}} = c(Ni^{2+}) \cdot c(S^{2-}) = 3,2 \cdot 10^{-21} \quad (2.8)$$



$$K_{ps \text{ CoS}} = c(\text{Co}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-27} \quad (2.9)$$

$$K_{ps \text{ CuS}} = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 8 \cdot 10^{-48} \quad (2.10)$$

A partir de dichos valores y relacionando las expresiones anteriores, se observa que las concentraciones de los metales que quedarían en equilibrio con sus sulfuros estarán relacionadas entre sí como se muestra a continuación:

$$c(\text{Ni}^{2+}) / c(\text{Cu}^{2+}) = 3,2 \cdot 10^{-21} / 8 \cdot 10^{-48} \quad (2.11)$$

$$c(\text{Co}^{2+}) / c(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-27} / 8 \cdot 10^{-48} \quad (2.12)$$

Lo cual significa que existe poca posibilidad de llevar a cabo en condiciones normales una precipitación selectiva de níquel, cobre y cobalto.

En medio amoniacal, la situación puede cambiar al introducir el criterio de inestabilidad de los complejos amoniacales de dichos elementos dado por el valor de la constante de estabilidad de los mismos a 298 K./Zelikman et al, 1982; Sarduy et al, 1988/.

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}; \quad K_{\text{Ni}} = 4,8 \cdot 10^{-8} \quad (2.13)$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}; \quad K_{\text{Co}} = 2 \cdot 10^{-34} \quad (2.14)$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}; \quad K_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-15} \quad (2.15)$$

Relacionando las expresiones (2.8), (2.9), y (2.13) con (2.14) y (2.15), se llega a las siguientes expresiones:

$$c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) / c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = K_{\text{Ni}} \cdot K_{ps \text{ NiS}} / K_{\text{Cu}} \cdot K_{ps \text{ CuS}} = 3,8 \cdot 10^{31} \quad (2.16)$$

$$c([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) / c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = K_{\text{Co}} \cdot K_{ps \text{ CoS}} / K_{\text{Cu}} \cdot K_{ps \text{ CuS}} = 5 \quad (2.17)$$

lo cual indica a su vez la poca probabilidad de poder llevar acabo en condiciones normales y en medio amoniacal, una precipitación selectiva del cobalto, ya que conjuntamente con este sulfuro, precipitan los de cobre y los de níquel, aunque en menor proporción.

2.1.1. Análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros metálicos.

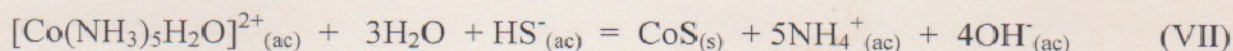
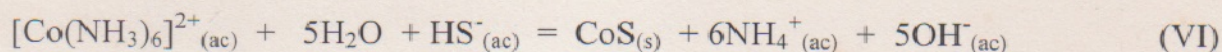
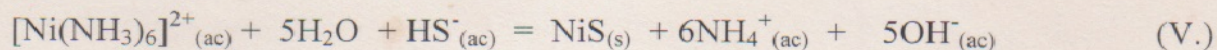
El análisis termodinámico del proceso de precipitación de sulfuros se basa en las reacciones de precipitación más probables teniendo en cuenta las especies iónicas más estables en el licor carbonato amoniacal.

En el proceso carbonato-amoniacal la especie iónica contemplada para el níquel, corresponde al ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ que según la literatura /Fiffe, 1985/ es la especie más probable. Para el caso del cobalto, se tuvieron en cuenta las especies $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ consideradas por investigadores /Reyes et al, 1989/



Osseo Asare 1980/que son las especies que pueden estar presentes en los licores industriales.

Para este sistema que emplea como agente precipitante el ion hidrogenosulfuro de amonio, se proponen las siguientes reacciones:



Este análisis del proceso de precipitación de sulfuros, indica la imposibilidad de una precipitación selectiva de los metales, por tanto, el precipitado estará formado por un concentrado de níquel, cobalto, hierro, cobre y otros.

La influencia de la temperatura en las reacciones de precipitación de sulfuros se determina por la dependencia del Potencial Isobaro - Isotérmico con la temperatura expresado a través de la ecuación (2.18).

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o \quad (2.18)$$

Para la entalpía se emplea la ecuación:

$$\Delta H_{r_{T_2}}^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT; \quad (2.19)$$

donde:

$\Delta H_{r_{T_2}}$ - entalpía de reacción a la temperatura T_2 .

ΔH_{298}^o - entalpía de reacción a la temperatura 298 K.

La variación de la capacidad calorífica, se calcula por:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{final}) - \sum C_p(\text{inicial}). \quad (2.20)$$

Después de realizar una serie de transformaciones se llega a la expresión general siguiente:

$$\Delta H = \Delta H_{298}^o + \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{3} T^3 + \dots \quad (2.21)$$



Para el caso de la variación de entropía en función de las capacidades caloríficas, se calcula por la expresión:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.22)$$

Sustituyendo las expresiones (2.19) y (2.22) en (2.18) la se obtiene la expresión:

$$\Delta G_{rT}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.23)$$

El proceso de precipitación se realiza a temperaturas cercanas al estado de referencia ($T = 298 \text{ K}$), por tanto asumiendo que $\Delta C_p = 0$, entonces se cumple que:

$$\Delta G_{rT}^0 = \Delta H_{r298}^0 - T\Delta S_{r298}^0 \quad (2.24)$$

Aplicando la expresión (2.24) a las reacciones (III),(IV) y (V) se puede obtener los valores del Potencial Isobaro Isotérmico correspondientes, y luego aplicando la Ecuación Isoterma de Reacción /Guerásimov 1971, Glasstone 1961/ conocer la constante de equilibrio que caracteriza la reacción.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e \quad (2.25)$$

donde:

ΔG^0 : Variación de energía libre

R: constante de universal de los gases, $8,314 \text{ J/mol K}$

T: temperatura, K

K_e : constante de equilibrio

de aquí se obtiene que:

$$\ln K_e = - \Delta G^0 / RT \quad (2.26)$$

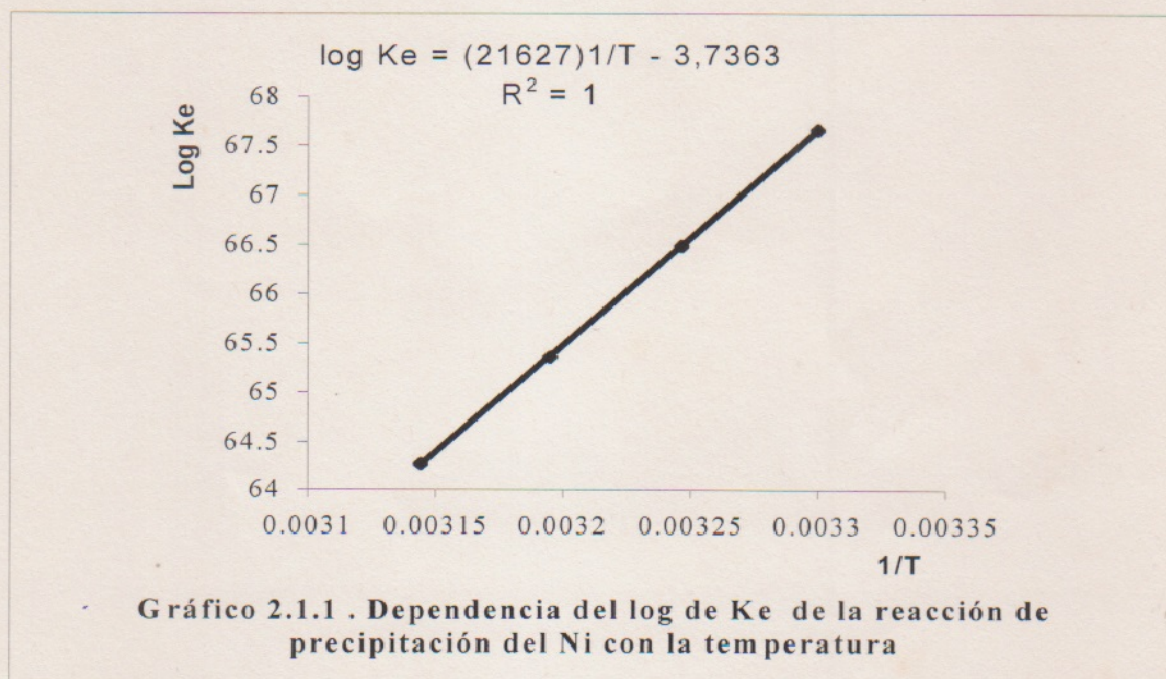
sustituyendo la expresión (2.24) en (2.26)

$$\text{Log} K_e = - \frac{\Delta H_{r298}^0}{2,303RT} + \frac{\Delta S_r^0}{2,303R} \quad (2.27)$$



Aplicando la expresión (2.27) a las reacciones (III, IV y V) se determina la influencia de la temperatura en la precipitación de los sulfuros.

En el Gráfico 2.1.1 se muestra el comportamiento del logaritmo de la constante de equilibrio en función del inverso de la temperatura para la reacción de precipitación del níquel, en el mismo se observa la dependencia del $\log K_e$ con la temperatura, comprobándose que el incremento de la temperatura provoca una disminución de la constante de equilibrio, luego no se favorece la precipitación del sulfuro de níquel.



En el caso del cobalto se han representado, en los Gráficos 2.1.2 y 2.1.3, el comportamiento del $\log K_e$ con el inverso de la temperatura para las reacciones de precipitación del pentamin y el hexamin cobalto (II) respectivamente. En ambos casos se observa que el incremento de la temperatura provoca la disminución de la constante de equilibrio, lo que corrobora desde el punto de vista termodinámico que el incremento de la temperatura no favorece las reacciones de precipitación (IV) y (V).

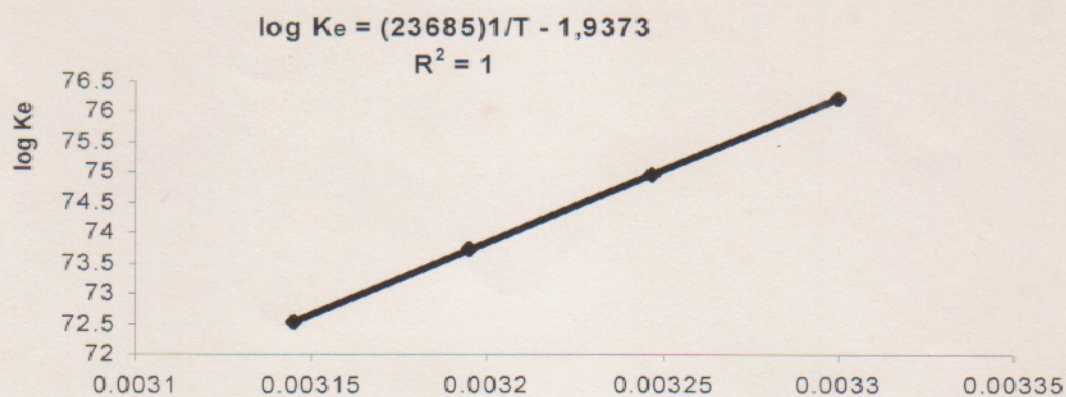


Gráfico 2.1.2. Dependencia del log K_e de la reacción de precipitación del hexamin Co(II) con la temperatura.

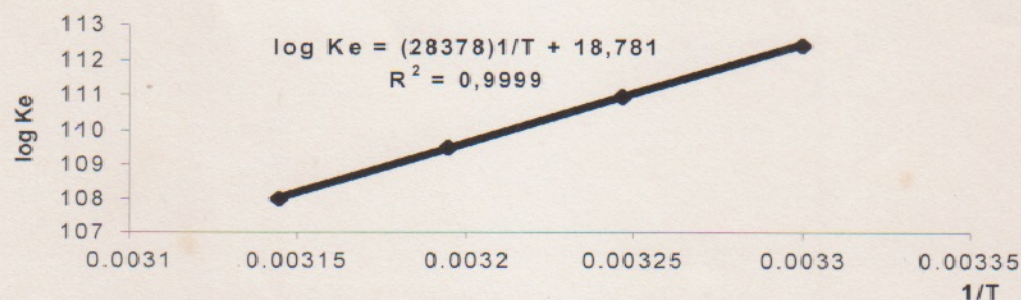
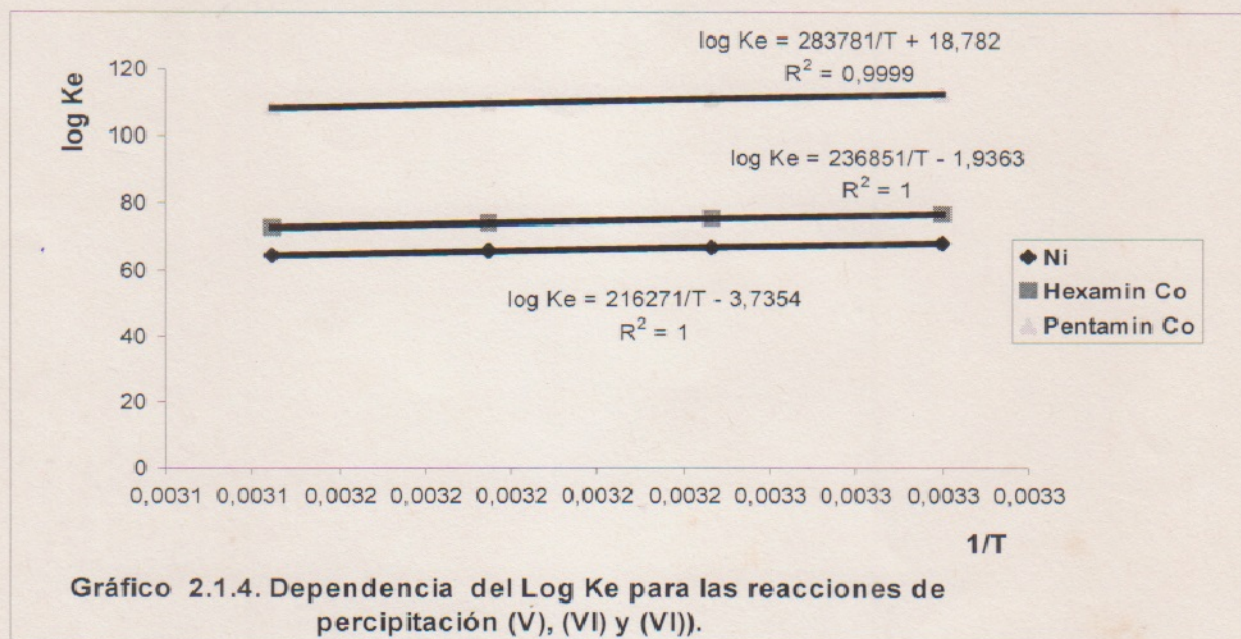


Gráfico 2.1.3 .Dependencia del log K_e con la T para la precipitación del Pentamin Co(II) con la temperatura

En el Gráfico 2.1.4 se muestra la dependencia del logaritmo de las constantes de equilibrio de las reacciones de precipitación (III), (IV), y (V) en función del inverso de la temperatura, en este se observa que el mayor valor de constante de equilibrio le corresponde a la reacción de precipitación del pentamin Co (II), luego a la reacción de precipitación del hexamin Co (II) y por último a la reacción de precipitación del níquel, esto indica el menor grado de precipitación del níquel en iguales condiciones y a su vez

la posibilidad de una reacción de intercambio entre el níquel precipitado con el cobalto en solución.

Este resultado se corresponde con las constantes de estabilidad de los complejos amoniacales de níquel y cobalto indicados en las ecuaciones (2.13) y (2.14), en estas se muestra una mayor constante de estabilidad para el níquel



2.1.2 Termodinámica de las reacciones de reducción del cobalto (III) a cobalto (II).

Los cálculos termodinámicos y los diagramas de fase representados en la literatura /Osseo Asare, 1980/ muestran que el cobalto se presenta en la solución amoniacal acuosa como una variedad de aminocomplejos de cobalto (III) y cobalto (II), cuyas concentraciones y estabilidades relativas son una función de la temperatura, pH, contenido del metal, concentración amonio-amoniacal, el tipo y concentración del anión y el grado de equilibrio.

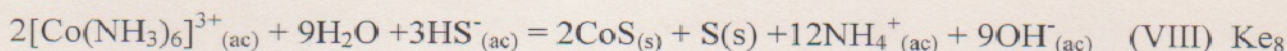
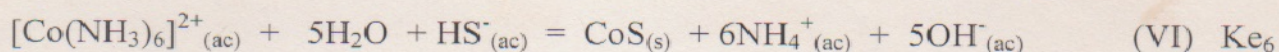
Las amins de cobalto presentan diferentes estados de oxidación, previéndose una mayor estabilidad para el ion hexamincobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, cuyo contenido en los licores industriales puede alcanzar hasta el 45% del cobalto total /Castellanos, 1974; Fiffe 1985/.

La mayor estabilidad del ion hexamincobalto (III) se explica porque a diferencia de las soluciones acuosas de cobalto, la reducción del ion cobalto (III) es muy poco probable, debido al menor valor del potencial de reducción.

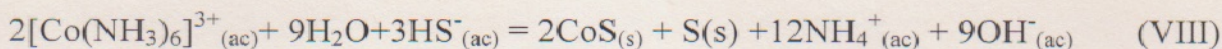


Por ello se considera que la reacción de precipitación del cobalto a partir del complejo hexamin y pentamincobalto (III) no ocurre directamente, teniendo lugar la reducción del Co(III) a Co(II).

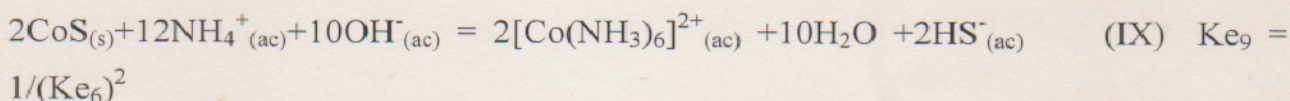
Para analizar la influencia de la temperatura en la reacción de reducción del cobalto (III) a cobalto (II), se aplica el método indirecto a partir de las reacciones siguientes:



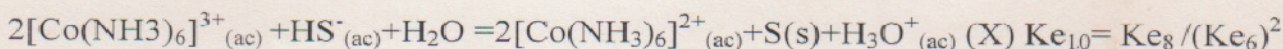
invirtiendo la reacción (VI) y multiplicando por (2) se obtiene el siguiente sistema de reacciones:



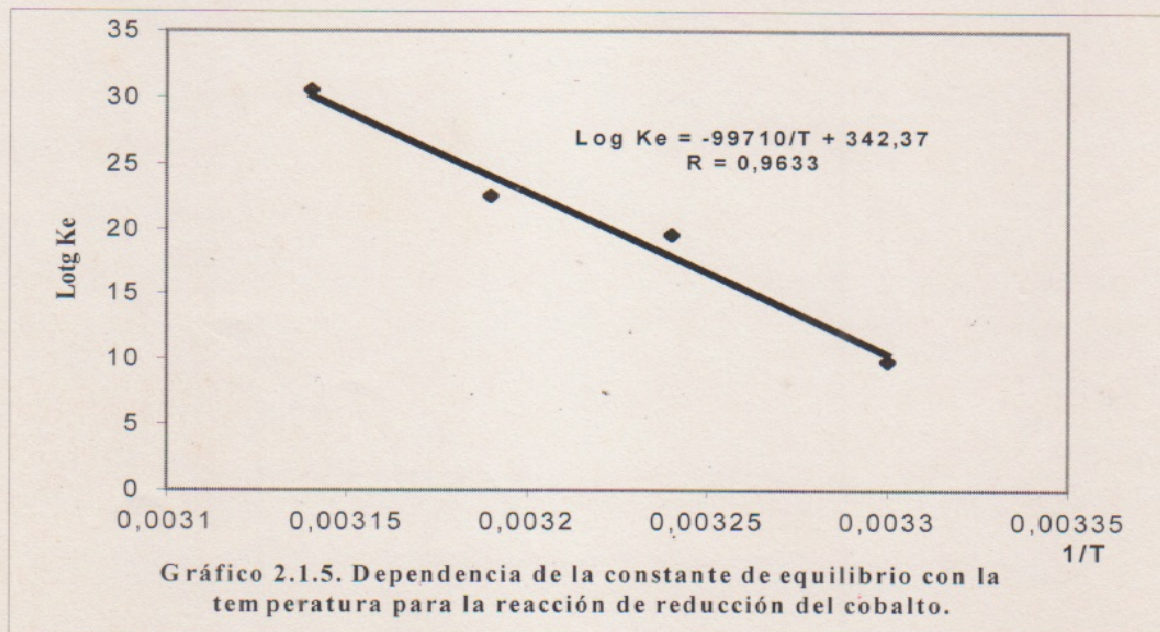
K_{e8}



sumando ambas reacciones:



La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura se muestra en el gráfico 2.1.5, donde se comprueba que el incremento de la temperatura provoca un aumento en el valor de la constante de equilibrio, favoreciendo el grado de desarrollo de la reacción de reducción del cobalto (III) a cobalto (II).





Además, la reducción del cobalto (III) a Cobalto (II) mediante la reacción (X), depende de las actividades de los iones en la solución, cumpliéndose que el potencial para esta reacción está dado por la ecuación siguiente:

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{ZF} \text{Log}K \quad (2,28)$$

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{ZF} \text{Log} \left[\frac{a_{[Co(NH_3)]^{2+}} a_{(H_3O^+)}}{a_{[Co(NH_3)]^{3+}} a(HS^-)} \right] \quad (2,29)$$

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{ZF} pH + \frac{2,303RT}{ZF} \log \left[\frac{a_{[Co(NH_3)]^{3+}} a(HS^-)}{a_{[Co(NH_3)]^{2+}}} \right] \quad (2,30)$$

El análisis de la ecuación (2,30), nos permite concluir que el potencial de reducción depende de la relación de las actividades de los complejos de cobalto (III) / (II), de la actividad de los aniones hidrogeno sulfuro y del pH de la solución carbonato amoniacal.

Las investigaciones realizadas muestran que en la precipitación del concentrado de sulfuros no hay variación significativa del pH, por tanto el sistema se comporta como una solución buffer, siendo el pH constante. Además considerando que el cobalto (III) representa el 45 % del cobalto total en la solución, se cumple que:

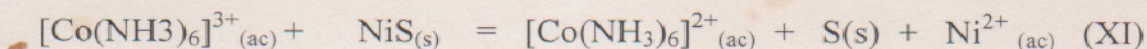
$$K = E^0 + \frac{2,303RT}{ZF} pH + \frac{2,303RT}{ZF} \log \left[\frac{a_{[Co(NH_3)]^{3+}}}{a_{[Co(NH_3)]^{2+}}} \right] \quad (2,31)$$

transformando la ecuación (2,31), se obtiene la dependencia del potencial de reducción con la actividad de los iones hidrogeno sulfuros:

$$E = K + \frac{2,303RT}{ZF} \log[a(HS^-)] \quad (2,32)$$

De este modo, el potencial de reducción, ecuación (2,32), es función de la actividad de los aniones hidrogeno sulfuros en la solución carbonato amoniacal y de la temperatura, siendo directamente proporcionales.

También es posible la reducción del cobalto (III) a cobalto (II), a través de la reacción con el níquel en forma de sulfuro al adicionar semilla a la solución carbonato amoniacal, este proceso se representa por la reacción siguiente:



donde:

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{ZF} \text{Log}K \quad (2,33)$$

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{ZF} \text{Log} \left[\frac{a_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}}{a_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} \cdot a(\text{Ni}^{2+})} \right] \quad (2,34)$$

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{ZF} \log \left[\frac{a_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}}{a_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}} \right] - \frac{2,303RT}{ZF} \log[a(\text{Ni}^{2+})] \quad (2,35)$$

Considerando que el cobalto (III) representa el 45 % del cobalto total en la solución, transformando la ecuación (2,35), se cumple que:

$$K = E^0 + \frac{2,303RT}{ZF} \log \left[\frac{a_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}}{a_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}} \right] \quad (2,36)$$

sustituyendo

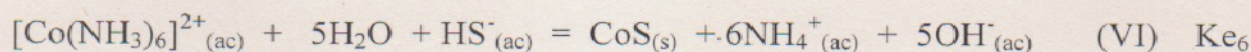
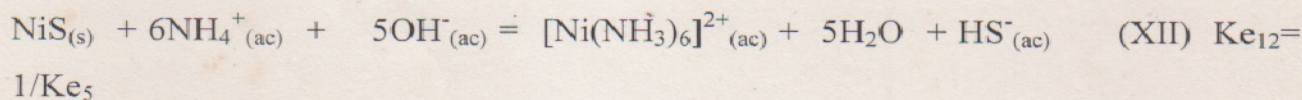
$$E = K - \frac{2,303RT}{ZF} \log[a(\text{Ni}^{2+})] \quad (2,37)$$

De este modo, el potencial de reducción, ecuación (2,37), es función de la actividad de los cationes níquel en la solución carbonato amoniacal y de la temperatura, siendo inversamente proporcionales.

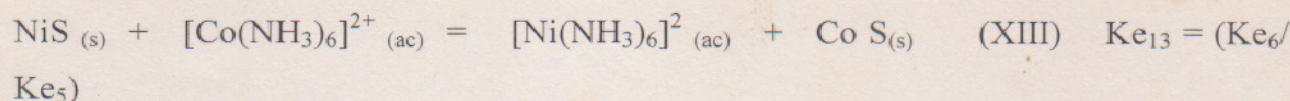
2.1.3 Termodinámica de las reacciones de intercambio níquel – cobalto.

La obtención del sulfuro de cobalto puede ocurrir a expensas de la reacción de intercambio del sulfuro de níquel en fase sólida y el cobalto en solución

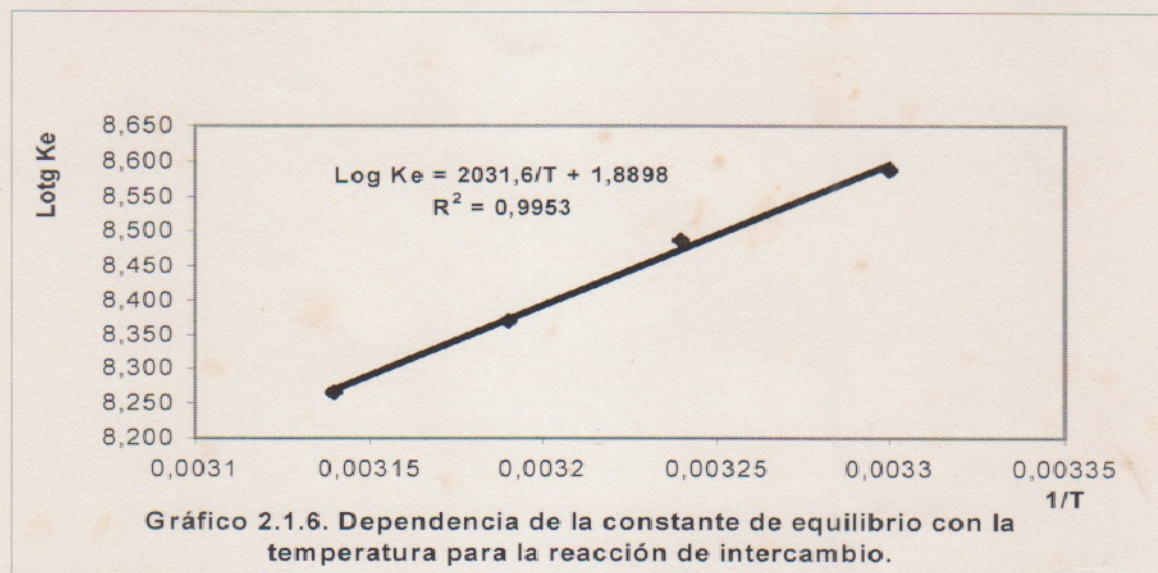
Para analizar la influencia de la temperatura en el grado de desarrollo de esta reacción, se aplica el método indirecto a las reacciones de precipitación de ambos metales (V) y (VI), invirtiendo la reacción (V) se obtiene el sistema de reacciones siguientes:



sumando ambas reacciones:



La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura se muestra en el gráfico 2.1.6, donde se comprueba que el incremento de la temperatura provoca una disminución en el valor de la constante de equilibrio, disminuyendo el grado de desarrollo de la reacción de intercambio.



El análisis termodinámico ha corroborado que la temperatura constituye un factor esencial en la eficiencia de precipitación de los sulfuros a partir de la solución carbonato amoniacal. En el análisis de la influencia de la temperatura en la eficiencia del proceso es necesario tener en cuenta:

- El cobalto (III) constituye alrededor del 45 % del cobalto total.
- La precipitación del cobalto solo es posible una vez reducido a cobalto (II).
- En las reacciones de precipitación (I, II y III) y la reacción de intercambio del sulfuro de níquel y el cobalto (II) en solución, el incremento de la temperatura no favorece estas reacciones.
- En la reacción de reducción del cobalto (III) a cobalto (II) el incremento de la temperatura favorece la reacción.

Estos elementos indican que la temperatura óptima del proceso es aquella en la cual se produzca:

- La máxima reducción del cobalto (III) a cobalto (II).
- La máxima precipitación del cobalto.



- La mínima precipitación del níquel.

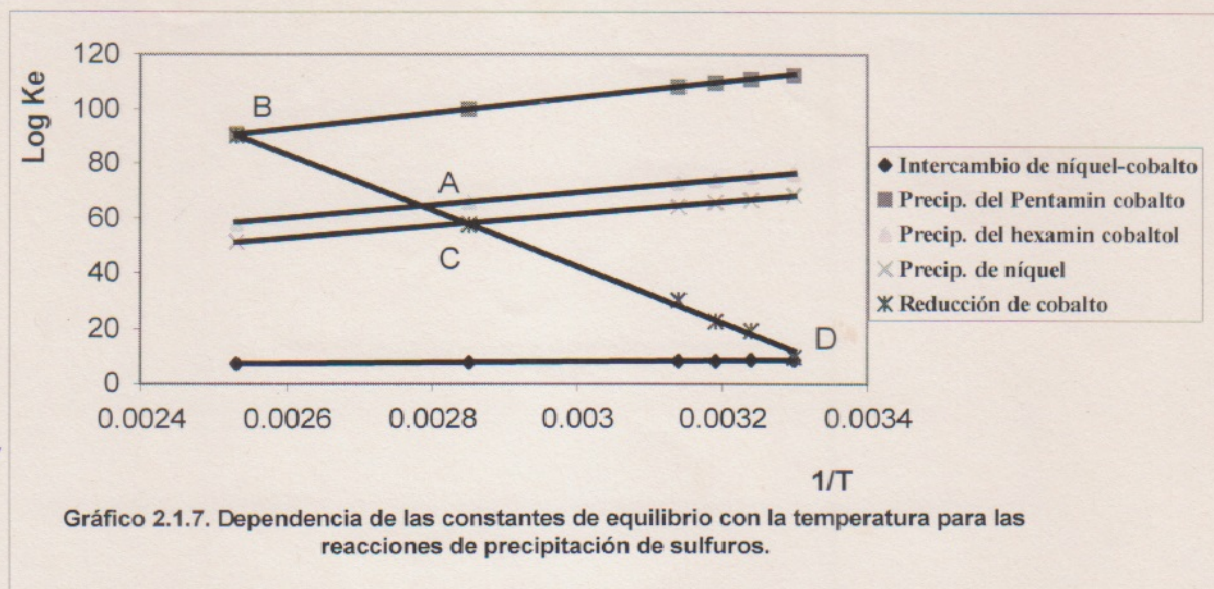
Las dos primeras condiciones se logran al alcanzarse el equilibrio entre las reacciones, determinado por la temperatura en la cual se igualan sus constantes de equilibrio, gráfico 2.1.7, el punto (A) define el equilibrio entre las reacciones (VI) y (X), el punto (B) el equilibrio entre las reacciones (VII) y (X), mientras la mínima precipitación del níquel se logra con el incremento de temperatura, según se muestra en el gráfico 2.1.1.

Además en el gráfico 2.7, el punto (C) define el equilibrio entre las reacciones (V) y (X), y el punto (D) el equilibrio entre las reacciones (VII) y (XII). Las temperaturas representadas por los puntos A, B, C y D se determinaron simultaneando las ecuaciones del logaritmo de la constante de equilibrio con la temperatura para las reacciones analizadas, Tabla 2.1.1.

El análisis realizado nos permite comprobar que para incrementar la eficiencia de precipitación de cobalto es necesario realizar el proceso en dos etapas, la reducción del cobalto III a cobalto II y luego la precipitación, sin embargo, esta reacción junto a las demás analizadas ocurren en paralelo en el sistema, por tanto la precipitación de los sulfuros a partir de la solución carbonato amoniacal debe desarrollarse a la temperatura de 298 K, logrando la máxima precipitación del cobalto II y a su vez, favorece la reacción de intercambio entre el níquel en el sulfuro y el cobalto en solución..

Tabla 2.1.1. Ecuaciones de la constante de equilibrio en función de la temperatura.

Reacción	Log Ke	Reacción	Log Ke	Temperatura de equilibrio
I	$LogKe = \left(\frac{21627}{T}\right) - 3,73$	VII	$LogKe = \frac{-99710}{T} + 342,37$	Punto C 350 K
II	$log Ke = \frac{23685}{T} - 1,9373$	VII	$LogKe = \frac{-99710}{T} + 342,37$	Punto A 358 K
III	$LogKe = \frac{28378}{T} + 18,781$	VII	$LogKe = \frac{-99710}{T} + 342,37$	Punto B 395 K
IV	$LogKe = \frac{-2031,61}{T} + 1,88$	VII	$LogKe = \frac{-99710}{T} + 342,37$	Punto D 298 K



2.2. Teoría sobre la oxidación de sulfuros.

La oxidación de los sulfuros es un proceso heterogéneo exotérmico que se caracteriza por el desprendimiento de una gran cantidad de calor. El calor se libera en la zona de la reacción química por la interfase gas - superficie sólida de sulfuro /Vaniukov, 1981/.

A cada sulfuro corresponde su propia temperatura de inflamación. La temperatura de la zona de reacción, donde se produce el desprendimiento de calor, difiere de la temperatura del flujo gaseoso y del medio ambiente.

La temperatura de inflamación de los sulfuros depende de varios factores, entre ellos:

- Las particularidades de la estructura del sulfuro, el grado de trastorno, la cantidad de dislocaciones y otros defectos de la superficie.
- La granulometría del sulfuro.
- La capacidad calorífica.
- La conductividad térmica.
- La densidad del material que se oxida y la película de los productos de oxidación que se forma.

Cuanto más defectuosa es la estructura del sulfuro, tanto más fácil transcurrirá el proceso de interacción con el oxígeno. Los granos más pequeños de sulfuro se inflaman a temperaturas más bajas y mientras mayor sea la capacidad calorífica y la densidad del sulfuro, tanto más alta es la temperatura de su inflamación.



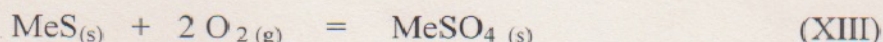
Las condiciones externas también ejercen una gran influencia sobre la temperatura de inflamación, por ejemplo, la humectación del aire lleva a una disminución de la temperatura de inflamación, sin embargo la mezcla de aire con gas sulfuroso provoca el efecto contrario.

La oxidación de los sulfuros, como proceso complejo, incluye como mínimo las siguientes etapas / Vaniukov, 1981 /:

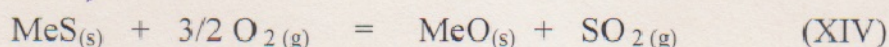
- Traslado de las moléculas gaseosas del centro del flujo a la superficie del sulfuro.
- Adsorción química del oxígeno en la superficie del sulfuro o de los productos de la oxidación.
- Reacción de oxidación del sulfuro.
- Difusión de los cationes o aniones a través del sulfuro o del óxido a la zona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

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

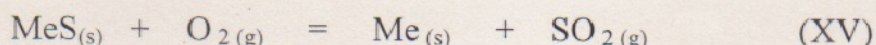
- Formación de los sulfatos correspondientes, representado por:



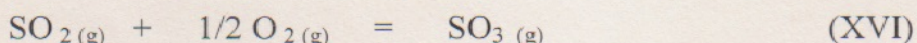
- Formación del óxido de metal correspondiente, representado por:



- Obtención del metal, representado por:



A la vez, en el caso de llevarse a cabo las reacciones (XIV) y (XV), el dióxido de azufre liberado se puede oxidar según:



debido a lo cual, según las condiciones en que transcurre el proceso de oxidación / Vaniukov, 1981 /, los productos finales de la oxidación del sulfuro pueden ser sulfatos, óxidos o metales. La fase gaseosa consta de dióxido de azufre, trióxido de azufre y oxígeno.

En los últimos tiempos se ha evaluado que el control de la temperatura y la presión de oxígeno pueden emplearse para producir el estado de oxidación deseado. Es decir las



condiciones en las cuales transcurre el proceso determinado, si el material es tostado para llevarlo a forma sulfato o llevarlo a óxido.

Si el proceso de oxidación se realiza en condiciones de baja temperatura, ocurre según la ecuación (XIII); de producirse a temperaturas superiores, el sulfato formado se descompone de acuerdo a la siguiente reacción de descomposición:

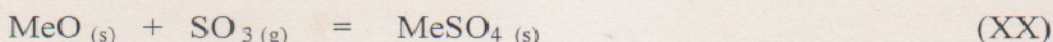
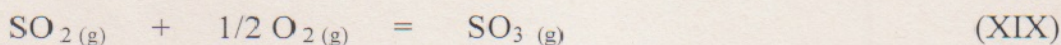
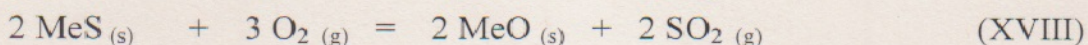


la constante de equilibrio que caracteriza esta reacción queda dada por: $K_p = P_{\text{SO}_3}$. De aquí que el equilibrio de esta reacción está determinado por la presión parcial del SO_3 en el ambiente (P) y la presión del SO_3 en equilibrio (P^*). En función de lo anterior, tenemos que:

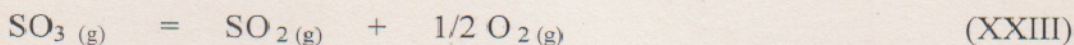
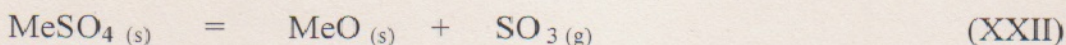
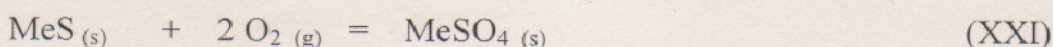
- Cuando $P > P^*$, se forma el sulfato del metal correspondiente, según (XIII)
- Cuando $P < P^*$, ocurre la disociación del sulfato formado, según (XVII)
- Cuando $P = P^*$, equilibrio caracterizado por $K_p = P_{\text{SO}_3}$

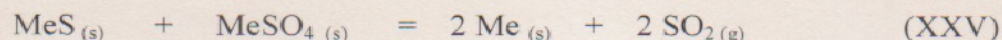
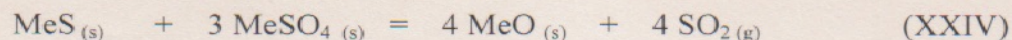
En la literatura científica moderna se refleja la discusión acerca de dos mecanismos posibles de oxidación de los sulfuros, representados por las ecuaciones (XIII) y (XIV). Los partidarios de ambas teorías consideran la adsorción química del oxígeno en la superficie del sulfuro como la fase inicial de la reacción de oxidación de estos compuestos.

Según la teoría de los óxidos, el proceso se desarrolla a través de la adsorción química del oxígeno en la superficie del sulfuro formando los óxidos de los metales correspondientes, los cuales en condiciones determinadas pueden ser sulfatados por el dióxido de azufre, transformándose en sulfatos secundarios como se refleja en los siguientes esquemas de reacciones químicas:



Los criterios que abogan por la teoría de los sulfatos consideran el siguiente esquema de reacciones químicas:





Ambas teorías consideran que como resultado de la adsorción química, las moléculas de oxígeno se descomponen, formando el oxígeno atómico que se introduce en la red del sulfuro sólido. Mediante la formación de compuestos intermedios se produce la interacción de este oxígeno con el sulfuro, lo cual termina con la formación del sulfato. Según (XXII) el sulfato se descompone, dando lugar al desprendimiento de trióxido de azufre y a la formación del óxido.

También es probable la interacción del sulfuro con el sulfato donde se obtiene el óxido o el metal según (XXIV y XXV).

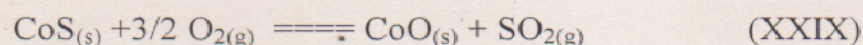
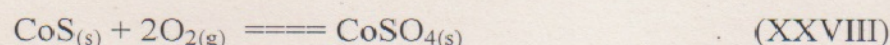
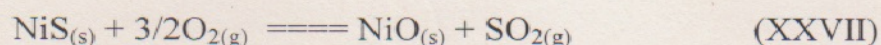
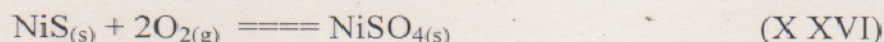
Últimamente se ha propuesto una teoría llamada teoría de disociación - adsorción, la cual supone que como resultado de la adsorción química del oxígeno en la superficie del sulfuro, se forma un complejo peróxido que se descompone con desprendimiento de oxígeno atómico, este último reacciona nuevamente con las moléculas vecinas de sulfuro, de este modo, en la superficie del sulfuro se producen compuestos de sorción metaestable con una saturación creciente de oxígeno.

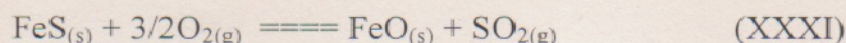
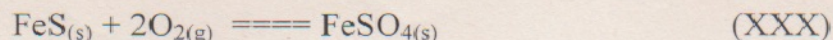
La resistencia del complejo depende de la capacidad polarizante del catión, cuanto menor sea ésta, tanto más resistente es el complejo.

El aumento de la temperatura baja la resistencia de los complejos, de esta forma, a bajas temperaturas es más probable la formación del sulfato como producto primario, según la reacción (XIII) y a temperaturas más altas, el óxido o el metal, según las reacciones (XIV) y (X), formándose el metal sólo en el caso en que el enlace Me - O no sea muy resistente, es decir que la afinidad entre ambos sea pequeña.

2.2.1. Análisis termodinámico del proceso de oxidación de los sulfuros.

El estudio termodinámico del proceso de tostación oxidante del concentrado de sulfuros de níquel y cobalto, se realizó utilizando como criterio, el valor del Potencial Isobaro Isotérmico y la constante de equilibrio. En el análisis termodinámico del proceso de tostación oxidante del concentrado de sulfuros se tuvieron en cuenta las reacciones:



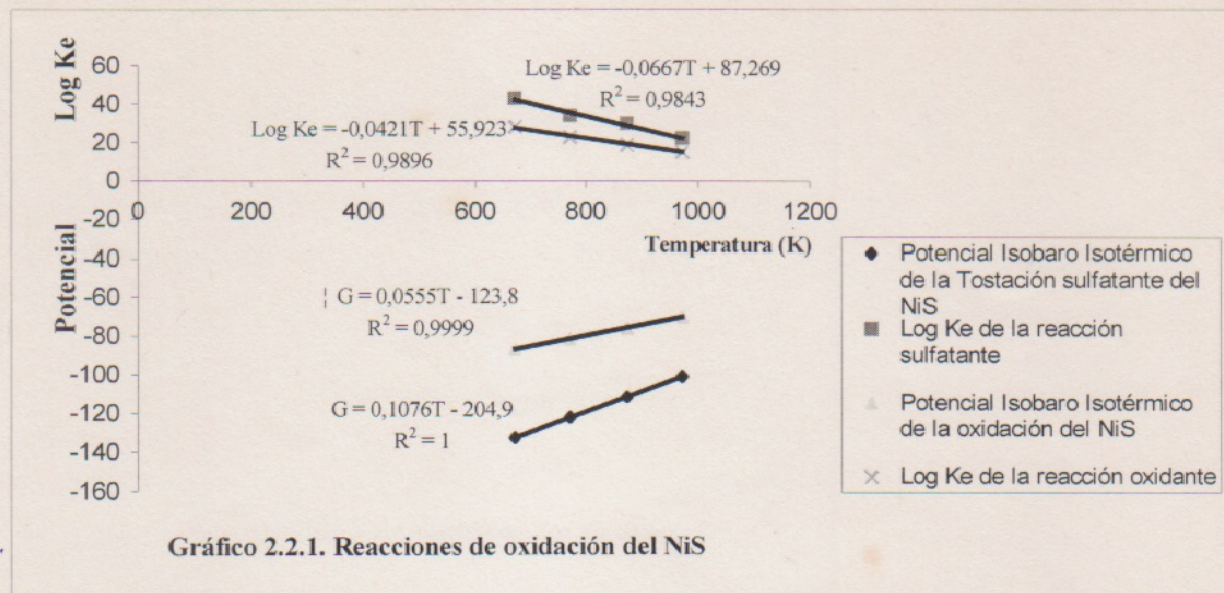


En la tabla 2.2.1 se muestra la dependencia del Potencial Isobaro Isotérmico y la constante de equilibrio de las reacciones, en el caso del Potencial Isobaro Isotérmico, esta relación lineal posee pendiente positiva, por tanto, el incremento de la temperatura provoca el incremento del Potencial Isobaro Isotérmico y una disminución de la constante de equilibrio dado por la pendiente negativa, lo cual indica, que las reacciones de oxidación no son favorecidas por el incremento de la temperatura, según el criterio de equilibrio y espontaneidad.

Tabla 2.2.1. Dependencia del Potencial Isobaro Isotérmico y de la Constante de Equilibrio con la temperatura.

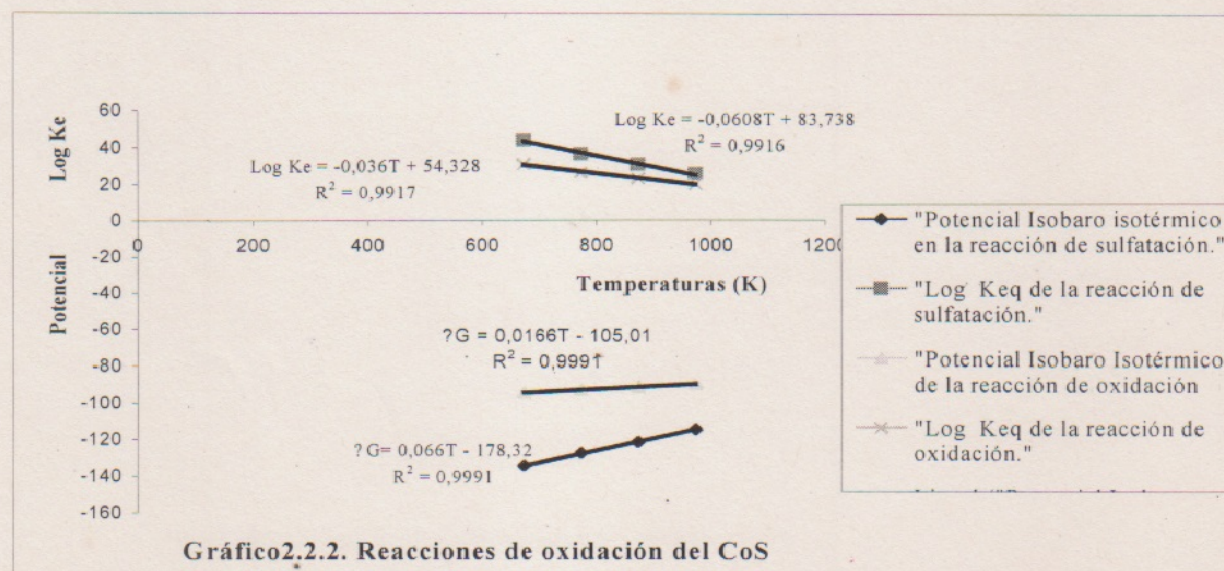
Reacciones	Potencial Isobaro Isotérmico	Logaritmo de la Constante de Equilibrio
$\text{NiS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NiSO}_{4(s)}$	$\Delta G = 0,1076T - 204,9$	$\text{Log } K_e = -0,0667T + 87,269$
$\text{NiS}_{(s)} + 3/2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NiO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	$\Delta G = 0,0555T - 123,8$	$\text{Log } K_e = -0,0421T + 55,923$
$\text{CoS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CoSO}_{4(s)}$	$\Delta G = 0,066T - 178,32$	$\text{Log } K_e = -0,0608T + 83,738$
$\text{CoS}_{(s)} + 3/2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CoO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	$\Delta G = 0,0166T - 105,01$	$\text{Log } K_e = -0,036T + 54,328$
$\text{FeS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{FeSO}_{4(s)}$	$\Delta G = 0,0841T - 197,99$	$\text{Log } K_e = -0,0656T + 89,339$
$\text{FeS}_{(s)} + 3/2\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{FeO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	$\Delta G = 0,0227T - 104,76$	$\text{Log } K_e = -0,0449T + 64,978$

En el gráfico 2.2.1, se observa que existe una relación lineal entre el Potencial Isobaro Isotérmico y la constante de equilibrio con la temperatura para las reacciones de tostación oxidante del sulfuro de níquel, comprobado por los valores del índice de correlación, para las reacciones (XXVI y XXVII) es la unidad y 0,984 respectivamente, mientras para las constantes de equilibrio los valores son 0,9999 y 0,9896 respectivamente.



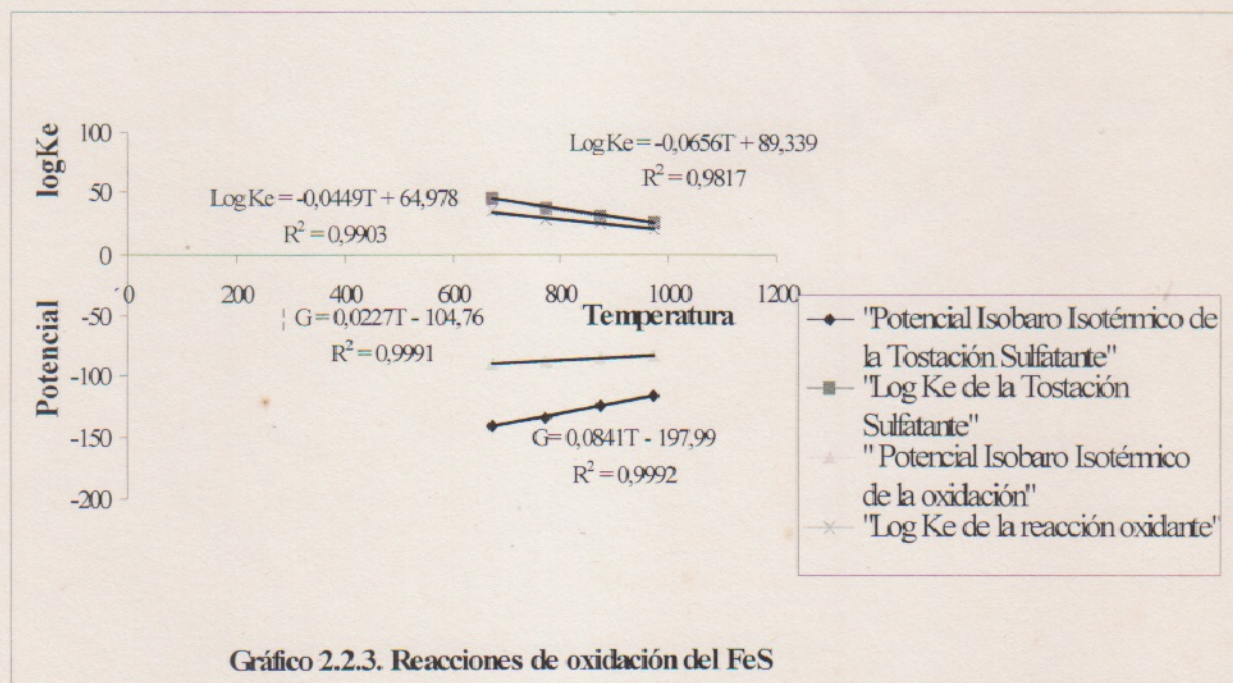
Estos valores del coeficiente de correlación corroboran la exactitud de los modelos matemáticos obtenidos, al compararse las reacciones (XXVI y XXVII), se observa que en el intervalo de temperaturas analizado, la reacción más probable, es la tostación sulfatante, debido a poseer menores valores del Potencial Isobaro Isotérmico y mayores valores de las constantes de equilibrio.

La dependencia del Potencial Isobaro Isotérmico y la constante de equilibrio con la temperatura para las reacciones de tostación del sulfuro de cobalto, gráfico 2.2.2, se corrobora por los valores del coeficiente de correlación, para las reacciones (XXVIII y XXIX) son 0,9991 para ambas ecuaciones del Potencial Isobaro Isotérmico, mientras los valores de R^2 , son 0,9916 y 0,9816 respectivamente para las ecuaciones de la constante de equilibrio.



Al compararse las reacciones (XXVIII y XXIX), se observa que en el intervalo de temperaturas analizado, la reacción más probable, es la tostación sulfatante, debido a poseer menores valores del Potencial Isobaro Isotérmico y mayores valores de las constantes de equilibrio.

En el gráfico 2.2.3, se observa que existe una relación lineal entre el Potencial Isobaro Isotérmico y la constante de equilibrio con la temperatura para las reacciones de tostación del sulfuro de hierro, comprobado por los valores del índice de correlación, para la reacciones (XXX y XXXI) son 0,9992 y 0,9991 respectivamente para el Potencial Isobaro Isotérmico, mientras los valores del índice de correlación, son 0,9817 y 0,9903 respectivamente para las ecuaciones de las constantes de equilibrio.



Al compararse las reacciones (XXX y XXXI), se observa que en el intervalo de temperaturas analizado, la reacción más probable, es la tostación sulfatante, debido a poseer menores valores del Potencial Isobaro Isotérmico y mayores valores de las constantes de equilibrio.



2.3 Cinética de las reacciones topoquímicas.

2.3.1 Método isotérmico

El método isotérmico en el estudio de la descomposición de fases sólidas, se realiza a partir de la variación de la masa de sólido, grado de transformación, el cual se mide en función del tiempo de reacción, expresado a través de la ecuación (2.3.1.1).

$$\frac{d\alpha}{dt} = Kf(\alpha) \quad (2.3.1.1)$$

dónde $f(\alpha)$ - es la función diferencial que describe el modelo cinético.

En dependencia del grupo de modelos se obtendrá una ecuación diferente que a partir del análisis de regresión, el cual permite obtener la constante de velocidad y el modelo cinético, con la ecuación:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln K + \ln f(\alpha) \quad (2.3.1.2)$$

Otra vía de investigación es basada en la función $g(\alpha)$ definida según la ecuación (2.3.1.3):

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} (d\alpha / dt), \quad (2.3.1.3)$$

donde $g(\alpha)$ - es la función integral que describe el modelo cinético.

En dependencia del grupo de modelos se obtendrá una ecuación diferente que a partir de su linealización el análisis de regresión, permite obtener la constante de velocidad y el modelo cinético.

2.3.2 Método no isotérmico.

Este método permite el estudio cinético en el intervalo de temperatura deseado de manera continua y analizar procesos complejos formados por varias etapas. En este caso la variación de la función $f(\alpha)$ está dada por la ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.3.2.1)$$



CAPITULO No. 3



Capítulo III. Resultados experimentales.

3.1. Caracterización del concentrado de sulfuros.

3.1.1- Caracterización química del concentrado de sulfuros.

Para el estudio de la caracterización química de los sulfuros de níquel y cobalto de la Empresa Comandante “Ernesto Guevara”, se tomó inicialmente una muestra del concentrado de sulfuros recién filtrada con un 50 % de humedad aproximadamente con el objetivo de determinar los componentes principales.

La muestra M₁- I fue sometida a secado en atmósfera inerte con nitrógeno a una temperatura de 338 K durante 48 horas, luego se realizó el análisis químico según la Norma NE-1B-16-18 indicándose los resultados en la Tabla 3.1.1.1.

Tabla 3.1.1.1 Composición química del concentrado de sulfuros.

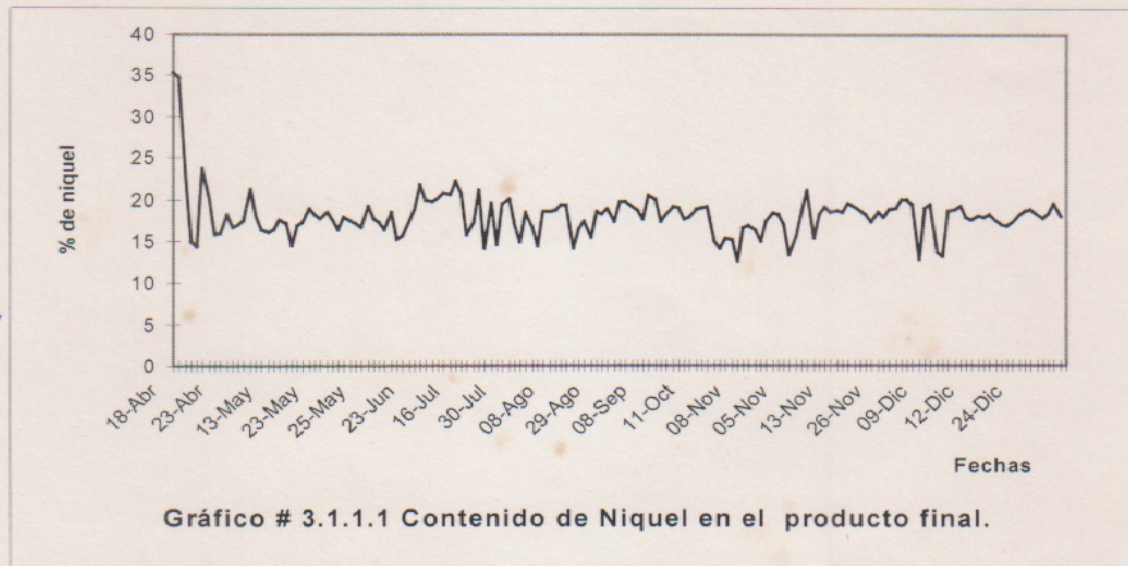
Elementos metálicos	Contenido(%)	Elementos metálicos	Contenido(%)
Ni	22,70	Mg	0,25
Co	9,30	Mn	0,04
Cu	4,78	Zn	0,03
Fe	1,44	-	-

Puede observarse que los componentes metálicos fundamentales son el Níquel y el Cobalto alcanzando el 22,70 % y 9,30 % respectivamente. Además están presentes el Cobre, Hierro cuyos contenidos son 4,78 % y 1,44 % y otros metales con valores inferiores al 1%.

Estos resultados son similares a los reportados en investigaciones desarrolladas en el Centro de Investigaciones de la Laterita /Neicis, 1996/.

Para completar el análisis de la composición química del concentrado de sulfuros obtenido en la Empresa Comandante Ernesto Guevara, se analizó el comportamiento de estos en los años 1997 y 1998 a partir de los reportes de control de calidad del producto obtenido en la Planta de Cobalto, esta base de datos nos ha permitido comprobar, para los principales componentes metálicos un amplio rango de variabilidad.

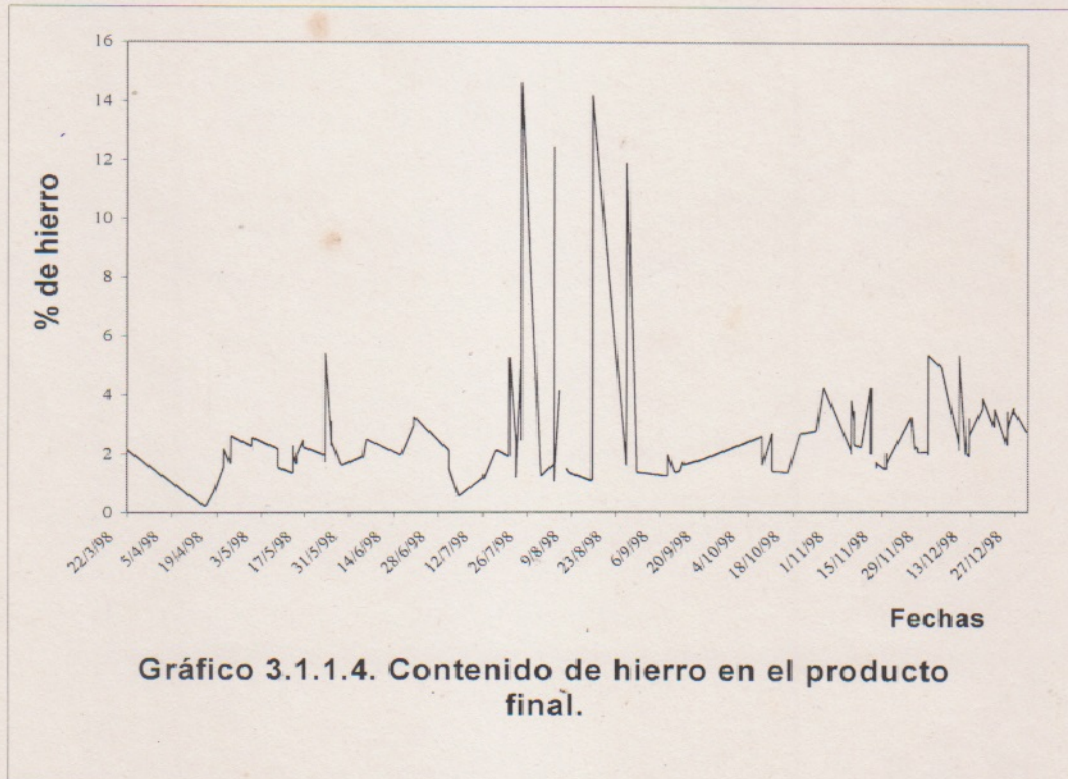
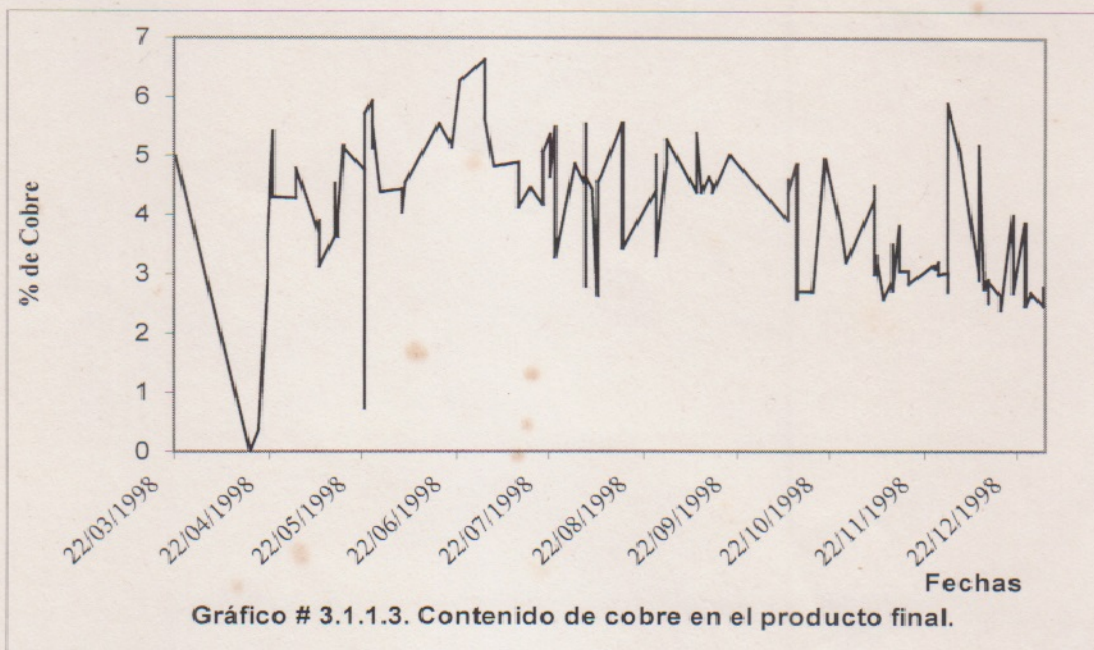
En el caso del Níquel, gráfico 3.1.1.1 se observa gran variabilidad en su contenido durante el periodo, alcanzando valores máximos y mínimos 26,34 % y 12,66% respectivamente para un valor medio de 18,001%.



El cobalto, tal como se aprecia en el gráfico 3.1.1.2, se caracteriza por poseer también un amplio rango de variación de su concentración (6,54%) con un valor medio de 7,737% y teniendo como valores máximos y mínimos 11,36% y 4,82 % respectivamente.

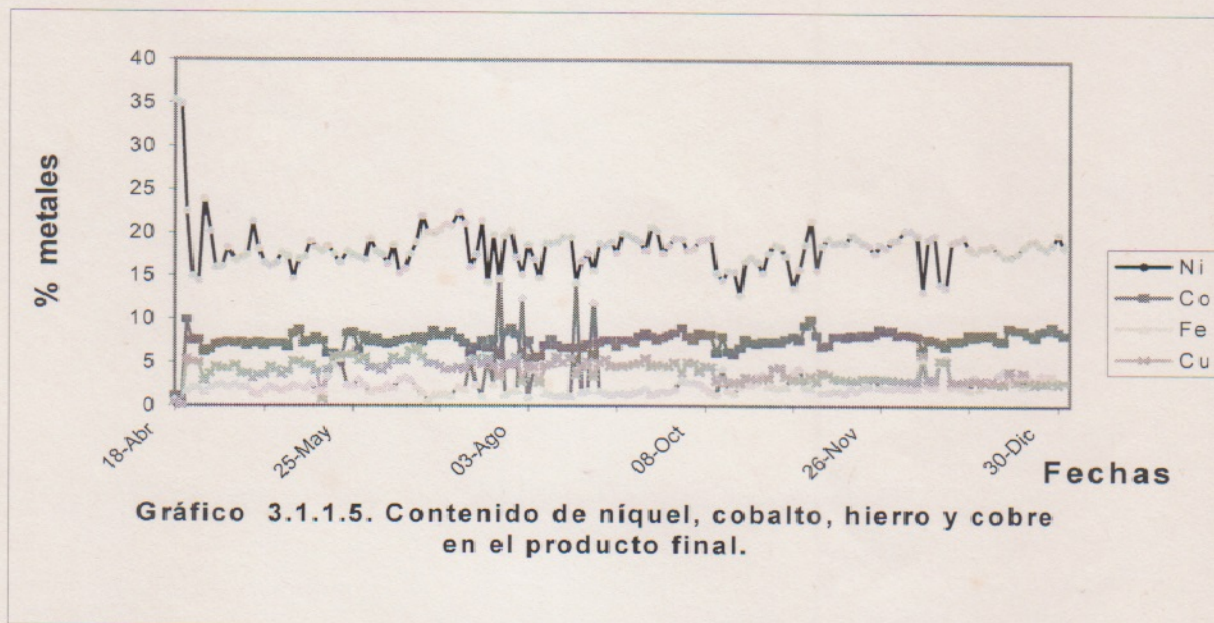


En el caso del cobre, gráfico 3.1.1.3, se observa alta variabilidad de la concentración en el periodo analizado siendo el rango de variación ~~es~~ de 5,98% con un valor medio de 3,726% y los valores máximos y mínimos de concentración son 6,71% y 0,73% respectivamente.





El gráfico 3.1.1.5 muestra el comportamiento de los componentes metálicos en su conjunto, observándose que en caso del hierro la máxima desviación con respecto al valor medio de su contenido llega a alcanzar valores similares al níquel y superiores al cobalto que son los componentes de mayor contenido, siendo evidente que estos lotes de concentrado se encuentran fuera de las especificaciones del producto final.

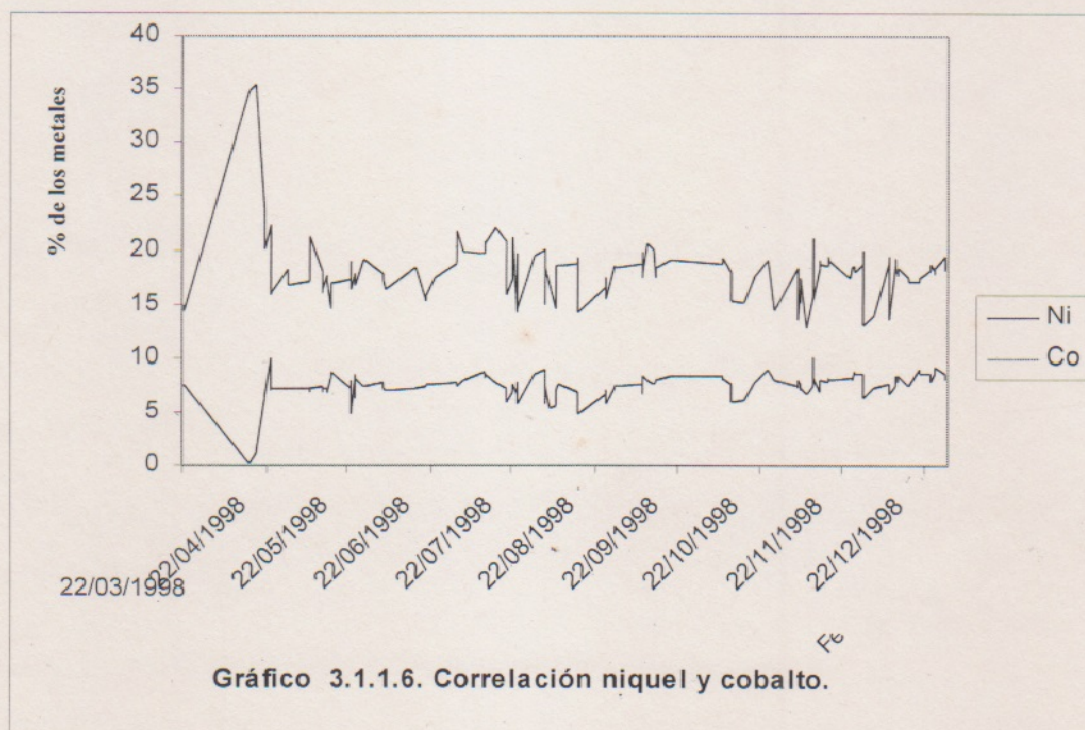


Para completar el análisis del comportamiento de la composición química del concentrado con un nivel de confianza del 95 %, se realizó el análisis estadístico en el cual se han incluido otros elementos químicos presentes en el concentrado de sulfuros. En el concentrado de sulfuros además del níquel y el cobalto están presentes otros metales, en la tabla 3.1.1.2 se muestran los resultados del análisis estadístico de algunos metales, tal es el caso del cinc de concentración media 0,012 %, rango de variación 0,003%, el manganeso de concentración media 0,10 %, rango de variación 0,228%, magnesio de concentración media 0,42 %, rango de variación 2.195% y el calcio de concentración media 0,177 %, rango de variación 0,36%. Además forman partes constituyentes el agua de concentración media 7,77%, rango de variación 63,71% y el amoníaco de concentración media 3,80% y rango de variación 5,31%, lo que corrobora la complejidad del concentrado de sulfuros precipitado a partir de soluciones amoniacaes en la Empresa Comandante Ernesto Guevara.

Tabla N^o 3.1.1.2. Análisis estadístico de los reportes de calidad del concentrado de sulfuros.

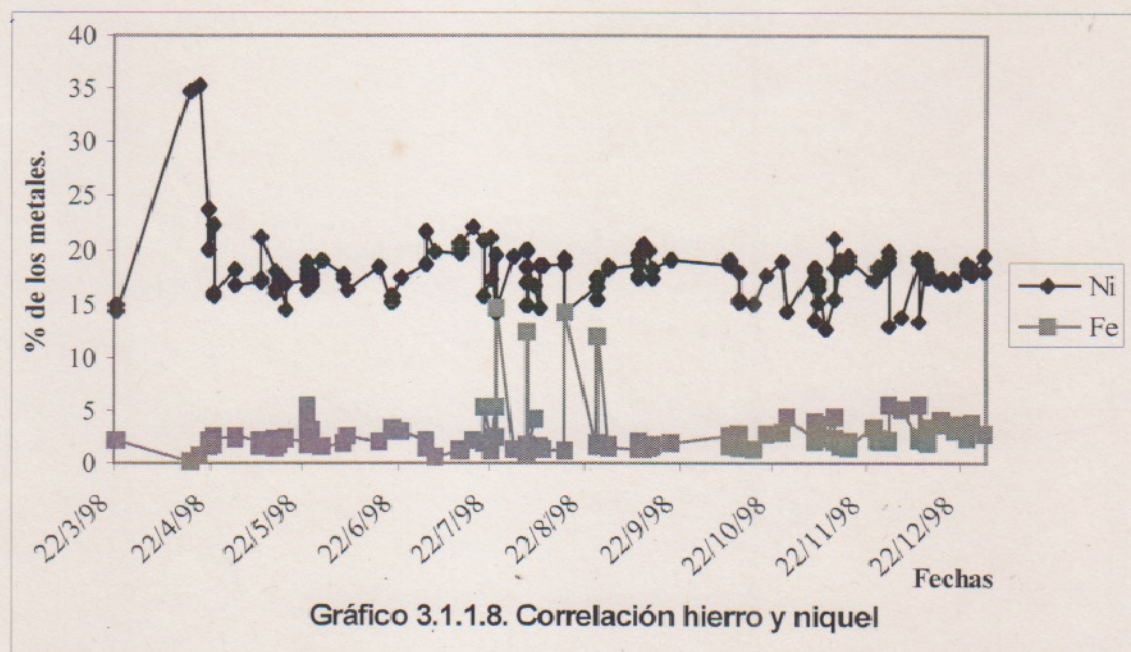
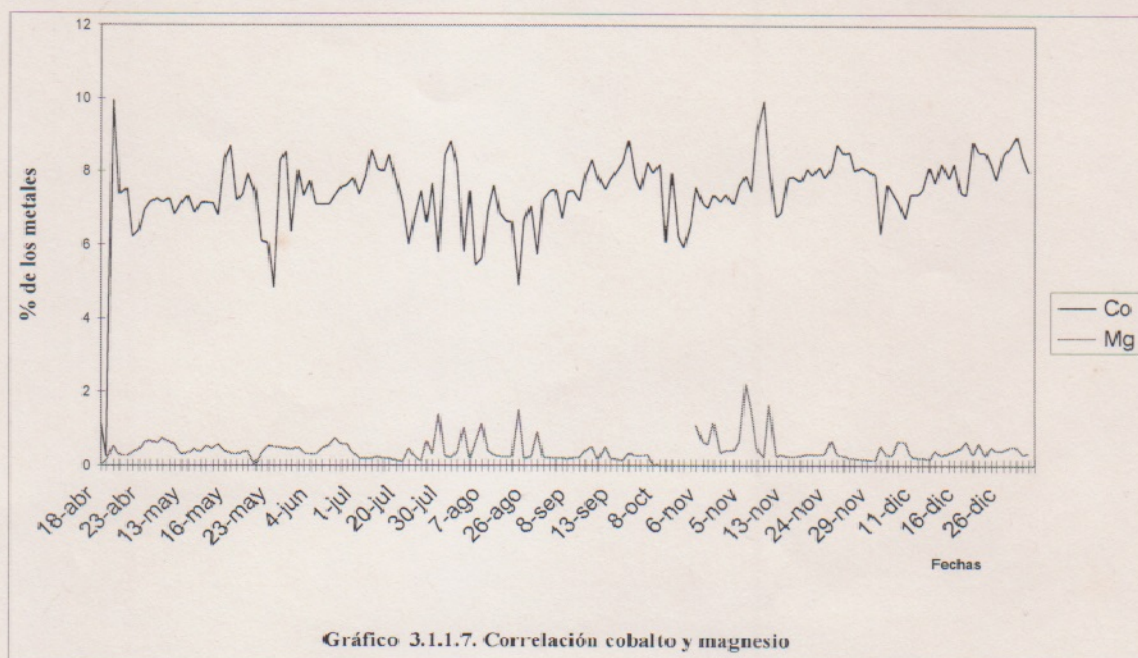
	Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Mn	H ₂ O	NH ₃	Mg	Ca
Media	18,00	7,737	2,238	3,726	0,013	0,090	6,726	4,053	0,422	0,016
Mediana	18,05	7,75	2,09	3,52	0,012	0,088	5,295	4	0,31	0,009
Moda	17,8	7,17	2,13	4,66	0,01	0,07	3,74	3,84	0,25	0,006
Desviación	2,376	1,004	1,317	1,026	0,005	0,043	6,695	1,819	0,460	0,032
Varianza	5,647	1,008	1,736	1,054	2,6E-05	0,001	44,826	3,310	0,211	0,001
Rango	13,68	6,54	13,95	5,98	0,038	0,228	63,71	22,88	4,185	0,36
Mínimo	12,66	4,82	0,34	0,73	0,007	0,012	0,23	0,52	0,015	0
Máximo	26,34	11,36	14,29	6,71	0,046	0,24	63,94	23,4	4,2	0,36
Cuenta	247	247	247	247	247	247	242	245	241	239
Confianza	0,297	0,125	0,165	0,128	0,0006	0,005	0,847	0,228	0,058	0,004

Una vez caracterizados los lotes de concentrado de sulfuros producidos se analizó la posible correlación entre elementos metálicos, graficando el contenido por pares de metales, no observándose una dependencia entre ellos en los precipitados, como se puede observar en los gráficos 3.1.1.6, 3.1.1.7 y 3.1.1.8. En el caso del níquel y el cobalto se representó gráficamente las concentraciones de ambos metales, comprobándose no existencia de correlación Ni-Co, gráfico 3.1.1.6.





Igualmente se analizaron las posibles correlaciones entre el Co-Mg, cuya representación se observa en el gráfico 3.1.1.7 y para el Ni-Fe representado en el gráfico 3.1.1.8, en ambos casos la no correspondencia entre las curvas nos indica no-existencia de correlación entre estos metales.





Para corroborar la existencia o no de correlación entre los metales indicados se hizo un análisis estadístico comprobándose la hipótesis de la no existencia de correlación, tal como se muestra en la tabla 3.1.1.3 pues los índices de correlación son extremadamente pequeños.

Tabla 3.1.1.3. Matriz de correlación.

	Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Mn	H ₂ O	NH ₃	Mg	Ca
Ni	1									
Co	0,0106	1								
Fe	-0,5267	-0,0769	1							
Cu	-0,1498	-0,0393	0,0637	1						
Zn	0,2670	-0,1065	0,0932	-0,2766	1					
Mn	-0,5508	-0,1511	0,5415	0,2646	-0,1604	1				
H ₂ O	-0,0313	-0,0517	0,0499	0,3247	-0,0724	0,2449	1			
NH ₃	-0,0213	0,1269	-0,0062	-0,2444	-0,0258	-0,0998	-0,1557	1		
Mg	-0,3280	-0,0667	0,2471	-0,0714	0,0419	0,2710	-0,0060	-0,0169	1	
Ca	0,0843	-0,0112	-0,1284	-0,0973	-0,0712	-0,0489	0,0808	-0,0164	0,0126	1

La caracterización química del concentrado de sulfuros permite arribar a las conclusiones siguientes:

- Variabilidad en la composición química. Los principales metales componentes de los sulfuros son el níquel, cobalto, cobre e hierro.
- No existe correlación entre los metales níquel - cobalto, níquel - hierro, níquel - cobre y magnesio- cobalto.
- Alta relación níquel - cobalto en el sulfuro precipitado.

Estas características son ocasionadas por: inestabilidad de la composición química de los reactivos que toman parte en la reacción de precipitación (solución amoniacal e hidrosulfuro de amonio) y el control no automatizado del proceso.



3.1.2- Análisis Minerográfico.

Mediante los análisis minerográficos, con el microscopio JENAPOL- U de la firma CARLZEISS JENA, se comprobó que estos sulfuros precipitan en forma masiva amorfa, aunque se observa la presencia de fases con estructuras cristalinas.

Del análisis minerográfico se obtuvieron fotografías, tomadas por el sistema automático de microfotografía, mostradas en el Anexo II .

En las muestras se observan sulfuros de níquel (millerita), sulfuros de cobre mezclado con sulfuro de níquel y cobalto, mezclas de sílice con sulfuros, cristales de sulfatos de calcio rodeado de sulfuros.

Como parte del análisis minerográficos se realizaron mediciones a los agregados de sulfuros masivos en las muestras, para lo cual se utilizó el microscopio de luz reflejada JENAPOL-U y el micrómetro MOB-1-16x con precisión de 0,1 Micrones.

En la tabla 3.1.2.1 se observa que el tamaño de los granos de las fases esenciales presentan gran variabilidad, en el caso del sulfuro de níquel el tamaño mínimo es superior a los 10 μm mientras el máximo se aproxima a los 40 μm , siendo el promedio superior a los 20 μm . En el caso del sulfuro de cobre e hidróxido de hierro (III) se observa que el tamaño mínimo de los granos es inferior a 5 μm mientras los tamaños máximos son similares, para el sulfuro complejo aunque el número de observaciones no es significativo se aprecia que el tamaño del grano se acerca a los 40 μm .

Tabla 3.1.2.1. Tamaño de los granos de las fases principales.

Fases	Nº de mediciones	Intervalos (μm)	Promedio(μm)
NiS	10	11,9-38,94	21,24
CuS	4	6,32- 40,15	25,68
Fe(OH) ₃	8	5,3 – 40,15	23,64
(Cu, Ni, Fe)S	1	40,09	40,09

El análisis minerográfico nos permite caracterizar el concentrado de sulfuros obtenidos a partir de los licores amoniacales como:



- Concentrado de sulfuros complejos tanto por la presencia de diversos metales como por la existencia de varias fases minerales.
- Concentrado de sulfuros donde predomina su carácter amorfo.
- Variabilidad en el tamaño de los granos, afectando el proceso de filtración de sulfuros, recomendándose aplicar el proceso de ensemillamiento para mejorar la granulometría del concentrado de sulfuros.

3.1.3- Caracterización por Difracción de Rayos X .

Para la caracterización de las fases cristalinas presente en las de sulfuros se realizaron análisis de Difracción de Rayos X en el difractor tipo : PW 1840 marca PHILIPS utilizando tubo de ánodo de cobre .

Los resultados alcanzados se muestran en la figura 5 (Anexo I) Difractograma de sulfuros, observándose el solapamiento de los picos de las fases minerales presentes en la muestra, por lo cual fue necesario ampliar distintas zonas del difractograma identificándose como fases cristalinas las indicadas en la tabla 3.1.3.1.

Tabla 3.1.3.1.. Fases minerales el concentrado de sulfuros.

FASES	DENOMINACION	FORMULA	CARTOTECA
Sigenita	sulfuro de níquel y cobalto	NiCo_2S_4	24-334
Carrollita	sulfuro de cobalto y cobre	CuCo_2S_4	42-1450
Linnaeita	sulfuro de cobalto	Co_3S_4	19-367
Heazlewoodite	sulfuro de níquel	Ni_3S_2	44-1418
	sulfuro de níquel	Ni_3S_6	14-364
	β - sulfuro de cobalto	CoS	19-366
	α - sulfuro de cobalto	CoS	2-1459
Godlevskite	sulfuro de níquel	Ni_9S_8	21-1193
Polydimita	sulfuro de níquel	Ni_3S_4	8-106
Millerita	sulfuro de níquel	NiS	12-410
	sulfuro de cobre	CuS	6-464

En la tabla se observa la existencia de varias fases cristalinas de níquel en forma de sulfuro : NiS , Ni_3S_6 , Ni_9S_8 , Ni_3S_4 . El comportamiento para el caso del cobalto es



similar presentándose las siguientes fases: Co_3S_4 , $\beta\text{-CoS}_{1.097}$, $\alpha\text{-Co}_6\text{S}_5$; la presencia también de CuS . Además se observan sulfuros complejos de Ni-Co sigenita y de Co-Cu carrollita. Estos resultados corroboran la complejidad del producto obtenido en la planta de cobalto, siendo la fase cristalina predominante la polydimita (Ni_3S_4).

3.2. Oxidación de los sulfuros hasta óxidos.

Teniendo en cuenta el carácter pirofórico de los sulfuros obtenidos por precipitación, realizamos el estudio experimental de la tostación oxidante.

Las investigaciones de la disociación de los sulfatos a presión atmosférica aplicando las técnicas de análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, muestran resultados diversos. / Mu Jacob, 1981 / indican temperaturas superiores a 873 K para el sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de magnesio, sulfato de cobre, mientras los sulfatos de aluminio y de hierro se oxidan a temperaturas inferiores, mientras /Hiroaki T, 1994/ indica como temperaturas de disociación para el sulfato de níquel y el sulfato de cobalto 1222 K y 1236 respectivamente.

Investigaciones realizadas /Romero1993/ al concentrado de sulfuros de níquel y cobalto han permitido establecer la formación de óxidos a partir de 1173K.

La temperatura de oxidación del concentrado de sulfuros se determinó mediante el análisis térmico diferencial, figura 6. En el termograma se observan varias zonas características, en la primera se observa un efecto endotérmico y una pérdida de peso de la muestra la que se corresponde con la eliminación de agua y amoníaco, la segunda caracterizada por un efecto exotérmico con la continuación de disminución de la masa, lo que hace pensar que se debe a la degradación de los polisulfuros y formación de dióxido de azufre, la etapa siguiente está acompañada por un efecto exotérmico y ganancia de masa que se atribuye a la formación de los sulfato y la última etapa que se inicia a los 1018 K y culmina los 1273 K caracterizado por un proceso endotérmico con un mínimo a los 1193 K, esta representa la oxidación de los sulfatos hasta óxidos dado por el efecto endotérmico y la significativa pérdida de masa de la muestra.

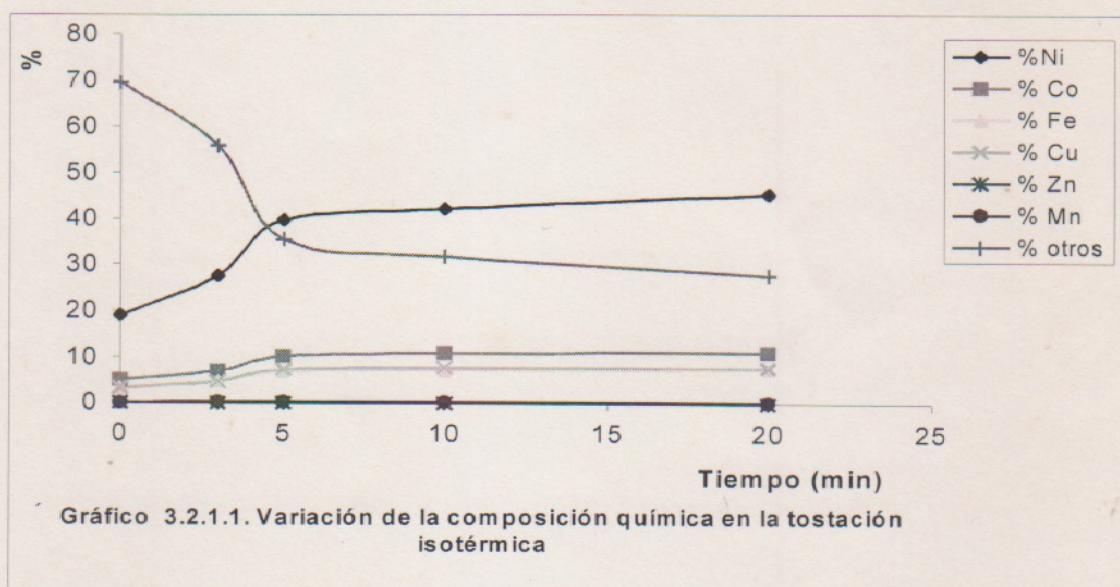
Una vez determinado la temperatura de oxidación del concentrado de sulfuros se realizaron las pruebas de tostación isotérmica y no isotérmicas las cuales nos permiten analizar la cinética del proceso de oxidación.



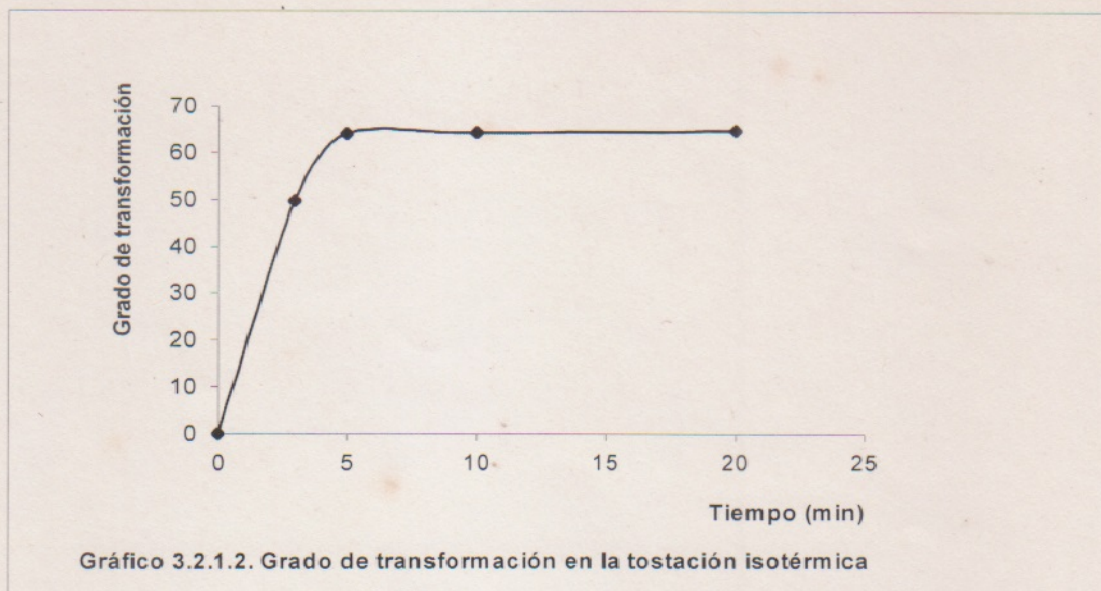
3.2.1. Tostación isotérmica.

En la muestra inicial, figura 3.2.6 (Anexo III) se identificaron las fases cristalinas NiS, Ni₃S₂, CoS. La tostación isotérmica se realizó en un horno tubular la temperatura de 1193 K durante 2, 3, 5, 10 y 20 min. para determinar la influencia del tiempo de tostación en el grado de transformación del concentrado.

En el gráfico 3.2.1.1 se observa la tendencia a alcanzar valores estables en la composición de la muestra calcinada, lo cual indica que para estas condiciones se ha alcanzado prácticamente el máximo grado de transformación del concentrado de sulfuros para las condiciones experimentales.



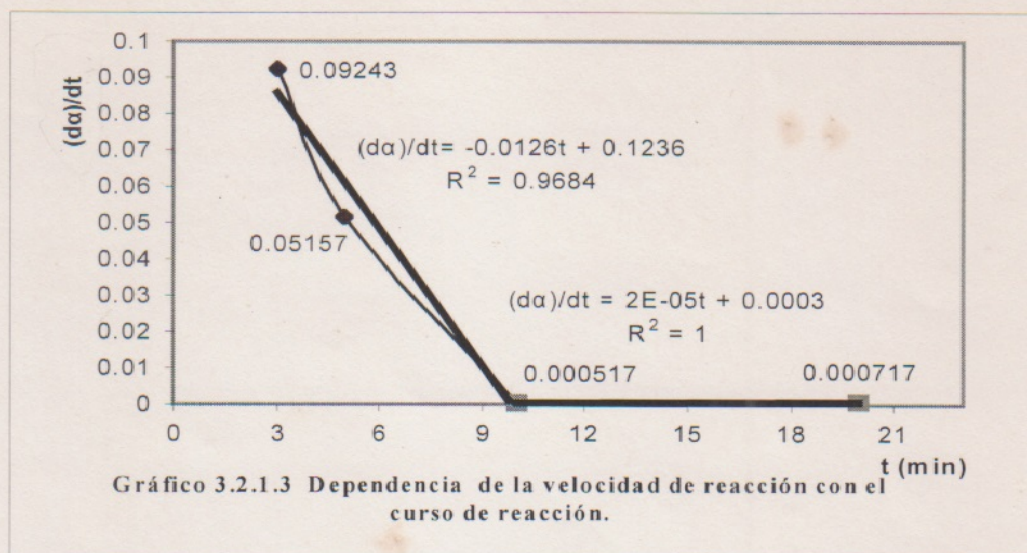
El grado de transformación en la tostación isotérmica en función del tiempo de tostación se muestra en el gráfico 3.2.1.2, se observa el incremento del grado de oxidación varia asintóticamente hasta alcanzar un valor máximo de 64,8 %, lo indica que en estas condiciones de tostación se ha alcanzado el máximo grado de oxidación del concentrado de sulfuros.



3.2.1.1. Cinética de las reacciones de oxidación

El estudio de la tostación isotérmica del concentrado de sulfuros se complementa con el análisis cinético del proceso, este se basa en la dependencia del grado de transformación con el tiempo de tostación, tal como se representa en el gráfico 2 el proceso está formado por dos etapas:

- La primer etapa, hasta tiempo de reacción 10 minutos, caracterizada por un descenso gradual constante de la velocidad de reacción, descrito por la ecuación de una línea recta, que se indica en el gráfico con un alto índice de correlación entre las variables representadas,
- La segunda etapa, a partir del minuto 10 de reacción, la velocidad permanece es constante, alcanzando valores muy cercanos a cero, esto indica que la reacción de oxidación del concentrado de sulfuros se ha completado en la primer etapa de reacción, lo cual se comprueba a partir de los valores prácticamente constante del grado de transformación, al variar solo en un 0.5 %, luego el tiempo óptimo de oxidación en condiciones isotérmicas es de 10 minutos.

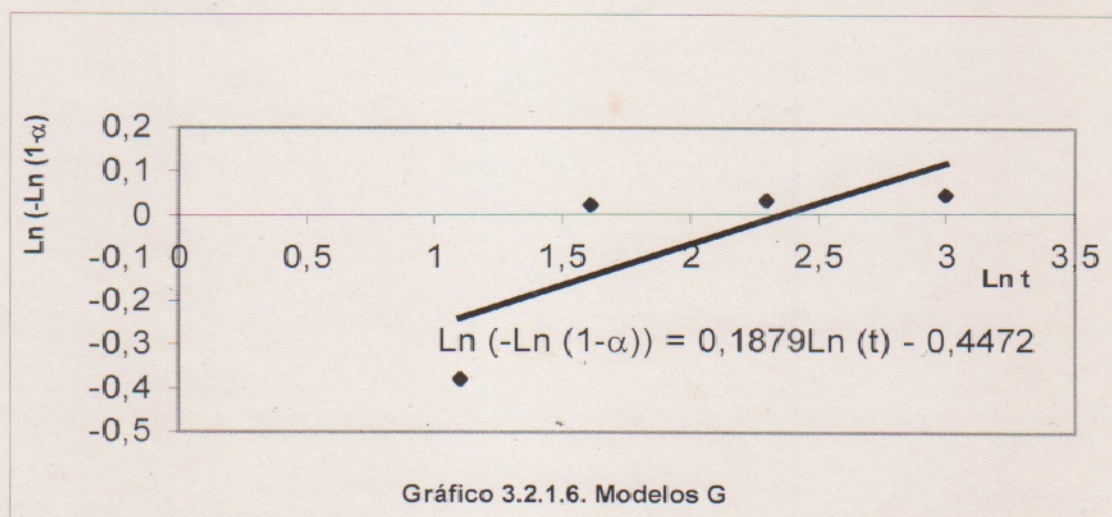
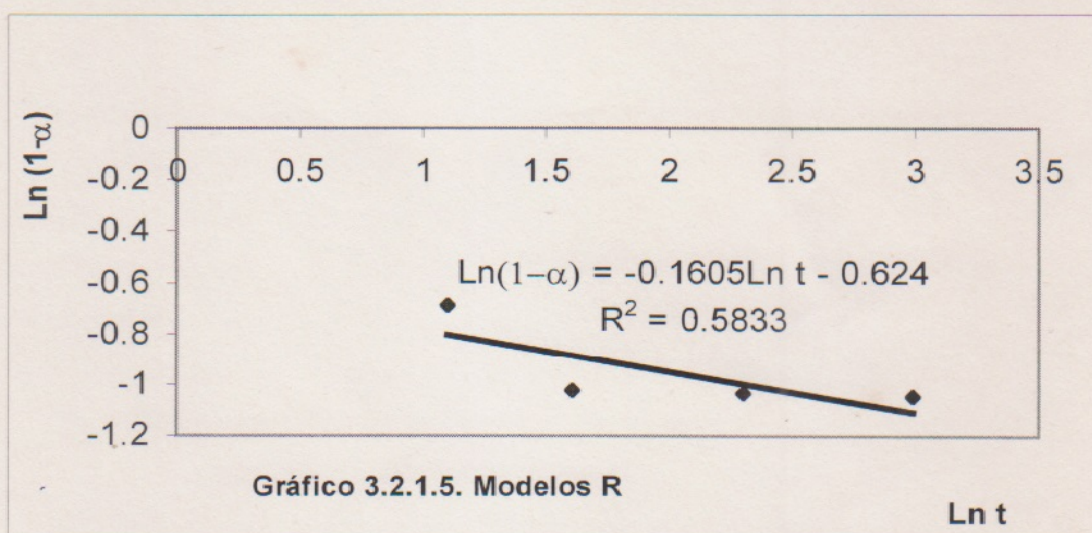
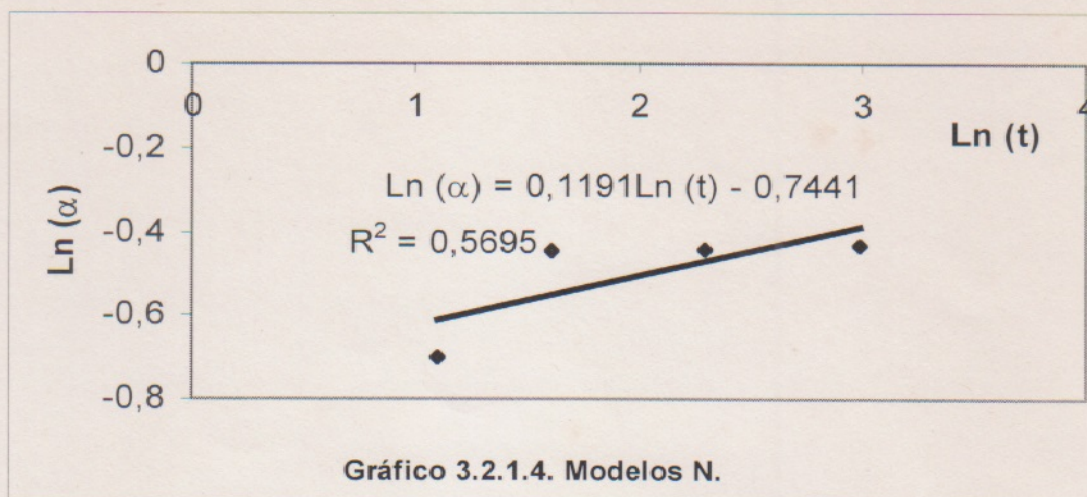


Para la determinar el modelo cinético que describe la oxidación de los sulfuros se analizaron los modelos siguientes:

Tabla 3.1.3.2 Modelos cinéticos

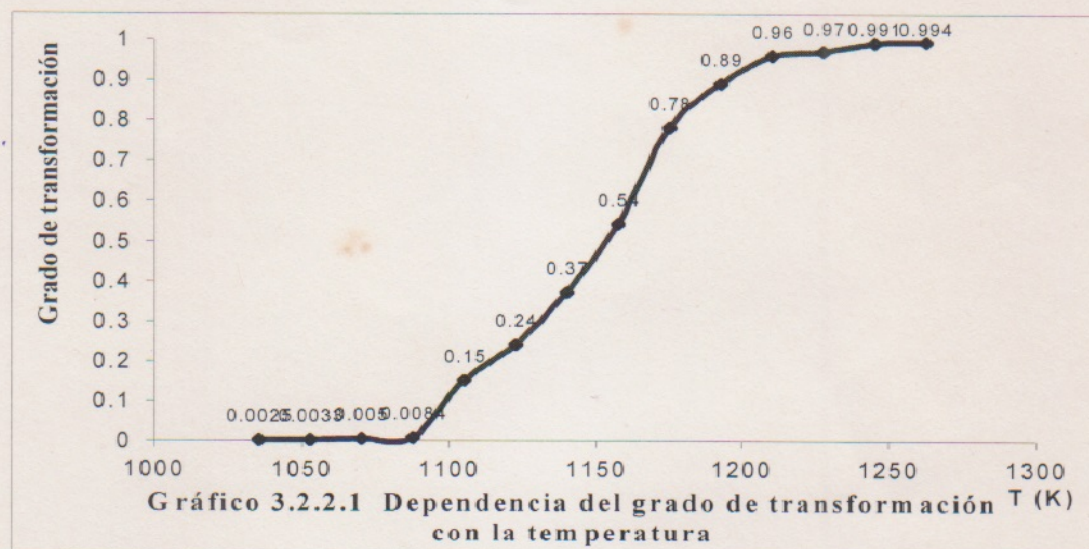
Modelos	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
N	$(1-\alpha)^{1/n}$	$1/n(\alpha)^n$
R	$(1-\alpha)^{1/n}$	$1/n(1-\alpha)^n$
G	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/n}$	$n [- \ln(1-\alpha)]^{1/n}$

Las funciones $g(\alpha)$ utilizadas en el análisis de regresión, permitió determinar los valores de pendientes e interceptos, gráficos 3.2.1.4, 3.2.1.5 y 3.2.1.6, comprobándose que ninguno de estos modelos describe el comportamiento cinético de la oxidación de los sulfuros precipitados a partir de soluciones carbonatos amoniacales debido a la no-correspondencia de los valores de n calculados y los valores de n para los modelos previstos, así como por los pequeños valores del índice de correlación.



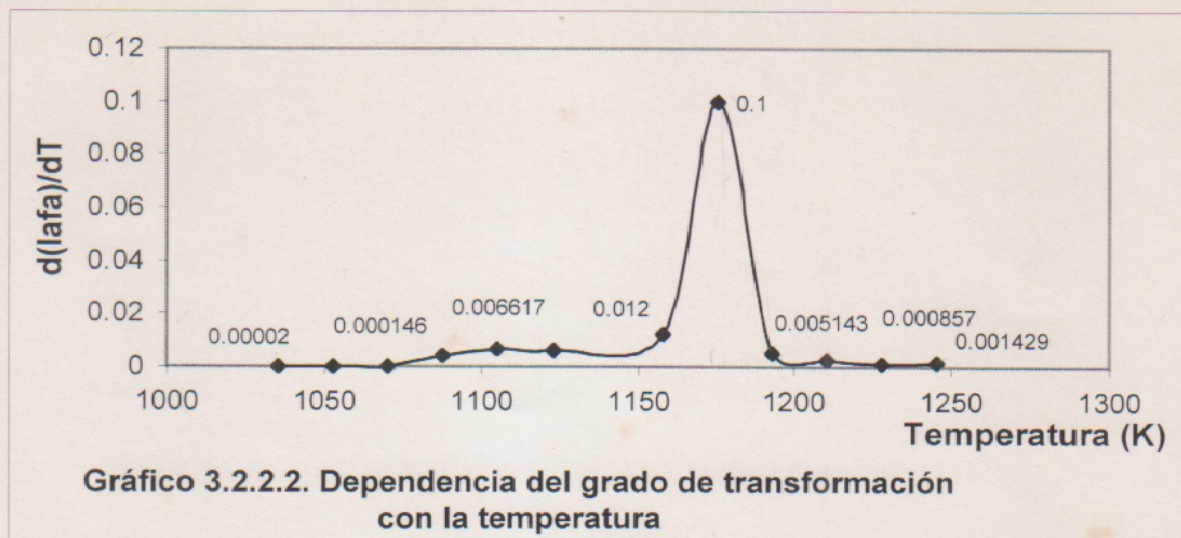
3.2.2 Tostación no isotérmica.

El estudio cinético no isotérmico se basó en los resultados del análisis térmico diferencial, permitió determinar el grado de transformación durante la tostación oxidante del concentrado de sulfuros en función de la temperatura, gráfico 6, comprobando que el aumento de la temperatura provoca el incremento asintóticamente del grado de oxidación hasta alcanzar un valor máximo del 99,4 % a la temperatura de 1263 K.



Además al analizar la variación de la velocidad de transformación con la temperatura, gráfico 3.2.2.2, se observan cuatro zonas:

- La primera entre 999,5 K y 1070,5 K donde prácticamente el grado de transformación no varía con la temperatura.
- La segunda caracterizada por un incremento gradual del grado de transformación a partir de los 1070,5 K hasta los 1158 K, siendo el valor máximo de la variación de la velocidad de reacción a la temperatura de 1175 K, a partir del cual disminuye hasta los 1193 K.
- La tercera etapa se produce un rápido incremento de la variación del grado de transformación con la temperatura a partir de los 1158 K, siendo máximo a la temperatura de 1175 K, disminuyendo luego hasta la temperatura de 1193 K.
- La cuarta etapa para temperaturas superiores a los 1193 K donde prácticamente la variación del grado de transformación con la temperatura es prácticamente constante.



Para procesar los datos obtenidos usamos el programa de computación /Romero y Novoa 1990/ basado en el Método propuesto por Jerez /Jerez 1983/ para la selección del modelo cinético más apropiado y en el Método de Achar / Achar 1996/ para determinar los datos cinéticos de los mismos, siendo los modelos más probables los indicados en la tabla 3.2.2.1

Tabla 3.2.2.1 Modelos cinéticos

Modelos	Interceptos	Modelos	Interceptos	Modelos	Interceptos
N2	- 29,029	G1	- 36.257	G5	- 25.986
N3	- 31.105	G2	- 29.838	G6	- 31.977
P-T	- 23.801	G3	- 27.698	G7	- 28.554
R-S	- 27,620	G4	- 27.698	G8	- 33,047

Aplicando el Método de Achar, teniendo en cuenta el análisis de regresión el modelo más adecuado que describe el comportamiento experimental es el G1, el cual se describe por las funciones:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)$$

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$$

Este modelo se corresponde con el modelo de crecimiento G1, donde el paso limitante de la transformación es la velocidad de la difusión de los productos gaseosos a través de la capa del producto en formación. Los parámetros cinéticos para el modelo G1 son $A = 1,8.10 \exp.11$ y $E_a = 246,659 \text{ kJ/mol}$.

3.3. Análisis matemático estadístico del proceso de precipitación.



La caracterización del proceso de precipitación incluye la determinación de los modelos matemáticos estadísticos que muestran la correlación de los parámetros tecnológicos con la eficiencia del proceso. Para realizar este análisis se utilizó la base de datos del control del proceso de precipitación en la planta de cobalto, en la cual se controlan como parámetros tecnológicos los siguientes:

- Concentración de níquel en el licor de entrada.
- Concentración de cobalto en el licor de entrada.
- Concentración del agente precipitante.
- Relación másica (agente precipitante /cobalto).
- Concentración de níquel en el licor de salida.
- Concentración de cobalto en el licor de salida.
- % de precipitación del níquel.
- % de precipitación del cobalto.

En el análisis del proceso de precipitación se establecieron como variables de entrada para determinar los modelos matemáticos estadísticos las siguientes:

- Relación (níquel /cobalto) en el licor de entrada.
- Relación másica (agente precipitante /cobalto).

Mientras las variables de salida son :

- % de precipitación del níquel.
- % de precipitación del cobalto.
- Relación (níquel /cobalto) en el licor de salida.

3.3.1. Modelos matemáticos estadísticos.

- Variable de salida. % de precipitación del níquel.

El modelo de regresión con un nivel de significación del 5% es el siguiente:.

$$\% \text{ NiO} = 8,995 - 0,109 X_1 + 0,236 X_2$$

Para la validación se realizó un análisis de varianza mediante el cual se comprobó que el modelo es significativo, sin embargo el coeficiente de correlación es solo de 0.5005, indicando una débil correlación entre lineal entre la variable de salida, % de precipitación del níquel, con las variables de entrada, relación (níquel /cobalto) en el licor de entrada y relación másica (agente precipitante /cobalto), esto indica que el



modelo es lineal, pero es necesario analizar la influencia de otros factores que influyen en la precipitación del níquel.

- Variable de salida. % de precipitación del cobalto.

El modelo de regresión contiene un nivel de significación del 5 % es el siguiente:

$$\% \text{ Co} = 99,93 - 1,213 X_1 + 2,225 X_2$$

El modelo obtenido se validó por el análisis de varianza siendo significativo, con índice de correlación múltiple de 0.711, tabla 3.3.1.2, lo que corrobora una baja correlación lineal entre la variable de salida, % de precipitación del cobalto, con las variables de entrada, relación (níquel /cobalto) en el licor de entrada y relación másica (agente precipitante /cobalto), siendo necesario incluir otros factores influyentes en la precipitación de cobalto

- Variable de salida. Relación (níquel /cobalto) en el licor de salida.

El modelo de regresión con nivel de significación de 5% es significativo:

$$\text{Re}(\text{Ni/Co}) = 80,63 - 0,166 X_1 + 5,184 X_2$$

Pero el índice de correlación múltiple que alcanza solo el valor de 0.479, lo que corrobora una correlación lineal muy baja entre la variable de salida, Relación (níquel /cobalto) en el licor, con las variables de entrada, relación (níquel /cobalto) en el licor de entrada y relación másica (agente precipitante /cobalto).

Estos resultados comprueban que en la precipitación de sulfuros a partir de licores carbonato amoniacales no existe una correlación lineal elevada entre los parámetros tecnológicos utilizados en el control del proceso y las variables de salida que definen la eficiencia de este proceso.

Este comportamiento se explica al no considerarse otros factores que influyen en la precipitación de sulfuros, tales como: la temperatura, que como se ha demostrado en el análisis termodinámico puede o no favorecer la precipitación, la agitación para lograr concentración uniforme de los reactivos en el reactor tubular y su contacto.

3.3.2- Precipitación de sulfuros a partir de las soluciones carbonato amoniacales.

El análisis del proceso de precipitación de los sulfuros a partir de las soluciones carbonatos amoniacales se realiza con los objetivos siguientes:



- Identificar los factores influyentes en el grado de desarrollo de las reacciones que caracterizan este proceso.
- Determinar los modelos matemáticos estadísticos que caracterizan las reacciones de precipitación del níquel y el cobalto.

Los factores analizados en la planificación matemática de experimentos son: temperatura, agitación y la relación másica hidrosulfuro de amonio: masa de cobalto. Los niveles de experimentación, tabla 3.3.2.1, se determinaron basado en las condiciones industriales de operación en la planta de cobalto e investigaciones realizadas con anterioridad, aplicándose en la planificación matemática de experimentos el Método factorial completo, en la tabla 3.3.2.2 se muestra la planificación de los experimentos.

Método factorial completo. 2^n .

$n = 3$ (Temperatura, agitación y $m(\text{NH}_4\text{HS}/\text{cobalto})$)

X_1 . Temperatura

X_2 . Agitación

X_3 . $m(\text{NH}_4\text{HS}/\text{cobalto})$

de experimentos = $2^3 = 8$

Los niveles de experimentación se establecieron a partir de las consideraciones siguientes:

1. Temperatura.

Basado en el análisis termodinámico del proceso, en el cual se comprobó que las reacciones de precipitación del cobalto se favorecen con la disminución de la temperatura, así como la reacción de intercambio entre el níquel en forma de sulfuro y el cobalto en solución. Además teniendo en cuenta la temperatura del licor a la entrada de la planta de sulfuros, la cual varía en un rango desde los 318 hasta los 333 K.

2. Agitación

Este factor no es controlado en el proceso de precipitación, por de tratarse de una reacción homogénea entre soluciones solubles, los estudios cinéticos realizados por otros investigadores, refieren la alta velocidad de las reacciones de precipitación, por ello consideramos importante evaluar su influencia en el proceso la cinética de las reacciones.

3. Relación másica (agente precipitante /cobalto en solución).



Para la selección de este parámetro se realizó el análisis del estadístico de su comportamiento en los años 1998 y 1999.

En el gráfico 3.3.2.1, se comprueba su gran variabilidad desde 0,83 hasta 5,55 siendo la relación de mayor frecuencia la correspondiente a 3,4.

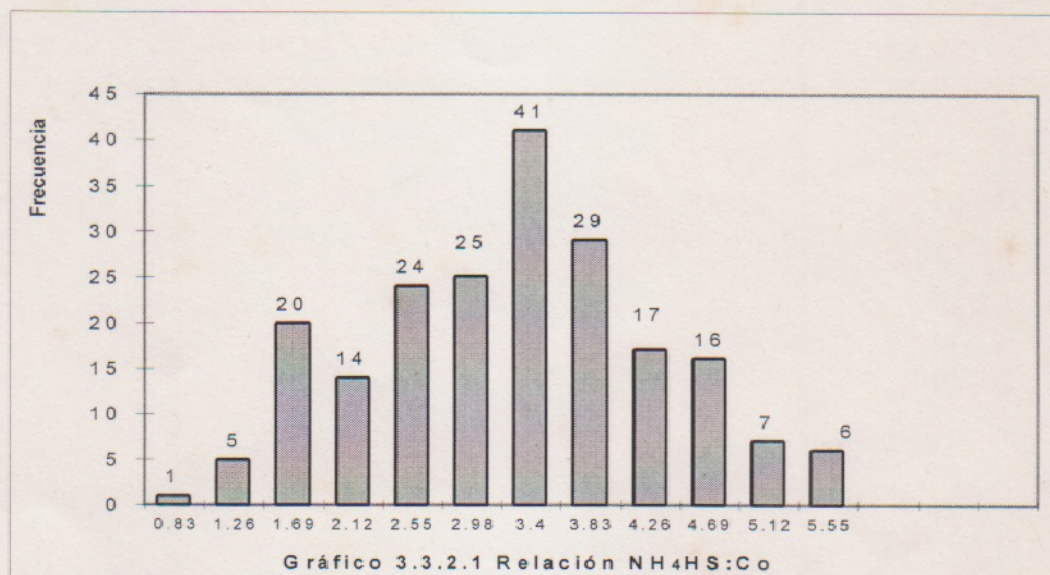


Tabla 3.3.2.1. Niveles de la planificación matemática de experimentos.

Variables	Nivel máximo	Nivel mínimo
Temperatura (K)	338	318
Relación m(NH ₄ HS/cobalto)	3	2
Agitación (rpm)	675	250

**Tabla 3.3.2.2. Planificación matemática de experimentos.**

Experimentos	X ₁	X ₂	X ₃
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

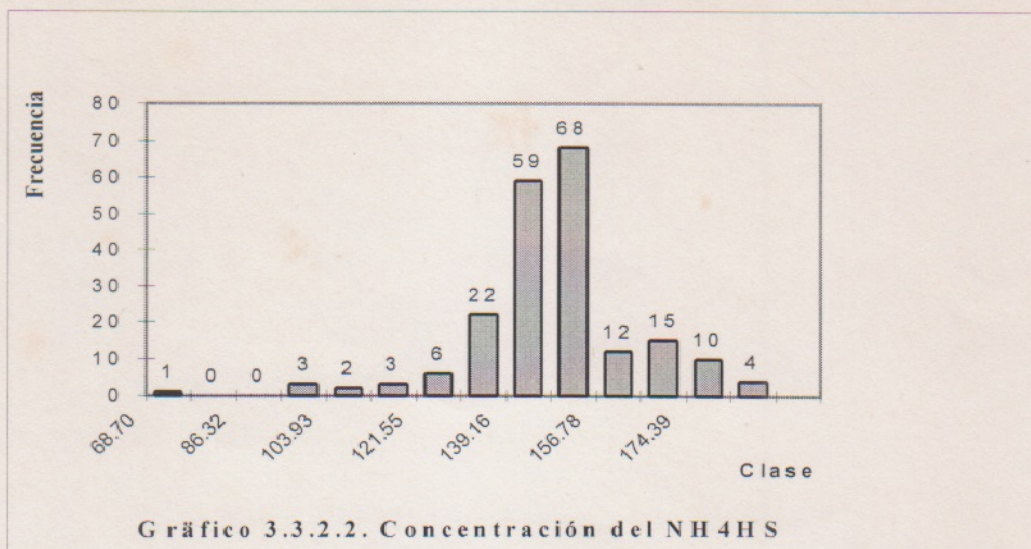
Los experimentos de laboratorio se realizaron en una autoclave de 1,5 L con agitación mecánica y controlándose la temperatura mediante un termostato, siendo las variables de salida las concentraciones de níquel, cobalto.

Las soluciones usadas en la experimentación son muestras industriales con las características siguientes:

Tabla 3.3.2.3 Concentración de metales en la solución amoniacal.

Metales	C(Ni)	C(Co)	C(Cu)	C(Mn)	C(Fe)
Concentraciones (g/L)	10,3	0,4	0,073	0,002	0,0036

Mientras la solución del agente precipitante tiene una $c(\text{NH}_4\text{HS})$ de 138 g/L, la cual es similar con la utilizada en el proceso de precipitación, tal como se comprueba en el gráfico 3.3.2.2, de frecuencia de concentración del hidrosulfuro de amonio obtenido de los datos de operación.



En las tablas 3.3.2.4 y 3.3.2.5 se muestran la concentraciones del níquel y cobalto respectivamente en licor amoniacal luego de la precipitación y filtración en las pruebas realizadas a escala de laboratorio según la planificación matemática de experimentos así como el por ciento de precipitación alcanzado.

Tabla 3.3.2.4 Concentración de níquel en licor luego de la precipitación en las pruebas realizadas a escala de laboratorio.

Nº Exp.	Ya	Yb	Yc	Ym	% de precipitación
1	9,820	9,8	9,82	9,8133	4,725
2	9,47	9,63	9,48	9,5267	7,501
3	9,86	9,89	9,88	9,8767	4,109
4	9,63	9,68	9,62	9,6433	6,376
5	10,2	10,3	10,18	10,227	0,708
6	10,19	10,18	10,20	10,20	0,970
7	9,75	9,73	9,74	9,74	5,4368
8	9,85	9,84	9,93	9,8733	4,142

Tabla 3.3.2.5 Concentración de cobalto total en licor luego de la precipitación en las pruebas realizadas a escala de laboratorio.



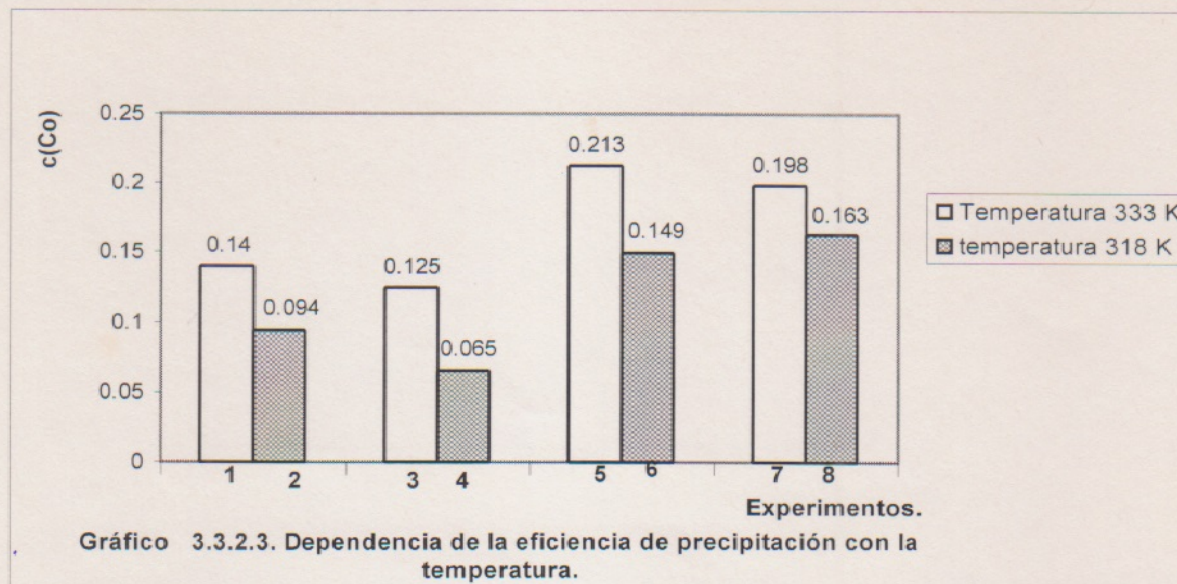
Cobalto	Ya	Yb	Yc	Ym	% de precipitación
1	0,139	0,142	0,139	0,14	65,00
2	0,093	0,094	0,094	0,094	76,5
3	0,125	0,128	0,122	0,125	68,75
4	0,064	0,068	0,064	0,065	83,75
5	0,21	0,22	0,21	0,213	46,75
6	0,148	0,151	0,147	0,149	62,75
7	0,196	0,203	0,194	0,198	50,5
8	0,161	0,167	0,161	0,163	59,25

Los resultados experimentales se han representado gráficamente agrupando los experimentos, de modo tal que, solo los diferencia los niveles de una de las variables de la planificación matemática de experimentos.

Análisis de la precipitación del Cobalto.

Temperatura

En el gráfico 3.3.2.3, se agruparon los experimentos de la planificación matemática diferenciándose solo los niveles de temperatura, comprobándose que en todos los casos las menores concentraciones de cobalto en la solución amoniacal se alcanzan para los experimentos realizados a 318 K (nivel inferior de temperatura), obteniendo el mejor resultado en el experimento 4, en el cual la concentración de cobalto en la solución luego de la precipitación es de 0,065 g/L, mientras las otras condiciones experimentales son: Agitación de 250 min.⁻¹ (nivel mínimo) y relación másica (agente precipitante /cobalto) de 3 (nivel máximo).

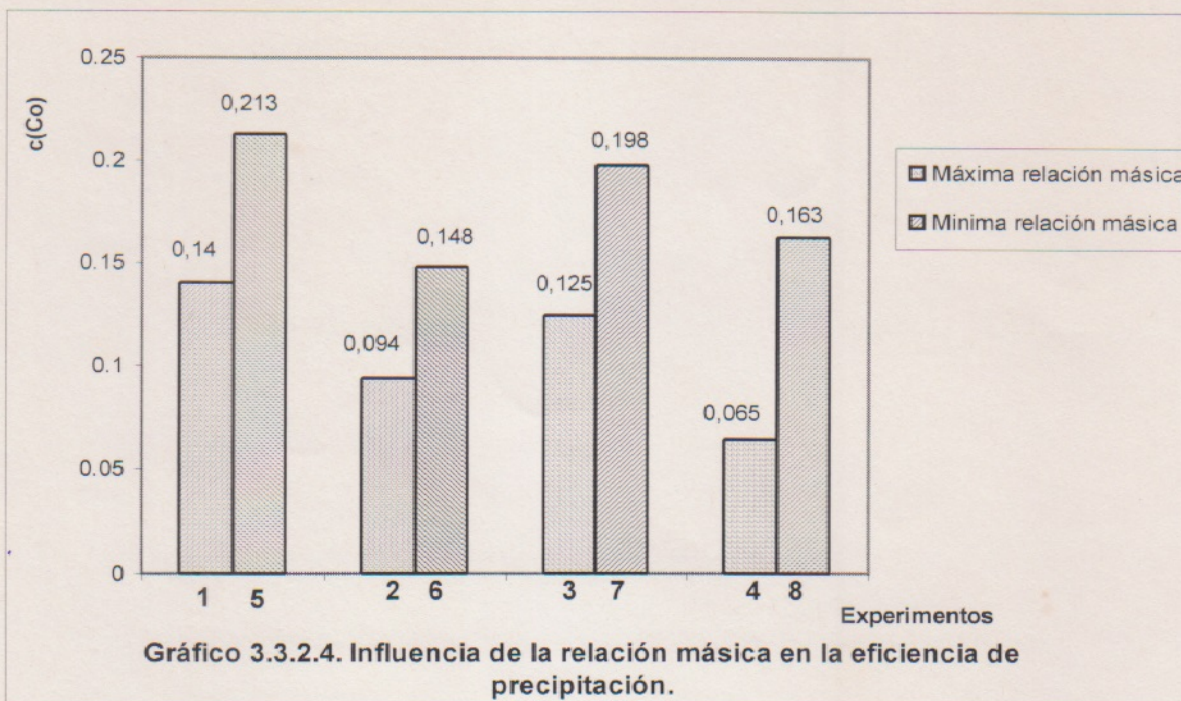


Este comportamiento corrobora el análisis termodinámico, el cual indica que la disminución de la temperatura provoca la disminución del potencial Isóbaro Isotérmico en la ecuación de precipitación del cobalto y el incremento de logaritmo de la constante de equilibrio en la ecuación de precipitación del cobalto, representado en los gráficos 2.2 y 2.3.

Relación másica

Para comprobar la influencia de este factor, se agruparon los experimentos acorde a la planificación matemática de experimentos, de modo que solo los diferencia los niveles de esta variable, demostrándose, gráfico 3.3.2.4, que en todos los casos, los menores valores de concentración de cobalto en la solución amoniacal corresponden al nivel máximo de la relación másica (agente precipitante / cobalto), obteniendo el mejor resultado en el experimento 4, en el cual las restantes de condiciones de experimentación son: temperatura 318 K (nivel mínimo) y agitación 250 min^{-1} (nivel mínimo).

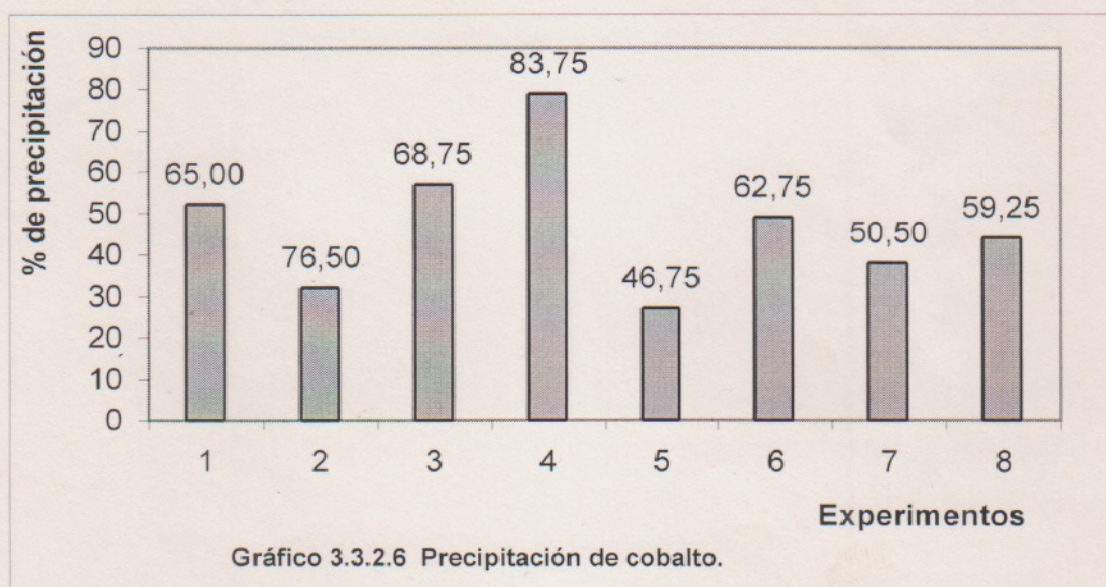
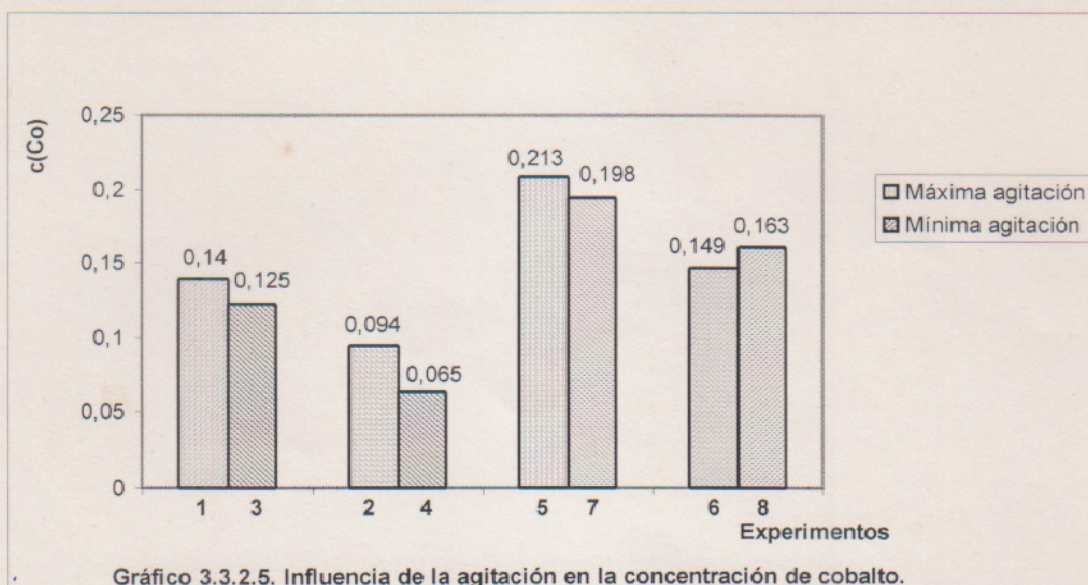
Este resultado se explica teniendo en cuenta que junto a la reacción de precipitación del cobalto ocurren otras reacciones tales como: la precipitación del níquel, la reducción del cobalto (III) a cobalto (II) y otras en las que se consume agente precipitante.



Agitación

La influencia de este factor en la eficiencia de la precipitación se ha representado en el gráfico 3.3.2.5, agrupados los experimentos de la planificación que permitan la comparación entre ellos, basados en la diferencia de nivel de experimentación, comprobándose que en todos los casos los menores valores de la concentración de cobalto en la solución amoniacal corresponden al nivel mínimo de agitación, 250 min^{-1} , el mejor resultado se alcanza en el experimento 4 con condiciones experimentales nivel mínimo de temperatura y relación másica máxima.

En general, la influencia de la temperatura, agitación y relación másica (agente precipitante / cobalto) se puede analizar en base al por ciento de precipitación del cobalto, como se representa en el gráfico 3.3.2.6, comprobándose que la máxima precipitación del cobalto se alcanza en el experimento 4, logrando un 83,75 % de precipitación, siendo las condiciones experimentales 318 K (nivel mínimo), 250 min^{-1} (nivel mínimo) y relación másica (agente precipitante / cobalto) de 3 (nivel máximo).

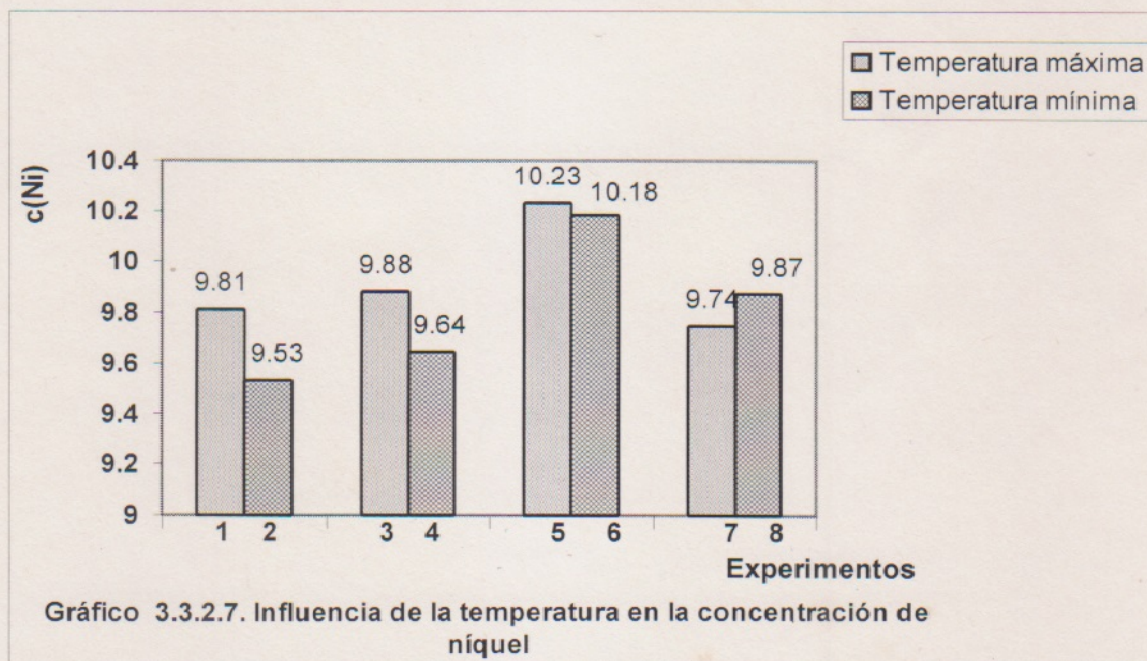


Análisis de la precipitación del níquel.

Temperatura

En el gráfico 3.3.2.7, se agruparon los experimentos de la planificación matemática diferenciándolos solo los niveles de temperatura, comprobándose que no existe un comportamiento uniforme en todos los casos, las mayores concentraciones de níquel, en la solución amoniacal se alcanzan para los experimentos (1, 3 y 5) realizados a 318 K (nivel superior de temperatura), no así al comparar los experimentos 7 y 8 donde la mayor concentración de níquel se alcanza en el experimento realizado en el nivel mínimo de temperatura.

El mejor resultado se obtuvo en el experimento 5, en el cual la concentración de níquel en la solución luego de la precipitación es de 10,23 g/L, mientras las otras condiciones experimentales son: Agitación de 675 min. ⁻¹ (nivel máximo) y relación másica (agente precipitante /cobalto) de 2 (nivel mínimo).



Este comportamiento corrobora el análisis termodinámico, el cual indica que el incremento de la temperatura provoca la disminución del logaritmo de la constante de equilibrio en la ecuación de precipitación del níquel, representado en el gráfico 2.1.

Relación másica

Para comprobar la influencia de este factor, se agruparon los experimentos acorde a planificación matemática de experimentos, de modo que solo los diferencia los niveles

de esta variable, demostrándose en el gráfico 3.3.2.8, que en los experimentos 5, 6 y 8 con la relación másica mínima se obtienen las mayores concentraciones de níquel en la solución amoniacal, solo en el experimento # 3 la concentración de níquel es mayor con la mayor relación másica máxima.

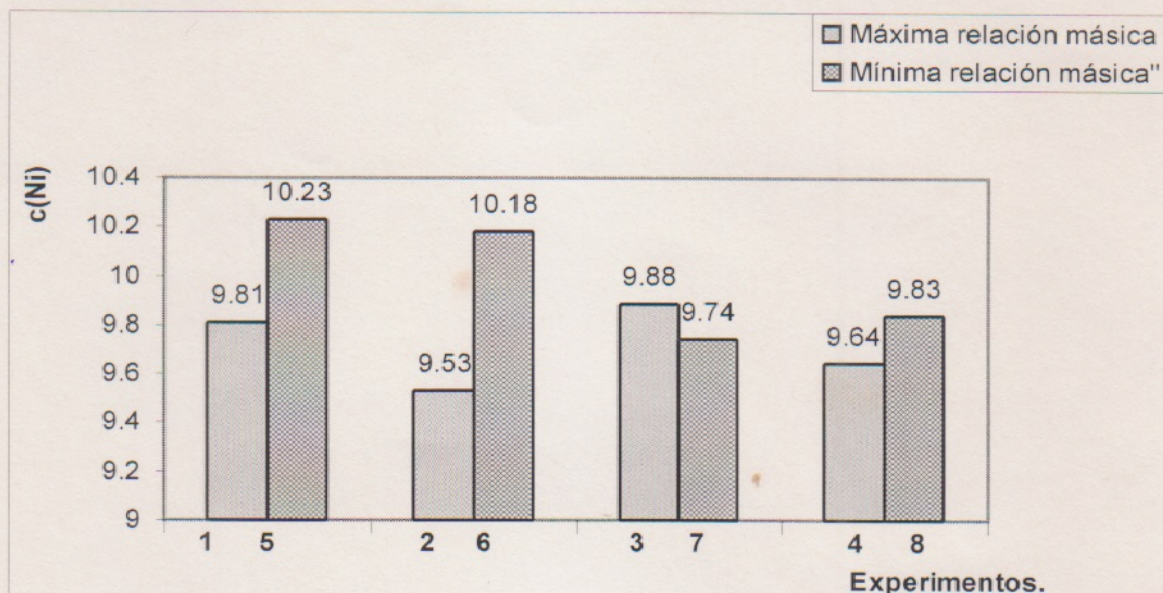
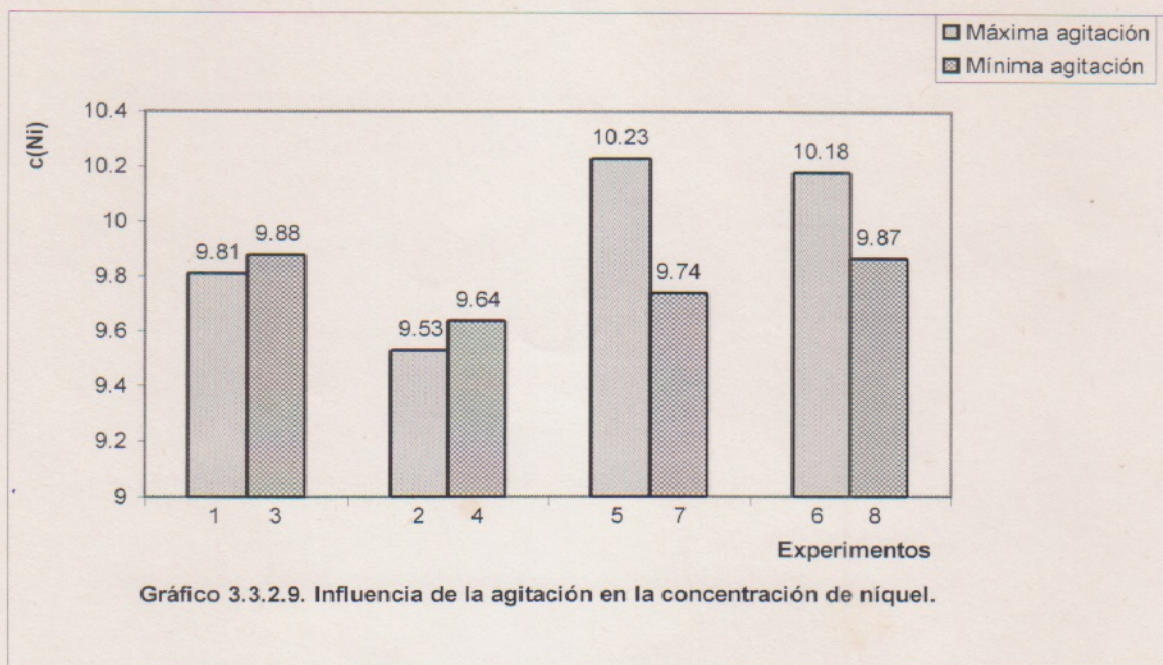


Gráfico 3.3.2.8 Influencia de la relación másica en la concentración de níquel.

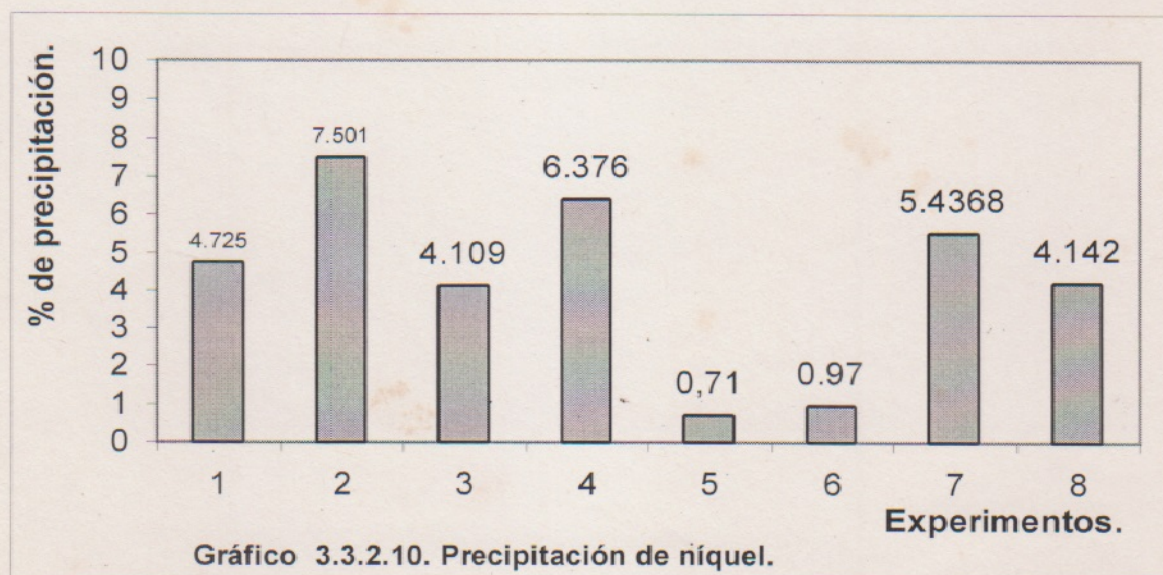
Agitación

La influencia de este factor en la eficiencia de la precipitación se ha representado en el gráfico 3.3.2.9, agrupados los experimentos de la planificación que permita la comparación entre ellos, basados en la diferencia de nivel de experimentación, comprobándose que en los experimentos 3 y 4, con el nivel mínimo de agitación se logra la mayor concentración de níquel, mientras en los casos restantes, la mayor concentración se obtiene en los experimentos 5 y 6 en la solución amoniacal con el nivel máximo de experimentación, agitación 675 min^{-1} .

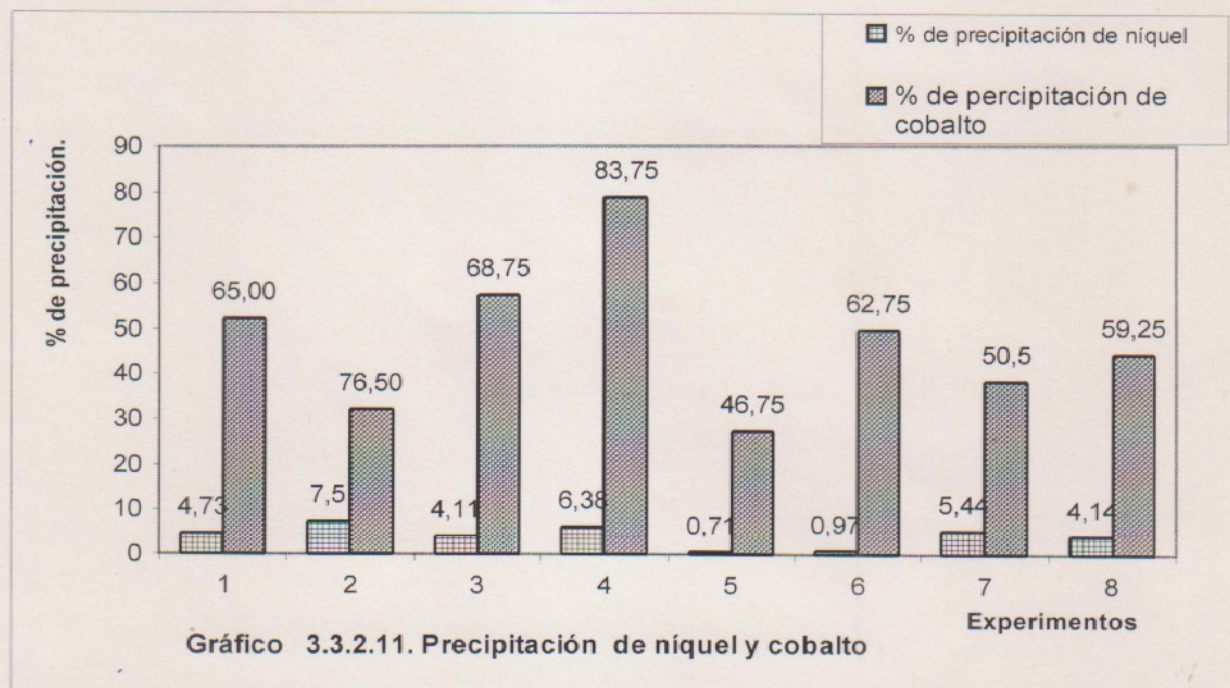
El mejor resultado se obtuvo en el experimento 5, en el cual la concentración de níquel en la solución luego de la precipitación es de $10,23 \text{ g/L}$, mientras las otras condiciones experimentales son: Agitación de 675 min^{-1} (nivel máximo) y relación másica (agente precipitante /cobalto) de 2 (nivel mínimo) y 333 K (nivel máximo).



En general, la influencia de la temperatura, agitación y relación másica (agente precipitante / cobalto) se puede analizar en base al por ciento de precipitación del níquel, como se representa en el gráfico 3.3.2.10, comprobándose que la mínima precipitación del níquel se alcanza en el experimento 5, logrando un 0,71 % de precipitación, siendo las condiciones experimentales 333 K (nivel máximo), 675 min. (nivel máximo) y relación másica (agente precipitante / cobalto) de 2 (nivel máximo).



Los resultados experimentales obtenidos que se indican en el gráfico 3.3.2.11, comprueban, que es posible incrementar la precipitación selectiva del cobalto mediante la optimización de los parámetros tecnológicos del proceso, alcanzando el máximo porcentaje de precipitación de cobalto en el experimento 4, en el cual el % de precipitación de cobalto es de un 83,75 %, mientras el del níquel es de un 6,38 %.



parámetro que indica la selectividad es la relación de salida níquel / cobalto en la solución amoniacal después de la precipitación y filtración para la separación líquido sólido. El análisis estadístico de este indicador en los años 1998 y 1999 se han representado, gráfico 3.3.1.2, muestra que la frecuencia de relaciones superiores a 100 es muy pequeña, siendo la de mayor frecuencia la clase de 93.

Los resultados experimentales corroboran una mayor selectividad en la precipitación del cobalto con la optimización de los parámetros tecnológicos, tal como se muestra en el gráfico 3.3.13, en este se indica la relación níquel /cobalto en el licor carbonato amoniacal luego de la precipitación comprobándose que en el experimento 4, se logra la máxima relación de salida, 157, lo cual indica, la mayor eficiencia en la precipitación del cobalto de los experimentos realizados. Al comparar ambos gráficos se comprueba que la eficiencia del proceso de precipitación del cobalto se logra incrementar con la elección correcta de los parámetros tecnológicos.

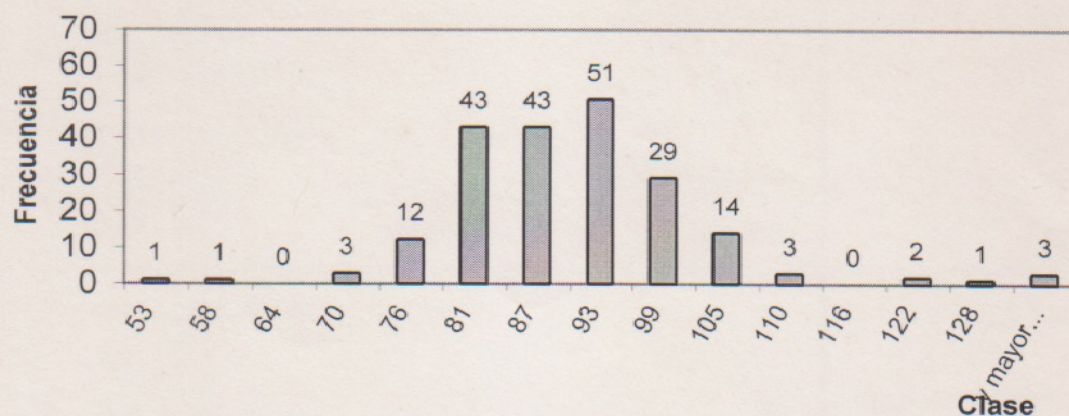


Gráfico 3.3.12. Análisis estadístico de la relación de salida níquel/cobalto

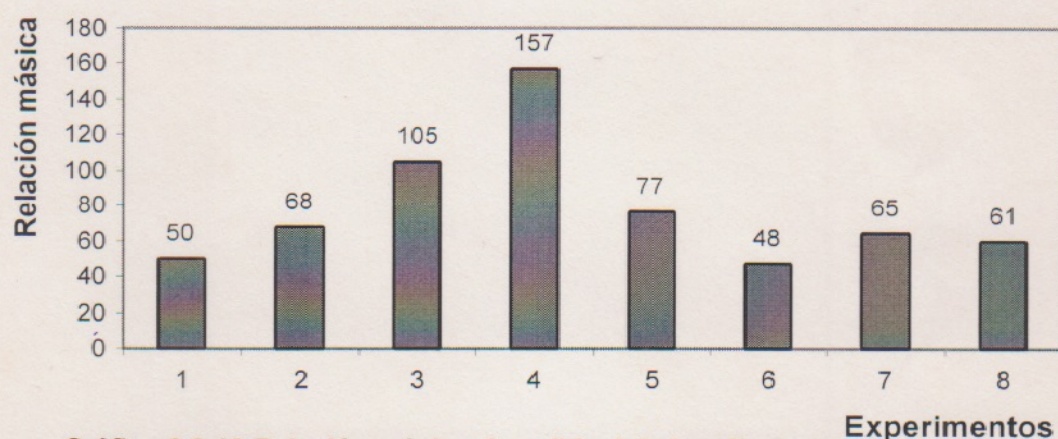


Gráfico 3.3.13 Relación másica de salida del níquel/cobalto en el licor descobaltizado

En resumen la efectividad del proceso lo determina el por ciento de precipitación alcanzado, el análisis de los resultados experimentales indican la factibilidad de incrementar la selectividad del mismo respecto al cobalto alcanzando precipitaciones superiores al 80 % del cobalto.

El análisis matemático estadístico de los resultados experimentales nos permitió establecer los modelos que establecen la relación entre las variables de entrada, temperatura (X_1), agitación (X_2) y la relación másica agente precipitante/cobalto (X_3).

En el caso del cobalto el modelo es el siguiente:

$$\% \text{ Co} = 64 - 6.47 X_1 - 1.354 X_2 + 9.4 X_3 - 0.5 X_1 X_2 - 0.21 X_1 X_3 - 1.29 X_2 X_3 + 1.35 X_1 X_2 X_3$$



El modelo obtenido indica que las variables de entrada son significativas, siendo la de mayor significación la relación másica agente precipitante/cobalto, lo cual se debe a las reacciones paralelas, precipitación del níquel y reducción del cobalto (III) a cobalto (II), en las que se utiliza parte del agente precipitante. Mediante el modelo se corroboró la correspondencia entre los resultados del análisis termodinámico de la reacción de precipitación del cobalto y el comportamiento experimental de la variable de salida, ya que la temperatura es la segunda variable en significación en la eficiencia de la precipitación, la que se incrementa con la disminución de la temperatura. Además se comprueba que la agitación en este proceso es significativa de modo que su disminución favorece la precipitación del cobalto. De menor significación son las interacciones: agitación - relación másica agente precipitante/cobalto y la interacción entre todas las variables de entrada en el porcentaje de precipitación del cobalto.

En el caso del cobalto el modelo es el siguiente:

$$\% \text{ Ni} = 4.28 - 0.064 X_1 - 0.095 X_2 + 1.42 X_3 - 0.29 X_1 X_2 - 0.72 X_1 X_3 - 1.17 X_2 X_3 + 0.14 X_1 X_2 X_3$$

En el modelo la variable de entrada de mayor significación es la relación másica agente precipitante/cobalto, lo cual se debe a las reacciones paralelas, precipitación de cobalto y de reducción del cobalto (III) a cobalto (II), en las que se utiliza parte del agente precipitante. Mediante el modelo se corroboró la correspondencia entre los resultados del análisis termodinámico de la reacción de precipitación del níquel y el comportamiento experimental de la variable de salida, ya que la eficiencia de precipitación, se incrementa con la disminución de la temperatura. Además se comprueba que la disminución de la agitación favorece la precipitación del níquel y que influyen de modo importante las interacciones: agitación - relación másica agente precipitante/cobalto y la interacción entre todas las variables de entrada en el porcentaje de precipitación del níquel.



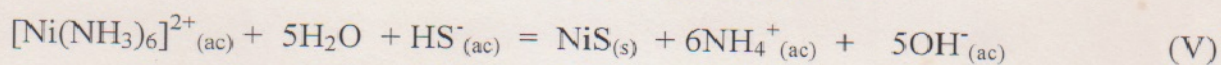
CAPITULO No. 4



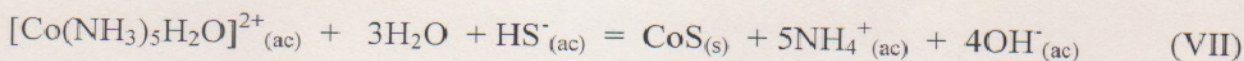
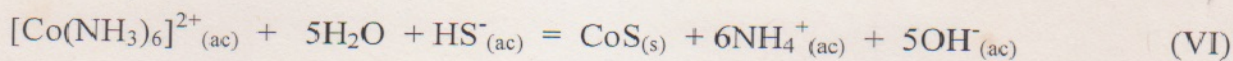
Capítulo IV. Análisis de los resultados.

El análisis termodinámico de la precipitación de los sulfuros, epígrafe 2.1.1, se realizó considerando los iones complejos más probables en la solución, es decir, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}$. En este estudio se demuestra la influencia de la temperatura en el desarrollo de las reacciones en el sistema, en el caso del níquel y cobalto existe una interrelación lineal, de modo que el incremento de la temperatura provoca un incremento en el potencial isóbaro isotérmico y una disminución de la constante de equilibrio, según se observa en los gráficos 2.1.1, 2.1.2 y 2.1.3, por tanto las reacciones de precipitación se favorecen con la disminución de la temperatura. Al comparar los valores de los logaritmos de las constantes de equilibrio, gráfico 2.1.4, en función de la temperatura para las posibles reacciones de precipitación los máximos valores corresponden a la precipitación del pentamin cobalto (II), luego la reacción de precipitación del hexamin cobalto (II) y por último a la reacción de precipitación del hexamin níquel. Este resultado se corresponden con los valores de las constantes de estabilidad de los complejos amoniacales del níquel y cobalto.

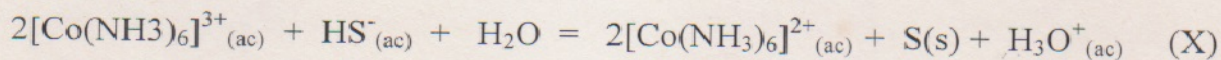
No obstante debido a la alta concentración del níquel en solución ocurre la reacción de precipitación del níquel inicialmente mediante las reacciones:



La precipitación del cobalto tiene lugar mediante las reacciones:



Además parte del cobalto en solución está formando el ión hexamin cobalto (III) /Castellanos,1974, Fiffe,1985/, debido a su elevada constante de estabilidad, no es posible la reacción de precipitación del cobalto (III) en forma de sulfuros, si antes no ha ocurrido la reducción de este a cobalto (II), proceso que puede ocurrir mediante las reacciones siguientes:



En este caso la influencia de la temperatura, gráfico 2.1.5, muestra que el incremento de la temperatura favorece la reacción de reducción del cobalto (III) a cobalto (II).

Además se comprobó la influencia de otros factores en el potencial de reducción del cobalto (III) a cobalto (II), (ec.2,30), tales como:

A- Relación de actividades cobalto (III)/ cobalto (II).



B - Actividad de los iones hidrógeno sulfuros en la solución.

C - pH de la solución carbonato amoniacal.

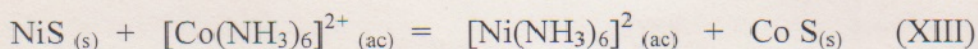
La experimentación permitió comprobar que el pH de la solución permanece prácticamente constante, luego el potencial de reducción es función solamente de los factores (AyB).

Además considerando constante la relación de concentraciones cobalto (III)/cobalto(II), entonces el potencial es función de la actividad de los iones hidrógenos sulfuros y de la

temperatura, determinado por la ecuación: $E = K + \frac{2,303RT}{ZF} \log[a(HS^-)]$

(eq.2.32)

El análisis de la reacción de intercambio del sulfuro de níquel precipitado y el cobalto en solución mediante la reacción:



permite concluir que la disminución de la temperatura favorece el desarrollo de esta reacción, corroborado por las variaciones del Potencial Isobaro Isotérmico y del logaritmo de la constante de equilibrio.(gráfico 2.1.6). Esta reacción se desarrolla a una velocidad muy baja / Garrido, M. 2000 y Torres, A 1985/ lo cual impide que la misma ocurra en la etapa de precipitación de sulfuros.

Este análisis permitió obtener el sistema de ecuaciones que caracterizan la dependencia de las constantes de equilibrio con la temperatura, tabla 2.1.1, y determinar las temperaturas de equilibrio entre las reacciones que tiene lugar en el proceso de precipitación de sulfuros.

El análisis termodinámico del proceso de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de soluciones carbonatos amoniacales, corroboró que la disminución de la temperatura favorece la eficiencia de precipitación del cobalto.

El estudio de los sulfuros de níquel y cobalto a partir de soluciones carbonato amoniacales ha permitido su caracterización química y mineralógica. En la tabla 3.1.1.1 se observa que los componentes fundamentales son el níquel y el cobalto, de ahí que se conozcan como sulfuros de níquel y el cobalto, sin embargo su composición química es más compleja al contener otros metales como hierro, cobre, cinc ,magnesio y calcio.

Otro elemento significativo es la variabilidad en la composición química, en los gráficos 3.1.1.1, 3.1.1.2, 3.1.1.3 y 3.1.1.4 y tabla 3.1.1.2, se muestran los datos del control



de calidad para los metales níquel, cobalto, cobre e hierro respectivamente, siendo el rango de variación superior al 5% en todos los casos.

En los gráficos 3.1.1.6, 3.1.1.7 y 3.1.1.8, se analizó gráficamente la correlación entre los componentes metálicos, el comportamiento aleatorio que se observa en los casos analizados nos permite establecer la hipótesis de no correlación entre los metales indicados. Esta hipótesis se corroboró mediante el análisis estadístico de la base de datos, en la tabla 3.1.1.3 de la matriz de correlación, se observa que los índices de correlación son inferiores a 0,6 en todos los casos, siendo significativo el bajo índice de correlación entre el níquel y cobalto.

La caracterización de las fases cristalinas presentes utilizando la difracción de RX, tabla 3.1.3.1, _corroboró la complejidad del sulfuro obtenido en la precipitación, al identificarse varias fases cristalinas independientes, como son la millerita, polidimita, α y β sulfuro de cobalto, sulfuro de cobre y fases cristalinas mixtas como son la sigenita y carrolita.

El análisis mineragráfico realizado a las muestras mostró que predominan los sulfuros amorfos, observándose en general pocos sulfuros con estructura cristalina. El predominio de las fases amorfas introduce un nuevo elemento en las características de estos sulfuros y su posible influencia en el carácter pirofórico de los mismos al disminuir la humedad. En el anexo II se muestran las fotos tomadas donde se identifican los sulfuros de níquel, cobre, cobalto.

Para determinar la temperatura de inflamación del sulfuro mixto se realizó el estudio mediante análisis térmico diferencial, en el que se observan zonas características, en la primera zona se observa un efecto endotérmico y pérdida de peso de la muestra que se corresponde con la eliminación de agua y amoníaco, la segunda zona caracterizada por un efecto exotérmico con disminución de la masa de la muestra, lo que hace pensar que se produce una degradación de los polisulfuros y formación de dióxido de azufre, la etapa siguiente está acompañada por un efecto exotérmico y ganancia de masa que se atribuye a la oxidación de los sulfuros hasta formar sulfatos y la última zona que se inicia a los 1018 K y termina a los 1273 K, caracterizado por un efecto endotérmico con un mínimo en la temperatura a los 1193 K que representa la disociación de los sulfatos hasta óxidos.

El estudio cinético de la oxidación del concentrado de sulfuros se comprobó que el método isotérmico, no permite caracterizar este proceso, al no corresponder los



resultados del análisis de regresión con los modelos estudiados (N, R y G), debido a la complejidad química y mineralógica del concentrado de sulfuros, lo cual se demostró en la caracterización de este concentrado. En condiciones isotérmicas la oxidación tiene lugar solo en dos etapas, en la primera ocurre la transformación físico química disminuyendo la velocidad de reacción, debido a la formación de la capa de óxido, siendo la etapa limitante la difusión a través de la capa de ceniza. En la segunda etapa la reacción se ha detenido prácticamente al variar solo el grado de transformación en un 0.5%, alcanzándose en general solamente un 64,8 % de transformación.

La aplicación del método no isotérmico, permitió determinar que el modelo G1 describe el proceso de oxidación analizado hasta la formación de óxidos, caracterizado por la formación de una capa de óxidos con el desarrollo de la reacción, de modo tal que se describe como el modelo del núcleo sin reaccionar. El análisis de la variación del grado de transformación con la temperatura nos permitió comprobar varias etapas, siendo la más significativa la tercera donde tiene lugar la máxima variación, correspondiente al proceso endotérmico y de mayor pérdida de peso como se muestra en el análisis térmico diferencial, etapa que se identifica con la disociación de los sulfatos formados hasta óxidos.

El análisis matemático estadístico del proceso de precipitación, usando la base de datos del control del proceso de precipitación en la planta de cobalto y como variables de salida los por cientos de precipitación de níquel, cobalto y la relación níquel /cobalto en licor de salida de la planta, demostraron que los modelos son significativos, pero no existe una correlación lineal elevada entre los parámetros tecnológicos utilizados en el control del proceso y las variables de salida que definen la eficiencia de este proceso, lo cual se debe a la influencia de los factores: Temperatura y agitación, los que no se controlan en el proceso de precipitación industrial.

El estudio de la precipitación de sulfuros a partir de soluciones carbonato amoniacales a escala de laboratorio, utilizando como variables de salida los por cientos de precipitación de níquel y cobalto, permitió comprobar la influencia en la precipitación selectiva de la temperatura, agitación y relación másica. En caso del cobalto se alcanzó hasta el 83,75% de precipitación de cobalto para los niveles mínimos de temperatura, agitación y máximo para la relación másica agente precipitante/ cobalto. Para el níquel, se obtuvieron por cientos de precipitación inferiores a los alcanzados a escala industrial para los niveles máximos de agitación y relación másica agente precipitante/ cobalto y



el nivel mínimo de temperatura. En ambos casos se demostró experimentalmente que la disminución de la temperatura favorece la precipitación de ambos metales, lo que corrobora los resultados del análisis termodinámico de las reacciones de precipitación.

El análisis estadístico matemático de los resultados experimentales nos permitió establecer los modelos que establecen la relación entre las variables de entrada, temperatura (X_1), agitación (X_2) y la relación másica agente precipitante/cobalto (X_3) con la variable de salida por ciento de precipitación.

Para el cobalto el modelo es el siguiente:

$$\% \text{Co} = 64 - 6.47 X_1 - 1.354 X_2 + 9.4 X_3 - 0.5 X_1 X_2 - 0.21 X_1 X_3 - 1.29 X_2 X_3 + 1.35 X_1 X_2 X_3$$

$$\% \text{Ni} = 4.28 - 0.064 X_1 - 0.095 X_2 + 1.42 X_3 - 0.29 X_1 X_2 - 0.72 X_1 X_3 - 1.17 X_2 X_3 + 0.14 X_1 X_2 X_3$$

En ambos casos los modelos muestran que la variable de mayor significación es la relación másica agente precipitante/cobalto, además se corroboró la correspondencia entre los resultados del análisis termodinámico de las reacciones de precipitación y el comportamiento experimental de la variable de salida, ya que la temperatura es la segunda variable en significación en la eficiencia de la precipitación, la que se incrementa con la disminución de la temperatura. En el caso de la agitación se comprobó que es significativa de modo que su disminución favorece la precipitación del cobalto.

En el caso de las interacciones son de mayor significación las interacciones: agitación - relación másica agente precipitante/cobalto y la interacción entre todas las variables de entrada con la variable de salida, por ciento de precipitación del cobalto y el níquel, que las interacciones temperaturas - agitación y temperatura - relación másica agente precipitante/cobalto.



CAPITULO No. 5



Capítulo V. Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

- 1- El estudio termodinámico permitió comprobar que la temperatura constituye uno de los factores más importantes en la eficiencia del proceso de precipitación de sulfuros a partir de las soluciones carbonatos amoniacales, la disminución de la temperatura favorece las reacciones de precipitación del cobalto, además de la reacción de intercambio entre el níquel en forma de sulfuros y el cobalto en solución.
- 2- Los sulfuros precipitados a partir de soluciones amoniacales poseen las características siguientes:
 - Gran variabilidad en la composición química.
 - No existe correlación entre los metales presentes en el sulfuro.
 - Los principales componentes metálicos son el níquel, cobalto, cobre e hierro.
 - Variabilidad en el tamaño de los granos.
 - Predomina el carácter amorfo.
 - Concentrado de sulfuro mixto identificándose como fases cristalinas la millerita, polidimita, α y β sulfuro de cobalto y fases cristalinas mixtas de níquel y cobalto.
 - Los sulfuros precipitados a partir de soluciones carbonato amoniacales son inestables, oxidándose al ponerse en contacto con el aire.
- 3- El modelo cinético que describe la tostación oxidante del concentrado de sulfuros hasta óxidos es el G1, siendo la etapa limitante de la reacción la difusión de los productos gaseosos del proceso a través de la capa de óxido en formación.
- 4- La eficiencia de la precipitación selectiva del cobalto se incrementa a:
 - Bajas temperaturas.
 - Alta relación másica (agente precipitante / cobalto).
 - Mínima agitación.Obteniéndose los mejores resultados experimentales en las condiciones siguientes:
 - Temperatura = 318 K (nivel mínimo)
 - Agitación = 2,5 revoluciones /min. (nivel mínimo)



- Relación másica($\text{NH}_4\text{HS}/\text{Co}$) = 3,5 (nivel máximo)

siendo las variables de salida 83,75 % de precipitación de cobalto y 6,3 % de precipitación de níquel y relación níquel cobalto en el licor de salida de 157.

Recomendaciones.

- 1- Realizar investigaciones cinéticas del proceso de precipitación de sulfuros que permitan determinar las ecuaciones cinéticas de las reacciones.
- 2- Realizar investigaciones que permitan caracterizar las transformaciones químico físicas
 - Reacciones de reducción de cobalto (III) a Cobalto (II).
 - Reacción de intercambio del níquel precipitado y el cobalto en solución. que ocurren en la etapa de ensemillamiento.



BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA.

1. Alexeiv, V. N. Qualitative Analysis, Moscow. Mir. 1971, 563p.
2. Babor, J; J. Ibar. Química General Moderna. 7^{ma} Edición. La Habana. Ciencia y Técnica. 1970. Tomo II, 1144p.
3. Blanco J.: Química inorgánica II. Ediciones ENPES, La Habana. 1982.
4. Blet, Y y M. Sánchez: Utilización de la aeración para el secado de los sulfuros obtenidos por vía amoniacal. Trabajo de Diploma. I.S.M.M. Moa. 1996.
5. Bonilla, A.. Diagrama de potencial pH para los sistemas S-H₂O (25 ° C y 100 ° C) y Ni -S- H₂O (200 ° C) y (Ni -S- NH₃). Revista Metalurgia. Vol, 15. N^o I, p9-17." 1979.
6. Burriel y Lucenas. Química analítica cualitativa . Instituto Cubano del Libro, La Habana. 1951.
7. Burns, D.: Inorganic reaction chemistry. Tomo II. Publisher Chechester. 1981
8. Caron, M.H. De Ingenieur. N^o 36. 1967.
9. Castellanos, Jetal. Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel. La Habana. 1974.
10. Capote, N. y Blanco, L. Caracterización química y físico química de los sulfuros mixtos. Minería y Geología. Vol. XV. N^o I, p.55-58. 1998.
11. Capote, N., Fiffe, J y Acosta, R. " Aspectos de la termodinámica de la precipitación-oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto" . Minería y Geología. Vol. XV. N^o I, p.43-47. 1998.
12. Cotton y Wilkison. Química inorgánica avanzada. Edit Limusa, México. 1974
13. Fiffe, J. 1985. Cinética de la disolución del níquel y el cobalto metálicos en soluciones carbonato-amoniacaes. Tesis de Doctorado, Universidad de Oriente. Santiago de Cuba.
14. Garrido, M. y M. Slix. Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes. Trabajo de Diploma. I.S.M.M. Moa. 2000.
15. Glasstone, S.. Termodinámica para químicos. 3^{era} Edición, Edición Aguilar, Madrid. 1987
16. Guerasimov, J. Curso de química física. Tomo I. Editorial Mir, Moscú. 1971.
17. Guiproniquel. " Obtención de cobalto de gran pureza". Reporte de investigación. Moscú. 1977.



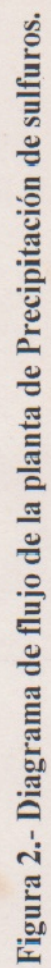
- 18.Herrera, V. Reporte técnico del proceso carbonato amoniacal. Nicaro. 1964.
- 19.Herrera, V y Kasavin, J. Separación de níquel y cobalto por el método de formación de sulfuros en las soluciones carbonatos amoniacaes. C.I.P.I.M.M. 1971.
- 20.Jacobson, C.: Enciclopedia of chemical reaction. Vol III. Reinhold Publishig Co, USA. 1945
- 21.Kasavin, J.. Reporte de investigación. . N^o 518. 1970.
- 22.Kasavin, J. Serrano, L. Extracción del cobalto por medio del ácido sulfhídrico del licor producto amoniacal en la fabrica de Nicaro ". Informe técnico C.I.P.I.M.M. 1971.
- 23.Lobaina, O. y col. Reporte técnico C.I.L. 1994.
- 24.Lobaina, O. y col. Pruebas a escala de banco para la analizar el uso del sulfuro de sodio en la precipitación de sulfuros . Informe de investigación. C.I.L. 1998.
- 25.Mellor, J.: A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Tomo XV. Longmans Green, Londres. 1922-1937
- 26..Mitrofánov, S.I, ,L.A.Barsky y V.D.Samygin,: Análisis de la capacidad de enriquecimiento de los minerales.Moscú.1974.
- 27.Moreira R. y Miguel A.: Estudio de la tostación oxidante de los concentrados de sulfuros de Ni+Co. E.C.E.C.G. Trabajo de diploma. ISMM. Moa. 1996
- 28.Mu Jacob and Perimutter Daniel D.: Thermal Descomposition of Inorganic Sulfates and their Hydrates. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981
- 29.Reyes, E'y Alvarez, M. Comportamiento estadístico de la oxidación de cobalto (II) en licores industriales empleando oxido de níquel . Universidad de Oriente. 1989.
- 30.Rodríguez, Y. Estudio del proceso de precipitación de metales en forma de sustancias poco solubles durante el tratamiento del licor amoniacal CI de la Empresa Ernesto Che Guevara, con el residual agua del cooler de la Empresa Moa Nickel S.A. Pedro Soto Alba . Trabajo de Diploma I.S.M.M. Moa. 1995.
- 31.Romero, M y Llopiz, J. Descomposición térmica del sulfuro de níquel y cobalto industrial . Minería y geología. Vol, I N^o I, p.49. 1993.
- 32.Romero, M.. La generalización de la ecuación de Kissinger y el cálculo del factor preexponencial de Arrhenius . Revista Cubana de Química. Vol. IV. 1998
- 33.Remy, H. Threatise on inorganic chemistry, Tomo II, Editorial Revolucionaria, La Habana. 1972



34. Samalea, G. Separación de cobalto en soluciones amoniacaes con H_2S . La Minería en Cuba. Vol 4 N°. IV. 1978.
35. Sherit G. Caron proces study .1992.
36. Smirnov, V. Obtención del cobalto de los minerales de cobalto y níquel y sus concentrados . P.27-61. 1988.
37. Suarez, A. Análisis del proceso de precipitación de sulfuros a partir de los licores carbonato amoniacaes. Tesis en opción a Master en ingeniería de procesos. Universidad de Oriente. 1998.
38. Tores, A. y L. Corrales. Aumento de la productividad en al planta de separación de cobalto. Trabajo de Diploma. I. S.M.M. Moa. 1985.
39. Perry; Chilton et. al.: Perry's Chemical Engeneer's Handbook.
40. Ullman, Y.: "Enciclopedia de química industrial". Tomo III, Edit. Gustavo Gil. S.A, Barcelona. 1931
41. Zelikman, A. et al. Teoría de los procesos hidrometalúrgicos. v/o Vneshtorgizdat. Moscú. 1981
42. Vaniukov, A. V. et al.. Teoría de los procesos pirometalúrgicos. v/o Vneshtorgizdat. Moscú. 1981.



ANEXO 1



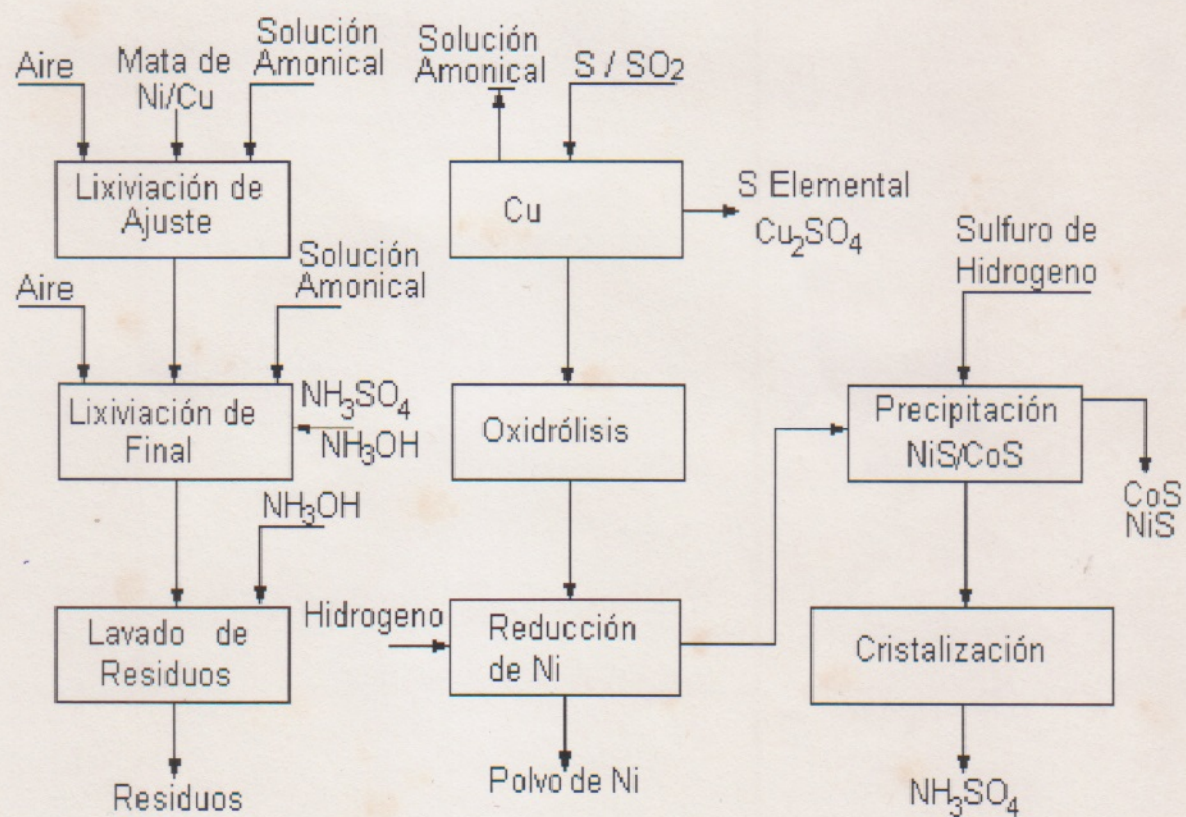


Figura 3. Esquema de la Refinería de la Sherrit. Co.

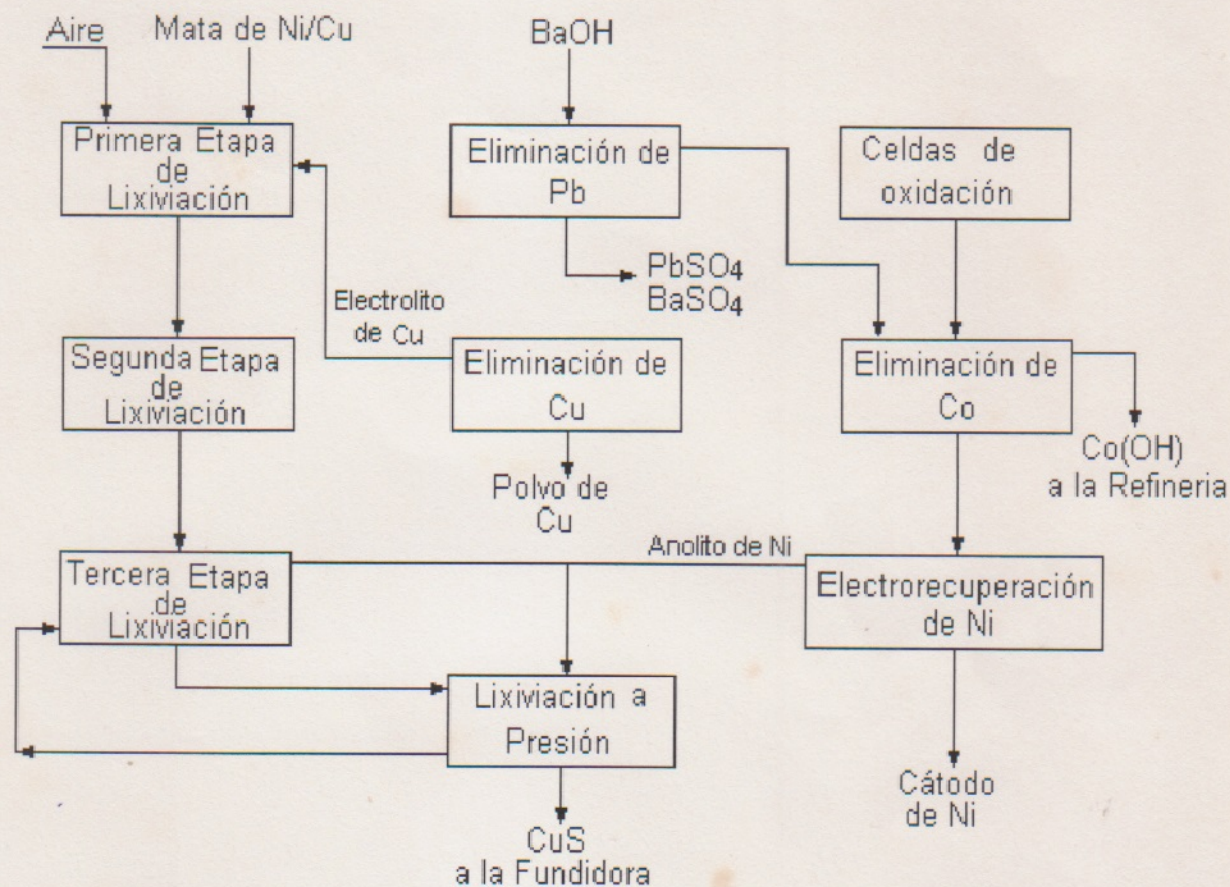


Figura 4. Esquema de la Refinería de Harjavalta Outokumpu

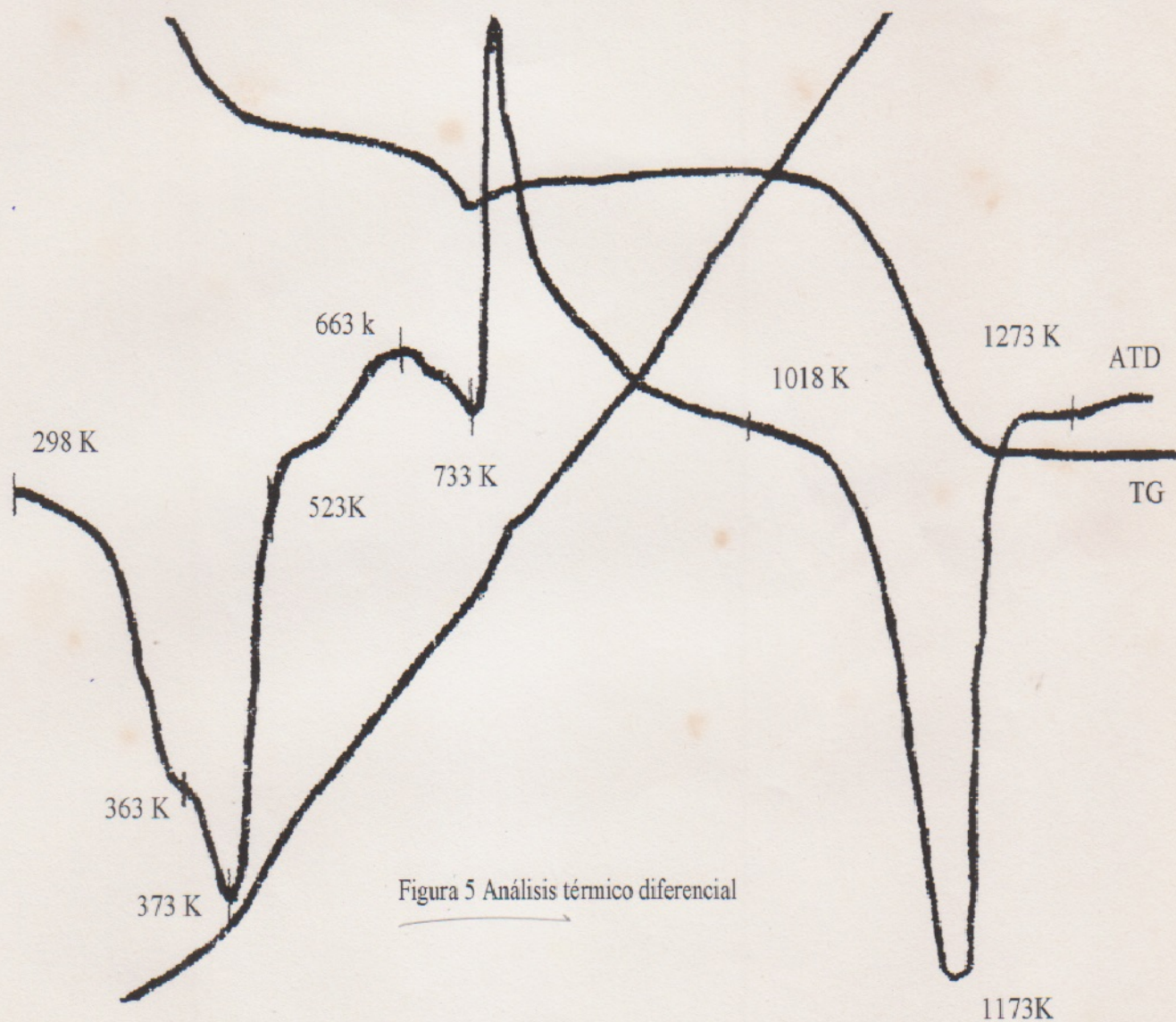


Figura 5 Análisis térmico diferencial

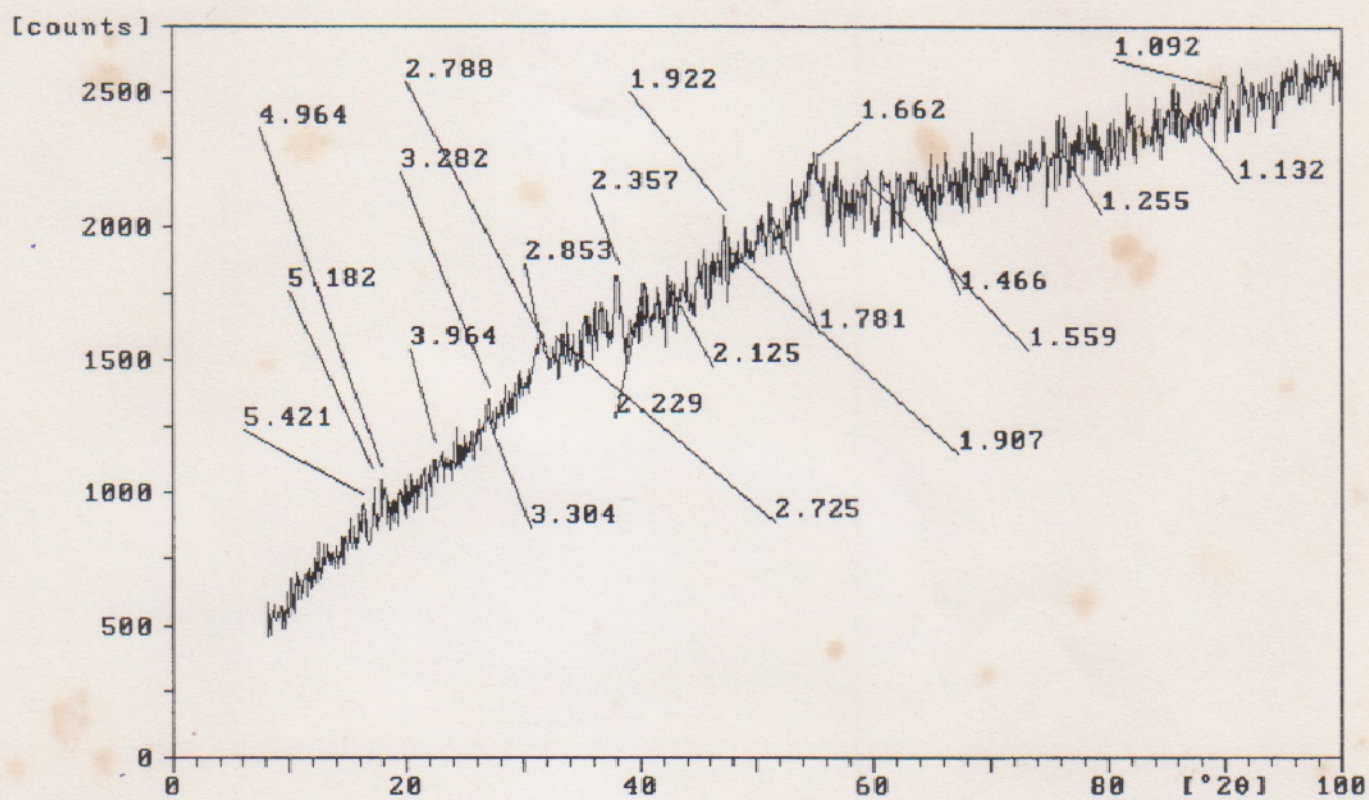


Figura 6 . Difractograma de muestra de sulfuros

ANEXO II. ANALISIS MINERAGRAFICO, TERMICO Y DIFRACCION DE RX

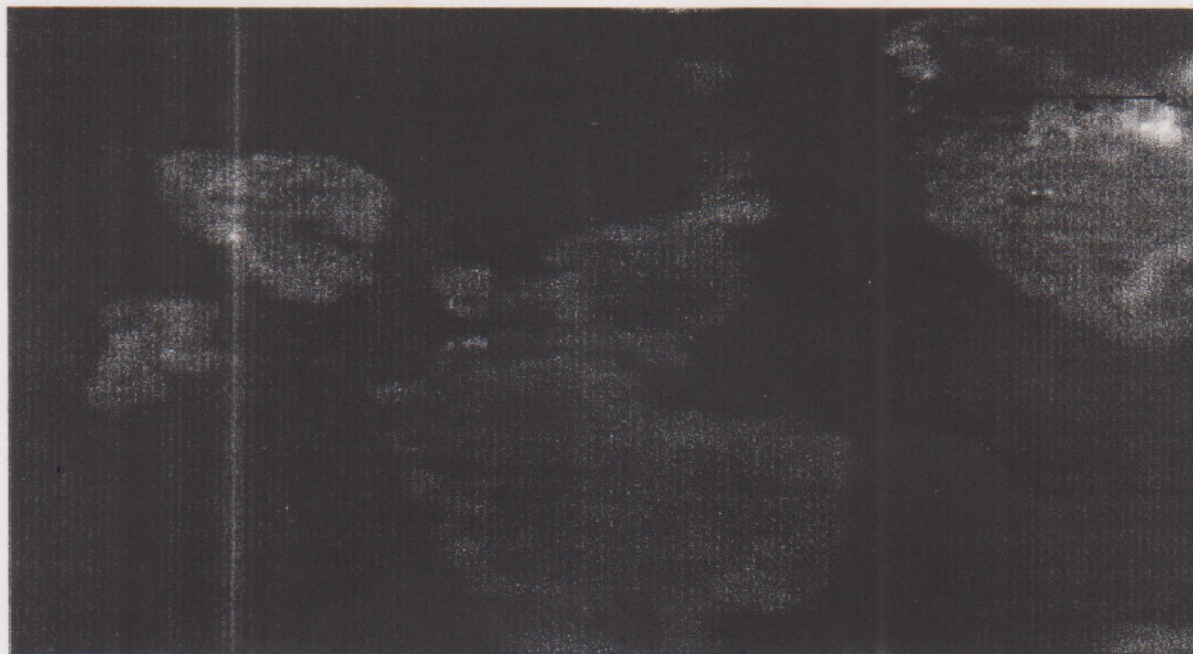


FOTO 1 Agregados cristalinos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de color naranja con CaSO_4 y rodeado de una masa de sulfuros masivos amorfos (oscuro). La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).

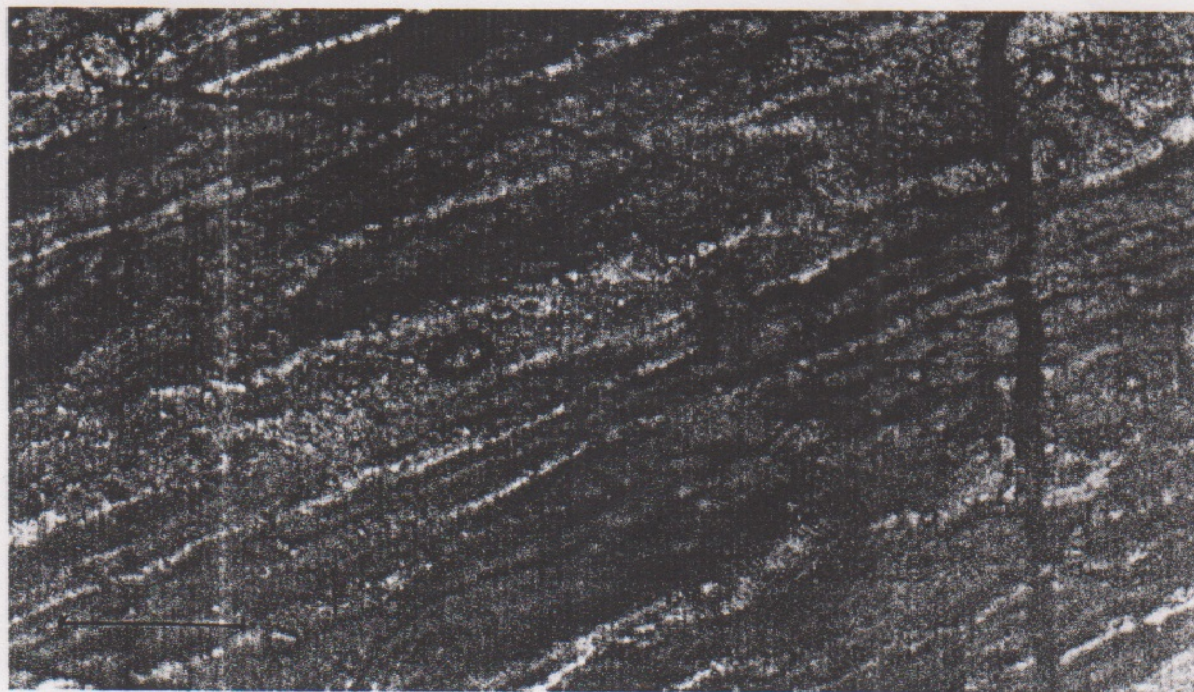


FOTO 2. Bandas subparalelas de NiS alternados con sulfuros masivos amorfos. La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (μm).

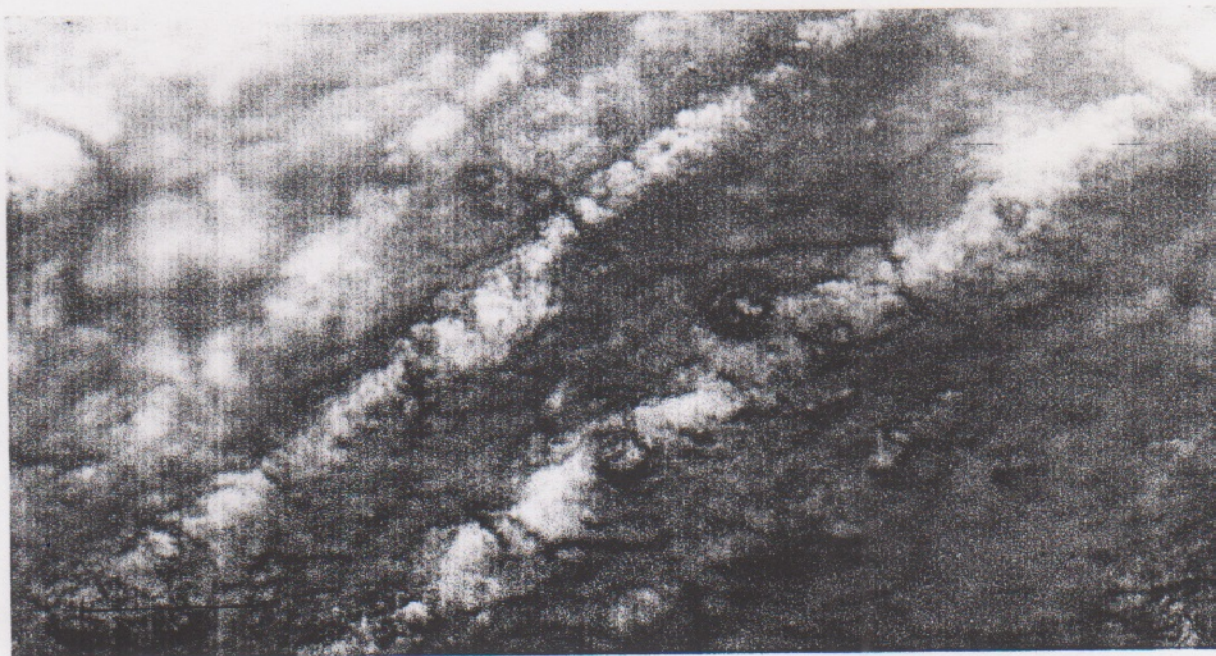


FOTO 3. La misma fotografía 2. La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).

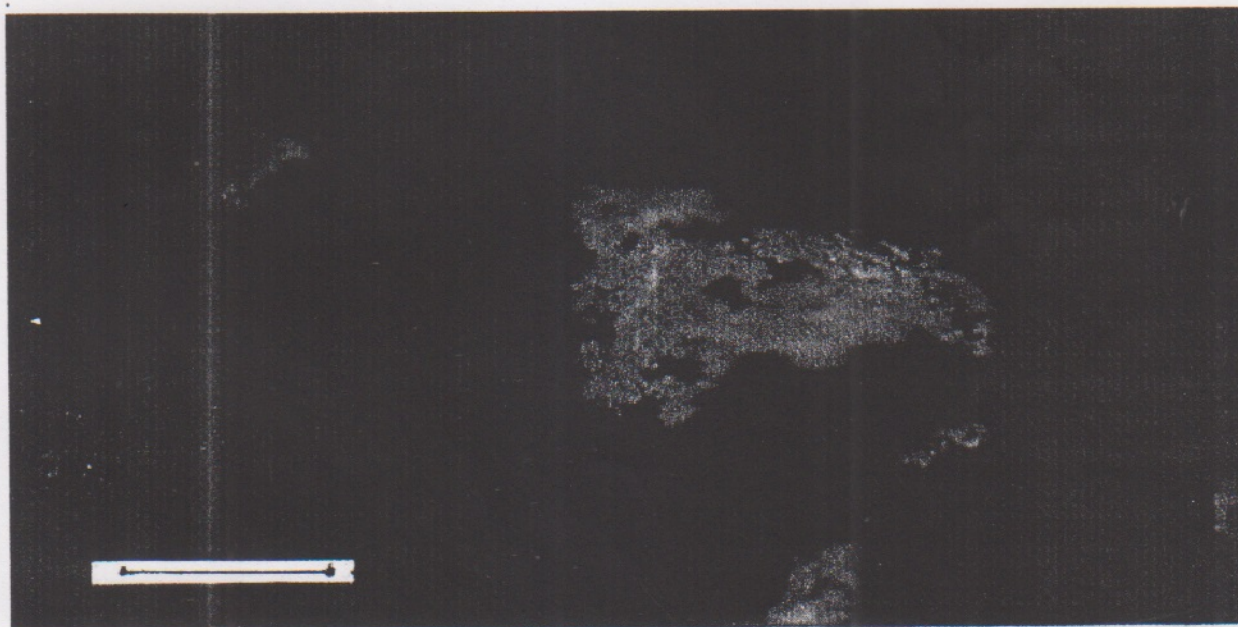


FOTO 4. Fragmentos de sílice amorfos, rodeada de sulfuros masivos amorfos. La luz reflejada en aire; polarizada elíptica . Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).

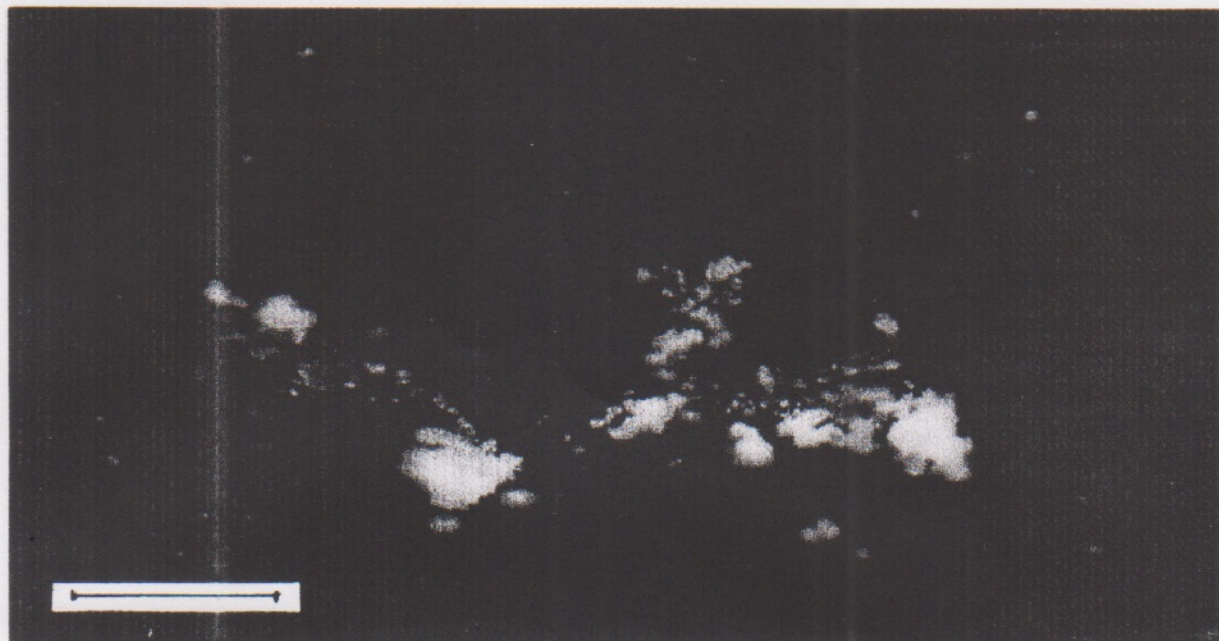


FOTO 5. Agregados de CaSO_4 cristalizados y pequeños puntos de tonalidad verdosa de algunas fases de CuS rodeada de sulfuros masivos amorfos. La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).

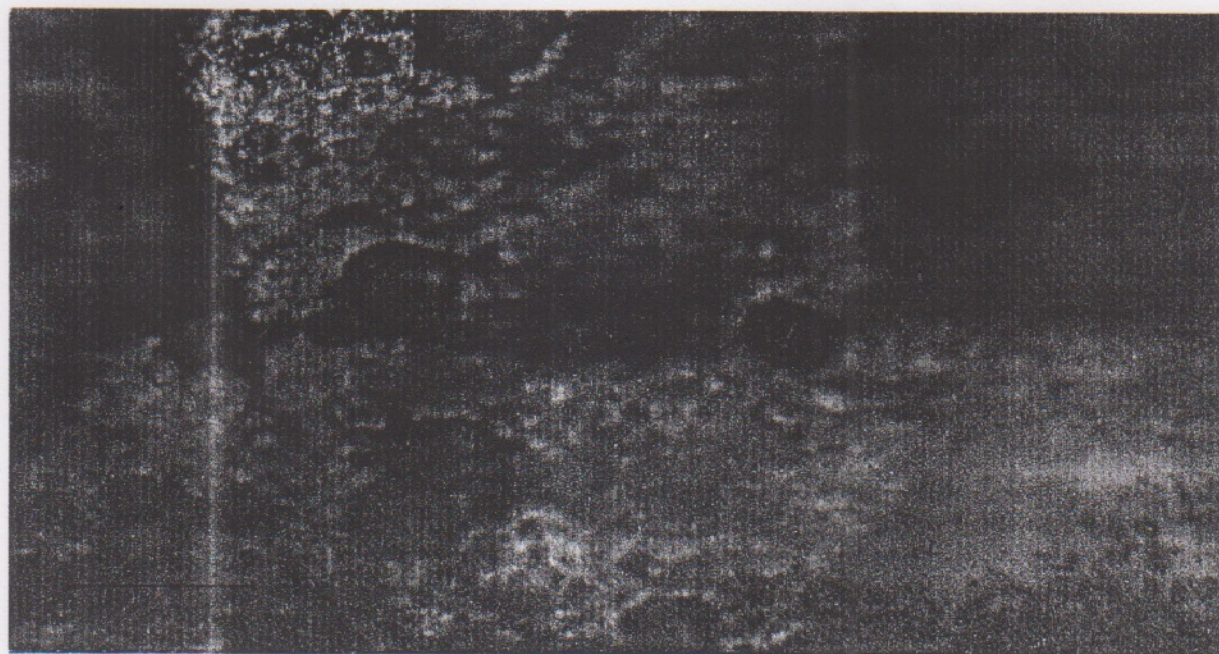


FOTO 6. Fases de NiS con inclusiones semiesféricas de CaSO_4 . La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (μm).

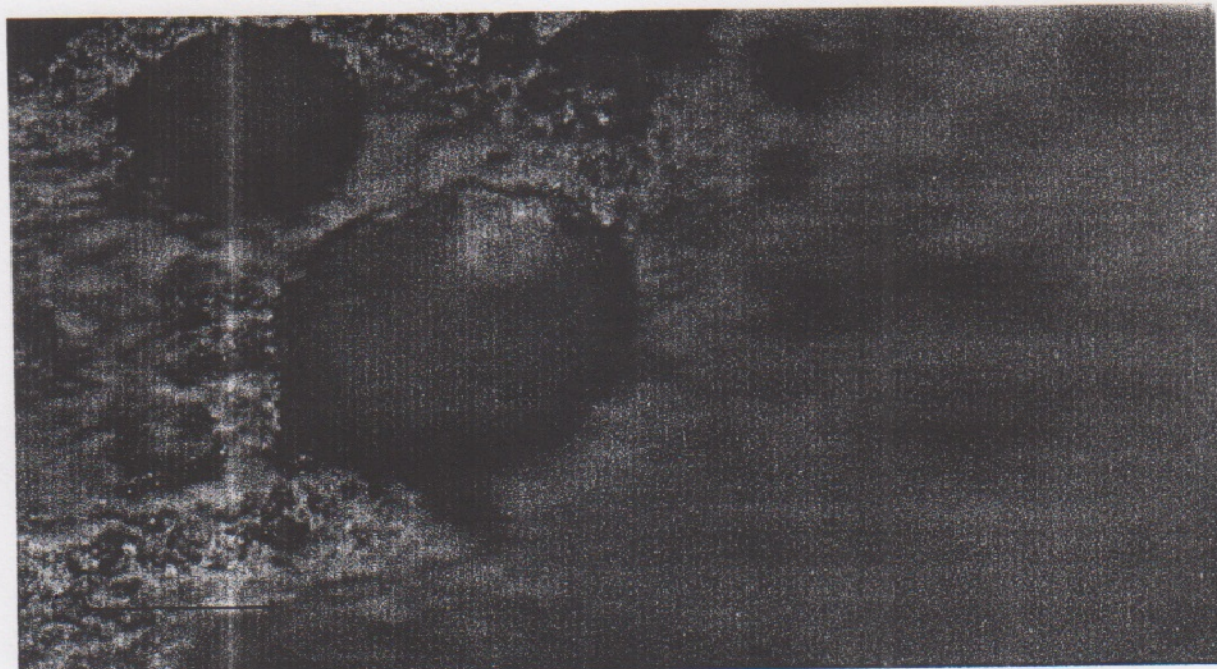


FOTO 7. La misma fotografía 6, destacándose un agregado semiesférico de CaSO_4 dentro del sulfuros NiS . La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).

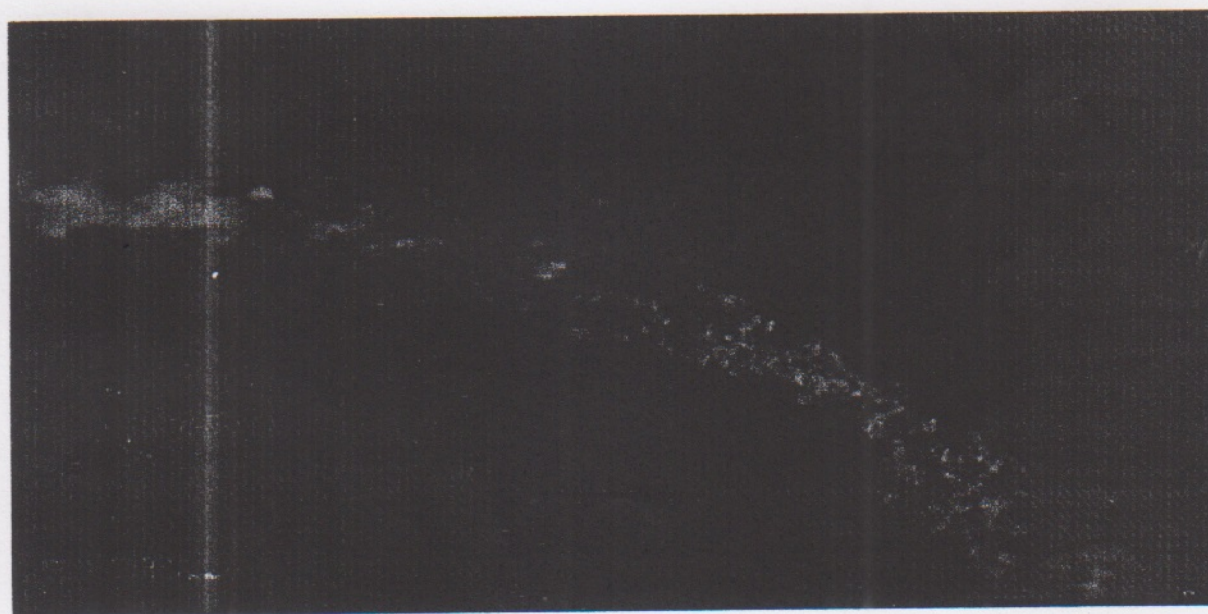


FOTO 8. Agregado de CaSO_4 mezclado con pequeños cristales de sulfuros de cobre rodeado del sulfuros masivos amorfos. La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).

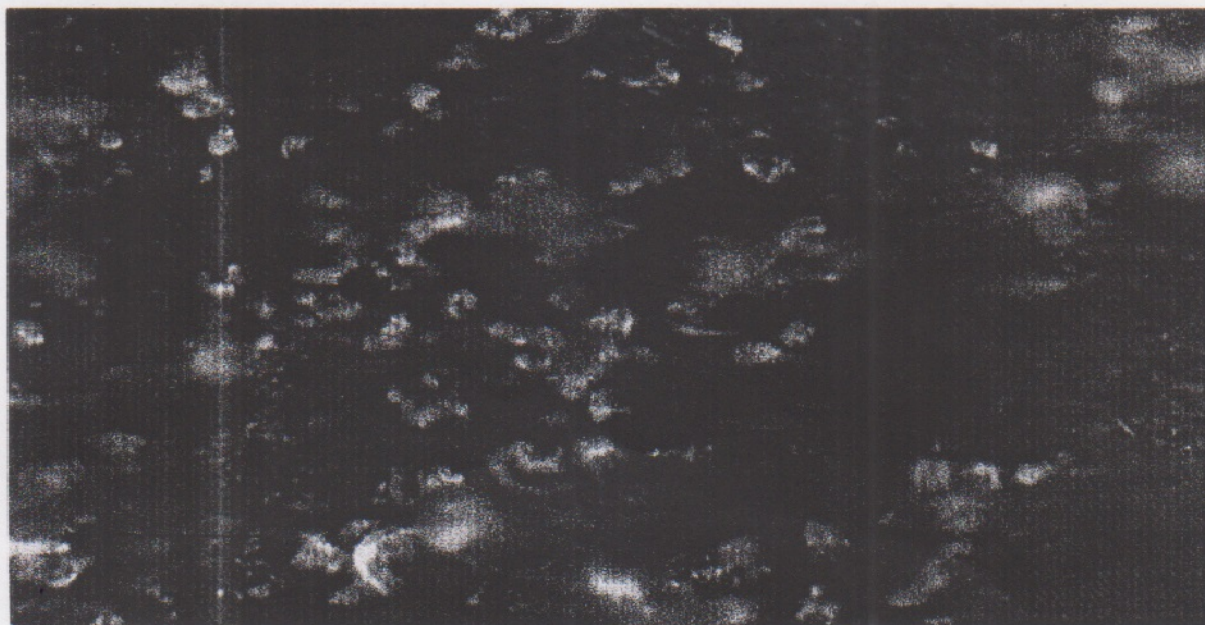


FOTO 9. Mezcla de CaSO_4 con sulfuros masivos, se aprecia agregados de tonalidad verdosa de CuS . La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (μm).

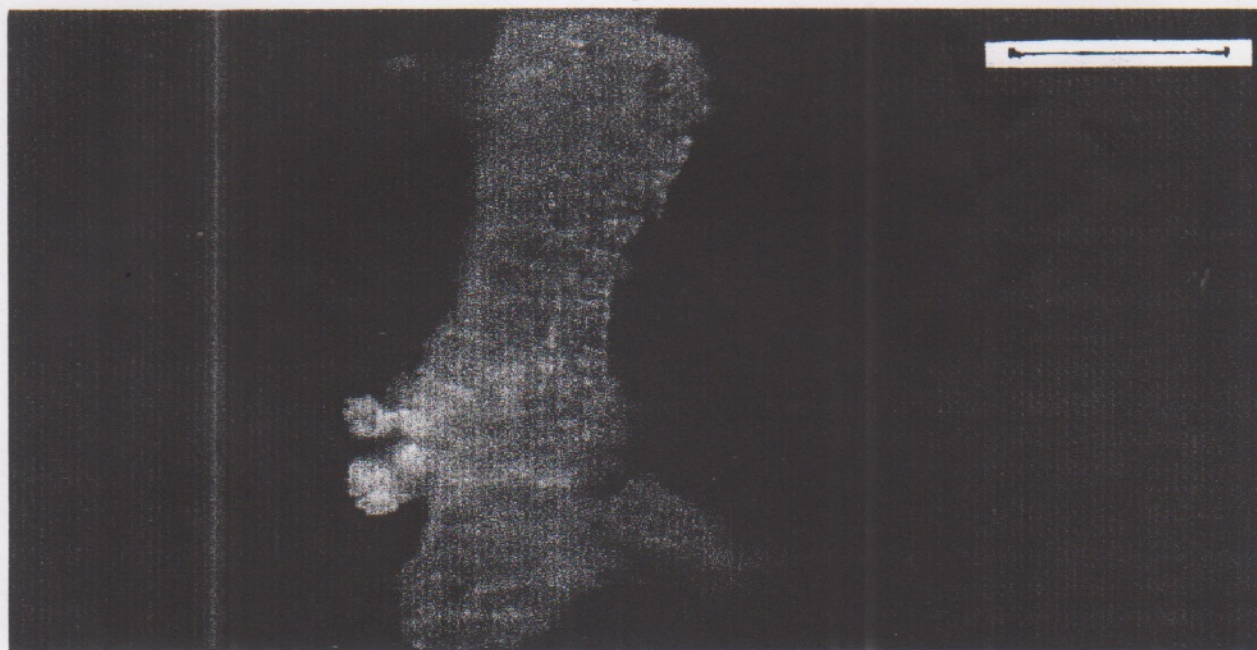


FOTO 10. Cristal de CaSO_4 (amarillo pálido) con pequeños de agregados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con dos pequeños agregados de SiO_2 amorfa hacia la parte inferior extrema izquierda. La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (μm).



FOTO11. Agregados de NiS (millerita) superpuestos con agregados de CaSO_4 . La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (μm).