

FORMACIÓN DEL MAGNESIO LIBRE EN LA REDUCCIÓN DE LATERITAS E INTERACCIÓN CON EL EXTRACTABLE DE NÍQUEL

Armando Rojas Vargas, Georgina Tavío González, Lisset Chapman González
Centro de Investigaciones del Níquel (CEINNIQ)

En este trabajo se realizó un estudio del efecto de las condiciones de reducción sobre la formación del magnesio libre durante la reducción. Las variables independientes fueron: tiempo de retención, temperatura de reducción y por ciento de petróleo. El contenido de níquel en el mineral alimentado fue de 1,16 %; cobalto, 0,102 %; hierro, 48,1 %; sílice, 5,16 %, magnesio, 2,36 % y aluminio 5,25 %.. Se obtuvo que en la medida que aumentan la temperatura de reducción y el tiempo de retención, así como disminuye el por ciento de petróleo, decrece el contenido de magnesio libre. Las variables independientes que ejercen significación estadística sobre el extractable de níquel, no son igualmente significativas sobre la formación del magnesio libre. Con determinado contenido de magnesio libre en el mineral reducido, es posible obtener alto y bajo extractables.

Palabras clave: *lixiviación amoniaca, magnesio, níquel.*

In this work, the effect of the reduction conditions over the free magnesium formation during the reduction was studied. The independent variables were: retention time, reduction temperature and petroleum percent. The nickel content in the fed mineral was 1.16 %; cobalt, 0.102 %; iron, 48.1 %; silica, 5.16 %, magnesium; 2.36 % and aluminium, 5.25 %. In the measure that the reduction temperature and the retention time increase, as well as the petroleum percent diminishes, the free magnesium content decreases. The independent variables that exercise statistical significance on the nickel extractions are not equally significant on the formation of the free magnesium. With certain content of free magnesium in the reduced mineral, it is possible to obtain high and low extractions.

Key words: *ammoniacal leaching, magnesium, nickel.*

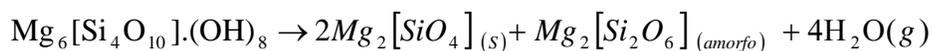
Introducción

Se han realizado varios estudios con el objetivo de disminuir la lixiviación del magnesio en los licores amoniacaes del proceso de extracción de níquel y cobalto por la tecnología carbonato-amoniaca. Una de las variables estudiadas ha sido la formación del magnesio libre o amorfo durante la reducción, éste se determina a partir de la lixiviación de una muestra de mineral reducido con sulfato de cobre al 10 %.

En trabajo /1/ se obtuvo una relación directa entre el magnesio libre, el magnesio y el hierro en el mineral de alimentación, así como que los menores valores de dicho compuesto se obtienen a partir de temperaturas de reducción de alrededor de 800 °C para los minerales investigados.

En la literatura consultada /2/ se ha planteado

que durante el proceso de reducción a temperaturas entre 540-625 °C (zona de transición), comienzan a ocurrir disociaciones de los minerales silicatados cuyos productos son amorfos, intercambiadores potenciales de iones. Se ha determinado que esto puede afectar la extracción de níquel en hornos (o mejor, extractable) producto de la cristalización con la consecuente formación de espinelas complejas de silicato de aluminio y hierro, dentro de la cual se puede encontrar el NiO libre. A temperaturas entre 600-730 °C (zona de reducción) ocurre la descomposición de los silicatos de magnesio, representando una masa significativa que compite con la reducción de los compuestos de níquel como es la disociación de minerales serpentiniticos: antigorita y lizardita, dando lugar a la formación de los compuestos como forsterita, enstatita, entre otros, tal como se refleja en las siguientes reacciones.



forsterita + enstatita

$2\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]_{(s)}$ - En proceso de recristalización COLECTORA

Otros estudios /3/ han demostrado que el aluminio y el silicio, además del magnesio, intensifican la formación de un silicato refractario que contiene significativa cantidad de níquel, el cual es resistente a la disolución en lixiviación amoniaca. Este silicato tiende a rodear las fases de níquel-hierro lixiviable, impidiendo el contacto con la solución de lixiviación. Apreciaron mayor formación de materiales refractarios cuando aumentaba el contenido de aluminio. La caracterización del mineral reflejó un contenido de silicio (Si) de 11,22 %; magnesio (Mg) 3,93 %; aluminio (Al) 5,04 %, níquel (Ni) 1,20 % y hierro (Fe) 30,60 %; y lo compararon con un mineral de Si=8,74 %; Mg=4,26 %; Al=2,38 %; Ni=0,82 % y Fe=32,80 %. La temperatura de reducción fue de 527 y 600 °C.

En este trabajo, se analiza el efecto de las condiciones de reducción: temperatura, tiempo de retención y contenido de petróleo, sobre la formación del magnesio libre, y se estudia la interacción con el extractable de níquel.

Desarrollo

Descripción de la instalación experimental

Para la evaluación se utilizó un horno Selas. Consta de una cámara de combustión en la cual se quema LPG mediante once quemadores para garantizar la temperatura deseada, con botellas herméticas unidas a un sistema de transmisión que les imprime movimiento rotatorio. En el inte-

rior de cada botella se coloca la muestra, y el petróleo se suministra directamente a la misma. Presenta una instalación de termopares, uno dentro de cada botella, que van a un registrador común de temperatura, además, se registra la temperatura del horno. En /4/ se muestra la descripción de dicha instalación. La muestra se toma en atmósfera inerte para evitar la reoxidación. La caracterización química del mineral se realizó por espectrofotometría de absorción atómica SP-9.

Condiciones experimentales

Se realizó un diseño experimental 2^k, empleando el programa computacional Statgraphics 4.1, cuyas variables y niveles fueron:

Variable dependiente: Magnesio libre (%)

Variables independientes:

- Temperatura de reducción máxima (T), 680 y 720 °C.
- Por ciento de petróleo (PetAdit), 2 y 4 %.
- Tiempo de retención al alcanzar la temperatura máxima (TR): 10 y 20 min.
- Velocidad de calentamiento: Constante durante un tiempo de reducción definido antes de alcanzar la temperatura máxima.

En la tabla 1 se muestran las características del mineral empleado en por ciento: níquel (Ni), cobalto (Co), hierro (Fe), fracción magnética (FM), sílice expresado como óxido de silicio (SiO₂), magnesio como (MgO), cromo (Cr₂O₃), aluminio (Al₂O₃); la densidad real y aparente en g/cm³, y en la tabla 2, el análisis de tamizado, en micrones (μm).

Tabla 1
Características del mineral

Ni	Co	Fe	FM	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ρ_{Real}	$\rho_{Aparente}$
1,16	0,102	48,1	4,0	5,16	2,36	2,77	5,25	3,88	0,77

El magnesio libre se determinó conjuntamente con el hierro metálico, por lixiviación con sulfato de cobre. Para lo determinación de los

metales se empleó un equipo de absorción atómica SP-9, y para analizar el amoníaco y dióxido de carbono, el método volumétrico.

Tabla 2
Análisis de tamizado

+177 μm	+75 μm	+45 μm	-45 μm
4,6	5,0	5,3	90,4

Resultados y discusión

En la tabla 3, se muestran los valores de

magnesio libre promedios obtenidos bajo las distintas condiciones experimentales, así como la desviación estándar.

Tabla 3
Condiciones de reducción y magnesio libre

Temperatura (°C)	680				720			
	2,0		4,0		2,0		4,0	
Petróleo (%)	10	20	10	20	10	20	10	20
TR (min.)	0,59	0,46	0,65	0,53	0,59	0,42	0,48	0,44
MgO (%) promedio	0,008	0,013	0,004	0,035	0,019	0,007	0,012	0,011
Desv. estándar								

Mediante el programa computacional Statgraphics. 4.1, se obtuvo la siguiente ecuación de predicción del magnesio libre:

Ecuación codificada

$$\begin{aligned} \text{MgOlibre} = & 0,517 \ 816 - 0,032 \ 750 \ 4 * T + 0,009 \ 856 \ 25 * \text{PetAdit} - 0,060 \ 278 \ 8 * \text{TR} - \\ & - 0,026 \ 802 \ 1 * T * \text{PetAdit} + 0,009 \ 579 \ 58 * T * \text{TR} + 0,022 \ 306 \ 3 * \text{PetAdit} * \text{TR} + \\ & + 0,016 \ 772 \ 9 * T * \text{PetAdit} * \text{TR} \end{aligned}$$

Ecuación decodificada

$$\begin{aligned} \text{MgOlibre} = & - 5,075 \ 837 + 0,008 \ 493 * T + 2,641 \ 865 * \text{PetAdit} + 0,259 \ 74 * \text{TR} - \\ & - 0,003 \ 856 * T * \text{PetAdit} - 0,000 \ 407 * T * \text{TR} - 0,112 \ 929 * \text{PetAdit} * \text{TR} \\ & + 0,000 \ 168 * T * \text{PetAdit} * \text{TR} \end{aligned}$$

$$R^2 = 97,47$$

$$R^2 \text{ (ajustado por los grados de libertad)} = 96,36$$

$$\text{Error estándar del estimado} = 0,026$$

$$\text{Media absoluta del error} = 0,015 \ 8$$

$$\text{Estadígrafo Durbin -Watson} = 1,69$$

Tabla 4
Análisis de varianza de clasificación

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Cuadrado medio	Estadígrafo F	Valor probable
A:T	0,025 7	1	0,025 7	103,45	0,000 0
B: PetAdit	0,002 3	1	0,023 0	9,37	0,007 5
C: TR	0,087 0	1	0,087 0	350,45	0,000 0
AB	0,017 2	1	0,172 4	69,28	0,000 0
AC	0,002 2	1	0,002 2	8,25	0,008 9
BC	0,011 9	1	0,011 9	47,99	0,000 0
ABC	0,006 7	1	0,006 7	27,13	0,001 0
Error total	0,003 9	16	0,000 24		
total	0,157 3	23			

En el diagrama de Pareto, figura 1, se muestran los efectos estandarizados. Se aprecia que el tiempo de retención es la variable que más significación estadística ejerce sobre la formación del

magnesio libre durante la reducción en el rango especificado, así como la temperatura y la interacción entre ésta y el por ciento de petróleo aditivo para un 95 % de nivel de confianza.

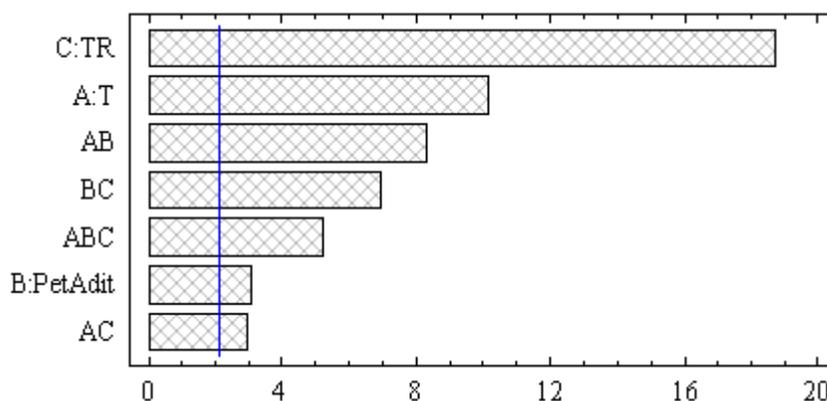


Fig. 1 Diagrama de Pareto para el magnesio libre.

La optimización de la ecuación de predicción demostró que con alta temperatura (720 °C), bajo por ciento de petróleo (2 %) y alto tiempo de retención a la temperatura máxima (20 min.), se obtiene el menor contenido de magnesio libre en el mineral reducido y lo alcanza con valor de 0,414 %.

En la figura 2, se muestra el diagrama de contornos del estimado de la formación del magnesio libre en dependencia de la temperatura de reducción y el tiempo de retención. Se aprecia que al aumentar el tiempo de retención y la temperatura de reducción, disminuye el contenido de magnesio libre estimado, para 3 % de petróleo.

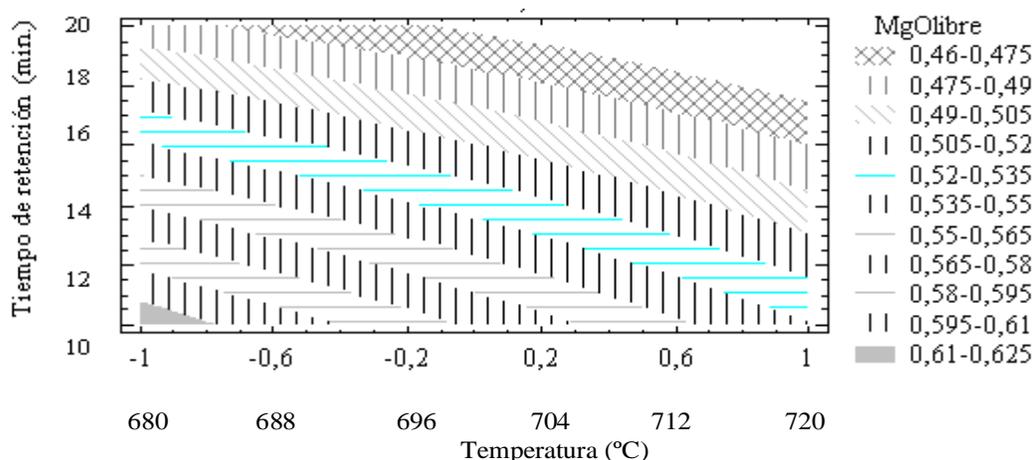


Fig. 2 Gráfico de contornos para el magnesio libre (Petróleo aditivo 3 %).

En cuanto al efecto del contenido de petróleo, como se aprecia en la figura 3 para el tiempo de retención máximo, en la medida que se incrementa el contenido de petróleo, aumenta el de magnesio

libre. Es necesario destacar que la interacción entre las variables de reducción en los niveles estudiados es muy significativa sobre la formación del magnesio libre.

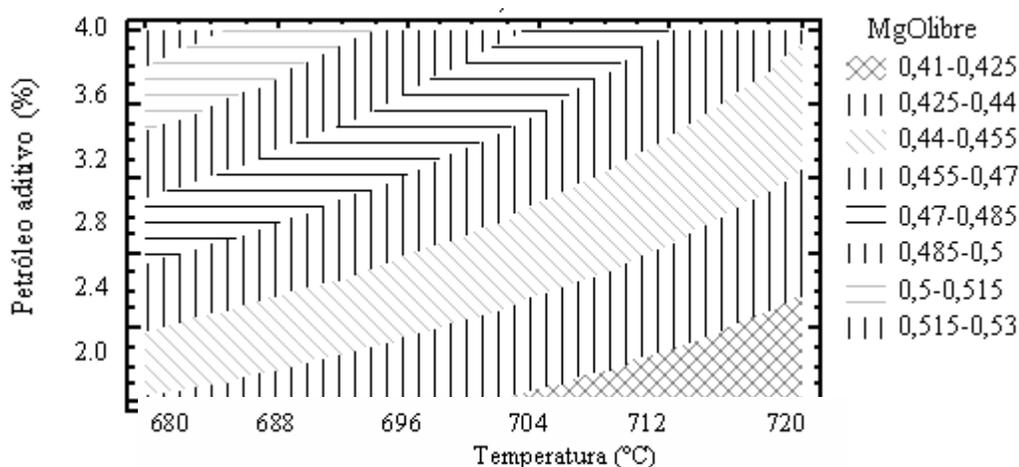


Fig. 3 Gráfico de contornos para el magnesio libre (Tiempo de retención 20 min).

Interacción entre magnesio libre y el extractable de níquel

Estas condiciones de reducción que favorecen el mínimo magnesio libre, ¿disminuirá además los valores de extractables de níquel y cobalto en hornos?

La operación de reducción está determinada por las extracciones de níquel y cobalto y el

consumo de petróleo. En trabajo realizado se concluyó /5/ que en el rango de evaluación estudiado (y para el mismo mineral alimentado), la variable que más incidencia estadísticamente significativa ejerció sobre las extracciones de níquel fue el por ciento de petróleo aditivo, en cambio, la temperatura y el tiempo de retención ejercieron un efecto muy bajo para un 95 % de nivel de confianza, tal como se refleja en el diagrama de Pareto de la figura 4.

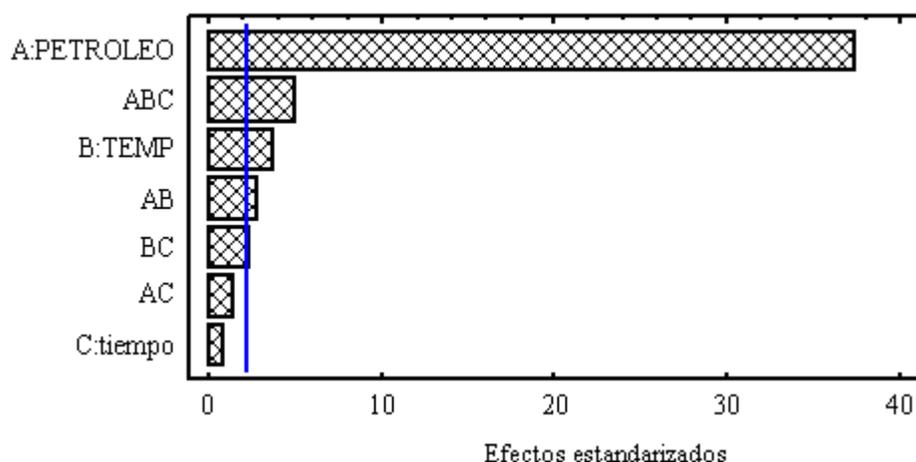


Fig. 4 Diagrama de Pareto de la extracción del níquel.

Pueden compararse las figuras 1 y 4, en que las variables independientes y la interacción entre ellas que mayor incidencia ejercen sobre el extractable de níquel (por ciento de petróleo) y la formación del magnesio libre (temperatura y tiempo de retención) en el rango de evaluación, no son igualmente significativas para una u otra variable dependiente analizada.

En la figura 5 se muestra la interacción entre el magnesio libre y el extractable de níquel /4/. Esta figura se construyó empleando ecuaciones estadísticas de predicción. Se muestra el estimado a alto y bajo tiempo de retención, para diferentes contenidos de petróleo aditivo y temperatura de reducción (Temperatura baja T-; Temperatura alta T+).

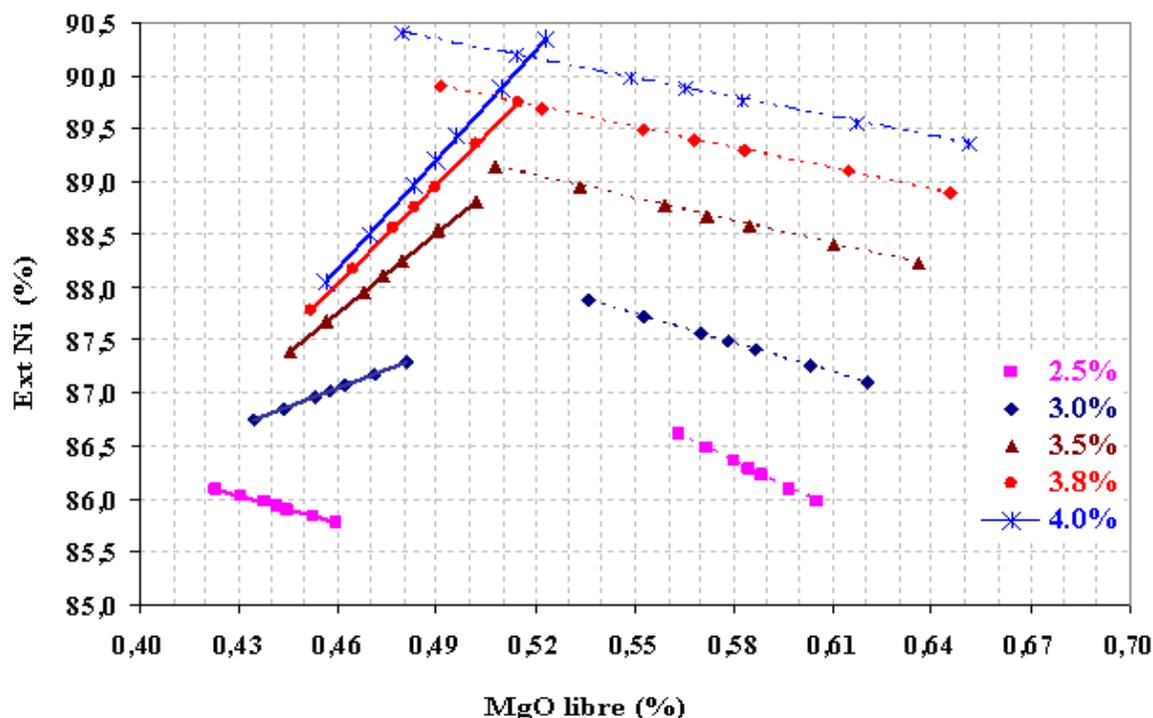


Fig. 5 Interacción entre el magnesio libre y el extractable de níquel.

Puede apreciarse, que es posible obtener bajo contenido de magnesio libre sin afectar el extractable de níquel, esto implica dar seguimiento a esta investigación en hornos de reducción a escala de Planta piloto, para tomar decisiones tecnológicas.

Interacción entre el magnesio libre y la lixiviación del magnesio en licor carbonato-amoniaco

El magnesio libre o amorfo se ha considerado aquél con capacidad de disolverse en los licores carbonatos amoniacales.

Los estudios de la cinética de lixiviación a escala de laboratorio /6/ simulando condiciones del proceso de lixiviación, con mineral muestreado en los enfriadores de mineral reducido, procedentes de la industria, revelaron que valores de magnesio libre de 0,478 % (para este mineral investigado), no sobresaturan los licores de lixiviación, sino que aportan una muy baja concentración en los mismos con valores máximos entre 58-85 ppm. Sin embargo, cuando este magnesio libre se incrementa a 0,688 %, como se refleja en la tabla 4, bajo las mismas condiciones de lixiviación, puede incrementarse entre 315- 450 ppm.

Tabla 5
Caracterización del mineral investigado

No.	Mineral alimentado (%)					Mineral reducido (%)						
	Ni	Co	Fe	SiO ₂	MgO	Ni	Co	Fe	Fe ²⁺	Ni°	Fe°	MgO
1	1,18	0,091	43,0	8,90	4,98	1,21	0,092	47,32	30,2	0,88	2,79	0,478
2	1,20	0,102	43,1	10,6	5,50	1,23	0,096	46,68	26,1	0,94	3,47	0,688

Conclusiones

1. El tiempo de retención, la temperatura y la interacción entre ésta y el por ciento de petróleo aditivo son las variables que mayor incidencia estadísticamente significativa ejercen sobre la formación del magnesio libre.
2. En la medida que aumenta la temperatura de reducción y el tiempo de retención, y disminuye el contenido de petróleo, disminuye el contenido de magnesio libre.
3. A una temperatura de 720 °C, tiempo de retención a la temperatura máxima de 20 min, dosis de petróleo de un 2 %, se obtiene el menor contenido de magnesio libre en el mineral reducido, y lo alcanza con valor de 0,414 %.
4. Las variables independientes que ejercen significación estadística sobre el extractable de níquel, no son igualmente significativas sobre la formación del magnesio libre.

Bibliografía

1. Rojas, V. A. *et al.*, "Factores que inciden en la lixiviación del magnesio en soluciones carbonato-amoniacales (I)", en Revista *Tecnología Química*, vol. XXVI, núm. 2, 2006, págs. 70-75.
2. Chang, A. C., "Conferencia Internacional de Aprovechamiento de Recursos Minerales", CINAREM 2000, Moa, noviembre, 2000
3. Dhanesh Chandra *et al.*, "Electron Optical Characterization of Laterites Treated with a Reduction Roast. Ammoniacal-Leach System", *Journal of Metals*, May, 1980.
4. Tavío, Georgina; Rojas, Armando; Trujillo, María Elena; Chapman Lisset, "Estudio de las condiciones de reducción para minerales de diferente composición mineralógica" en Revista *Tecnología Química*, vol. XXVII, núm. 1, 2007, págs.
5. Tavío, G., G.; Rojas, V., A. *et al.*, Procesamiento en el horno Selas y posterior lixiviación de muestras del mineral de Pinares, Informe técnico, UPN, Nicaro.
6. Rojas V., A. *et al.*, Estudio de alternativas para disminuir la concentración del magnesio en el proceso de lixiviación amoniaco (II), Informe técnico. Proyecto 1066, CEINNIQ.