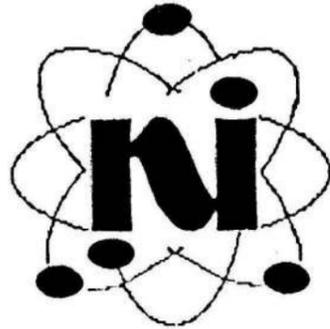


¡Exclusivo!



EL CENTRO DE INVESTIGACIONES DE LA LATERITA le ofrece la posibilidad que Ud espera.

El Centro ejecuta las investigaciones y pruebas que su firma necesita en el campo de la:

Pirometalurgia: Reducción de minerales oxidados de níquel a escala de Planta Piloto en hornos "Herreshoff".

Hifrometalurgia: Lixiviación amoniacal en Planta Piloto.

Extracción por Solventes: De licores ácidos de la industria del Ni + Co.

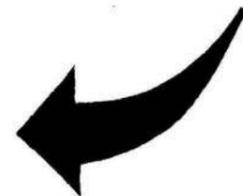
Briquetización, Aglomeración y Metalización: De minerales y otros productos.

Y otros campos.

El Centro ofrece consultoría especializada sobre cualquier aspecto de las tecnologías de procesamiento de minerales oxidados de níquel y cobalto.

Ud, diríjase a:

CENTRO DE INVESTIGACIONES DE LA LATERITA  
Carretera de Punta Gorda, Km 5  
Moa 83330, Holguín, Cuba.  
Telef.: 6-7179  
Telex: 021-322  
FAX: (337) 335 302.



## ESTUDIO DE ALGUNOS ASPECTOS TERMODINAMICOS Y CINETICOS DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL CARBONATO BASICO DE NIQUEL

Lic. Eduardo L. Pérez Cappe  
Lic. María Magdalena Romero Ramírez  
Dr. Julio C. Liópis Yurel  
Lic. Geonel Rodríguez Gattorno  
Téc. Eduardo Peón Avés

Universidad de La Habana.

**Resumen:** En el trabajo se estudian algunos aspectos termodinámicos y cinéticos del proceso de descomposición térmica del carbonato básico de níquel libre de sulfatos que se produce en la empresa "René Ramos Latour" de Nicaro. El valor del calor de reacción de la descomposición ( $H$ ) fue de 157,9 kJ/g en el intervalo de temperaturas de 513-633 K. Se estudia la cinética no isotérmica de esta descomposición y se calcula la energía de activación para 4 velocidades de calentamiento: 5, 8, 10 y 16 K/min, resultando igual a (119,85 2,1) kJ/mol. El proceso estudiado se ajusta a los modelos de Avrami-Erofeiev. El proceso global de descomposición, en todo el intervalo de temperaturas, se ajusta a un mecanismo del tipo G6, mientras que para sub-intervalos diferentes de temperaturas por la combinación de los métodos de Piloyan y Sestak-Henderson, sólo para dos velocidades de calentamiento es posible caracterizar el proceso con un mecanismo único: (8 K/min : G8 y 10 K/min : G1). El factor preexponencial de Arrhenius presenta valores del orden de 10 min.

**Abstract:** In the present work, a study of some thermodynamical and kinetical aspects of the thermal decomposition of basic nickel carbonate (free from sulphates) produced by Nicarós nickel plant is carried out. The calculated heat of reaction ( $H$ ) of this decomposition was 157,9 J/g in the temperature range from 513 to 633 K. The nonisothermal kinetics of this decomposition was studied and the value of the activation energy for four different heating rates (5, 8, 10 and 16 K/min) was calculated. The value of this parameter was (119,85 2,1) kJ/mol. The above mentioned process follows an Avrami-Erofeiev kinetic behaviour. The global decomposition processes, in the whole temperature range, fits a G6 type mechanism, while for different sub-ranges using the combined methods of Piloyan and Sestak-Henderson, only for two heating rates is it possible to characterize the process with only one mechanism (8 K/min : G8 ; and 10 K/min : G1). The values of the pre-exponential Arrhenius factor resulted to be of the order of 10 min.

### INTRODUCCION

Para calcular el calor de reacción ( $\Delta H$ ) de la descomposición del carbonato básico de níquel se utilizó un equipo de ATD construido en el departamento de Física de El estado Sólido de la Universidad de Budapest, Hungría. La calibración se realizó con Pb de alta pureza y se calculó el área bajo la curva correspondiente a la fusión de ese metal, por métodos de cómputo elaborados por los constructores del equipo [4].

En las mismas condiciones se registró el carbonato básico de níquel (CBNi) libre de sulfatos.

$$\left[ \frac{A_n(d)}{A_n(Pb)} \right] \text{Calor de fusión del plomo} \quad (1)$$

donde  $A_n(d)$ : área normalizada correspondiente al efecto endotérmico de la descomposición del CBNi y  $A_n(Pb)$ : área normalizada correspondiente al efecto endotérmico de la fusión del plomo.

El estudio cinético no isotérmico se llevó a cabo en el equipo de análisis térmico citado [4]. Se estudió la cinética de descomposición del CBNi con ayuda del modelo de Avrami-Erofeiev [9].

Para el cálculo del coeficiente de Avrami ( $n$ ) se utilizó la ecuación de Johnson-Mehl Avrami en su forma general más sencilla:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = kt \quad (2)$$

donde:

$K$  - constante de velocidad

$n$  - coeficiente de Avrami

$t$  - tiempo durante el cual ocurre la reacción.

Para el régimen no isotérmico la ecuación toma la forma:

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = \int_t^0 K [T(t)] dt \quad (3)$$

donde  $T(t)$  es la variación de temperatura en función del tiempo [3].

Para este caso puede escribirse:

$$d\alpha/dt = f(\alpha) k(T) \quad (4)$$

Si tenemos en cuenta que el calentamiento de la muestra es lineal y programado de forma que la temperatura aumente como  $T = T_0 + \beta t$ , donde  $T_0$  es la temperatura inicial y  $\beta$  es la velocidad de calentamiento, la expresión final para la velocidad de transformación es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = nZ(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n} e^{-Ea/RT} \quad (5)$$

donde  $Z$  es el factor preexponencial de Arrhenius, y  $Ea$  es la energía de activación del proceso.

Cuando hacemos los cambios de variables:

$$p = 1 - 1/n \quad (6)$$

$$A = \ln(nZ) \quad (7)$$

$$\text{Con } Y = \ln(d\alpha/dt) + Ea/RT - \ln(1-\alpha) \quad (8)$$

se obtiene:

$$Y = A + p \ln[-\ln(1-\alpha)] \quad (9)$$

cuya pendiente es  $p$ , y de donde se obtiene  $Z$  como:

$$Z = \exp(A - \ln(n)) \quad (10)$$

Un método para calcular la energía de activación que frecuentemente se encuentra en la literatura es el de Kissinger [6]. Consideramos una aproximación teórica a un proce-

so isotérmico, con este fin el proceso en cuestión se estudia a diferentes velocidades de calentamiento y se toman las temperaturas de los diferentes registros para las cuales, el grado de transformación es el mismo. Así, puede obtenerse el valor de la energía de activación a partir de la pendiente de la recta de la ecuación:

$$\ln \beta/T^2 m = K - Ea/RTm \quad (11)$$

donde,  $Tm$  es en este caso la temperatura correspondiente a un mismo grado de transformación en todos los registros,  $R$  es la constante universal de los gases y  $K$  es  $\ln(ZR/E)$ .

Con el objetivo de estudiar por secciones el proceso de descomposición del CBNi se utilizó la combinación de los métodos de Piloyan [5] y Sestak [10] - Henderson [5]. En el primer caso, por el gráfico de  $\ln$  vs  $1/T$  se calcula la pendiente de la curva, que resulta proporcional a  $Ea/KBnT$ , donde  $KB$  es la constante de Boltzman y  $n$  es el coeficiente de Avrami calculado por este método.

Por [10] y [5] se calcula el valor de la pendiente resultante de  $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$  vs  $1/T$ , la cual es proporcional a  $Ea/KB$ . De la comparación de ambas pendientes puede calcularse el valor de  $nT$ .

## DESARROLLO

La temperatura de fusión del Pb es 600,5 K y se encuentra en el entorno de temperaturas de la descomposición térmica del CBNi, por lo que sirve como material de calibración para calcular el calor de reacción de dicho proceso.

Las condiciones experimentales que se fijaron para el registro del Pb por ATD fueron:

masa de muestra: 25,56 mg

aire estático

sensibilidad en ATD: 100  $\mu V$

velocidad de calentamiento: 10 K/min.

Con el fin de evitar efectos complementarios, el Pb fue colocado directamente en el soporte con termopares sin portamuestras.

Para el CBNi se realizaron varios registros, a diferentes velocidades de calentamiento: 8, 10 y 16 K/min. En la Tabla 1 aparecen las condiciones experimentales para los diferentes registros y la correspondiente área normalizada obtenida.

Una vez obtenidos los valores de las áreas normalizadas podemos calcular el calor de reacción del proceso total de descomposición térmica del CBNi por la fórmula (1):

$$\Delta H = 157,9 \text{ J/g}$$

Es necesario destacar que este valor de  $\Delta H$  corresponde al proceso total de descomposición térmica de este producto en el intervalo de temperaturas de 513-633 K que es donde, para todas las velocidades de calentamiento estudiadas, se observó el pico endotérmico correspondiente a este fenómeno. Si bien las temperaturas de trabajo son lo suficientemente altas como para que en esta descomposición participe el agua hidroxilica, además del  $CO_2$ , hay indicios de este fenómeno observado por espectroscopía de masas que serán publicados posteriormente.

A partir de los valores de  $\alpha$  para los diferentes registros podemos calcular la energía de activación del proceso por la aproximación isotérmica al método de Kissinger. Para este cálculo, se trabajó adicionalmente con una velocidad de calentamiento de 5 K/min. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para la energía de activación.

Mediante el estudio de linealidad de Harnich y Lazemberg [8] se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\text{con } Y = \ln \left[ \frac{d\alpha}{dt} (1-\alpha)^{-1} \right] \quad \text{y } X = T:$$

$$5 \text{ K/min: } Y = 0,082X - 40,7 \quad \text{correlación: } 0,9998$$

$$8 \text{ K/min: } Y = 0,080X - 39,2 \quad \text{correlación: } 0,9969$$

$$10 \text{ K/min: } Y = 0,081X - 40,7 \quad \text{correlación: } 0,9978$$

$$16 \text{ K/min: } Y = 0,083X - 42,0 \quad \text{correlación: } 0,9966$$

Como puede apreciarse, las correlaciones obtenidas son altas por lo que podría pensarse que todo el proceso se rige por un mecanismo único.

Se calculó el coeficiente de Avrami de la primera forma, descrita en la introducción de este trabajo, así como los valores del factor preexponencial para cada velocidad. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

De los valores de  $n$  se observa que el proceso parece regirse por un mecanismo del tipo G6 (crecimiento tridimensional, donde es decisiva la velocidad de difusión de los productos reaccionantes a través de la interfase) [9].

Veamos qué sucede cuando se efectúa un análisis del proceso tomando diferentes intervalos de temperaturas.

Mediante el método de Piloyan se discriminaron los sectores en los cuales se puede hacer la comparación de las pendientes con las obtenidas por el método de Sestak-Henderson, para el posterior cálculo del coeficiente de

Avrami. Las rectas obtenidas de  $\ln \left[ \frac{d\alpha}{dt} \right]$  vs  $10^3/T$  [7] para los diferentes intervalos de temperatura fueron:

$\beta$ K/min	Coeficiente de correlación	$\Delta T$ (K)
5	$Y = -26,07X + 51,93$ 0,9870	(539,12-564,5)
8	$Y = -22,67X + 45,84$ 0,9805	(544,12-568,4)
10	$Y = -26,36X + 51,97$ 0,9918	(548,88-574,26)
16	$Y = -24,88X + 49,22$ 0,9938	(554,74-584,26)

$\beta$ (K/min)	$r$	$\Delta T$
5	0,9857	(554,74 - 568,4)
	0,9922	(578 - 593)
8	0,9933	(554,74 - 593,78)
	0,9933	(584 - 599,64)
10	0,9949	(554,74 - 593,78)
	0,9729	(594,02 - 609,64)
16	0,9951	(554,74 - 590,12)
	0,9875	(590,12 - 610)

Los resultados obtenidos de la combinación de ambos métodos para el cálculo del coeficiente de Avrami y la selección de los mecanismos más probables en los diferentes entornos de temperatura se presentan en la Tabla 4.

Como puede verse para la velocidad de calentamiento de 5 K/min están presentes al menos, dos mecanismos: en la zona de bajas temperaturas  $n = 0,99$  lo que sugiere un mecanismo de tipo G1, y en la zona de temperaturas más altas  $n = 1,23$  hace pensar en el mecanismo reportado en la literatura [2] con  $n = 4/3$ , al cual denominaremos G8 por tratarse de un mecanismo de crecimiento (growth) [9], [8].

Para la velocidad de calentamiento de 8 K/min se observa una situación bien diferente, con una tendencia similar a un mismo tipo de mecanismo en todo el intervalo de temperatura. El valor de  $n$  en este caso fue de 1,27-1,28 que se acerca más que ningún otro al valor de 4/3 (G8).

Para la velocidad de 10 K/min los valores de  $n$  calculados en ambos intervalos de temperatura se acerca más a 1; (1,17 y 0,99 respectivamente) lo que responde al modelo G1.

## CONCLUSIONES

- El valor del  $\Delta H$  de reacción correspondiente al proceso de descomposición térmica del carbonato básico de níquel es de 157,9 J/g entre 513 y 633 K.
- La energía de activación del proceso, calculada mediante la aproximación isotérmica al método de Kissinger, presenta un valor de  $E = (119,85 \pm 2,1)$  kJ/mol.
- Los valores obtenidos para el factor preexponencial de  $(1,34 \cdot 10^{10}, 1,00 \cdot 10^{10}, 4,83 \cdot 10^{11}, 6,83 \cdot 10^9)$

- $\min^{-1}$  para las velocidades de calentamiento 5, 8, 10 y 16 K/min están dentro del entorno en que debe fluctuar este parámetro para reacciones en fase sólida.
- Sólo para velocidades de calentamiento entre 8 y 10 K/min en el estudio realizado se favorece el crecimiento por nucleación con un mecanismo único.

## REFERENCIAS

- CRIADO, J.M.: "About the remark on the application of the combined Kolmogorov-Erofeev-Kazeev-Avrami-M'ampel equation in the kinetic of non-isothermal transformations". *Journal of thermal analysis*. Vol 19, p. 381-384, 1980.

Por el método de Sestak-Henderson fueron obtenidas las dependencias de  $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$  vs  $10^3/T$  para las velocidades de calentamiento estudiadas, lo que permitió calcular la pendiente de la recta para cada caso y que es proporcional a  $Ea/KB$ .

Los resultados fueron los siguientes:

2. GULER, G.; D. DOLLIMORE y G.R. HEAL: "The investigation of the decomposition kinetics of calcium carbonate alone and in the presence of some clays using the rising temperature". *Thermochimica Acta*. Vol 54, p. 187-199, 1982.
3. HARNICH, K. y R. LAZEMBERG: "Determination of the Avrami exponent by non-isothermal analysis". *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 53, p. 235-249, 1982.
4. HAYDU, K.; J. VELA e I. JANOSI: *DTA measurement system with ZX spectrum*. Budapest, Eotvos Lorand, 1984.
5. HENDERSON, D.W.: "About the determination of the Avrami's exponent". *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol 30, p. 301-313, 1979.
6. KISSINGER, H.E.: "Determination of activation energies by differential thermal analysis". *Analytical Chemistry*. Vol 29, p. 1702-1715, 1957.
7. PILOYAN, F.O.; I.O. RYABCHIKOV y O.S. NOVIKOVA: "Determination of activation energies of chemical reactions by differential thermal analysis". *Nature*. Vol. 212, No. 5067, p. 1229-1240, 1966.
8. ROMERO, M.M. y J.C. LLOPÍZ: "Expresiones analíticas para los modelos cinéticos de crecimiento por nucleación y nucleación-cristalización". *Revista Cubana de Física*. Vol VII, No. 3, 1987.
9. SESTAK, J.: *Thermophysical properties of solids, their measurements and theoretical thermal analysis*. Praga, Academia, 1984.
10. \_\_\_\_\_: "Determination of kinetic parameters by non-isothermal analysis". *Phys. Chem. Glasses*. Vol. 6, p. 137, 1974.

### CARTA TECNICA DEL FUNDENTE FUNDIDO CIS-F10

Carácter básico según Bonichevski: 1,02 - 1,2  
Actividad química según Padgaletski: 0,3 - 0,6

#### PROPIEDADES TECNOLÓGICO SOLDABLES

- Buen desprendimiento de la escoria (autoseparable).
- Buena estabilidad del arco (longitud de ruptura del arco 16 mm).
- No desprende humo, gases tóxicos, ni produce llama.
- Produce cordones con coeficientes de forma constante, de buena apariencia.

**Nota aclaratoria:** Los cordones de soldadura no poseen poros, inclusiones no metálicas o grietas, según dictámenes metalográficos realizados por la norma de la AWS A: 5.23.80. La estructura del metal es de tipo ferrítica, con una macrodureza de 140 - 145 HV y 145 - 150 HV en las zonas de influencia térmica y del cordón respectivamente.

#### PARAMETROS EXPLOTACIONALES

- Corriente de soldadura máxima .....	1 100 A.
- Voltaje mínimo de encendido de arco .....	60 V.
- Velocidad máxima de soldadura .....	40 m/h.
- Alambres recomendados .....	CB 08, CB 08
	EL 12 o similares.

#### COMPOSICION QUIMICA DEL METAL DEPOSITADO

La composición química de la capa depositada, según metodología seguida para los depósitos (GOST 6996-66), es la siguiente:

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.07	0.3	<0.35	0.019	0.019	0.30
0.08	0.4		0.200	0.020	0.35

Las composiciones químicas fueron obtenidas con alambre Ferro Cuper 70 (EL 12), según la AWS y cb 08.

#### PARAMETROS FISICO-MECANICOS DEL METAL DEPOSITADO

Los resultados de los ensayos mecánicos según las normas AWS A: 5.17.80, A: 5.23.80 y GOST 6996-66, son los siguientes:

- Límite de resistencia ( $\sigma_m$ ) .....	≤ 480 MPa.
- Límite de fluencia ( $\sigma_f$ ) .....	≤ 375 MPa.
- Límite de rotura ( $\sigma_r$ ) .....	≤ 395 MPa.
- Porcentaje de elongación ( $\delta$ ) .....	25 %.
- Porcentaje de estricción ( $\psi$ ) .....	50 %.
- Resistencia .....	≤ 8 J/mm <sup>2</sup> .

#### NOTA ACLARATORIA

El Centro de Investigaciones de Soldadura y sus colaboradores se complacerán en ofrecer su asistencia técnica y su ayuda en las pruebas necesarias, así como en la construcción del equipamiento para la obtención del fundente fundido CIS F10 y su aplicación industrial. Las instituciones, Fábricas o Ministerios, que estén interesados en el resultado, pueden dirigirse a:

Centro de Investigaciones de Soldadura,  
Universidad Central de Las Villas,  
Carretera de Camajuani, Km 5.  
Teléfono 81586, telex 41334

## ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DEL HIERRO, NIQUEL Y COBALTO EN LOS TAMAÑOS DE LOS GRANOS QUE COMPONEN EL PERFIL DE LAS CORTEZAS DE INTEMPERISMO DE LAS ROCAS ULTRAMAFICAS HASTA SU DESARROLLO LATERITICO Y SU RELACION CON LA MINERALOGIA

Dra. Akda Cristina Almaguer Furnaguera\*  
Dr. Vitezslav Zamarzy\*\*

\* Empresa Geólogo Minera Oriente  
\*\* Escuela Superior de Minas de Ostrava

**RESUMEN:** El tamaño del grano en el perfil de las cortezas de intemperismo de las rocas ultramáficas de la provincia de Holguín, juega un papel controlador de la mineralogía, la cual está en dependencia del tipo de zona litológico-geoquímica. Las partículas finas, lamas, son importantes desde el punto de vista de las reservas volumétricas del níquel y el cobalto. El beneficio granulométrico, en el tratamiento tecnológico de las menas con la obtención de los tamaños de granos apropiados para diferentes fines, traería aparejado ventajas económicas a la industria y el aprovechamiento integral de las lateritas.

**ABSTRACT:** The grain size in the weathering profile of ultramafic rocks in Holguín, plays a controlator role of mineralogy which are dependence of the type of litologo-geochemistry zone. Small particles, dust, are the most important under viewpoint of nickel, cobalt volumetric reserve. The granulometric benefic in the technological treatment of are for obtain the grain size apropiate for differents purpose brings on economic profit for the industry and the integral utility of laterite.

### INTRODUCCION

El estudio que a continuación se expone toma como base las exploraciones de los yacimientos ferroniquelíferos enclavados en las cortezas de intemperismo desarrolladas sobre las rocas ultramáficas del este de Cuba.

Se presenta el balance de hierro, níquel y cobalto según el tamaño medio de los granos que componen la masa de la corteza friable y se relaciona con las fases mineralógicas que la componen, teniendo en cuenta las

diferentes zonas geoquímicas del perfil de la corteza de intemperismo.

Previamente se realizó en los yacimientos Pinares de Mayarí [1], Luz Norte [2], Canadá [3,4], Luz Sur [10], Levisa [8], Piloto [5] y Santa Teresita [6], el estudio correspondiente, por separado para cada uno de ellos, con vista a la posible utilización de los datos en el análisis integral que se presenta.

### METODOLOGIA Y METODOS EMPLEADOS

El trabajo se elaboró utilizando determinaciones de Fe, Ni y Co en clases homogéneas; previamente se realizó el análisis granulométrico a 132 muestras por vía húmeda, con la obtención de las siguientes clases granulométricas:

- + 1,6 ; -1,6 + 1,0 ; -1,0 + 0,43 ;
- 0,43 + 0,25 ; -0,25 + 0,10 ;
- 0,10 + 0,05 ; -0,05 + 0,0 mm .

El corte de la corteza de intemperismo fue agrupado en una zona de ocre con tres características: inestructural con concreciones, inestructural y con estructura y una zona de serpentinitas lixiviadas en la cual se incluyen algunas muestras de la base de los ocre estructurales con carac-

terísticas más semejantes a ésta que a los ocre estructurales finales. El estudio se realizó, por tanto, atendiendo a la "litología" del corte y no por tipo de mena.

Como primer paso se realizó el análisis de los contenidos absolutos de Fe, Ni y Co en las diferentes clases granulométricas, el cual fue realizado por el Laboratorio "Elio Trincado Figueredo" de la Expedición Geológica de Santiago de Cuba.

Como segundo paso se efectuó el estudio mineralógico por microscopía óptica de las clases granulométricas, completándose con estudios de fases, el cual incluyó el análisis roentgenométrico, térmico, espectro infrarrojo y microscopía electrónica realizado en la Universidad de Minas de Ostrava, Checoslovaquia.