

# INVESTIGACIÓN CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN TÉRMICA DE SULFUROS MIXTOS DE NÍQUEL Y COBALTO

*Kinetic investigation on thermal oxidation of nickel  
and cobalt mixing sulphides*

Miguel Garrido Rodríguez  
María Magdalena Romero Ramírez  
José Nicolás Muñoz Gómez

E-mail: mgarrido@ismm.edu.cu  
Instituto Superior Minero Metalúrgico

## RESUMEN

La precipitación de sulfuros mixtos de Ni y Co constituye una de las etapas del proceso tecnológico carbonato-amoniaco en la industria niquelera Ernesto Guevara, ubicada en Moa; sin embargo, la rápida oxidación de estos sulfuros al entrar en contacto con el aire dificulta su almacenamiento y transportación. Se exponen los resultados de la caracterización química, por difracción de Rayos X y análisis minerográfico de los sulfuros mixtos, y de la investigación cinética de la oxidación térmica de las muestras a régimen isotérmico y no isotérmico. Se determina el modelo más probable y los parámetros cinéticos de las transformaciones físico-químicas que tienen lugar en el proceso de oxidación. Se concluye que la oxidación del concentrado del sulfuro mixto sigue las etapas siguientes: eliminación de agua y amoníaco, degradación de los sulfuros superiores, formación de los sulfatos y la degradación de los sulfatos hasta óxidos. La degradación de los sulfuros hasta óxidos ocurre mediante el modelo de crecimiento bidimensional G1, siendo la etapa limitante la velocidad de difusión de los productos gaseosos a través de la capa de óxido en formación.

**PALABRAS CLAVE:** sulfuro, níquel, cobalto, caracterización, oxidación, cinética.

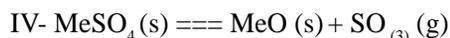
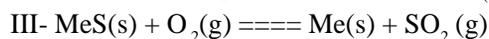
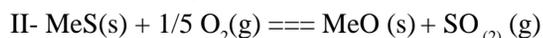
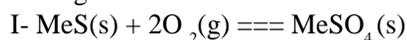
## ABSTRACT

The precipitation of Ni and Co mixed sulphides is one of the stages of the ammoniacal technological process in the Cuban nickel industry, but the oxidation of sulphides disturbs its storage and transportation. This paper exposes results from chemical characterization by X-ray diffraction and minerographic analysis of mixed sulphides as well as from the kinetic investigation of the thermal oxidation of samples in isothermal and non isothermal regime. It's determined the most probable model and kinetic parameters of the physical-chemical transformations that occurs in oxidation process. It's concluded that oxidation of mixed sulphide concentrate follows 4 stages: loss of water and ammonio, degradation of superior sulphides, formation of sulphates and degradation of sulphates into oxides. Degradation of sulphides into oxides degradation of sulphides to oxides Nickel and cobalt sulphides obtained through leaching technology carbonates ammoniacal of lateritic ferrous nickelitic ore is characterized and is studied in the kinetics of oxidation concentrated in nickel and cobalt sulphides applying the isothermic and non isothermic methods, being determined the most probable pattern and the kinetic parameters of the physical chemical transformations that take place in the process of oxidation.

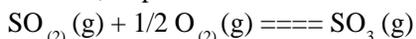
**KEY WORDS:** sulphides, nickel, cobalt, characterization, oxidation, kinetics.

## INTRODUCCIÓN

En la tecnología de lixiviación carbonato-amoniaca que aplica la industria cubana del níquel para el tratamiento de las menas lateríticas, la precipitación en forma de sulfuros constituye una de las etapas del proceso tecnológico. Estos sulfuros, al ponerse en contacto con el oxígeno del aire, se oxidan, lo que dificulta su almacenamiento y transportación. Se conoce que la oxidación de los sulfuros es un proceso heterogéneo (Vaniukov y Zaitsev, 1981) cuyo mecanismo puede desarrollarse en dependencia de la temperatura y de la presión parcial de uno de los componentes de la fase gaseosa, según las reacciones siguientes:



Además, es posible la reacción



El objetivo de esta investigación es caracterizar los sulfuros mixtos de níquel y cobalto resultantes de la precipitación de soluciones carbonato-amoniaca e investigar, desde el punto de vista cinético, el proceso de oxidación de los mismos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la caracterización química de los sulfuros se analizó un total de 247 muestras, cuyos resultados se analizaron estadísticamente, con un nivel de confianza del 95 %, para definir los componentes metálicos principales y su posible correlación. Se realizaron análisis de difracción de Rayos X (difractómetro PW 1840, Phillips) y análisis mineralógicos (usando microscopio JENAPOL-U, de la firma Carl Zeiss) a fin de identificar las fases cristalinas en los sulfuros. Acoplado al microscopio un micrómetro MOB-1-16x con precisión de 0,1 mm, se determinó el tamaño de los granos en cada fase cristalina.

También se practicaron Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD y TG) para determinar las transformaciones físico-químicas que experimentaba la muestra de sulfuros. Se empleó un derivatógrafo Q1500 D de la firma MOM, en el intervalo de temperatura hasta 1 273 K, con velocidad de calentamiento de 10 °C /min en atmósfera de aire dinámico. La oxidación isotérmica se efectuó en un horno tubular a la temperatura de 1 193 K (a partir

de los resultados de ATD) durante 3; 5; 10 y 20 minutos, con el objetivo de determinar la influencia del tiempo de oxidación en el grado de transformación del concentrado.

Finalmente, se realizó la investigación cinética de la oxidación en régimen isotérmico.

En la determinación del modelo cinético más probable se utilizó el método de Jerez (1987), y en la de los parámetros cinéticos, el método de Achar (1966) a partir de un software presentado por Romero y Novoa (1990) en la Conferencia Internacional de Química de la Universidad de Oriente. Los métodos referidos han sido empleados con buenos resultados en investigaciones cinéticas para determinar modelos más probables y parámetros cinéticos (Romero y Llópez, 1993, 1994, 1996 y 2000).

## RESULTADOS

### *Caracterización química de los sulfuros*

Los resultados mostraron gran variabilidad en los contenidos de níquel, cobalto, hierro y cobre. El análisis estadístico arrojó que el níquel y el cobalto constituyen los elementos principales en el concentrado de sulfuros, siendo sus concentraciones medias de 18 y 7,773 %, respectivamente. También están presentes en menor concentración otros metales como el cinc, manganeso, magnesio y calcio, así como agua y amoníaco (Tabla 1). Estos resultados son similares a los reportados en otras investigaciones (Capote, 1996; Suárez, 1998, y Garrido, 2000) y corroboran la complejidad del concentrado de sulfuros precipitado a partir de soluciones carbonato-amoniaca.

El análisis de correlación mostró índices extremadamente pequeños, lo que indica la ausencia de correlación entre los elementos metálicos del concentrado de sulfuros (Tabla 2).

La variabilidad observada en la composición química de los sulfuros, la ausencia de correlación entre los metales y la alta relación níquel-cobalto en el precipitado, se deben a la inestabilidad en la composición química de la solución carbonato-amoniaca y en el agente precipitante.

### *Difracción de Rayos X*

El análisis de difracción reveló la presencia de varias fases cristalinas entre las que se identificaron algunas de níquel y cobalto en forma de sulfuros, y fue la millerita la fase predominante; también aparecen sulfuros complejos de níquel-cobalto y de cobalto-cobre (Tabla 3).

### **Análisis minerográfico**

Los análisis minerográficos revelaron la precipitación en forma masiva amorfa, aunque se detectaron algunas fases cristalinas. Las microfotografías muestran sulfuros de níquel, sulfuros de cobre mezclados con sulfuros de níquel y cobalto, y agregados cristalinos de sílice, hidróxido de hierro (III) y sulfatos de calcio rodeados de sulfuros amorfos (Fig. 1). Se observó también gran variabilidad en el tamaño de los granos (Tabla 4).

### **Oxidación del concentrado de sulfuros**

Las investigaciones de la disociación de los sulfatos a presión atmosférica, aplicando las técnicas de ATD, TG y Calorimetría Diferencial de Barrido realizadas por Tagawa (1984) reportan temperaturas superiores a 873 K para los sulfatos de níquel, cobalto, magnesio y cobre, mientras que los sulfatos de aluminio y de hierro se oxidan a temperaturas inferiores. Investigaciones posteriores (Tagawa y Saijo, 1985) señalan como temperaturas de disociación 1 222 K para los sulfatos de níquel y 1 236 K para los de cobalto.

El termograma de la Figura 2 permite identificar 4 transformaciones durante el calentamiento de la muestra. La primera, marcada por un efecto endotérmico y una pérdida de peso, asociada a la eliminación de agua y amoníaco en el rango de temperatura entre 298 y 523 K. La segunda se caracteriza por un efecto exotérmico y la disminución de la masa de la muestra debido a la degradación de los polisulfuros y a la formación de dióxido de azufre. La tercera transformación está acompañada por un efecto exotérmico y ganancia de masa que se atribuye a la formación de los sulfatos, y la cuarta, entre los 1 018 y 1 273 K, con un mínimo a los 1 193 K, caracterizada por un proceso endotérmico y una pérdida significativa de masa, representa la disociación de los sulfatos hasta óxidos. Resultados similares fueron reportados por Romero y Llópez (1993).

### **Oxidación isotérmica**

Las variaciones de la composición química de la muestra en función del tiempo de oxidación (Fig. 3), indican una tendencia a alcanzar valores máximos estables en la muestra calcinada a partir de los 5 minutos de oxidación, cuando se alcanza el equilibrio en el sistema.

El grado de transformación en la oxidación isotérmica en función del tiempo (Fig. 4), aumenta hasta alcanzar el 64,8 %, máximo grado de oxidación del concentrado de sulfuros.

### **Cinética de las reacciones de oxidación**

La investigación cinética en régimen isotérmico se basa en la dependencia del grado de transformación con el tiempo de oxidación (Fig. 5). El proceso de oxidación transcurre en dos etapas: una abarca los primeros 10 minutos de reacción y se caracteriza por un descenso gradual de la velocidad de reacción que puede ajustarse a la ecuación de la línea recta, con un alto índice de correlación entre las variables ( $d\alpha/dt$ ) y el tiempo de reacción.

En la segunda etapa, a partir del minuto 10, la velocidad de reacción permanece constante y alcanza valores muy cercanos a cero. Esto indica que la reacción de oxidación del concentrado de sulfuros se ha completado en la primera etapa, lo cual se comprueba a partir de los valores prácticamente constantes del grado de transformación en función del tiempo de reacción, al variar sólo en un 0,5 %. Este análisis permite establecer que el tiempo óptimo de oxidación en condiciones isotérmicas es de 10 minutos.

### **Oxidación no isotérmica**

El estudio cinético no isotérmico permitió comprobar que el aumento de la temperatura provoca el incremento del grado de oxidación hasta alcanzar un valor máximo del 99,4 % a la temperatura de 1 263 K (Fig. 6). Al analizar la variación de la velocidad de transformación con la temperatura (Fig. 7) se observaron las etapas siguientes:

1. Activación de la reacción química, entre 999,5 K y 1 158 K, en la que el grado de transformación es muy pequeño.
2. Desarrollo de la reacción química, entre 1 158 K y 1 193 K, en la cual hay un rápido incremento del grado de transformación, que es máximo a la temperatura de 1 175 K, y que disminuye posteriormente hasta los 1 193 K.
3. Retardo de la reacción química, para temperaturas superiores a los 1 193 K, donde prácticamente la variación del grado de transformación con la temperatura es casi cero, lo cual corrobora la culminación del proceso de disociación de los sulfatos formados durante la oxidación del concentrado de sulfuros.

El modelo cinético que se adecua al comportamiento experimental es el G1, representado por la función:

$$f(\alpha) = 1 - (\alpha)^n, \quad g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$$

Este modelo se corresponde con el de crecimiento, 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  $A = 1,8 \cdot 10^{11}$  y  $E_a = 246,659$  kJ/mol, valores muy cercanos a los obtenidos en otras investigaciones (Romero y Llópiz, 1993) para los sulfuros mixtos de níquel y cobalto.

## CONCLUSIONES

1. Los sulfuros precipitados a partir de las soluciones carbonato-amoniacaes son complejos desde el punto de vista químico. En ellos predomina el carácter amorfo, aunque están presentes algunas fases cristalinas.

2. La oxidación del concentrado del sulfuro mixto ocurre en las etapas siguientes: eliminación de agua y amoníaco, degradación de los sulfuros superiores, formación de los sulfatos y la oxidación de los sulfatos hasta óxidos. La oxidación de los sulfuros hasta óxidos ocurre mediante el modelo de crecimiento bidimensional G1, siendo la etapa limitante, la velocidad de difusión de los productos gaseosos a través de la capa de óxido en formación.

La disociación hasta óxidos de los sulfatos formados, ocurre mediante el modelo de crecimiento bidimensional G1, siendo la etapa limitante, la velocidad de difusión de los productos gaseosos a través de la capa de óxido en formación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHAR, B.N. (1966): Kinetics of solids. Proceeding of the International Clay Conference, Jerusalem.

CAPOTE, N. (1996): "Caracterización del proceso de precipitación-oxidación de sulfuros mixtos obtenidos a partir de licores carbonatos amoniacaes", Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Tesis de Maestría, 52 pp.

GARRIDO, M. (2000): "Precipitación de sulfuros a partir de soluciones amoniacaes", Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, Tesis de Maestría, 60 pp.

JEREZ, A. (1987): "A method for kinetics analysis of non-isothermal decomposition reactions of solids", *Thermochimica Acta*, 115:175-180.

ROMERO, M. M. Y A. NOVOA (1990): "Elección del mecanismo más probable para reacciones en fase sólida mediante el empleo de microcomputadoras" XII Conferencia de Química, Universidad de Oriente.

ROMERO, M. M Y J. LLÓPIZ (1993): "Estudio de la descomposición térmica del sulfuro de níquel más cobalto industrial", *Minería y Geología* X(1): 49-55.

----- (1994): "Investigación cinética y termodinámica del carbonato básico de níquel purificado por Calorimetría Diferencial de Barrido", *Minería y Geología*, XI (1): 25-28.

----- (1996): "Cinética de la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial", *Minería y Geología*, XIII (3): 61- 67.

----- (2000): "Investigación cinética de óxidos no estequiométricos de níquel por reducción termoprogramada", *Minería y Geología*, XVII (3-4): 39-46.

SUÁREZ, A. (1998): "Análisis del proceso de precipitación de sulfuros a partir de los licores carbonato amoniacaes", Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Tesis de Maestría, 70 pp.

TAGAWA, H. (1984): "Thermal decomposition temperatures of metal sulfates", *Thermochimica Acta*, 80: 23-33.

TAGAWA, H. Y H. SAJO (1985): "Kinetics of the thermal decomposition of some transition metal sulfates", *Thermochimica Acta*, 91: 67-77.

VANIUKOV, A. V. Y V. ZAITSEV (1981): *Teoría de los procesos pirometalúrgicos*, Ed. Mir, Moscú.

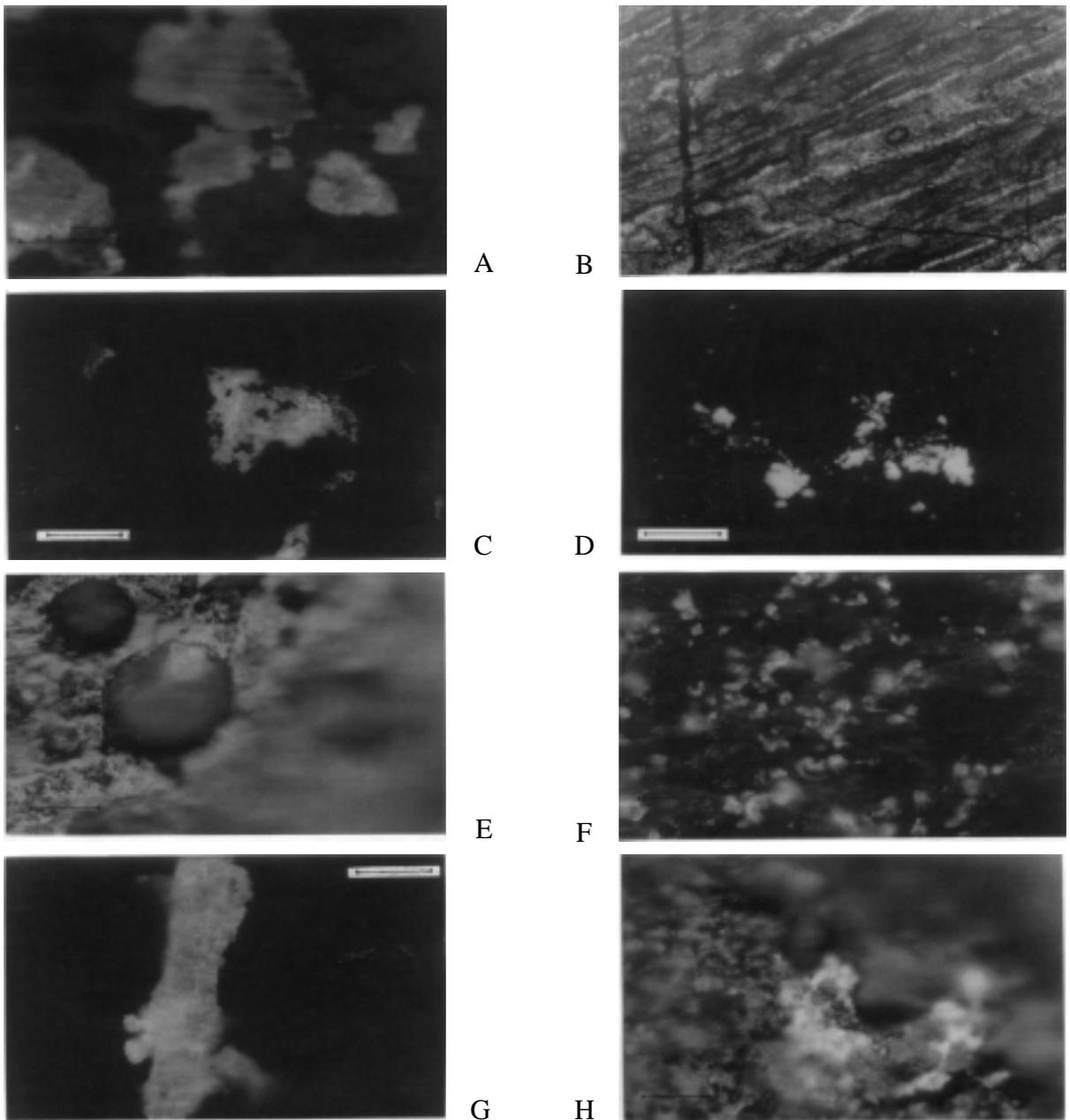


Figura 1. Fotomicrografías de sulfuros mixtos.

FOTO A. Agregados cristalinos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  con  $\text{CaSO}_4$  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 (mm).

FOTO B. Bandas subparalelas de  $\text{NiS}$  alternadas con sulfuros masivos amorfos. La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (mm).

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

FOTO D. Agregados de  $\text{CaSO}_4$  cristalizados y algunas fases de  $\text{CuS}$  rodeadas de sulfuros masivos amorfos. La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (mm).

FOTO E. Fases de  $\text{NiS}$  con inclusiones semiesféricas de  $\text{CaSO}_4$ . La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (mm).

FOTO F. Mezcla de  $\text{CaSO}_4$  con sulfuros masivos, se aprecia agregados de  $\text{CuS}$ . La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (mm).

FOTO G. Cristal de  $\text{CaSO}_4$ . La luz reflejada en aire; polarizada elíptica. Aumento 500X JENAPLO-U longitud de la barra 50 (mm).

FOTO H. Agregados de  $\text{NiS}$  (millerita) superpuestos con agregados de  $\text{CaSO}_4$ . La luz reflejada en aire; polarizada plana. Aumento 200X JENAPLO-U longitud de la barra 20 (mm).

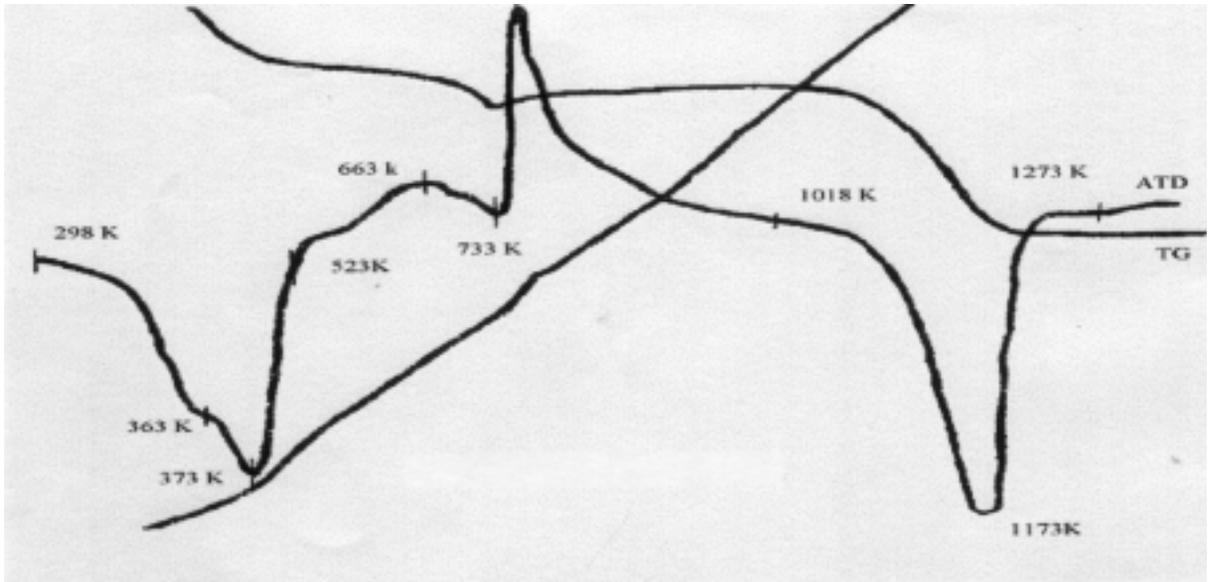


Figura 2. Termograma.

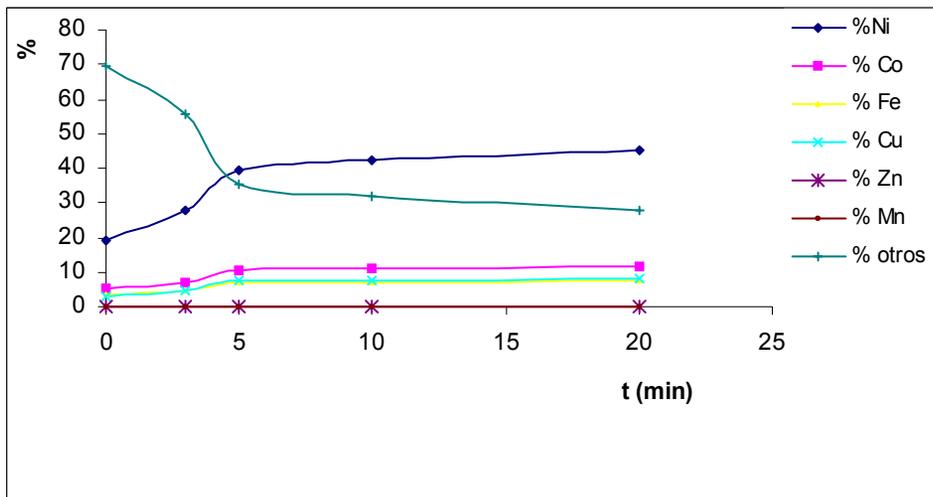


Figura 3. Variación de la composición química en la oxidación isotérmica.

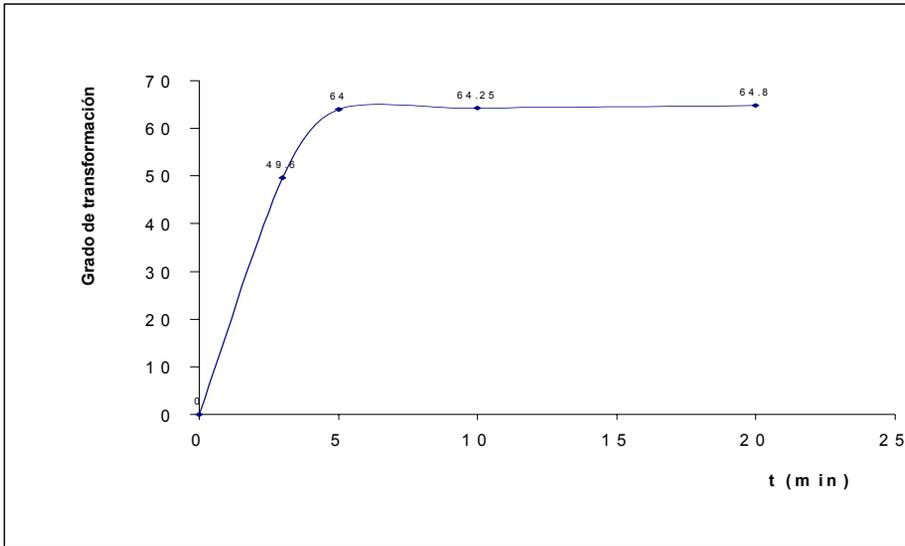


Figura 4. Grado de transformación en la oxidación isotérmica.

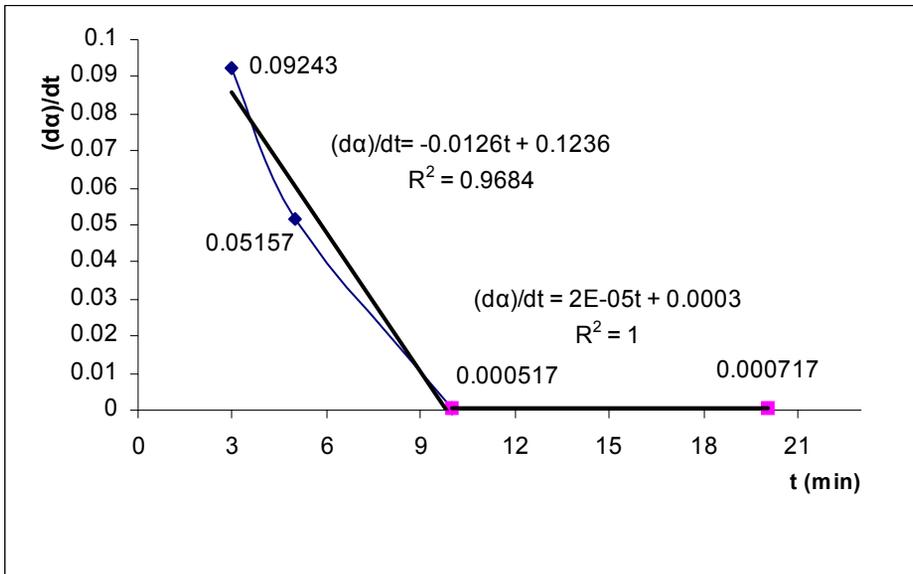


Figura 5. Comportamiento de la velocidad de reacción en el tiempo.

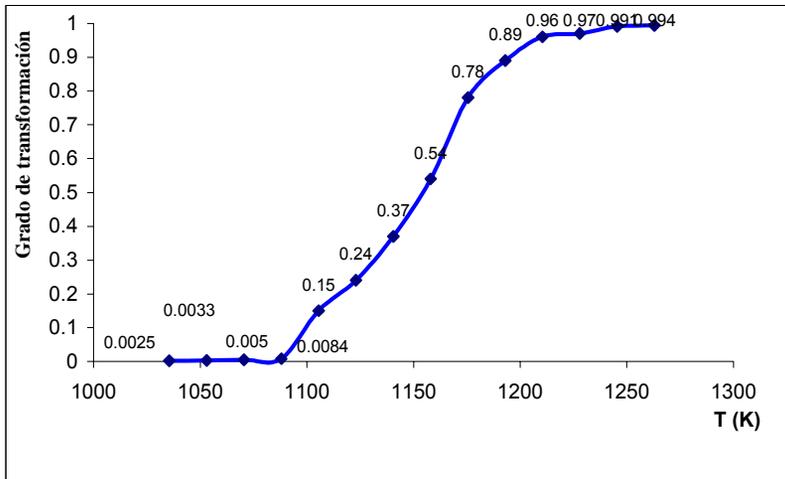


Figura 6. Comportamiento del grado de transformación.

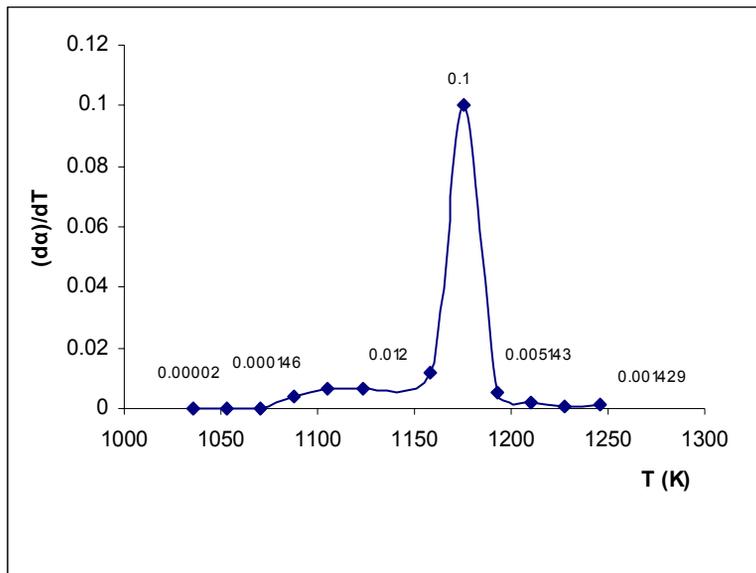


Figura 7. Relación del grado de transformación con la temperatura.

TABLA 1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS CONTENIDOS DEL CONCENTRADO DE SULFUROS										
	Ni %	Co %	Fe %	Cu %	Zn %	Mn %	H <sub>2</sub> O %	NH <sub>3</sub> %	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
Población	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

**TABLA 2. MATRIZ DE CORRELACIÓN**

	Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Mn	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	-0,0313	-0,0517	0,0499	0,3247	-0,0724	0,2449	1			
NH <sub>3</sub>	-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

**TABLA 3. FASES CRISTALINAS DEL CONCENTRADO DE SULFUROS**

FASES	DENOMINACIÓN	FÓRMULA	CARTOTECA
Sigenita	Sulfuro de níquel y cobalto	NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	24-334
Carrollita	Sulfuro de cobalto y cobre	CuCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	42-1450
Linnaeita	Sulfuro de cobalto	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	19-367
Heazlewoodite	Sulfuro de níquel	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	44-1418
	Sulfuro de níquel	Ni <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	14-364
	$\beta$ -Sulfuro de cobalto	CoS	19-366
	$\alpha$ - Sulfuro de cobalto	CoS	2-1459
Godlevskite	Sulfuro de níquel	Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	21-1193
Polydimita	Sulfuro de níquel	Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	8-106
Millerita	Sulfuro de níquel	NiS	12-410
	Sulfuro de cobre	CuS	6-464

**TABLA 4. TAMAÑO DE LOS GRANOS DE LAS FASES PRINCIPALES**

Fases	No. de mediciones	Intervalos ( $\mu$ m)	Promedio ( $\mu$ m)
NiS	10	11,9-38,94	21,24
CuS	4	6,32- 40,15	25,68
Fe(OH) <sub>3</sub>	8	5,3 - 40,15	23,64
(Cu, Ni, Fe)S	1	40,09	40,09