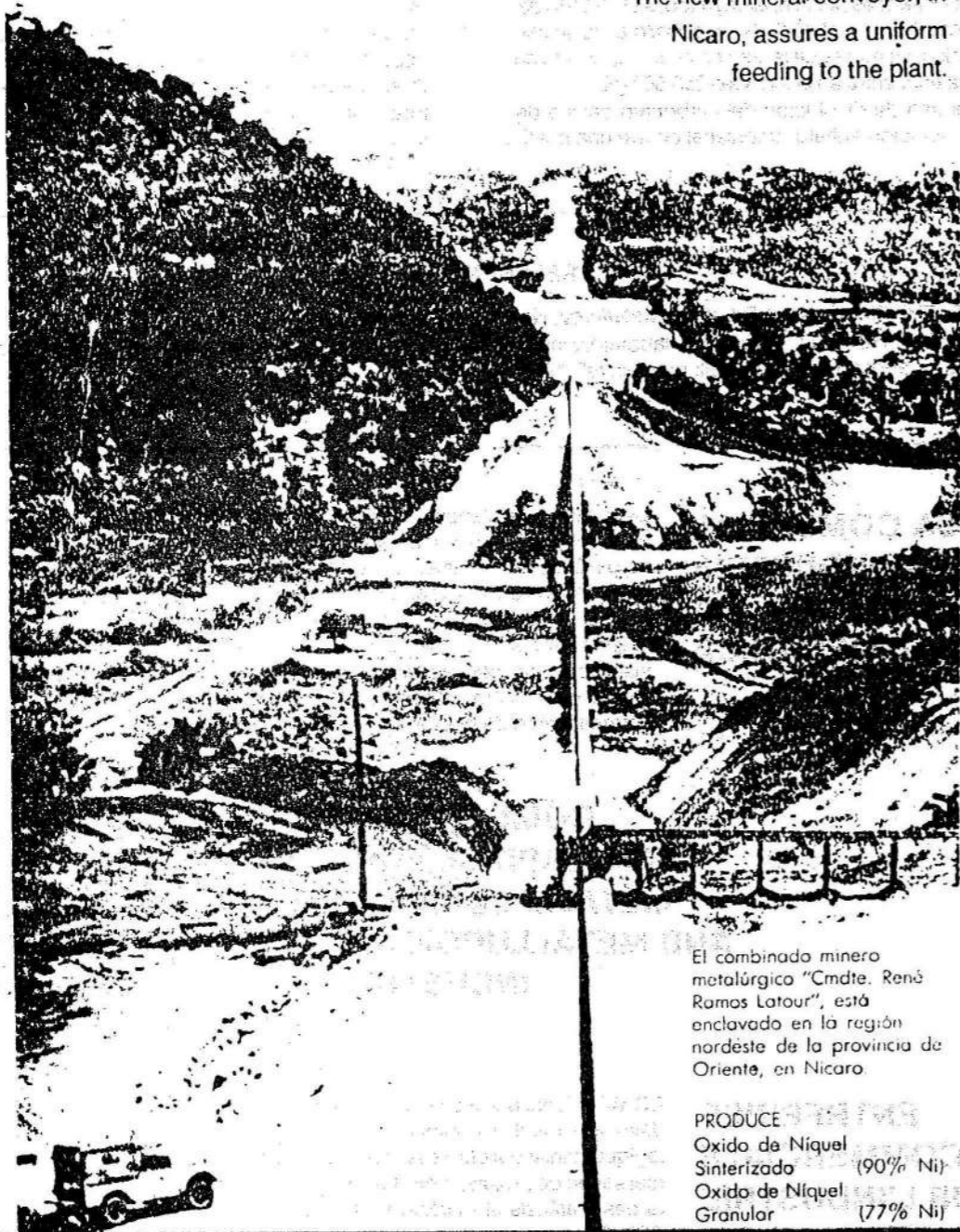


NIQUEL PARA EL MUNDO

La nueva cinta transportadora de mineral, en Nicaro, asegura una alimentación uniforme a la planta.

The new mineral conveyor, in Nicaro, assures a uniform feeding to the plant.



El combinado minero metalúrgico "Cmdte. René Ramos Latour", está enclavado en la región nordeste de la provincia de Oriente, en Nicaro.

PRODUCE
Oxido de Niquel Sinterizado (90% Ni)
Oxido de Niquel Granular (77% Ni)

COMBINADO MINERO METALURGICO "CMDTE. RENE RAMOS LATOUR" NICARO. ORIENTE. CUBA

ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL SULFURO DE NIQUEL MAS COBALTO INDUSTRIAL

Dra. María Magdalena Romero R.*
Dr. Julio César LLópez Y.**

*Instituto Superior Minero Metalúrgico
**Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica

RESUMEN: Se hace un estudio del sulfuro de níquel más cobalto que se obtiene mediante una modificación del proceso CARON de Nicaro, para la recuperación de cobalto. Se determinan los parámetros cinéticos de la descomposición térmica en atmósfera de aire dinámico para la última etapa, correspondiente a la formación de óxidos. Aparece un criterio adicional para comprobar la validez de los parámetros calculados, que consiste en encontrar coincidentes los resultados obtenidos al continuar la transformación mediante las curvas Termogravimétrica, Termogravimétrica Diferencial y de Análisis Térmico Diferencial, correspondientes a una misma etapa.

ABSTRACT: This paper presents a study of precipitated nickel-cobalt sulphide that is obtained from a modification of the technological sequence in Nicaro.

Kinetic parameters of the thermal decomposition in its last stage are given. An additional criterion appears showing the correspondance between the calculated parameters when the analysis of the Thermogravimetric -TG, Differential Thermogravimetric DTG, and Thermal-Differential Analysis curves are carried out.

INTRODUCCION

El objetivo del presente trabajo es hacer una caracterización de la degradación térmica del sulfuro de níquel más cobalto que se produce en la empresa "Cmdte. René Ramos L." de Nicaro, así como determinar los parámetros y modelos cinéticos de la descomposición de los sulfatos, que ocurre en la última etapa de ésta, para dar lugar al óxido de los metales que aparecen en mayor proporción dentro del material.

Es conocido que la oxidación de los sulfuros puede ocurrir por los siguientes actos sucesivos:

Absorción del oxígeno molecular en la superficie de los sulfuros y la disociación de éste en oxígeno atómico.

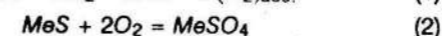
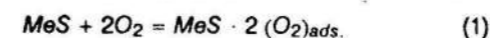
Difusión del oxígeno en la red del sulfuro y difusión inversa del azufre en la superficie de separación de las fases.

Formación de compuestos primarios de sulfuro con el oxígeno atómico del tipo sulfato.

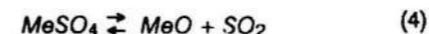
Interacción química del producto intermedio formado con el sulfuro restante en el centro de cada grano, con la formación de óxido y desprendimiento de SO₂.

Interacción química de la película superficial de óxido con los gases de azufre para la formación de sulfato secundario en dependencia de la temperatura.

Para tal mecanismo se tiene:



Es posible, también, la disociación térmica del sulfato primario:



Para seleccionar el modelo cinético de la transformación en la etapa que estudiamos, se utilizó el método propuesto por Jerez. Este método utiliza la expresión:

$$\frac{\Delta \left[\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right] - \Delta \left[\ln f(\alpha) \right]}{\Delta \left[\ln (1 - \alpha) \right]} = - \frac{E}{R} \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \left[\ln (1 - \alpha) \right]} \quad (5)$$

donde:

- α Grado de transformación de la sustancia
- $f(\alpha)$ Función que describe el modelo cinético
- E Energía de activación
- T Temperatura
- R Constante de los gases

En el ajuste de recta de la ecuación (5) se utilizaron 25 modelos cinéticos para verificar igual número de funciones $f(\alpha)$.

La función que mejor ajuste será aquella para la cual el intercepto está más cercano a cero.

Para calcular los parámetros cinéticos se utiliza el método diferencial de Achar, basado en la ecuación:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

donde:

- β Velocidad de calentamiento a que se somete la muestra
- A: Factor pre-exponencial de Arrhenius

Para ambos métodos se utilizó un programa de cómputo que permitiera el procesamiento de los datos cinéticos.

Se utilizó, también, el método de Barrett basado en la expresión:

$$K = \frac{d\alpha}{dT} = \beta \frac{d\beta}{dT} \quad (7)$$

donde:

k: Constante de velocidad de la reacción

Este método considera que la transformación ocurre de acuerdo con la función $f(\alpha) = (1 - \alpha)$. Aquí se evalúa la energía de activación y el factor pre-exponencial de Arrhenius, a partir de la constante de velocidad determinada para cada T, por el ajuste de recta $\ln k$ vs $1/T$.

El sulfuro de níquel más cobalto se estudió mediante el análisis térmico en régimen no isotérmico en un Derivatógrafo Q 1500 D de la firma MOM hasta 1 273 K, a velocidades de calentamiento de 2,5 y 10 grados/min en atmósfera de aire dinámico, con las siguientes condiciones de registro:

TG 500 mg

TGD 1 mV

ATD 200 μ V

En todos los casos se utilizó una muestra de 850 + 1,0 mg, la cual fue colocada en un crisol de cerámica.

El registro de la muestra se verificó en atmósfera de argón a la velocidad de 10 grados/min con las mismas condiciones de registro.

La descomposición térmica de la muestra, por otra parte, se realiza en un espectrómetro de masa de sensor cuadrúpulo CUADRUVAC - 200 de la firma LEYBOLD, con una relación constante m/e = 64 para seguir la evolución del ión $(SO_2)^+$ de la muestra a una velocidad programada de calentamiento de 10 grados/min, con un suministro de flujo controlado de aire sobre la muestra (provocado por el propio sistema de vacío del equipo) de 15 mL/min sin afectar las condiciones de vacío requeridas en éste.

La muestra utilizada, así como los productos finales de la descomposición bajo diferentes condiciones de atmósfera que la circunda se analizan por difracción de rayos X.

Por las curvas TG, ATG y DTG se siguió el avance de la reacción para $\beta = 10$ grados/min, hallando los valores de α y T en la etapa de degradación de sulfatos, para posibilitar los cálculos cinéticos.

En la tabla 1 se presentan las primeras 18 líneas del patrón de difracción obtenido de la muestra investigada. El análisis cualitativo de fases evidencia el carácter multifásico de ésta, cuyas principales líneas corresponden al sulfuro de níquel millerita (carta 14-41) y disulfuro de cobalto (3-0772). Las restantes líneas con poca intensidad pueden asignarse a otros tipos de sulfuros de níquel y cobalto reportados en las cartas 2-0772, 2-1338, 2-1459, 8-126, 12-41, 14-275, 14-357, 14-358, 19-367 de la ASTM. También se detectó la presencia de sulfuro de cobre (carta 20820) y de dióxido de silicio (carta 3-0218).

En los termogramas de descomposición térmica de la muestra en aire dinámico se observan 4 escalones en la curva TG con una ganancia de masa neta en el tercer escalón de un 2%, lo que hace pensar en una determinada oxidación a sulfato de las fases presentes. El primer escalón corresponde a una pérdida de 21,8% de humedad y

amoníaco de la muestra. El segundo escalón representa un 3% de pérdida de masa, teniéndose en cuenta el efecto exotérmico a la temperatura de 483 °K, en correspondencia con la continuación de la pérdida de masa, hace pensar que se debe a la degradación de polisulfuros presentes en la muestra (debido al proceso industrial en que se obtiene) con la formación de SO_2 .

TABLA 1. Espaciados reticulares del sulfuro de níquel más cobalto

2θ	l/l_0	d
15,2	20	5,82
16,2	20	5,39
17,6	20	5,03
18,1	20	4,90
18,5	20	4,79
20,4	100	4,35
21,6	20	4,11
22,2	60	4,00
23,0	10	3,86
23,8	20	3,73
24,7	20	3,60
25,0	20	3,56
29,6	10	3,01
29,9	20	2,98
30,9	40	2,89
31,8	10	2,81
32,3	10	2,77
35,8	20	2,50

En la Tabla 2 se presentan las pérdidas y ganancias de masa para las diferentes β al aire y también las pérdidas en corriente de Ar a 10 grados/min.

TABLA 2. Pérdida de masa en % en las diferentes etapas de la descomposición térmica del sulfuro de níquel más cobalto

β (K/min)	I%	Al aire	I%	IV%
2,5	22,0	2,0	(-)1,2	24
5	20,2	4,0	(-)1	24
10	23,0	4,0	(-)2	26
10 K/min	I	En argón	II	III
	20,8	10,3	17,3	

Cuando se detiene el calentamiento del aire a 813 °K se observa mediante el análisis de fases por difracción de rayos X, las líneas del $NiSO_4$ y del α - $CoSO_4$ (Tabla 3).

Esto permite afirmar que el tercer paso de la degradación térmica en atmósfera de aire dinámico, coincide con el mecanismo de oxidación de los sulfuros, citado inicialmente, (pasos 1-2) y tienen lugar las siguientes reacciones:

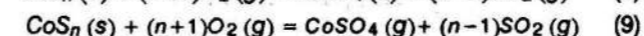


TABLA 3. Análisis de fases por difracción de rayos X de la muestra calcinada hasta 813 K al aire

"S(Ni+Co)"		$NiSO_4$		α $CoSO_4$	
l/l_0	d	l/l_0	d	l/l_0	d
20	4,30	40	4,30	25	4,31
90	3,55	40	3,58	100	3,53
30	3,33	24	3,33	-	-
100	2,56	100	2,55	70	2,61
30	2,31	40	2,33	20	2,31
10	1,78	24	1,78	40	1,77

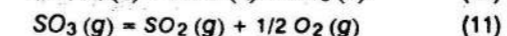
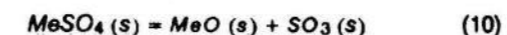
Las cuales se corroboran, además, por el notable efecto exotérmico a los 678 °K en la curva ATD, acompañado según la curva TG por el incremento neto de masa.

Las ecuaciones (8) y (9) se corroboran además por el hecho de que en el termograma correspondiente a la

TABLA 4. Análisis de fases del sulfuro de níquel más cobalto calcinado K al aire

"S(Ni+Co)"		$NiO(2R)$			$NiO(bungenita)$			Co_3O_4		
l/l_0	d	l/l_0	d	hkl	l/l_0	d	hkl	l/l_0	d	hkl
20	2,49	---	---	---	---	---	---	---	---	---
50	2,41	60	2,41	101	91	2,41	111	100	2,43	311
100	2,09	100	2,08	012	100	2,08	200	25	2,02	400
10	1,74	---	---	---	---	---	---	12	1,66	422
50	1,48	35	1,47	110	57	1,47	220	45	1,42	440
20	1,26	12	1,25	113	16	1,26	311	6	1,27	620
20	1,21	16	1,20	202	13	1,20	222	8	1,21	622

La posterior descomposición de estos productos de acuerdo con las reacciones:



Corresponde al pico endotérmico observado con un máximo a los 1 153 °K y un ligero hombro luego, en el registro de 10 grados/min. Para $\beta = 5$ grados/min se observaron los picos más resueltos a 1 173 y 1 233 °K. En la literatura se reporta esta misma velocidad de calentamiento la temperatura inicial de descomposición del $CoSO_4$ al aire, de 963 °K y para el níquel 949 °K.

De acuerdo con la literatura el primer efecto se debe a la descomposición del sulfato de cobalto que se reporta entre 1 073 y 1 173 °K, mientras que el segundo, al níquel reportado entre 973 y 1 273 °K.

Si se tiene en cuenta que la curva de TG representa el efecto sumario de la descomposición de los sulfatos de ambos metales; y que los efectos endotérmicos que la reflejan en ATD y TGD no se resuelven del todo, los parámetros cinéticos determinados en este trabajo para esta última etapa, son el resultado de la superposición de ambos procesos.

descomposición en argón, sólo se observan tres escalones de pérdida de masa y en el análisis de fases no se observan las líneas de sulfatos.

Los resultados del análisis de fases por difracción de rayos X del producto final de la descomposición térmica al aire, calcinado hasta la temperatura de 1 173 °K, permitieron establecer las fases de $NiO(2R)$, NiO (Bungenita) y del Co_3O_4 . (tabla 4).

El experimento realizado en el espectrómetro de masa con suministro de aire sobre la muestra permitió establecer cuatro etapas en las cuales se forman iones con una relación de m/e = 64, las cuales al ser asociadas a los termogramas obtenidos al aire a diferentes velocidades de calentamiento, completan la información acerca de la degradación térmica de la sustancia y fundamentan las ecuaciones (8) y (9).

Al comparar los resultados obtenidos por difracción de rayos X de los productos finales bajo diferentes condiciones, incluyendo la descomposición por EM con suministro de aire, se hizo evidente que se obtiene el óxido de los metales presentes como único producto final y para ello es necesaria la oxidación intermedia a sulfato (ecuaciones (8) y (9)).

Los cálculos cinéticos se efectuaron con los valores de α obtenidos por encima de los 973 °K mediante la ecuación (1) para la velocidad de 10 grados/min y también por la curva TG para las tres velocidades en la última etapa, correspondiente al proceso de descomposición de los sulfatos (tablas 5 y 6 respectivamente).

TABLA 5. Resultados por diferentes técnicas de la descomposición del "S (Ni+Co)" al aire (degradación de sulfatos) $\beta = 10$ K/min

Técnica	E(kj/mol)	A(s ⁻¹)	Modelo
TG	218 ± 5	2,24 x 10 ⁷	G1
TGD	244 ± 13	2,54 x 10 ⁸	G1
ATD	234 ± 5	1,17 x 10 ⁸	G1

Existe un criterio adicional para comprobar la validez de los parámetros calculados, que consiste en encontrar coincidentes los resultados obtenidos al seguir el avance de la reacción por las curvas TG, TGD y ATD.

Todos los cálculos realizados permiten concluir que en este proceso se pone de manifiesto el modelo G1 de crecimiento bidimensional, donde el paso limitante es la

velocidad de difusión del SO₃ a través de la capa de óxido en formación, y que responde a las funciones:

$$f(\alpha) = 1 - \alpha \quad (12)$$

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (13)$$

TABLA 6. Resultados po TG para diferentes velocidades de calentamiento (degradación de sulfatos)

β (K/min)	E(kj/mol)	A(s ⁻¹)	Modelo
2,5	224 ± 4	1,15 x 10 ⁷	G1
5	217 ± 4	6,07 x 10 ⁶	G1
10	218 ± 5	2,24 x 10 ⁷	G1

Como el modelo determinado es coincidente con el que prefija el método de Barrett (ec. 3), se utilizó este último

CONCLUSIONES

A pesar de la complejidad del sulfuro de níquel más cobalto, por su carácter multifásico, se pudo dilucidar en el tratamiento térmico para una primera etapa de pérdida de masa asociada a efectos endotérmicos en ATD, a la que se puede asignar la salida de amoníaco y humedad, y una primera degradación endotérmica de los sulfuros hasta alcanzar unos 393 °K.

La segunda etapa de degradación oxidativa en la cual participa el oxígeno del aire, con la consiguiente transformación exotérmica T = 483 °K. A los 678 °K aparece un

con fines comparativos. En la Tabla 7 se muestran los resultados de la aplicación de este método.

TABLA 7. Resultados de la aplicación del método de Barrett /9/ para la degradación de sulfatos

β (K/min)	E(kj/mol)	A(s ⁻¹)	r
2,5	222,7 ± 8,1	2,1 x 10 ⁷	0,9814
5	214,8 ± 7,5	5,9 x 10 ⁶	0,9884
10	218,4 ± 7,1	2,2 x 10 ⁷	0,9931

notable efecto exotérmico en la combustión del resto del azufre y la formación de los sulfatos de níquel y cobalto, que se mantienen estables hasta su temperatura de descomposición alrededor de los 983 °K.

La degradación de los sulfatos de la muestra ocurre por el modelo de crecimiento bidimensional G1, donde el paso limitante de la velocidad de la reacción es la velocidad de la difusión del SO₃ a través de la capa de óxido en formación.

REFERENCIAS

- ACHAR, B.N. Y OTROS: "Kinetics of Solids". *Proc. Int. Clay Conf.* Jerusalem I, 1966 (67).
- BARRET, K.E.J.: "Determination of rates of thermal decomposition of polymerization initiators with a differential scanning calorimeter". *J. Appl. Polymer Sci.* 11, 1.
- DUM, J.G. Y S.A. JAYAWEERA: "Effect of heating rate on the TG curve during the oxidation of nickel sulphide concentrates". *Thermochemistry Acta.* 61, p. 513-517, 1983.
- JEREZ A. Y OTROS: "A method for the kinetic analysis of non-isothermal decomposition reactions of solids". *Thermochemistry Acta.* 115, p. 175, 1987.
- ROMERO, M.M. Y J.C. LLOPIZ: "La generalización de la ecuación e Kissinger y el cálculo del factor pre-exponencial". *Revista Cubana de Química.* 3, p. 47-55, 1988.
- : "Kinetics study by mass spectrometry and the calculation of the enthalpy of decomposition of basic nickel carbonate". *Thermochemistry Acta.* 152, p. 329-334, 1989.
- : "Kinetics study by mass spectrometry of thermal decomposition of basic cobalt carbonate". *Thermochemistry Acta.* 168, p. 53-57, 1990.
- : "Mass spectrometric thermal analysis of several carbonates". 32 Congress IUPAC. Agosto, 1989.
- ROMERO, M.M. Y A. NOVOA: "Elección del mecanismo más probable para reacciones en fase sólida mediante el empleo de microcomputadoras". XII Conferencia de Química. U.O., 1990.
- SAMALEA, G. Y OTROS: "Precipitación de sulfuro de níquel y cobalto a partir de licores carbonato-amoniacales". *La Minería en Cuba.* 4, p. 310, 1978.
- SESTAK, J.: *Thermophysical property of solids: their measurements and theoretical thermal analysis.* Editorial Academia Praga. p. 418, 1984.
- SMIRNOV, V.I. Y A.I. TIJONOV: "Obzhig megnih rud i koncentratov". 2da. Ed. *Metalurgia.* 59, 1966.
- TAGAWA, H. Y H. SAJO: *Thermochemistry Acta.* 91, p. 67-77, 1985.
- TAGAWA, H.: Thermal decomposition temperatures of metal sulfates". *Thermochemistry Acta.* 80, p. 23-33, 1984.

CONSIDERACIONES SOBRE LA MOLIENDA DE LOS MINERALES LATERITICOS

Ing. Alfredo L. Coello Velázquez

Instituto Superior Minero Metalúrgico

RESUMEN: El trabajo expone algunos resultados de las investigaciones llevadas a cabo sobre la molienda seca de los minerales lateríticos. El mismo abarca un estudio de la influencia de la carga de bolas y la composición granulométrica del producto inicial sobre los principales indicadores del proceso en cuestión.

Se aportan importantes conclusiones que definen posibles vías de perfeccionamiento de la molienda de estos minerales.

ABSTRACT: In the present work, exposed are the results of the investigations on the dry grinding of the lateritic minerals. Also the work shows the study on the influence of the charge of balls and the grainmetric composition of the initial product over the principle indicators of the process in question. The work carries important conclusions that define possible ways of improving the grinding of these minerals.

INTRODUCCION

La investigación de la molienda de los minerales lateríticos ocupa un lugar relevante en el perfeccionamiento de la tecnología carbonato amoniacal. Los trabajos realizados en Cuba y el extranjero no han dado aún solución sustancial alguna ni en el plano teórico, ni en el práctico. Los mismos han estado limitados al estudio de la cinética de molienda (considerándose sólo la reducción) de la clase -0,074 mm en el transcurso del tiempo y la molienda de dichos minerales sin contar con las particularidades, por cierto muy específicas que le son características.

La puesta en marcha de la planta de molienda y secado de la fábrica "Ernesto Guevara" demostró la parcialidad de las investigaciones, y al mismo tiempo la necesidad de un profundo estudio de tan importante cuestión, que encierra una multitud de fenómenos físicos y físico-químicos que tiene lugar durante la molienda de los minerales lateríticos por vía seca, entre los cuales se pueden citar la agregación y desintegración de conglomerados, la variación de la dureza del mineral en un amplio diapazón, así como su densidad.

Los trabajos realizados en los últimos años en el Instituto Superior Minero Metalúrgico (ISMM) han estado dirigidos principalmente al estudio de la influencia de la variación de la carga de bolas, su característica de tamaño y de la composición granulométrica del mineral inicial sobre los indicadores del proceso. A pesar de no llegar a conclusiones definitivas, sí existen modestos aportes que de una forma u otra podrán contribuir y sentar las bases, tanto teóricas como prácticas, para el perfeccionamiento de la tecnología de los procesos de preparación mecánica de los minerales lateríticos por vía seca.

Es objeto del presente trabajo dar a conocer las últimas investigaciones llevadas a cabo en el laboratorio de Beneficio de Minerales del ISMM

La muestra para los ensayos fue tomada de la sección de homogenización de la planta "Ernesto Guevara" y sometida a la trituración en una trituradora de quijada en el

laboratorio antes mencionado, hasta una granulometría de (-6.3+0) mm. A la misma se le realizó un análisis de tamiz cuyos resultados promedios aparecen en la Tabla 1, para ello se tuvo en cuenta la masa mínima para el mencionado análisis. La muestra posteriormente fue sometida a una minuciosa homogenización y reducción según la metodología del anillo y el cono hasta obtener la masa requerida para los ensayos.

TABLA 1. Composición granulométrica de la muestra del patio de homogenización triturada hasta -6.30+0 mm

N	Clase de tamaño, mm	Salida, %	Salida acumulativa, %	
			por retenido	por cernido
1	6,3+5,0	2,24	2,24	100,00
2	5,0+3,15	15,6	17,87	97,76
3	3,15+2,0	8,11	25,98	82,13
4	2,5+2,0	14,21	30,81	72,02
5	2,0+1,6	4,83	42,02	70,19
6	1,6+0	54,98	100,00	54,98
7	Total	100,00		

Para los ensayos de molienda se utilizó un molino de tambor DxL 198 x 245 mm con una velocidad de rotación de 46 rpm. En los experimentos se previó la variación de la carga de bolas en 20, 30, 40 y 50 % del volumen interior del molino, lo que corresponde a 7,2; 10,76; 14,0 y 18,0 kg de peso de las bolas. El tiempo de molienda fue de 15 min.

Se realizaron series de ensayo con las siguientes condiciones:

- Variando la carga de bolas manteniendo constante la masa del mineral dentro del molino (500 g); Tabla 2.