

Utilización de *petcoke* como aditivo en la reducción de minerales a escala de laboratorio

Use of petcoke as an additive in the reduction of minerals at laboratory scale

MSc. Crispin Sánchez-Guillén, Ing. Yarilys Gainza-Delgado, Ing. María Elena Magaña-Haynes

Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ), Holguín, Cuba

csanchez@sn.moa.minem.cu

Resumen

El propósito de la investigación fue el empleo de *petcoke* como aditivo para reducir el níquel y cobalto presente en el mineral laterítico. Siguiendo un diseño unifactorial, se experimentó con una variable: contenido de *petcoke* como aditivo con nueve niveles (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 y 12 %). La reducción química se realizó en un horno de botellas (horno Selas) a una temperatura de 750 °C. Los mejores resultados de extracción se alcanzaron con el incremento del contenido de *petcoke* utilizado como aditivo, logrando para un 12 % extracciones máximas de níquel y cobalto de 81,4 y 64,3 % respectivamente. Se obtuvo una alta correlación de esta variable con las extracciones de níquel y cobalto; 86,2 y 95,9 % respectivamente.

Palabras clave: *petcoke*, horno Selas, reducción química, extracción de níquel y cobalto.

Abstract

The purpose of the investigation was the use of *petcoke* as an additive to reduce the nickel and cobalt present in a lateritic mineral. Following a unifactorial design, we experimented with a variable: content of *petcoke* as an additive with nine levels (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 and 12 %). The chemical reduction was carried out in a bottle oven (Selas oven) at a temperature of 750 °C. The best extraction results are achieved with the increase in the content of *petcoke* used as additive, obtaining for a 12 % extractions of nickel and cobalt of 81,4 and 64,3 % respectively. A high correlation of this variable was obtained with the nickel and cobalt extractions; 86,2 and 95,9 % respectively

Keywords: *petcoke*, Selas oven, chemical reduction, extraction of nickel and cobalt.

Introducción

En la zona norte oriental de Cuba existen grandes reservas de minerales de níquel y cobalto, para su procesamiento se utilizan en Cuba dos tecnologías fundamentales: carbonato amoniacal y la ácida a presión.

La tecnología carbonato amoniacal utilizada en la Empresa del níquel Comandante Ernesto Che Guevara (ECG), Moa, en su diseño original para el proceso de reducción química utilizaba gases reductores (CO y H_2) obtenidos en la planta de gas, utilizando carbón antracita como materia prima fundamental, además de los gases productos de la combustión incompleta del fuel oíl en las cámaras de combustión utilizados para el calentamiento del mineral así como los gases dentro del horno de reducción.

A partir de 1996 en la ECG se eliminó el gas reductor y se comenzó a aplicar el fuel oíl como aditivo, en sus inicios se mezclaba con gases reductores provenientes de la planta de gas a partir del año 1992 [3]. En la actualidad se suministra de 2,7 a 3,0 % de fuel oíl como aditivo en el mineral alimentado a los hornos de reducción, se adiciona a la entrada de los molinos después del proceso de secado de mineral, el cual comienza su proceso de mezclado con el mineral en los transportadores de banda antes de la molienda.

La reducción se lleva a cabo a través del contacto de los gases reductores con el mineral, poniéndose en contacto cada fase en la cama de mineral y las caídas de un hogar a otro dentro del horno de reducción formado por 17 hogares. El fuel oíl en los hogares con temperaturas superiores a $350\text{ }^\circ\text{C}$ se comienza a descomponer formando CO y H_2 , enriqueciendo la atmósfera reductora en el interior del horno [1].

El coque de petróleo o *petcoke* es un producto del proceso de refinación del petróleo crudo. En el proceso de coquificación se obtienen fracciones adicionales de gasolina, kerosene y diesel y, por otra parte, el *petcoke*. La composición y características del *petcoke* dependen de la tecnología de la refinería y del crudo procesado, se utiliza como combustible para la generación de calor. El *petcoke* de bajo azufre ($<1\%$) se utiliza en la industria del acero y los de medio y alto azufre (2-8 %) principalmente como combustible en calderas para la producción de vapor en la generación eléctrica, procesos industriales y en hornos para la

producción de cemento [2]. Su bajo costo y abundancia han hecho que sea un residuo atractivo para el sector industrial [5].

Aunque existen bajos precios del fuel oíl, su disponibilidad es limitada para esta tecnología por el consumo elevado de este portador energético, por tanto sustituir el aditivo por *petcoke* sería una nueva alternativa atractiva para el proceso, además posee un precio más bajo que el fuel oíl. Se han realizado numerosas investigaciones a escala de laboratorio con la utilización de varios aditivos, pero con el *petcoke* se tienen escasos conocimientos.

El objetivo de esta investigación es utilizar el *petcoke* como aditivo para la reducción de níquel y cobalto en la tecnología carbonato amoniacal a escala de laboratorio.

Materiales y métodos

Caracterización del mineral utilizado

Para la experimentación se utilizó una muestra de 160 kg de mineral, tomada en la descarga de la banda transportadora después del proceso de secado en la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, antes de adicionar el fuel oíl como aditivo. La composición química y física del mineral sometido a las pruebas de reducción química se muestran en la tabla 1.

Tabla 1
Valores promedios de la composición química y física del mineral

Ni (%)	Fe (%)	Co (%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FM (%)	Granulometría Mallas			Densidad Real (g/cm ³)	Densidad Aparente (g/cm ³)
							-100	-200	-325		
1,11	34,5	0,101	14,1	14,9	7,78	14,6	92,9	82,0	66,4	3,34	0,65

Características del petcoke empleado como aditivo

El *petcoke* utilizado como aditivo en las experimentaciones tenía las características que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Características del *petcoke* utilizado como aditivo

Azufre (%)	Agua (%)	Carbón Fijo (%)	Ceniza (%)	Materia Volátil (%)	Fe (%)	Densidad Aparente (g/cm ³)	Valor Calórico (kcal/kg)
4,16	0,16	80,42	2,95	16,63	0,309	0,49	8 410,72

*Instalación experimental empleada***Reducción química**

Las pruebas de reducción química se realizaron en el horno Selas (figura 1), donde el mineral fue sometido a una temperatura de reducción de 750 °C con la utilización de diferentes contenidos de aditivo utilizando el *petcoke*.

El horno Selas es un equipo de trabajo a escala de laboratorio que permite el procesamiento simultáneo de seis muestras diferentes. El equipo consiste en una cámara de combustión en la cual se quema gas licuado (LPG) con aire suministrado por un compresor, cuenta con once quemadores para garantizar la temperatura de trabajo deseada. Las seis botellas que contienen el mineral a reducir están unidas a un sistema de transmisión que les imprime movimiento rotatorio de 13,0 rpm. Cada botella en su interior tiene un termopar, y existe un séptimo termopar que registra la temperatura de la cámara del horno, todas las señales van a un registrador común de temperatura. Además, en la parte superior del horno existe una campana para la succión de los gases mediante un extractor.

En cada botella se suministró 700 g de mineral, las muestras fueron procesadas a una temperatura de 750 °C y un tiempo de retención a la temperatura máxima de 10 min, luego se enfriaron hasta 100 °C dentro de la botella y fueron extraídas en atmósfera inerte con argón hacia un kitazato, recipiente hermético que contiene también argón para evitar la reoxidación del mineral.



Fig. 1. Instalación empleada para la experimentación.
Horno Selas

Lixiviación

Con el mineral reducido obtenido en cada kitazato se preparó una pulpa con una relación líquido/sólido: 14/1, utilizando licor amoniacal con una concentración de amoníaco de 105 a 115 g/L y dióxido de carbono de 85 a 90 g/L se depositó en una instalación provista de seis turboaeradores metálicos con capacidad de 2,5 L, cada uno, equipada con dos deflectores y un sistema de aireación con flujo de 2,5 L/min. La agitación de la pulpa se logró mediante un sistema de agitación acoplado a un motor que permite la agitación por dos horas y 45 min. El flujo de aire necesario se midió y ajustó a través de rotámetros instalados al sistema de aireación de cada reactor mediante un tubo de 5 mm de diámetro interior que baja desde el lateral superior hasta el fondo del turboaerador, las dimensiones se resumen en la tabla 3.

Tabla 3

Características de los turboaeradores

Características	U/M	Dimensiones
Diámetro	mm	136
Altura	mm	230
Diámetro del impelente	mm	35
Ancho del bafle	mm	25
Altura del bafle	mm	140

Se utilizó un impelente de turbina abierta con cuatro paletas rectas, con las características que se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

Características del impelente utilizado

Características	U/M	Dimensiones
Ancho de la paleta	mm	13
Largo de la paleta	mm	15
Espesor de la paleta	mm	1
Diámetro del eje	mm	5
Largo del eje	mm	300
Separación entre el fondo del turboaerador y el impelente	mm	5
Velocidad de rotación	rpm	1100

La pulpa previamente lixiviada en los turboaeradores se filtró, el sólido obtenido fue sometido a lavado y secado en una estufa a 100 °C y se determinó su composición química en el equipo de absorción atómica.

Los resultados promedios obtenidos se procesaron estadísticamente mediante un análisis de regresión con el software Statgraphic para obtener las ecuaciones que caracterizaron los modelos del proceso de extracción de níquel y cobalto con la variación del contenido de *petcoke* como aditivo.

Diseño experimental

Se realizó un diseño de experimento unifactorial donde solo se varió el contenido de *petcoke* como aditivo. Se estudiaron nueve niveles (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 y 12) con un total de nueve pruebas con dos réplicas cada una, para un total de 27 ejecuciones, las cuales permitieron determinar la influencia de la variación del contenido de *petcoke* como aditivo en las extracciones de níquel y cobalto.

Análisis y discusión

Mineral reducido

La composición del mineral reducido obtenido en el horno Selas utilizando diferentes contenidos de *petcoke* como aditivo se muestra en la tabla 5, donde se exponen los valores promedios alcanzados. Se puede apreciar que al aumentar el contenido de *petcoke* se incrementaron los contenidos de ferroso (Fe^{2+}), níquel metálico (Ni^0), hierro metálico (Fe^0) y la relación Fe^{2+}/Fe los contenidos de níquel, cobalto e hierro disminuyen, la fracción magnética (FM) tiende a disminuir y las densidades real y aparente aumentan.

Tabla 5
Características del mineral reducido

% Petcoke	Ni	Co	Fe	Fe ²⁺	Ni ^o	Fe ^o	FM	Densidad Real	Densidad Aparente	Relación
	%							g/cm ³		Fe ²⁺ / Fe
1,0	1,33	0,114	40,03	13,18	0,15	1,68	43,47	3,91	0,67	0,33
2,0	1,28	0,112	39,68	15,45	0,18	2,25	43,02	4,00	0,69	0,39
3,0	1,24	0,112	39,53	16,93	0,31	2,42	40,39	3,75	0,66	0,43
4,0	1,21	0,112	38,98	17,20	0,41	2,35	41,23	3,71	0,67	0,44
5,0	1,20	0,110	38,43	18,67	0,70	2,53	42,09	3,76	0,72	0,49
6,0	1,21	0,110	38,63	19,48	0,82	2,91	43,97	3,80	0,75	0,51
8,0	1,23	0,109	38,38	21,18	0,92	3,12	41,49	3,68	0,74	0,55
10,0	1,16	0,109	37,50	20,77	0,87	3,11	41,18	3,65	0,74	0,55
12,0	1,15	0,108	37,07	25,90	0,83	2,25	33,40	3,76	0,70	0,70

Mineral reducido lixiviado

En la tabla 6 se muestran los contenidos de las principales especies metálicas del mineral después del proceso de lixiviación, donde se puede apreciar que al aumentar el contenido de *petcoke* como aditivo, los contenidos de níquel, cobalto y hierro disminuyen, mientras que el ferroso se incrementa.

Tabla 6
Mineral reducido después de la lixiviación

% Petcoke	Sólidos lixiviados (%)			
	Ni	Co	Fe	Fe ²⁺
1,0	1,26	0,105	42,1	9,5
2,0	1,28	0,100	43,8	11,1
3,0	1,11	0,098	42,1	12,7
4,0	0,95	0,095	41,8	12,9
5,0	0,68	0,085	41,6	14,5
6,0	0,47	0,071	41,4	16,2
8,0	0,43	0,064	40,7	17,3
10,0	0,25	0,051	41,1	17,6
12,0	0,23	0,041	39,7	17,7

Efecto del contenido de petcoke como aditivo en las extracciones de níquel y cobalto

Al incrementar el porcentaje de *petcoke* como aditivo aumentaron las extracciones de níquel y cobalto como puede observarse en la figura 2. Por debajo de un 4,0 % de *petcoke* las extracciones son muy bajas, inferiores al 22,0 %, tanto para el níquel como para el cobalto.

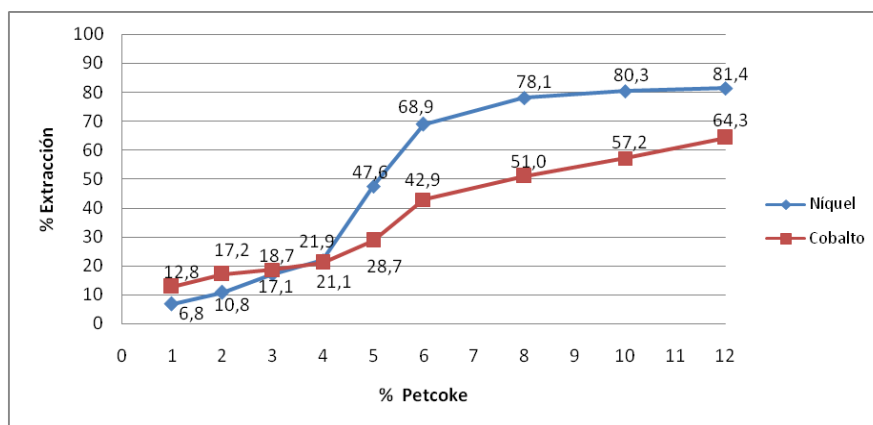


Fig. 2. Extracciones promedio de Ni y Co con diferentes contenidos de *petcoke* como aditivo

El *petcoke* puede utilizarse como aditivo para la reducción de níquel y cobalto pero con valores superiores al 10,0 %, si se quieren alcanzar extracciones elevadas. Realizando el análisis estadístico con los resultados obtenidos se obtuvo un modelo de regresión para la extracción de níquel y cobalto.

Para el níquel el modelo de regresión fue el siguiente:

$$\text{Extracción Ni} = -0,169394 + 8,07303 * \% \text{ Petcoke}$$

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 86,223 7 % de la variabilidad en las extracciones de níquel.

Para el cobalto el modelo de regresión es el siguiente:

$$\text{Extracción Co} = 5,79788 + 5,11606 * \% \text{ Petcoke}$$

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 95,956 % de la variabilidad en la extracción de cobalto.

Conclusiones

- 1. Se puede utilizar el *petcoke* como aditivo con valores superiores al 10 % para la reducción del níquel y cobalto presente en el mineral para su posterior extracción.**
- 2. Con el incremento del contenido de *petcoke* como aditivo aumentan las extracciones de níquel y cobalto.**

Referencias bibliográficas

1. FERNÁNDEZ, F. “Aproximación funcional mediante redes de base radial, una alternativa para la predicción en el proceso de reducción de mineral de la tecnología Caron de producción de níquel” Tesis doctoral. 2008. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Informática. Granada.
2. KATZ, R. “Efectos ambientales de la sustitución de carbón por *petcoke* en la generación eléctrica y procesos industriales”. *Ambiente y Desarrollo*. **17**(1), 2001, pp. 22-29.
3. LEYVA, E. “Reseña histórica de la sustitución del gas de carbón antracita como reductor por petróleo añadido directamente al mineral”. Cuarta Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Geociencias. La Habana. Informe Inédito. 2011.
4. MONTGOMER, D. C. Diseño y Análisis de Experimento. Grupo editorial Iberoamérica S.A. de C.V. México. 1991, ISBN 978-968-18-6156-8.
5. RAMOS, A. “Analysis of Petroleum Coke Consumption in Some Industrial Sectors”. *Journal of Petroleum Science Research*, 2015, **4**(1).