

CDU: 66.094.34:620.193.423 (729.16)



AL SERVICIO DEL DESARROLLO INDUSTRIAL

ECIMETAL es una institución que brinda sus servicios en la realización de proyectos y estudios, en el suministro de equipos y materiales y en la asistencia técnica para la instalación de plantas industriales, líneas tecnológicas, completamiento de plantas y entrenamiento de personal en las industrias

- METALURGICA
- METAL-MECANICA
- GEOLOGICO-MINERA

EMPRESA COMERCIAL PARA LA INDUSTRIA METALURGICA Y METAL-MECANICA
Ave. de la Independencia y 19 de Mayo, Ciudad de La Habana, Cuba
Telf. (Phone): 7-5648 Telex: 51-1555

CINETICA DE LA OXIDACION DE Fe, Ni, Y Co
EN LA LIXIVIACION CARBONATO-AMONICAL
DE LOS MINERALES REDUCIDOS DE NIQUEL

Ing. Antonio R. Chang C.; Ing. Armin Mariño P.; Ing. José I. Rodríguez;
Ing. Irais Fernández G.; Instituto Superior Minero Metalúrgico; Dr.
Dobrojotov G. N., Instituto de Minas de Leningrado

RESUMEN

Basados en datos experimentales obtenidos a un volumen de 25 dm de pulpa en una instalación periódica para la lixiviación carbonato-amoniaca de los minerales reducidos de la fábrica en Nicaro, se establece que la reacción de oxidación del Fe(II) hasta el momento de obtención de las máximas extracciones de cobalto es de orden cero. Se demuestra la correlación existente entre la constante de velocidad de la oxidación del Ni y el Co y la velocidad específica másica del aire en las diferentes zonas de lixiviación en correspondencia con el comportamiento del hierro durante su oxidación. Se recomiendan algunas variantes para el perfeccionamiento de las operaciones de lixiviación con el objetivo de alcanzar extracciones de cobalto superiores al 60 % manteniendo un 80 % de Ni.

ABSTRACT

Based on the experimental data obtained in a volumen of slurry of 25 dm in a periodic installation for the carbonate-ammonia leaching of Nicaro factory reduced minerals, was established that the reaction of oxidation of Fe(II) up to the moment of obtention of the maximum cobalt extractions os of zero order.

The existing correlation between the constant of speed of oxidation of Ni and Co and the masic specific speed of air in the different leaching zones according to the behaviour of the iron during its oxidation has been demonstrated.

Is suggested some variants to better the leaching operation with the objective to reach extraction of cobalt higher than 60 % , while Ni is at 80 % .

En el trabajo Influencia del régimen de aereación sobre las extracciones de cobalto en la primera etapa de lixiviación carbonato-amoniaca de los minerales reducidos de níquel se abordaron las posibilidades prácticas y teóricas para obtener altas extracciones de cobalto en la primera etapa de la lixiviación carbonato-amoniaca de los minerales reducidos de níquel. En el presente trabajo se amplía dicha información realizando un análisis puramente cinético de la oxidación (disolución y precipitación) de tres metales históricamente en conflictos: Fe, Ni y Co.

La instalación experimental empleada para la investigación se representa en la figura 1. La construcción del turboaerador con una capacidad de 31 dm³, con un sistema de agitación de doble turbina, está acorde con la teoría del modelado físico para un reactor standard [6]. al mismo tiempo, la semejanza hidrodinámica fue alcanzada por el diámetro de la turbina inferior del modelo con relación al industrial para 92 r.p.m. [5, 6].

La semejanza cinemática se logró manteniendo en un rango constante la relación másica L:S; temperatura de la pulpa y composición de licor lixiviante al comienzo de los experimentos. El volumen de pulpa empleado fue de 25 dm³ para el 4,6 kg de mineral reducido. Los parámetros controlados durante el tiempo de experimentación fueron: Las concentraciones de Ni, Co, Fe, y NH₄ en el licor por un espectrofotómetro de absorción atómica SP9 de la marca PYE Unicam, el potencial electroquímico de la pulpa y el flujo de aire al turboaerador. En el presente trabajo sólo abordaremos la cinética de oxidación de los tres primeros metales en función del flujo de aire.

Uno de los aspectos de medular importancia que quedó pendiente [4] fue el estudio de la cinética de oxidación del Fe(II). Por cuanto, los resultados representados en la figura 2, corresponden a los mismos experimentos expuestos en dicha

referencia, podemos afirmar, que los máximos de extracciones de cobalto en la primera etapa de lixiviación son logrados mientras la reacción de oxidación sea de orden cero, siempre y cuando se mantengan las condiciones de temperatura y C_{NH_4} / C_{CO_2} descritas en el pie de la figura 2. Los valores de las constantes de velocidades K_0 , kg/(m³ · h) para las líneas 1, 3 y 2 son: 2,76; 1,08 y 0,96 respectivamente.

Es conveniente destacar, que los niveles de C_{Fe} alcanzados en el licor producto experimentalmente

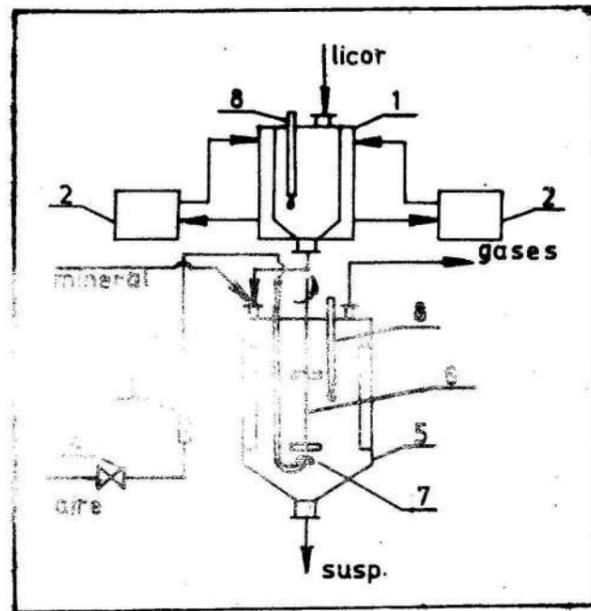


Figura 1 Instalación experimental para la lixiviación oxidante de los minerales reducidos de níquel con licores carbonato-amoniacaes 1. Calentador de licor de aluminio con un volumen de 31 dm³; 2. Termostatos para la circulación del H₂O de calentamiento; 3. Rotámetro para la medición del flujo de aire; 4. Válvula para la regulación del flujo de aire; 5. Reactor de acrílico con 4 baffles con un volumen de 31 dm³; 6. Sistema de agitación con dos turbinas y regulación de la frecuencia de rotación; 7. Distribuidor de aire tipo campana; 8. Termómetro para la medición de la temperatura de la pulpa.

por activación química (ver figura 2a) son permisibles industrialmente considerando las posibilidades operativas reales del proceso de precipitación de cobalto con NH₄HS en reactores con agitación mecánica y la posterior aereación del licor descobaltizado antes de llevarlo a destilación.

Un cuadro completo de la influencia de la oxidación del hierro sobre la cinética de lixiviación del níquel

y el cobalto se representa en las figuras 3, 4 y 5, elaboradas por la ley de raíz cúbica de acuerdo con las particularidades del modelo de lixiviación [6]. A partir de estas figuras se pueden realizar las siguientes conclusiones:

El desarrollo de las reacciones de oxidación del Ni y el Co ocurren con una alta resistencia difusiva, limitada por el

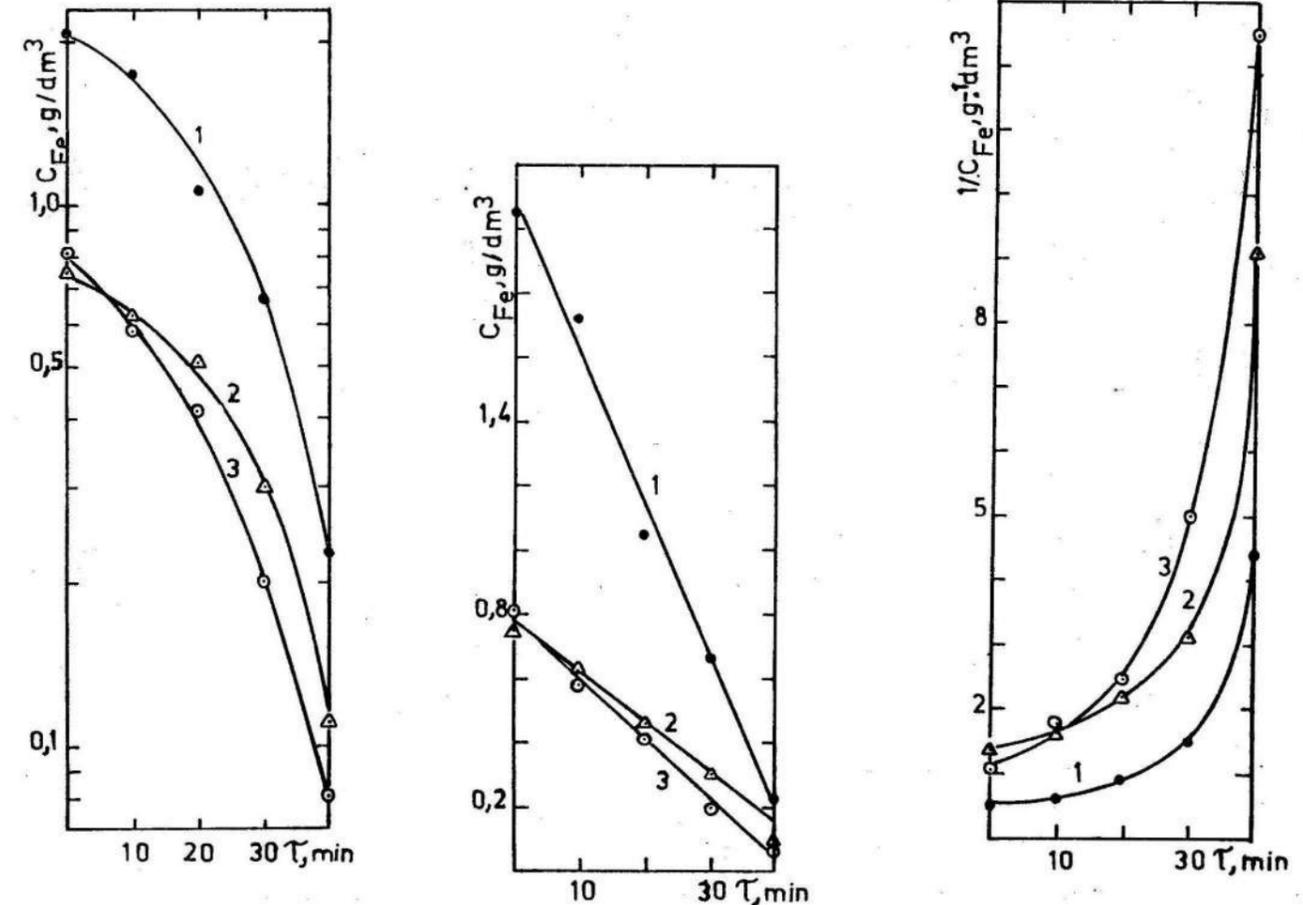


Figura 2 Método gráfico para la determinación del orden de la reacción y la constante de velocidad del proceso de oxidación del Fe(II) con aire en la primera etapa de la lixiviación carbonato-amoniaca de los minerales reducidos de Ni

Flujo de aire (dm³/h) : 1 - 500; 2 - 880; 3 - 370
t(°C) : 50 - 45

C_{NH_4} / C_{CO_2} : 1,64 - 1,52

transporte del oxígeno, la cual disminuye a medida que aumenta la velocidad específica del aire y pueden ser descritas por la expresión [5]:

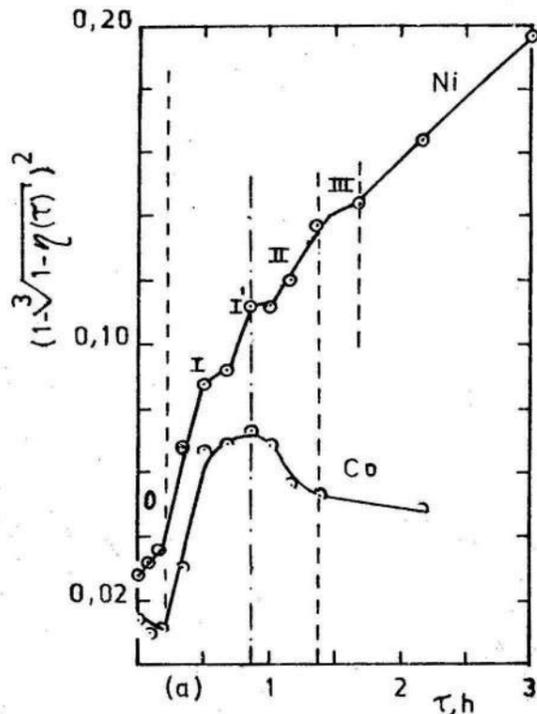
$$1 - [1 - \eta(\tau)]^{1/3} = K' \cdot \tau^2 \quad (1) \quad 1)$$

donde:

$h(t)$ - es la fracción másica del Ni y Co que pasa a la solución durante la lixiviación, con relación a sus contenidos metálicos en el mineral reducido.

K' - Constante de velocidad de oxidación de cada metal.

t - Tiempo de lixiviación.



Las extracciones de cobalto disminuyen en la medida que aumenta la velocidad del aire que se introduce en el turboaerador [4], provocando un desplazamiento de sus máximos hacia tiempos menores cuya magnitud es definida por la velocidad específica del aire.

- La cinética de oxidación conjunta del Fe, Ni y Co puede ser descrita en lo esencial por cuatro zonas de interés industrial:

Zona I - De máxima velocidad de disolución del Ni y Co durante la precipitación del hierro, hasta que su reacción deja de ser de orden cero.

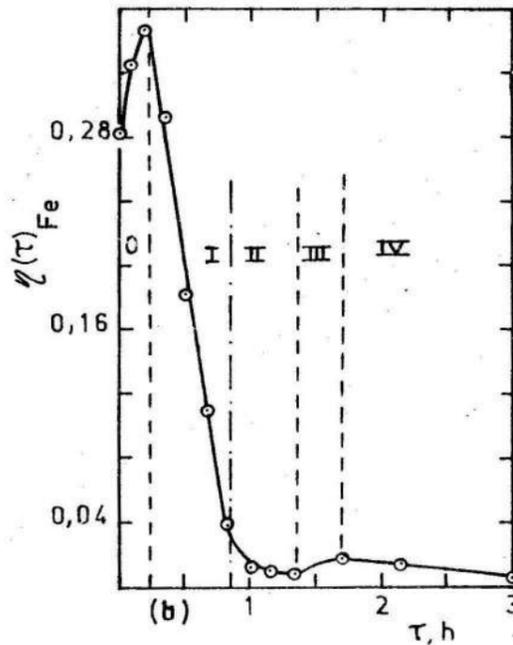


Figura 3 Cinética de la lixiviación oxidante de los minerales reducidos de níquel con licores carbonato-amoniacaes a un flujo de aire de 500 dm³/h (1,8 m³/(t.min))

a. Cinética de oxidación del Ni y el Co

b. Cinética de oxidación del hierro

$$C_{NH_3} / C_{CO_2} \text{ (ini. - fin.)} = 1,64 - 1,42; \quad C_{NH_3} \text{ g/dm}^3 \text{ (ini. - fin.)} = 82 - 71;$$

t_s °C (ini. - fin.) = 45,5 - 42,5 0 - zona de activación química de los minerales reducidos de Ni; I-IV - zonas de aereación de la pulpa

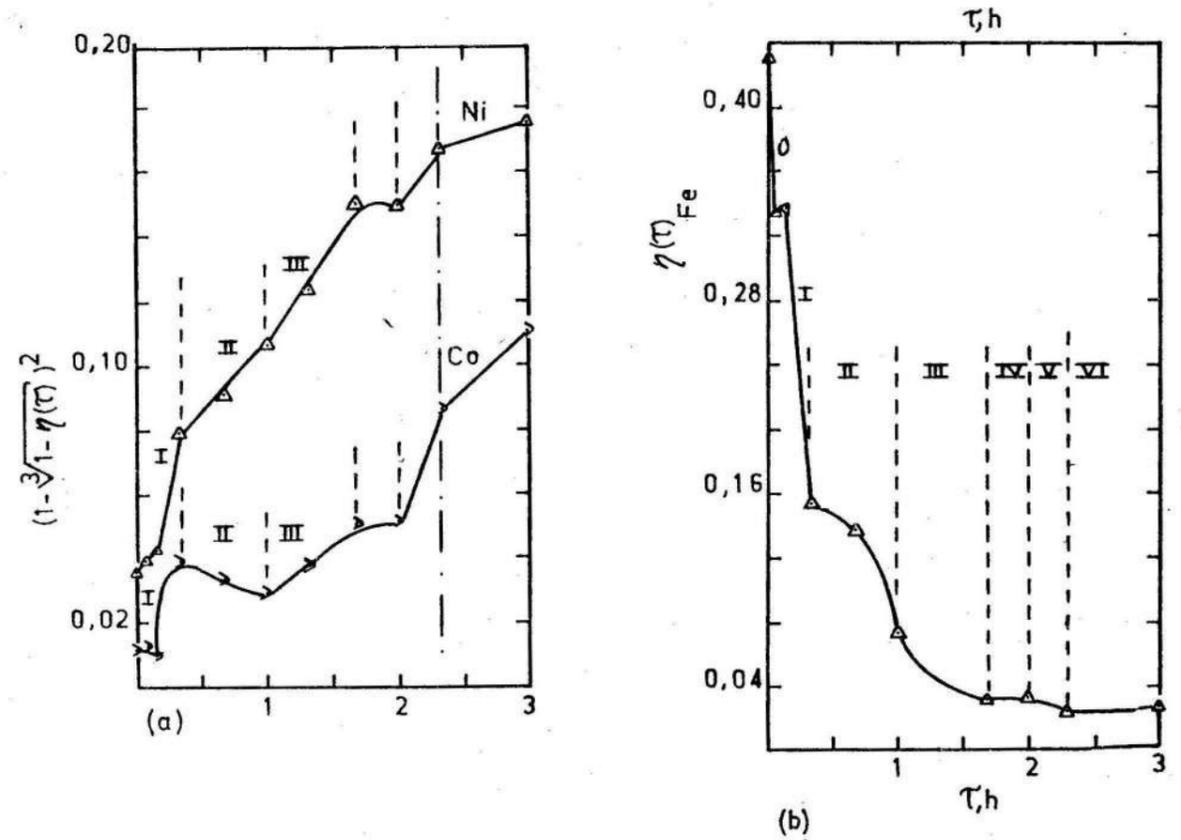


Figura 4 Cinética de la lixiviación oxidante de los minerales reducidos de níquel con licores carbonato-amoniacaes a un flujo de aire de 1 200 dm³/h (4 m³/(t.min))
a. Cinética de oxidación del Ni y el Co; b. Cinética de oxidación del hierro.

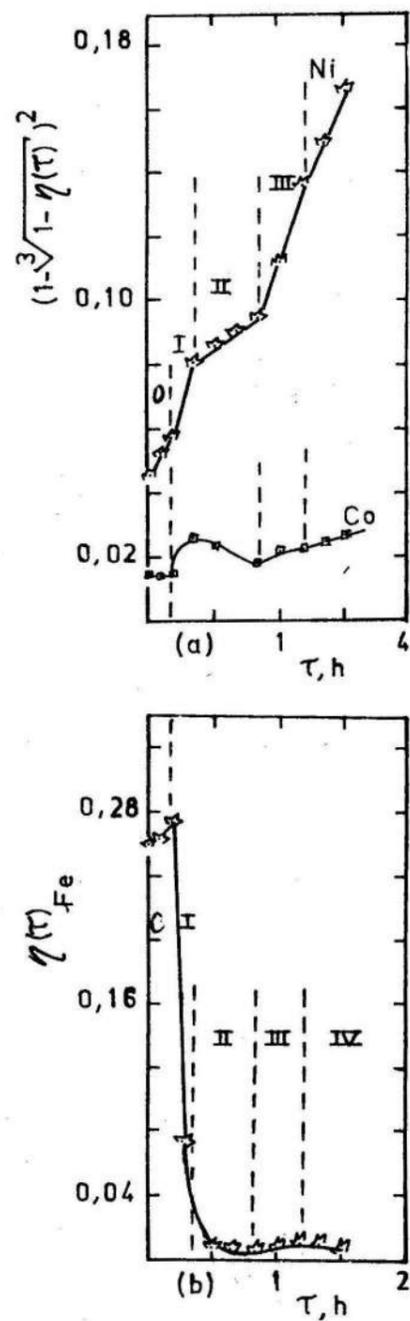


Figura 5 Cinética de la lixiviación oxidante de los minerales reducidos de níquel con licores carbonato-amoniacaes; C_{NH_4} t/CCO (ini. - fin.) = 31,65 - 1,27; C_{NH_4} , g/dm³ (ini. - fin.) = 83 - 62; t, °C (ini. - fin.) = 50 - 48,7; 0. Zona de activación química de los minerales reducidos de Ni; I - IV Zonas de aereación de la pulpa.

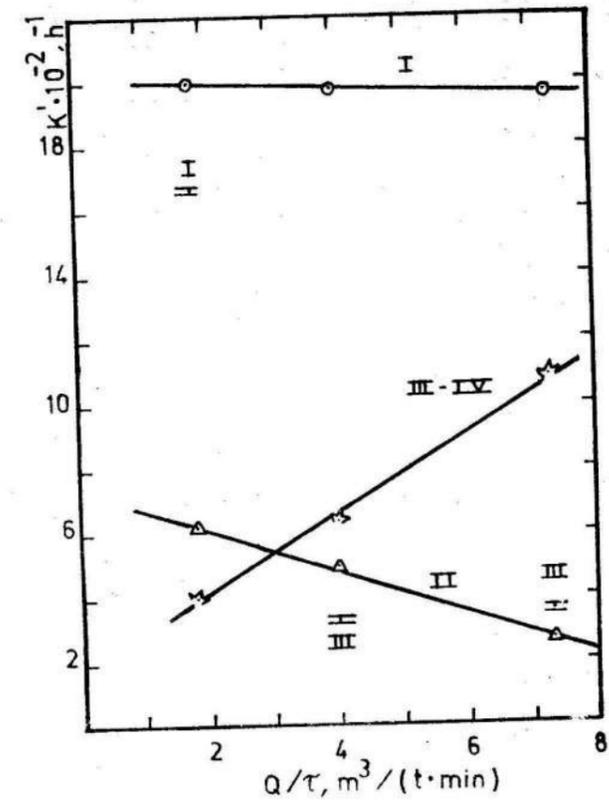


Figura 6 Influencia de la velocidad específica del aire sobre la velocidad de disolución (oxidación) del níquel durante la lixiviación carbonato-amoniacaal de los minerales reducidos del níquel.

— Velocidades de disolución del níquel en las menas I - IV.

— Valores de la constante de velocidad de disolución del cobalto en las zonas I y III.

Zona II- Zona de ferritización y/o coprecipitación del Co y el Ni, caracterizada por una disminución apreciable en la velocidad de oxidación del níquel y extracciones negativas de cobalto.

Zona III- Zona difusiva de lixiviación del Ni y el Co, determinada por la velocidad específica de aereación o la presión parcial del oxígeno.

Zona IV (V - VI) - Zona de coprecipitación moderada del Ni y el Co con el Fe(OH) en la región de bajas concentraciones de hierro.

Prueba de confiabilidad y existencia de una regularidad entre los valores de la constante de velocidad y la velocidad específica del aire lo constituye la figura 6. De acuerdo con esta figura el régimen de aereación recomendado para la segunda etapa de lixiviación debe ser mayor que 4 m /t.min y menor o igual que 7,3 m /t.min.

Los valores de K' en la zona III-IV (figura 6) son menores que en la zona I debido al carácter periódico de los experimentos, lo que conllevó a una sensible pérdida en NH₃ libre en el sistema, fenómeno que no sucede en el proceso continuo industrial a contracorriente cuando se mantiene la fuerza motriz del proceso químico en los niveles establecidos [3].

Las curvas representadas en las figuras 3a, 4a, 5a no comienzan en el cero de las coordenadas debido a la extracción complementaria de estos metales durante la carga del turboaerador antes de la activación química. Además pueden observarse en la figura 4 algunas variaciones en las características cinéticas de la oxidación del hierro (zona II) y el cobalto (zona

V), determinadas por las contradicciones experimentales de la activación química (ver figura 4). Comprobándose; en primer lugar el incremento en la solubilidad del hierro [3] en comparación con las dos restantes condiciones; en segundo lugar el aumento de la resistencia a la oxidación del Fe(II) debido a la influencia de la temperatura y fundamentalmente de la CO₂ sobre el potencial electroquímico de la formación de los óxidos e hidróxidos de hierro; como fue demostrado en el trabajo [4] en el análisis por la fase líquida.

Para las reacciones de formación del α - FeOOH, Fe₂O₃ e Fe(OH)₃, el potencial electroquímico³ es definido por la expresión:

$$\begin{aligned} \varphi_{25} - \varphi_0 &= 0,177 \text{ 6 pka} - \\ &- 0,177 \text{ 6 lg C} + \\ &+ 0,177 \text{ 6 lg C} + - \\ &- 0,059 \text{ 2 C} \text{ 2+} \quad (2) \end{aligned}$$

De la misma forma para la Fe O

$$\begin{aligned} \varphi_{25} - \varphi_0 &= 0,236 \text{ 8 pka} - \\ &- 0,236 \text{ 8 lg C} + \\ &+ 0,236 \text{ 8 C} + - \\ &- 0,088 \text{ 8 lg C} \text{ 2+} \quad (3) \end{aligned}$$

Considerando C_{NH₃} = const y C_{NH₄} + C_{CO₂} = const para la expresión (3), un incremento de la temperatura desde 25 °C hasta 50 °C desplaza el potencial hacia la zona más positiva en 0,177 V y por tanto disminuye la capacidad de oxidación del sistema. Si la temperatura es constante y la C_{NH₃} = const el incremento de la CO₂ en un orden realiza el mismo efecto anterior pero en 0,236 8 V, por lo cual es más significativa la variación de la composición del licor que la temperatura, ya que la C_{Fe²⁺} ejerce menor influencia que los parámetros anteriores en dirección al incremento de la electronegatividad.

Como es evidente, estos factores son nocivos para las variantes tecnológicas actuales, aún más si tenemos en cuenta que la solubilidad del magnesio se incrementó considerablemente con

relación a las condiciones anteriores. El único rasgo positivo en el comportamiento cinético, producto de esta activación química fue el favorable aumento de la velocidad de disolución del cobalto en la zona V, lográndose extracciones totales de un 70 % manteniendo en un 80 % las de níquel, lo cual es posible variando las tecnologías existentes con relación a los factores negativos expuestos.

De esta forma, el estudio cinético realizado por la Ley de la raíz cúbica sobre la base del modelado de la transferencia de masa aplicada a la lixiviación carbonato-amoniaco de los minerales reducidos de níquel de la fábrica en Nicaro, permitió cuantificar las constantes de velocidades de disolución del níquel y el cobalto y fundamentalmente establecer una regularidad, válida para cualquier velocidad específica de aire, siempre y cuando se mantengan las condiciones de semejanza hidrodinámica y cinemática empleadas en el presente trabajo, como las más cercanas a las industriales. Fue por estas causas que no se pudieron generalizar los resultados de otros trabajos [1, 2, 7, 9] entre muchos publicados durante prácticamente medio siglo de existencia del proceso "CARON", en la mayoría de los cuales no se dan todas las condiciones señaladas y particularidades constructivas de los agitadores empleados, método de introducción de aire, etc, los cuales determinan los valores de la constante de velocidad.

Por tanto es importante concluir que las diferentes funciones cinéticas publicadas como pruebas cuantitativas de la velocidad de disolución de estos metales (Ni y Co), independientemente de su escala, sólo son verdaderas para las condiciones de licores (C_{NH₃} / C_{CO₂}), frecuencia de agitación modelada, temperatura de la pulpa, relación másica L:S y parámetros constructivos del reactor, incluyendo método de distribución del que fue empleado. Por lo que el análisis cuantitativo sobre ecuaciones cinéticas de disol (oxidación)

de cada metal, aplicables a las condiciones industriales, requiere del modelado concreto de su equipamiento y conservación de las condiciones dictadas por la teoría de semejanza para el modelado de las reacciones químicas.

En resumen, el trabajo demuestra la necesidad de variar los objetivos de las operaciones de lixiviación para lograr extracciones elevadas de cobalto (superiores al 60 %) manteniendo los niveles de extracciones de níquel entre 80 - 85 %, mediante el empleo de la activación química como vía para incrementar la concentración de hierro en solución y liberar parte del Co y el Ni presentes en sus aleaciones dobles o triples con el hierro. Utilizar la primera etapa de aereación como vía fundamental de obtención de cobalto bajo el control del proceso de oxidación del Fe(II) hasta el potencial electroquímico que indique la variación en el orden por su reacción al emplear flujos menores o iguales a 1,4-1,8 m /t.min. Gobernar la segunda etapa de lixiviación con velocidades específicas de aire entre 4 y 7,3 m /t.min con el objetivo de extraer el máximo posible de níquel del mineral reducido, incrementando a su vez las de cobalto.

Estas recomendaciones prácticas conjugadas con el empleo racional de la potenciabilidad química del licor lixivante fresco en NH₃ y CO₂ en la tercera etapa de lixiviación permiten elevar la capacidad de reacción de la planta de lixiviación industrial para diferentes tipos de minerales reducidos y demostrar que el esquema de lixiviación a contracorriente multietápico es el más efectivo para alcanzar altos índices técnico-económicos.

REFERENCIAS

1. CARON, M.H.: "Fundamental and practical factors in ammonia leaching of nickel and cobalt ores". Journal of Metals. Vol. 188, p. 67, 1950.

2. CARON, M. H.: "Some aspects in connection with the application of the ammonia leaching process". *De ingénieur*. No. 32, Vol. 6, p. 25-29, 1954.
3. CHANG, A. R., y OTROS: "Optimización de la composición de los licores carbonato-amoniacaes por NH₃ y CO₂ para la lixiviación de minerales reducidos de Ni". Documento Inédito.
4. CHANG, A. R., y OTROS: "Influencia del régimen de aereación sobre las extracciones de cobalto en la primera etapa de lixiviación carbonato-amoniacaal de los minerales reducidos de níquel". Documento Inédito.
5. DOBROJOTOV, G. N.: "Modelirovanie gidrometallurgicheskij reactorov". *Izv. Vuz. Zvetnaia Metallurgia*, No. 3, p. 68-73, 1979.
6. DROBOJOTOV, G. N.: *Prozessi y apparati gidrometallurgicheskij proizvodstv.* Leningrad. R.I.O., 1978.
7. PEDLIK, M.: "Kinetika louzeni kobaltu pri amoniakalnim procesu zpracova ni lateritických zelezoniklokych rud". *Neselezne Kovy*. Vol. 22, No. 10, p.295-298, 1981.
8. REZVANOV, G. F., KLEMENTIEV M. V. y OTROS: "Izvlachenie kobalta iz buruktalskij rud s primeneniem gidrometallurgicheskoi tehnologii". *Zvetnie Metalli*, No. 1, p. 9-14, 1985.
9. SERRANO, M., y OTROS: "Estudio sobre el control del proceso carbonato-amoniacaal con mediciones del potencial redox" *La Minería en Cuba*, No. 4, p. 66-73, 1978.

CDU: 621.357.9:669.257:669.787(729.16)

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL COBALTO Y EL OXIGENO OLCUIDO
EN LA ENERGIA DE FORMACION DEL SINTER DE
NICARO POR ELECTROLITOS SOLIDOS CONDUCTORES DE OXIGENO

Lic. Eduardo L. Pérez C.; Lic. Angel Gutiérrez C.; Lic. Geonel Rodríguez G., Universidad de La Habana

RESUMEN

En el trabajo se presentan los resultados referentes al cálculo de los parámetros termodinámicos parciales del Ni, Co y oxígeno ocluido, $\Delta G(\text{Ni})$, $\Delta G(\text{Co})$, $\Delta G(\text{Ox})$, así como los totales durante el proceso de obtención de sinter de Nicaro. Se analizaron dos fracciones: La fracción metálica con oxígeno disuelto (sometida a un proceso de flotación) y la fracción metálica reducida (sometida a un proceso de reducción).

Las ecuaciones que se obtuvieron para los resultados parciales fueron:

$$\begin{aligned} & \text{Para la fracción flotada:} \\ & \Delta G(\text{Ni}) \text{ (J/mol)} = -12,138 \text{ 5 (J/mol)} + 12 \text{ 978,6 J/mol} \\ & R = 0,999 \text{ 8} \end{aligned}$$

ABSTRACT

In the present work we present the results of the partial thermodynamical parameter's calculation referred to Ni, Co and occluded oxygen [$\Delta G(\text{Ni})$, $\Delta G(\text{Co})$ and $\Delta G(\text{Ox})$ respectively], so as the total ΔG during the process of obtaintion of Nicaro's Synter. Two different fractions were analyzed: The metallic fraction with dissolved oxygen (submitted to a flotation process) and metallic fraction without dissolved oxygen (submitted to a reduction process).

The equations corresponding to the partial results were: