

# BALANCE ENERGÉTICO DEL CALCINADOR DE CARBONATO BÁSICO DE NÍQUEL CON ADICIÓN DE SULFURO DE NÍQUEL: CONSIDERACIONES METODOLÓGICAS

*Energy balance of basic nickel carbonate calcination with  
addition of NiS: methodological considerations*

Antonio R. Chang Cardona<sup>1</sup>  
Reynaldo Molina Hernández<sup>2</sup>  
Ernesto Vega Ramírez<sup>2</sup>  
Manuel Ortiz Rivas<sup>2</sup>

E-mail: achang@ismm.edu.cua

<sup>1</sup> Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa

<sup>2</sup> Empresa niquelífera Ernesto Che Guevara (ECG), Moa

## RESUMEN

En las empresas niqueleras cubanas de tecnología carbonato-amoniaco se realiza la calcinación del Carbonato Básico de Níquel (CBN) con adición del NiS, que se recupera del efluente generado en la destilación del licor producto (LP) de la lixiviación. Esta nueva situación introdujo una modificación en la operación del horno, por lo que se realizó una investigación a escala industrial para establecer una metodología de balance energético que permitiera determinar la nueva norma de consumo de combustible, verificar la relación de masa CBN/NiS previamente establecida y diagnosticar el proceso energético en el horno de tambor rotatorio industrial. Se demuestra que la metodología de balance empleada es válida y que la relación másica de CBN/NiS = 3/1 es óptima.

**PALABRAS CLAVE:** Balance de energía, calcinación, Carbonato Básico de Níquel.

## ABSTRACT

In the nickel cuban companies of carbonate-amoniaco technology it is carried out the calcination of the Basic Carbonate of Nickel (CBN) with addition of the NiS that recovers from the effluent generated in the distillation of the liquor product (LP) of the leaching. This new situation introduced a modification in the operation of the furnace for what was carried out an investigation, to industrial scale, to establish a methodology of energy balance that allowed to determine the new norm of consumption of fuel to settle

down; to verify the relationship of mass previously established CBN/NiS and to diagnose the energy process in the furnace of industrial rotational drum. It is demonstrated that the used methodology of balance is valid and that the relationship CBN/NiS = 3/1 is optimum.

**KEY WORDS:** Energy balance, Calcination, Basic nickel carbonate.

## INTRODUCCIÓN

Las empresas niquelíferas cubanas René Ramos Latour (RRL) y Ernesto Che Guevara (ECG) son las únicas en el mundo que calcinan el Carbonato Básico de Níquel (CBN) con una porción de NiS para obtener NiO. Esta modificación se introdujo en 1995 con la finalidad de recuperar el Ni que se perdía en el efluente generado en la destilación del licor producto (LP) de la lixiviación.

Antes de 1991 no existía una metodología de balance energético validada por la práctica, que permitiera diagnosticar la calcinación del CBN. La tesis doctoral de Romero (1991) aportó los datos necesarios para determinar el calor de disociación del CBN industrial. La adición de NiS modificaba la operación del horno, por lo que se hizo necesaria una investigación a escala industrial para establecer una metodología de balance energético que permitiera: determinar la nueva norma de consumo de combustible, verificar la relación de masa CBN/NiS previamente establecida y diagnosticar el proceso

energético en el horno de tambor rotatorio industrial.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para conocer la composición química de la carga (CBN, NiS, NiO polvillo) se tomaron muestras compósito durante 20 días, siguiendo las normas y métodos de muestreo preestablecidos en la empresa ECG (Molina y Vega, 1995). Los análisis químicos se realizaron en el laboratorio central de la ECG. Se emplearon métodos gravimétricos simples para determinar NiS y S, espectrofotometría de absorción atómica para Co y Fe, y el método gravimétrico en paralelo, mediante balanza analítica con secado infrarrojo, junto al método clásico para determinar H<sub>2</sub>O. Solamente se diferenciaron dichos métodos en el caso del NiO polvillo y producto final, donde se determinó Ni por deposición electrolítica y S por análisis instrumental por combustión. La temperatura en la carcasa del horno en diferentes zonas se midió con un pirómetro óptico. Se registró, además, el consumo real de combustible diario.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

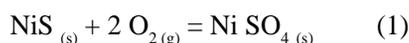
La composición química de las muestras compósito se ofrece en la tabla 1, en tanto los valores promedio de las mediciones realizadas durante los 20 días aparecen en la tabla 2.

La carga alimentada al horno y el NiO descargado se tomaron del balance metalúrgico de la empresa. La tabla 3 muestra los resultados promedio correspondientes a los 20 días de muestreo.

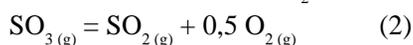
Fue necesario realizar los balances estáticos de materia y energía. La composición racional de 100 kg de CBN seco: NiCO<sub>3</sub> · Ni(OH)<sub>2</sub> · NiSO<sub>4</sub>, es la base del cálculo relativo al balance de masa posterior (Tabla 4). La masa de NiS seco se toma de la relación másica preestablecida empíricamente en las pruebas industriales: M CBN/ M NiS = 3/1 = 33, 33 kg de NiS. En la producción se emplea la relación del polvillo de NiO siguiente:

$$M \text{ CBN} / M \text{ NiO} = 5/1 = 20 \text{ kg de NiO}$$

Se procedió entonces a analizar si la relación M CBN/ M NiS = 3/1 era la óptima. Este análisis se fundamentó en la cantidad de oxígeno necesario para oxidar el sulfuro de níquel por la reacción siguiente:



Por tanto, la masa de oxígeno necesaria es de 11,76 kg. La disociación de sulfato de níquel presente en el CBN libera 1,51 kg de O<sub>2</sub> por la reacción:



Al mismo tiempo, en la disociación del Ni(OH)<sub>2</sub> presente en el CBN se desprenden 10, 27 kg de O<sub>2</sub> en forma de vapor de H<sub>2</sub>O, cuya formación se garantiza con el aire secundario inyectado al horno. Estos resultados (11,78 kg de O<sub>2</sub>) demuestran que el CBN posee la capacidad oxidante demandada por el proceso, lo que garantiza un contacto adecuado con el NiS en el calcinador de tambor, en el cual la atmósfera oxidante propicia su realización.

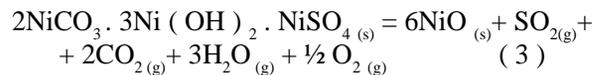
### Balance de materia

#### Entrada

En la práctica industrial el CBN entra al horno con 69,20 % de humedad, equivalente a 224,68 kg de H<sub>2</sub>O, por lo que su masa total es de 324,68 kg. El NiS contiene 63,66 % de humedad, lo cual representa 58,38 kg de H<sub>2</sub>O y 91,72 kg de NiS. El aire secundario correspondiente a los 10,27 kg de O<sub>2</sub>, destinados a la oxidación del NiS, es de 55,36 kg (45,07 kg de N<sub>2</sub>).

#### Salida

Los productos del CBN se determinan por la reacción de su descomposición:



El NiS, primero se oxida hasta sulfato por la reacción (1), y después se descompone hasta NiO junto al del CBN por la reacción:



Para calcular el polvo, se consideró que todo el Ni contenido en él se recicla, lo que junto con otros elementos de la carga constituye un 6,8 % de la masa total de CBN + NiS. Los resultados del balance de materia se muestran en detalle en la tabla 5.

El combustible carbónico líquido empleado posee la composición química siguiente (%): C = 85,96; H = 10,52; S = 2,5; N<sub>2</sub> = 0,5; O<sub>2</sub> = 0,5; A = 0,02.

El coeficiente de exceso de aire (α) es de 1,2. Los resultados del balance de 1 kg de combustible, de acuerdo con la metodología clásica (Chang y Yuzhaninov, 1997), se reflejan en la tabla 6.

### Balance de energía

Los datos termodinámicos utilizados en todo el balance se tomaron de Rabinovich y Javin (1978) y de Samsonov (1980). Para determinar el consumo de combustible (X) es necesario determinar previamente los índices siguientes:

#### Entrada

1. La fuente principal de suministro de energía es el calor aportado por la combustión de la masa de combustible (X):  $Q_1 = Q_m \cdot X$ , donde  $Q_m = 40\,475,4$  KJ/kg.
2. El calor físico aportado por el combustible precalentado hasta  $110\text{ }^\circ\text{C}$  es equivalente a:  
 $Q_2 = C_{PC} \cdot X \cdot t_c = 231 \cdot X$ , donde  $C_{PC} = 2,1$  KJ/(kg.grad).
3. El aire primario destinado a la combustión del combustible a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  aporta un calor físico equivalente a:  
 $Q_3 = V_{\text{pract}} \cdot X \cdot C_{PA} \cdot t_a = 597,1 \cdot X$ , donde  $V_{\text{pract}} = V_{\text{aire}} \cdot (a) = 15,31$  m<sup>3</sup>/kg, y  $C_{PA} = 1,3$  KJ/(m<sup>3</sup> . grad).
4. El NiS al oxidarse hasta sulfato por la reacción (1) con un  $\Delta H_R = -796,22$  KJ/mol, aporta un calor al sistema  $Q_4 = 205\,463$  KJ.

### Salida

La energía que necesita consumir la carga para convertirse en producto se determina por los índices siguientes:

5. Calor necesario para el calentamiento y evaporación de la humedad de la carga:  $Q_5 = M_{H_2O} \cdot C_{Pag} \cdot (100 - 80) + M_{H_2O} \cdot \lambda$ , donde los valores correspondientes son los siguientes:  $Q_5 = (224,68 + 58,39) \cdot 4,19 \cdot 20 + 283,07 \cdot 2258,4 = 663\,005$  KJ.
6. Calor de las reacciones endotérmicas. Este índice se puede determinar con mayor exactitud gracias a los resultados reportados por Romero y Llópiz (1994), según los cuales la disociación completa del CBN ocurre en tres etapas: I. Eliminación de la humedad externa (la energía necesaria se calculó en el índice 5); II. Eliminación del H<sub>2</sub>O interna presente en la estructura cristalina del CBN con un  $\Delta H_R = 233,7$  KJ/kg; III. Disociación del CBN con un  $\Delta H_R = 299,87$  KJ/kg. Por tanto, el CBN seco consumirá una energía de  $Q_{6,1} = 100 \cdot 533,57 = 53\,357$  KJ. Por otro lado, la disociación del sulfato de níquel procedente del NiS consumirá  $Q_{6,2} = 90\,910$  KJ, lo que significa un total de energía  $Q_6 = 144\,267$  KJ.
7. Calor necesario para calentar el material sólido y el producto en el horno, el cual dividiremos en dos partes: La primera, correspondiente al calentamiento de la carga seca desde la temperatura de entrada hasta la temperatura de las cadenas;  $Q_{7,1} = 153,33 \cdot 1,31 \cdot (300 - 80) = 44\,190$  KJ, donde  $1,31$  KJ/(Kg.grad) es la capacidad calorífica de la carga seca. La segunda corresponde al calentamiento del material que sale de la zona de las cadenas hasta la temperatura del producto final;  $Q_{7,2} = 84,59 \cdot 1,08 \cdot 750 - 153,33 \cdot 1,227 \cdot 300 = 12\,074$  KJ, donde  $1,08$  y  $1,227$  son las  $C_p$  en KJ/(Kg.grad) del NiO y la del material, respectivamente. Por tanto, la energía total de este índice es  $Q_7 = 56\,264$  KJ.

Las pérdidas de energía en el horno se caracterizan por los índices siguientes:

8. Calor físico de los gases salientes: Se compone del calor portado por los gases de combustión y tecnológicos. El calor de los gases tecnológicos se puede determinar directamente por la expresión:  $Q_{8,1} = V_{G,T} \cdot C_{P,GT} \cdot t_g^s = 296\,505$  KJ, donde:  $V_{G,T} = 336,52$  m<sup>3</sup> es el volumen de gases tecnológicos producido por cada 491,76 kg de carga total o 436,4 kg de carga sólida;  $C_{P,GT} = 1,96$  KJ / (m<sup>3</sup> . grad) y la temperatura de salida de los gases  $t_g^s = 450\text{ }^\circ\text{C}$ . El calor de los gases de combustión está en función de X y se determinará por la expresión  $Q_{8,2} = V_{GC} \cdot X \cdot C_{P,GC} \cdot t_g^s = 9\,344,706 \cdot X$ , donde  $V_{GC} = 14,64$  m<sup>3</sup> / kg y  $C_{P,GC} = 1,418$  KJ / (m<sup>3</sup> . grad). Por tanto, la ecuación general de este índice será:  $Q_8 = 296\,505 + 9\,344,706 \cdot X$ .
9. Calor físico del polvo:  $Q_9 = 28,46 \cdot 0,77 \cdot 450 = 9\,861$  KJ, donde  $0,77$  KJ / (kg . grad) es la capacidad calorífica específica del polvo.
10. Las pérdidas al medio ambiente, a través de las paredes del horno, se determinan por la expresión siguiente:

$$Q_{10} = \frac{2\pi L (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \cdot \tau_{\text{balance}}}{\sum (1/\lambda) \cdot \ln(d_{\text{ext}}/d_{\text{int}})}$$

El cálculo se hace por la metodología clásica (Chang, 1997). Las capas de la pared son el refractario y la

ZONA	$\lambda$ , W / (m . grad) (MATERIAL)	Espesor, m	Longitud zona L,m
Secado-cadena	0,835+0,00058T (CHAMOTA)	0,20	20
Calcificación	1,68 - 0,00023 T (MULLITA)	0,25	24
	46,5	0,020	
Carcaza del horno (Acero termorresistente)			

carcaza. El diámetro exterior del horno es 3,15 m; el resto de los datos se muestra a continuación:

El tiempo de balance ( $\tau_{\text{balance}}$ ) se determina por la productividad del horno por carga

$A = 9,6$  t / h. Por tanto, para 436,40 kg de carga balanceada:

$$\tau_{\text{balance}} = 0,4364 / 9,6 = 0,045 \text{ h} = 163,65 \text{ seg, y } Q_{10} = 143\,667 \text{ KJ}$$

Para determinar el consumo de combustible, igualamos los índices de entrada y salida de energía, y despejamos  $X = 34,673$  kg de petróleo / t de carga, o sea,  $X_1 = 79,45$  kg / t.

Conocida X se puede determinar el total de gases de combustión, así como el volumen y el contenido de los gases salientes (Tabla 7).

Sustituyendo X en cada índice, obtenemos la tabla 8 del balance energético general. Si no consideramos en los índices de entrada el calor aportado por las reacciones exotérmicas, entonces  $X_2 = 94,18$  kg/t. Si comparamos dicho valor con el de la tabla 3 observamos que la diferencia es admisible, lo que valida esta metodología de balance energético. Por tanto, es posible disminuir la norma de consumo de petróleo en el horno, lo cual significa un ahorro apreciable de petróleo de alrededor de 15 kg/t, debido al aprovechamiento del calor de la oxidación del NiS, y de 21 kg/t con relación al medido en la industria (ver Tabla 3).

De acuerdo con la tabla 8, el rendimiento energético del horno es bajo (alrededor de 53 %). Para mejorarlo y disminuir la norma de consumo de petróleo es necesario analizar la estructura de salida de energía:

1. El 79 % de la energía se consume en la evaporación de la humedad externa de la carga (41 %) y en las pérdidas físicas con los gases (38 %). En este último, el  $H_2O_{(g)}$  posee el 47 % de la energía, lo que representa el 17 % del total. Significa que la energía consumida por la humedad de la carga, desde su calentamiento hasta su salida con los gases, está en el orden del 58 % del total de entrada. Estos valores nos invitan a evaluar diferentes alternativas para disminuir la humedad de la carga. Si esto es posible, se podrán estudiar alternativas a fin de emplear el  $CO_2$  contenido en los gases salientes, en la producción de licor fuerte (LF) para Lixiviación y Lavado, además de poder aprovechar el calor de los gases salientes.
2. Las pérdidas al medio ambiente están entre un 3 – 5 % por encima de la media mundial, lo que

permite recomendar el estudio de factibilidad de una capa de material termoaislante con un ahorro potencial de 3 kg de petróleo / t carga.

## CONCLUSIONES

1. La metodología de balance empleada fue validada para su uso práctico.
2. Se disminuyó la norma de consumo de petróleo en el horno con un ahorro de 15 kg/t, debido al aprovechamiento del calor de las reacciones exotérmicas de la oxidación del NiS y de 21 kg/t con relación al utilizado en la industria.
3. Se propone realizar estudios de factibilidad para minimizar el contenido de humedad de la carga por su predominante influencia en la estructura de consumo de energía (58%).
4. La modificación del revestimiento del horno, incluyendo un material termoaislante entre la carcasa y el ladrillo, permite un ahorro de alrededor de 3 kg de petróleo por tonelada de carga.
5. La relación másica de CBN/NiS = 3/1 es óptima en la carga.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHANG, A.R, I.A. YUZHANINOV, 1997: *Cálculo de los principales procesos en los hornos metalúrgicos*, 250 pp., Ed. Félix Varela, La Habana.
- MOLINA, H.R., R. E. VEGA, 1995: "Asimilación y control de la tecnología de adición de sulfuro de níquel al horno de calcinación", 85 pp. ISMM, Facultad de Metalurgia y Electromecánica (Trabajo de diploma).
- RABINOVICH V.A., Z. YA. JAVIN, 1978: *Pequeño manual de magnitudes físico-químicas*, 391 pp., Ed. Química, Leningrado (en ruso).
- ROMERO, M.M., 1991: "Cinética de las reacciones topoquímicas", 139 pp., IMRE, Universidad de La Habana (Tesis de doctorado en Ciencias Químicas).
- ROMERO, M.M. Y J.C. LLÓPIZ, 1994: "Investigación cinética y termodinámica del carbonato básico de níquel industrial purificado por Colorimetría Diferencial de Barrido", *Minería y Geología* XI(1) :25-28.
- SAMSONOV, G.V., 1980: *Propiedades físico- químicas de los óxidos*. 472 pp., Ed. Metalurgia, 2da ed., Moscú (en ruso).

**TABLA 1. VALORES PROMEDIOS EN % DE LAS 20 MUESTRAS COMPÓSITO DIARIAS, TOMADAS EN EL CALCINADOR A LA ENTRADA Y SALIDA DEL MISMO**

	CBN	NiS	NiO polvillo	NiO producto final
Ni	49,69	45,45	74,56	76,67
Co	0,64	0,25	1,35	1,19
Fe	0,11	0,22	0,37	0,32
S	3,02	19,60	0,06	0,0034
H <sub>2</sub> O	69,20	63,66	---	---
CO <sub>2</sub>	4,90	---	---	---

**TABLA 2. VALORES PROMEDIO DE LA TEMPERATURA EXTERIOR (T CUBIERTA) E INTERIOR (T INTERIOR) DEL HORNO POR ZONA**

ZONA	Secado-cadena	Calcinación
T interior, °C	448, 5	853,3
T cubierta, °C	150,87	413,26

**TABLA 3. VALORES PROMEDIO DEL CONSUMO DE COMBUSTIBLE POR TONELADA MÉTRICA (t) DE CARGA. PRODUCCIÓN REALIZADA DE NiO Y SINTER**

Carga alimentada, t	Consumo de petróleo, t	X, kg petróleo/ t de carga	NiO descargado, t	Sinter producido, t
230,44	23,20	100,68	41,91	37,80

**TABLA 4. COMPOSICIÓN RACIONAL DE LA CARGA CON RELACIÓN A 100 KG DE CBN SECO**

Materiales	Ni	S	C	O	H <sub>2</sub> O	Otros	Total
CBN	49,69	3,02	1,34	23,15	11,55	11,25	100
NiS	15,15	6,53				11,65	33,33
NiO (polvillo )	14,91	0,012		4,06		1,02	20,00
Total	79,75	9,56	1,34	27,21	11,55	23,92	153,33

**TABLA 5. BALANCE DE MATERIA DEL HORNO DE CALCINACIÓN DEL CBN MEZCLADO CON NiS**

ENTRADA								
Productos	N <sub>2</sub>	Ni	S	C	O	H <sub>2</sub> O	Otros	Total
CBN	---	49,69	3,02	1,34	23,15	236,23	11,25	324,68
NiS	---	15,15	6,53	---	---	58,39	11,65	91,72
NiO (polvillo )	---	14,91	0,012	---	4,06	---	1,02	20
Aire	45,09	---	---	---	10,27	---	---	55,36
Total	45,09	79,75	9,56	1,34	37,48	294,62	23,92	491,76
SALIDA								
NiO productofinal		64,86			17,67		2,06	84,59
CO <sub>2</sub>				1,34	3,56			4,9
SO <sub>2</sub>			9,56		9,56			19,12
O <sub>2</sub>					3,57			3,57
H <sub>2</sub> O						294,62		294,62
N <sub>2</sub>	45,09							45,09
Otros							11,43	11,43
Polvo		14,91			3,12		10,43	28,46
Total	45,09	79,75	9,56	1,34	37,48	294,62	23,92	491,76

TABLA 6. BALANCE MATERIAL DE 1 KG DE COMBUSTIBLE LÍQUIDO							
ENTRADA							
	C	H	O	N	S	A	Total
Combustible	0,8596	0,1052	0,005	0,005	0,025	0,0002	1
Aire			3,78	12,65			16,43
Total	0,8596	0,1052	3,785	12,655	0,025	0,0002	17,43
SALIDA							
CO <sub>2</sub>	0,8596		2,2923				3,1519
SO <sub>2</sub>			0,025		0,025		0,050
H <sub>2</sub> O		0,1052	0,8333				0,9385
O <sub>2</sub>			0,634				0,0634
N <sub>2</sub>				12,655			12,655
A						0,0002	0,0002
Total	0,8596	0,1052	3,785	12,655	0,025	0,0002	17,43

TABLA 7. VOLUMEN DE GASES SALIENTES DEL HORNO					
TIPO DE GAS	VOLUMEN DE GASES, m <sup>3</sup>			%	
	Tecnológicos	De combustión	TOTAL		
CO <sub>2</sub>	2,49	55,48	57,97	6,87	
SO <sub>2</sub>	2,81	0,69	3,50	0,41	
O <sub>2</sub>	0,16	15,26	15,42	1,83	
N <sub>2</sub>		395,62	395,62	46,87	
H <sub>2</sub> O	331,06	40,57	371,63	G, Tecnol 39,22	Total 44,02
TOTAL	336,52	507,62	844,14	100	

TABLA 8. BALANCE ENERGÉTICO DEL HORNO DE CALCINACIÓN DEL CBN CON ADICIÓN DE NiS		
ENTRADA		
ÍNDICE	KJ	%
Q <sub>1</sub> = Calor de la combustión del combustible	1 403 403	85,70
Q <sub>2</sub> = Calor físico del combustible	8 009	0,49
Q <sub>3</sub> = Calor físico del aire	20 703	1,26
Q <sub>4</sub> = Calor de las reacciones exotérmicas de la oxidación del NiS	205 463	12,55
TOTAL	1 637 578	100
SALIDA		
Q <sub>5</sub> = Calor para calentar y evaporar la humedad de la carga	663 005	40,49
Q <sub>6</sub> = Calor de las reacciones endotérmicas	144 267	8,81
Q <sub>7</sub> = Calor para calentar el material y el producto	56 264	3,44
Q <sub>8</sub> = Calor físico de los gases salientes	620 514	37,89
Q <sub>9</sub> = Calor físico del polvo	9 861	0,60
Q <sub>10</sub> = Calor perdido al medio ambiente	143 667	8,77
TOTAL	1 637 578	100