

## REDUCCIÓN DE NÓDULOS DE MENAS NIQUELÍFERAS EN CAPA INMÓVIL

J. PEDROSO

*Fac. Minero Metalúrgica, Universidad de Oriente.**Recibido: 30 de octubre de 1975.*

**ABSTRACT.** The results from the reducing experiments of the ores containing nickel have been exposed in this working. The nodules with a 8—16 mm diameter be prepared in a serpentine form containing Ni 0,8%, Co 0,05% and Fe 17%. When the gaseous phase composition (volume %) is 40 Co and the remainder is N<sub>2</sub>, the maximum reducing degree is Ni 80%, Co 85% and Fe 25% which is obtained on the point of 850°C and a treatment time of 1,5 h. Whenever a gas mixing receives feeding on CO 30%, H<sub>2</sub> 15% and N<sub>2</sub> 55% the velocity of reduction increases 2—3 times.

**RESUMEN.** En el presente trabajo se exponen los resultados de los experimentos de reducción de las menas niquelíferas. Los nódulos, con un diámetro de 8—16 mm, se prepararon de mena serpentínica, que contiene 0,8% Ni, 0,05% Co y 17% Fe. Cuando la composición en la fase gaseosa (% volumen) es de 40 Co y el resto N<sub>2</sub>; el grado máximo de reducción es 80% Ni, 85% Co y 25% Fe, lo cual se logra a 850°C y un tiempo de tratamiento de 1,5 h. Al alimentarse una mezcla de gases de 30% CO, 15% H<sub>2</sub> y 55% N<sub>2</sub> la velocidad de la reducción aumenta 2—3 veces.

## INTRODUCCIÓN

El futuro desarrollo de la producción de níquel y cobalto está unido a la explotación de grandes reservas de minerales oxidados de Ni, al problema de su compleja elaboración y la ausencia de componentes individuales en el mineral. Por esto algunos esquemas se hacen poco perspectivas para este fin. La fusión reductora sulfurante en horno de cuba, la cual aunque es muy sencilla y de una alta productividad, posee un gasto elevado de coque, baja extracción de los metales (80% Ni, 50% Co), el Fe se pierde con la escoria y necesita un sistema complejo de limpieza de gases. El proceso carbonato amoniacal se caracteriza por una baja extracción de los metales (75% Ni, 15% Co). Sin embargo, la electrofusión para la producción de ferroníquel ha dado grandes resultados en cuanto a la extracción (90% Ni, 97% Co 70—80% Fe) y el esquema de obtención de éste más conocido es el de horno rotatorio-eléctrico, pero los deseos de usar el horno rotatorio para una reducción efectiva encontraron algunas dificultades<sup>1</sup>

como son: la utilización de un reductor deficitario dificultades en la hermetización, disminución del grado de metalización. Una fuerte reducción se logra durante la fusión, gracias a la gran concentración local y la alta temperatura. Sin embargo, el níquel obtenido contiene impurezas (Cr, S, Si) ocurriendo el fenómeno de espuma de la escoria.

Cálculos aproximados mostraron,<sup>2</sup> que una fuerte reducción del mineral da un ahorro de energía eléctrica igual a 250 kW/h/t de mineral reducido y la electrofusión del mineral reducido sin la adición de reductor da la posibilidad de obtener un ferroníquel sin las impurezas relacionadas, evitando el fenómeno de espuma de la escoria. Además, es posible una reducción adicional dentro del horno por la reacción  $\text{NiO} + \text{Fe} = \text{Ni} + \text{FeO}$ .

La reducción gaseosa en un reactor de cuba persigue la obtención de un ferroníquel de una composición dada, disminución del gasto de energía eléctrica, liquidación de la espuma de la escoria, disminución del contenido de S, Cr, Si en el ferroníquel.

El objeto de este trabajo fue la investigación del proceso de reducción gaseosa de los nódulos de mineral serpentínico en un reactor de cuba.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio de la cinética de reducción de los minerales oxidados de níquel se utilizó mineral serpentínico de la siguiente composición: 0,8% Ni, 0,05% Co, 17% Fe, 40,2%  $\text{SiO}_2$ ; 3,85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1% Cr, 15,63%  $\text{MgO}$ ; 11,04%  $\text{H}_2\text{O}$ . Mostrando el análisis de rayos X al descifrar las curvas, la presencia de serpentina  $(\text{Mg, Fe, Ni})_6(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_4)$  y en el mineral calentado hasta 900°C se encontró la fase de la serie isomorfa Olivino-fayalita  $(\text{Mg, Fe, Ni})_2\text{SiO}_4$ , hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y una pequeña cantidad de NiO. Los experimentos mostraron que del mineral se pueden preparar nódulos con un diámetro de 8–16 mm en un granulador de disco con un gasto de agua de un 20–30% del peso del mineral. Después de secados al aire tenían una humedad residual de 5–6% y su resistencia al aplastamiento era de 20–30 kg. La instalación experimental que permitió el estudio de la reducción gaseosa de estos minerales se muestra en la Fig. 1. El gas reaccionante se introducía al sistema por la presión de los balones que los contenían y estaba formado por  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ . El nitrógeno se sometía a limpieza del  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El CO se obtuvo haciendo pasar el  $\text{CO}_2$  por una capa de carbón activado calentado hasta 1100°C. Después pasó a través de un sistema de limpieza del  $\text{CO}_2$  en una solución de KOH hasta llegar al reactor, que consistió en un tubo de cuarzo con un diámetro interior de

30 mm y una malla distribuidora de acero níquel, donde se depositaban los nódulos en cantidad de 10–15 g. La temperatura obtenida mediante un termopar de Cr–Al, se reguló con un autotransformador. Cuando se utilizó el gas generador como reductor se introdujo una línea adicional para el H<sub>2</sub> y al terminar los experimentos los nódulos se enfriaban hasta 40°C, se trituran en atmósfera de H<sub>2</sub>, enviándose después para análisis químico y análisis de fase con el difractor Dron-0,5 y el espectrofotómetro infrarrojo UR-20.

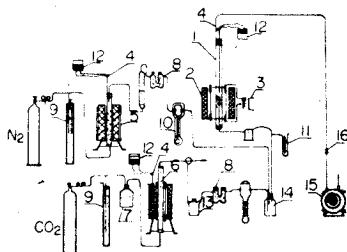


Fig. 1. Esquema de la instalación para el estudio de la cinética de reducción de los nódulos de mineral oxidado de Ni. 1. reactor, 2. horno de silita, 3. autotransformadores, 4. termopar, 5. horno con geegalita (absorbe el O<sub>2</sub>), 6. generador de CO, 7. frasco con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 8. frasco de cuarzo para CaO, 9. manostato, 10. reómetro, 11. manómetro, 12. termógrafo, 13. frasco atrapador, 14. mezcladora, 15. bomba de vacío, 16. llave extranguladora.

Se estudió la influencia de distintos parámetros: flujo de gas reductor, temperatura, presión parcial del gas ( $P_{CO}$ ) y diámetro de los nódulos sobre el grado de metalización del Ni, Co y Fe. Tomándose uno de los parámetros como variable, siendo el resto constante, las condiciones del experimento debían garantizar una reducción máxima del Ni con una reducción mínima del Fe.

Se tomaron distintos flujos de gas reductor 1,0; 1,5; 2,0 dm<sup>3</sup>/min a una temperatura de 900°C,  $P_{CO} = 0,4$  at y diámetro de los nódulos 8 mm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 2 muestra los resultados obtenidos, donde se observa que para los flujos de 1,5 y 2,0 dm<sup>3</sup>/min el grado de metalización del Ni es un valor del mismo grado para ambos, lo cual indica que se ha logrado un efectivo intercambio de masas y la ausencia de la influencia de la difusión exterior, sobre la reducción del Ni. pero

con el aumento del flujo el grado de metalización del Fe aumenta, ya que las condiciones para la reacción  $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$  son más favorables, por lo que se tomó el flujo de  $1,5 \text{ dm}^3/\text{min}$  para las pruebas sucesivas.

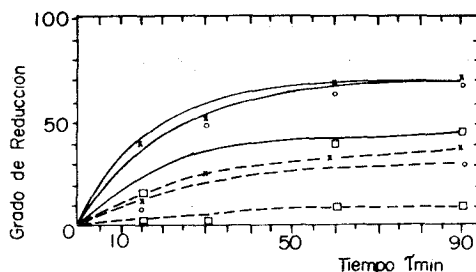


Fig. 2. Curvas cinéticas de reducción del Ni (trazo continuo) y Fe (trazo discontinuo) del mineral oxidado de Ni con diferentes flujos de mezcla reaccionante ( $\text{dm}^3/\text{min}$ )  $\square$  — 1,0  $\circ$  — 1,5  $\Delta$  — 2,0.

La influencia de la temperatura sobre la reducción fue estudiada en el intervalo de  $750$ – $950^\circ\text{C}$  y los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 3, donde se observa que el mayor grado de metalización del Ni (80%) y Co (85%) se obtuvo a la 1,5 h a una temperatura de  $850^\circ\text{C}$ . Sin embargo, con el aumento de la temperatura el grado de metalización disminuyó, lo cual se explica por la aglomeración de los nódulos, a altas temperaturas, lo cual provoca una recrystalización, dificultando la difusión interior. El grado de reducción del Fe aumentó de 25 a 35%, esto se explica gracias a la baja metalización del Fe por la reacción  $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ , ya que este se encuentra en la superficie en una concentración mayor, pudiendo ser reducido a pesar de la aglomeración, así los experimentos mostraron que la temperatura óptima de reducción es la de  $850^\circ\text{C}$ .

El análisis de rayos X mostró que a los 15 minutos de comenzada la reducción, la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no aparece en todo el intervalo de temperaturas. Con el transcurso del tiempo aumenta la metalización del Ni, Co, Fe, así como el  $\text{SiO}_2$ , disminuyendo la cantidad de serpentina. La fase FeO no aparece en las muestras, en su lugar aparece el Fe metálico y la fosterita  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_4$ , de donde se debe suponer que durante la reducción del Fe por el esquema  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  en presencia de  $\text{SiO}_2^{2-}$  se forma  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  que es una combinación de difícil reducción y su formación se puede explicar por el bajo grado de metalización del Fe.

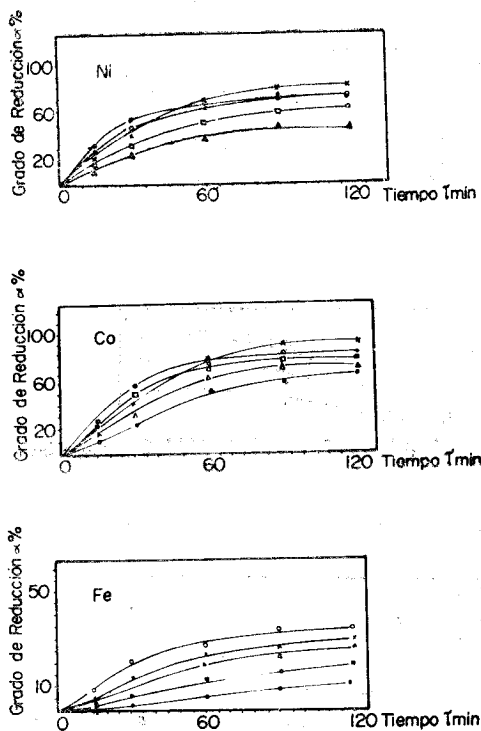


Fig. 3. Curvas cinéticas de reducción del Ni, Co, Fe del mineral oxidado de níquel a distintas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ).  $P_{\text{CO}} = 0,4$  at y  $V = 1,5$   $\text{dm}^3/\text{mn}$   
 X — 850 ● — 950 O — 900 □ — 800 Δ — 750.

La influencia de la presión parcial del gas reductor se estudió para los valores  $P_{\text{CO}} = 0,5, 0,4, 0,3, 0,2$  at. Las curvas cinéticas (Fig. 4) mostraron que el aumento de la concentración de CO en la mezcla CO + N<sub>2</sub> de 0,4 a 0,5 no influye significativamente en el grado de metalización del Ni y Co, aumentando ésta en 2-3%. Sin embargo, el del Fe aumenta en un 10% lo cual nos da un ferróníquel más pobre, en cuanto a contenido de Ni.

Fue estudiada la influencia del diámetro de los nódulos en el intervalo de 8 a 16 mm. En la Fig. 5 se observa que los diámetros de 8 a 14 mm no influye en el grado de metalización del Ni; sin embargo, éste disminuye con el aumento del diámetro.

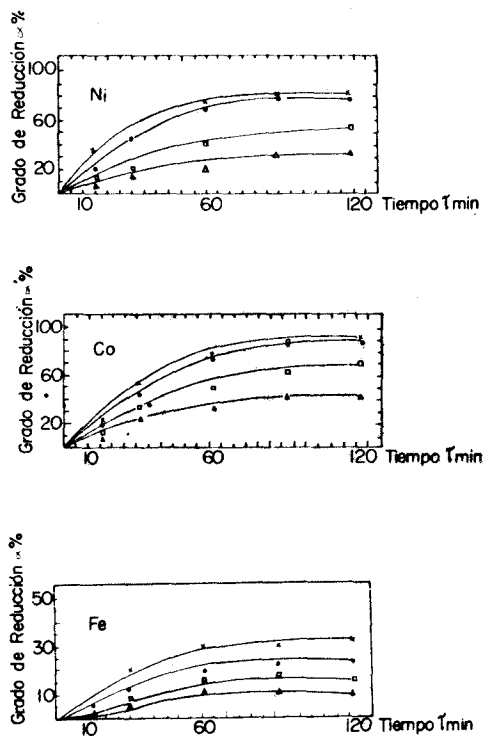


Fig. 4. Curvas cinéticas de reducción del Ni, Co, Fe del mineral oxidado de Ni a distintas presiones parciales para 850°C y  $P_{CO}$  (at) X - 0,5 0 - 0,4 □ - 0,3 Δ - 0,2.

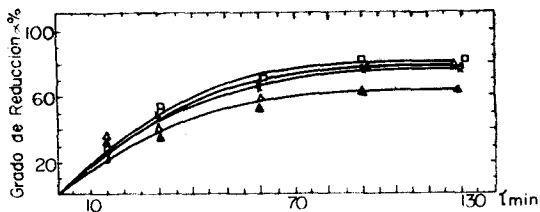


Fig. 5. Curvas cinéticas de reducción del mineral oxidado de níquel con  $P_{CO}$  0,4 at.  $t$  - 850°C en dependencia del tamaño de los nódulo (mm) 0-8 X-10 □ - 12 Δ - 14 ▲ - 16

En la empresa "Comandante René Ramos Latour" de Nicaro se usa el gas generador en calidad de reductor. Por este motivo se realizaron una serie de experimentos tomando las condiciones óptimas de las pruebas anteriores de reducción CO: diámetro de los nódulos 8-14 mm, temperatura de 850°C, flujo de gas 1,5 dm<sup>3</sup>/min, realizándose la reducción con las siguientes presiones parciales:  $P_{CO}=0,3$  at,  $P_{H_2O} = 0,15$  at y  $P_{M_2} = 0,55$  o sea, una relación aproximada a la del gas generador. Los experimentos mostraron que la presencia de H<sub>2</sub> en la mezcla reaccionante influye positivamente en el grado de metalización de Ni y Fe acelerando la misma. Un alto grado de metalización (85%) se logra en la primera hora del experimento, el del Fe aumenta todo el tiempo llegando a 50%. En la Fig. 6 se muestra la reducción de ambos, de donde se ve que el tiempo óptimo de reducción fue de 60 minutos. Durante el mismo, el Ni se reduce hasta un 85% y el Fe hasta el 50%.

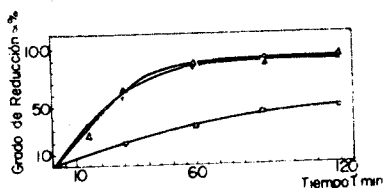


Fig. 6. Curvas cinéticas de reducción del Ni, Co, Fe del mineral oxidado del Ni con  $t = 850^{\circ}\text{C}$  y  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2 + 0,3 + 0,15 + 0,55$  at. O — Ni Δ — Co □ — Fe.

Un análisis crítico de los datos de la literatura<sup>3-5, 8-10</sup> y el estudio de la cinética de reducción del mineral oxidado de Ni con reductores gaseosos mostraron, que se puede lograr una reducción considerable de los metales por un método sencillo en un reactor de cuba con una composición determinada de la fase gaseosa, la temperatura óptima y el tiempo de reducción se puede regular el grado de metalización del Ni, Co, Fe.

La reducción de gas generador ocurre más rápida que con monóxido de carbono. En la Fig. 7 se representa la dependencia de las velocidades de reducción del Ni y Fe del mineral a la temperatura de 850°C con 30% CO y con la adición de 15% de H<sub>2</sub>O.

Las curvas cinéticas se procesaron por la ecuación  $k = \frac{-\ln(1-x)}{t \cdot x}$  donde  $k$  es

la constante aparente de la velocidad de reacción,  $x$  la fracción de la sustancia

reaccionante,  $l-x$  la sustancia no reaccionante,  $t$  el tiempo de reducción. Es una ecuación de primer grado. Las constantes de velocidad aparente fueron:

Reducción del mineral con  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2 = 0,3 + 0,15 + 0,55$  at:  $k = 2,4$   
 $10^{-2}h^{-1}$

También para el hierro —————  $k = 0,82$ .  
 $10^{-2}h^{-1}$

Reducción del mineral con  $\text{CO} + \text{N}_2 = 0,3 + 0,7$  at,  $k = 1,15$ .  
 $10^{-2}h^{-1}$

También para el hierro —————  $k = 0,23$ .  
 $10^{-2}h^{-1}$

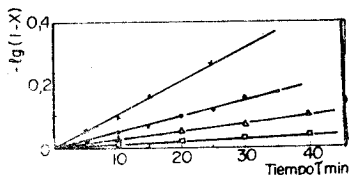


Fig. 7. Dependencia en la velocidad de reducción del Ni y Fe de los nódulos del mineral oxidado de Ni en las coordenadas  $-\lg(1-x) - \tau$  con  $t - 850^\circ\text{C}$   $M = (1:2,5)$   $(1:0,05) = 2,10^{-2}$ .

- X — reducción del Ni con la mezcla  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2 = 0,3 + 0,15 + 0,55$  at
- O — reducción del Ni con la mezcla  $\text{CO} + \text{N}_2 = 0,30 + 0,70$  at
- Δ — reducción del Fe con la mezcla  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2 = 0,30 + 0,15 + 0,55$  at
- — reducción del Fe con la mezcla  $\text{CO} + \text{N}_2 = 0,30 + 0,70$  at

Se obtuvo que la presencia de  $\text{H}_2$  acelera la reacción de reducción del Ni en el doble, mientras que la del Fe es 3 veces mayor. La adición del  $\text{H}_2$  provoca un aumento de la metalización del Fe, cosa que se puede explicar por la menor absorción del CO en el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en comparación con el  $\text{H}_2$ , también por la acción retardadora del  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en su avance por la zona de reacción<sup>3-7</sup>.

## CONCLUSIONES

Se investigó la influencia de distintos factores: flujo de gas reductor, temperatura, diámetro de los nódulos,  $P_{\text{CO}}$  sobre el grado de reducción de Ni, Co, Fe que se encuentran en el mineral en forma de óxidos complejos,

Las pruebas establecieron que el Ni del mineral puede ser reducido hasta un 80% durante 90 minutos a una temperatura de 850°C,  $P_{CO} = 0,4$  at, un flujo de gas reductor ( $CO + H_2$ ) = 1,5 dm<sup>3</sup>/min, con un diámetro de nódulos de 8–14 mm de diámetro. El Fe en estas condiciones se redujo hasta en un 25%, de donde se puede obtener un ferróníquel con un contenido de 12–15% de Ni.

El tiempo óptimo para el gas generador fue de 60 minutos durante el cual el Ni se reduce en un 85%, mientras el Fe alcanza un 35% de metalización.

La electrofusión del calcinado puede dar un ferróníquel con un contenido de 13–15% de Ni. Además la presencia del H<sub>2</sub> en la mezcla reaccionante acelera la reducción del Ni aproximadamente 2 veces, mientras la del Fe es 3 veces mayor.

En las investigaciones no se obtuvo una reducción selectiva de Ni y Co, por lo que las mismas no se deben considerar terminadas. Estas deben continuarse dirigidas a someter la metalización del Fe con los productos de la reacción de reducción hasta encontrar una composición óptima de la mezcla reaccionante.

## RECONOCIMIENTO

El autor expresa su agradecimiento al Prof. A. S. Kurnigin por las consultas científicas ofrecidas durante el desarrollo del trabajo.

## REFERENCIAS

1. Instituto Giproníquel. Tostación reductora de los minerales oxidados de Ni en horno rotatorio antes de la electrofusión para ferróníquel. Edición 16 L. 1963.
2. GRAN I. I., ONISHIN B. P. y MAIZEL E. I. Electrofusión de los minerales de Ni, M, 1967.
3. CHUJAROV G. I. *Revista de Química-Física*. Ed. 5, 8. 1934.
4. CHUJAROV G. I. y ABERBUJ B. D. *Revista de Química-Física*. Ed. 9, 1934.
5. TATIEVSKAIA E. P. y CHUJAROV G. I. *Revista de Química-Física*, Ed. 10, 747, 1937.
6. TATIEVSKAIA E. P. y CHUJAROV G. I. *Revista de Química-Física*, Ed. 13, 455, 1939.
7. BONE W., SAUNDESS I. AND TRESS I. *Journal Iron and Steel, Inst.*, 85, 137, 1938.
8. BOGATSKI D. P. "*Metalúrgico*", 2, 18, 1938.
9. BOGATSKI D. P. "*Metalúrgico*", 1, 90, 1937.
10. KIUUKKOVA WAGNER C. *Amer. J. Electrochemistry Soc.* 6, 104, 1957.