

El Instituto Superior Minero Metalúrgico

le brinda:
CURSOS DE MAESTRÍA

- GEOLOGÍA
- GEOMECÁNICA
- CONSTRUCCIÓN SUBTERRÁNEA
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y EXPLOTACIÓN DE LOS GEO-RECURSOS
- METALURGIA EXTRACTIVA

Requisitos generales de ingreso

1. Ser graduado de educación superior.
2. Dominar, al menos, 1 idioma extranjero (preferentemente inglés).
3. Tener dominio de las Técnicas de Computación.
4. Estar vinculado con la actividad según la Maestría a desarrollar.

Modalidades

- A tiempo completo
- A tiempo compartido
- Tutorial (a distancia)

Duración

- 1,5 años para la modalidad a tiempo completo.
- 2 años para las modalidades a tiempo compartido y tutorial.

Estructura

En cada Maestría se contemplan asignaturas obligatorias y electivas así como la realización de una tesis.

Caracterización química y físico-química de sulfuros mixtos

Neicis Capote Flores
Leticia Blanco Palleija

Centro de Investigaciones de la Laterita

RESUMEN: En la industria del níquel actualmente se emplea una modificación del proceso Caron, que consiste en la precipitación selectiva del cobalto en forma de sulfuro, previo al tratamiento industrial del licor producto.

En el presente trabajo se realiza una caracterización de los sulfuros mixtos obtenidos en la Empresa «Ernesto Guevara», de Punta Gorda. Para ello se tomaron muestras de sulfuro industrial envejecido y muestras de sulfuro fresco, obtenido en pruebas de precipitación a escala de laboratorio a partir de licores industriales; todas se sometieron a análisis químico, análisis de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial.

Como principales componentes fueron identificados: siegenita y α -sulfuro de níquel en las muestras de laboratorio, y diferentes tipos de sulfatos hidratados en las muestras de sulfuro industrial.

ABSTRACT: Nowadays, in the industry of nickel is employed a modification of the Caron process, which consists in the selective precipitation of cobalt in form of sulphide before the industrial treatment of the liquor product.

In this paper, a characterization of the mixed sulphides obtained in «Ernesto Guevara» Factory, Punta Gorda, is presented. To accomplish it, there were taken several samples of old industrial sulphides and of the compounds obtained in laboratory scale test on sulphide precipitation; all the samples were subjected to chemical, X rays diffraction and differential thermal analysis. The principal phases detected were: siegenite, alfa nickel sulphide in the precipitations carried out in laboratory, and several types of hydrated sulphates in the patterns of industrial sulphide.

INTRODUCCIÓN

En el proceso de obtención de níquel a partir de las lateritas según la tecnología Caron, el níquel presente en el mineral reducido es extraído por medio de la lixiviación en soluciones carbonato-amoniacaes. En este caso, tanto el níquel como el cobalto pasan a la solución en forma de aminocomplejos solubles (Castellanos, 1974).

La separación de cobalto no es parte del proceso Caron original (Caron Process Study, 1992), a pesar que desde entonces, el mismo Caron planteó la posibilidad de realizarla con el fin de obtener un producto final de níquel con bajos contenidos de cobalto.

A partir de los años 70 en diferentes plantas niquelíferas del mundo con tecnología de lixiviación carbonato-amoniaca, comenzó a implementarse una etapa de separación de cobalto en forma de sulfuros. De este proceso, denominado Caron modificado, existen distintas variantes, incluyendo aquellas que usan la extracción por solventes previa a la precipitación del sulfuro, de modo que los productos finales tienen diferentes relaciones Ni:Co (Caron Process Study, 1992).

En las plantas que operan con esta tecnología en nuestro país, para elevar la calidad del óxido y del sínter producidos, hace dos décadas se utiliza una modificación del proceso, consistente en tratar el licor producto de lixiviación con hidrogenosulfuro de amonio, para lograr precipitaciones selectivas de cobalto (II) y no significativas de níquel (II), en forma de sulfuros que en el argot industrial se conocen como *sulfuros mixtos*.

La producción actual de la empresa «Ernesto Che Guevara» se realiza en un reactor tubular por el que circula el licor producto de lixiviación y al que se inyecta el hidrogenosulfuro de amonio de una determinada concentración.

Se conoce que los sulfuros obtenidos por esta vía difieren de los obtenidos en el proceso ácido (Acevedo, 1985) no sólo en composición, sino además en sus características físico-químicas y que experimentan una reacción de oxidación violenta en el momento en que son separadas del medio de reacción. Es por ello que el objetivo del presente trabajo consiste en la caracterización físico-química de los sulfuros mixtos industriales producidos en la empresa «Ernesto Che Guevara» de Punta Gorda, Moa, así como los logrados a escala de laboratorio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras se tomaron del almacén de sulfuros de la empresa referida. Dicho almacén consiste en una nave techada con ventilación natural, donde el producto se guarda en grandes sacos de polietileno, conocidos como «big-bags», con una capacidad aproximada de 1 000 kg de sulfuro.

Las muestras se seleccionaron de distintos puntos, correspondientes a material obtenido en los años 1994 y 1995. Para ello se tuvieron en cuenta

los siguientes aspectos: año de obtención, características físicas del sólido, coloración y su posición dentro del almacén y dentro del «big-bag».

A cada una de las muestras se le realizó un análisis químico completo, empleando las normas de análisis de sulfuros existentes en el laboratorio analítico del Centro de Investigaciones de la Laterita (CIL). Las concentraciones de los metales se determinaron utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica SP-9 PYE UNICAM, con lámpara de cátodo hueco. El análisis de azufre y sulfatos se realizó gravimétricamente, así como la humedad según la misma norma.

Los registros de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos en un equipo PW-1 840 de Phillips, y los de análisis térmico diferencial (ATD) en un derivatógrafo 1 500 D, de la firma ORION.

También se sometió a todos los análisis mencionados anteriormente una muestra de sulfuro mixto recién precipitado, que fue producido al emplear licores y condiciones operacionales similares a las industriales, en una instalación a escala de banco, en el Centro de Investigaciones de la Laterita.

En total se tomaron 11 muestras: 4 corresponden al año 1994 y 7 al año 1995. A continuación se describen las características generales que se observaron durante el muestreo:

- Muestra 1:** Polvo de tonos de color verde y negruzco.
- Muestra 2:** Sólido de color verde y partes amarillo pardo, del que se separa la parte más visiblemente amarilla y quedan los cristales verdes.
- Muestra 3:** Sólido muy heterogéneo con cristales verdes grandes, polvo verde, puntos negros y cenicientos.
- Muestra 4:** Polvo casi blanco, semejante a ceniza.
- Muestra 5:** Un terrón de color marrón con tonos verdes, del que se desechó la fracción más verde. Se analizó el resto del terrón.
- Muestra 6:** Sólido esponjoso de tonos rosáceos dividido en: A (fracción más fina) y B (fracción más gruesa).
- Muestra 7:** Terrones duros con algunas partes verdes; se tomó la fracción más oscura.
- Muestra 8:** Sólido con la superficie verde y rosada; se tomó la fracción rosada.
- Muestra 9:** Terrones duros de superficie verde y negra, con pequeños cristales verdes, y polvo negro fino.
- Muestra 10:** Terrones duros de color amarillo, pardo, verde, negro y blanco. Se tomó la fracción más clara.
- Muestra 11:** Polvo de color negro, tomado en el momento en que el envase estaba desprendiendo gases y calor. Estaba caliente y al enfriarse se humedeció.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las 12 muestras tomadas en el almacén de sulfuros son totalmente heterogéneas, atendiendo a su color, presencia o no de cristales y humedad, por lo que el análisis de los datos químicos, de DRX y de ATD, en algún momento se torna difícil.

Los sulfuros industriales tienen un contenido de níquel hasta 20 % y de cobalto hasta 6 % (Tabla 1), lo cual demuestra la no existencia de una relación Ni:Co fija en estos productos, que ya han sido transformados por el efecto de la oxidación al aire en las condiciones de almacenamiento. Se observa que están además, impurificados con cobre y hierro principalmente, y que este último en algunos casos alcanza valores excesivamente altos. Además, hay presencia de pequeñas cantidades de zinc y manganeso.

TABLA 1. Composición química de los sulfuros mixtos tomados del almacén (%)

Muestras	Ni	Co	Cu	Fe	Zn	Mn
1	16,25	2,86	1,78	6,87	0,006	0,006
2	15,50	1,35	0,58	8,94	0,004	0,005
3	22,77	2,15	1,49	7,38	0,019	0,174
4	20,01	2,17	2,70	20,37	0,012	0,085
5	11,50	1,83	0,57	2,10	0,003	0,025
6a	14,03	6,62	3,06	2,05	0,006	0,112
6b	13,02	5,26	2,74	1,58	0,006	0,093
7	11,38	1,96	2,64	1,81	0,008	0,037
8	12,49	4,58	4,29	30,55	0,019	0,087
9	13,74	4,20	3,80	24,04	0,009	0,104
10	8,99	3,26	1,51	10,19	0,006	0,049
11	12,96	7,05	2,01	13,53	0,054	0,195
12	26,10	5,06	2,10	,309	,089	--

La interpretación de los registros de DRX (Figuras 1 y 2) evidencia que los sulfuros expuestos al aire dan lugar principalmente a los productos de oxidación que se presentan en la Tabla 2 agrupados por similitud.

TABLA 2. Principales fases identificadas por difracción de rayos X

Fase cristalina	Fórmula química	Muestras
Sulfato de níquel hexahidratado	NiSO ₄ · 6H ₂ O	3, 6A
Sulfato de cobalto hexahidratado	CoSO ₄ · 6H ₂ O	4, 6B
Sulfato doble de níquel y amonio	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	1, 2, 5, 7, 8, 9, 10

Se puede observar que no existe una relación entre los contenidos de níquel y cobalto que presentan las muestras y el producto al cual se oxidan las mismas. No se puede descartar la idea de que en las muestras donde se presenta el (NH₄)₂Ni(SO₄)₂ · 6H₂O y que tienen alto contenido de cobalto y hierro, exista el mismo tipo de compuesto de dichos metales, o sea (NH₄)₂Co(SO₄)₂ · 6H₂O

y (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O, ya que según la literatura (UTHEA, 1963) son isomorfos con los de níquel, y por tanto, sus reflejos de DRX estarían contenidos dentro de los difractogramas obtenidos.

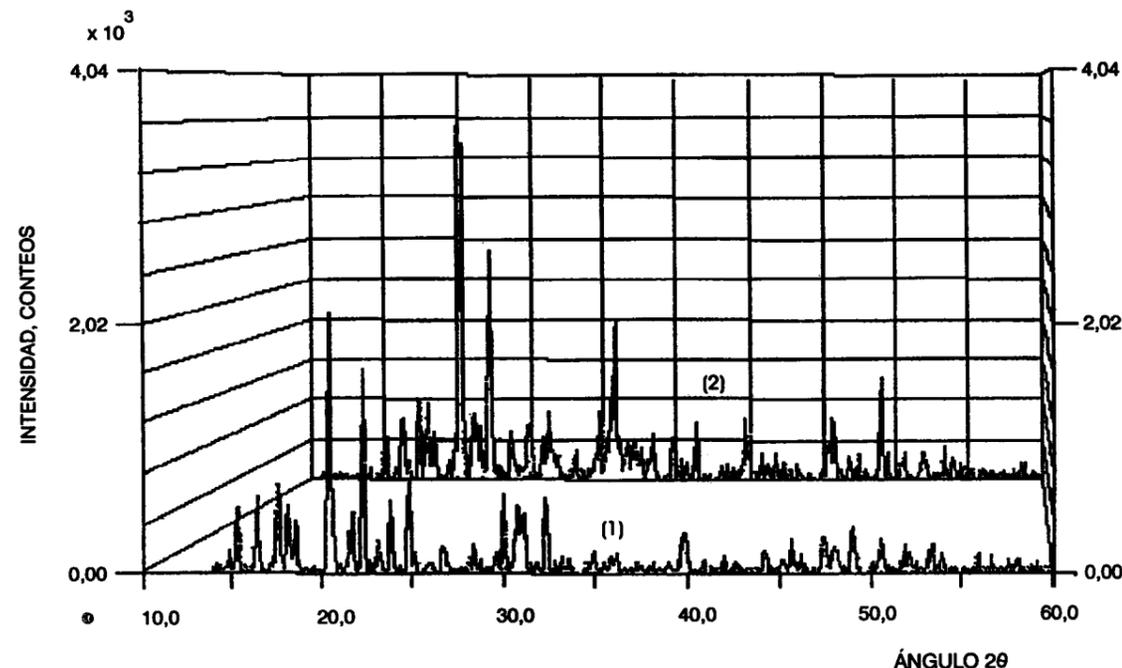


FIGURA 1. Difractogramas de las muestras compuestas principalmente por sulfato hexahidratado de níquel (1) y de cobalto (2).

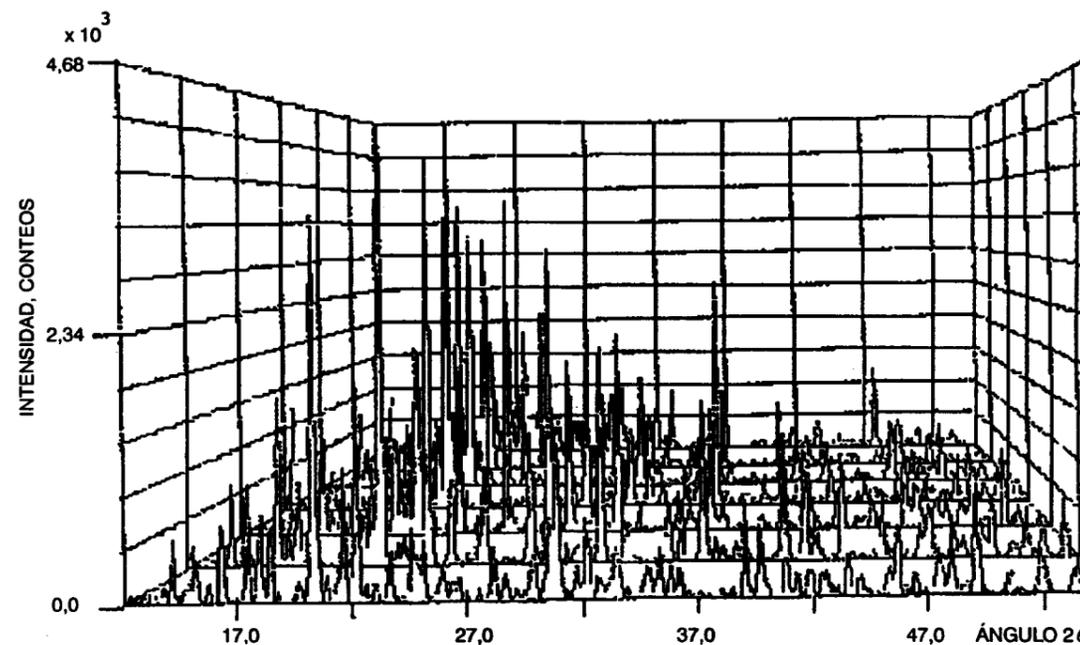


FIGURA 2. Difractogramas de las muestras compuestas principalmente por sulfato doble de níquel y amonio hexahidratado.

La muestra 11 se presentó prácticamente amorfa, con la existencia de sólo algunos reflejos de pequeña intensidad, con los cuales no fue posible identificar la o las fases presentes.

La presencia de $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es factible en el material de estudio, ya que según datos obtenidos mediante cálculos, la ΔG del proceso de oxidación de los sulfuros de níquel y cobalto para dar los productos mencionados, tiene valores que argumentan la espontaneidad de dicha reacción. Los valores elevados de la constante de equilibrio (K_{eq}) de las reacciones de formación de estos compuestos, avalan la presencia de ellos en dichas muestras.

La formación de la sal doble sí representa un proceso complejo, pero posible, ya que el análisis termodinámico de la reacción de oxidación del NH_4HS a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es un proceso muy espontáneo a temperatura ambiente, con una K_{eq} elevada, igual a $2,58 \cdot 10^{29}$, lo cual indica que esta oxidación es factible. Como se conoce de la literatura (Acevedo, 1985) y se ha comprobado prácticamente, los procesos de oxidación que ocurren en las muestras almacenadas liberan una gran cantidad de calor, lo cual puede crear las condiciones apropiadas para que tenga lugar la formación de la sal doble de níquel y amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En general, todos los esquemas de análisis térmico evidencian, un comportamiento similar, o sea, presentan varios efectos, endotérmicos todos, comprendidos en intervalos de temperaturas de regiones específicas: de 100-200 °C; de 200-300 °C; de 300-400 °C; de 400-500 °C; después de 810 °C. Una sola muestra presentó un efecto en 670 °C (Tabla 3).

TABLA 3. Temperaturas de los efectos encontrados en el análisis térmico diferencial

Muestras	Efectos (°C)							
	I		II		III	IV		
1	118	175	290	318	405			830
2	110	162	280	315		460		Termina 800
3	120	160		345				820
4	130	185	250	370	430			830
5	120	170	280	320	378	450	670	820
6 A	135	170		378	435	450		Termina 800
6 B	105	160	250	330	405			Termina 800
7		170	295	325	350	450		Termina 800
8		170		320		425		820
9	120	155	210	308		425		820
10	135		210	300	396		460	818
11	105	160	290		375	440		830

De acuerdo con lo reportado en la literatura, y/o a los resultados del experimento previo, se asume que estos efectos pueden corresponder a:

Eliminación de agua de humedad: efectos encontrados hasta 300 °C.

Procesos de deshidratación gradual de los sulfatos presentes: efectos de 300 - 500 °C, que debido a su variedad y complejidad, se presentan en varios pasos y a diferentes temperaturas.

Descomposición de los sulfatos a óxidos de los metales correspondientes: efectos después de 810 °C, que en algunos casos no se obtienen.

No se ha encontrado en la literatura a qué transformación puede ser asignado el efecto que aparece a 670 °C, pues para este tipo de compuesto no se reporta ningún efecto a esta temperatura; consideramos que esto debe ser objeto de estudios futuros (Figura 3).

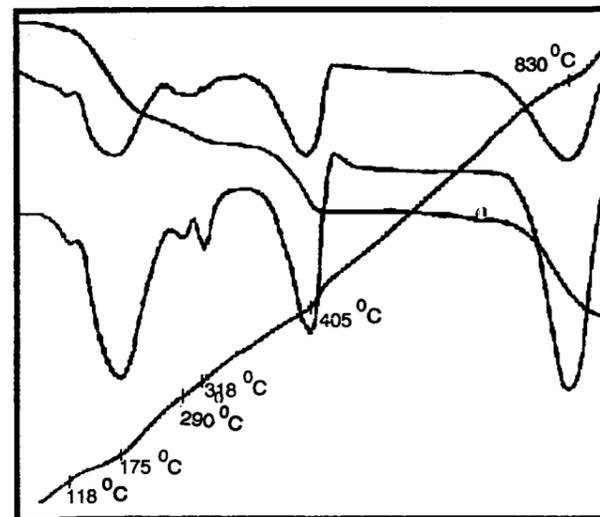


FIGURA 3. Esquema de análisis térmico diferencial típico de las muestras de sulfuro mixto.

La muestra de sulfuro mixto recién precipitada, (Tabla 1, muestra 12) a diferencia de lo reportado en la literatura (Valdés, 1993) presentó un esquema con máximos definidos (Figura 4), que permitió identificar como fases cristalinas la siegenita, $(\text{Ni}_2\text{CoS}_4)$, alfa sulfuro de níquel ($\alpha\text{-NiS}$) y diferentes tipos de sulfatos hidratados: sulfato doble de níquel y amonio, y sulfato de níquel hexahidratado, lo cual evidencia la fácil oxidación de este material.

El termograma de dicha muestra presentó un esquema similar a las analizadas con anterioridad. La complejidad de estas curvas térmicas indudablemente está relacionada con la complejidad de la muestra, tal como se ha reportado en la literatura (Valdés, 1993).

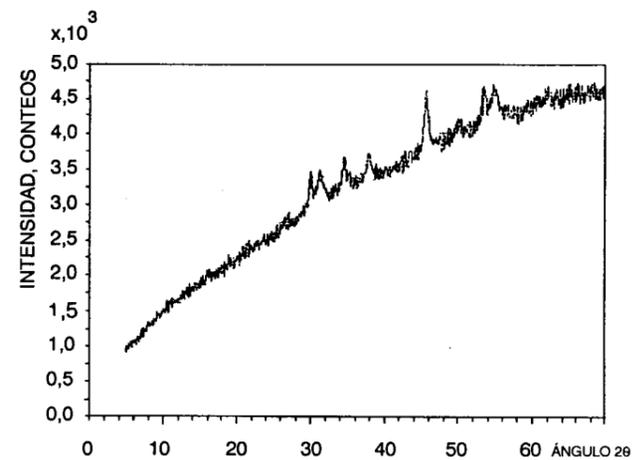


FIGURA 4. Difractograma del sulfuro mixto recién precipitado obtenido en el laboratorio.

CONCLUSIONES

- Se determinó experimentalmente que en las muestras industriales de sulfuros de níquel (II) y cobalto (II) denominados sulfuros mixtos, se encuentran presentes, como fases fundamentales: sulfato hexahidratado de níquel, sulfato hexahidratado de Co y sulfato doble de níquel y amonio.
- Se determinó experimentalmente que en los sulfuros de níquel (II) y cobalto (II), recién precipitados a partir de soluciones carbonato-amoniacaes y empleando hidrogenosulfuro de amonio como agente precipitante, se encuentran como fases fundamentales la siegenita

$(\text{Ni}_2\text{CoS}_4)$, el alfa sulfuro de níquel ($\alpha\text{-NiS}$) y diferentes tipos de sulfatos hidratados.

BIBLIOGRAFÍA

- ACEVEDO, E. et al.: «Determinación de compuestos de azufre en el sulfuro de Ni y Co obtenido con sulfuro de hidrógeno a partir de los licores carbonato-amoniacaes», *Revista Tecnológica*, vol. VI, pp. 64-70, diciembre, 1985.
- BABOR, J.: *Química general moderna*, tomo V, Ed. Marín, Barcelona, España, 1963.
- BURRIEL y LUCENAS: *Química analítica cualitativa*, Instituto Cubano del Libro, La Habana, 1951.
- Caron Process Study. *Technical evaluation*, Sherrit, 1992.
- CASTELLANOS, J.; S. HERNÁNDEZ et al.: *Metallurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel*, La Habana, 1974.
- GARCÍA, J. et al.: *Composición mineralógica del producto final y de las costras de la planta de sulfuros de la industria «Cmde. Pedro Soto Alba»*, Reporte de investigación, Univ. de Oriente, 1964.
- GUANNY, G. et al.: «Heating rate and the dehydration of $\alpha\text{-NiSO}_4$ single crystals», *Journal of thermal analysis*, vol. 34, pp. 495-497, 1988.
- JACOBSON, C.: *Enciclopedia of chemical reaction*, vol. III, Reinhold Publishing Co, USA, 1945.
- MACKENZIE, R.C.: *The differential thermal investigation of clay*, Mineralogical Society, London, 1957.
- ORTEGA, G. y J. PEREIRA: «Estudio de lixiviación y caracterización termoanalítica de los productos intermedios de la industria niquelífera cubana», *Tecnología química*, vol. IX, no. 4, pp. 57-67, 1988.
- PERRY, J.: *Chemical Engineer's Handbook*, 7ma edición, MacGraw Hill, New York, 1973.
- UTHEA: *Enciclopedia de tecnología química*, tomo 4, Ed. Hispano-Americana, México, 1963.
- VALDÉS, A.: *Potential new feed for Sherrit metallurgical process*, RI-3000, Sherrit, 1993.

PRIMERA CONFERENCIA INTERNACIONAL DE APROVECHAMIENTO DE RECURSOS MINERALES

