

III. Con la introducción del esquema combinado de recuperación de los minerales de cobre y sobre la base de la experiencia de otros países, se espera aumentar la recuperación de cobre hasta el 80 %, que representa un 25 % o más de lo que obtiene la planta actualmente con el método de flotación selectiva.

En conclusión, se puede decir que con la introducción de los métodos hidrometalúrgicos y bacteriológicos para la recuperación de cobre, de las menas y colas en la mina El Cobre, se puede esperar un aumento considerable de la producción industrial, que representa mayor ganancia para la Empresa Minera de Santiago de Cuba.

En resumen, queremos emitir nuestra recomendación sobre la necesidad de la introducción rápida de estos métodos de cobre, con el objeto de acumular experiencia con los mismos, a fin de poderlos utilizar en otros tipos de menas y yacimientos.

La República de Cuba se encuentra en una zona tropical, donde existen todas las condiciones para la oxidación rápida de los minerales, buenas condiciones y temperatura para el desarrollo de las microbacterias y creemos que los métodos hidrometalúrgicos y bacteriológicos seguramente van a encontrar una amplia aplicación y para otros yacimientos de cobre, que en estos momentos están en la etapa de exploración geológica.

CDU: 660.074:543.251 (729.16)

CINETICA DE LA REDUCCION DE LOS MINERALES OXIDADOS DE NIQUEL DE CUBA

RESUMEN

En este trabajo se expone el estudio de la cinética de reducción de los minerales oxidados de níquel.

Los resultados de este estudio demostraron que es posible intensificar el proceso, mediante la utilización de un reductor más efectivo (el petróleo) que el gas pobre. Además, es factible ir a la sustitución del gas pobre producido a partir de la antracita (combustible deficitario) por un gas de bajo contenido de monóxido de carbono, producto de la combustión incompleta del petróleo.

Se determinaron las constantes de velocidad de reacción bajo diferentes condiciones reductoras, así como la energía de activación. También se reportan las condiciones óptimas de reducción de los minerales oxidados de níquel, en las cuales se alcanza alta extracción del níquel y sobre todo de cobalto.

José Castellanos Suárez. C. Sc.
Investigador Titular
CIPIMM

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД КУБЫ

Резюме

В этой работе излагается анализ кинетики восстановления окисленных никелевых руд.

Результаты исследования показали, что существует возможность интенсификации процесса с помощью использования более эффективного восстановителя (нефть), чем бедный газ. Кроме этого, показано что более результативна замена бедного газа, производимого из антрацита, на газ с низким содержанием окиси углерода, полученного в результате неполного сгорания нефти.

Определены константы скорости реакции при различных условиях процесса восстановления, энергия активации и оптимальные условия процесса восстановления окисленных никелевых руд, при которых достигается высокая степень извлечения никеля и, в особенности, кобальта.

En la República de Cuba se encuentran grandes yacimientos de los minerales de hierro, con contenidos significativos de níquel, los cuales se extienden fundamentalmente por la costa norte de Oriente. Las reservas se estiman en más de 500 millones de toneladas de lateritas.

En el transcurso de algunos años, en el Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero-Metalúrgica y en la Empresa "Comandante René Ramos Latour" en Nicaro, se ha investigado intensamente la elaboración de los minerales oxidados de níquel.

Las investigaciones se han enfocado hacia la elaboración de estos minerales, por el proceso carbonato-amoniaco (proceso Caron). Como resultado de esto, se perfeccionó el proceso, el cual se aplicará en las nuevas plantas en construcción en el país. Cuba planifica aumentar la producción de níquel a más de 90 000 t/año mediante esta tecnología [4].

En la elaboración de los minerales oxidados de níquel por el proceso Caron y la mena, previa reducción selectiva durante la cual los metales (níquel y cobalto) pasan a formas más activas, se somete al proceso de lixiviación amoniaco.

Es conocido que los índices fundamentales del proceso dependen del grado de reducción de los metales: níquel, cobalto y hierro. Un alto grado de metalización del níquel y el cobalto no siempre garantiza que se alcance la extracción óptima de los metales en el proceso de lixiviación. Teniendo en consideración estos elementos, es necesario prestar atención a la reducción y determinar cómo influyen los diferentes parámetros tecnológicos del proceso sobre la velocidad de reducción de los metales, evaluada por la lixiviación amoniacal del mineral reducido.

En el proceso Caron (Empresa "Comandante René Ramos Latour" en Nicaro) se utiliza en calidad de agente reductor, gas pobre, con un contenido de 26 % de CO.

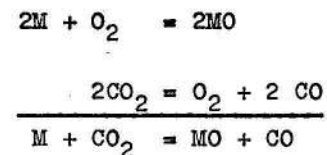
Con el aumento del precio de los combustibles, es necesario ir a la sustitución de los combustibles caros o deficitarios por agentes reductores más efectivos o con efectividad similar a los que se utilizan actualmente, pero más baratos.

En este trabajo se comparan los resultados de la reducción con gas pobre, producido a partir de la antracita deficitaria, con petróleo y con reductores de bajo contenido de monóxido de carbono.

FUNDAMENTO TEORICO

El estudio termodinámico de la reducción sólido-gas del sistema químico, constituido por la ferralita (cuyo componente fundamental es la limonita, que se puede asimilar como una mezcla hidroxilada de hierro y níquel), se enfoca hacia dos sistemas: Fe-O y Ni-O.

La forma más simple de representar la reacción de óxido-reducción:



está caracterizada por una constante de equilibrio K, en función de la temperatura:

$$K = \frac{a_{MO} \cdot p_{CO}}{a_M \cdot p_{CO_2}}$$

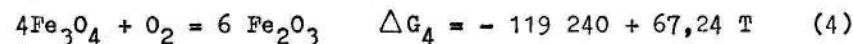
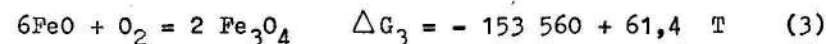
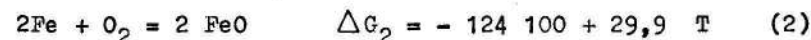
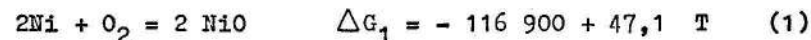
donde a_{MO} y a_M representan la actividad de las fases sólidas en equilibrio. Para un sistema puro $a_{MO} = a_M = 1$.

$$K = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$$

La variación de energía libre (cal. mol⁻¹) está vinculada a la constante de equilibrio de la reacción por:

$$\Delta G = RT \ln K$$

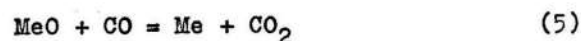
Las reacciones de óxido-reducción susceptibles de producirse en el sistema Fe-O y Ni-O de la ferralita son:



Estudios realizados demuestran que la reducción de los minerales oxidados de níquel es mucho más compleja que el sistema descrito anteriormente.

En las condiciones de operación de los hornos industriales no se alcanza el equilibrio, pero sí es de interés determinar la velocidad de reacción para diferentes condiciones, seleccionando aquellas que ofrezcan mejores índices técnico-económicos.

La reacción más simple que representa la reducción es:



donde Me es el metal: níquel o cobalto.

La velocidad de reducción viene dada por la ecuación:

$$r = K_r a_{\text{MeO}} \cdot a_{\text{CO}}$$

Existen distintos métodos para la determinación de la constante de velocidad de la reacción. Eberl [5] propone la siguiente expresión:

$$K_r = \frac{2,303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) \quad (6)$$

$$\log (a-x) = \log a - \frac{K_r t}{2,303} \quad (7)$$

donde: x es la fracción de la sustancia que ha reaccionado

K_r es la constante de la velocidad de reacción

De la expresión (7) se ve que para la reacción de primer orden, la dependencia $\log(a-x)$ contra t debe ser una

recta. En este caso, la constante se determina por la pendiente de la recta o por la expresión:

$$K_r = \frac{0,693}{t_{0,5}} \quad (8)$$

donde, $t_{0,5}$ es el tiempo necesario para que reaccione el 50 % de la sustancia.

Los resultados experimentales demuestran que el proceso de reducción se puede representar por una reacción de primer orden [1].

La energía de activación se determinó por la expresión:

$$K_r = A \exp(-E/RT) \quad (9)$$

donde E es la energía de activación y A la constante exponencial.

$$\log K_r = \log A - E/2,303 RT \quad (10)$$

La energía de activación se puede determinar trazando $\log K_r$ contra $1/T$, donde la pendiente de la recta es $-E/2,303 R$.

En aquellos casos en que se conozcan dos constantes de velocidad de reacción a dos temperaturas, la energía de activación se puede determinar por la expresión:

$$\log \frac{K_{r2}}{K_{r1}} = \frac{E}{2,303 R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (11)$$

MATERIALES UTILIZADOS Y METODICA DE LA INVESTIGACION

En la investigación se utilizaron diferentes minerales de distintos yacimientos de la República de Cuba, tales como: laterita y serpentina, cuya composición química aparece en la Tabla 1.

TABLA 1. Composición de los minerales oxidados de níquel.

Tipo	Composición (%)					
	Ni	Co	Fe	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
Laterita	1,20-1,46	0,08-0,13	36,0-52,0	4,2-15,1	0,7-5,9	2,9-7,5
Serpentina	1,50	0,04	12,5	35,0	23,0	6,0

El estudio de la reducción de los minerales se realizó utilizando distintos agentes reductores: reductores líquidos (petróleo) y gaseosos (gas reductor). La composición del gas reductor empleado aparece en la Tabla 2.

TABLA 2. Composición del gas reductor.

Tipo	N	Composición (%)			
		CO	CO ₂	H ₂	N ₂
Gas pobre	1	26	3,6	14	56,4
	2	26	7,1	10,3	56,6
	3	32,6	48,0	-	19,4
Gas pobre débil	4	18,1	24,1	-	57,0
	5	17,3	11,0	-	71,7
	6	11,1	16,3	-	72,6
	7	8,1	12,4	-	79,5

La granulometría de los minerales investigados fue de 80-85 % -74 μ m.

El grado de reducción del níquel, cobalto y hierro, se determinó mediante el análisis químico y mediante la prueba de lixiviación estándar [3].

METODICA DE LA INVESTIGACION

Para el estudio de la cinética de reducción de los minerales oxidados de níquel, se utilizaron diferentes metodicas:

Metódica A: El mineral en forma de pelets se redujo en un reactor vertical de cama estática (Figura 1) [1].

Metódica B: Se utilizó un horno de cama estática, en el cual el mineral se reducía en un bote-cito [6, 7].

Metódica C: El mineral se redujo en condiciones dinámicas en un horno tipo botella [7, 2].

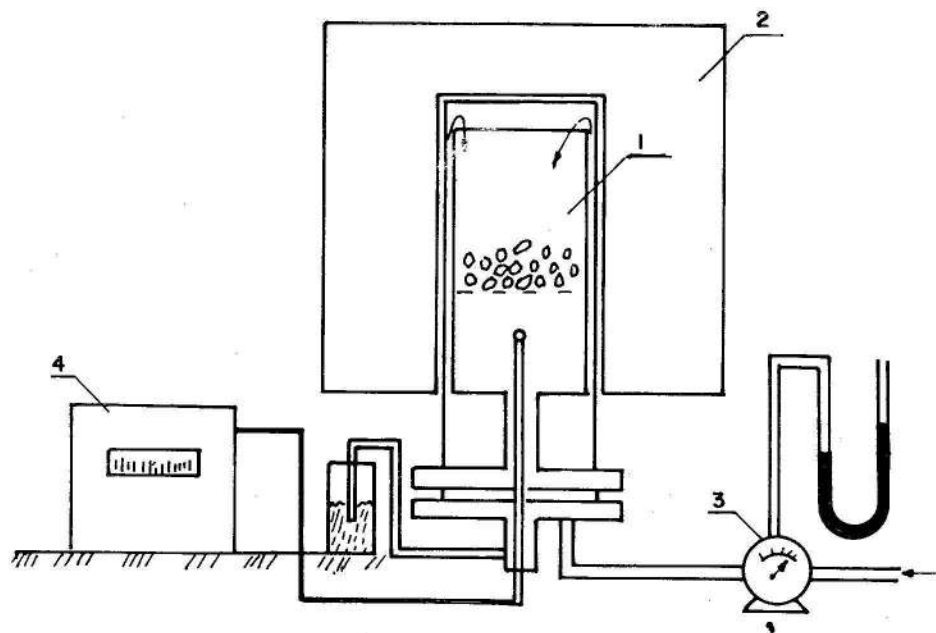
Metódica D: Se estudió la reducción de los minerales oxidados de níquel en un horno de piso (tipo Herreshoff) con capacidad de 6 t/día (Figura 2) [3].

RESULTADOS DE LA INVESTIGACION

Los resultados de la investigación demostraron que el proceso de difusión desempeña un papel importante en la reducción, cuando se aumenta el diámetro de los pelets a más de 5-6 mm (Figura 3).

Aumentando el flujo de reductores hasta 2,5-2,8 100/min/kg mineral, el proceso de difusión deja de ser el factor determinante en la reducción del óxido de níquel (Figura 4), mientras que para el cobalto influye significativamente.

Con un aumento del flujo de reductores [1], se incrementa el grado de reducción de los óxidos de hierro hasta FeO y



- 1. REACTOR
- 2. HORNO
- 3. ROTAMETRO
- 4. TERMOPAR

Fig. 1. Instalación de laboratorio para el estudio de la cinética.

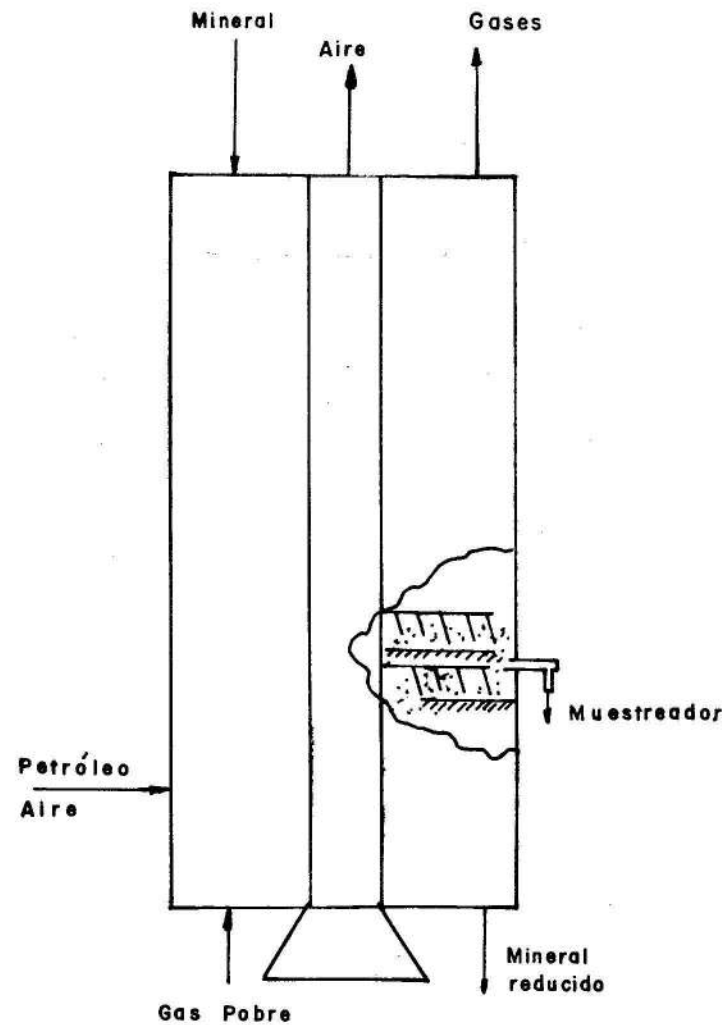


Fig. 2. Horno de piso de la planta piloto de la Fábrica de Nicaro.

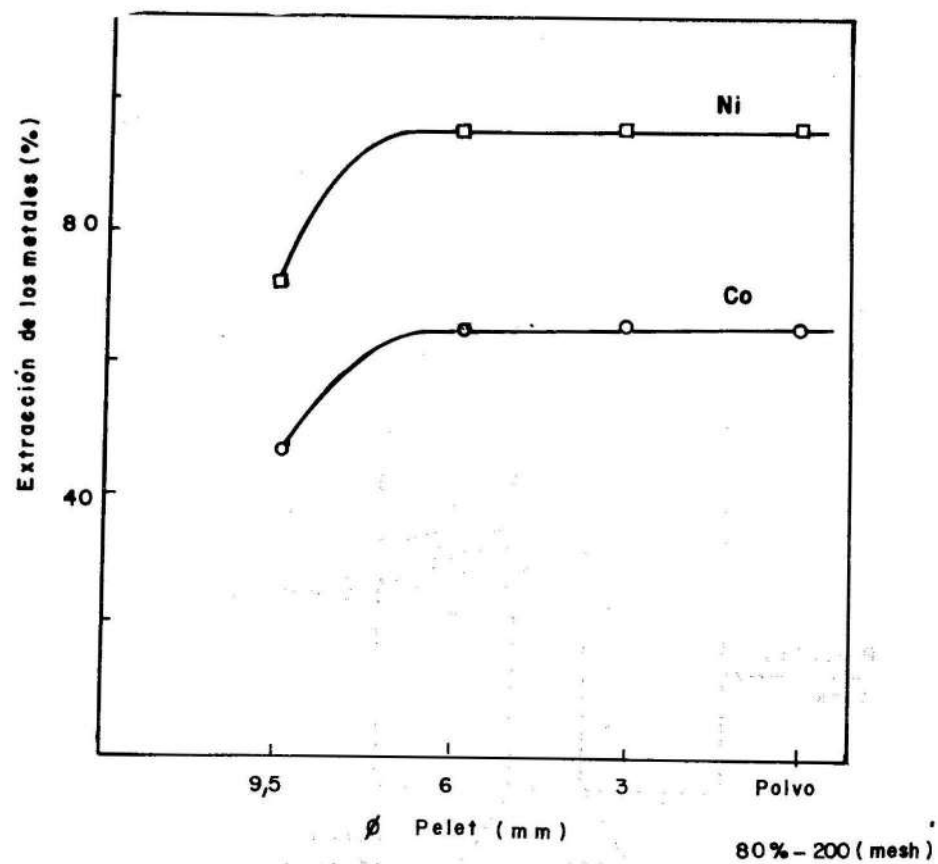


Fig. 3. Influencia del tamaño de los pellets sobre la extracción de los metales en solución.

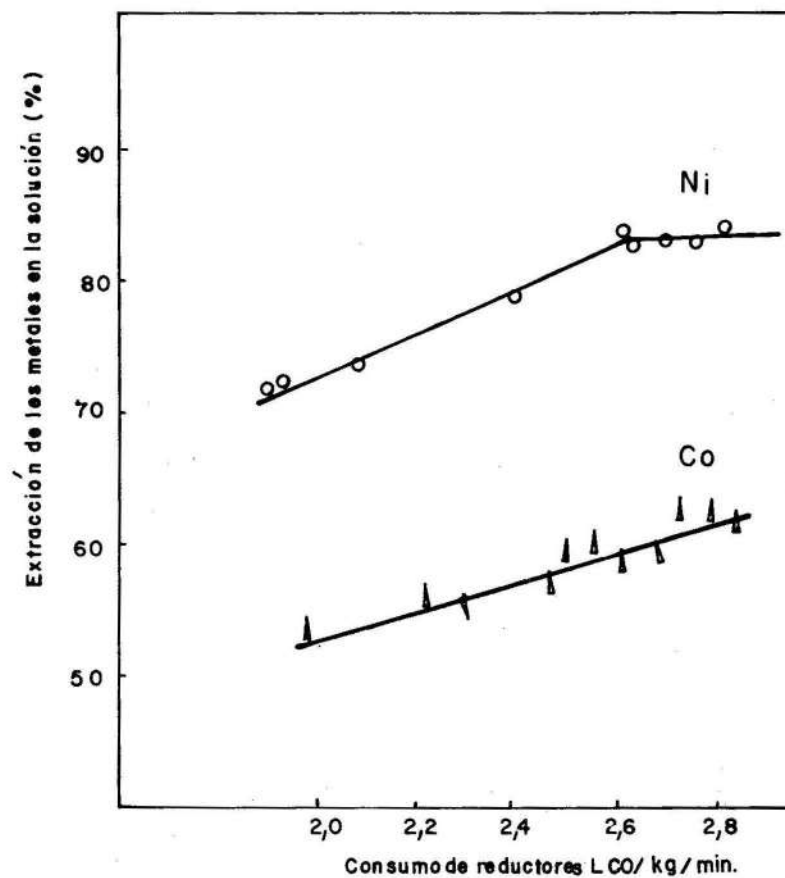


Fig. 4. Influencia del consumo del reductor sobre la extracción de los metales en la solución.

hierro metálico, disminuyendo el contenido de fracción magnética en el mineral reducido.

Como se ha demostrado [9, 10], el grado de reducción del hierro y el contenido de fracción magnética en el mineral reducido influyen en la velocidad de disolución de los metales y en la velocidad de sedimentación de la pulpa.

El flujo de reductor óptimo se encuentra en el rango de 2,6-3,0 l CO/min/g de mineral.

Aumentando la relación CO_2/CO de 1,3 hasta 1,7, no cambia significativamente la extracción de níquel y cobalto, pero la disminución de las condiciones reductoras (concentración de CO) incrementa el contenido de fracción magnética, es decir, disminuye el grado de reducción del hierro hasta el metal (Figuras 5 y 6).

Estos resultados indican que es recomendable aumentar la relación CO_2/CO , con el fin de mejorar los índices del proceso de lixiviación [10].

La temperatura óptima para la reducción del níquel es 700-730 °C, y del cobalto 660-650 °C (Figura 7). Al aumentar la temperatura de reducción, se incrementa significativamente la reducción de los óxidos de hierro hasta llegar a convertirse en un metal [1]. Un aumento del contenido del hierro en la aleación Fe-Ni en el mineral reducido disminuye la velocidad de disolución de los metales en la solución amoniacal (Kravkoski), lo cual explica la caída de la extracción de los metales. Con el incremento de la cantidad de hierro metálico y durante su transformación en hidróxido de hierro, aumentan las pérdidas de los metales por sorción, sobre todo de cobalto (Kravkoski).

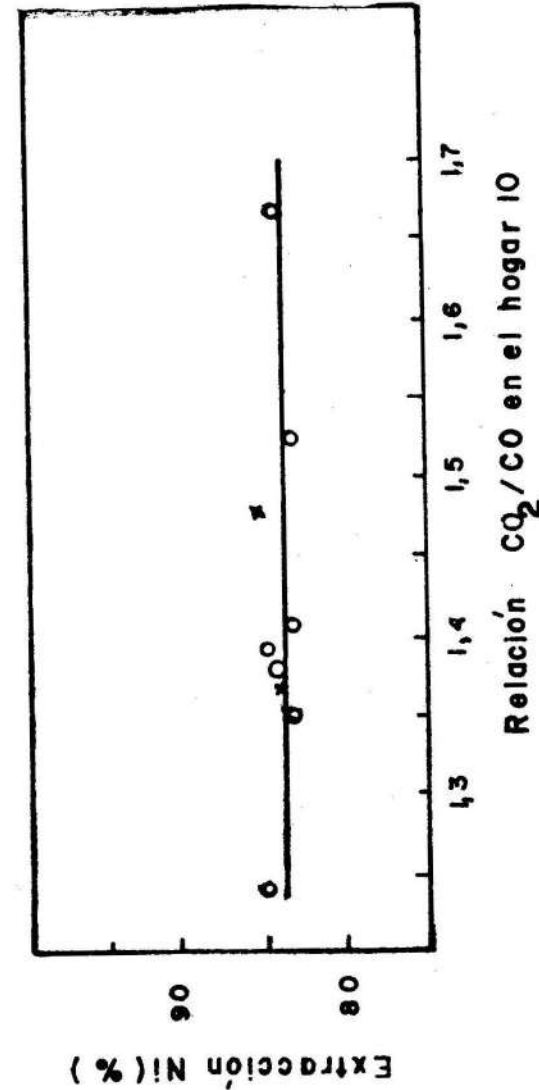


Fig. 5. Influencia de la relación CO_2/CO en los gases sobre la extracción de níquel en la solución amoniacal.

Extracción de Co (%) o contenido de fracción magnética

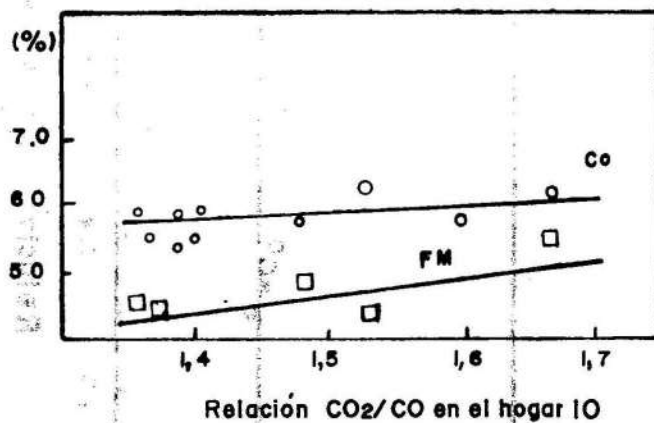


Fig. 6. Influencia de la relación CO₂/CO en los gases sobre la extracción de cobalto en la solución amoniacal y el contenido de fracción magnética en el mineral reducido.

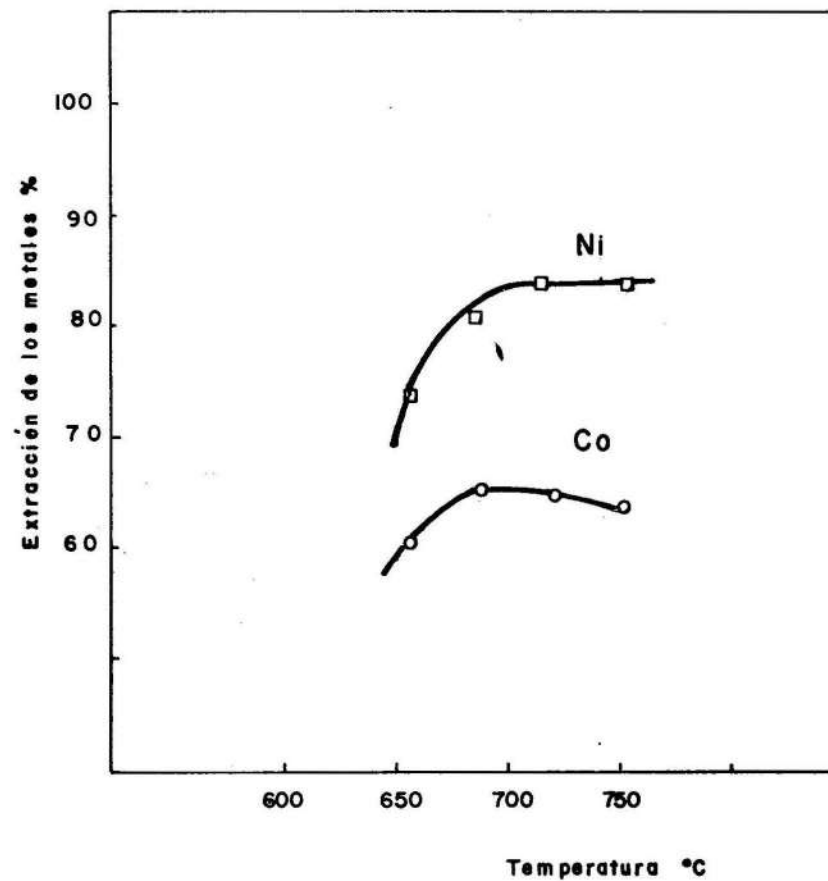


Fig. 7. Influencia de la temperatura de reducción del mineral sobre la extracción de los metales en la solución.

Con un aumento en la concentración de CO en los gases reductores de 18 hasta 32 %, no se incrementa la extracción de los metales en la solución amoniacal, sino que se disminuye ligeramente. Esto se explica porque un aumento en la concentración de CO, en los gases, incrementa el grado de reducción del hierro [1]. La concentración óptima de CO en los gases se encuentra en el rango de 17-26 %.

El estudio de la influencia del tiempo de reducción demostró que aumentando el tiempo hasta 40 minutos se aumenta la extracción de los metales. Un aumento de 40 hasta 50 minutos incrementa significativamente el contenido de hierro metálico [1], disminuyendo la extracción de los metales en la solución amoniacal (Figura 8) por los fenómenos explicados anteriormente.

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE LA VELOCIDAD DE REDUCCION

Para la determinación de las constantes de la velocidad de reducción se utilizó la expresión (6), dada anteriormente. La elaboración matemática de los resultados de la reducción de los minerales oxidados de níquel en las condiciones óptimas, aparece en las Figuras 9 y 10, así como en la Tabla 3.

Los resultados indican que aumentando la temperatura se incrementa la velocidad de reducción del níquel y del hierro, mientras que disminuye la del cobalto. El comportamiento diferente del cobalto durante el proceso de reducción y lixiviación, confirma los resultados obtenidos por otros investigadores (Kravkoski). Con el fin de alcanzar una extracción máxima de este metal, es necesario

TABLA 3. Constantes de la velocidad total de reducción de la laterita, utilizando como agente reductor, monóxido de carbono (17-18 % CO en los gases) [3].

Temperatura °C	K_r (min^{-1})		
	Ni	Co	Fe hasta Fe_m
715	$4,26 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
735	$5,05 \cdot 10^{-2}$	$3,02 \cdot 10^{-2}$	-
750	-	-	$2,4 \cdot 10^{-3}$

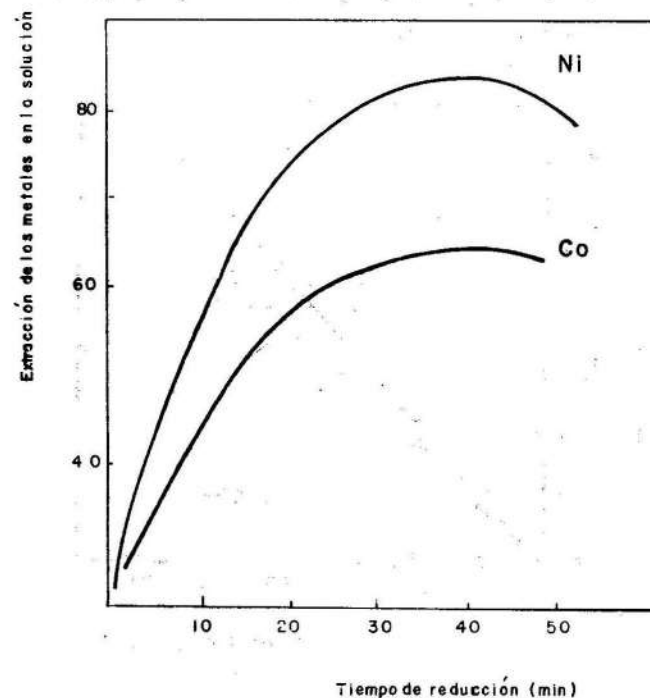


Fig. 8. Influencia del tiempo de reducción sobre la extracción de los metales.

establecer las condiciones óptimas de reducción del mismo, bajo las cuales se alcanza una alta extracción de níquel.

La energía de activación calculada para la reducción del níquel indica que la velocidad de reducción de este metal es más alta cuando se utiliza un gas que contenga 18 % de CO, que cuando se reduce con 26 % de CO (Tabla 4).

A medida que la energía de activación es menor, más alta es la velocidad de reacción [5, 11], lo cual se puede ver en las Tablas 4, 5 y 6.

Un aumento de la concentración de CO en los gases influye significativamente sobre la velocidad de reducción del níquel y del cobalto (Figura 11).

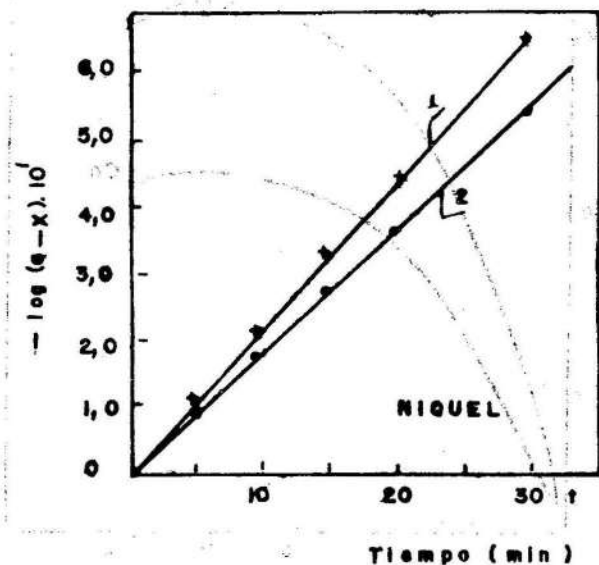


Fig. 9. Elaboración matemática de los resultados de la reducción del mineral.

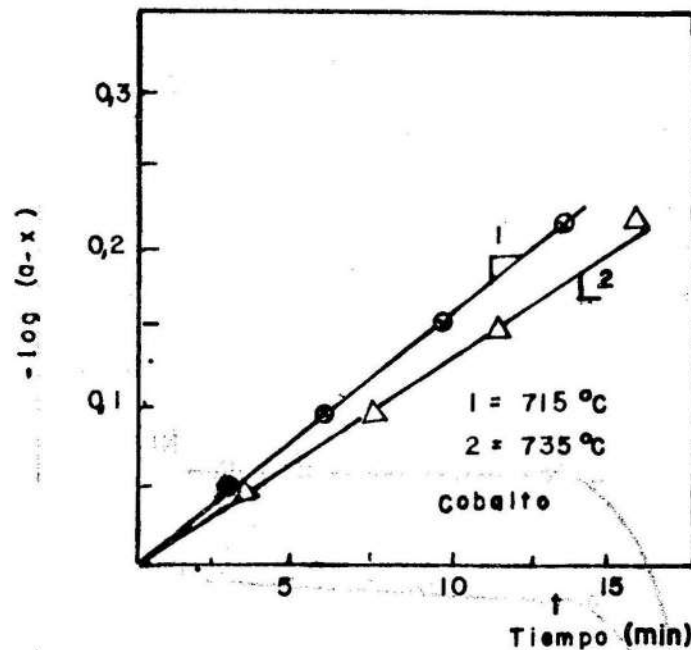


Fig. 10. Elaboración de los resultados de la investigación.

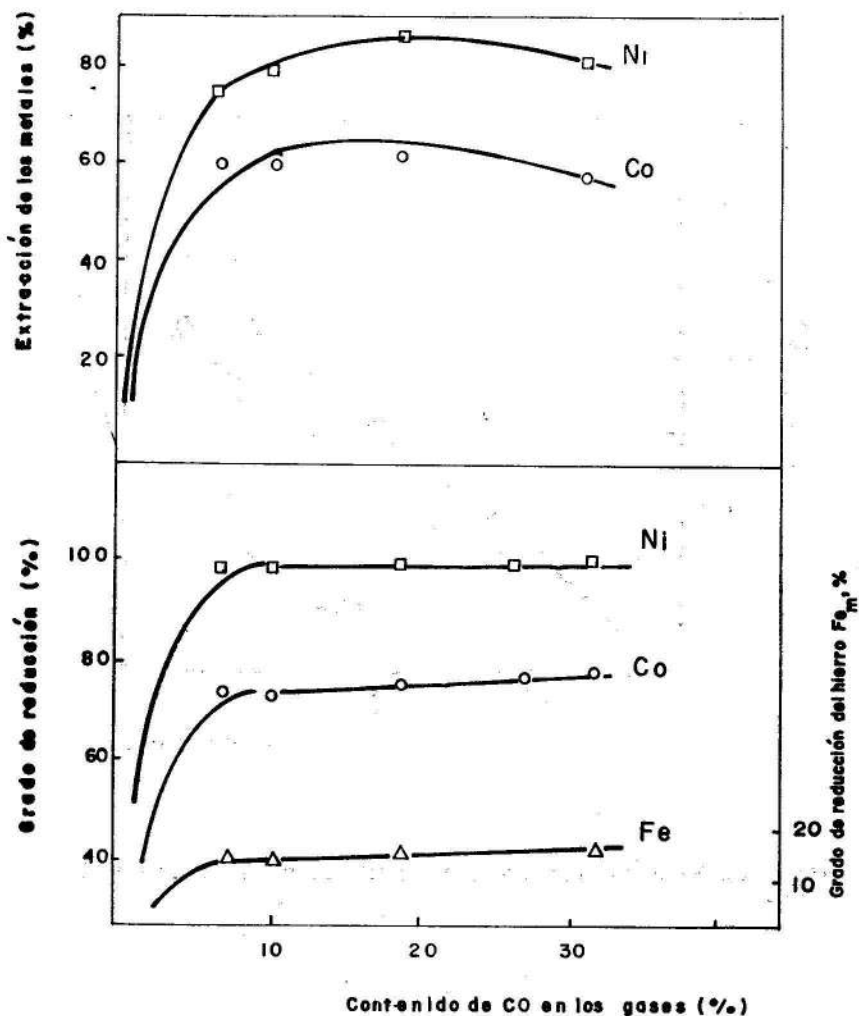


Fig. 11. Influencia de la concentración de CO sobre la extracción de los metales en la solución.

TABLA 4. Energía de activación calculada para la reducción del níquel y el cobalto con gas pobre que contiene 17-18, 1% de Co.

Metal	Intervalo de temperatura °C	Energía de activación kcal/mol
Níquel	650 - 750	16,82
Cobalto	700 - 750	14,3
Cobalto	650 - 680	7,16
Hierro hasta Fe metálico	650 - 750	10,0
Níquel*	624 - 727	20,0

* Gas pobre, que contiene 26 % de CO.

Empleando el procedimiento matemático señalado anteriormente, se determinó la energía de activación de la reducción del níquel, utilizando como agente reductor petróleo y monóxido de carbono (Tablas 5 y 6).

TABLA 5. Energía de activación de la reacción de reducción de la mena oxidada de níquel con petróleo y monóxido de carbono.

Tipo de mena	Energía de activación kcal/mol	Intervalo de temperatura °C
Laterita	4,1	675-800
Serpentina	6,4	675-800
Mena oxidada* (Fe-16,5-17,4 %) P _{CO} = 0,4 atm	14,26	700-800
Garnierita* (Fe - 1,35 %)	33	700-1000

* Semiónovish Arkadi, Instituto de Minas de Leningrado, 1976.

TABLA 6. Efectividad de los agentes reductores en la reducción de la laterita.

Reductor	Energía de activación kcal/mol	Aumento de la velocidad de reducción K _x /K _x 26 % CO	
		Ni	Co
Petróleo	4,1	1,53	1,80
Gas pobre (18 % CO)	16,8	1,15	1,03
Gas pobre (26 % CO)	20,4	1,00	1,00

Los resultados del cálculo de la energía de activación indican que el agente reductor más efectivo es el petróleo. La utilización del mismo, en comparación con el gas pobre (el cual se utiliza en la Empresa "Comandante René Ramos Latour" en Nicaro), permite aumentar significativamente la velocidad de reducción (Tablas 4, 5 y 6). Como resultado de estos trabajos, el petróleo se utiliza en la actualidad como agente reductor a escala industrial [2].

Los resultados demuestran que es factible reducir selectivamente los minerales oxidados del níquel, con un gas que contenga 17-18 % de CO, con velocidades superiores, en comparación con la reducción con gas pobre que contiene 26 % de CO. Esto permite ir a la sustitución de este agente reductor por un reductor más barato, sin que se afecten los índices del proceso.

Es recomendable utilizar el petróleo como agente reductor, por su elevada efectividad para la reducción de los minerales oxidados de níquel más refractarios, como la serpiente, teniendo en consideración que este combustible es deficitario y caro [8].

CONCLUSIONES

El estudio de la cinética de reducción de los minerales oxidados de níquel demostró que:

1. La reducción de los óxidos de níquel y cobalto difiere significativamente, ya que con el aumento de la temperatura de reducción se favorece la extracción en la solución del níquel, mientras que esto va en detrimento de la extracción de cobalto.
2. Las condiciones óptimas de reducción para el cobalto permiten alcanzar alta extracción del níquel en solución.

3. El estudio de la cinética de reducción permitió comparar varios reductores, mediante el cálculo de la energía de activación de la reacción de reducción, determinando que la efectividad disminuye en el orden: petróleo-gas reductor (17-18 % CO)-gas pobre (26 % CO).
4. Es posible sustituir el gas pobre (26 % CO), que se utiliza como agente reductor en Nicaro, producido a partir de la antracita (combustible deficitario), por un gas con 17-18 % CO, producto de la combustión incompleta de petróleo, sin que se afecten los índices del proceso.
5. Es posible intensificar el proceso de reducción, disminuyendo el tiempo de reducción, en comparación con el que se utiliza en el proceso carbonato-amoniacoal (90-100 min), o sea, aumentar la productividad en más de 2 veces, en comparación con Nicaro.

RECONOCIMIENTO

Agradecemos la cooperación brindada y el interés que tuvieron en la realización y discusión técnico-científica de este trabajo, del Dr. C. Boris Onishin y el Candidato a Dr. C. Vladimir Clementiev, del Instituto Guiproníquel de Leningrado y del Dr. C. Gregori N. Dobraxotov, así como de C. C. Arkadi Smionovish, del Instituto de Minas de Leningrado.

REFERENCIAS

1. CASTELLANOS, J.: Cinética de la reducción de los minerales oxidados de níquel. Guiproníquel, 1979.
2. CASTELLANOS, J.: Reducción del mineral laterítico mezclado con petróleo peletizado y/o briquetado, utilizando melaza como agente aglutinante. CIPLIM, 1976.
3. CASTELLANOS, J.: Reducción del mineral del yacimiento de Punta Gorda. Muestra no. 7. CIPLIM, 1975.

4. Cubaníquel, no. 12, pp. 13-14, MINREX, 1978.
5. EBERI, FRANK: Cinética de las reacciones químicas.
Ed. Mir, Moscú, 1978.
6. ONISHIN, B. y J. CASTELLANOS: Reducción de la serpentina en condiciones similares a las del horno rotatorio. CIPIMM, 1971.
7. ONISHIN, B. y J. CASTELLANOS: Reducción del mineral mezclado utilizando como agente reductor el fuel oil. CIPIMM, 1971.
8. ONISHIN, B. y J. CASTELLANOS: Reducción del mineral mezclado en el horno de piso de la Fabrica de Nicaro, utilizando petroleo como agente reductor. CIPIMM, 1971.
9. REZVANOV, G.: Lixiviación del mineral de Punta Gorda. Muestra no. 7. CIPIMM, 1975.
10. REZVANOV, G.: Determinación de los parámetros óptimos del tratamiento de la serpentina por el esquema carbonato-amoniaco. CIPIMM, 1971.
11. ZYUJOVISTKI, A. A.: Breve Curso de físico-química. Ed. Mir, Moscú, 1979.

CDU: 660.074.46:622.772 (729.16)

ACERCA DEL PROCESAMIENTO DE LAS MENAS DE MAGNESIO EN LA PLANTA DE NICARO

RESUMEN

La búsqueda del régimen óptimo de elaboración metalúrgica del mineral ferroso y magnésico por separado es un problema imperante en la actualidad, cuya solución será de gran provecho para el país. En el trabajo se hace un análisis del estado actual de las investigaciones de la producción de ferroníquel a partir de las menas de magnesio en la Planta de Nicaro.