



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Modelamiento cinético del procesamiento de minerales lateríticos de níquel por vía pirometalúrgica**

**Sandra Consuelo Díaz Bello**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Doctorado en Ingeniería- Ciencia y Tecnología de los Materiales  
Medellín, Colombia  
2016

# **Modelamiento cinético del procesamiento de minerales lateríticos de níquel por vía pirometalúrgica**

**Sandra Consuelo Díaz Bello**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Doctor en Ingeniería-Ciencia y Tecnología de Materiales**

Director:  
PhD. Oscar Jaime Restrepo Baena

Línea de Investigación:  
Metalurgia Extractiva

Grupo de Investigación:  
Instituto de Minerales (CIMEX)

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Doctorado en Ingeniería- Ciencia y Tecnología de los Materiales  
Medellín, Colombia

**2016**

*Dedico mi título:*

*A Dios por darme las grandes oportunidades que he tenido en la vida.*

*A mi madre que está en el cielo, pero sé que aún me acompaña en cada paso que doy.....*

*A mi familia.*

*A mi esposo Álvaro, que siempre me ha apoyado....*

*“A veces hay que sacrificar algo muy importante en nuestras vidas para lograr nuestros objetivos. Lo importante es que con la perseverancia y las ganas de salir adelante se alcanzan muchas metas. Tu apoyo incondicional y tu amor fue lo que me ayudo a terminar este gran reto”.*

## Agradecimientos

Quiero agradecer a:

Dr. Oscar Jaime Restrepo Baena, por querer ser mi tutor, por escogerme como su estudiante, por creer siempre en mí, por darme la oportunidad de llevar a cabo este logro tan importante para mí, por ser la persona quién siempre me impulsó a seguir adelante, dándome ánimo día a día ante cualquier adversidad. Por desempeñar su papel como amigo, psicólogo y director y por entregar sin límites todo su conocimiento en las diferentes áreas de la vida. Gracias profe por su tiempo y dedicación.

A Néstor Ricardo Rojas Reyes, por ser mi amigo y profesor y por escucharme cuando me encontraba en momentos de ansiedad y confusión.

Al Instituto de minerales CIMEX, comprendido por Oswaldo Bustamante, Lady Uribe, Claudia Cardona, Rosa Jurado, Luis Ángel Saldarriaga y Fernando Arenas, porque siempre estuvieron ahí presentes brindándome su ayuda en cada una de las etapas llevadas a cabo durante el desarrollo de mi tesis doctoral.

A mi amiga Paola Vargas Samboni, quien ha sido una amistad clave para el buen desarrollo del trabajo, ya que siempre estuvo ahí dándome entusiasmo, compartiendo conmigo muchos momentos felices y complicados, pero que en general me ha brindado su tranquilidad y su sabiduría para el manejo de algunas circunstancias.

A mi gran amigo Juan Fernando Montoya, quien siempre me motivó positivamente y a quién estimo mucho.

A mi amigo Sebastián Sierra, quién siempre me acompañó en las buenas y en las malas, brindándome su voz de aliento.

A Adriana Garcés, Dairo Chaverra, por escucharme y compartir tantos momentos de felicidad y de ansiedad.

A todos mis compañeros del Cimex y del doctorado, Luver Echeverry, Ary Hoyos, Gustavo Aristizábal, Andrés Chavarriaga, Juan Camilo Restrepo y demás personas que siempre me escucharon e hicieron sus aportes a este trabajo.

# Productos obtenidos

## Publicaciones Internacionales

- Díaz, S.C., Garcés, A., Restrepo, O.J., Lara, M.A., Camporredondo, J.E. (2015). "Thermodynamic analysis of the reduction process of Colombian lateritic nickel ore". *Rev. Metal.* 51(4): e057. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.057>
- S.C. Diaz, M.A. Lara, M. Corona, O.J. Restrepo. Obtention of nickel agglomerates and their processing by reduction, using different reducing agents. Sometido para publicación en la revista Metallurgical and Materials Transactions B
- S.C. Diaz, O.J. Restrepo. (2016) Effect of the CaO addition in the fusion process of nickeliferous laterites for ferronickel production. Proceedings Molten, slags, fluxes and salts 2016 en Washington D.C.
- S.C. Diaz, O.J. Restrepo. (2016). Characteristics and mechanism of smelting – separation process of ferronickel slag. Sometido para publicación en Journal of Metals (JOM)

## Posters

- S.C. Diaz, A. Garcés, O.J. Restrepo. (2015). Metallurgical processing of Colombian nickel laterites TMS 2015.

## Ponencias Internacionales

- S.C. Diaz, O.J. Restrepo. (2016) Effect of the CaO addition in the fusion process of nickeliferous laterites for ferronickel production. 10<sup>th</sup> Molten, slags, fluxes and salts 2016 en Washington D.C. 23-25 de mayo de 2016.
- S.C. Diaz, O.J. Restrepo, A. Forero. (2015). Influencia del tipo de aglomerante en la briquetización de finos de lateritas de níquel usados en los procesos de reducción. CIM 2015. Paipa 29 -31 de octubre de 2015.
- S.C. Diaz, O.J. Restrepo, A. Forero. (2015). Variación de la relación carbono/oxígeno (C/O) y su efecto en el proceso de reducción de minerales lateríticos de níquel. VI Latinometalurgia, Perú 21-23 de octubre 2015.
- S.C. Diaz, O.J. Restrepo, A. Forero. (2014). Extracción metalúrgica de níquel a partir de minerales lateríticos colombianos. II Simposio de Materiales, Saltillo (Mexico) 26-28 de noviembre de 2014.
- S.C. Diaz, A. Garcés, O.J. Restrepo. (2014). Estudio de lateritas niquelíferas colombianas para su procesamiento metalúrgico. 3th Euro-America Seminar

on: Expanding Knowledge of Blast Furnace to New and Hostile Scenarios, Madrid, 29-30 April 2014

### Cursos

- “Treatment of nickel- cobalt laterite and nickel- cobalt copper, realizado en Perth Australia del 23- 30 de mayo de 2015.

### Pasantías

- Pasantía Internacional Universidad Autónoma de Coahuila del 25 de agosto al 28 de noviembre de 2014.

### Proyectos

- Estudio de lateritas niquelíferas colombianas para su procesamiento metalúrgico” 2014-2015. Convocatoria programa nacional de proyectos para el fortalecimiento de la investigación, la creación y la innovación en posgrados de la universidad nacional de Colombia 2013-2015.
- Aglomeración de minerales lateríticos de níquel para su procesamiento por vía pirometalúrgica” 2015-2016. Convocatoria programa nacional de proyectos para el fortalecimiento de la investigación, la creación y la innovación en posgrados de la Universidad Nacional de Colombia 2013-2015

## Resumen

Con el fin de estudiar el comportamiento de minerales lateríticos cuando son sometidos a procesos pirometalúrgicos como el proceso *Rotary Kiln Electric Furnace* (RKEF), se trabajaron tres muestras con contenidos de níquel del 2.0, 1.78 y 1.42 %, a las que se les realizó el análisis termodinámico para el proceso de reducción y fusión. Además, fue posible describir el mecanismo que se presenta a través de la interfase metal–escoria que envuelve control mixto, utilizando la segunda ley de Fick y evaluando algunas modificaciones en el proceso para determinar el porcentaje de recuperación del ferroníquel producido. Dentro de las modificaciones del proceso se realizó la adición del 20% de CaO en el proceso de fusión, obteniendo un índice de basicidad entre 0.8-1.0 y consiguiendo una especie mineralógica denominada diópsido ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), la cual tiene un punto de fusión de 1396°C. El porcentaje de recuperación de níquel fue de 99.6% y 97.8% de hierro, mostrando la factibilidad de obtener ferroníquel a temperaturas entre 1450 - 1550°C.

**Palabras clave:** Metalurgia del níquel, cinética metalúrgica, minerales lateríticos de níquel, pirometalurgia, proceso RKEF, análisis termodinámico.

## Abstract

In order to study the behavior of lateritic ores when are treated by pyrometallurgical processes as Rotary Kiln Electric Furnace (RKEF), three samples were worked. These samples had 2.0, 1.78 and 1.42 % of nickel. A study thermodynamic was done for reduction and smelting processes. In addition, it was possible describe the mechanism that occurs through the interface (slag - metal), it was determined that mixed control was present. Second law's Fick was used, and it was evaluated some modifications in the process in order to determinate the recuperation percentage of ferronickel produced. The process modifications were CaO addition with 20% in the smelting process, obtained a basicity index between 0.8- 1.0. With these modifications were obtained mineralogical species such as diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), with smelting point close to 1396°C. The nickel and iron recuperation percentage was 99.6% and 97.8% respectively, show the feasibility to obtain ferronickel to temperatures between 1450-1550°C.

**Keywords:** Nickel metallurgy, metallurgic kinetic, nickel laterites ores, pyrometallurgy, RKEF process, thermodynamic analysis.

# Contenido

	<u>Pág.</u>
Resumen .....	VII
Lista de figuras.....	X
Lista de tablas.....	XIV
Lista de símbolos y abreviaturas.....	XV
<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Aspectos generales.....</b>	<b>5</b>
2.1 Planteamiento del problema . . . . .	5
2.2 Justificación . . . . .	5
2.3 Hechos, evidencias e hipótesis . . . . .	6
2.4 Objetivos . . . . .	7
2.4.1 Objetivo general . . . . .	7
2.4.2 Objetivos específicos . . . . .	7
<b>3. Estado del arte.....</b>	<b>9</b>
3.1 Lateritas niquelíferas . . . . .	9
3.2 Procesamiento de las lateritas niquelíferas . . . . .	13
3.2.1 Proceso calcinador rotatorio- horno eléctrico RKEF ( <i>Rotary Kiln Electric Furnace</i> ) 14	
3.2.2 Aglomeración de finos de mineral laterítico . . . . .	17
3.2.3 Adición de CaO . . . . .	17
3.3 Termodinámica del procesamiento de las lateritas niquelíferas . . . . .	18
3.4 Cinética del procesamiento de las lateritas niquelíferas . . . . .	20
3.4.1 Cinética del proceso de reducción . . . . .	21
3.4.2 Cinética del proceso de fusión . . . . .	21
3.5 Conclusiones de la revisión del estado del arte . . . . .	25
<b>4. Desarrollo experimental.....</b>	<b>27</b>
4.1 Caracterización de las materias . . . . .	28
4.1.1 Minerales lateríticos y productos . . . . .	28
4.1.2 Otras materias primas . . . . .	28
4.2 Análisis termodinámico de los procesos de reducción y fusión . . . . .	28
4.3 Proceso de aglomeración . . . . .	30
4.4 Etapa 1. Proceso de reducción . . . . .	31

4.5	Etapa 2. Proceso de fusión . . . . .	32
4.5.1	Diseño de experimentos para el proceso de fusión . . . . .	32
4.5.2	Procedimiento para el proceso de fusión . . . . .	33
4.6	Desarrollo de un modelo cinético para el proceso de fusión. Etapa 2. . . . .	36
<b>5.</b>	<b>Resultados.....</b>	<b>39</b>
5.1	Caracterización de minerales lateríticos de níquel . . . . .	39
5.1.1	Fluorescencia de rayos X . . . . .	39
5.1.2	Difracción de rayos X . . . . .	39
5.1.3	Microscopía electrónica de barrido . . . . .	41
5.2	Análisis termodinámico del proceso RKEF . . . . .	44
5.2.1	Termodinámica del proceso de calcinación – reducción . . . . .	44
5.2.2	Termodinámica del proceso de fusión . . . . .	50
5.3	Etapa1: Proceso de reducción y selección del agente reductor . . . . .	54
5.4	Etapa 2. Proceso de fusión . . . . .	56
5.4.1	Absorción atómica . . . . .	56
5.4.2	Difracción de Rayos X . . . . .	57
5.4.3	Microscopía electrónica de barrido . . . . .	58
5.4.4	Recuperación de hierro y níquel . . . . .	60
<b>6.</b>	<b>Discusión de resultados .....</b>	<b>64</b>
<b>7.</b>	<b>Modelamiento cinético del proceso RKEF .....</b>	<b>67</b>
7.1	Mecanismo de reacción . . . . .	67
7.2	Aplicación de la segunda Ley de Fick en el sistema RKEF . . . . .	71
7.3	Absorción de carbono . . . . .	82
7.4	Adición de CaO . . . . .	86
7.5	Datos obtenidos en el sistema RKEF . . . . .	86
7.6	A manera de conclusión del modelo cinético . . . . .	87
<b>8.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>91</b>
<b>9.</b>	<b>Recomendaciones.....</b>	<b>95</b>
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>96</b>

## Lista de figuras

	<u>Pág.</u>
Figura 3-1. Perfil típico de una laterita de níquel con sus opciones de procesamiento .....	10
Figura 3-2. Proceso RKEF ( <i>Rotary kiln -electric furnace</i> ) .....	14
Figura 3-3. Diagrama de equilibrio de composición de los gases vs temperatura para el sistema Fe-C-CO.....	15
Figura 3-4. Transporte de elementos "M" entre la escoria y el metal.....	23
Figura 4-1. Procedimiento experimental .....	27
Figura 4-2. Prensa hidráulica para aglomeración de los minerales marca Enerpac.....	30
Figura 4-3. Briquetas obtenidas durante el proceso de aglomeración .....	31
Figura 4-4. Mufla para ensayo de reducción .....	31
Figura 4-5. Reactor del proceso de reducción .....	32
Figura 4-6. Horno carbolite 1700°C para proceso de fusión.....	34
Figura 4-7. Proceso de fusión de las lateritas niquelíferas previamente reducidas ....	34
Figura 4-8. Muestras de escoria y metal obtenidas por fusión.....	35
Figura 4-9. Esquema de los perfiles de concentración para el proceso de fusión de lateritas niquelíferas .....	37
Figura 5-1. DRX muestra 1 con contenido de níquel de 2.0%. A: antigorita; F, N: hierro y níquel; S: silicio; Np: Nepouita.....	40
Figura 5-2. DRX muestra 2 con contenido de níquel de 1.78%. L: lizardita; G: goethita S: silicio; F: fosferita; F, N: hierro y níquel.....	40
Figura 5-3. DRX muestra 3, con contenido de níquel de 1.42%. A: antigorita; G: Goethita; S: Silicio.....	41
Figura 5-4. Mapeo para muestra de mineral con 2.0% de níquel.....	41
Figura 5-5. Mapeo para muestra de mineral con 1.78% de níquel.....	42
Figura 5-6. Mapeo para muestra de mineral con 1.42% de níquel .....	43
Figura 5-7. Diagrama de Ellingham para muestras de mineral laterítico de níquel.....	45
Figura 5-8. Diagrama de Ellingham para óxidos obtenidos en el proceso de calcinación, seguidos de un proceso de reducción a 1100°C.....	46
Figura 5-9. Porcentaje de reducción para el óxido de hierro con la variación de la relación C/O .....	48

Figura 5-10. Evolución de composiciones al equilibrio para una muestra de mineral laterítico de níquel con la adición de carbono con una relación C/O=1, en función de la temperatura.....	49
Figura 5-11. Diagrama de fases del sistema SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO para tres muestras de mineral laterítico de níquel.....	50
Figura 5-12. Variación del índice de basicidad con respecto al % CaO adicionado.....	51
Figura 5-13. Variación de la temperatura de fusión con respecto al % de CaO adicionado.....	51
Figura 5-14. Diagrama de fases para el sistema SiO <sub>2</sub> -CaO-MgO con diferentes porcentajes de adición de CaO.....	52
Figura 5-15. Proceso de reducción usando diferentes materias primas para la generación del agente reductor.....	54
Figura 5-16. Porcentaje de recuperación de metal para mineral laterítico de níquel generando el agente reductor a partir de melaza y coque.....	55
Figura 5-17. DRX para una muestra de escoria procesada a 1450°C, en un tiempo de 5 minutos.....	57
Figura 5-18. DRX para una muestra de escoria procesada a 1550°C, en un tiempo de 10 minutos.....	58
Figura 5-19. Microscopía electrónica de barrido para una muestra de escoria procesada a 1500 °C en un tiempo de 5 minutos.....	58
Figura 5-20. Microscopía electrónica de barrido para una muestra de escoria procesada a 1550 °C en un tiempo de 15 minutos.....	59
Figura 5-21. Microscopía electrónica de barrido para una muestra de escoria procesada a 1500 °C en un tiempo de 5 minutos.....	59
Figura 5-22. Porcentaje de recuperación de níquel para una muestra de 2.0% de níquel.....	60
Figura 5-23. Porcentaje de recuperación de hierro para una muestra de 2.0% de níquel.....	61
Figura 5-24. Porcentaje de recuperación de níquel para una muestra de 1.78% de níquel.....	61
Figura 5-25. Porcentaje de recuperación de hierro para una muestra de 1.78 % de níquel.....	62
Figura 5-26. Porcentaje de recuperación de níquel para una muestra de 1.42 % de níquel.....	62
Figura 5-27. Porcentaje de recuperación de hierro para una muestra de 1.42 % de níquel.....	63
Figura 7-1 Mecanismo de difusión de hierro y níquel en la interfase metal-escoria...	67
Figura 7-2. Esquema representativo del proceso de fusión y perfiles de concentración.....	68

Figura 7-3. Concentración de ferroníquel obtenido a 1450°C, 1500°C y 1550°C con respecto al tiempo para una muestra de mineral de 2.0% de níquel .....	70
Figura 7-4. Concentración de ferroníquel obtenido a 1450°C, 1500°C y 1550°C con respecto al tiempo para una muestra de mineral de 1.78% de níquel .....	70
Figura 7-5. Concentración de ferroníquel obtenido a 1450°C, 1500°C y 1550°C con respecto al tiempo para una muestra de mineral de 1.42% de níquel .....	71
Figura 7-6. <u>Concentración para una muestra de material fundido con contenido de 2.0% de níquel con respecto a la distancia desde la interfase hacia el seno del metal</u> .....	75
Figura 7-7. <u>Concentración para una muestra de material fundido con contenido de 1.78% de níquel con respecto a la distancia desde la interfase hacia el seno del metal</u> .....	75
Figura 7-8. <u>Concentración para una muestra de material fundido con contenido de 1.42% de níquel con respecto a la distancia desde la interfase hacia el seno del metal</u> .....	76
Figura 7-9. Coeficientes de difusión y convección para una muestra de 2.0% Ni .....	78
Figura 7-10. Coeficientes de difusión y convección para una muestra de 1.78% Ni ...	<u>78</u>
Figura 7-11. Coeficientes de difusión y convección para una muestra de 2.0% Ni.....	<u>79</u>
Figura 7-12. Concentración Cx para una muestra con 2.0% de níquel en el sistema metal-escoria .....	<u>79</u>
Figura 7-13. Concentración Cx para una muestra con 1.78% de níquel en el sistema metal-escoria. ....	80
Figura 7-14. Concentración Cx para una muestra con 1.42% de níquel en el sistema metal-escoria. ....	80
Figura 7-15. Ecuación de Arrhenius para tres muestras con 2.0, 1.78, 1.42 % de níquel .....	81
Figura 7-16. Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 2.0% de níquel con respecto al tiempo .....	<u>83</u>
Figura 7-17. Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 1.78% de níquel con respecto al tiempo .....	<u>83</u>
Figura 7-18. Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 1.42% de níquel con respecto al tiempo .....	<u>84</u>
Figura 7-19. Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 2.0% de níquel con respecto a la temperatura.....	<u>84</u>
Figura 7-20. Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 1.78% de níquel con respecto a la temperatura .....	<u>85</u>

Figura 7-21 Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 1.42% de níquel con respecto a la temperatura. ....	<u>85</u>
Figura 7-22..Sisitema metal escoria.....	<u>88</u>

## Lista de tablas

	<u>Pág.</u>
Tabla 4-1: Diseño experimental .....	33
Tabla 5-1: Análisis químico del mineral laterítico de níquel .....	39
Tabla 5-2: Comportamiento de las tres muestras de mineral laterítico con variación de la relación C/O .....	47
Tabla 5-3: Porcentaje de hierro y níquel en muestras de escoria producto de la fusión de minerales lateríticos de níquel .....	56
Tabla 7-1: Datos de la función error para los datos experimentales obtenidos .....	72
Tabla 7-2: Coeficientes de difusión .....	73
Tabla 7-3: Determinación de las energías de activación probables para las tres muestras tratadas a por medio de la ecuación de Arrhenius .....	82
Tabla 7-4. Datos sistema RKEF, obtenidos en planta piloto .....	87

# Lista de símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
C	Contenido de carbono	%	Sección 7-3
C/O	Relación carbono/oxígeno	adimensional	Figura 5-9
Co	Concentración inicial	adimensional	Ecuación 7-1
C <sub>x</sub>	Concentración después de un tiempo t a una distancia x	adimensional	Ecuación 7-1
D	Coefficiente de difusión de Fe y Ni	m/s	Ecuación 7-4
E <sub>A</sub>	Energía de activación	$\frac{kJ}{mol}$	Ecuación 7-4
G	Energía libre de Gibbs	kJ/mol	Sección 5-2
H	Entalpía	J	U + PV
R	Constante de los gases	J/mol*K	8.31
T	Temperatura	K	DF
t	Tiempo	s	DF
x	Distancia	m	Ecuación 7-1

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\Delta G$	Variación de energía libre de Gibbs	kJ/mol	Sección 5-2
$\Delta H$	Variación de entalpía	kJ/mol	Sección 5-2

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
DF	Dimensión fundamental
FeNi	Ferroníquel
RKEF	Rotary Kiln Electric Furnace



# 1. Introducción

En la naturaleza existen varios tipos de minerales de los que es posible extraer metales estratégicos tales como el níquel, el que se utiliza como materia prima para las industrias productoras de acero inoxidable. En la literatura se reporta que países como Nueva Caledonia, Japón, Rusia, USA, Brasil, Grecia, Cuba, Indonesia, Filipinas, República Dominicana, Australia, Guatemala, Colombia, Yugoslavia, Venezuela y China, cuentan con operaciones para la extracción de níquel por vía pirometalúrgica e hidrometalúrgica a partir de lateritas de níquel (Dalvi, Bacon, Osborne, et al., 2004).

Las lateritas son una fuente importante en la producción de níquel. La reducción de las lateritas es una etapa crítica para todos los procesos basados en su producción. Las principales especies de minerales lateríticos son la limonita y la serpentina, los cuales tienen diferente comportamiento en el proceso de reducción (S. Li, 1999).

Las lateritas son el resultado de la degradación de los suelos, propiciada por cambios climáticos y exposición a humedad entre otros factores geológicos (Rodríguez et al., 2009). Generalmente el contenido de níquel se incrementa al aumentar la profundidad del depósito (Girgin, Obut, & Üçyildiz, 2011). Pueden ser clasificadas en limonitas o saprolitas en función del contenido de hierro y magnesio (Dalvi, Bacon, Osborne, et al., 2004) (Oxley & Barcza, 2013c) (Thubakgale, Mbaya, & Kabongo, 2013)

En Colombia existen depósitos de lateritas niquelíferas que pueden ser de interés para la industria productora de ferroníquel y hasta la fecha no se reportan estudios de su comportamiento cuando se someten a altas temperaturas, que involucren la termodinámica y la cinética del proceso de recuperación del níquel y hierro, en forma de ferroníquel.

El objetivo general del trabajo planteado para llevar a cabo este estudio, fue desarrollar un modelo cinético para la extracción de níquel a partir de minerales lateríticos colombianos de bajo tenor ( $< 2\%$  Ni), para la obtención de ferroníquel en el proceso de fusión a nivel de laboratorio, comparando los datos obtenidos con los del proceso *Rotary Kiln Electric Furnace* (RKEF).

Para lograr el desarrollo de los objetivos propuestos, se planteó una metodología experimental, la cual se inició con la selección de las materias primas. Los minerales lateríticos de níquel utilizados contienen 2.0, 1.78 y 1.42% de níquel, los cuales corresponden a lo planteado en el objetivo general del trabajo. Estas muestras de mineral fueron caracterizadas por diferentes técnicas tales como difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y microscopia electrónica de barrido con el fin de determinar sus características químicas para su posterior tratamiento. Así mismo estas muestras fueron sometidas a procesos de aglomeración, reducción y fusión, ya que se quiso simular a nivel de laboratorio el proceso RKEF que se estaba estudiando.

Otras materias primas seleccionadas para el desarrollo del trabajo fueron melaza, carbón coquizable y coque, como productores del agente reductor, los cuales fueron evaluados para determinar cuál genera mejores porcentajes de reducción. La cal (CaO), fue otra materia prima utilizada en el proceso de fusión, el cual se adicionó en diferentes porcentajes con el fin de investigar cómo influye en el proceso de fusión y determinar cómo afecta las propiedades del fundido tales como, índice de basicidad y composición química de la escoria.

Por otro lado, durante el desarrollo experimental se realizó un análisis termodinámico para el proceso de reducción usando el software HSC 5.1 Chemistry y un análisis termodinámico para el proceso de fusión usando el software FactSage 7.0. Dicho análisis se utilizó como una ayuda para la determinación de algunos parámetros importantes tales como, la relación de carbono/oxígeno ( $C/O=1$ ), la cantidad de CaO que debió adicionarse durante el proceso de fusión y para determinar variables termodinámicas como  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , de algunas reacciones de descomposición como por ejemplo la goethita y todos los óxidos de hierro que se presentaron durante la reducción, entre otros.

A partir de los resultados obtenidos, se llevó a cabo el estudio cinético, involucrando la segunda ley de Fick, ya que el proceso de fusión se desarrolló a tres temperaturas distintas 1450, 1500 y 1550 °C, a cuatro tiempos distintos exhibiendo un mecanismo por control mixto. Como resultado de la cinética se obtuvieron valores de concentraciones de hierro y níquel en la escoria y en el metal. Así mismo se determinaron las energías de activación aparentes para el proceso de fusión, mostrando comportamientos de control mixto.

Este trabajo se desarrolló por medio de una tesis doctoral, con la cual se buscaba dar un entendimiento del comportamiento de los minerales de níquel de bajo tenor cuando

se someten a procesos de pirometalúrgicos tal como es el sistema RKEF. La importancia del desarrollo de este trabajo radica en la búsqueda de alternativas que contribuyan al tratamiento de este tipo de minerales, ya que en la literatura técnica y científica se reportan trabajos enfocados en procesos de reducción y en el estudio de algunos compuestos generados en las escorias, pero no se evidencian estudios que involucren la cinética del proceso de fusión a altas temperaturas.

Con el desarrollo de esta tesis doctoral se buscaba generar nuevo conocimiento en el área de extracción del níquel en forma de ferroníquel y dar un aporte bibliográfico en el tratamiento de estos minerales lateríticos en estado líquido, así mismo se proponen cambios en el proceso RKEF, tales como la adición de CaO en diferentes porcentajes, cambio del productor del agente reductor y sus proporciones con relación a la composición química del mineral, variación en la temperatura de proceso, los cuales podrían ayudar a mejorar el proceso de obtención del ferroníquel sin alterar la calidad del producto y disminuyendo los consumos de energía y por ende los costos de producción.

Con esta tesis doctoral se generan expectativas acerca de cómo tratar los minerales de tipo laterítico, ya que como la literatura lo señala, los tenores siguen disminuyendo, y el níquel sigue siendo usado para la producción de los aceros inoxidables.

El níquel es un elemento importante para la fabricación de los aceros inoxidables, y los países en desarrollo han empezado a consumir más esta aleación, ya que éste aporta buenas propiedades anticorrosivas, durabilidad, conformado, entre otras y es usado como un material antiséptico en el área de la medicina, especialmente.

Indonesia es el mayor país minero de níquel y uno de los mayores proveedores mundiales de recursos naturales, el cual frenó las exportaciones de minerales para tratar de estimular el procesamiento doméstico de los mismos. Para el futuro cercano se espera que el costo marginal del suministro de níquel aumente drásticamente como resultado de la prohibición de las exportaciones en Indonesia en mención (Coronati, 2014)

En Colombia aun, se realizan esfuerzos por producir ferroníquel usando minerales con contenidos del 1.3% de níquel, dándole uso a la capacidad instalada, además de aprovechar la composición química original del mineral. (García Martínez, 2013).

Por lo anterior, la metalurgia del níquel sigue siendo un área importante en la metalurgia extractiva y se debe seguir trabajando por alcanzar buenos resultados con los minerales que se tienen en el país con el fin de dar un mejor aprovechamiento a

estos recursos. La obtención de ferroníquel de buena calidad debe seguir siendo motivo de estudio, ya que quedan temas por tratar, como son, el posible beneficio de las lateritas para incrementar los tenores de níquel, la recuperación del ferroníquel que queda atrapado en la escoria, la hidrometalurgia de los minerales que contienen porcentajes de níquel por debajo del 1%, el estudio de obtención de ferroníquel en forma de sinter, otro tipo de fundentes que puedan ser usados para disminuir el punto de fusión, entre otros, pues el acero inoxidable, además de ser el mayor consumidor del níquel que se produce a nivel mundial, es un material que contribuye al desarrollo sostenible del país y del mundo.

## 2. Aspectos generales

### 2.1 Planteamiento del problema

Las fuentes de níquel en la corteza terrestre son fundamentalmente sulfuros y lateritas. Casi  $\frac{3}{4}$  partes de estas fuentes de donde se extrae níquel primario son de minerales lateríticos (Dalvi, Bacon, Osborne, et al., 2004).

El posible crecimiento en la producción del níquel, se espera que sea a partir de minerales lateríticos. Las lateritas representan cerca del 70% de las fuentes de obtención de níquel en la corteza terrestre (Dalvi, Bacon, Osborne, et al., 2004).

Investigadores como Anne Oxley y colaboradores reportan que para trabajar lateritas de níquel por vía pirometalúrgica para la producción de ferroníquel y mata de níquel, se deben tener unos criterios específicos en términos de su grado de relación de Fe/Ni, Ni/Co y SiO<sub>2</sub>/MgO. (Oxley & Barcza, 2013b).

Hasta el momento, se reportan investigaciones generales, enfocadas al beneficio, extracción de níquel y otros tratamientos, así como del estudio termodinámico de algunos sistemas que involucran los óxidos producidos en la escoria para diferentes minerales procesados por vía pirometalúrgica, pero no se tiene evidencia del desarrollo de modelos cinéticos en el proceso de fusión que den a conocer el comportamiento de minerales lateríticos niquelíferos colombianos con porcentajes bajos de níquel (entre 1.0 – 2.0% de Ni) en procesos pirometalúrgicos tales como el proceso RKEF.

### 2.2 Justificación

El níquel tiene un amplio uso en la industria no sólo como elemento aleante principal para la producción de aceros inoxidable y como materia prima de los aceros estructurales, sino como materia prima básica para la producción de una variedad de aleaciones de níquel (Chao Wu, Hongxu Li, Yu Chen, Chao Li, 2013a). Actualmente, se producen en el mundo cerca de 113 millones de toneladas de minerales de níquel, donde más del 70% son lateritas de níquel y menos del 30% son sulfuros. Solamente

el 40% de la producción actual se deriva de estas lateritas en forma de limonitas y saprolitas, para la producción de níquel metálico del cual el 60% es usado para la fabricación de aceros inoxidables y otras aleaciones de níquel (Chao Wu, Hongxu Li, Yu Chen, Chao Li, 2013a). Partiendo de la alta demanda de níquel que se ha registrado en los últimos años, es importante comprender como se comportan las lateritas de níquel colombianas en procesos pirometalúrgicos, tales como el sistema RKEF.

En la literatura no se reporta un análisis de la termodinámica y cinética del proceso de producción de ferroníquel, cuando se tienen dos fases como metal-escoria en forma líquida y el comportamiento en la variación de la concentración de la aleación, cuando se usan minerales lateríticos colombianos, con contenidos de níquel por debajo del 2% los cuales pueden ser procesados en el sistema RKEF, por lo mismo, es importante la evaluación del desempeño de estos minerales cuando se someten a este tipo de procesos pirometalúrgicos, además de su buen uso y aprovechamiento.

### **2.3 Hechos, evidencias e hipótesis**

Durante varios años se han venido desarrollando estudios enfocados al tratamiento de lateritas de níquel por medio de procesos pirometalúrgicos mostrando resultados que llevan a determinar el método más adecuado para su procesamiento. Dichos estudios revelan que las lateritas son depósitos que tienen una mineralogía compleja y que se pueden tratar por vía pirometalúrgica.

En el Instituto Politécnico Nacional en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas de México, se realizó un estudio de óxidos de níquel en horno eléctrico, enfocado en la búsqueda de alternativas para obtener una buena reducción del óxido de níquel, con el fin de aprovechar el calor que este genera, así como la utilización de chatarra obtenida a partir de minerales lateríticos limoníticos que son económicos, para la producción de aceros de mayor calidad y más bajo costo. Los autores de este estudio hicieron un análisis termodinámico con software (FACT). Establecieron cómo influyen los parámetros de temperatura, agentes reductores, basicidad sobre la reducción de los óxidos de níquel y determinaron que la temperatura y la basicidad no son parámetros que afecten la reducción del NiO, mientras que la relación CaO/SiO<sub>2</sub> si es importante para este proceso de reducción (Martinez & Romero, 2006).

Valix, M., y colaboradores, en el 2006, mostraron resultados del estudio de las transformaciones de fase de lateritas sometidas a altas temperaturas. Los resultados de este estudio mostraron que la temperatura de reducción puede tener un efecto importante sobre la recuperación del metal de interés. Al incrementarse la temperatura por encima de 600°C aparece una recuperación óptima para la limonita, mientras que a los 800°C es favorable la reducción de la saprolita. Además, se evidencia un efecto importante en la eficiencia del proceso en particular para los minerales saprolíticos. Es importante destacar que trabajaron una limonita con 1.49% de níquel y una saprolita de 2.25% de níquel (Valix & Cheung, 2006).

Voermann, y colaboradores (2004), reportan en su trabajo los aspectos fundamentales del tratamiento pirometalúrgico de minerales lateríticos involucrando el diseño de hornos para la producción de ferroníquel, adicionalmente muestran diferentes tecnologías para el procesamiento de minerales lateríticos (Voermann, Gerritsen, Candy, Stober, & Matyas, 2004).

Con base en los hechos y evidencias que demuestran que el estudio de los minerales lateríticos de níquel se ha venido desarrollando en los últimos años y es de bastante importancia en la industria del níquel, se plantea como hipótesis:

- Es posible desarrollar un modelo cinético en donde se tengan en cuenta, variables termodinámicas y cinéticas tales como temperaturas de proceso, tiempo de proceso y composición de las materias primas en la extracción de níquel en forma de ferroníquel, utilizando minerales colombianos de bajo tenor (< 2% Ni) por medio de procesos pirometalúrgicos como el sistema RKEF.

## **2.4 Objetivos**

### **2.4.1 Objetivo general**

Desarrollar un modelo termodinámico y cinético para la extracción de níquel a partir de minerales lateríticos colombianos de bajo tenor (< 2% Ni) para la obtención de ferroníquel utilizando el proceso RKEF.

### **2.4.2 Objetivos específicos**

- Establecer las variables del proceso RKEF y su efecto en el producto obtenido (metal – escoria).
- Definir las condiciones y parámetros termodinámicos del proceso reducción – fusión para la producción de ferroníquel en el sistema RKEF

- Definir las condiciones y parámetros cinéticos del proceso de reducción - fusión para la obtención de ferroníquel en el sistema RKEF.

Con base en los aspectos generales planteados, se pretende dar a conocer el comportamiento cinético de los minerales de níquel, tipo lateríticos, cuando estos se someten a altas temperaturas, con tenores por debajo del 2% de níquel y describir el mecanismo de formación del ferroníquel, a diferentes temperaturas y tiempos, variando su composición química.

## 3. Estado del arte

El níquel es un elemento importante en la fabricación de aceros inoxidables y otras aleaciones que da a los materiales, propiedades tales como, durabilidad, resistencia a la corrosión, ductilidad, conductividad térmica y eléctrica, entre otras. Este metal puede ser encontrado en la naturaleza como sulfuros, óxidos o silicatos, en donde las reservas a nivel mundial están cerca del 60% en forma de óxidos de hierro y níquel denominados lateritas (Keskinliç, E., Pournaderi, Geveci, & Topkaya, 2016). Por lo mismo, es importante el estudio de este tipo de minerales y la determinación de su comportamiento al someterlos a procesos metalúrgicos. En este capítulo se tendrán en cuenta los depósitos de lateritas niquelíferas, el procesamiento por medio del sistema RKEF, la termodinámica y cinética de su procesamiento.

### 3.1 Lateritas niquelíferas

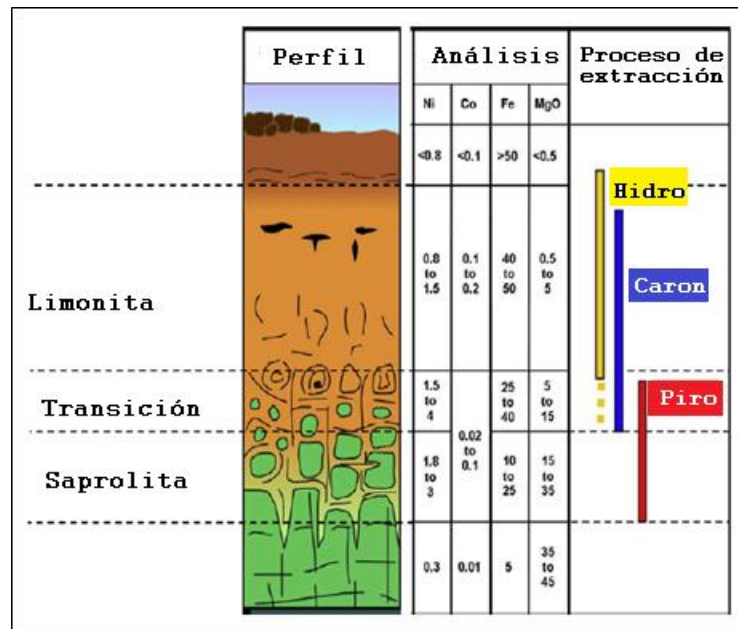
Durante mucho tiempo se generaron experimentos industriales y de laboratorio, usando minerales en forma de silicatos de níquel, estudiando, los factores que influyen en la disminución de los porcentajes de reducción de estos minerales, su homogenización, humedad, temperaturas del calcinador, bajos grados de níquel, entre otros (Gashi et al., 2011).

Las garnieritas son minerales que representan una fuente importante de níquel en muchos de los depósitos de laterita de níquel en todo el mundo. La aparición de una variedad de minerales con contenido variable de níquel, plantea preguntas acerca de las condiciones de su formación (Galí et al., 2012) y surgen como una alternativa para la producción de ferroníquel (Forster, Pickles, & Elliott, 2015) (Chang-rodríguez, Tauler Ferre, & Proenz Fernandez, Joaquin Rojas-purón, 2016).

Las lateritas niquelíferas son depósitos formados por la erosión química de las rocas de peridotita bajo climas húmedos. A través de los procesos de erosión, el níquel se concentra en diferentes minerales secundarios (Yu-chun, 2010) (Girgin et al., 2011).

Los depósitos de lateritas se generan por un proceso de meteorización donde el contenido de níquel aumenta, al aumentar la profundidad del depósito (Girgin et al.,

2011). En general, las lateritas pueden ser clasificadas en dos tipos, de acuerdo a su contenido de hierro y magnesio: limonitas y saprolitas. La capa más superficial y la base del depósito contienen los más bajos contenidos de níquel (<0.8 %), la primera compuesta principalmente por hematita y la segunda, la base del depósito, corresponde a la roca sin meteorizar (Dalvi, Bacon, Osborne, et al., 2004), Oxley & Barcza, 2013; Thubakgale, Mbaya, & Kabongo, 2013). La figura 3-1 muestra un clásico perfil de este tipo de depósitos.



**Figura 3-1.** Perfil típico de una laterita de níquel con sus opciones de procesamiento (modificado de (Oxley & Barcza, 2013a))

Las zonas limoníticas y saprolíticas, y su transición son las que presentan mayor potencial para la extracción de níquel por su contenido metálico, menor a 1.5 % de Ni para las limonitas y superior a 1.5 % en las saprolitas (Girgin et al., 2011).

Los minerales lateríticos niquelíferos están asociados con óxidos de hierro y silicatos, como sustitución isomorfa del hierro y el magnesio en la red cristalográfica. Las lateritas no son fáciles de procesar por métodos físicos debido a su compleja mineralogía (M. Jiang et al., 2013). Así que para el tratamiento de los minerales lateríticos, los métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos son los más adecuados y son los que se aplican actualmente (Chao Wu, Hongxu Li, Yu Chen, Chao Li, 2013b).

La unidad de planeación minero energética del Ministerio de Minas y Energía de Colombia (UPME), reporta que los depósitos de lateritas niquelíferas colombianas

contienen níquel en asociación con el cobalto (Co), en óxidos formados en la superficie de los depósitos. Aunque los grados de níquel encontrados son bajos (1- 2% Ni), los depósitos pueden ser extensos, con más de 100 millones de toneladas. Este tipo de depósitos proporciona en el mundo una parte significativa de la producción de níquel, pero se requiere de un gran capital para cubrir los gastos del complejo proceso de tratamiento de las lateritas. Muchos de estos depósitos se forman a partir de la alteración superficial de peridotitas, durante un proceso activo, bajo determinadas condiciones climáticas y topográficas, el cual se denomina laterización (Rodríguez et al., 2009).

Ashok D. Dalvi y T. Norgate en su trabajo reportan, que los climas tropicales (laterización) comprenden un prolongado proceso de cambios mecánicos y químicos que producen perfiles de gran variabilidad en espesor, grado, química y mineralogía del mineral. Las lateritas de níquel ocurren en zonas pasadas o presentes de la tierra que han experimentado climas tropicales prolongados de rocas ultramáficas conteniendo minerales de ferro-magnesio (olivinos, piroxenos y anfíboles). Las rocas ultramáficas están comprendidas por dunitas (esencialmente olivinos monomineralicos), peridotita (olivino, piroxeno y hornblenda), piroxenita (ortopiroxeno o clinopiroxeno), hornblendita (hornblenda mono mineral) y serpentina (esencialmente  $2H_4Mg_3Si_2O_9$ ). La serpentina es el más común de los productos de alteración hidrotermal del olivino en presencia de agua a temperaturas entre 200 y 500 °C (Dalvi, Bacon, Osborne, et al., 2004)(Norgate & Jahanshahi, 2011).

Li, hizo una recopilación del comportamiento de las lateritas de una forma general, desarrolló algunos estudios termodinámicos y cinéticos y determinó que el proceso que se seleccione para tratar las lateritas depende de la naturaleza del mineral. Generalmente, para las lateritas limoníticas se emplea un proceso hidrometalúrgico, ya que estas tienden a producir escoria corrosiva en la fusión. Para minerales serpentiniticos se sugiere utilizar métodos pirometalúrgicos, ya que estos minerales son poco amigables con la lixiviación (S. Li, 1999)(B. Li, Wang, & Wei, 2011).

La selección del proceso depende de la composición de las lateritas, particularmente de la relación entre Fe/Ni y  $SiO_2/MgO$ . Para los minerales serpentiniticos en el proceso de fusión la relación de  $SiO_2/MgO$  se encuentra en rangos entre 1.5 – 1.6, son procesos adoptados para producir ferroníquel porque el punto de fusión de la escoria corresponde al punto de fusión del ferroníquel; cuando la relación  $SiO_2/MgO$  en la escoria es cercana a 2, se usa un proceso de fusión de mata, porque el bajo punto de fusión de la escoria permite la producción de matas de sulfuro, lo cual también tiene un bajo punto de fusión (S. Li, 1999).

Para los minerales limoníticos, que contienen menos del 5% de Mg, se pueden usar procesos de lixiviación con ácido sulfúrico a alta presión. Si el Mg contenido es mayor al 5%, se puede utilizar un proceso denominado lixiviación amoniacal, tostación – reducción, ya que el óxido de magnesio es soluble en el ácido. Por lo tanto, entre más

alto el contenido de magnesio se incrementará el consumo de solvente si es tratado por procesos de lixiviación con ácido sulfúrico a altas presiones (S. Li, 1999).

Los procesos hidrometalúrgicos convencionales no contemplan la recuperación del hierro, lo cual genera no solamente el desperdicio de las fuentes de hierro, sino que también causa la pérdida de níquel y cobalto durante la hidrólisis del hierro (S. Li, 1999).

En la obtención de ferroníquel, tradicionalmente se ha empleado una ruta alternativa de reducción directa, seguida por una separación física, con lo cual se consume menos energía. La separación magnética y la separación por gravedad se utilizan directamente para la fabricación de aceros inoxidables, ya que prescinde de la necesidad de fundir en un horno eléctrico (proceso RKEF) para aprovechar la separación del ferroníquel (G. Li, Shi, Rao, Jiang, & Zhang, 2012).

Hitoshi Tsuji, realizó una investigación relacionada con el comportamiento de los minerales saprolíticos de níquel en procesos de reducción. Describió el uso de los minerales saprolíticos de níquel, obtenidos a partir de rocas ultramáficas desgastadas, principalmente compuestas por serpentinas, los cuales fueron llevados al proceso Elkem, en el cual la fusión – reducción, se realiza en un horno eléctrico de arco a una temperatura cercana a 1600 °C, permitiendo la alta recuperación de níquel, alrededor del 96% de masa (Tsuji, 2012).

Hitoshi Tsuji y Tachino, también realizaron una investigación encaminada a la aclaración del mecanismo de formación de anillos de escoria durante la sinterización de minerales saprolíticos de níquel en calcinador rotatorio. Hitoshi, en su investigación describe la formación del mineral de níquel saprolítico y menciona que es un mineral formado por la erosión en los trópicos tal como Nueva Caledonia, Indonesia, Filipinas que están principalmente compuestas de serpentina, siendo un mineral de silicatos conteniendo alrededor de 1.8- 2.4% y 8 -20% de Ni y de Fe respectivamente (Tsuji & Tachino, 2012).

Dalvi y colaboradores reportan que la producción de níquel a partir de lateritas ha ocurrido desde hace 100 años, comenzando con el procesamiento de los minerales garnieríticos en Nueva Caledonia. Sin embargo, hasta ahora las reservas del mundo del níquel que han sido predominantes son las fuentes de sulfuros. Los autores proyectan que la producción de níquel a partir de minerales sulfurosos, será más o menos constante. La mayor parte de la expansión en la capacidad de producción de níquel sobre los próximos años vendrá del procesamiento de los minerales lateríticos (Dalvi, Bacon, Osborne, et al., 2004).

## 3.2 Procesamiento de las lateritas níquelíferas

Los tenores de los minerales lateríticos son raramente altos, típicamente tienen un contenido de níquel máximo de 3%. La ruta general de la producción de níquel a partir de lateritas consiste de cinco operaciones: minería, secado, tostación, fusión y refinado (Domínguez, Valero, & Valero, 2013).

Para el tratamiento de las lateritas se recomienda aplicar métodos químicos como la hidrometalurgia (Dong, Kyung-ho, Zhan, & Xue-yi, 2009) y la pirometalurgia, con el fin de alterar su mineralogía original, tales como la lixiviación ácida a presión atmosférica, proceso Caron, lixiviación atmosférica y horno rotatorio- horno eléctrico proceso (RKEF) (Lu et al., 2013)(Kyle, 2010) .

Estos procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos convencionales para obtención de níquel requieren de una inversión en infraestructura sustancial y altos costos de operación. Así que es necesario encontrar un método alternativo u optimizar los existentes para la producción de ferroníquel con menos consumo de energía (M. Rao et al., 2013a).

Generalmente, existen procesos pirometalúrgicos (Jones, Geldenhuys, & Reynolds, 2009) para la producción de ferroníquel (Crundwell, Moats, Ramachandran, Robinson, & Davenport, 2011) (Bunjaku, Kekkonen, & Holappa, 2010) (Diaz, Landolt, Vahed, Warner, & Taylor, 1988), que pueden ser clasificados en tres categorías. La primera es fusión en horno cubilote o alto horno (BF) con una similitud a la fusión SAF (horno de arco sumergido) donde las lateritas se sinterizan y luego se funden en BF o SAF lo cual depende del grado de níquel deseado. El segundo proceso es el sistema RKEF (*Rotary Kiln Electric Furnace*) (Keskinılıç, E. et al., 2016) y el tercero es el proceso *Krupp-Renn* (conocido como Proceso Oheyama). Estos tres procesos han sido comparados en términos de alimentación requerida, parámetros de operación y tratamiento de residuos (M. Rao et al., 2013a).

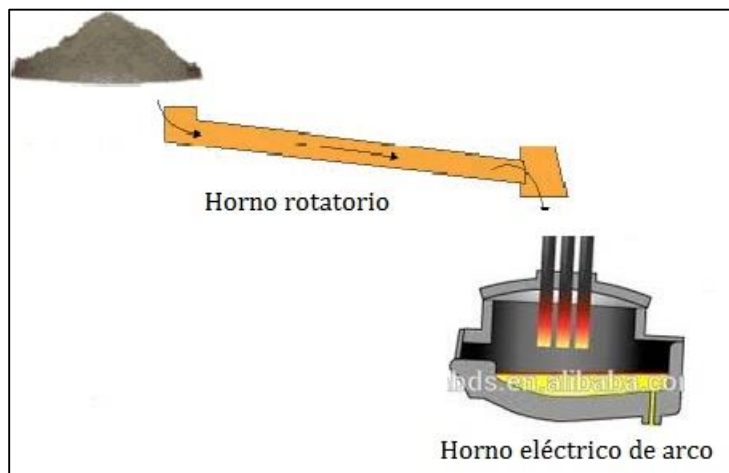
Kotz en el 2002, reporta que la diversidad metalúrgica y química de los depósitos de lateritas dificultan el procesamiento del material. La fusión en horno eléctrico convencional, usualmente se opera con baño parcialmente cubierto o totalmente cubierto y la operación generalmente está limitada por la relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  o el contenido de hierro. La operación en el horno eléctrico convencional generalmente requiere de una relación  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  no mayor a 2 y un contenido de hierro no mayor al 20% para limitar la formación de escoria y la inestabilidad operacional en el descenso en los niveles de producción (Kotz, 2002).

Algunos minerales lateríticos de níquel que tienen alto contenido de magnesio deben ser previamente deshidratados, vía pirometalúrgica (Q. Huang & Lv, 2011). Uno de los procesos pirometalúrgicos para la producción de ferroníquel es el *proceso Rotary Kiln-Electric Furnace* (RKEF)(M. Rao et al., 2013a).

### 3.2.1 Proceso calcinador rotatorio- horno eléctrico RKEF (*Rotary Kiln Electric Furnace*)

El proceso RKEF (*Rotary Kiln Electric Furnace*) es un proceso seleccionado, desde el punto de vista de la utilización de las unidades de hierro. El proceso se considera de energía intensiva para la producción de ferroníquel (Degel, Kempken, Kunze, & König, 2007) para tratar minerales lateríticos saprolíticos de níquel (Halikia, Skartados, & Neou-Syngouna, 2002), e involucra etapas a altas temperaturas, tales como calcinación y prerreducción a 850-1050 °C en el calcinador rotatorio, seguido por la fusión en el horno eléctrico de arco a 1500- 1600 °C para la separación del ferroníquel de la escoria silico-magnesia. El producto final es una aleación de ferroníquel que contiene 20% a 40% de níquel. (G. Li et al., 2012)(Ma, Wang, Yang, Chen, & Yang, 2013)(Quantin et al., 2016)

El proceso es poco rentable si se tratan minerales lateríticos con altos contenidos de hierro y bajos contenidos de níquel. El proceso fue usado por primera vez en la planta de Doniambo en Nueva Caledonia en los años 50 del siglo XX y así fue como comenzó a dominar esta tecnología y la producción de ferroníquel en el mundo. En abril del año 2011, la Comisión de Reformas y Desarrollo Nacional de la República China publicó una guía de modificaciones de la estructura industrial, en la cual, la tecnología RKEF para su utilización eficiente con los minerales lateríticos está listada como uno de los proyectos más alentadores en la producción de ferroníquel (M. Rao et al., 2013a)(Moskalyk & Alfantazi, 2002)(Jones & Curr, 2006).



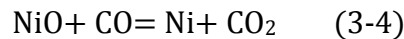
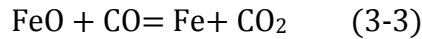
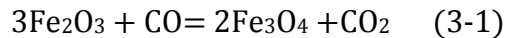
**Figura 3-2.** Proceso RKEF (*Rotary kiln -electric furnace*)(modificado de: <http://quimica1992.blogspot.com.co> y <http://xabds.en.alibaba.com/>)

A gran escala la aplicación del proceso RKEF se espera que sea implementado en China en un futuro cercano, y la tendencia es a que sea escogido para la producción de arrabio de níquel (Nickel Pig Iron)(M. Rao et al., 2013a).

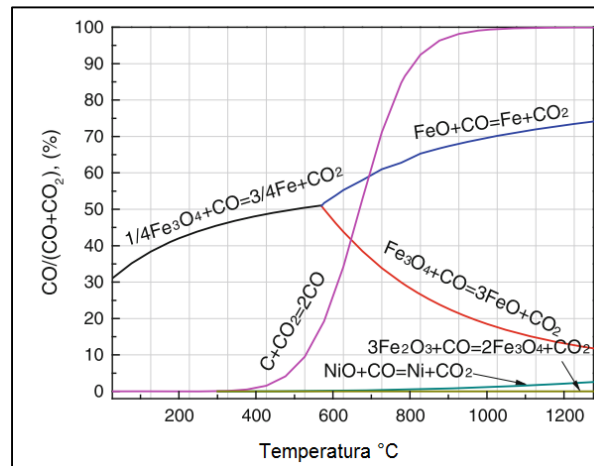
En el procesamiento de mineral laterítico para la producción de ferróníquel, la etapa de fusión del material calcinado y parcialmente reducido representa la operación más importante del tratamiento pirometalúrgico para la obtención de níquel(Perez, 2007).

El producto del calcinador, fundido en el horno eléctrico de arco, forma grandes cantidades de escoria, su composición y su correspondiente punto de fusión constituyen uno de los factores más importantes que afectan el modo operación del horno eléctrico (Perez, 2007).

Es importante tener en cuenta, que en el proceso RKEF, se presentan una serie de reacciones que involucran los procesos de calcinación y reducción parcial de los óxidos de hierro y del óxido de níquel. En el proceso de fusión se presentan reacciones de reducción de los óxidos de hierro y níquel faltantes en el proceso del calcinador rotatorio. Las reacciones que se presentan son (Martinez & Romero, 2006):



La estabilidad del CO como agente reductor se puede observar en el diagrama de equilibrio de composición de gases vs temperatura para el sistema Fe- C- O de la figura 3-3.



**Figura 3-3.** Diagrama de equilibrio de composición de los gases vs temperatura para el sistema Fe-C-CO (M. Rao et al., 2013b)

La figura 3-3 representa las condiciones de equilibrio de los óxidos de hierro con respecto a la temperatura y la composición de los gases reductores. Adicionalmente se involucra la reacción de Boudouard. Dicha curva muestra que se necesita un exceso de C para que se produzca la cantidad necesaria de CO como agente reductor, que se obtiene por encima de los 1000 ° C. Es importante tener en cuenta, que a temperaturas inferiores a 400° C, son estables grandes porcentajes de CO<sub>2</sub>, y a altas temperaturas son inestables, por lo tanto es necesario tener gases ricos en CO y mínima deposición de C (Ibañez, 2002).

Existen trabajos como el de Bunjaku A. y colaboradores, quienes exploraron el efecto de la mineralogía de los minerales lateríticos de níquel tipo saprolítico, cuando éste es reducido, con el fin de examinar los grados de metalización (Bunjaku, Kekkonen, Pietilä, & Taskinen, 2012).

Zevgolis y colaboradores en Grecia, en la Universidad Técnica Nacional de Atenas, desarrollaron varios trabajos enfocados en el estudio del comportamiento de lateritas niquelíferas locales y describen algunos mecanismos de reducción que se presentan en el proceso en el calcinador rotatorio (Zevgolis, Zografidis, & Halikia, 2010). Estos autores determinan algunas variables relevantes como el tamaño de partícula, la composición del agente reductor, entre otras y definen diferentes parámetros y características para este tipo de minerales (Zevgolis, Zografidis, Halikia, & Perraki, 2009).

Connor y colaboradores, estudiaron el efecto de la pre-calcinación en la reducibilidad de minerales limoníticos tropicales obtenidos de Nueva Caledonia, hicieron una serie de ensayos de pre-calcinación con lateritas limoníticas de 1.5 % de níquel. La metalización se determinó con base en el níquel y el hierro. Las transformaciones mineralógicas que ocurrieron durante este proceso se determinaron por técnicas como análisis térmico diferencial (TGA/DTA). El estudio mostró que la recuperación del níquel puede conseguirse por el control de la incorporación de níquel dentro de la estructura del hierro reducido para la pre-calcinación del mineral limonítico (Connor, Cheung, & Valix, 2006).

Zhu, Deqing y colaboradores obtuvieron ferroníquel de bajo grado en procesos de fusión a partir de un mineral laterítico pre-concentrado. Los resultados mostraron que el hierro y el níquel tuvieron un cierto grado de enriquecimiento con recuperaciones del 93.38% de níquel y 89.95 % de hierro (Zhu, Zhou, Luo, Pan, & Bai, 2016).

Otros parámetros que influyen en el proceso de reducción y fusión, y que afectan tanto el consumo de energía como el consumo de electrodos en el horno eléctrico de arco, fueron estudiados por Karalis, K. y colaboradores. En su trabajo Karalis, K. describe las características fisicoquímicas de la calcina producida teniendo en cuenta variables

como granulometría, composición química, temperatura y grado de reducción, los cuales son indicadores de los consumos en mención y de las características de la escoria y del ferróníquel obtenido (Karalis, Zografidis, Xenidis, Tabouris, & Devlin, 2012).

Keskinkılıç, E. y colaboradores trabajaron lateritas de níquel de Turquía, las cuales fueron sometidas a temperaturas de 1550°C con tiempo de residencia de 40 minutos, estas fueron reducidas con la adición de carbono en exceso (Keskinkılıç, Pournaderi, Geveci, & Topkaya, 2013). Tanaka, Y. y colaboradores también realizaron procesos de reducción de mineral de hierro con una adición de carbono en exceso con una relación de C/O=1, para garantizar altos porcentaje de reducción de hierro (Tanaka, Ueno, Okumura, & Hayashi, 2011).

### 3.2.2 Aglomeración de finos de mineral laterítico

Un proceso importante en el tratamiento de finos de minerales lateríticos es la aglomeración (Knepper, 1962). Adirek Janwong, en la Universidad de Utah, realizó la aglomeración de minerales de origen laterítico para su procesamiento en procesos hidrometalúrgicos. Utilizó minerales lateríticos con contenidos de níquel bajos y realizó el análisis de distribución de partículas. Adicionalmente estudió los mecanismos existentes para los diferentes métodos de aglomeración (Janwong, 2012).

Huang, Dong Hua, y colaboradores en el 2011, produjeron briquetas de mineral, carbón y caliza, donde se tuvieron en cuenta variables como la relación de C/O=1.4, la adición de caliza fue del 20%, la temperatura fue de 1350°C, entre otras (D. H. Huang, Zhang, Lin, & Mao, 2011).

Haque, R. y colaboradores, realizaron un trabajo de investigación referente al tratamiento de finos de mineral de hierro adicionando finos de carbón para procesos de reducción directa, con el fin de estudiar aspectos cinéticos de la reducción (Haque, Ray, & Mukherjee, 1993).

### 3.2.3 Adición de CaO

Lateritas limoníticas de níquel han sido explotadas en Grecia por vía pirometalúrgica, obteniendo del 20 al 25% de níquel, partiendo de minerales de 0.95- 1% de Ni, a pesar de que ha sido un proceso antieconómico por el alto consumo de energía (Agatzini-Leonardou, Zafiratos, & Spathis, 2004).

Con el fin de optimizar el proceso de producción de ferróníquel y disminuir los puntos de fusión de estos materiales, se han venido desarrollando investigaciones en donde se realiza la adición de CaO a los procesos (fusión, sinterización, etc) (Formoso et al., 2010)(Y. Liu, Lai, Lv, & Bai, 2016). El óxido de calcio ayuda a incrementar los índices de basicidad. La adición adecuada de CaO incrementa el porcentaje de metal a más

bajas temperaturas (G. Li et al., 2013) (M. Liu, Lv, Guo, Chen, & Yuan, 2014) (Chen, Lv, Guo, Yuan, & Liu, 2014).

En algunos trabajos como Lyu Xue Wei y colaboradores se realizaron experimentos con la adición de CaO y sin la adición de éste, con el fin de comparar las temperaturas del líquido, obteniéndose mejores resultados con la adición de la cantidad adecuada del óxido de calcio (Lyu, Yuan, Liu, & Bai, 2014).

Yildirim Halil y colaboradores utilizaron varios porcentajes de CaO en el procesamiento de minerales con bajos grados de níquel (0.9 % Ni) para la producción de arrabio de níquel, obteniendo buenos resultados de recuperación (88.5% Ni) (Yildirim, Hakan, Turan, & Yucel, 2013).

Para entender el comportamiento de pellets fabricados a partir de minerales silíceos de níquel con adición de CaO, Kobayashi Yusuke y colaboradores, realizaron un análisis termodinámico, a 1300°C, obteniendo como resultados que los minerales de este tipo tienden a formar líquido más rápidamente cuando asimilan las partículas de CaO, causando producción de metal a más bajas temperaturas (Kobayashi, Todoroki, & Tsuji, 2011).

### **3.3 Termodinámica del procesamiento de las lateritas niquelíferas**

La termodinámica de los procesos para el tratamiento de las lateritas niquelíferas con tenores bajos, ha sido estudiada por diferentes autores. Existen trabajos como el de Pickles, Harris y colaboradores quienes realizaron una investigación en la que determinaron que a partir de lateritas de níquel se incrementa el contenido de níquel, por lo tanto, realizaron un análisis termodinámico basado en el sistema Fe-Ni-Co-Mg-Si-O-H-S-C-Cl para establecer las condiciones de sulfurización de una laterita limonítica. Establecieron el efecto de variables como temperatura, cantidad de azufre y carbón, adiciones de cloro para la recuperación de níquel y de monosulfuro (C. A. Pickles, Harris, Peacey, & Forster, 2013).

Pickles, en otra de sus investigaciones realizó un modelamiento para la recuperación de Zn, Fe y Ca, conteniendo adicionalmente pequeñas cantidades de Ni, Cu y Pb, en los finos que se producen en horno eléctrico de arco que se generan cuando se obtiene acero. Pickles investigó como puede hacerse la recuperación de los metales no ferrosos, estudiando los sistemas en las fases de escoria, gas, mata, metal carbón sólido, para esto estableció los efectos de las diferentes variables en el proceso (C. a. Pickles, 2009).

Shoubao Li, en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Beijing en el año de 1999, realizó un estudio de las lateritas niquelíferas en general. Utilizó dos muestras de

lateritas e hizo un estudio termodinámico con la ayuda del software FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics). En el proceso de reducción utilizó diferentes mezclas de CO/CO<sub>2</sub>. Con lo anterior comparó el grado final del níquel en la fase metálica en el proceso de reducción a diferentes temperaturas (S. Li, 1999)(B. Li et al., 2011).

La solubilidad del níquel está gobernada por la termodinámica en las escorias, la cual es de gran importancia en la pirometalurgia del níquel. La extensa introducción de nuevos procesos y la tendencia de la producción de matas de alto grado de níquel en las industrias de níquel se han dirigido a incrementar la pérdida de metal en la fase de escoria durante la fusión. Con el fin de estimar la pérdida de níquel en la escoria es necesario conocer las actividades del óxido de níquel como una función de composición de escoria pertinente (predominante silicato de hierro)(Ramírez, Serrano, Salinas, López, & Ramírez, 2008).

Ramírez y colaboradores reportan que las investigaciones están encaminadas a estudios experimentales de la solubilidad y la actividad del óxido de níquel, en silicatos de hierro, basados en la escoria. La solubilidad del níquel en la escoria fue determinada por el equilibrio en aleaciones de base níquel o crisoles de níquel puro una fayalita (silicato ferroso) donde se controló la mezcla de gases CO-CO<sub>2</sub>. El objetivo del trabajo de Ramírez, Romero y compañía, fue realizar un modelo estructural para la fase líquida de sistemas de silicatos usado para obtener el diagrama de fases SiO<sub>2</sub>-NiO-FeO y la actividad de NiO a diferentes temperaturas (Ramírez et al., 2008).

Dae-Hee Woo y colaboradores realizaron una revisión completa de la literatura, hicieron una evaluación crítica, optimización termodinámica de equilibrio de fases, y propiedades termodinámicas de todas las fases de óxidos disponibles en los sistemas NiO-SiO<sub>2</sub>, MgO-NiO, CaO-NiO-SiO<sub>2</sub>, MgO-NiO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-NiO y CaO-MgO-NiO-SiO<sub>2</sub> a una presión de un bar. Describieron la fase de óxido fundido para el modelo cuasi- químico modificado y la energía libre de Gibbs del olivino sólido y las soluciones de piroxenos que fueron modeladas usando la energía del compuesto (Woo, Lee, & Jung, 2011).

Swinbourne, D. R. desarrolló un modelo termodinámico computacional de la fusión de lateritas de níquel para la producción de ferroníquel. Con este modelo predice el grado de níquel, la recuperación de níquel y el contenido de FeO en la escoria, en función de la recuperación del hierro en el ferroníquel. Además predice que los contenidos de carbono y silicio incrementan el porcentaje de recuperación del hierro (Swinbourne, 2014).

Zevgolis y colaboradores realizaron un trabajo con el fin de entender el comportamiento termodinámico y los mecanismos cinéticos en el procesamiento por tostación de minerales lateríticos de níquel. Deducen que el grado de reducción de los óxidos de hierro y níquel no excede el 33 y 76 % respectivamente, realizando los

ensayos entre 20 y 30 minutos, observando que parte del hierro se transforma en magnetita, wustita y fayalita (Zevgolis et al., 2010).

Tang, Xiao-hui y colaboradores realizaron un estudio termodinámico de minerales lateríticos adicionando al proceso una separación magnética. Los experimentos de reducción se hicieron usando hidrógeno y monóxido de carbono como agentes reductores. Los autores realizan una comparación termodinámica y describen la formación de especies durante las etapas del proceso antes de la reducción (Tang et al., 2014)

Pickles C. A. y Elliott R., desarrollaron un modelo termodinámico para investigar la reducción en estado sólido de las lateritas níquelíferas usando monóxido de carbono, el objetivo fue recuperar todo el níquel y transformar la goethita a wustita (FeO) y por separación magnética obtener ferroníquel (C. A. Pickles & Elliott, 2015).

La evaluación de las propiedades termodinámicas de los sistemas como FeO-SiO<sub>2</sub>, NiO-SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-NiO-FeO, también han sido estudiados, con el fin de definir su comportamiento, con el cual se ha realizado un modelo estructural usado para una fase líquida (Cruz, Romero, Vargas, & Hallen, 2005). Estos sistemas hacen parte fundamental del estudio de minerales lateríticos de níquel.

Para el estudio de la termodinámica de los procesos y su aplicación en los minerales existentes en la naturaleza, se han creado herramientas tales como software termodinámico, capaces de simular procesos, dando aproximaciones de los cálculos termodinámicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , entre otros) más relevantes, para describir su comportamiento y aplicarlos en situaciones reales. Los resultados obtenidos se pueden usar para formular nuevos modelos y ser una ayuda en aplicaciones tecnológicas (Chang et al., 2004)(Pillai, Galiullin, Chyrkin, & Quadakkers, 2016).

El estudio termodinámico para lateritas níquelíferas también se ha desarrollado para el proceso de fusión en función de las escorias, en donde las propiedades de la escoria son una fase importante en la operación. Jak E. y Hayes P. C. realizaron un estudio del diagrama de equilibrio del sistema SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniendo un modelo de viscosidad de la escoria. Lo anterior con el fin de predecir las tendencias y la sensibilidad del sistema a los cambios en la composición y la temperatura (Jak & Hayes, 2010).

### **3.4 Cinética del procesamiento de las lateritas níquelíferas**

La cinética estudia los procesos lejos del equilibrio con respecto al tiempo. Es muy útil en la investigación para la determinación de los mecanismos de reacción. Teniendo en

cuenta reacciones heterogéneas, se asume que ocurren en una interfase. La velocidad de reacción puede ser expresada por medio una fórmula matemática que involucra el cambio de composición de un sistema en función del tiempo (Ballester, Verdeja, & Sancho, 2000).

Muchos procesos cambian el tipo de control a medida que aumenta la temperatura. A bajas temperaturas las reacciones son lentas y se tiene control químico en muchos casos. Esto se manifiesta en una elevada energía de activación. Al incrementar la temperatura se incrementa exponencialmente la velocidad de reacción química y el proceso pasa a estar controlado por transporte de materia exhibiendo un cambio en la energía de activación (Ballester et al., 2000).

### 3.4.1 Cinética del proceso de reducción

La cinética de los procesos de las lateritas de níquel no ha sido muy estudiada, sin embargo, se puede decir que en el proceso de reducción (calcinador rotatorio), el mineral empieza a tener contacto con las partículas de carbono y el oxígeno se remueve desde el sólido en la forma de CO y CO<sub>2</sub>, esto permite que el hierro reducido aparezca sobre la superficie del óxido y eventualmente aparezca una capa en forma continua que rodea el óxido sin reducir, este mecanismo se denomina núcleo decreciente. Se asume que la reducción es posible por la difusión de las moléculas de monóxido de carbono a través de la capa de óxido de hierro reducido en la interface óxido /hierro. La reacción química interfacial involucra óxido y carbono, esto ocurre relativamente teniendo en cuenta que el proceso es controlado por difusión. Se propuso que la difusión a través de la capa del producto de hierro reducido es la etapa limitante en el proceso de reducción (Y. K. Rao, 1971)(D.-H. Kim, Choi, Lee, & Kim, 2001).

El estudio de otro tipo de adiciones como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el proceso de reducción, para incrementar la velocidad de reacción del proceso de reducción, también ha sido una alternativa interesante en el procesamiento de los minerales lateríticos de níquel de bajo grado. Jiang, Man y colaboradores obtuvieron ferroníquel de alto grado con este tipo de adiciones al proceso (M. Jiang et al., 2013).

F. A. López y colaboradores estudiaron la cinética de descomposición de lateritas de níquel de bajo grado, usando los análisis por termo gravimetría, simulaban modelos cinéticos simplificados y describieron los mecanismos de descomposición de este tipo de minerales (López, Ramirez, López-delgado, & Alguacil, 2008).

### 3.4.2 Cinética del proceso de fusión

En un proceso de fusión, es importante tener en cuenta dos fases que se generan, el metal y la escoria. Las escorias fundidas controlan los procesos de obtención del metal

de interés (Durinck et al., 2008) y representan una las fases que genera el mayor consumo de energía en las operaciones metalúrgicas. El calor residual de las escorias asciende aproximadamente a 220 TWh / año a temperaturas en el rango de 1200-1600 °C, presenta una oportunidad para reducir la intensidad energética de la producción de metales (Barati, Esfahani, & Utigard, 2011).

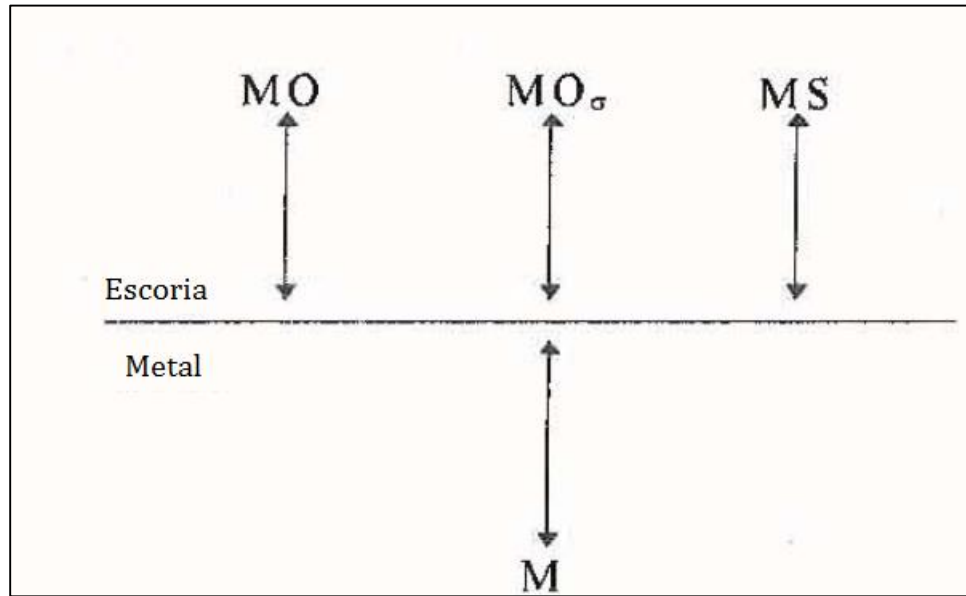
Las características físico-químicas de la escoria también han sido estudiadas (Duchesne, Bronsch, Hughes, & Masset, 2012), con el fin de disminuir la contaminación ambiental (Hernández, Carriazo, & Almanza, 2006), ya que las escorias de ferróníquel se han tomado como residuos con componentes contaminantes. Además, se han realizado estudios de su posible uso para la obtención de otros productos conducentes a su transformación como materia prima para otros procesos. (Demotica, Jr, Malaluan, & Demayo, 2012)(Dourdounis, Stivanakis, Angelopoulos, & Chaniotakis, 2004)

La cinética de los procesos de fusión para minerales de hierro se ha venido estudiando durante mucho tiempo (Guo-feng Fan et al., 2012)(Guo, Jiang, Qing, & Zhou Jianfeng, 2013). Se han desarrollado experimentos que conducen a la determinación de la energía de activación aparente para el proceso de fusión de estos minerales (G Fan, Qing, Wang, & Hong, 2013), que tienen un comportamiento similar a los minerales lateríticos debido a su contenido de hierro, cuando son sometidos a procesos de fusión a altas temperaturas.

Para un proceso de fusión en general, se pueden tener en cuenta diferentes sistemas, dependiendo del elemento que se quiere estudiar y su velocidad de reacción. Por ejemplo, para el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCl}_2$  en una escoria fundida, Wang Ye y Morita Kazuki, realizaron el estudio del mecanismo para la remoción de boro en un fundido de silicio e investigaron cómo es el comportamiento del material fundido asumiendo que es un modelo de difusión de acuerdo a la primera ley de Fick. Wang Ye y compañía se basan en un modelo controlado por difusión cuando se analiza la interfase metal-escoria (Wang & Morita, 2015).

La figura 3-4 muestra el tipo de reacciones que ocurren en la interfase, estas reacciones son de algunos elementos como el Fe, Si, Mn, Ca, Al, etc. El  $\text{MO}$  y  $\text{MO}\sigma$  son los óxidos de M y  $\text{MS}$  es el sulfuro de M en la fase escoria (Swamy, n.d.).

Robertson en 1978, propuso un modelo de difusión, basado en la suposición de que la cinética es controlada por la transferencia de masa en ambas fases (metal - escoria), donde ocurre una reacción permanente en la interfaz metal-escoria (Robertson, Percy, & Science, 1978).



**Figura 3-4.** Transporte de elementos “M” entre la escoria y metal (adaptado de (Swamy, n.d.) )

Jouhari y colaboradores, realizaron experimentos de reducción de  $FeO$  usando crisoles de grafito con el fin de obtener un agente reductor, ya que con carbono sólido ocurre el proceso en mención, la velocidad de reducción se investigó con la adición de  $CaF_2$ . Esto mostró que el orden de reacción es uno e implica la difusión del  $FeO$  en la fase que controla la velocidad (Jouhari, Galgali, Chattopadhyay, Gupta, & Ray, 2001).

Existen trabajos como el de Mu Wen-ning y Zhai Yu-chun, quienes hicieron un análisis cinético de lateritas de níquel sometidas a un proceso de fusión adicionando hidróxido de sodio, con el fin de extraer silicio del material. Determinaron la energía de activación para el proceso de remoción de silicio y adicionalmente determinaron que el proceso es controlado por reacción química (MU Wen-ning, 2010)

Zhang Jun y colaboradores, describieron las características y el mecanismo de reducción y fusión y la separación metal-escoria para el cobre. Aunque no es el mismo proceso los investigadores tuvieron en cuenta variables que son importantes en la fusión de las lateritas de níquel tales como, el proceso de absorción de carbono en el metal, el  $FeO$  residual en la escoria fundida y las características de la escoria. Adicionalmente hacen una adición de  $CaO$  que mejora el proceso de reducción del cobre (Zhang, Yuan-hong, Yan, Cheng, & He, 2015)(Steinacker, Antrekowitsch, & Leoben, 2016).

Es importante tener en cuenta, que en los procesos donde se involucran fases líquido-líquido, como en el caso de metal-escoria, estas, tienen viscosidades y propiedades diferentes y se espera, que el de viscosidad más baja, es decir, el metal, se comporte como si estuviera en contacto con una fase sólida. Sin embargo, la interfaz puede ser

renovada lentamente, ya que tanto la escoria y el metal son capaces de fluir (Taylor & Custer, 1985).

Los mecanismos que se presentan en el sistema metal - escoria consisten de tres etapas importantes (Bousz & Masset, 2012)(Steinacker et al., 2016):

- Transporte de especies en la fase metálica desde y hasta la interfase
- Reacciones en la interfase metal – escoria
- Transporte de especies en la escoria desde y hasta la interfase

En los procesos a altas temperaturas es importante la interfase metal/escoria. Las reacciones de intercambio que ocurren en la interfase metal /escoria fundida son complejas y no han sido muy estudiadas. Es de gran importancia el entendimiento de la cinética de las reacciones de intercambio entre un compuesto metálico (líquido o sólido) y uno iónico (escoria). En las escorias básicas predominan los iones  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  y una muy ácida contiene iones  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  y  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ ,  $(\text{Si}_n\text{O}_{10})^{8-}$ ,  $(\text{Si}_n\text{O}_{3n+1})^{2(n+1)-}$ . En el rango de Fe/SiO<sub>2</sub> que se manejan en las escorias industriales se espera encontrar polyiones del tipo  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  y  $(\text{SiO}_7)^{6-}$  (Cardona Valencia, 2013)

Bousz y Masset proponen una aproximación teórica la cual tiene en cuenta el efecto de las especies en la escoria sobre el proceso de difusión de las especies en las dos fases y las reacciones red-ox que ocurren en la interfase(Bousz & Masset, 2012).

Teniendo en cuenta que estos procesos a altas temperaturas son controlados por difusión, se pueden describir la primera y segunda Ley de Fick.

La primera ley de Fick (Askeland, 2005) está basada en el flujo neto de átomos y está dada por:

$$J_{Ay} = -\rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dy} \quad (3-5)$$

Donde  $J_{Ay}$  es la densidad del flujo (átomos/cm<sup>2</sup>\* s),  $D_{AB}$  es el coeficiente de difusión de la especie A en presencia de la especie B (cm<sup>2</sup>/s),  $d\omega_A/dy$  es el gradiente de concentración de la especie a difundir en una dirección y positiva (átomos/ cm<sup>3</sup>\* cm)(Bird, 2006).

La segunda Ley de Fick (Bird, 2006) describe el comportamiento dinámico de la difusión de los átomos, y está dado por la ecuación diferencial:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3-6)$$

La solución de la ecuación (3-6), depende la situación en particular y de las condiciones de frontera tenidas en cuenta. La segunda ley de Fick o ecuación de difusión suele usarse para la difusión en sólidos o líquidos estacionarios, es decir, donde  $v=0$  (Bird, 2006)

Se han hecho varias aproximaciones en la producción de diferentes aleaciones, por ejemplo, Kim, Sun-joong, y colaboradores realizaron los cálculos cinéticos y describieron las reacciones simultáneas que ocurren en el proceso en la interfaz escoria-mata, en la producción de ferromanganeso. En este modelo se calcula la transferencia de masa, asumiendo un equilibrio en la interfase. Las condiciones óptimas para el tratamiento se realizaron usando este modelo (S. Kim, Suzuki, Gao, Ueda, & Kitamura, 2016).

Rhamdhani M.A. y colaboradores investigaron el mecanismo para una reacción a alta temperatura entre 2.35 g de Fe, obteniendo 5 gotas de Al en la aleación de metal con CaO en la escoria  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $1650^\circ\text{C}$ , y se encontró que la cinética sigue una relación de primer orden con respecto a aluminio en el metal y se concluyó que estaban controlados por el transporte de masa en la fase de metal (Rhamdhani, Coley, & Brooks, 2005).

K.S. Coley, realizó un trabajo, en el que da la importancia de la transferencia de carga en las escorias. Describió como la reacción en la interfaz podría cambiar dramáticamente bajo la influencia de las reacciones que se presentan y se hace muchas preguntas acerca de los mecanismos de reacción específicos. En este trabajo se revisaron además las reacciones de escoria - metal que han sido desarrollados desde mediados de la década del 80, con el fin de resolver dichos interrogantes (Coley, 2013).

Por otro lado, Andre N. y colaboradores en su trabajo afirman que cuando se produce una reacción química entre dos líquidos inmiscibles, la transferencia de masa toma lugar de forma continua en la interfase líquido-líquido (Assis et al., 2014).

### 3.5 Conclusiones de la revisión del estado del arte

A partir de la recopilación de la información relacionada a la extracción de níquel surge la necesidad de estudiar los depósitos que proporcionan los metales requeridos en la industria, como son los depósitos lateríticos. Aunque la literatura los cataloga como depósitos con mineralogía compleja, es necesario investigar cómo es su comportamiento al someterlos a los procesos metalúrgicos existentes, con el fin de obtener las materias primas requeridas, aprovechando los recursos minerales naturales.

Los investigadores han realizado esfuerzos en dar un entendimiento del tratamiento de estos minerales, con análisis termodinámicos, con la ayuda de software

desarrollado para este tipo de investigación, con el planteamiento de modelos cinéticos, teóricos, matemáticos, todos encaminados a la utilización de dichos recursos.

Aún se observa en la literatura, el esfuerzo por estudiar las velocidades de reacción y los mecanismos que surgen cuando se tratan estos minerales provenientes de depósitos lateríticos y surgen interrogantes de lo que sucede en las interfaces presentes, en los procesos de fusión. Aunque algunos investigadores dan sus aproximaciones y suponen mecanismos de control, todavía existen vacíos en la literatura que podrían complementarse, a través de dichas investigaciones.

Con el estado del arte recopilado durante esta investigación, se realiza un barrido de lo que sucede a nivel mundial con la extracción de níquel y se observa que las industrias productoras de este metal por medio de la capacidad instalada buscan alternativas de tratamiento para este tipo de minerales lateríticos, teniendo en cuenta que los tenores de níquel han venido disminuyendo considerablemente y no se tiene conocimiento de su comportamiento debido al cambio en su composición química y mineralógica. Lo anterior permite la formulación de proyectos encaminados al tratamiento de minerales lateríticos con tenores por debajo del 2% de níquel por vía pirometalúrgica, tratando de obtener ferroníquel a más bajas temperaturas, sin incrementar los consumos de energía y por ende los costos de producción.

Este trabajo se basa en la formulación de un modelo cinético que ayude a dar un entendimiento del tratamiento de minerales lateríticos con composiciones por debajo del 2% de níquel, mostrando los posibles mecanismos que se presentan, determinando las energías de activación a diferentes tiempos de proceso, dando un aporte a la literatura, de tal forma que puedan procesarse minerales de bajo grado de níquel, a altas temperaturas, obteniendo la aleación con las características adecuadas para su uso como materia prima en la producción de aceros inoxidables y otras aleaciones.

## 4. Desarrollo experimental

La metodología empleada para el desarrollo del trabajo, se basa en el procedimiento experimental que se muestra en la figura 4-1. Para determinar el mecanismo cinético más apropiado presente en la fusión de los minerales lateríticos, se llevaron a cabo varias etapas durante el desarrollo del trabajo. La primera etapa fue la caracterización de los minerales en estudio, la segunda etapa el análisis termodinámico que abarcó los procesos de calcinación- reducción que ocurren en el horno rotatorio y los procesos de fusión - reducción que ocurren en el horno eléctrico de arco. Luego se llevó a cabo la tercera etapa que comprende el diseño de las pruebas evaluando los porcentajes de reducción con diferentes productores del agente reductor y la adición de diferentes porcentajes de CaO.

Con la realización de estas tres etapas se buscaba establecer el mecanismo que se presenta cuando se tratan minerales de níquel de bajo tenor para la obtención de ferróníquel a tres temperaturas de proceso diferentes.

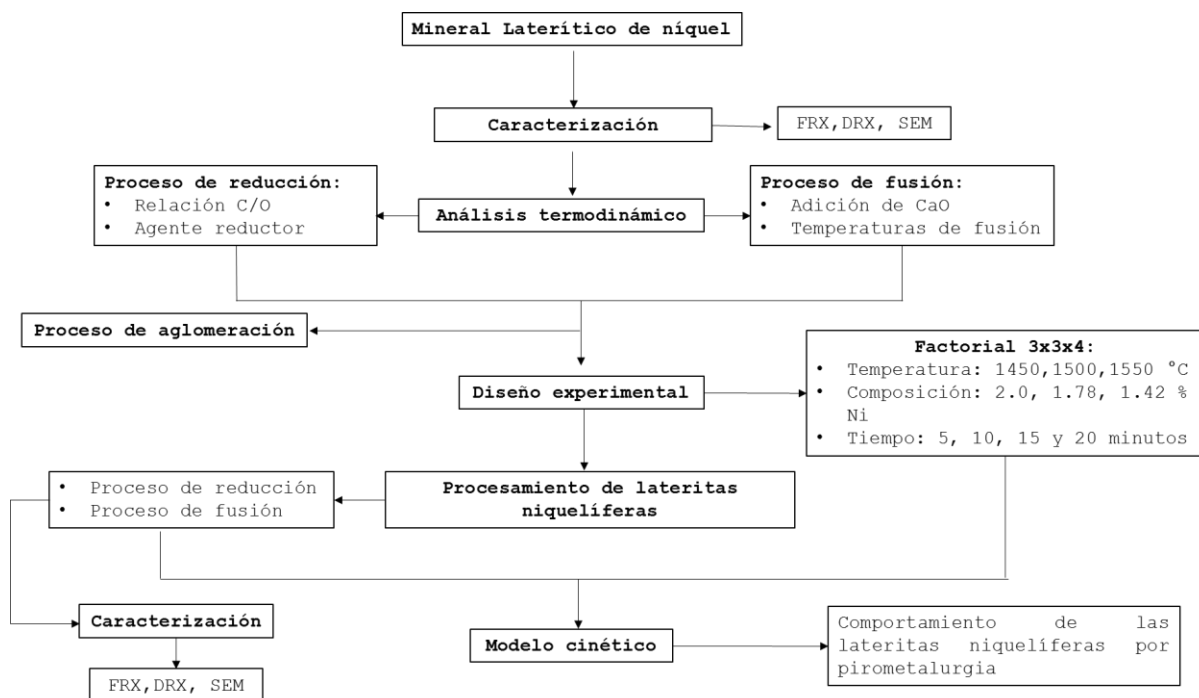


Figura 4-1: Metodología empleada para la obtención del modelo cinético.

## **4.1 Caracterización de las materias**

### **4.1.1 Minerales lateríticos y productos**

Para el desarrollo del trabajo se trataron tres muestras de mineral con porcentajes por debajo del 2% de níquel, con el fin de evaluar el comportamiento de estos y corroborar los datos obtenidos, así mismo, observar si la composición química es una variable que afecta el proceso pirometalúrgico en estudio. Estas muestras son procedentes del municipio de Montelíbano en Córdoba, al norte de Colombia.

Se realizó una caracterización de las materias primas y de los productos obtenidos en el proceso de fusión, por difracción de rayos X con el fin de determinar las especies mineralógicas y la forma como está asociado el níquel a la estructura. Para el análisis por difracción de rayos X se utilizó un equipo PANalytical de referencia X'pert, con fuente de Cu y K Alpha 1 con una longitud de onda de 1.5406 Å y una fuente de poder de 1.8 kW (45 kV -40 mA, ángulo de barrido de 0 -70°).

Fluorescencia de rayos X para determinar los compuestos en forma de óxidos. Para el análisis por fluorescencia de rayos X se utilizó un equipo Philips brand FRX 2400, que pertenece a la empresa Cerromatoso S.A.

Microscopía electrónica de barrido para corroborar que el níquel está asociado a la estructura de los silicatos contenidos en las muestras y para observar la estructura de la escoria y el ferróníquel atrapado en esta. Para el análisis por microscopía electrónica de barrido se utilizó un equipo FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) con una sonda EDXS Jeol 6701.

### **4.1.2 Otras materias primas**

El coque y carbón coquizable utilizados para el proceso de reducción como agente reductor proviene del municipio de Samacá, Boyacá.

La melaza utilizada para el proceso de aglomeración se obtuvo en un lugar comercial, al igual que el óxido de calcio (CaO) utilizado para el proceso de fusión.

## **4.2 Análisis termodinámico de los procesos de reducción y fusión**

Para la realización del análisis termodinámico del proceso de reducción se utilizó el software HSC Chemistry for Windows 5.11, módulo de composiciones al equilibrio y

diagramas H, S, C y G y para el proceso de fusión se obtuvieron los diagramas de fases correspondientes utilizando el software FactSage 7.0. Módulo de diagramas de fase.

El análisis termodinámico del proceso de reducción de los minerales lateríticos de níquel mezclados con carbón, se hizo empleando el módulo "Equilibrium composition", el cual es útil para calcular, en este estudio en particular, la evolución de la composición al equilibrio del sistema en función de la variación de la concentración carbón y de la temperatura.

El algoritmo de cálculo implementado en esta opción del software está basado en el método de minimización de energía libre de Gibbs.

Los datos de entrada del programa son las proporciones de los componentes iniciales del sistema, las especies que potencialmente pueden ocurrir y el valor del tamaño y número de pasos de la variable independiente, en este caso a) proporción de carbono o b) temperatura, para los que se calcularon de forma discreta las concentraciones de equilibrio del sistema.

La proporción de los componentes iniciales corresponde a la composición inicial de los minerales. Se asume sistema cerrado a la atmósfera.

Los diferentes sistemas analizados consisten de una mezcla de laterita de níquel con carbón, este último componente en diferentes rangos para establecer la relación C/O adecuada, dicho rango de concentraciones de carbón corresponde a una relación C/O de 1, el oxígeno que se tuvo en cuenta, fue el contenido en los óxidos de hierro y níquel.

Para calcular la cantidad de carbono adecuada y determinar que hay un exceso, se realizaron cálculos de porcentaje de reducción obtenidos con el software, adicionando a partir del 5% de carbono hasta alcanzar la relación igual a 1 e identificar el aumento de dichos porcentajes de reducción.

Por efecto de la temperatura los óxidos metálicos se vuelven más inestables que los óxidos de carbono produciéndose la reducción del Ni y Fe mientras se origina monóxido y dióxido de carbono.

Una primera aproximación del comportamiento esperado del sistema bajo estudio se obtiene de la construcción de los diagramas de Ellingham ( $T$  vs  $\Delta G$ ), también construidos usando el Software referido.

Para el análisis termodinámico en el proceso de fusión se realizaron los diagramas de fase del sistema  $\text{SiO}_2$ -  $\text{MgO}$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , variando las composiciones con la adición de  $\text{CaO}$  en porcentajes del 3- 20%, con el fin de evaluar el comportamiento de las lateritas al

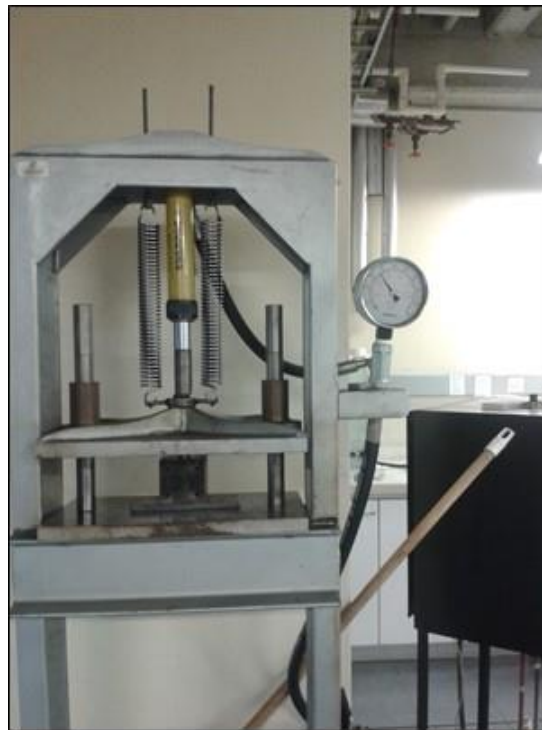
someterlas a altas temperaturas y obteniendo incrementos en los índices de basicidad y decrecimiento en los puntos de fusión.

Se realizaron los diagramas del sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ , con el fin de observar las especies mineralógicas que deben obtenerse con la adición de  $\text{CaO}$ , ya que algunas de las especies que se forman son refractarias y pueden subir en ciertos momentos del proceso los puntos de fusión.

### 4.3 Proceso de aglomeración

El proceso de aglomeración se llevó a cabo a muestras tamizadas a 100 mallas (150 micras). Estas se mezclaron con los diferentes agentes reductores tales como, melaza, coque y carbón coquizable.

Para el proceso de aglomeración se utilizó una prensa hidráulica marca Enerpac con una capacidad máxima de 10.000 psi (70 MPa) (figura 4-2).



**Figura 4-2:** Prensa hidráulica para aglomeración de los minerales marca Enerpac

Las mezclas se aglomeraron con una presión de 25 MPa (3625.9 psi)

Se obtuvieron briquetas de 1 pulgada de diámetro y 1 pulgada de altura con un peso de 5 gramos, (figura 4-3).



**Figura 4-3:** Briquetas obtenidas durante el proceso de aglomeración

#### 4.4 Etapa 1. Proceso de reducción

El proceso de reducción se hizo teniendo en cuenta parámetros determinados en trabajos anteriores por diferentes investigadores (Tanaka et al., 2011). Las muestras se pesaron y se sometieron al proceso de reducción en mufla a 1100°C, durante un tiempo de residencia de 3 horas. Para el ensayo de reducción se utilizó una mufla que alcanza una temperatura máxima de 1200°C, esto se puede observar en la figura 4-4.



**Figura 4-4:** Mufla para ensayo de reducción

Estas muestras, se colocaron en un reactor fabricado de acero junto con un crisol de porcelana, con coque o carbón, como agente reductor en exceso, este exceso se determinó, teniendo en cuenta el análisis termodinámico realizado para el proceso de reducción de minerales de tipo laterítico, se calculó con base en la composición química del mineral, más específicamente con la cantidad de óxido de hierro y óxido

de níquel presentes, con el fin de adicionar carbón en la misma cantidad estequiométrica de oxígeno que se elimina en el proceso de reducción del óxido de hierro y níquel. Después del ensayo se sacaron y se pesaron nuevamente para determinar junto con los análisis de absorción atómica, el porcentaje de reducción, tal como se observa en la figura 4-5. El reactor fue sellado, con el fin de garantizar que no hubiese entrada de aire y se mantuviera la atmósfera reductora.



**Figura 4-5:** Reactor del proceso de reducción

Para la determinación del porcentaje de reducción se hizo una separación magnética del material. Se pesó y por análisis de absorción atómica se determinó la cantidad de hierro, teniendo en cuenta la siguiente expresión matemática.

$$\% \text{ reducción} = \frac{Fe \text{ metálico}}{Fe \text{ Total}} * 100 \quad (4-1)$$

## 4.5 Etapa 2. Proceso de fusión

### 4.5.1 Diseño de experimentos para el proceso de fusión

Para el procesamiento de lateritas niquelíferas se realizó un diseño experimental 3x3x4, teniendo en cuenta la composición química, temperatura y tiempo, tal como se observa en la tabla 4-1.

**Tabla 4-1:** Diseño experimental para pruebas de fusión

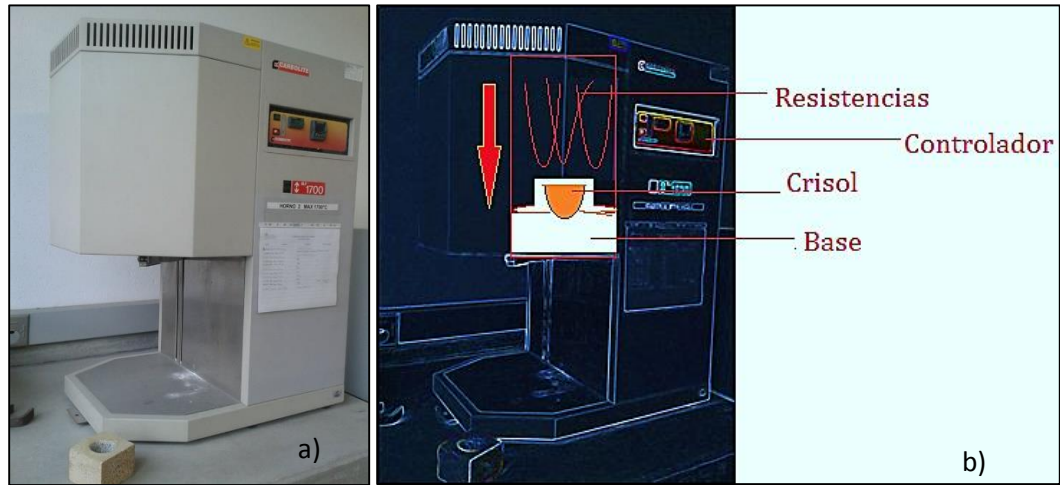
Factor 1. Composición química del mineral (%)Ni	2.0	1.78	1.42	
Factor 2. Temperatura (°C)	1450	1500	1550	
Factor 3. Tiempo (min)	5	10	15	20

Aplicando el diseño experimental descrito anteriormente, se hicieron 36 ensayos obteniendo como variable de respuesta, la concentración de ferróníquel y cantidad de escoria. A partir de las cantidades de escoria y ferróníquel medidos se evaluaron los resultados cinéticos obtenidos. Las temperaturas seleccionadas se tomaron teniendo en cuenta, que en investigaciones anteriores obtuvieron ferróníquel en forma de sínter a 1400°C (M. Liu et al., 2014), el cual se obtiene en estado sólido, es decir, que el material no llega a un estado líquido. El estudio se enfoca en la interfase en estado líquido, por lo tanto, se trabajó a partir de 1450°C. Las concentraciones de níquel se trabajaron en un rango del 1-2%, con el fin de determinar el comportamiento de tres composiciones diferentes. El tiempo se estimó desde cinco hasta 20 minutos, porque hay procesos de fusión en el sistema RKEF que pueden durar hasta 30 minutos y lo importante era tomar tiempos menores a éste para describir el comportamiento a medida que pasa el tiempo.

#### 4.5.2 Procedimiento para el proceso de fusión

Para el proceso de fusión se tomaron las muestras previamente reducidas, y se sometieron a tres temperaturas y cuatro tiempos distintos (según diseño experimental), determinados en la etapa anterior.

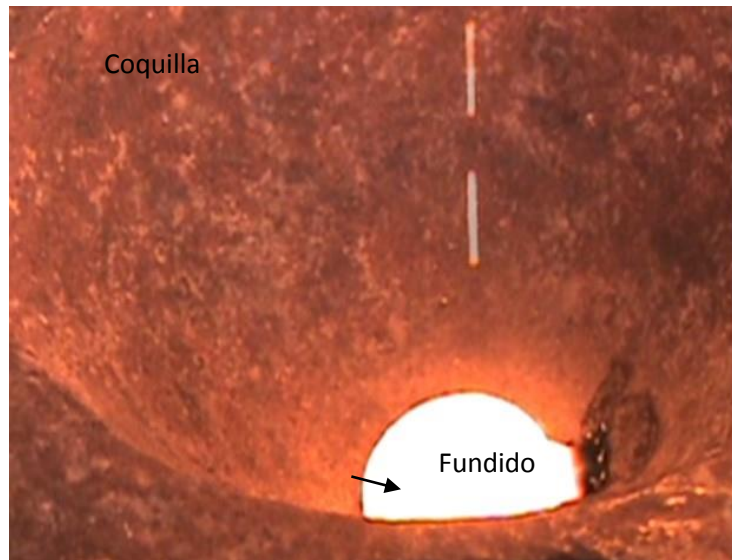
Para el ensayo de fusión se utilizó un horno que alcanza una temperatura de 1700°C, que cuenta con control de temperatura y rampas de velocidad de calentamiento, marca Carbolite, el que se puede observar en la figura 4-6.



**Figura 4-6:** Horno Carbolite 1700°C para proceso de fusión, a) foto de la parte externa del horno y b) esquema de la parte interna del horno.

Las muestras se introdujeron en el horno a temperatura ambiente, y fueron colocadas en crisoles de grafito, subiendo la temperatura hasta 1000°C con una rampa de calentamiento de 26 °C/minuto y se mantuvo a esta temperatura por 5 minutos.

Luego se subió la temperatura hasta la establecida por el diseño de experimentos con una rampa de 20°C/minuto, y se mantuvo según lo determinado en el diseño experimental. Estas rampas de temperatura se usaron con el fin de no afectar las resistencias con las que cuenta el horno. El proceso de fusión se observa en la figura 4-7.



**Figura 4-7:** Proceso de fusión de las lateritas níquelíferas previamente reducidas.

En la figura 4-7 se observa el producto obtenido en el proceso de fusión de este tipo de minerales.

Para este proceso se usaron crisoles de grafito con el fin de simular los electrodos del horno de arco eléctrico del proceso RKEF, para comparar el porcentaje de consumo de carbono con el proceso en mención. Los crisoles fueron pesados antes de la prueba de fusión y después del proceso con el fin de determinar el consumo de carbono, por diferencia de pesos y establecer la cantidad de carbono absorbido aproximado durante el proceso de fusión.

Con el fin de obtener ferroníquel a las temperaturas propuestas en el diseño de experimentos se realizó una adición de CaO del 20 %. Esta adición se hizo sobre la briqueta previamente reducida, ya que al mezclarla en la etapa 1 se observó retardo en el proceso de reducción. Teniendo en cuenta que los puntos de fusión con la adición de CaO disminuyeron notablemente, se asume que el CaO se funde junto con la briqueta uniformemente.

Después de alcanzar las temperaturas programadas, los productos del proceso de fusión (metal- escoria) se colaron en una coquilla (molde de fundición gris) y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, cabe destacar que las muestras se enfriaron rápidamente debido a que la coquilla no fue calentada previamente.

Las muestras de escoria y metal obtenidos se pueden observar en la figura 4-8. Las muestras de metal se separaron magnéticamente, con el fin de retirarlas de la escoria y material carbonoso. Se pesaron cada una de las partes (metal- escoria) y se establecieron las concentraciones según balance de masa.



**Figura 4-8:** Muestras de a) escoria y b) metal obtenidas por fusión

La figura 4-8 muestra los productos típicos de un proceso de fusión, que son el metal y la escoria, con los que se hace una aproximación cinética y descripción del mecanismo de formación de los mismos. Las muestras de escoria se llevaron a análisis por

absorción atómica, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido con el fin de determinar la cantidad de hierro y níquel presentes, la composición mineralógica y su morfología. Para la determinación de la cantidad de carbono algunas muestras de metal fueron sometidas a espectroscopia de absorción por chispa, con el fin de analizar la composición del metal.

## 4.6 Desarrollo de un modelo cinético para el proceso de fusión. Etapa 2.

A partir de las cantidades de ferroníquel obtenido en el proceso de fusión se estableció el modelo cinético que mejor se ajusta a este tipo de procesos y se describió el mecanismo de formación de las dos fases, metal-escoria, determinándose la variación en la concentración de ferroníquel. Para esto, se tomó como base la segunda Ley de Fick mostrada en la ecuación 3-6, debido a que los modelos de control por reacción no se ajustan a este tipo de procesos a altas temperaturas (Taylor & Custer, 1985)(Ballester et al., 2000). La segunda ley de Fick involucra la variación de la concentración de las especies en difusión con relación al tiempo, por lo tanto, se puede describir de una manera más coherente la cinética del proceso de fusión de minerales de níquel.

Las concentraciones de ferroníquel obtenidas para los diferentes tiempos y temperaturas se tomaron como la concentración después de un tiempo y una distancia  $X$  ( $C_x$ ), la concentración inicial ( $C_0$ ), se tomó como la concentración de hierro y níquel metálicos después del proceso de reducción, y la concentración en la interfase ( $C_s$ ) se tomó como 0 ya que se asume que en la interfase no hay acumulación de especies de ningún tipo.

Con las concentraciones anteriormente identificadas se obtuvo el valor de la función error que se obtiene de la solución de la segunda Ley de Fick

$$erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4-2)$$

Y a partir de la función error se pudieron determinar los valores de:

$$\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4-3)$$

Y a su vez del coeficiente de difusión para cada uno de los tiempos trabajados.

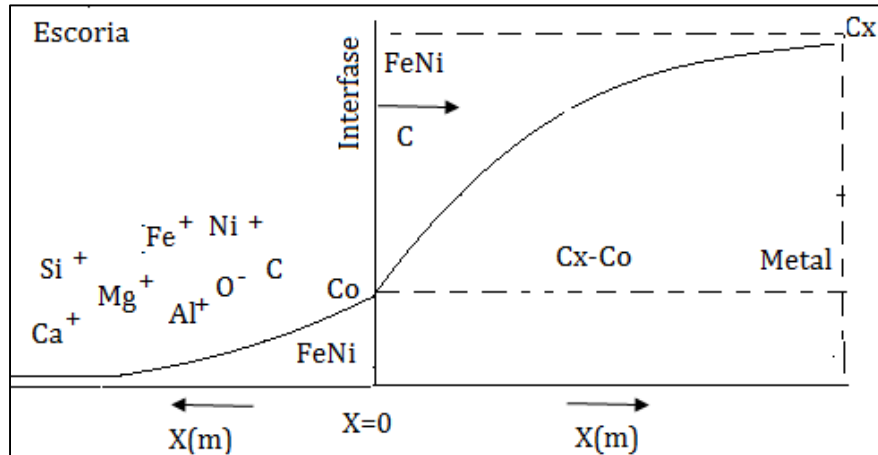
Por lo tanto, las condiciones de frontera del sistema que se tuvieron en cuenta fueron:

$$C=C_x(x,t), x>0$$

$$C=Co, x=0$$

$$Cs=0$$

Teniendo en cuenta las condiciones de frontera propuestas anteriormente, se obtiene la figura 4-9.



**Figura 4-9.** Esquema de los perfiles de concentración para el proceso de fusión de lateritas níquelíferas

En el diagrama de la figura 4-9 se muestran los perfiles de concentración para la escoria y metal que se proponen para el comportamiento de los minerales lateríticos, cuando son sometidos a procesos de fusión. Se observa que a medida que se avanza en la distancia  $x$  la concentración de ferroníquel aumenta y disminuye en la escoria. En el esquema se observan diferentes elementos, tales como aluminio, calcio, magnesio, que no se difunden hacia el metal durante el proceso de fusión quedándose en la escoria. Algunos elementos como el silicio y el carbono, pueden difundirse hacia el metal, debido a que el medio es el adecuado para que se difundan hacia el seno del metal.

A partir de las condiciones de frontera y el diagrama que representa los perfiles de concentración se puede decir que:

$$\frac{Cx-Co}{Cx} = erf \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + Sh \quad (4-4)$$

Donde,  $Sh$  es el número de Sherwood, el cual relaciona el coeficiente de difusión con el coeficiente de convección, mostrando la efectividad de la convección de masa en la interfase. La convección promueve el transporte de las moléculas de un sitio a otro mediante diferentes medios, todos ellos debidos a la turbulencia de un fluido, en contacto con la interfase de donde parte la transferencia (Pérez Cubides, 2011).

A partir de la ecuación 4-4 se puede dar un indicio del comportamiento de los minerales lateríticos de níquel y de los perfiles de concentración cuando se aplica la segunda Ley de Fick. Además, fue posible la determinación de las energías de activación aparentes para los segmentos que se presentan, por medio de la ecuación de Arrhenius, con lo que se pudo determinar los posibles mecanismos que se presentan en estos procesos.

## 5. Resultados

### 5.1 Caracterización de minerales lateríticos de níquel

#### 5.1.1 Fluorescencia de rayos X

Los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X se observan en la tabla 5-1.

**Tabla 5-1:** Análisis químico del mineral laterítico de níquel

Muestra	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	%MgO(s)	%SiO <sub>2</sub> (s)	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	%NiO(s)
1	16.23	22.70	43.30	1.50	2.59
2	19.69	21.30	40.50	1.94	2.27
3	24.00	23.00	35.60	2.18	1.80
Promedio	19.97	22.32	39.8	1.87	2.22
$\sigma$	3.9	0.9	3.9	0.9	0.8

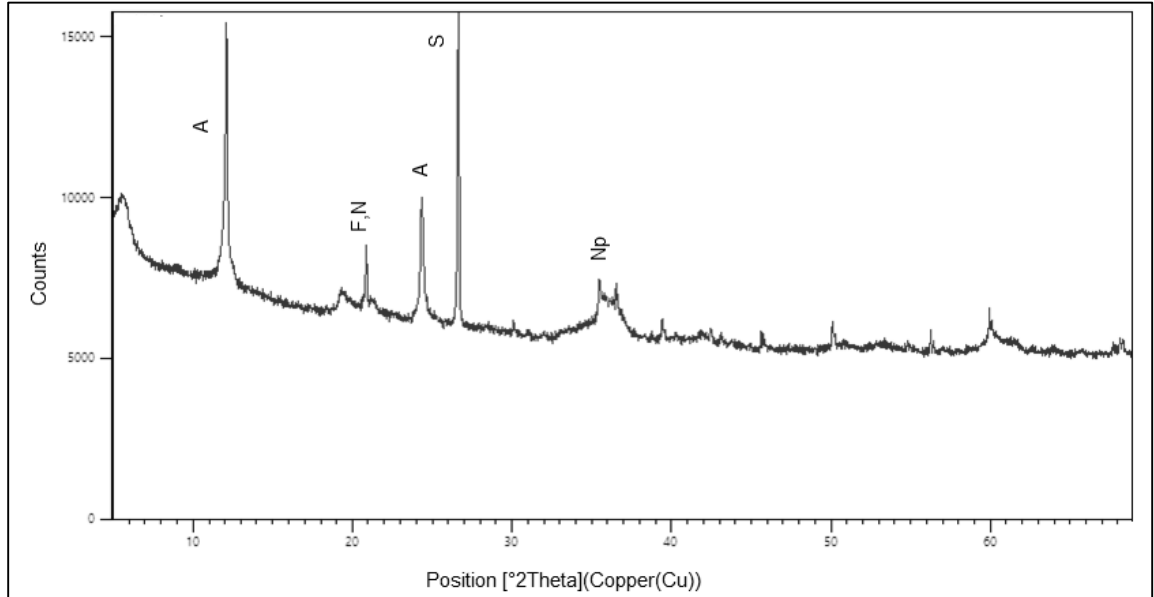
En la tabla 5-1 se observa la composición química de las tres muestras de mineral laterítico usado para el estudio, donde se tienen tres muestras con una composición similar en forma de óxidos, en donde difiere la cantidad de níquel y hierro presente, motivo de estudio. Los datos de la tabla 5-1 están representados en porcentaje en peso.

La desviación estándar determinada para las composiciones dadas permite determinar la fluctuación de los datos respecto a su media. Los datos de la composición para cada compuesto muestran que hay mayor diferencia entre el óxido de hierro y el óxido de silicio, es decir, que el resto de los compuestos no tienen mayor diferencia significativa entre cada uno de ellos. Lo anterior quiere decir que las muestras tienen una composición similar y aunque una de las variables relevantes en este estudio es la cantidad de níquel presente, puede variarse sin afectar las conclusiones que se obtengan en el modelamiento cinético.

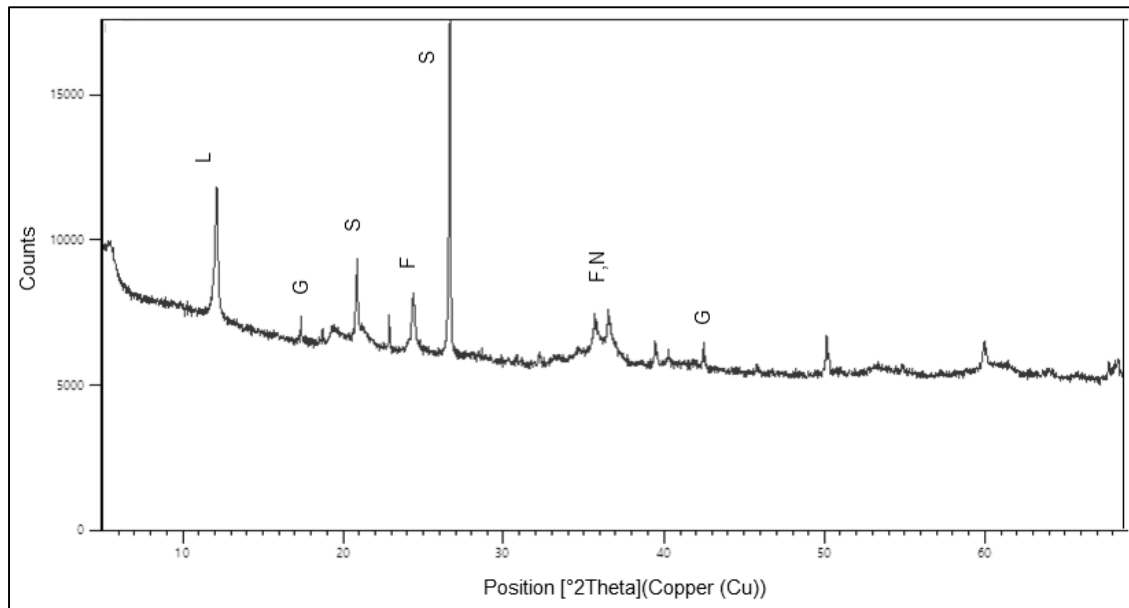
#### 5.1.2 Difracción de rayos X

Los espectros de DR-X, evidencian que las tres muestras de mineral laterítico contienen silicatos de magnesio en forma de nepouita (Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (OH)<sub>4</sub>) y de hierro en

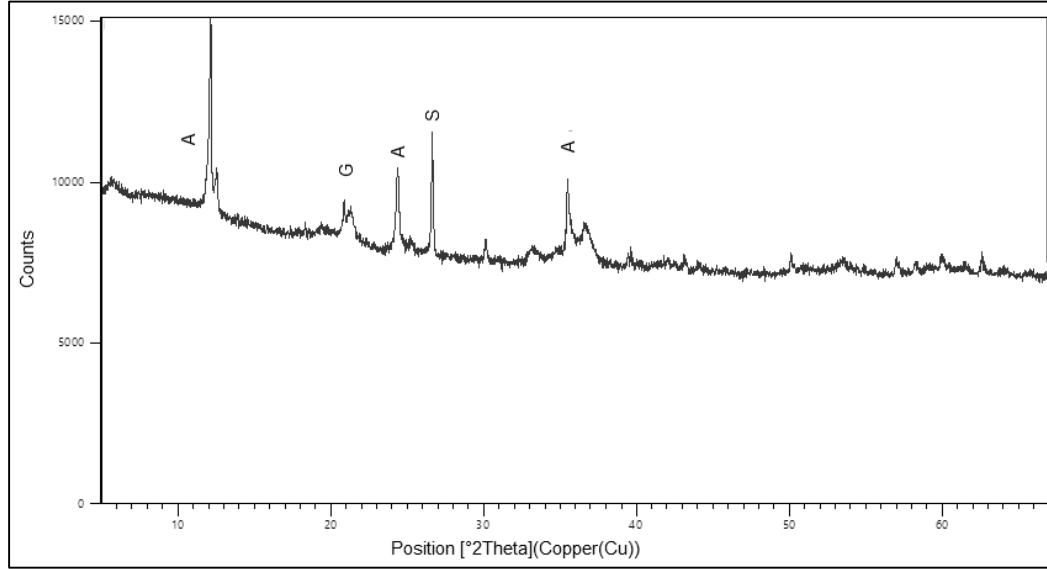
forma de goethita ( $\text{FeOOH}$ ), presentan contenidos de sílice en forma de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), antigorita ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). El níquel está asociado a la estructura en forma de silicatos de hierro y níquel, entre otros. Estos resultados se presentan en las Figuras 5-1, 5-2 y 5-3 correspondientes a cada una de las muestras de estudio.



**Figura 5-1:** DRX muestra 1 con contenido de níquel de 2.0%. A: antigorita; F, N: hierro y níquel; S: sílice; Np: Nepouita



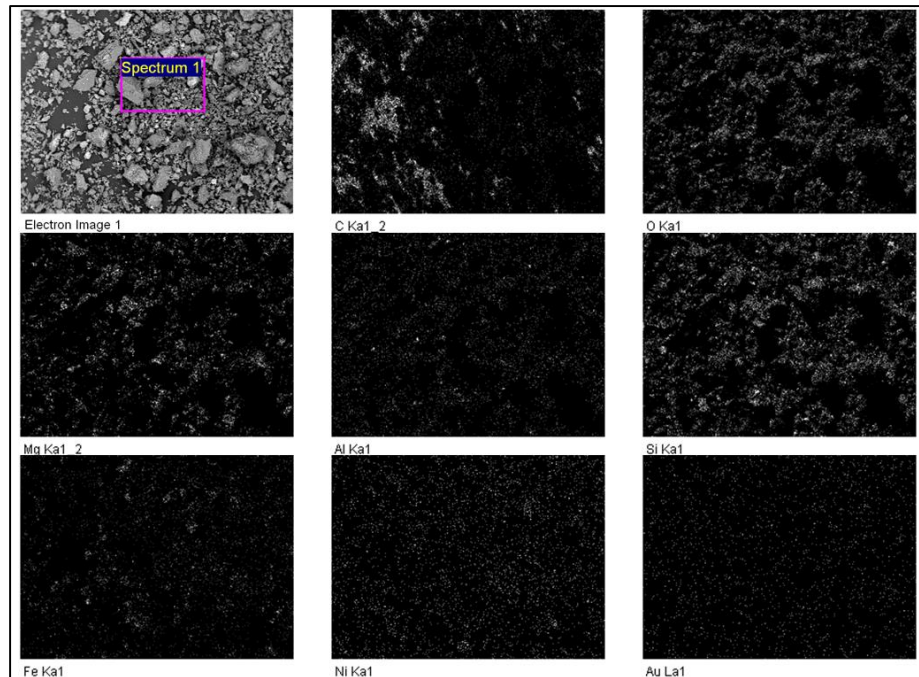
**Figura 5-2:** DRX muestra 2 con contenido de níquel de 1.78%. L: lizardita; G: goethita; S: sílice; F: forsterita; F, N: hierro y níquel.



**Figura 5-3:** DRX muestra 3, con contenido de níquel de 1.42%. A: antigorita; G: Goethita; S: Sílice

### 5.1.3 Microscopía electrónica de barrido

Con el fin de observar la distribución del níquel en las tres muestras se realizó un mapeo para cada una de ellas por microscopia electrónica de barrido antes de su procesamiento, obteniendo las figuras 5-4, 5-5 y 5-6.



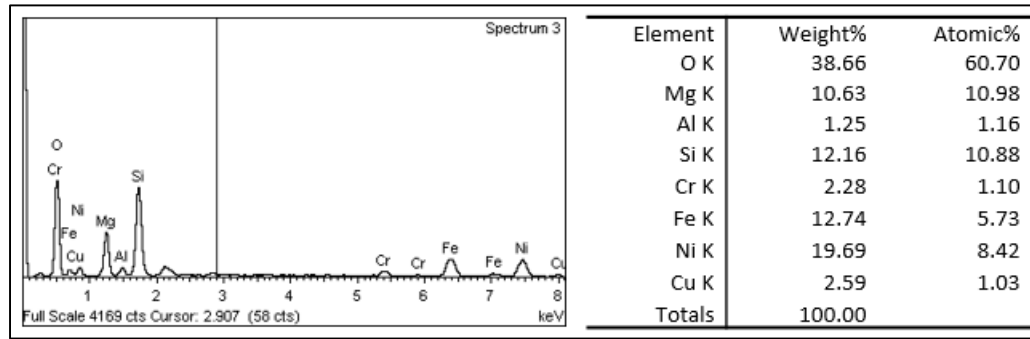


Figura 5-4: Mapeo para muestra 1 de mineral con 2.0% de níquel y análisis por EDS.

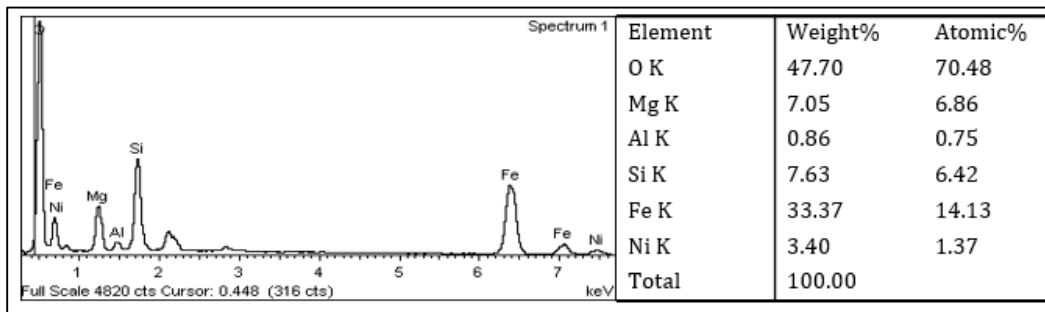
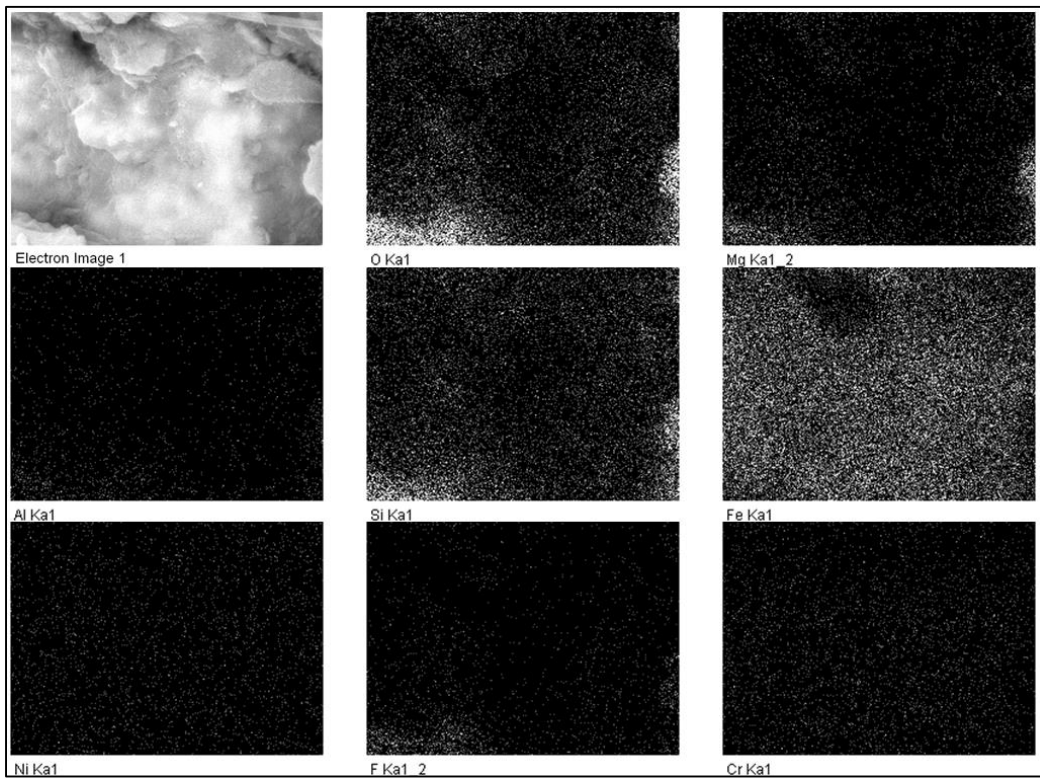
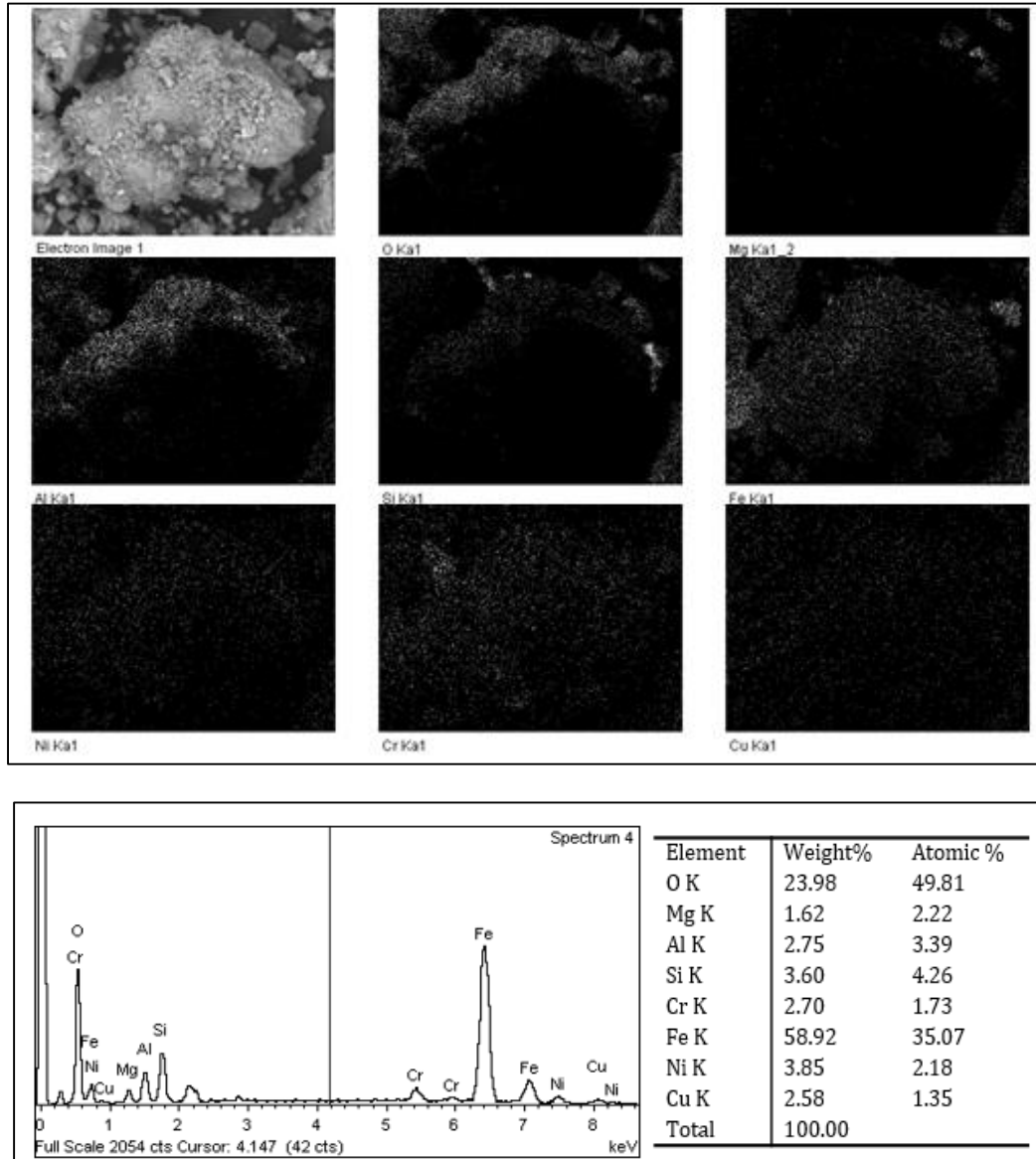


Figura 5-5: Mapeo para muestra 2 de mineral con 1.78% de níquel y análisis por EDS.



**Figura 5-6:** Mapeo para muestra 3 de mineral con 1.42% de níquel análisis por EDS.

En las figuras 5-4, 5-5 y 5-6 se observa que el níquel se encuentra asociado a las estructuras mineralógicas de los silicatos de hierro, magnesio, aluminio, entre otros y se observa el análisis por EDS para cada una de las muestras, el cual muestra la presencia de níquel, hierro, magnesio, silicio, aluminio, entre otros elementos presentes. Esto se corrobora con los difractogramas de las figuras 5-1, 5-2 y 5-3.

Con la caracterización obtenida por estas tres técnicas, se procedió a la elaboración del análisis termodinámico de cada proceso. Las especies mineralógicas determinadas por difracción de rayos X fueron alimentadas al software con el fin de explicar porque debe realizarse el proceso de calcinación y reducción antes de llevar a cabo el proceso de fusión.

## 5.2 Análisis termodinámico del proceso RKEF

### 5.2.1 Termodinámica del proceso de calcinación – reducción

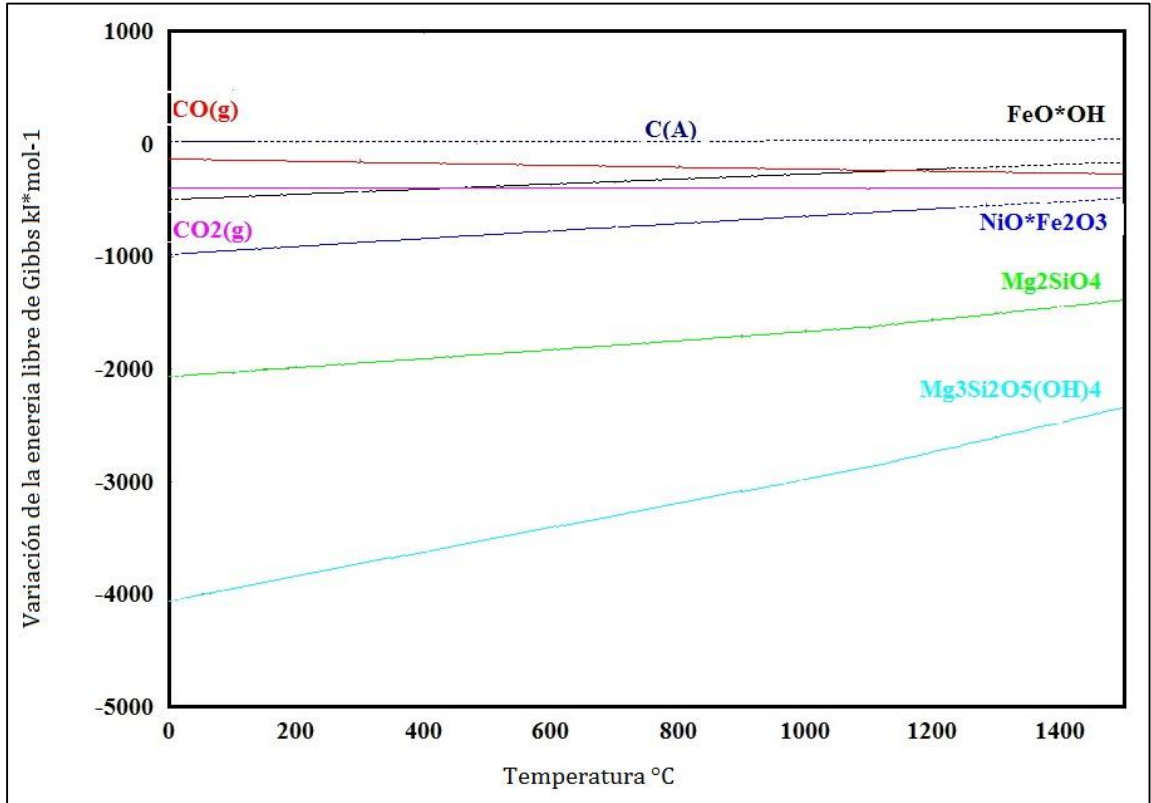
Para la primera etapa del proceso *Rotary Kiln Electric Furnace* (RKEF) se llevó a cabo un análisis termodinámico, con el fin de establecer parámetros y variables importantes en el procesamiento de los minerales lateríticos. Para llevar a cabo el análisis termodinámico se construyeron los diagramas de Ellingham, que describen la variación de la energía libre de Gibbs con respecto al incremento de la temperatura, tomando las especies mineralógicas de cada una de las muestras en estudio.

Con este tipo de diagramas se logran ver los rangos de estabilidad e inestabilidad termodinámica de las especies en mención y eventualmente constituyen un indicador del comportamiento del sistema en términos de factibilidad de desarrollo de reacciones de calcinación y reducción de los componentes de las mezclas estudiadas.

En el procesamiento de minerales lateríticos de níquel se encuentra dentro de su estructura mineralógica la goethita. La goethita es una especie que comienza su proceso de deshidratación transformándose en hematita. Esta reacción ocurre a partir de los 84°C tal como se observa en la reacción (5-1) y la figura 5-7.



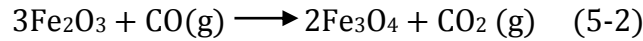
$$\Delta H_{84^\circ\text{C}} = 54.49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta G_{84^\circ\text{C}} = -0.369 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



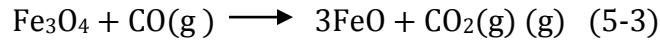
**Figura 5-7:** Diagrama de Ellingham para reacciones de descomposición de las especies presentes en los minerales lateríticos de níquel.

La figura 5-7 muestra el diagrama de Ellingham representativo para el proceso de calcinación de algunas de las especies obtenidas en la caracterización. Se observa que, a  $430^{\circ}\text{C}$ , la reacción de reducción de la goethita mediante carbono es factible con la generación de  $\text{CO}_2\text{(g)}$  como producto estable, presentando un  $\Delta G = -395.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , en el diagrama, es evidente la inestabilidad de la goethita en presencia de carbono por encima de esta temperatura. A una temperatura de  $1060^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, la reducción de la goethita con carbono produce  $\text{CO(g)}$  asociado con un  $\Delta G = -234,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

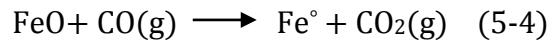
La figura 5-8 representa el diagrama de Ellingham para las reacciones de reducción de los óxidos de hierro y níquel y se ven favorecidas cuando estos se encuentran disociados como producto de la descomposición de los silicatos hidratados mediante una calcinación previa a la reducción. Los óxidos de aluminio, silicio y magnesio permanecen estables en el proceso de fusión dando origen a la escoria. Las reacciones que predominan en este proceso son las del hierro y el níquel, tal como se muestra a continuación:



$$\Delta H_{272.2^\circ\text{C}} = 123,97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta G_{272.2^\circ\text{C}} = -0.382 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



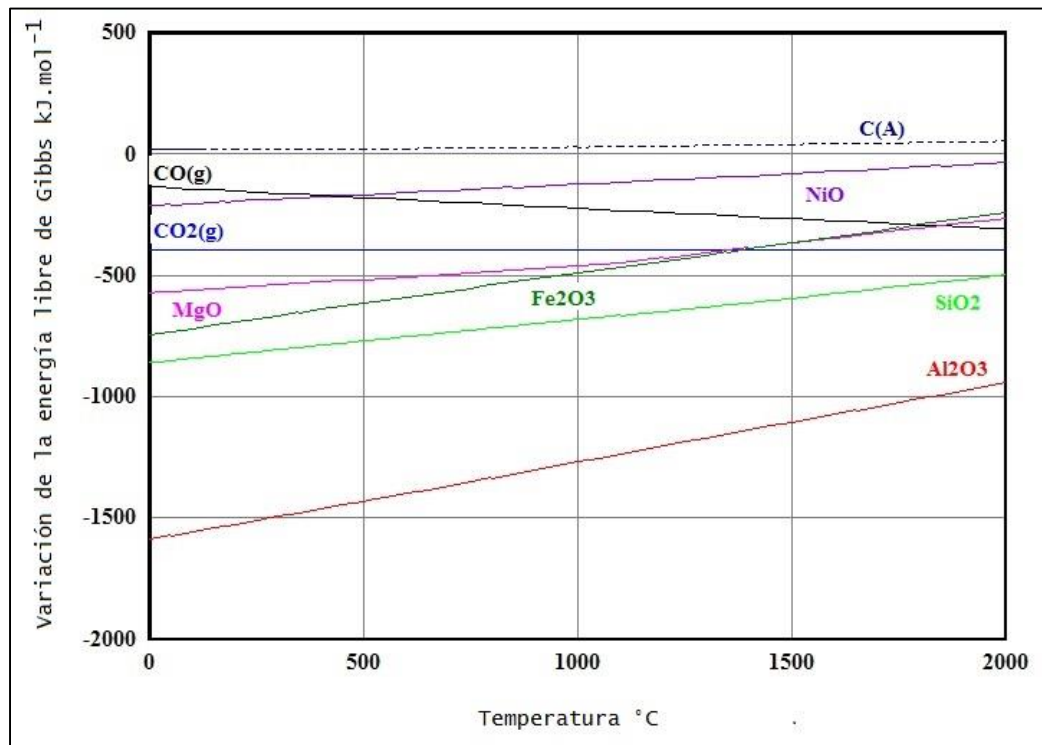
$$\Delta H_{702.6^\circ\text{C}} = 183,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta G_{702.6^\circ\text{C}} = -0.386 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{721.08^\circ\text{C}} = 152.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta G_{721.08^\circ\text{C}} = -0.319 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{437.8^\circ\text{C}} = 126,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta G_{437.8^\circ\text{C}} = -0.552 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



**Figura 5-8:** Diagrama de Ellingham para óxidos obtenidos en el proceso de calcinación, seguidos de un proceso de reducción a 1100°C.

En el diagrama de Ellingham de la figura 5-8, también se observa que a una temperatura de 420 °C el NiO se descompone dando paso al proceso de reducción con  $\Delta G = -176.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Para el FeO se obtiene una  $\Delta G = -199,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 720°C aproximadamente.

Con lo anterior se puede concluir, que el óxido de níquel es más fácilmente reducible que el óxido de hierro, además de que este último debe pasar por tres etapas de reducción importantes en el tratamiento de este tipo de minerales tal y como se observa en las reacciones 5-2, 5-3 y 5-4.

Un parámetro importante en los procesos de reducción de minerales lateríticos de níquel es la cantidad de carbón adicionado. En el proceso RKEF generalmente la adición de carbón térmico es del 5% sobre la base seca de mineral. En este estudio se planteó la adición de carbón en forma de coque con una relación C/O = 1. La relación C/O se estableció como la cantidad de carbono que se adiciona es la misma cantidad estequiométrica de oxígeno que se quiere eliminar del mineral. Para ello se tomó como base el 5% adicionado en forma general en el proceso de donde se obtuvieron los datos de la tabla 5-2.

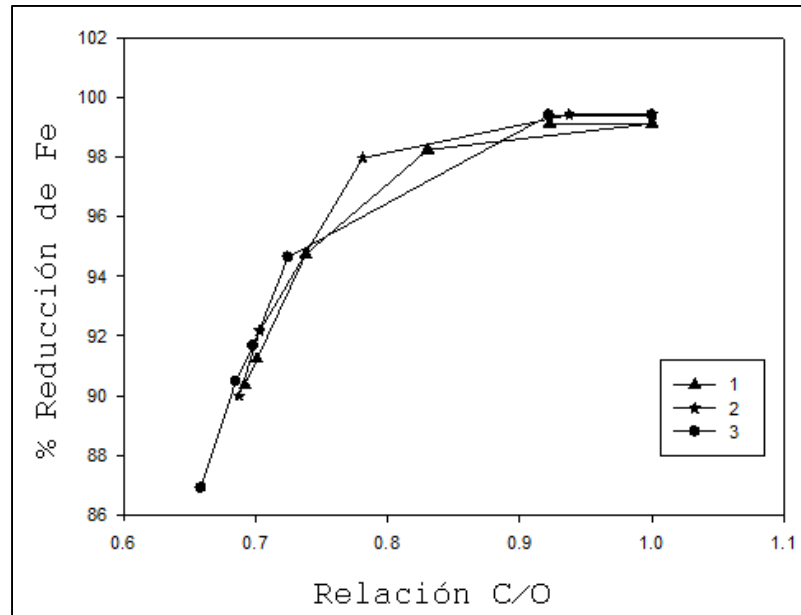
La tabla 5-2 muestra las relaciones de C/O correspondiente para el 5% de carbono hasta alcanzar una relación de 1 y los porcentajes de reducción del óxido de hierro y el óxido de níquel. También se observa la cantidad de carbono residual en cada una de las muestras determinado teóricamente. Es importante tener en cuenta que la adición de carbono es significativa para lograr la formación del agente reductor, en este caso, el monóxido de carbono (CO(g)), ya que el exceso de carbono ayuda considerablemente en la reducción de los óxidos de hierro y níquel presentes en el mineral.

**Tabla 5-2:** Comportamiento de las tres muestras de mineral laterítico con variación de la relación C/O.

Muestra	Oxígeno	% Carbono	C/O	%Carbono residual	C sin reaccionar	%Reducción Ni	%Reducción Fe
1	5.42	5.42	1.00	25.09	1.36	99.5	99.12
	5.42	5.00	0.92	18.96	0.95	99.5	99.12
	5.42	4.50	0.83	10.51	0.47	99.5	98.25
	5.42	4.00	0.74	2.88	0.12	99.5	94.74
	5.42	3.80	0.70	1.60	0.06	99.5	91.23
	5.42	3.75	0.69	1.41	0.05	99.5	90.35
2	6.40	6.40	1.00	25.16	1.61	100	99.42
	6.40	6.00	0.94	20.33	1.22	100	99.42
	6.40	5.00	0.78	5.78	0.29	100	97.97
	6.40	4.50	0.70	1.47	0.07	100	92.16
	6.40	4.40	0.69	1.18	0.05	100	89.99
3	7.59	7.59	1.00	25.03	1.90	100	99.40
	7.59	7.00	0.92	18.57	1.30	100	99.40
	7.59	5.50	0.72	1.81	0.10	100	94.64
	7.59	5.30	0.70	1.15	0.06	100	91.67

7.59	5.20	0.69	0.95	0.05	100	90.48
7.59	5.00	0.66	0.69	0.03	100	86.90

La figura 5-9 representa los porcentajes de reducción del óxido de hierro, mostrando que a partir de la relación C/O= 0.9 en base masa, los porcentajes de reducción son altos y comienzan a volverse constantes, además de ser favorables para el proceso de fusión posterior. Con el objetivo de evaluar el comportamiento de los óxidos de hierro y de níquel bajo condiciones de reducción; para cada una de las muestras se construyeron los diagramas de composición al equilibrio en función de la temperatura en un rango de 25 a 1100°C y con una relación de C/O = 1. Se evidenció la factibilidad de obtención de hierro y níquel metálicos con una tasa de reducción variable en función de la temperatura.

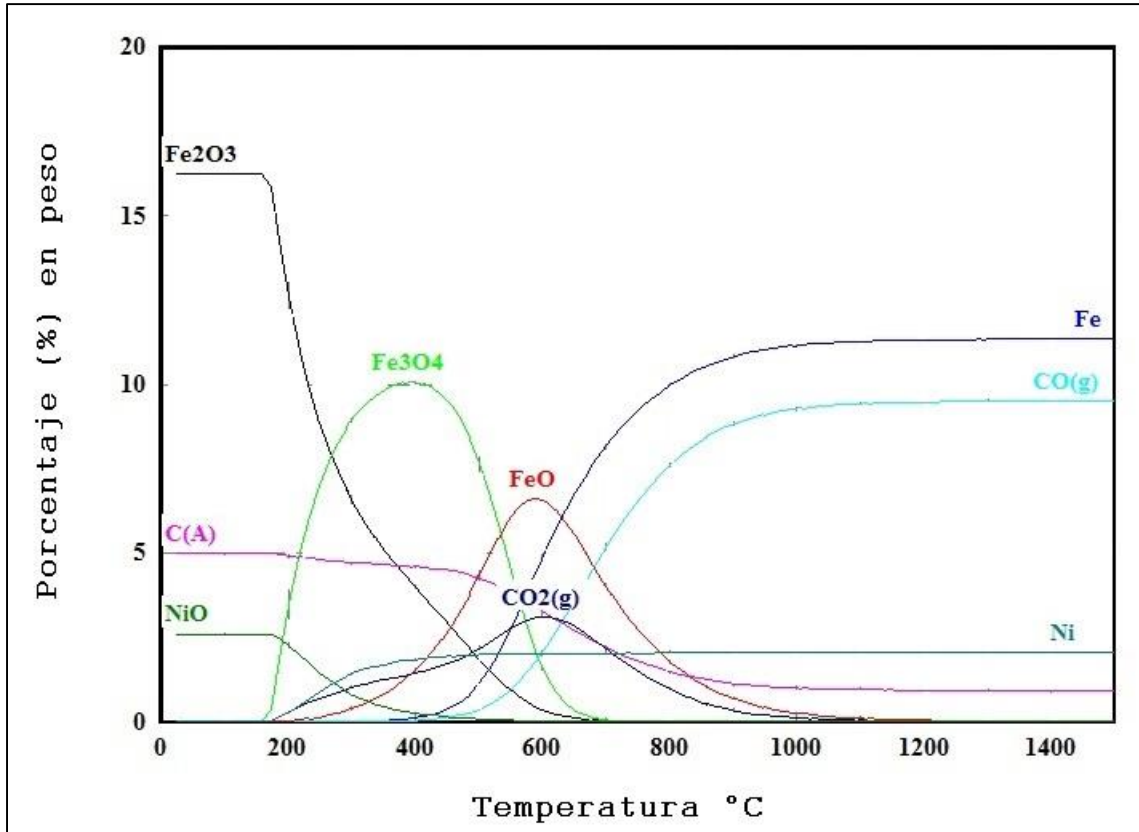


**Figura 5-9:** Porcentaje en peso de la reducción para el óxido de hierro con la variación de la relación C/O

El diagrama de composiciones en el equilibrio que se representa en la figura 5-10 muestra la evolución de las especies factibles en función de la temperatura. Se observan las etapas de la reducción completa de los óxidos de hierro hasta la obtención de hierro metálico. Adicionalmente, se observa el comportamiento de la reducción del óxido de níquel hasta obtener níquel metálico a una temperatura aproximada de 430 °C.

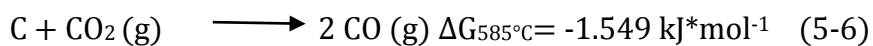
Es importante destacar que el níquel alimentado en forma de óxido es reducido en su totalidad, lo que corrobora los porcentajes de reducción obtenidos con la relación de C/O=1.

Lo anterior confirma, que es importante tener un exceso de carbono que garantice la formación del monóxido de carbono, tal como se muestra en la reacción (5-6), es decir, se genere la reacción de Boudouard, la cual se puede observar en la figura 5-10 hasta 1500°C.



**Figura 5-10:** Evolución de composiciones al equilibrio para una muestra de mineral laterítico de níquel con la adición de carbono con una relación C/O=1, en función de la temperatura

Para el proceso de calcinación – reducción se corrobora, además, que la temperatura es adecuada y que las adiciones de carbón que se hicieron a las tres muestras, fueron satisfactorias para la reducción de los óxidos de hierro y níquel.



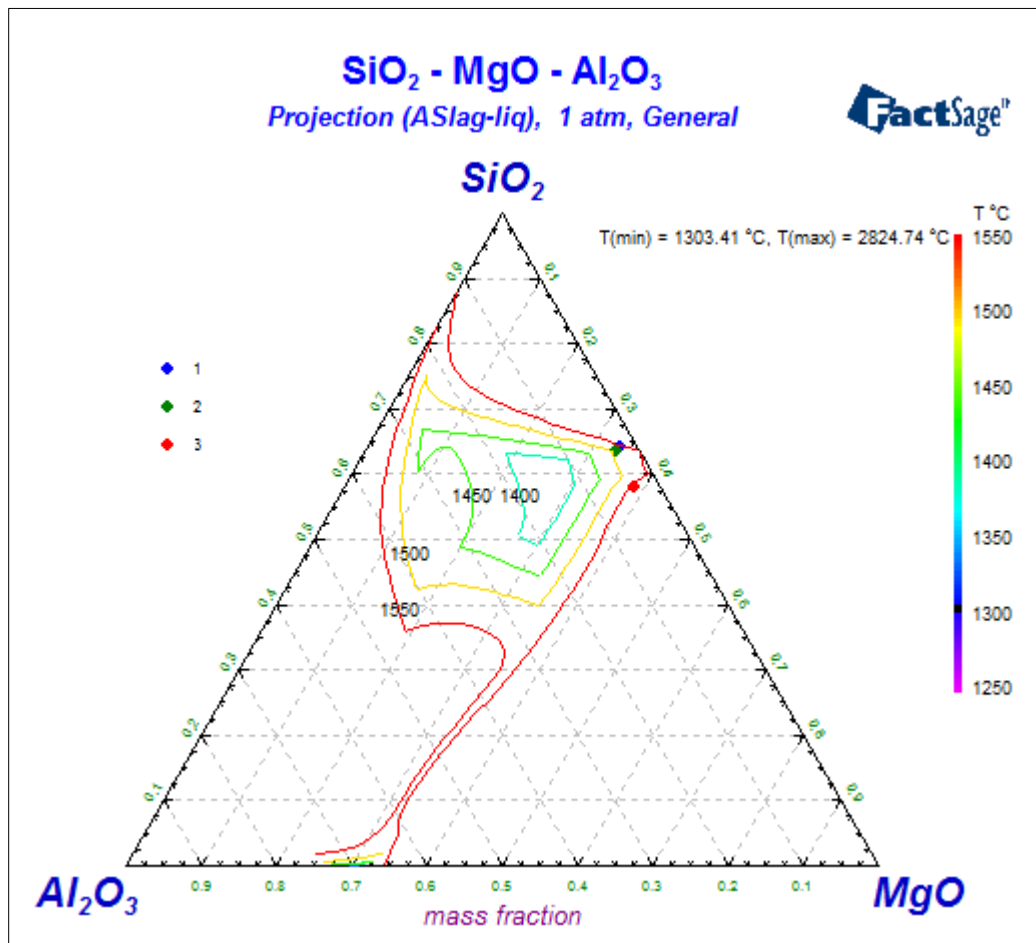
El proceso se trabajó hasta 1100°C, debido a que a partir de los 1000°C existe estabilidad del CO (g), cuando éste es usado como agente reductor de los óxidos de hierro presentes.

### 5.2.2 Termodinámica del proceso de fusión

El proceso de fusión es la segunda etapa del sistema RKEF. Este proceso se lleva a cabo para la producción de ferroníquel a altas temperaturas.

El análisis termodinámico involucra parámetros como punto de fusión e índice de basicidad. Estos parámetros son importantes en el procesamiento de minerales lateríticos de níquel, porque pueden hacer o no rentable el proceso.

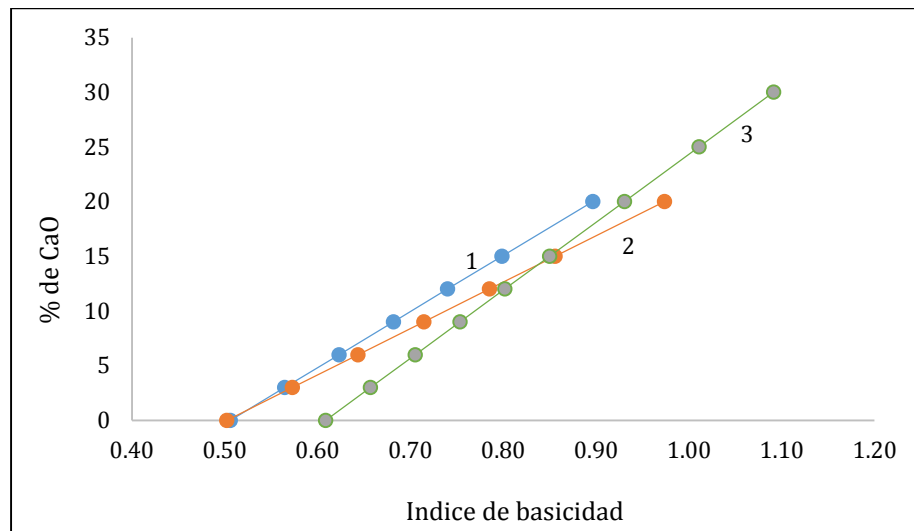
Para el análisis termodinámico de estos minerales cuando se someten a altas temperaturas se realizó el diagrama de fases correspondiente a las composiciones de las tres muestras de mineral en estudio, como se observa en la figura 5-11.



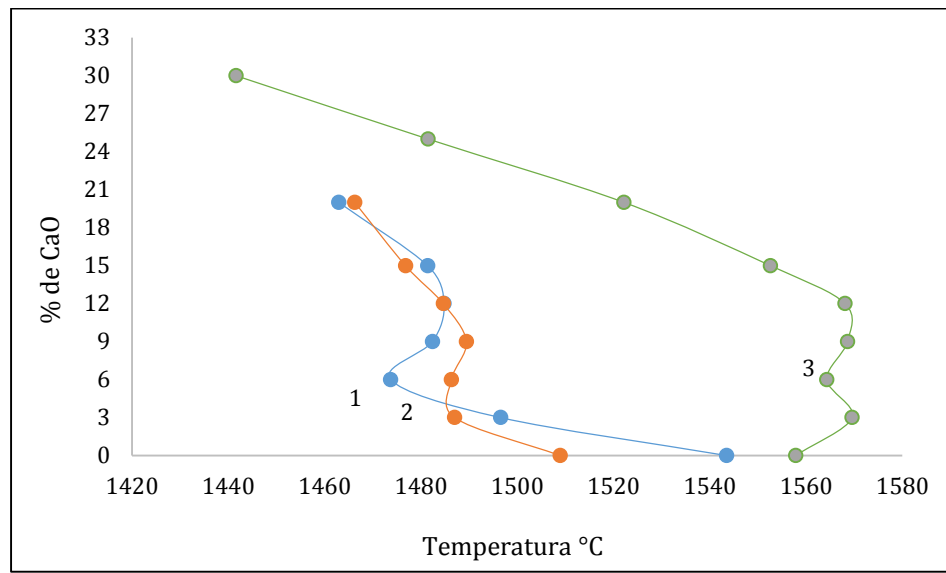
**Figura 5-11:** Diagrama de fases del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  para tres muestras de mineral laterítico de níquel

El diagrama de fases del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  de la figura 5-11, presenta las composiciones de las tres muestras de mineral usadas. Se observa que cada muestra de mineral está ubicada sobre la línea de proyección de la escoria líquida a los  $1550^\circ\text{C}$ , incluso por encima, lo que indica que en el proceso de fusión se obtiene la ferroaleación por encima de esta temperatura.

Con el fin de llevar a cabo el proceso de fusión a temperaturas menores para la obtención de ferroníquel, se adicionó  $\text{CaO}$  en porcentajes de 3-20%, y se evaluó el comportamiento de la temperatura de fusión y la variación en índice de basicidad, esto se puede observar en las figuras 5-12 5-13.



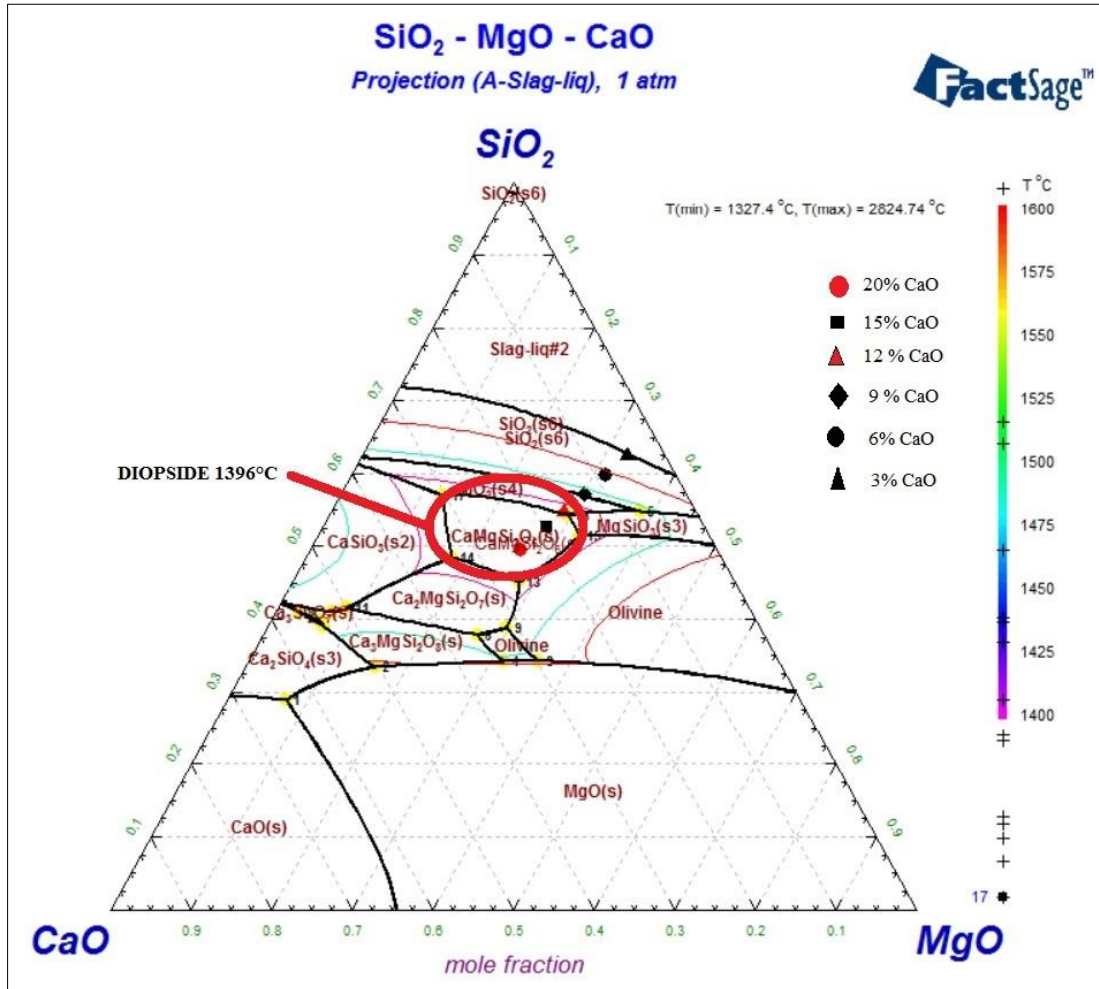
**Figura 5-12.** Variación del Índice de basicidad con respecto al % de  $\text{CaO}$  adicionado



**Figura 5-13.** Variación de la temperatura de fusión con respecto al % de CaO adicionado

Las figuras 5-12 y 5-13 representan el comportamiento de las temperaturas de fusión que se alcanzan teóricamente si se adiciona CaO al proceso. Se observa que los índices de basicidad aumentan lo cual implica que el proceso puede generar material fundido a más bajas temperaturas. Es importante tener en cuenta que la adición de CaO debe hacerse de forma adecuada ya que, en muchos casos los índices de basicidad más altos generan especies mineralógicas que tienen altos puntos de fusión, generando materiales refractarios en la escoria, lo que hace que las temperaturas se incrementen considerablemente.

Para corroborar esto, se realizó el diagrama de fases para una muestra de mineral laterítico indicando cada uno de los porcentajes de CaO adicionado y mostrando las especies mineralógicas que se forman.



**Figura 5-14:** Diagrama de fases para el sistema SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO con diferentes porcentajes de adición de CaO

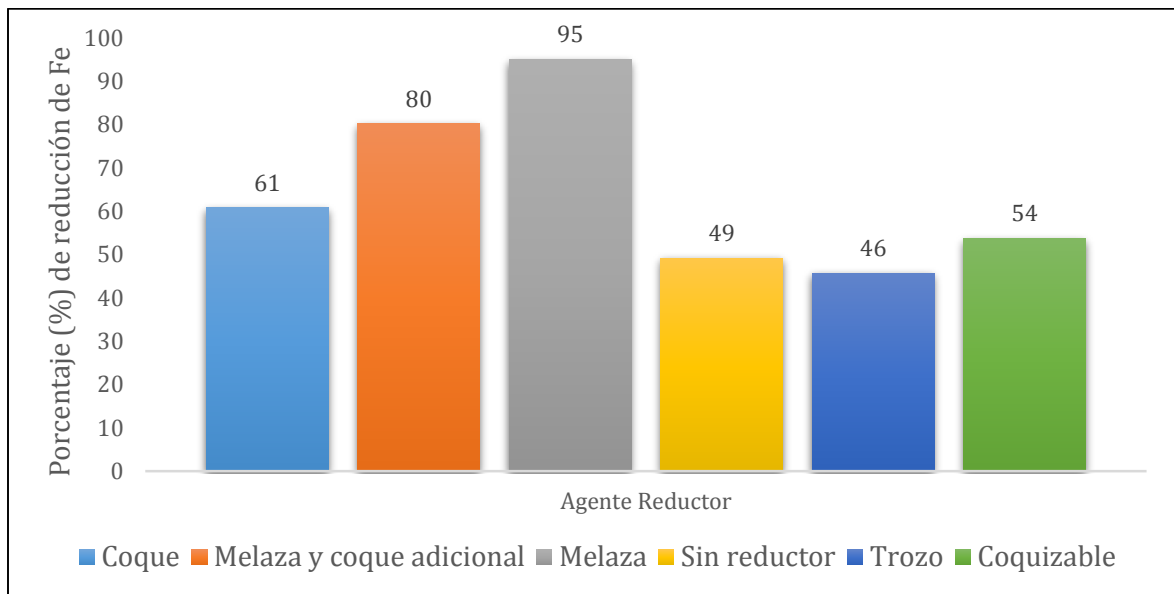
La figura 5-14 muestra el diagrama de fases para el sistema SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO, con la adición de diferentes porcentajes de CaO. Se observa que para porcentajes entre el 3-12% de CaO las temperaturas de fusión se incrementan alcanzando temperaturas cercanas a los 1600°C. Esto se debe a que las especies mineralógicas obtenidas son materiales refractarios que tienen puntos de fusión elevados, haciendo que el metal fundido se obtenga a temperaturas más altas. Cuando se usan porcentajes del 15 y 20% la composición obtenida, es diópsido, con fórmula química CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, el cual es un silicato de calcio magnesio con un punto de fusión de 1396°C. Es interesante tener en cuenta el CaO adicionado como fundente es capaz de bajar los puntos de fusión de los minerales lateríticos de níquel.

### 5.3 Etapa1: Proceso de reducción y selección del agente reductor

El agente reductor es un parámetro importante en el procesamiento de los minerales lateríticos de níquel. Como ya se discutió anteriormente en el análisis termodinámico del proceso de calcinación – reducción, la generación de la reacción de Boudouard es necesaria a la hora de procesar minerales que contienen cantidades de hierro considerables.

Como los minerales lateríticos de níquel estudiados tienen cantidades de hierro en forma de hematita (después del proceso de calcinación), por encima del 20% de hierro, es necesario tener en cuenta el agente reductor, como un parámetro indispensable para el estudio del comportamiento de este tipo de minerales cuando son sometidos a procesos pirometalúrgicos.

Para la selección del material se llevó a cabo el proceso de reducción descrito en el ítem 4-4, obteniendo los resultados que se resumen en la figura 5-15.



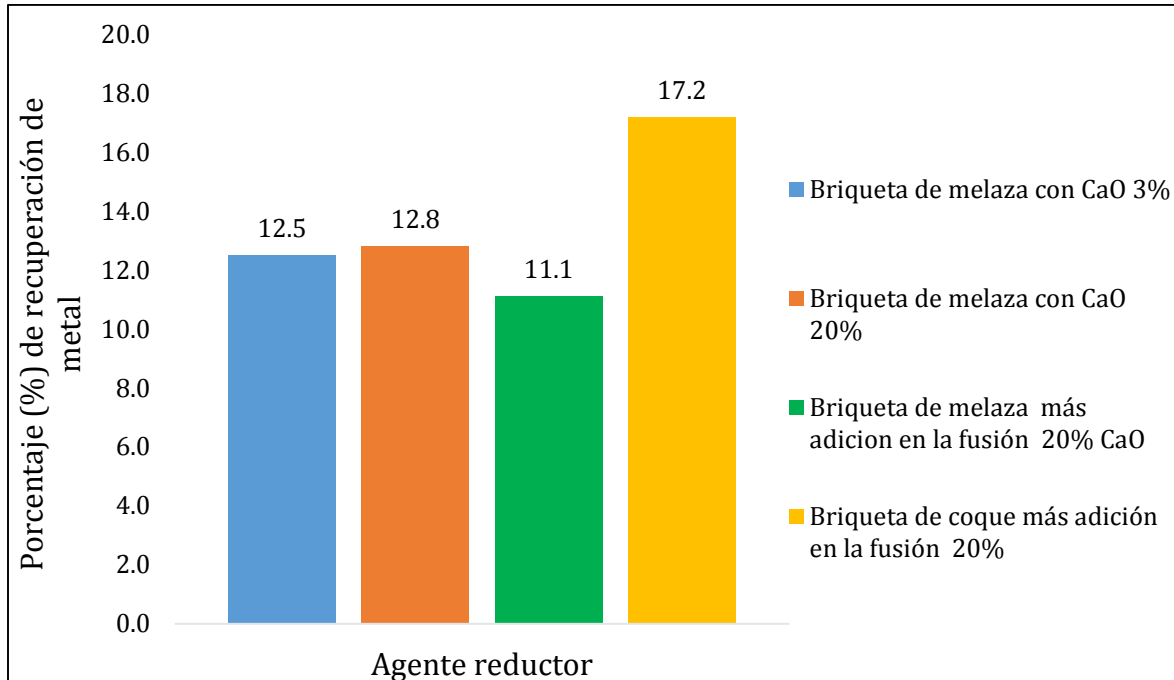
**Figura 5-15.** Proceso de reducción usando diferentes materias primas para la generación del agente reductor

La reducción del hierro hasta llegar a hierro metálico tuvo un buen resultado con el uso de melaza, con un 95% tal como se observa en la figura 5-15.

Este resultado es alto comparado con las demás materias primas y el trozo de mineral procesados. Cabe destacar que la melaza a pesar de dar buenos resultados en el proceso de reducción, no es una materia prima adecuada, cuando el proceso posterior es la fusión para la obtención de la ferroaleación, porque la descomposición de ésta, es

en forma de vapor de agua y dióxido de carbono, que con un exceso genera la atmósfera reductora, pero que para el proceso posterior no es capaz de dejar el carbono residual para la reducción total del hierro antes de fundirse, lo cual implica que parte del ferróníquel se vaya a la fase de escoria o que el consumo de electrodos, en el caso del proceso RKEF, sea mayor, o a nivel de laboratorio el consumo de crisoles de grafito se incremente.

Lo anterior se muestra en la figura 5-16



**Figura 5-16:** Porcentaje de recuperación de metal para mineral laterítico de níquel generando el agente reductor a partir de melaza y coque

La figura 5-16 muestra los porcentajes de recuperación de metal usando coque y melaza como materias primas generadoras del agente reductor. Se observa que la mayor recuperación de metal fue con una briqueta de mineral mezclada con coque y adicionando CaO durante la fusión a una temperatura de 1550°C. Esto indica que la melaza a pesar de ser un buen reductor no alcanza una buena recuperación de metal. Es importante, destacar que posiblemente el CaO retarda el proceso de reducción en la etapa anterior al proceso, esto cuando la briqueta es fabricada con mezcla de melaza y CaO.

## 5.4 Etapa 2. Proceso de fusión

Los productos calcinados y reducidos se fundieron, teniendo en cuenta parámetros y variables determinadas en el análisis termodinámico descrito en la sección 4-5-2.

Para la determinación de la concentración de hierro y níquel en la escoria se realizó la caracterización de los productos teniendo en cuenta la metodología descrita en la sección 4-5-2, obteniendo los siguientes resultados.

### 5.4.1 Absorción atómica

A las escorias se les determinó el porcentaje de hierro y níquel presentes con el fin de analizar el porcentaje de recuperación. A cada muestra se le realizó el análisis dos veces con el fin de corroborar los datos de concentración de hierro y níquel. La tabla 5-3 muestra los resultados para las tres muestras tratadas

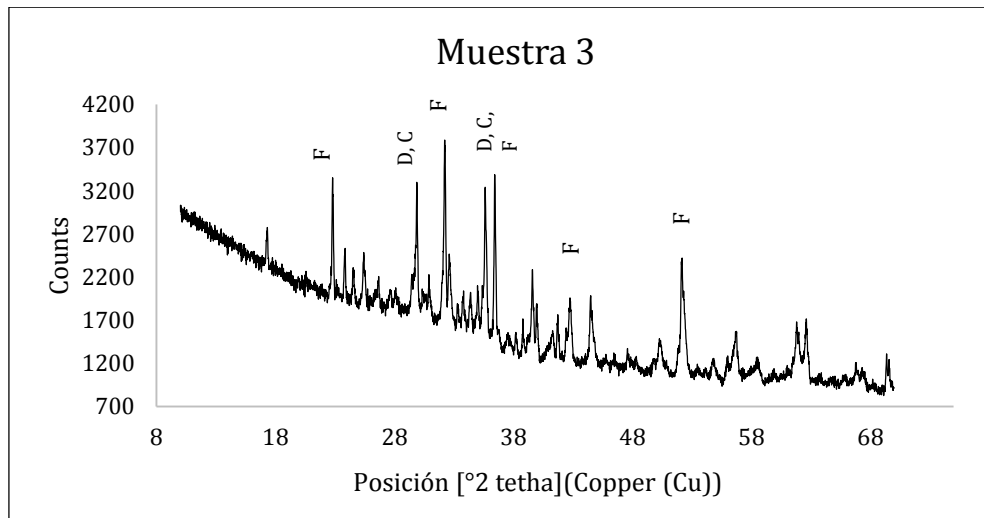
**Tabla 5-3.** Porcentaje de hierro y níquel en muestras de escoria producto de la fusión de minerales lateríticos de níquel

Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Fe %	Ni%
1	5	1450	4.2	0.2
1	10	1450	5.4	1.2
1	15	1450	3.5	0.2
1	20	1450	5.3	0.9
1	5	1500	2.8	0.1
1	10	1500	2.9	0.4
1	15	1500	1.8	0.0
1	20	1500	1.5	0.1
1	5	1550	2.7	0.3
1	10	1550	2.1	0.1
1	15	1550	0.7	0.1
1	20	1550	1.0	0.1
2	5	1450	9.8	1.6
2	10	1450	5.8	0.4
2	15	1450	5.7	0.2
2	20	1450	14.4	2.6
2	5	1500	2.3	0.2
2	10	1500	0.9	0.1
2	15	1500	1.5	0.1
2	20	1500	1.2	0.1

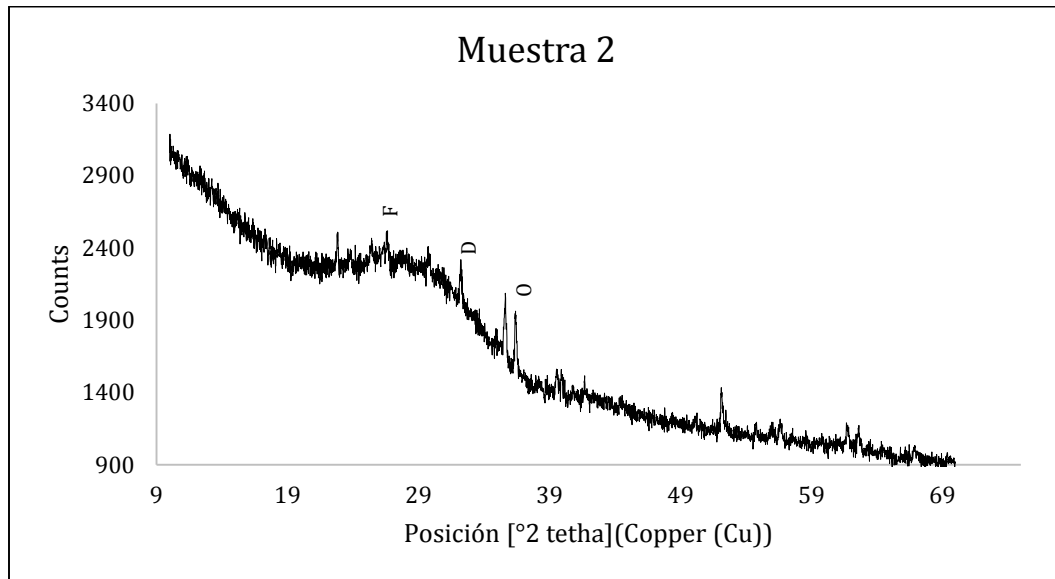
2	5	1550	1.9	0.1
2	10	1550	2.0	0.0
2	15	1550	1.0	0.1
2	20	1550	0.4	0.1
3	5	1450	1.4	0.1
3	10	1450	6.3	0.7
3	15	1450	5.1	1.1
3	20	1450	3.7	0.1
3	5	1500	4.0	0.1
3	10	1500	2.3	0.1
3	15	1500	1.6	0.1
3	20	1500	0.7	0.1
3	5	1550	1.9	0.1
3	10	1550	1.1	0.1
3	15	1550	0.5	0.1
3	20	1550	0.4	0.1

### 5.4.2 Difracción de Rayos X

Los resultados de difracción de rayos X muestran, que las escorias tienen presencia de diópsido ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), tal como se muestra en el análisis termodinámico del proceso de fusión, también se observan forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), olivinos, y clinopiroxenos que son silicatos de magnesio y calcio. Estas especies mineralógicas se observan para las tres muestras. Lo cual se puede corroborar con los difractogramas tomados para dos muestras al azar de las figuras 5-17 y 5-18



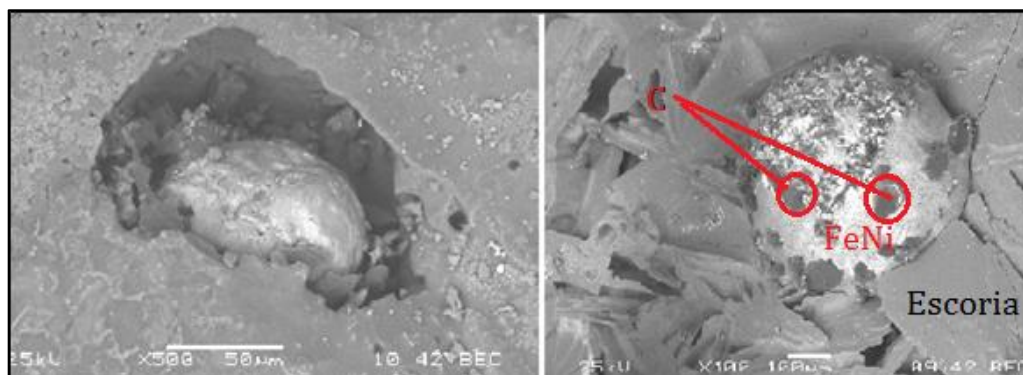
**Figura 5-17:** DRX para una muestra de escoria procesada a 1450°C, en un tiempo de 5 minutos donde, D: Diópsido, C: Clinopiroxenos, F: Forsterita.



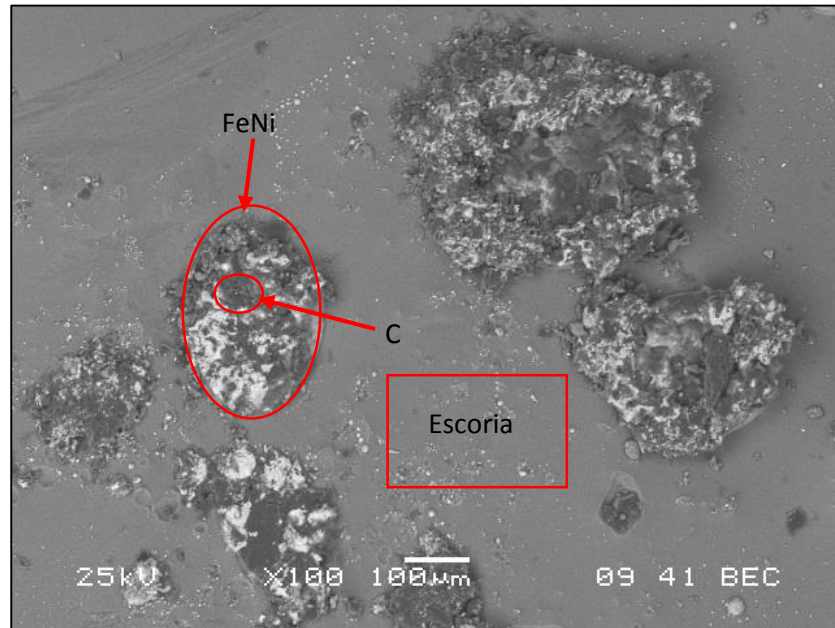
**Figura 5-18:** DRX para una muestra de escoria procesada a 1550°C, en un tiempo de 10 minutos donde, F: Forsterita, D: Dióxido, O: Olivinos

### 5.4.3 Microscopía electrónica de barrido

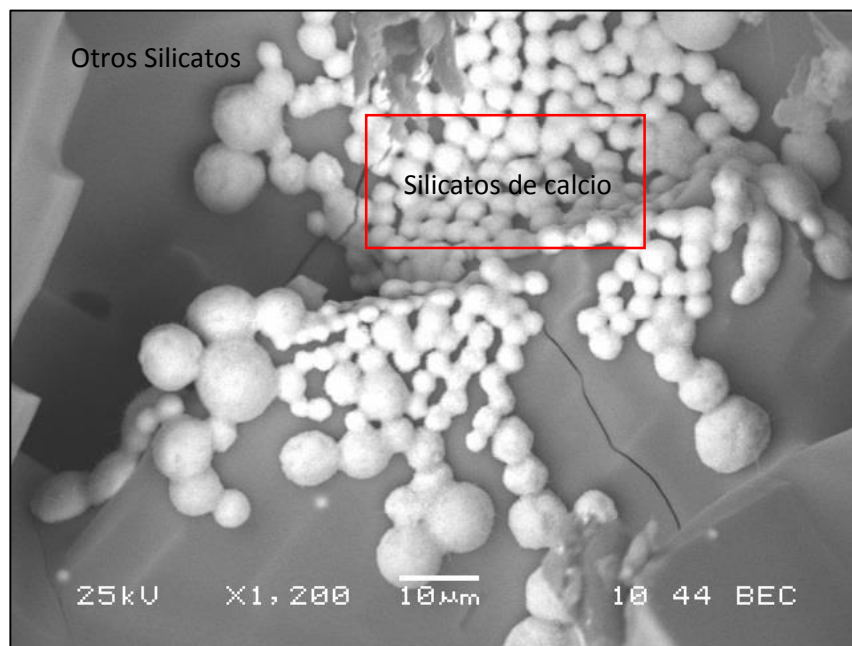
Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido muestran algunas escorias con partículas de ferroníquel atrapado, que a su vez muestran carbono en el metal. Esto se debe a que la temperatura de fusión no es la suficiente para que el metal alcance la densidad y la viscosidad necesarias para que el ferroníquel se desprenda de la escoria. Lo anterior se puede observar en la figura 5-19.



**Figura 5-19:** Microscopía electrónica de barrido para una muestra de escoria procesada a 1500 °C en un tiempo de 5 minutos.



**Figura 5-20.** Microscopía electrónica de barrido para una muestra de escoria procesada a 1550 °C en un tiempo de 15 minutos.



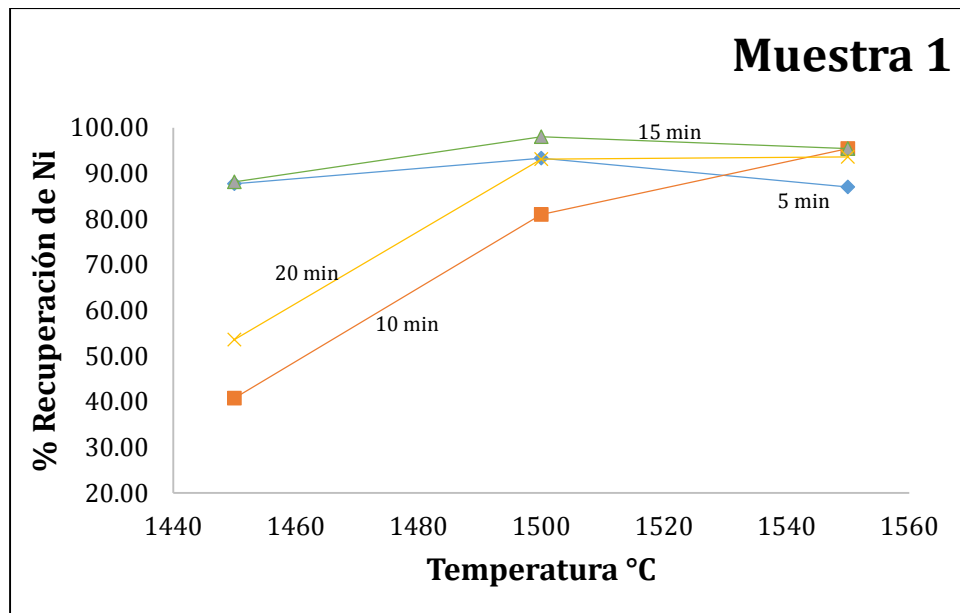
**Figura 5-21** Microscopía electrónica de barrido para una muestra de escoria procesada a 1500 °C en un tiempo de 5 minutos.

La figura 5-20 muestra la microscopía electrónica de barrido de una muestra de escoria procesada a 1550°C, tratada en un tiempo de 15 minutos, en donde se observa que hay ferroníquel atrapado con partículas de carbono.

La figura 5-21 muestra la microscopía electrónica de barrido de una muestra de escoria procesada a 1500°C, tratada en un tiempo de 5 minutos, en donde se observa la formación de silicatos de calcio.

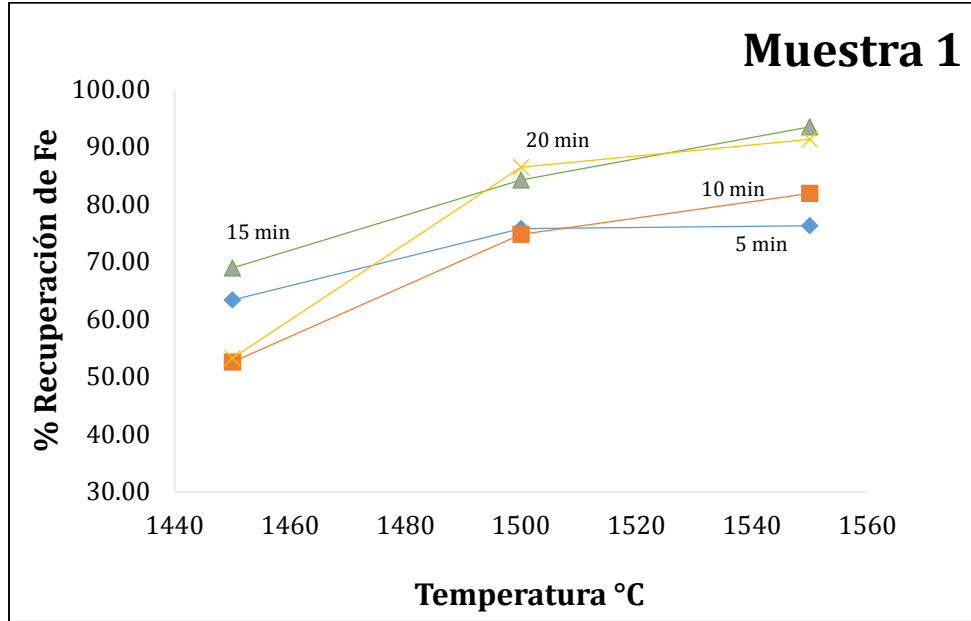
#### 5.4.4 Recuperación de hierro y níquel

La recuperación de hierro y níquel se determinó a partir de los datos de estos elementos obtenidos por absorción atómica descrito en la sección 4-5-2.



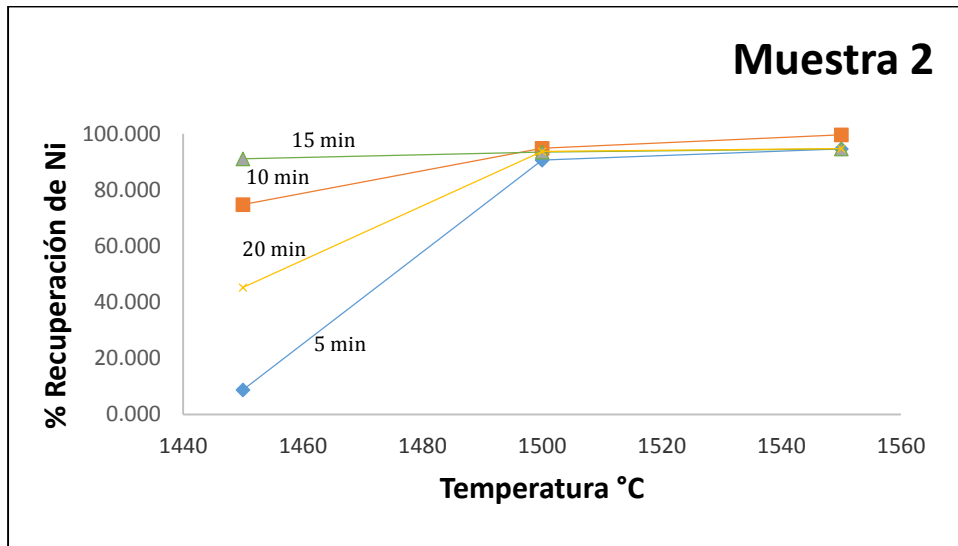
**Figura 5-22.** Porcentaje de recuperación de níquel para la muestra1 con 2.0% de níquel

En la figura 5-22 para la muestra 1, se observa que el porcentaje de recuperación de níquel es similar para los tiempos 10, 15 y 20 minutos a una temperatura de 1550°C. Para los 5 minutos es un poco más bajo, pero se encuentra alrededor de 80%. Indicando que la temperatura es el factor que más afecta los porcentajes de reducción para esta muestra



**Figura 5-23.** Porcentaje de recuperación de hierro para la muestra 1 con 2.0% de níquel

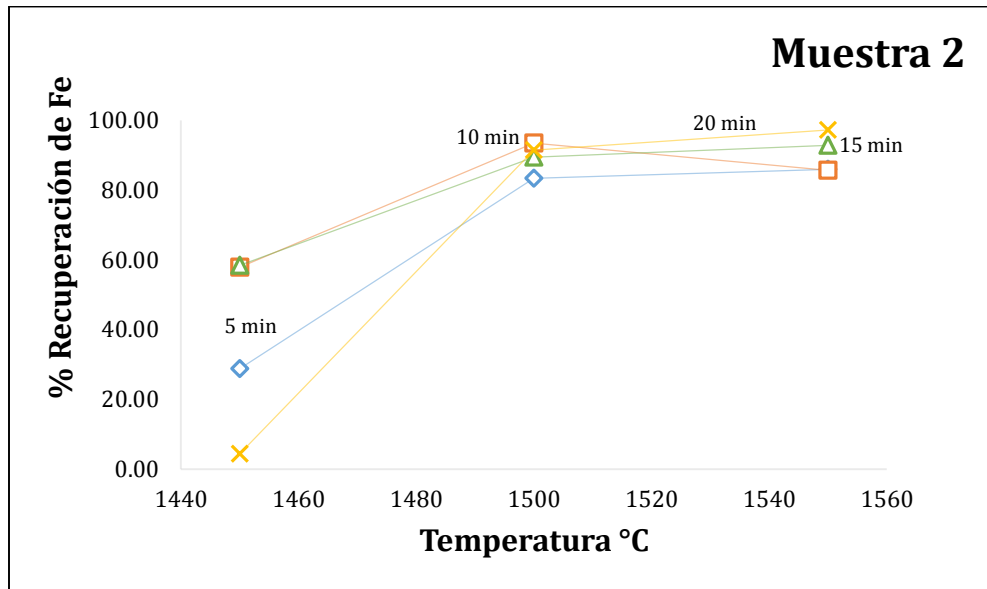
La figura 5-23 muestra el porcentaje de recuperación de hierro y a diferencia con la del níquel se observa que a medida que aumenta el tiempo y la temperatura la recuperación es mayor.



**Figura 5-24.** Porcentaje de recuperación de níquel para la muestra 2 con 1.78% de níquel

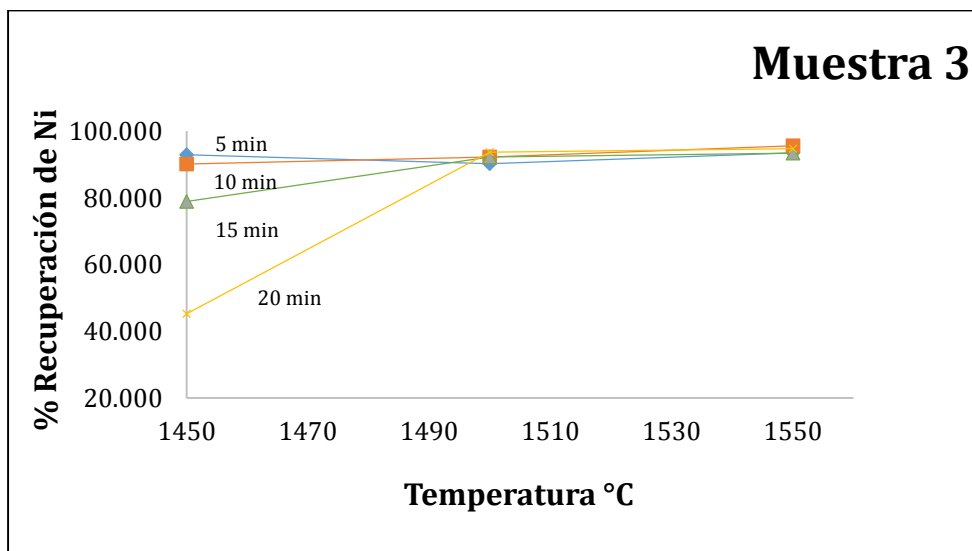
La figura 5-24 muestra el porcentaje de recuperación de níquel para la muestra 2. Se observa que a 1500°C se obtiene una máxima concentración de níquel con un

porcentaje de 94%. Aunque se pueden obtener concentraciones mayores se puede sugerir trabajar a esta temperatura sin dejar pasar tanto tiempo en el proceso.



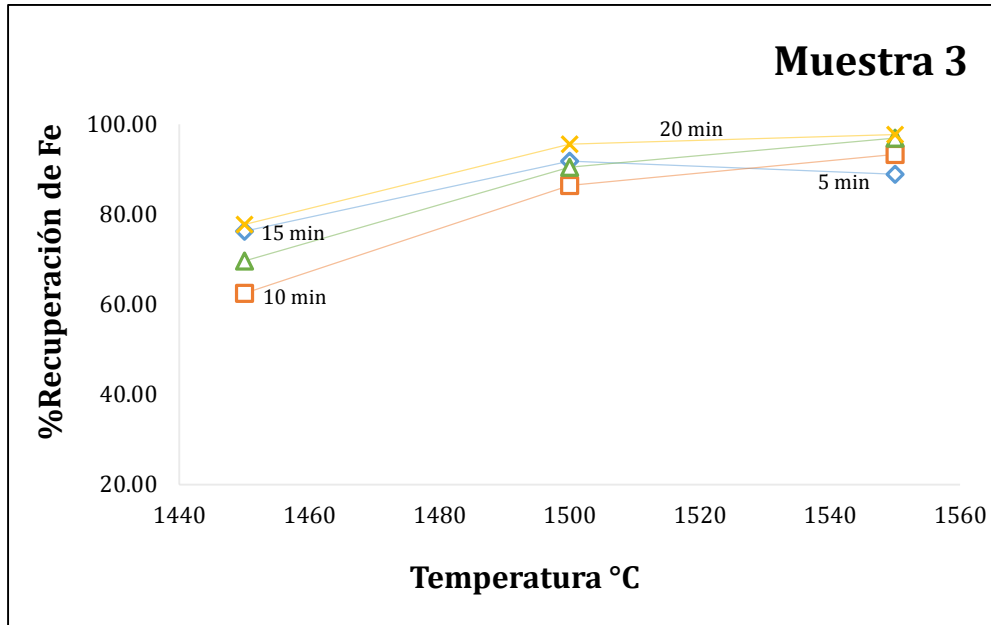
**Figura 5-25.** Porcentaje de recuperación de hierro para la muestra 2 con 1.78 % de níquel

En la figura 5-25 se observa que los mayores porcentajes de recuperación de hierro se obtienen a una temperatura de 1500°C, sugiriendo que se puede trabajar a esta temperatura y los porcentajes de recuperación no son desfavorables.



**Figura 5-26.** Porcentaje de recuperación de níquel para la muestra 3 con 1.42 % de níquel

La figura 5-26 muestra la recuperación de níquel para una muestra con 1.42% de níquel al igual que las otras muestras a 1500 °C se obtiene la máxima recuperación de níquel. Se observa que con esta composición la recuperación a 1450°C es alta por encima del 80% y tiende a ser constante a medida que aumenta el tiempo y la temperatura.



**Figura 5-27.** Porcentaje de recuperación de hierro para la muestra 3 con 1.42 % de níquel.

La figura 5-27 muestra la recuperación del hierro para la muestra 3 con 1.42% de níquel y se observa que a 1500°C se obtiene una máxima recuperación de hierro tendiendo ésta a ser constante.

Las figuras 5-22, 5-24 y 5-26 que señalan los porcentajes de recuperación de níquel para las tres muestras sugieren que a partir de 1500 hasta 1550°C la recuperación tiende a ser constante. La mayor recuperación de níquel se obtuvo con la muestra 2, con un porcentaje de 99.6% a una temperatura de 1550°C y 10 minutos de proceso.

Las figuras 5-23, 5-25 y 5-27 señalan el porcentaje de recuperación de hierro para las tres muestras tratadas. Se observa que esta recuperación aumenta con el incremento de la temperatura y tiende a ser constante en temperaturas por encima de 1500°C. La máxima recuperación de hierro se obtuvo con la muestra 3 con una recuperación de 97.8% a 1550°C en un tiempo de 20 minutos de proceso.

Es importante tener en cuenta que para este tipo de procesos la temperatura es el factor más importante para la recuperación de los metales en estudio.

## 6. Discusión de resultados

La caracterización realizada muestra que las especies mineralógicas presentes en las tres muestras de mineral laterítico de níquel contienen silicatos hidratados de níquel, silicatos de magnesio en forma de forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ) y antigorita ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ), además de la presencia de goethita ( $FeOOH$ ) que corresponde aun hidróxido de hierro.

Estas especies deben ser tratadas por medio de procesos metalúrgicos (químicos), como lo es la pirometalurgia, teniendo en cuenta la cantidad de óxido de magnesio presente y la relación  $SiO_2/MgO$ .

Esta relación es importante para los procesos de fusión porque ayudan a definir las características de la escoria que puede afectar a su vez el refractario y el material fundido en general.

Por medio la microscopia electrónica de barrido se corrobora que el níquel está asociado a la estructura de los silicatos, mostrando una mineralogía compleja, tal como se plantea en la literatura (M. Jiang et al., 2013).

A partir de la caracterización anterior se pudo realizar el análisis de termodinámico del proceso de reducción, el cual mostró que es indispensable la calcinación del mineral con el fin de que las estructuras de silicatos presentes se rompan permitiendo la formación de una composición homogénea en forma de óxidos, para que el proceso de reducción se pueda llevar a cabo, ya que los óxidos de hierro deben pasar por varias etapas para la obtención de hierro metálico tal como se observa en las reacciones 5-2, 5-3 y 5-4 y el óxido de níquel debe reducirse (reacción 5-5), para que en el proceso posterior se suceda la formación de la aleación motivo de estudio.

Así mismo se observó la descomposición de la goethita ( $FeOOH$ ), obteniendo la hematita ( $Fe_2O_3$ ) como óxido de hierro inicial e indispensable para el proceso de reducción.

El análisis termodinámico permite concluir que los minerales lateríticos de níquel y en general este tipo de minerales, deben pasar por una etapa previa de secado, calcinación y reducción para poder someterlos a procesos de fusión, porque debe garantizarse una

concentración de especies homogénea y la reducción parcial del hierro y facilita la fusión en el horno eléctrico de arco. Si no se lleva a cabo la etapa en mención la recuperación del hierro y el níquel en forma de ferroníquel no sería suficiente y el proceso de fusión tomaría más tiempo incrementando así el consumo de energía.

Es importante la selección del material que genera el agente reductor, ya que este juega un papel indispensable en la reducción de minerales lateríticos de níquel, debido a sus contenidos de hierro.

Se trabajaron diferentes tipos de carbón, se utilizó melaza y coque. La melaza mostró buenos resultados de reducción, por encima del 90% de reducción del Fe, al igual que cuando ésta se mezcla con coque con un porcentaje de reducción del 80%. Pero es claro que la melaza se descompone a bajas temperaturas, por debajo de 186°C, tal como se muestra en la reacción 6-1. Por lo tanto, al subir hasta 1000°C el CO<sub>2</sub> (g) que se forma genera el agente reductor y, por lo tanto, no queda carbono residual que ayude a completar el proceso de reducción en la fusión del material calcinado.



El coque fue uno de los materiales seleccionado para este proceso porque además de disponer de un alto contenido de carbono fijo es un buen reductor y no aporta al material muchas impurezas tales como el azufre. Otro factor importante, que influye en la termodinámica del proceso y en el resultado final, es la relación de C/O, que es determinante cuando se requiere la formación del CO (g) como agente reductor.

Se propone el uso de una relación de C/O=1, ya que la cantidad de oxígeno que se quiere eliminar debe ser la misma de carbono que se debe adicionar, tal como lo explica (Tanaka et al., 2011). Con el uso de la relación C/O=1, se obtuvieron porcentajes de reducción altos, por encima de 95% para el hierro y 100% para el níquel, de acuerdo al análisis termodinámico realizado.

Con los parámetros y variables establecidos en el proceso de calcinación y fusión, se procedió a realizar el análisis termodinámico del proceso de fusión con el fin de establecer variables y parámetros para la obtención de ferroníquel a diferentes temperaturas.

El análisis termodinámico del proceso de fusión muestra que llevar a estado líquido materiales con altos contenidos de óxido de magnesio puede generar puntos de fusión elevados, y por lo mismo se recomienda agregar un fundente, en este caso se utilizó óxido de calcio, el que fue estudiado adicionándose porcentajes entre el 3 y el 20%.

Con 20% de CaO se obtuvo una especie mineralógica llamada dióxido, que es un silicato de calcio magnesio (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), el cual tiene un punto de fusión aproximado

de 1396°C y favorece la formación del ferroníquel a más bajas temperaturas. Por lo tanto, fue posible la obtención de la aleación a 1450, 1500 y 1550°C. El índice de basicidad se aumentó hasta 0.81 para la muestra 1, 0.8 para la muestra 2 y 1.09 para la muestra 3, obteniendo puntos de fusión de 1463, 1466 y 1442°C respectivamente.

La variación en el índice de basicidad favorece el proceso de obtención de ferroníquel, pero a la vez favorece el proceso de absorción del carbono en la muestra de metal y la posible difusión de otros elementos como el azufre, el silicio, etc., tal como lo señalan M. Liu y colaboradores (M. Liu et al., 2014), lo que podría llevar a que el material no tenga las propiedades adecuadas para su uso como materia prima de otros procesos.

Los análisis por difracción de rayos X de las muestras de escoria corroboran la formación del dióxido de silicio ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), en mención y permiten observar que hay partículas de ferroníquel en la escoria con carbono, lo que lleva a concluir que se favorecen los puntos de fusión, pero se alteran otras propiedades del proceso.

Los análisis de absorción atómica mostraron que los porcentajes bajos de níquel y de hierro en la escoria dan buenos resultados cuando se habla de recuperación de níquel. Se obtuvieron resultados de recuperación del 99.6% para el níquel y 97.8% para el hierro.

Con los resultados de recuperación de hierro y níquel se puede concluir que para la obtención de ferroníquel no es necesario incrementar la temperatura de proceso. Trabajar a una temperatura de proceso de 1500°C es suficiente para la obtención de una buena recuperación de los metales en mención. Lo anterior se puede sugerir como un mejoramiento en las condiciones operacionales del proceso, lo que ayudaría a reducir los consumos de energía para la obtención del ferroníquel motivo de estudio.

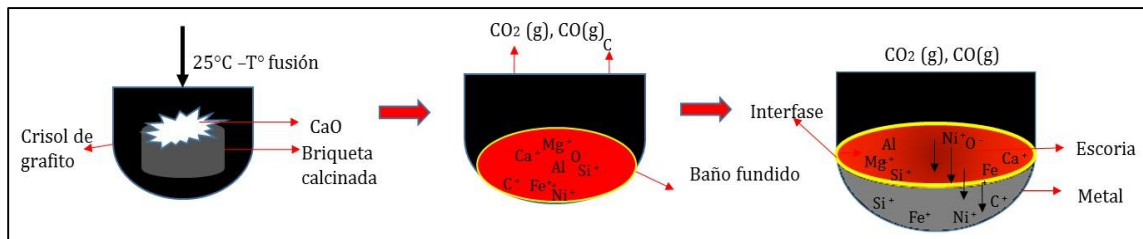
Con estos resultados se estableció el equilibrio a partir del cual se hicieron los experimentos de fusión para la evaluación del mecanismo que se presenta cuando se trabajan altas temperaturas de proceso.

## 7. Modelamiento cinético del proceso RKEF

### 7.1 Mecanismo de reacción

Como se describió en el capítulo 4 de procedimiento experimental se tienen dos etapas fundamentales en el proceso RKEF. La primera etapa, se definió como el proceso de calcinación – reducción, y una segunda etapa que es el proceso de fusión

Este estudio cinético se basa en la segunda etapa, correspondiente al proceso de fusión del producto calcinado. En esta etapa teniendo en cuenta los resultados obtenidos prevalecen los mecanismos de control por reacción, y por difusión a través de la interfase metal – escoria, que sucede en estado líquido.



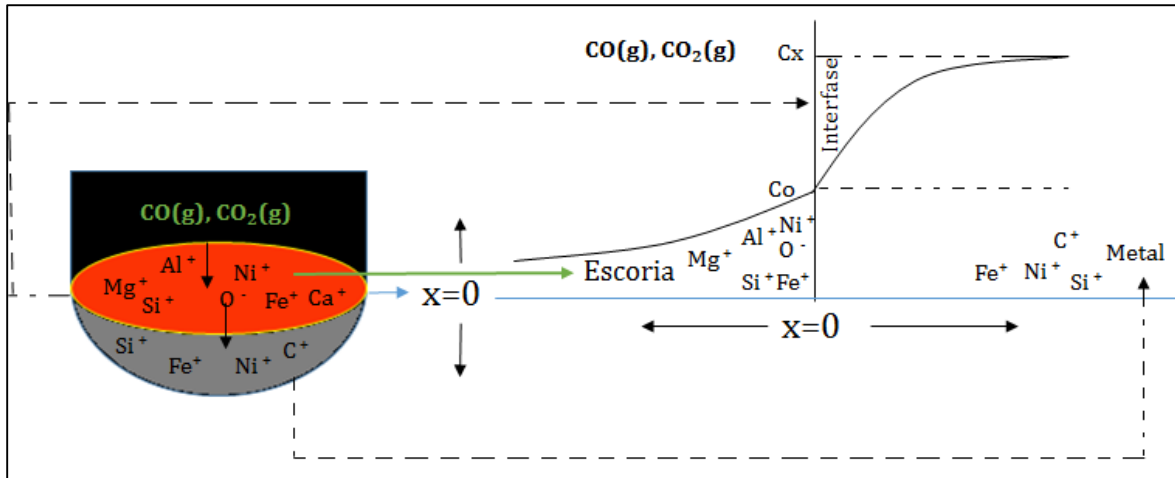
**Figura 7-1:** Mecanismo de difusión de hierro y níquel en la interfase metal-escoria.

La figura 7-1 muestra el mecanismo de fusión desde una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  hasta la formación del ferroníquel. En la figura 7-1 a), se observa el momento en que la briqueta calcinada, se coloca en un crisol de grafito con un porcentaje de CaO, la temperatura comienza a elevarse hasta obtener lo que se muestra en la figura 7-1 b).

Aquí se observa que el CaO se ha fundido completamente con el material obteniéndose un baño líquido por debajo de los  $1450^{\circ}\text{C}$ , en este fundido aún no hay separación de fases metal-escoria y el material es viscoso, es decir, que aún no se ha alcanzado la temperatura ni el tiempo, adecuados para la obtención de las dos fases en estudio.

Es importante tener en cuenta que en el intervalo de temperaturas de  $1450 - 1500^{\circ}\text{C}$  se pueden originar algunas reacciones químicas importantes tales como la generación

del gas reductor ( $\text{CO}(\text{g})$ ), la formación del ferroníquel, la formación de algunos silicatos como es el diópsido por la presencia del  $\text{CaO}$ , entre otras. Dichas reacciones ocurren en esta etapa ya que, a estas temperaturas la recuperación de metal va aumentando progresivamente, y son reacciones que necesariamente tienen que ocurrir hasta la formación completa de la aleación. Aunque el hierro con la ayuda de la adición del  $\text{CaO}$  forma la mayor cantidad de metal, cabe destacar que este no se reduce en su totalidad quedando en la escoria, como óxido de hierro, aportando a esta fase propiedades importantes y necesarias a la hora de realizar la colada del fundido.



**Figura 7-2.** Esquema representativo del proceso de fusión y perfiles de concentración

La figura 7-2 muestra los perfiles de concentración esperados en el proceso de fusión de lateritas de níquel. Se observa la interfase ubicada a una distancia  $x = 0$ . El metal se encuentra separado de la escoria por dicha interfase en donde los elementos como el hierro y el níquel motivo de estudio la atraviesan con el fin de formar la aleación.

Elementos como el carbono y el silicio muchas veces pasan al metal debido a las reacciones ocurridas en la interfase. La escoria se forma encima del metal, aquí se quedan los elementos capaces de estar en forma de óxido tal como el magnesio, aluminio, silicio y calcio, en la mayoría de los casos, ya sea porque las temperaturas no han sido suficientes y quedan cantidades apreciables de óxido de hierro. Además, se observa en la parte de arriba la formación de gases tales como el monóxido y el dióxido de carbono generados por la reacción del oxígeno de la atmósfera y el carbono de los crisoles.

Con el incremento de la temperatura, el carbono residual presente en el producto de la reducción y el carbono del crisol, reaccionan con el oxígeno de la atmósfera formando  $\text{CO}_2(\text{g})$ , etapa que comienza a los  $200^\circ\text{C}$ , en donde hay una estabilidad del  $\text{CO}_2(\text{g})$ . A medida que se incrementa la temperatura comienza la formación de  $\text{CO}(\text{g})$ ,

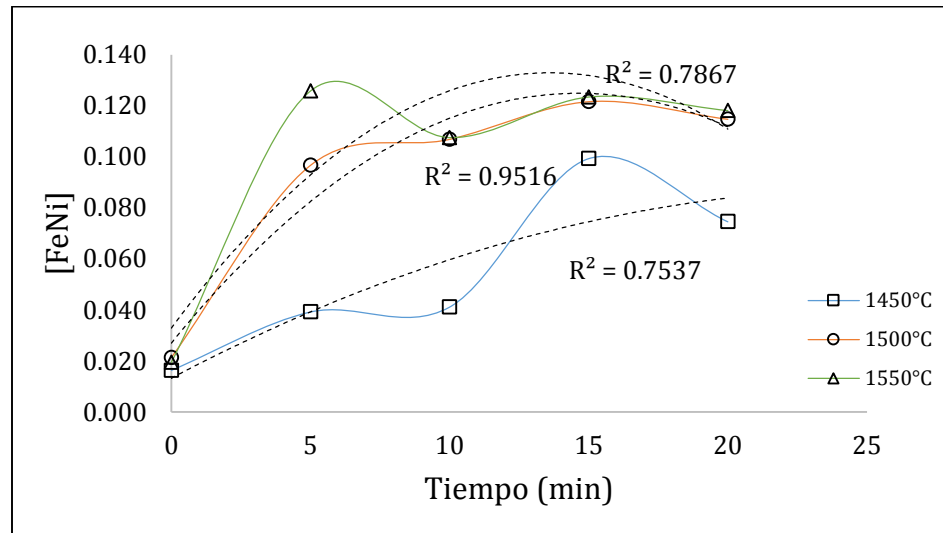
esto ocurre por encima de los 580°C con un  $\Delta G = -0.603$  kJ, este gas es el agente reductor que pasa a través de las partículas de calcina transformando el óxido de hierro (FeO), que falta por reducir en hierro metálico. El CO (g) se obtiene de la reacción del CO<sub>2</sub> (g) con carbono en exceso, el cual, se asume que se obtiene del desprendimiento del carbono de los crisoles de grafito, en los que se lleva a cabo el proceso de fusión del material calcinado. La determinación del consumo de carbono de los crisoles se tomó de acuerdo a lo planteado en la sección 4-5-2 de la metodología. En esta etapa, el óxido de hierro empieza a descomponerse a una temperatura de 722.34°C con un  $\Delta G = -0.512$  kJ.

A 1000°C se tiene una formación completa de CO (g) y se reduce la mayor cantidad de FeO a hierro metálico, aquí se observa la estabilidad de estas dos especies por encima de 1000°C.

A los 1450°C cuando ya hay una separación de fases (metal- escoria) tal como se observa en la figura 7-1 c), se asume que se suceden varias reacciones las que alcanzan el equilibrio pero que van generando otras, por lo que se puede decir, que en la interfase hay reacción permanente. En las reacciones metal-escoria, la carga y descarga de iones es necesaria para que las especies reaccionen, y los productos de estas reacciones crucen la interfase.

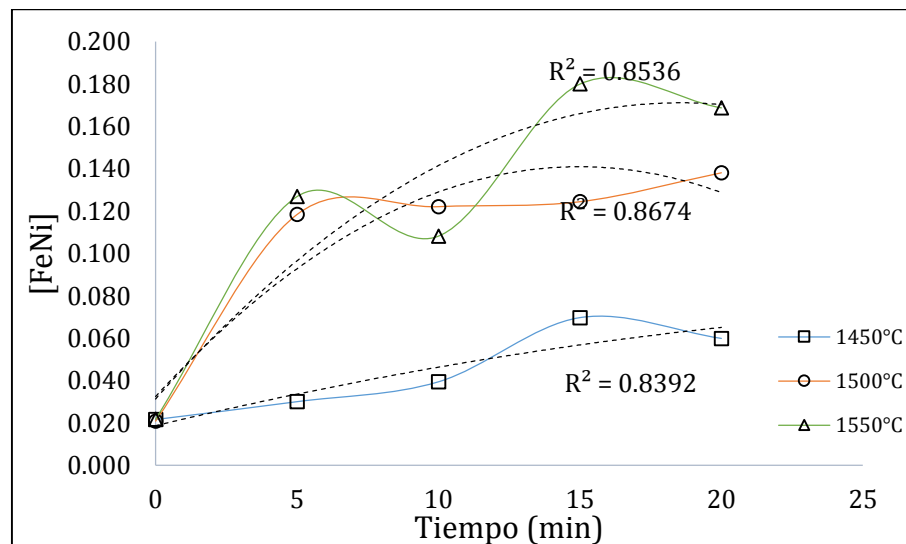
En esta carga y descarga de iones una reacción química en la interfase es necesaria, no solo hay intercambio de estos iones hacia la escoria, sino que comienza la formación de la aleación, generándose el ferroníquel, motivo de estudio. Adicionalmente, con el paso de los átomos hacia el metal, también se arrastran otros elementos hacia esta fase metálica tales como, el silicio y el carbono obtenido de los crisoles utilizados, para el caso del sistema RKEF, el carbono de los electrodos de grafito utilizados para la generación del arco eléctrico.

Para describir mejor la cinética del proceso de fusión de material calcinado, producto del tratamiento de los minerales lateríticos de níquel, se hizo una correlación de las tres variables tomadas del diseño experimental desarrollado, que son, composición, temperatura y tiempo.



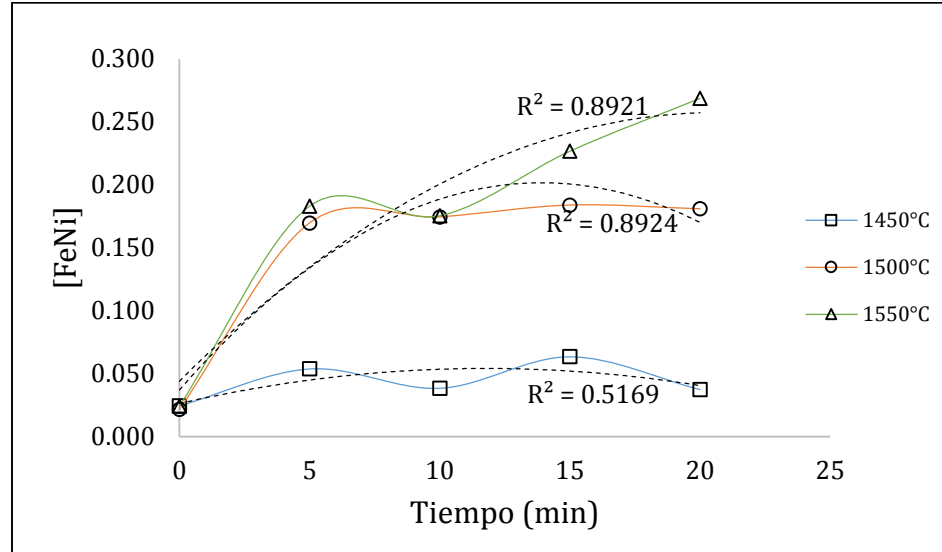
**Figura 7-3:** Concentración de ferroníquel en la fase metálica obtenido a 1450°C, 1500°C y 1550°C con respecto al tiempo para una muestra de mineral de 2.0% de níquel.

En la figura 7-3 se observa que la concentración de ferroníquel disminuye a medida que pasa el tiempo y en algunas ocasiones es más elevado.



**Figura 7-4:** Concentración de ferroníquel en la fase metálica obtenido a 1450°C, 1500°C y 1550°C con respecto al tiempo para una muestra de mineral de 1.78% de níquel

La figura 7-4 muestra la concentración de ferroníquel, al igual que para la muestra 1 se exhibe que no es un comportamiento lineal cuando se relaciona con el tiempo.



**Figura 7-5:** Concentración de ferróníquel en la fase metálica obtenido a 1450°C, 1500°C y 1550°C con respecto al tiempo para una muestra de mineral de 1.42% de níquel

La figura 7-5 muestra la concentración de ferróníquel para la muestra 3, exhibiendo el mismo comportamiento que las otras dos muestras.

Las concentraciones de ferróníquel dependen directamente de la temperatura tal como se observa en las figuras anteriores. Las concentraciones con respecto al tiempo no son lineales lo que implica que se estudie con más detenimiento el mecanismo asociado para este tipo de procesos a altas temperaturas.

## 7.2 Aplicación de la segunda Ley de Fick en el sistema RKEF

Para el estudio del comportamiento de los minerales lateríticos de níquel, cuando se someten a procesos de fusión para la obtención de ferróníquel, se tuvo en cuenta la segunda ley de Fick, que describe el estado dinámico de la difusión de los átomos con la ecuación diferencial 3-6. La solución de esta ecuación depende de las condiciones de frontera para cada caso en particular.

Una solución para este tipo de ecuación diferencial en un sistema donde se presentan dos fases (metal-escoria), se describe en la sección 4.6 de la metodología, donde se establecen las condiciones de frontera para el sistema en estudio.

**Tabla 7-1:** Datos de la función error para los datos experimentales obtenidos

Muestra	Tiempo (seg)	Temperatura(°C)	Cx [FeNi]t	Co [FeNi]i	$\text{Erf}(x/2\sqrt{Dt}) = \frac{C_x - C_o}{C_x - C_o}$	$(x/2\sqrt{Dt})$
1	0	1450	0.016	0.016	0.00	0.00
1	300	1450	0.039	0.016	0.58	0.57
1	600	1450	0.041	0.021	0.49	0.47
1	900	1450	0.099	0.017	0.83	0.98
1	1200	1450	0.075	0.020	0.73	0.77
1	0	1500	0.021	0.021	0.00	0.00
1	300	1500	0.097	0.021	0.78	0.87
1	600	1500	0.107	0.022	0.80	0.90
1	900	1500	0.122	0.019	0.84	1.00
1	1200	1500	0.115	0.021	0.82	0.94
1	0	1550	0.019	0.019	0.00	0.00
1	300	1550	0.126	0.019	0.85	1.01
1	600	1550	0.108	0.014	0.87	1.08
1	900	1550	0.123	0.021	0.83	0.98
1	1200	1550	0.118	0.021	0.83	0.96
2	0	1450	0.022	0.022	0.00	0.00
2	300	1450	0.030	0.022	0.28	0.25
2	600	1450	0.039	0.022	0.45	0.42
2	900	1450	0.070	0.022	0.68	0.71
2	1200	1450	0.060	0.023	0.62	0.62
2	0	1500	0.021	0.021	0.00	0.00
2	300	1500	0.118	0.021	0.82	0.96
2	600	1500	0.122	0.023	0.81	0.94
2	900	1500	0.124	0.021	0.83	0.97
2	1200	1500	0.138	0.019	0.86	1.05
2	0	1550	0.022	0.022	0.00	0.00
2	300	1550	0.127	0.022	0.83	0.97
2	600	1550	0.108	0.015	0.86	1.05
2	900	1550	0.180	0.021	0.88	1.11
2	1200	1550	0.169	0.023	0.86	1.05
3	0	1450	0.024	0.024	0.00	0.00
3	300	1450	0.154	0.024	0.84	1.00
3	600	1450	0.038	0.023	0.39	0.37
3	900	1450	0.063	0.024	0.63	0.63
3	1200	1450	0.037	0.022	0.41	0.38
3	0	1500	0.022	0.022	0.00	0.00
3	300	1500	0.170	0.022	0.87	1.08
3	600	1500	0.175	0.022	0.87	1.08

3	900	1500	0.184	0.024	0.87	1.08
3	1200	1500	0.181	0.023	0.87	1.08
3	0	1550	0.024	0.024	0.00	0.00
3	300	1550	0.183	0.024	0.87	1.06
3	600	1550	0.175	0.023	0.87	1.08
3	900	1550	0.227	0.023	0.90	1.16
3	1200	1550	0.269	0.023	0.91	1.21

La tabla 7-1 muestra los datos de las concentraciones  $C_x$ ,  $C_o$  y los datos de la función error y hallados por interpolación.

A partir de los datos de la función error se pudo obtener el coeficiente de difusión, para los diferentes tiempos y temperaturas estudiados experimentalmente, dichos datos se muestran en la tabla 7-2

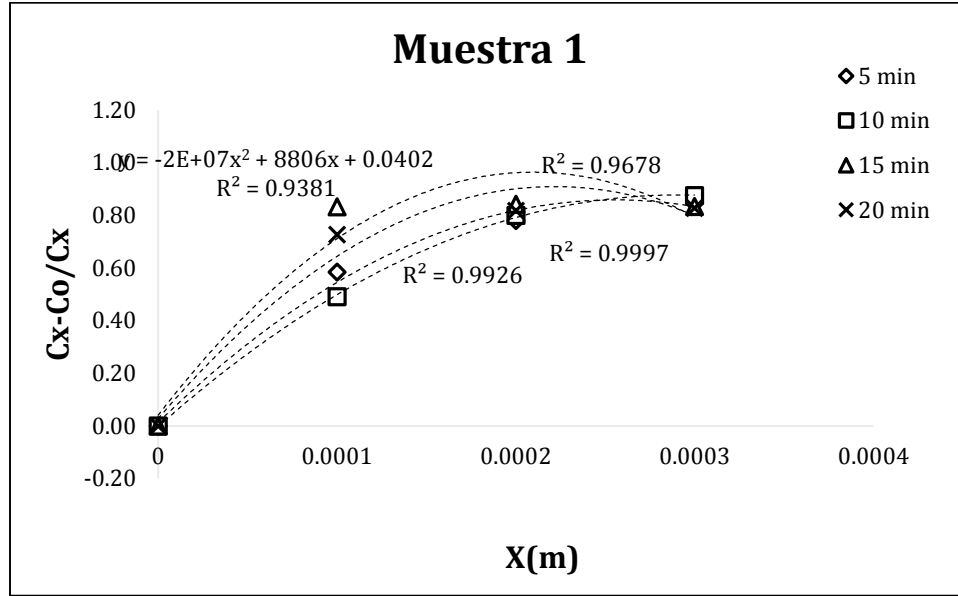
**Tabla 7-2** Coeficientes de difusión

Muestra	Tiempo (seg)	Temperatura(°C)	D (m <sup>2</sup> /s)
1	0	1450	-
1	300	1450	3E-11
1	600	1450	8E-11
1	900	1450	3E-11
1	1200	1450	6E-11
1	0	1500	-
1	300	1500	1E-11
1	600	1500	2E-11
1	900	1500	3E-11
1	1200	1500	4E-11
1	0	1550	-
1	300	1550	8E-12
1	600	1550	1E-11
1	900	1550	3E-11
1	1200	1550	4E-11
2	0	1450	-
2	300	1450	1E-10
2	600	1450	9E-11
2	900	1450	5E-11
2	1200	1450	9E-11
2	0	1500	-
2	300	1500	9E-12
2	600	1500	2E-11
2	900	1500	3E-11

2	1200	1500	3E-11
2	0	1550	-
2	300	1550	9E-12
2	600	1550	2E-11
2	900	1550	2E-11
2	1200	1550	3E-11
3	0	1450	-
3	300	1450	8E-12
3	600	1450	1E-10
3	900	1450	6E-11
3	1200	1450	2E-10
3	0	1500	-
3	300	1500	7E-12
3	600	1500	1E-11
3	900	1500	2E-11
3	1200	1500	3E-11
3	0	1550	-
3	300	1550	7E-12
3	600	1550	1E-11
3	900	1550	2E-11
3	1200	1550	2E-11

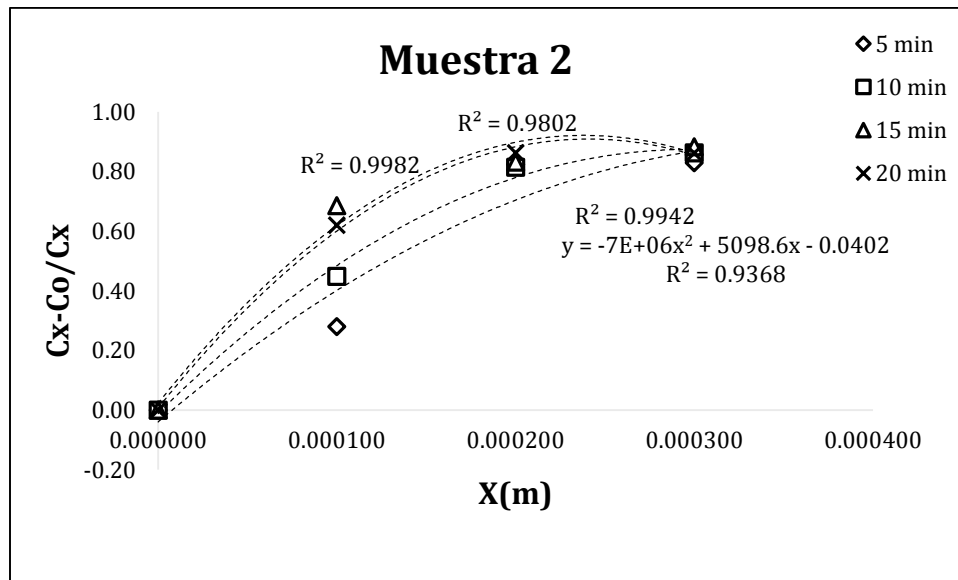
En la tabla 7-2 se muestran los datos de las concentraciones ( $C_o$ ,  $C_x$ ) y los coeficientes de difusión determinados para cada uno de los tiempos y temperaturas estudiadas.

Los coeficientes de difusión para cada ensayo muestran que tienen una tendencia a incrementar y volverse constantes a medida que aumentan las temperaturas y los tiempos. Esta es una característica de los coeficientes de difusión en procesos de fusión controlados por difusión.



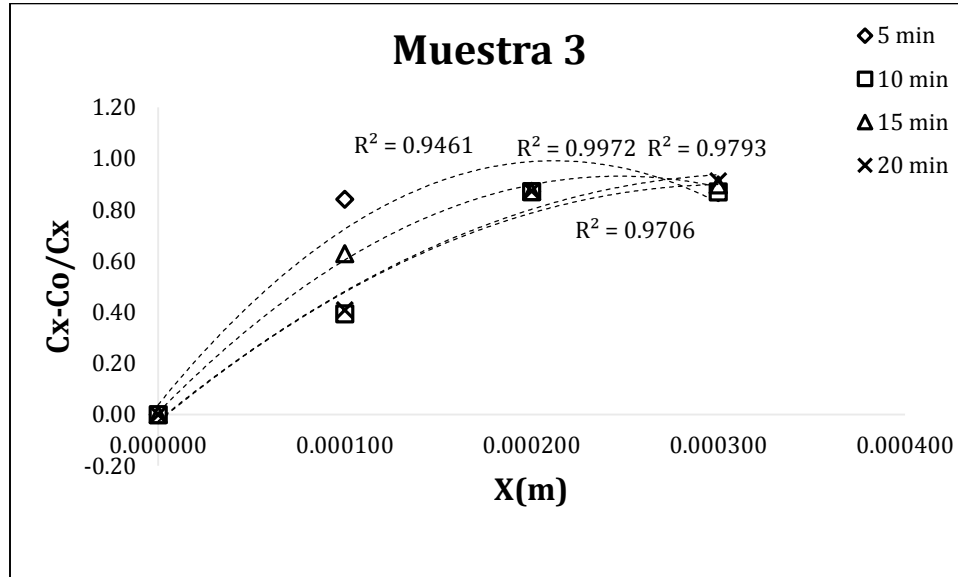
**Figura 7-6** Concentración de ferróniquel para una muestra de material fundido con contenido de 2.0% de níquel con respecto a la distancia desde la interfase hacia el seno del metal.

En la figura 7-6 se observa la variación de la concentración para la muestra 1. Se observa que a medida que se avanza en una distancia  $x$  la concentración incrementa levemente, tendiendo a ser cero.



**Figura 7-7.** Concentración de ferróniquel para una muestra de material fundido con contenido de 1.78 % de níquel con respecto a la distancia desde la interfase hacia el seno del metal.

La figura 7-7 muestra la variación de la concentración de ferroníquel para la muestra 2. Se observa que a medida que avanza el frente de reacción la concentración aumenta tendiendo a ser cero.



**Figura 7-8.** Concentración de ferroníquel para una muestra de material fundido con contenido de 1.42 % de níquel con respecto a la distancia desde la interfase hasta el seno del metal.

La figura 7-8 muestra la variación de la concentración de la muestra 3. Se observa la misma tendencia que las otras dos muestras, en donde la concentración tiende a ser cero.

Las gráficas de las figuras 7-6 a 7-8 exhiben el mismo comportamiento para tres composiciones de mineral laterítico de níquel diferentes. Es importante observar que para tiempos de 15 y 20 minutos la concentración de metal es mayor, indicando que el tiempo es una variable que afecta la obtención de la aleación. El comportamiento de la concentración de ferroníquel es polinómico de segundo grado, lo que quiere decir que la concentración tiende a cero. Esto se debe a que el proceso llega al equilibrio, en otras palabras, el proceso de formación del ferroníquel finaliza.

La ecuación (7-3) es la ecuación representativa (ajuste), que se puede obtener de los gráficos 7-6 a 7-8 para la variación de la concentración de ferroníquel y está dada por:

$$y = -2E07x^2 + 8806x + 0.0402 \quad (7-3)$$

A partir de la ecuación 7-3 obtenida de los gráficos que representan la concentración de ferroníquel con respecto a un desplazamiento  $x$ , se puede realizar el ajuste para el caso particular con la aplicación de la segunda Ley de Fick, obteniendo la ecuación 7-4

$$\frac{Cx - C_o}{Cx} = \left(\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\right)^2 x^2 + \left(\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\right) x + Sh \quad (7-4)$$

La ecuación (7-4) muestra que los coeficientes que acompañan a la distancia  $x$  son la relación del coeficiente de difusión y el tiempo  $\left(\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\right)$ , con la misma tendencia para las tres muestras, y  $Sh$  es el número adimensional de Sherwood. Este número adimensional representa la efectividad de la transferencia de masa en la interfase y está dado por (Cengel, 2007):

$$Sh = \frac{kc*x}{D} \quad (7-5)$$

La razón de transferencia de masa por convección se puede expresar como

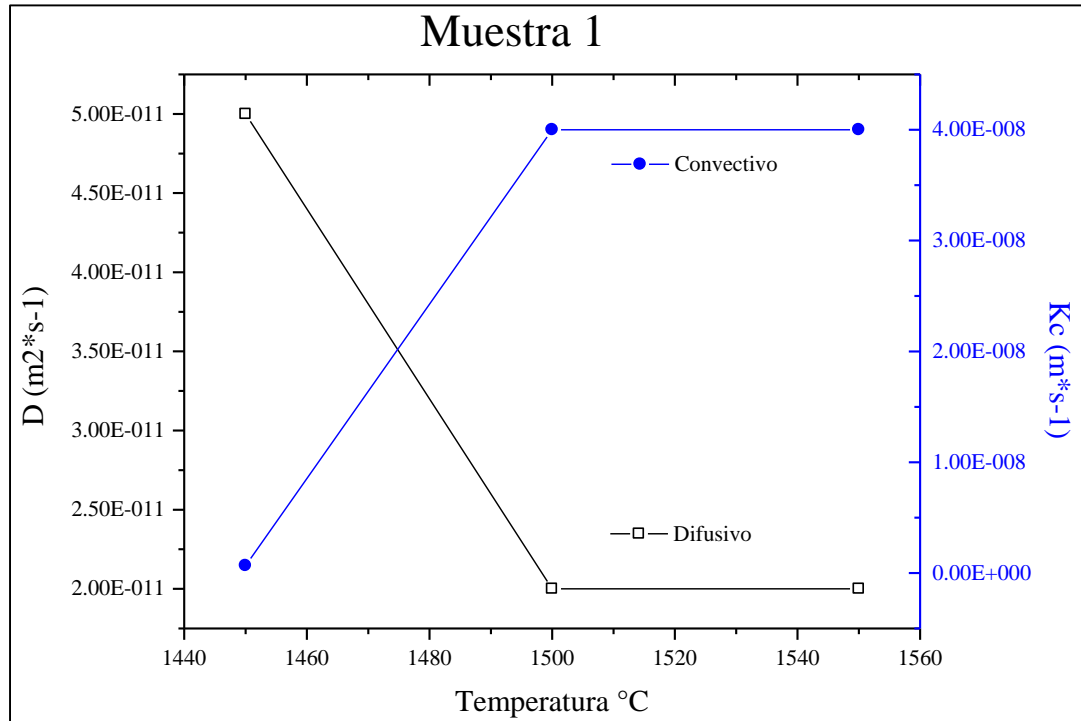
$$J = kc(C_o - C_x) \dots\dots\dots(7-6)$$

Teniendo en cuenta el flujo difusional obtenido a partir de la primera Ley de Fick y el flujo convectivo de la ecuación 7-6 se puede determinar el coeficiente de convección y se pueden relacionar tal como se muestra en la ecuación (7-5).

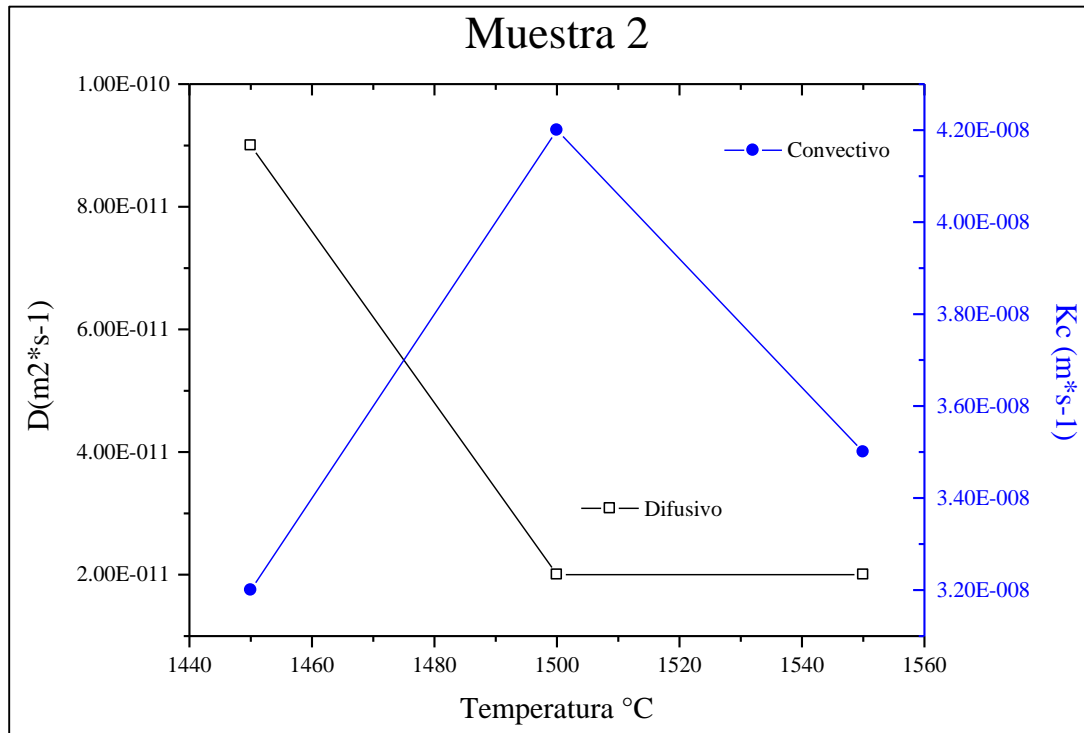
Así mismo, al representar gráficamente los coeficientes de difusión y de convección se puede obtener un incremento en los convectivos y una disminución en los difusivos. Esto sucede debido a que los dos mecanismos ocurren paralelamente, pero uno de los dos tiende a predominar en el proceso. En el caso de la fusión predomina el flujo convectivo debido a la formación de las dos fases, metal y escoria, quiere decir que el movimiento de masa está ocurriendo y que se producen reacciones en la interfase que favorecen la formación de la aleación.

Para un mejor entendimiento se obtuvieron las figuras 7-9 a 7-11.

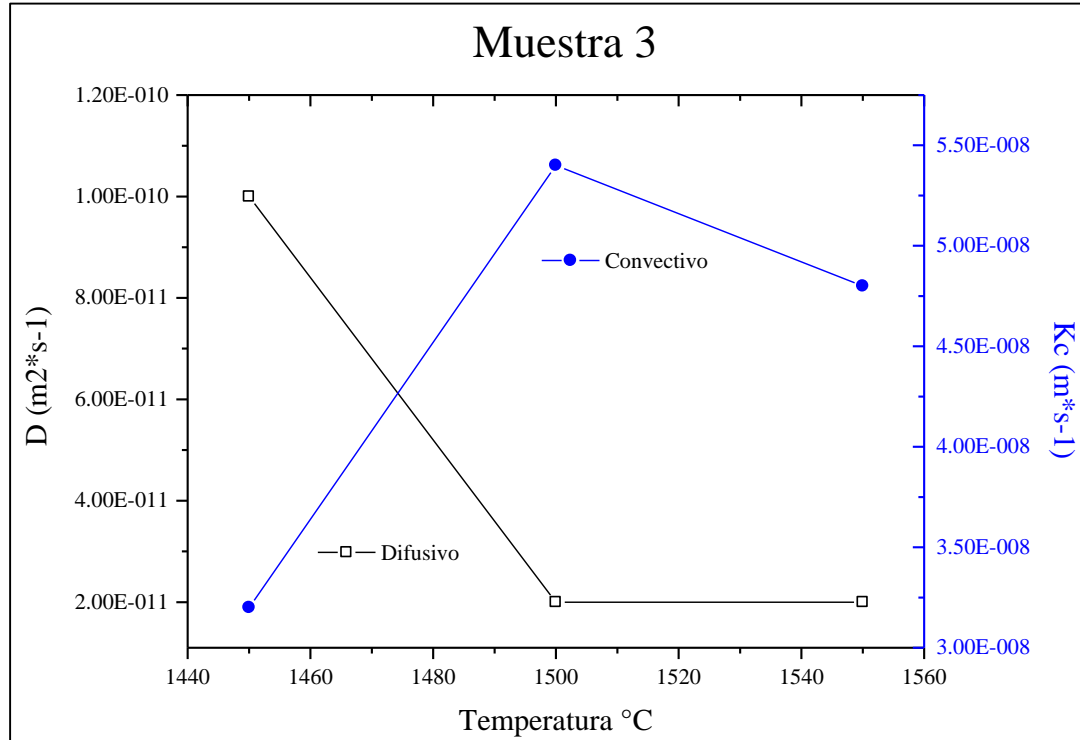
La figura 7-9 a 7-11 representan el comportamiento de los coeficientes de difusión y convección para las tres muestras en estudio. Se observa que los coeficientes de convección aumentan con respecto a la temperatura y los de difusión disminuyen. Los coeficientes de difusión tienden a volverse constantes a una temperatura de 1500°C. es importante tener en cuenta que el proceso está siendo controlado más por convección, debido al movimiento de masa que se está generando. Y cuando los coeficientes de convección aumentan los difusivos tienden a disminuir. Cuando los coeficientes de convección empiezan a disminuir los de difusión comienzan a volverse constantes, condición muy común cuando se aplica la segunda Ley de Fick.



**Figura 7-9.** Coeficientes de difusión y convección para una muestra de 2.0% Ni

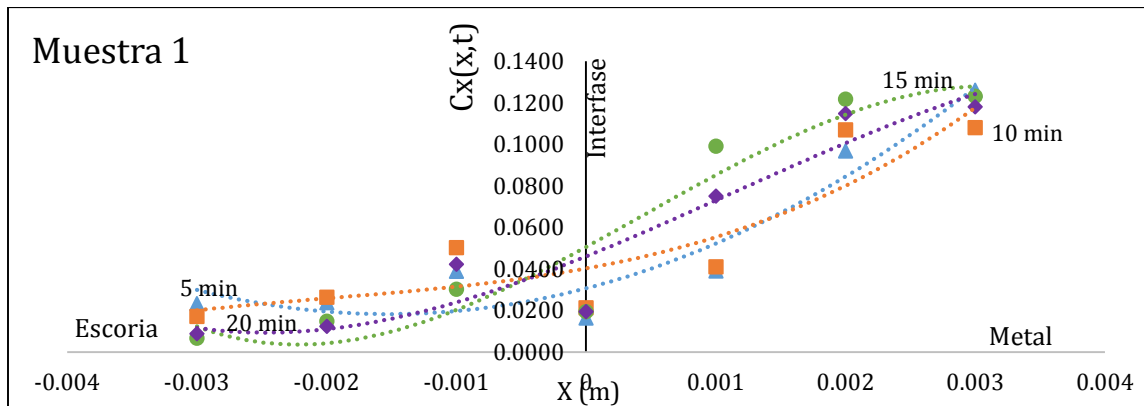


**Figura 7-10.** Coeficientes de difusión y convección para una muestra de 1.78% Ni



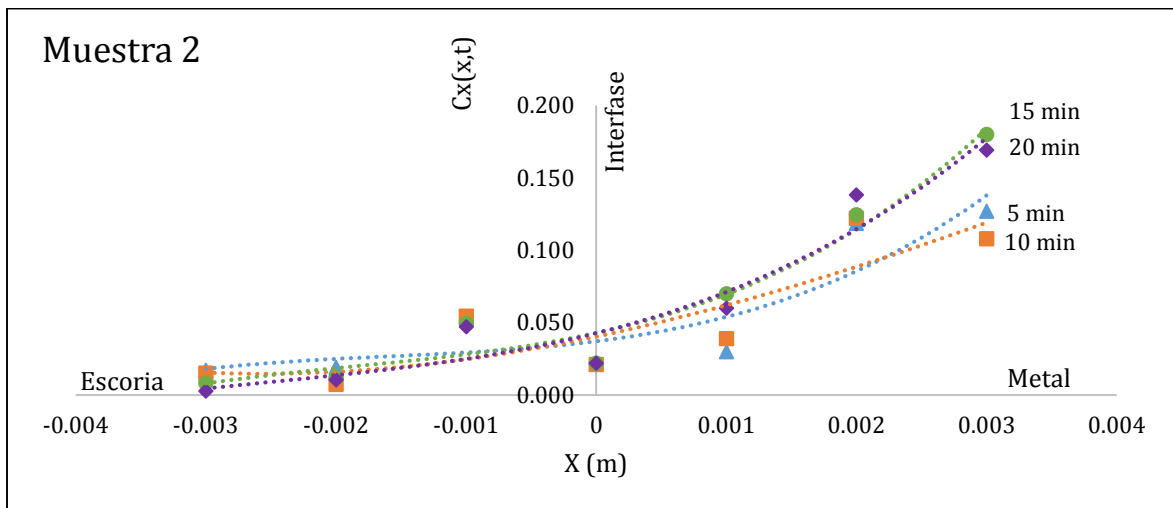
**Figura 7-11.** Coeficientes de difusión y convección para una muestra de 1.48% Ni

La figura 7-12 muestra la concentración de ferróniquel en un tiempo  $t$  y una distancia  $x$  para el metal y la escoria. Se observa que la concentración de ferróniquel en el metal aumenta y la concentración de ferróniquel en la escoria disminuye con una tendencia a cero.

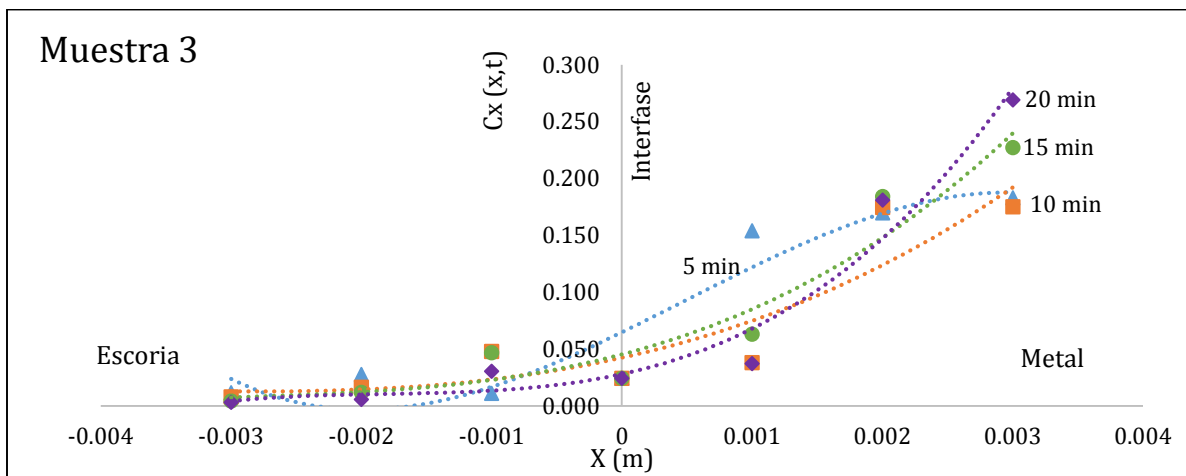


**Figura 7-12.** Concentración  $C_x$  ferróniquel para una muestra con 2.0% de níquel en el sistema metal-escoria

La figura 7-13 muestra un incremento en la concentración de ferróniquel para la muestra 2 en el metal y disminución de la concentración de ferróniquel en la escoria, exhibiendo el mismo comportamiento que la muestra 1.



**Figura 7-13.** Concentración  $C_x$  ferróníquel para una muestra con 1.78% de níquel en el sistema metal-escoria.



**Figura 7-14.** Concentración  $C_x$ , ferróníquel para una muestra con 1.42% de níquel en el sistema metal-escoria.

Las figuras 7-12 a 7-14, muestran el comportamiento típico para tres muestras de mineral laterítico de níquel cuando son sometidos a procesos de fusión. En las figuras se observa la interfase metal-escoria y las concentraciones  $C(x,t)$ . Las concentraciones en el metal tienen un incremento a medida que avanza el proceso de difusión de los átomos de hierro y níquel. Para el caso de la escoria avanzan hacia el otro lado de la interfase de tal manera que la concentración de ferróníquel disminuye con una tendencia hacia cero. Esto es importante, ya que se puede observar que el ferróníquel no está quedando atrapado en la escoria en gran cantidad, y se destaca que a pesar del cambio en la composición tienen la misma tendencia.

Las energías de activación para cada muestra se determinaron a partir de la ecuación de Arrhenius. Para procesos de fusión de minerales lateríticos de níquel se asume un mecanismo por difusión de átomos en la interfase metal-escoria. Para sistemas controlados por transporte en un metal líquido, los valores pueden estar entre 20 kJ/mol a 125,52 kJ/mol, (Taylor & Custer, 1985) valores considerablemente altos podrían sugerirse como control por reacción química en la interfase.

La ecuación de Arrhenius para procesos que exhiben control por difusión está dada por la ecuación 7-4.

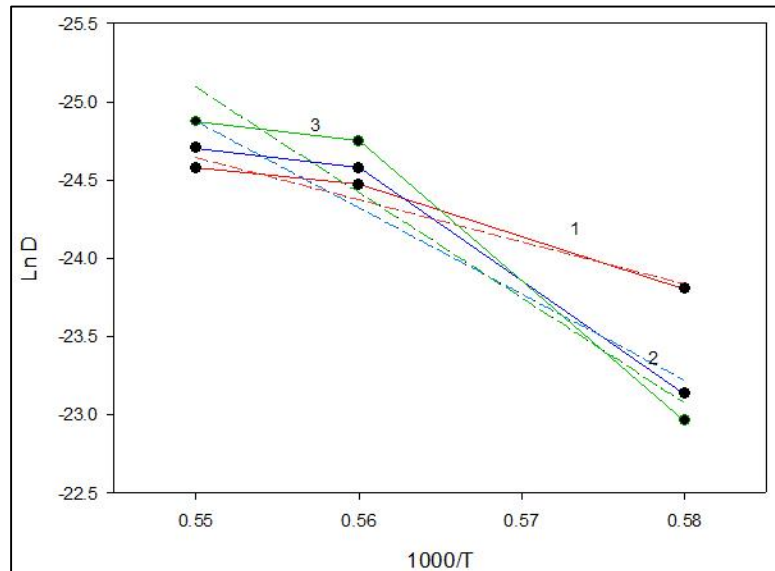
$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (7-4)$$

Donde D es el coeficiente de difusión, D<sub>0</sub> coeficiente de difusión para cada material, E<sub>a</sub> energía de activación y R constante de los gases (8.31 J/K mol) y T temperatura (K).

Para determinar gráficamente la E<sub>a</sub> se aplica Ln a la ecuación 7-4 obteniendo:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (7-5)$$

Al graficar Ln D versus 1000/T se obtiene el gráfico de las figuras 7-15



**Figura 7-15** Ecuación de Arrhenius para tres muestras con 2.0, 1.78 y 142 % de níquel

La figura 7-15 muestra el gráfico de la ecuación de Arrhenius para las tres muestras tratadas. Se observa que las energías de activación varían con respecto a cada una de las muestras

Las energías de activación son la pendiente de la recta y se pueden observar en la tabla 7-3. Las pendientes para cada muestra son aproximadas. Los resultados que se muestran de las pendientes exhiben un cambio significativo en las energías de activación, lo que se puede describir como un comportamiento de transporte de masa desde la interfase hacia el seno del metal para el caso del ferróníquel. Los valores de energía de activación obtenidos en la tabla 7-3 registran que para la muestra 1 correspondiente a la de menor composición, la energía de activación aparente es mucho menor que la de la muestra 2 y 3. Lo anterior se puede describir como que a medida que se disminuye el contenido de níquel la energía de activación es más elevada, lo que quiere decir que un mineral de bajo tenor requiere de más energía para romper las barreras energéticas y poder formar la aleación.

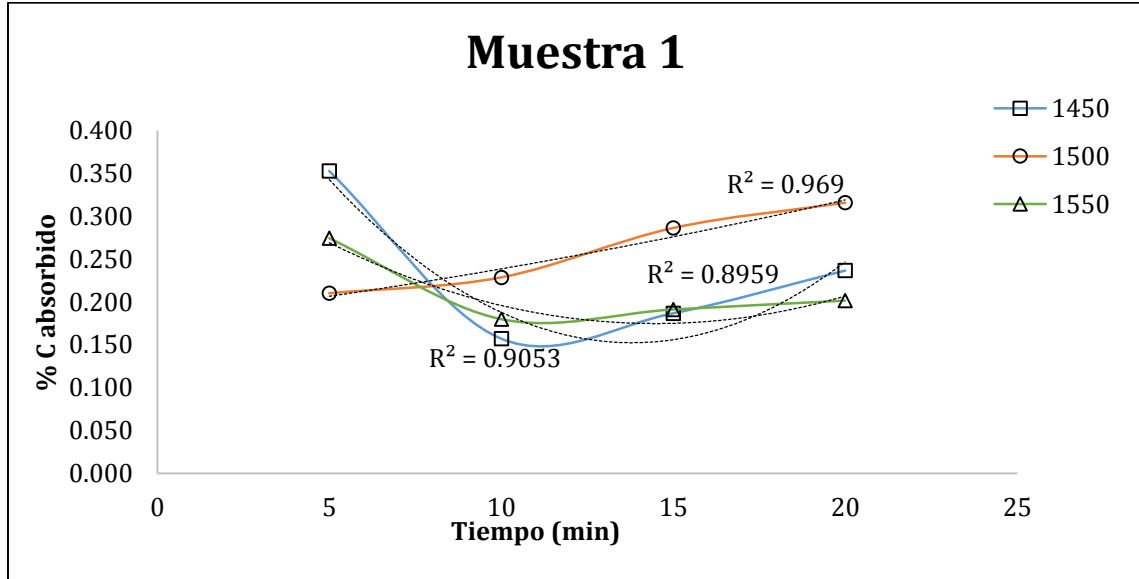
**Tabla 7-3.** Determinación de las energías de activación aparentes para las tres muestras tratadas a diferentes tiempos, por medio de la ecuación de Arrhenius

Muestra	Ea (kJ)	R <sup>2</sup>
1	223.8	0.9583
2	459.0	0.9343
3	559.8	0.9264

Los valores de energía de activación permiten definir el tipo de control que está predominando en el proceso de fusión de minerales lateríticos de níquel de bajo tenor. Por lo tanto, se puede concluir que el proceso exhibe un control mixto, ya que las energías de activación están por encima de 125 kJ, según lo reportado por Taylor en 1985, donde se estima que procesos controlados totalmente por difusión tienen energías de activación menores a este valor reportado.

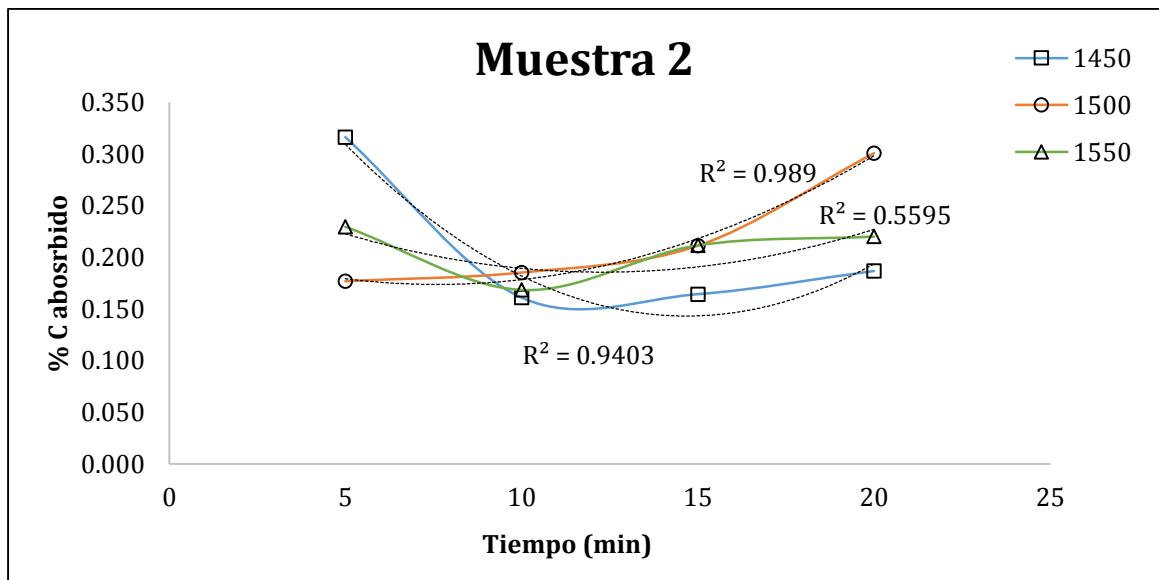
### 7.3 Absorción de carbono

Para el proceso de fusión, también se tuvo en cuenta la absorción de carbono, determinada por el desgaste de los crisoles. Se determinó partir de los datos del sistema RKEF, que el 99% del carbono se convierte con el oxígeno del material y con el exceso de carbono en CO (g). Por lo tanto, se pueden obtener las cantidades de carbono absorbido que absorbe el metal o el que se tomó como carbono residual que no reaccionó.



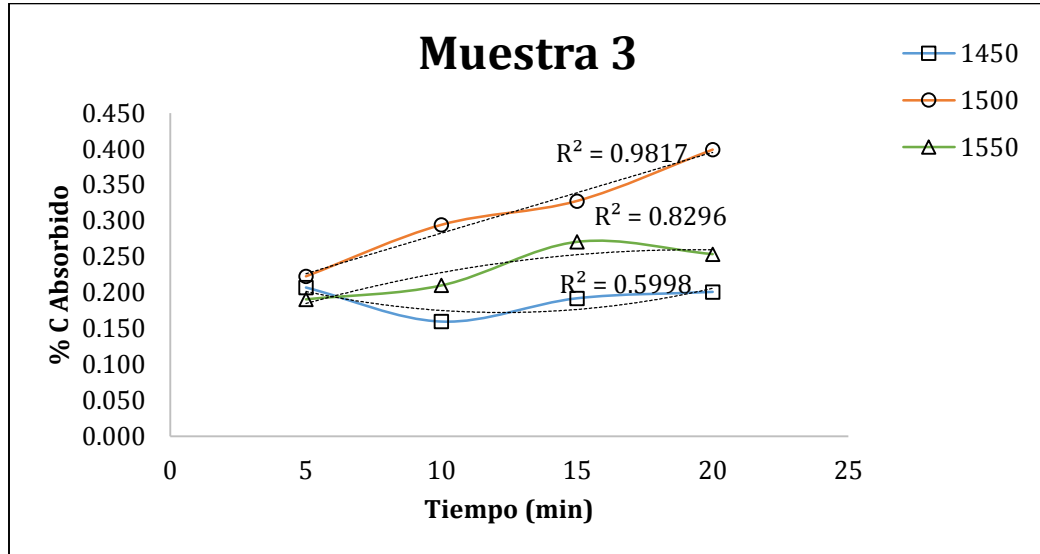
**Figura 7-16.** Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 2.0% de níquel con respecto al tiempo.

La figura 7-16 muestra el porcentaje de carbono aproximado que la muestra de metal pudo absorber del desgaste de los crisoles. Se observa que la máxima absorción de carbono fue a los primeros cinco minutos a una temperatura de 1450°C y a los 1550°C se observa que tiende a ser constante.



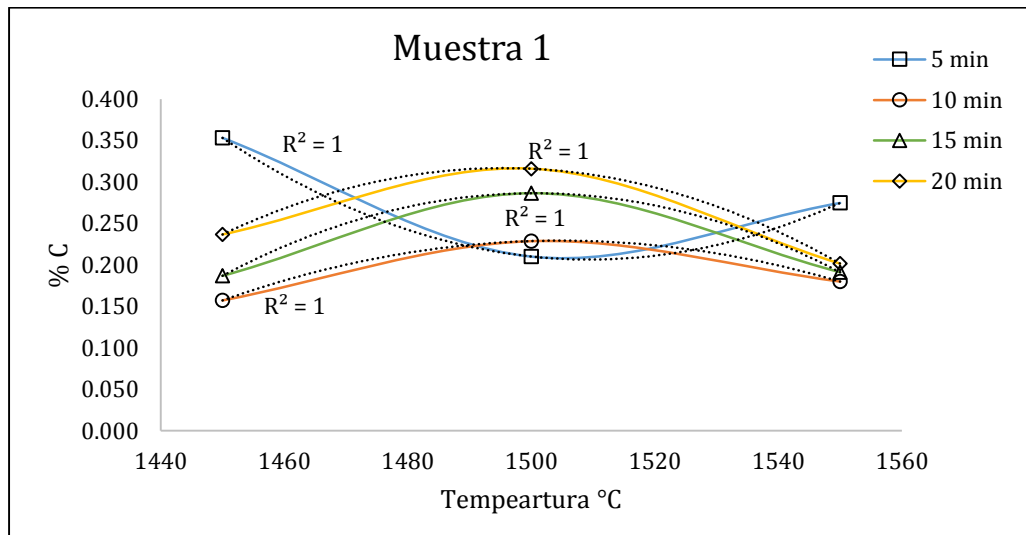
**Figura 7-17.** Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 1.78% de níquel con respecto al tiempo.

La figura 7-17 muestra el mismo comportamiento de la muestra 1. Se observa que la mayor cantidad de carbono absorbido fue a los cinco minutos a una temperatura de 1450°C.



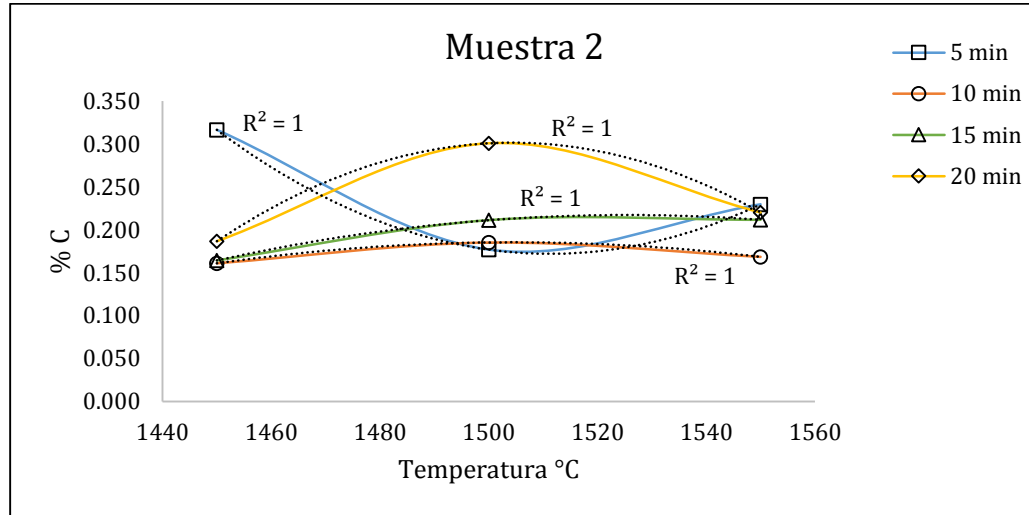
**Figura 7-18.** Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 1.42% de níquel con respecto al tiempo.

La figura 7-18 muestra que a 1500°C la absorción de carbono tiene la tendencia a aumentar al igual que en la muestra 1 y 2. Pero a diferencia de las otras dos la absorción de carbono es similar para las tres temperaturas en estudio.



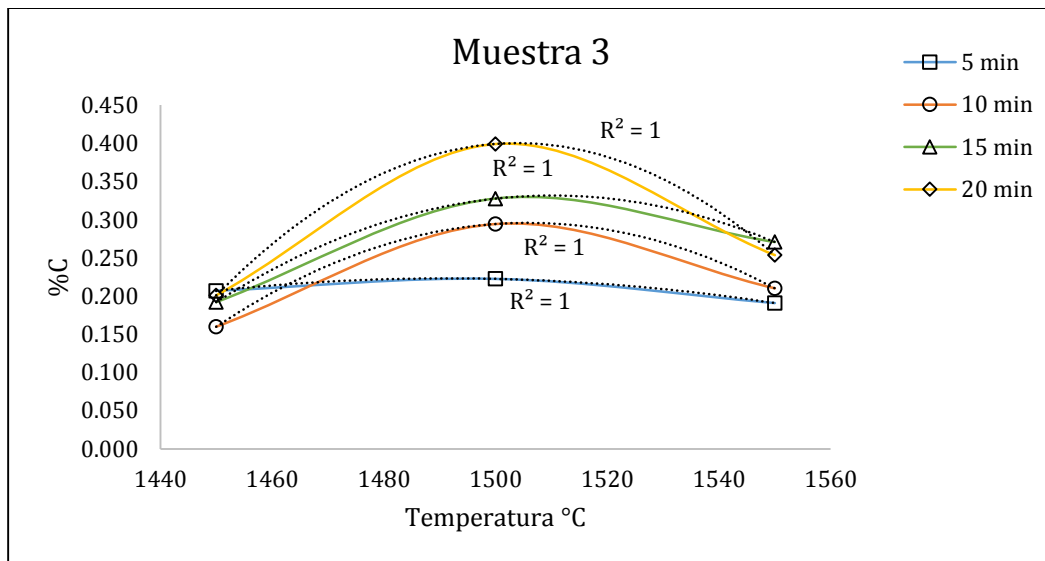
**Figura 7-19** Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 2.0% de níquel con respecto a la temperatura.

La figura 7-19 muestra que la máxima absorción de carbono con respecto a la temperatura es a los 15 minutos a 1550°C. Se asume que se debe a que a esta temperatura hay un mayor movimiento de átomos de los elementos de la muestra y pudo difundirse gran cantidad de carbono hacia el metal.



**Figura 7-20.** Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 1.78% de níquel con respecto a la temperatura.

La figura 7-20 muestra que la mayor absorción fue a los 5 minutos a una temperatura de 1450°C, lo que indica que este reacción a estas temperaturas en la interfase teniendo en cuenta la elevada energía de activación que se obtuvo para esta muestra.



**Figura 7-21.** Porcentaje de carbono absorbido para una muestra de 1.42% de níquel con respecto a la temperatura.

La figura 7-21 exhibe que el mayor consumo de carbono fue a 1500°C y disminuyó a medida que aumento la temperatura.

Aunque las tres muestras exhibieron porcentajes de absorción de carbono mayores a diferentes tiempos y temperaturas, puede decirse que esto se ve reflejado en las altas energías de activación, ya sea porque el carbono se difundió a través de la interfase o reaccionó en ésta, generando otro tipo de compuestos, que podrían evaluarse en futuros trabajos.

## 7.4 Adición de CaO

El proceso de fusión de minerales lateríticos fue modificado con la adición de CaO en un 20%. Esta adición de CaO se determinó por la evaluación de diferentes porcentajes del óxido, analizando termodinámicamente lo que ocurre. Los porcentajes estudiados fueron de 3-20% de CaO obteniéndose buenos resultados con la adición del 20%. Lo anterior permitió la obtención de ferroníquel a temperaturas de 1450°C. La adición de CaO es un factor que influye considerablemente en la concentración final de ferroníquel, porque disminuyó los puntos de fusión, pero al afectar el modelo de difusión para las lateritas se estableció que afecta de forma indirecta el comportamiento en la fusión del material.

El CaO tiene la tarea de bajar los puntos de fusión, y formar especies mineralógicas tales como el diópsido  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , con el fin de no permitir la formación de especies refractarias que tienden a subir la temperatura de líquido, además ayuda a que el hierro se convierta en metal y no se vaya en su gran mayoría a la escoria. Porque estructuralmente hablando el calcio reemplaza al hierro en la estructura del silicato. Cuando no se agrega calcio a este tipo de procesos generalmente hay formación de ferro-silicatos, los cuales no convienen que aparezcan cuando se tratan este tipo de minerales lateríticos, ya que la recuperación del hierro puede ser baja. La adición de CaO se tuvo en cuenta a partir del análisis termodinámico del proceso de fusión descrito en el capítulo 5.

## 7.5 Datos obtenidos en el sistema RKEF

Para el sistema RKEF, se obtuvieron los datos de ferroníquel, obteniendo el porcentaje de carbono absorbido, las concentraciones de ferroníquel, el coeficiente de difusión de hierro y níquel y las temperaturas de colada para el metal.

**Tabla 7-4.** Datos sistema RKEF, obtenidos en planta piloto

Muestra	Tiempo (min)	% Metal	Cx	Co	D(m <sup>2</sup> /seg)	T° colada	% C abs
1	100	2.84	0.03	0.08	8.4E-12	1492	1.6E-02
2	150	5.14	0.05	0.09	3.5E-11	1474	3.9E-02
3	650	2.35	0.02	0.10	3.8E-13	1500	3.5E-02

Los datos de la tabla 7-4 se obtuvieron en una planta piloto que cuenta con el sistema RKEF. Estos datos, permiten realizar una comparación entre los datos obtenidos en el laboratorio y entre la planta piloto, en donde se realizaron ensayos con las mismas composiciones.

Se observa que la cantidad de metal, es decir, la concentración de [FeNi] (Cx), obtenidos en el laboratorio, ajustando algunos parámetros, es mejor que en la obtenida en el sistema RKEF. Se observa que el proceso no absorbe mucho carbono comparado con el proceso de laboratorio, porque en el sistema RKEF no se hizo adición de CaO, y los coeficientes de difusión son similares.

## 7.6 A manera de conclusión del modelo cinético

El análisis realizado permite concluir que haciendo algunas de las modificaciones propuestas en este trabajo, se puede mejorar el proceso de obtención de ferroníquel, trabajando a temperaturas de colada un poco más bajas, con el fin de disminuir los consumos de energía, sabiendo que el metal obtenido puede ser utilizado como materia prima para la fabricación de aceros inoxidable.

Se puede concluir que el mecanismo que prevalece debido a las altas temperaturas que se manejan es control mixto. Inicialmente se obtuvo resultados del comportamiento de la concentración de ferroníquel formado a medida que transcurrió el tiempo. Se correlacionaron las concentraciones de ferroníquel con el tiempo y la temperatura, determinando que a medida que estas dos variables aumentan la concentración tiende a aumentar para las tres muestras. Con relación al cambio en la temperatura para las tres muestras con mayor contenido de níquel la concentración de ferroníquel obtenida tiende a aumentar y luego volverse constante para todos los tiempos.

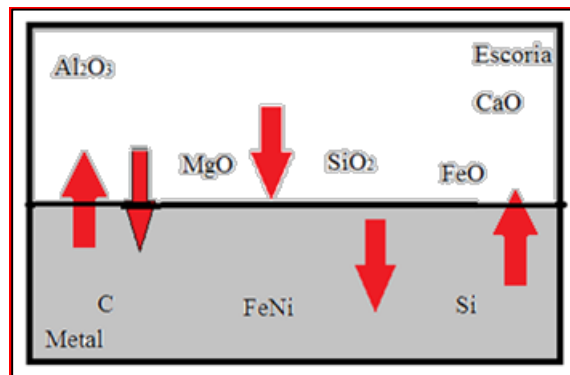
El comportamiento anterior se debe probablemente a que el níquel y el hierro se difunden a través de la interfase alcanzando las propiedades adecuadas tales como la densidad, además de lograr romper la barrera energética para la formación de la aleación. En la muestra 3 se observó que a los 15 y 20 minutos, la concentración sigue aumentando, mientras que las otras dos muestras tienden a ser constantes después de

los 1500°C. Para la muestra 3 los átomos de hierro y níquel tienen mayor dificultad teniendo en cuenta que la concentración es más baja.

Como se dijo anteriormente, se somete un material a procesos de calcinación, reducción y fusión. Se forma un fundido, que a través del tiempo y con el incremento de la temperatura genera dos fases, el metal y la escoria. Estas dos fases tienen propiedades diferentes teniendo en cuenta la concentración de elementos presentes en las muestras. La escoria, se comporta como un líquido que se encuentra forma iónica y el metal como un material líquido, con viscosidades diferentes tal como lo propone (Bousz & Masset, 2012)(Taylor & Custer, 1985).

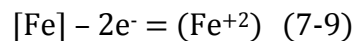
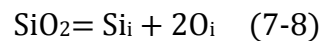
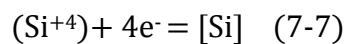
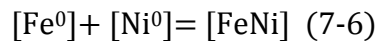
Los iones presentes, tales como el carbono y el silicio, pueden pasar a través de la interfase hacia el metal. Así mismo el hierro y el níquel que no son capaces de obtener la densidad necesaria para ir hacia el metal se quedan atrapados en la escoria, ya sea en forma de ferroníquel o como óxido de hierro (FeO) para el caso del hierro.

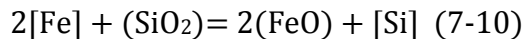
En la interfase pueden sucederse reacciones químicas que pasan rápidamente, tales como la formación del ferroníquel (a partir del hierro) y el níquel, metálicos obtenidos a temperaturas más bajas en el proceso de reducción, el paso de otros elementos hacia el metal y la formación de especies en la escoria como el dióxido, la forsterita, entre otros, tal como se observa en la figura 7-22.



**Figura 7.22.** Sistema metal -escoria

Dentro de las reacciones que pueden ocurrir están





Las reacciones 7-7 a 7-10 (Bousz & Masset, 2012), fueron propuestas por Bousz y Masset para un sistema en general que contiene hierro y silicio. Los compuestos y elementos que se presentan entre llaves se encuentran en el metal y los que se presentan entre paréntesis se encuentran en la escoria, el subíndice *i* significa que el elemento está en forma iónica. Adicionalmente sucede la reacción 7-6, donde el hierro y el níquel metálicos se unen para formar la aleación motivo de estudio.

Las reacciones anteriores ocurren en la interfase metal-escoria, la ecuación 7-7 ocurre por la reducción de la sílice, la cual se genera a partir de la ecuación 7-8 la cual presenta la disociación de los iones de silicato. Además ocurre la oxidación del hierro (reacción 7-9) y junto con los iones de oxígeno resulta la disociación del silicato, formándose el óxido de hierro a partir de la disociación de los aniones de silicato (Bousz & Masset, 2012)

Lo que propone Bousz y Masset en su trabajo tiene sentido teniendo en cuenta, que como se dijo anteriormente los compuestos en la escoria se encuentran en forma iónica, además de que en la interfase están ocurriendo una serie de reacciones químicas.

Es importante destacar que el transporte de especies en la interfase incluye la difusión de silicio en el metal y así mismo la difusión de FeO en la escoria. Todas las posibles reacciones electroquímicas que ocurren en la interfase progresan hasta llegar al equilibrio (Bousz & Masset, 2012) y todo esto depende de las modificaciones que se hagan al proceso.

La concentración en la interfase, se asumió como cero, por lo tanto, se puede observar que la variación de la concentración inicial y la concentración en un tiempo *t* a una distancia *x*, tiene un incremento a medida que se realiza el recorrido y luego tiende a ser constante. Teniendo en cuenta esto, se obtiene el comportamiento de la concentración de ferroníquel en un tiempo y una distancia *x*, hacia el metal y hacia la escoria. Se puede describir que el transporte de las especies en estudio hacia el metal tiende a aumentar y en la escoria a disminuir, lo cual sugiere que el proceso es bueno en términos de recuperación, tal como se observa en las figuras 7-12 a 7-14.

De igual forma se determinaron los coeficientes de difusión, los cuales ayudan a dar un mejor entendimiento del mecanismo por difusión y por control químico. Los coeficientes de difusión indican que en el transcurso del proceso estos cambian muy poco y en algunos casos se vuelven constantes. Cuando los coeficientes tienden a volverse constantes es porque el mecanismo que está predominando es la difusión.

Esta es una característica que sobresale en la segunda ley de Fick y ocurre a medida que aumenta la temperatura.

El tipo de control que se presenta se puede atribuir al cambio en la composición química del mineral, al tiempo y a la temperatura. Por lo tanto, se puede concluir que las tres variables seleccionadas afectan el comportamiento de las tres muestras y de cualquier muestra de este tipo de minerales que sea sometida a procesos de fusión.

Para este estudio también se tuvo en cuenta que hubo una alta absorción de carbono por parte del metal. Se asume que los cambios en las energías de activación dependen de las reacciones que se presentan en la interfase, en este caso el carbono, el cual no ayudó en la formación de los gases CO y CO<sub>2</sub>, se difundió en el metal. Las reacciones químicas que se pudieron haber generado en la interfase involucran probablemente al carbono y en muchos casos al silicio, tal como lo describen Bousz y Masset en su trabajo.

## 8. Conclusiones

Por medio del desarrollo experimental descrito en este trabajo, se tuvieron en cuenta las etapas correspondientes a la selección de las mejores condiciones y cambios en el proceso de obtención de ferroníquel, con el fin de dar cumplimiento a los objetivos propuestos. Para el alcance de los mismos fue necesario el desarrollo del análisis termodinámico de cada una de las fases generadas en el proceso RKEF, proponiendo la modificación de algunas variables y parámetros del mismo, lo cual condujo a la obtención del mecanismo cinético y la formulación de un modelo, con el fin de dar un entendimiento más claro, cuando minerales lateríticos de níquel de bajo tenor se procesan a altas temperaturas y de lo que ocurre si se procesan a temperaturas inferiores.

Es importante resaltar que el proceso RKEF es un sistema multivariable, pues al modificar algún parámetro se puede afectar otras variables que influyen en el producto final. Por lo tanto, variables como viscosidad, conductividad eléctrica, entre otras no fueron estudiadas, tratando de comprender lo que sucede en la interfase metal-escoria.

Se establecieron las variables que influyen en el proceso RKEF y su efecto en el producto obtenido (ferroníquel), dentro de estas variables y parámetros:

- Se estableció que el agente reductor obtenido a partir del uso de coque, es una propuesta interesante para llevar a cabo el proceso de reducción. A pesar de que se estudiaron diferentes carbones y la melaza como productores del agente reductor se obtuvo, que una mejora en el proceso es usando un material más reactivo que contenga la cantidad de carbono necesario para que ocurran las reacciones de formación del monóxido y el dióxido de carbono.
- La relación  $C/O = 1$  se estableció como un parámetro importante en el proceso de reducción, ya que una cantidad de carbono adecuada puede generar porcentajes de reducción del hierro hasta de un 99%. Con esta relación de  $C/O$  se obtuvieron porcentajes de carbono residual en el producto calcinado, el cual favorece el proceso de reducción -fusión del material.

- La adición de CaO en el proceso de fusión es una variable importante que ayuda a disminuir los puntos de fusión, logrando la obtención de ferroníquel a temperaturas más bajas (1450°C). Además, la adición de CaO favorece las reacciones de reducción del hierro, no permitiendo que este forme otro tipo de compuestos, sino que se difunda a través del metal. La cantidad inadecuada de CaO podría generar otro tipo de compuestos en el metal poco favorables para las propiedades de la aleación.

Se establecieron las condiciones y parámetros termodinámicos del proceso RKEF para la producción de ferroníquel, dentro de las condiciones y parámetros están las siguientes:

- Por medio de los diagramas de composiciones al equilibrio, se determinó la cantidad de carbono adecuada para el proceso de reducción con el fin de garantizar la formación del agente reductor (CO (g)).
- Por medio de los diagramas de Ellingham se establecieron las temperaturas de descomposición de la goethita y las de formación del CO (g) y CO<sub>2</sub> (g) para dar un mejor entendimiento al proceso de reducción. Se estableció que la goethita comienza su descomposición con un  $\Delta G = -0.316 \text{ kJ mol}^{-1}$  a una temperatura de 84°C. La formación del CO<sub>2</sub> (g) que es un gas muy estable por debajo de los 700°C y es una reacción que procede durante todo el proceso y el CO (g) que se genera por encima de los 580°C con un  $\Delta G = -0.603 \text{ kJ}$ , el cual tiene una estabilidad por encima de los 1000°C para la reducción de minerales de hierro.
- Para el proceso de fusión se determinaron los porcentajes adecuados de adición de CaO, utilizando los diagramas de fase del sistema SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- MgO. Se estudiaron porcentajes entre el 3 – 20 % de CaO para las dos primeras muestras y para la muestra 3 con contenido de níquel de 1.42% con 30% de CaO, determinando que grandes cantidades de CaO pueden bajar los puntos de fusión considerablemente. Se dedujo que la cantidad inadecuada de CaO en el proceso puede favorecer la difusión de elementos diferentes al hierro y al níquel hacia el metal, posiblemente modificando las propiedades del metal.
- Los índices de basicidad obtenidos estuvieron alrededor de 1 y se consiguieron con la variación en la composición con la adición de CaO. La variación del índice de basicidad además de ayudar en la disminución de los puntos de fusión influye en el proceso de carburación del metal.
- Por medio del diagrama de fases del sistema SiO<sub>2</sub>- MgO- CaO se determinó la formación de la especie mineralógica en la escoria denominada diópsido (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), la cual se obtiene con un punto de fusión de 1396°C, la que favorece la obtención de metal a más bajas temperaturas.

Se establecieron las condiciones y parámetros cinéticos del proceso de reducción fusión para la obtención de ferroníquel en el sistema RKEF, dentro de los que se tienen las siguientes conclusiones:

- Se determinó que las variables como temperatura, tiempo y composición inicial del mineral, influyen en la cinética del proceso. Se propone trabajar a una temperatura de 1500°C, ya que la recuperación de hierro y níquel máxima se obtuvo a esta temperatura, y se deduce que a temperaturas mayores solo se incrementan los consumos de energía y costos de producción.
- Se establecieron los coeficientes de difusión y convección observando que estos tienden a ser constantes a medida que pasa el tiempo y se incrementa la temperatura. En temperaturas de 1450 a 1500° el mecanismo por convección es más fuerte que la difusión, pero por encima de 1500°C la difusión toma lugar. Estos coeficientes son mayores a temperaturas de 1550°C, mostrando que se aplica la segunda ley de Fick de manera satisfactoria.
- Se determinó que el posible mecanismo que controla los procesos de fusión cuando minerales del tipo laterítico son tratados es por control mixto. Las energías de activación probables determinadas en esta investigación son un aporte a la literatura, en cuanto se refiere a la interfase metal – escoria para procesos de fusión en la obtención de ferroníquel.
- Los mecanismos fueron determinados por medio de la energía de activación hallada para cada tiempo y cada muestra estudiada, las cuales fueron obtenidas utilizando la ecuación de Arrhenius y mostrando que se puede tener un mecanismo por difusión después de los 1500°C.
- El modelo establecido se estudió por medio de la aplicación de la segunda Ley de Fick lo que permitió la determinación de los valores de la variación en la concentración concluyendo que esta tiende a ser constante. Las tres muestras exhibieron el mismo comportamiento lo que quiere decir, que muestras de mineral con contenidos de níquel menores pueden ser procesados por métodos pirometalúrgicos, realizando algunas modificaciones al sistema.
- Las concentraciones de hierro y de níquel en la escoria, permitieron observar que la tendencia de éstas es cero a medida que avanza el frente de reacción. Es importante recalcar que, en la literatura, no se evidencia la descripción del mecanismo, ni la forma como se difunden las especies a través de la interfase metal –escoria.
- Por medio de la concentración de hierro y níquel en el metal y la escoria se pudo determinar que el porcentaje de recuperación del níquel fue de 99.6% y del hierro del 97.8%. Porcentajes altos que evidencian un proceso de reducción eficiente.

- El modelo cinético obtenido muestra que los minerales lateríticos a pesar de su cambio en contenido de níquel tienden a tener un comportamiento similar, aunque la muestra 3 que era la de menor contenido de níquel (1.42%), necesita de más adición de CaO para poder bajar su punto de fusión. El estudio de los mecanismos que se presentan en el tratamiento de este tipo de materiales fue realizado con base en los datos termodinámicos obtenidos y da la posibilidad de trabajar minerales con más bajos tenores de níquel.
- El desarrollo de esta tesis doctoral es un abre bocas para la investigación de otros parámetros y otras variables que afectan el proceso y el producto final, generando un aporte a la literatura y generando inquietudes con respecto a otros compuestos, elementos y reacciones que ocurren en la interfase metal –escoria.

Como conclusión general de esta investigación, los datos generados conducen a que se ha realizado una descripción completa del mecanismo que puede estar sucediendo en la interfase metal –escoria. Es importante tener en cuenta que las tres variables estudiadas, composición, temperatura y tiempo son concluyentes a la hora de seleccionarse el material para su tratamiento por métodos pirometalúrgicos.

El entendimiento del comportamiento de estos minerales lateríticos, por medio de técnicas de laboratorio, son una aproximación de lo que ocurre en el proceso RKEF, en donde ciertas condiciones podrían ser mejoradas con el fin de optimizar el proceso y hacerlo más eficiente sin el excesivo consumo de energía, que es una de las metas a nivel industrial.

## 9. Recomendaciones

A partir del desarrollo de esta tesis doctoral se recomienda estudiar lo que sucede con los demás elementos que no se desarrollaron en este sistema, tales como el silicio y el carbono. Es importante profundizar en otras variables como la viscosidad, la conductividad eléctrica y otras reacciones que ocurren durante el proceso de fusión.

A pesar de que se realizó una aproximación a lo que sucede en la interfase con respecto al carbono, se recomienda estudiar más detenidamente su influencia en las propiedades del metal que se produce.

Las escorias como producto de la fusión de las lateritas niquelíferas, no han sido muy estudiadas, por lo mismo se sugiere investigar su posible aplicación, ya que éstas tienen altos contenidos de sílice, alúmina y magnesia, que podrían sugerirse como materia prima para la obtención de otros sub-productos.

Del desarrollo de esta tesis doctoral surge la necesidad de seguir investigando en áreas que involucren altas temperaturas, ya que, las industrias que trabajan estos temas cuentan con una capacidad instalada importante para el procesamiento de minerales con estructuras mineralógicas complejas que pueden ser fácilmente tratadas.

El níquel, como ya se ha dicho, es un metal importante en la producción de acero inoxidable y por tanto debe seguirse estudiando, con el ánimo de mejorar los procesos de obtención. El acero inoxidable es un material importante en el futuro sostenible del mundo, dadas sus múltiples propiedades, en cuanto a desempeño, higiene, costos de producción y mantenimiento, entre otras.

El níquel es un metal que seguirá existiendo y seguirá siendo explotado a pesar de la disminución en sus tenores, pero dado que tiene un papel muy importante en la sociedad seguirá siendo muy utilizado por los países en vía de desarrollo, y se espera que a futuro siga teniendo una alta demanda, por lo mismo, se considera que debe seguir siendo estudiada su extracción y su procesamiento.

## Bibliografía

- Agatzini-Leonardou, S., Zafiratos, I. G., & Spathis, D. (2004). Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part I. Mineral processing. *Hydrometallurgy*, 74(3-4), 259–265. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.05.005>
- Askeland, D. (2005). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Mexico D.F.
- Assis, A. N., Warnett, J., Spooner, S., Fruehan, R. J., Williams, M. a., & Sridhar, S. (2014). Spontaneous Emulsification of a Metal Drop Immersed in Slag Due to Dephosphorization: Surface Area Quantification. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. <http://doi.org/10.1007/s11663-014-0248-z>
- Ballester, A., Verdeja, L. F., & Sancho, J. (2000). *Metalurgia extractiva Volumen I Fundamentos* (Síntesis). Madrid.
- Barati, M., Esfahani, S., & Utigard, T. a. (2011). Energy recovery from high temperature slags. *Energy*, 36(9), 5440–5449. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.007>
- Bird, B. (2006). *Fenómenos de transporte*. (L. Wiley, Ed.) (segunda ed).
- Bousz, A., & Masset, P. J. (2012). High temperature diffusion processes at the metal/slag interface. *Defect and Diffusion Forum*, 325, 115–120. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.115>
- Bunjaku, A., Kekkonen, M., & Holappa, L. (2010). Fundamentals phenomena in thermal treatment of lateritic nickel ores up to 1300°C. In *The Twelfth international ferroalloys Congress* (pp. 641–652). Helsinki, Finland.
- Bunjaku, A., Kekkonen, M., Pietilä, K., & Taskinen, P. (2012). Effect of mineralogy and reducing agent on reduction of saprolitic nickel ores. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 121(3), 156–165. <http://doi.org/10.1179/1743285512Y.0000000010>
- Cardona Valencia, N. del C. (2013). *Contribución al análisis físicoquímico de las pérdidas de cobre en escorias*. Universidad de Concepción.
- Cengel, Y. A. (2007). *Transferencia de calor y de masa*. (Mac Graw hill interamericana editores, Ed.) (3a ed.). Mexico D.F. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- Chang, Y. A., Chen, S., Zhang, F., Yan, X., Xie, F., Schmid-Fetzer, R., & Oates, W. A. (2004). Phase diagram calculation: past, present and future. *Progress in Materials Science*, 49(3-4), 313–345. [http://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](http://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2)
- Chang-rodríguez, A., Tauler Ferre, E., & Proenz Fernandez, JoaquinRojas-purón, A. L. (2016). Nickel laterite ore mineralogy , San Felipe , Camagüey , Cuba, 28–47.
- Chao Wu, Hongxu Li, Yu Chen, Chao Li, Z. Z. (2013a). The sintering character of limonitic nickel laterite. *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, 2013 The, 279–287.
- Chao Wu, Hongxu Li, Yu Chen, Chao Li, Z. Z. (2013b). The sintering character of limonitic nickel laterite. *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, 279–287.
- Chen, P., Lv, X., Guo, E., Yuan, Q., & Liu, M. (2014). Preparation of ferronickel alloy nugget through. In *5th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing* (pp. 41–50). <http://doi.org/10.1002/9781118887998.ch6>
- Coley, K. S. (2013). Progress in the kinetics of slag-metal-gas reactions, past, present and future. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 49(2), 191–199. <http://doi.org/10.2298/JMMB121220017C>
- Connor, F. O., Cheung, W. H., & Valix, M. (2006). Reduction roasting of limonite ores : effect of dehydroxylation, 80, 88–99. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.05.003>
- Coronati, M. (2014, April 22). Commodities pronostican que el precio del niquel y el cafe seguiran con su rally alcista en 2014. *Cronista.com*, p. 1. Buenos aires. Retrieved from <http://www.cronista.com/finanzasmercados/Commodities-pronostican-que-el-precio-del-niquel-y-el-cafe-seguiran-con-su-rally-alcista-en-2014-20140422-0099.html>
- Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., & Davenport, W. G. (2011). Smelting Laterite Concentrates to Sulfide Matte. In *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals* (Elsevier I, pp. 95–107). Arizona. <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-096809-4.10008-5>
- Cruz, R. A., Romero, S. A., Vargas, R. M., & Hallen, L. M. (2005). Thermodynamic analysis of the SiO<sub>2</sub> – NiO – FeO system, 351, 1359–1365. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.03.008>
- Dalvi, A. D., Bacon, W. G., & Osborne, R. C. (2004). The Past and the Future of Nickel Laterites World ' s Land Based Nickel Resources and Primary Nickel Production Nickel Production , kt / yr, 1–27.
- Dalvi, A. D., Bacon, W. G., Osborne, R. C., Limited, I., Boulevard, F., & Park, S. (2004). The Past and the Future of Nickel Laterites. In *PDAC 2004 Internaltional Convention* (pp. 1–27).
- Degel, R., Kempken, J., Kunze, J., & König, R. (2007). Desing of a modern large capacity FeNi smelting plant. In *innovations in Ferro alloy industry* (pp. 605– 620).

- Demotica, J. S., Jr, R. F. A., Malaluan, R. M., & Demayo, C. G. (2012). Characterization and Leaching Assessment of Ferronickel Slag from a Smelting Plant in Iligan City , Philippines. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(5), 470– 474.
- Diaz, C. M., Landolt, C. A., Vahed, A., Warner, A. , & Taylor, J. C. (1988). A Review of Nickel Pyrometallurgical Operations. *Journal of Metals*, 40(9), 28–33.  
<http://doi.org/10.1007/BF03258548>
- Domínguez, A., Valero, A., & Valero, A. (2013). Exergy accounting applied to metallurgical systems: The case of nickel processing. *Energy*.  
<http://doi.org/10.1016/j.energy.2013.03.089>
- Dong, L. I., Kyung-ho, P., Zhan, W. U., & Xue-yi, G. U. O. (2009). Response surface design for nickel recovery from laterite by sulfation-roasting-leaching process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, s92–s96. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60019-2](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60019-2)
- Dourdounis, E., Stivanakis, V., Angelopoulos, G. N., & Chaniotakis, E. (2004). High-alumina cement production from FeNi-ERF slag, limestone and diasporic bauxite, 34, 941–947.  
<http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.11.004>
- Duchesne, M. A., Bronsch, A. M., Hughes, R. W., & Masset, P. J. (2012). Slag viscosity modeling toolbox. *FUEL*. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.010>
- Durinck, D., Engström, F., Arnout, S., Heulens, J., Jones, P. T., Björkman, B., ... Wollants, P. (2008). Hot stage processing of metallurgical slags. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(10), 1121–1131. <http://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.07.001>
- Fan, G., Qing, S., Wang, H., & Hong, W. (2013). Kinetic model for direct smelting reduction process of Huimin iron ore, 122(2), 105–113.  
<http://doi.org/10.1179/1743285513Y.0000000034>
- Fan, G., Qing, S., Wang, H., Shi, Z., Hong, W.-C., & Dai, L. (2012). Study on Apparent Kinetic Prediction Model of the Smelting Reduction Based on the Time-Series. *Mathematical Problems in Engineering*, 2012, 1–15. <http://doi.org/10.1155/2012/720849>
- Formoso, A., Moro, A., Fernández-Pello, G., Muñoz, M., Jiménez, J., Moro, A., & Cores, A. (2010). Estudio de la granulación de la mezcla de minerales de hierro en el proceso de sinterización. I parte. Granulación. *Revista de Metalurgia*, 36(4), 244–253.  
<http://doi.org/10.3989/revmetalm.2000.v36.i4.575>
- Forster, J., Pickles, C. A., & Elliott, R. (2015). Microwave carbothermic reduction roasting of a low grade nickeliferous silicate laterite ore. *Minerals Engineering*, 88, 18–27.  
<http://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.005>

- Galí, S., Soler, J. M., Proenza, J. a., Lewis, J. F., Cama, J., & Tauler, E. (2012). Ni enrichment and stability of Al-free garnierite solid-solutions: A thermodynamic approach. *Clays and Clay Minerals*, 60(2), 121–135. <http://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600203>
- García Martínez, D. (2013, January 20). La competencia china amenaza para futuro del niquel Colombia. *Revista Dinero*, p. 5. Bogotá. Retrieved from <http://www.dinero.com/empresas/recuadro/la-competencia-china-amenaza-para-futuro-del-niquel-colombia/167866>
- Gashi, Z., Imeri, S., Lohja, N., Zabeli, M., Tahiraj, N., & Murati, N. (2011). Experimental Research on pre-reduction of Nickel silicate ore in New Ferronickel Factory in Drenas 1000 Tirana. In *Geography, geology, energy, environment and biomedicine* (pp. 306–311). Wisconsin, USA.
- Girgin, İ., Obut, A., & Üçyıldız, A. (2011). Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore. *Minerals Engineering*, 24(7), 603–609. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.10.009>
- Guo, Y., Jiang, T., Qing, L., & Zhou Jianfeng. (2013). Research on the slag phase type of vanadium- titanium, magnetite in pre- reduction electric furnace smelting. In *High Temperture metallurgical processing* (pp. 87–94). San Antonio, Texas, USA.
- Halikia, I., Skartados, K., & Neou-Syngouna, P. (2002). Effect of reductive roasting on smelting characteristics of Greek nickel laterites. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 111(3), 135–142. <http://doi.org/10.1179/037195502766647057>
- Haque, R., Ray, H. S., & Mukherjee, a. (1993). Reduction of iron ore fines by coal fines in a packed bed and fluidized bed apparatus-A comparative study. *Metallurgical Transactions B*, 24(June), 511–520. <http://doi.org/10.1007/BF02666434>
- Hernández, Y., Carriazo, J. G., & Almanza, O. (2006). Characterization by XRD and electron paramagnetic resonance ( EPR ) of waste materials from “ Cerro Matoso ” Mine ( Colombia ). *Materials Characterization*, 57, 44–49. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.12.003>
- Huang, D. H., Zhang, J. L., Lin, C. C., & Mao, R. (2011). Production of Ferro-nickel granules from nickel laterite ore/coal composite briquettes by direct reduction. *Beijing Keji Daxue Xuebao/Journal of University of Science and Technology Beijing*, 33(12), 1442–1447. Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84855436883&partnerID=tZ0tx3y1>
- Huang, Q., & Lv, X. (2011). Phases transformation of nickel lateritic ore during dehydration. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 47(1), 45–51. <http://doi.org/10.2298/JMMB1101045H>
- Ibañez, Y. E. (2002). Industrias I. In *Industrias I* (pp. 1–156). Argentina.

- Jak, E., & Hayes, P. C. (2010). Slag phase equilibria and viscosities in ferronickel smelting slags. In *The Twelfth international ferroalloys Congress* (pp. 631–640). Helsinki, Finland.
- Janwong, A. (2012). *The agglomeration of nickel laterite ore*. The University of Utah. Retrieved from <http://content.lib.utah.edu/utills/getfile/collection/etd3/id/2055/filename/2052.pdf>
- Jiang, M., Sun, T., Liu, Z., Kou, J., Liu, N., & Zhang, S. (2013). Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 32–38. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.04.005>
- Jones, R. T., & Curr, T. R. (2006). *Pyrometallurgy at Mintek*.
- Jones, R. T., Geldenhuys, I. J., & Reynolds, Q. G. (2009). Recovery of base metals and PGMs in a DC alloy-smelting furnace. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 109(October), 587–592.
- Jouhari, a K., Galgali, R. K., Chattopadhyay, P., Gupta, R. C., & Ray, H. S. (2001). Kinetics of iron oxide reduction in molten slag. *Scand. J. Metall.*, 30, 14–20.
- Karalis, K., Zografidis, C., Xenidis, A., Tabouris, S., & Devlin, E. (2012). Contribution to the energy optimization in the pyrometallurgical treatment of greek nickeliferous laterites. In *3rd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing* (pp. 349–356). Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84860829898&partnerID=tZ0tx3y1>
- Keskinkılıç, E., Pournaderi, S., Geveci, A., & Topkaya, Y. A. (2013). Production of crude ferronickel from Sivrihisar laterites ores of turkey. In G. Li & X. Lv (Eds.), *4th International Symposium on Metallurgical Processing Sintering and Pelletization* (pp. 453–460). San Antonio Texas, USA.
- Keskinkılıç, E., Pournaderi, S., Geveci, A., & Topkaya, Y. A. (2016). A study on the characterization of nickel laterites of central Anatolia. In T. Jiang, P. C. Pistorius, L. Cai, B. Zhao, D. Gregurek, & V. Seshadri (Eds.), *7th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing* (pp. 403–410).
- Kim, D.-H., Choi, J.-K., Lee, H.-G., & Kim, J.-S. (2001). Smelting Reduction Mechanism of Fe-O-S Melts Using Solid Carbon. *ISIJ International*, 41(9), 955–964. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.41.955>
- Kim, S., Suzuki, J., Gao, X., Ueda, S., & Kitamura, S. (2016). A Kinetic Model to Simulate the Reaction Between Slag and Matte for the Production of Ferromanganese Alloy from Steelmaking Slag. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1–11. <http://doi.org/10.1007/s40831-016-0042-z>
- Knepper, W. A. (1962). *Agglomeration*. New York: Mack Printing Company.

- Kobayashi, Y., Todoroki, H., & Tsuji, H. (2011). Melting Behavior of Siliceous Nickel Ore in a Rotary Kiln to Produce Ferronickel Alloys. *Iron and Steel International Journal*, 51(1), 35–40.
- Kotz, I. J. (2002). Pilot plant production of ferronickel from nickel oxide ores and dusts in a DC arc furnace, 15, 1017–1022.
- Kyle, J. (2010). Nickel laterite processing technologies – where to next? In *ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference*. Perth, Western Australia.
- Li, B., Wang, H., & Wei, Y. (2011). The reduction of nickel from low-grade nickel laterite ore using a solid-state deoxidisation method. *Minerals Engineering*, 24(14), 1556–1562. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.08.006>
- Li, G., Shi, T., Rao, M., Jiang, T., & Zhang, Y. (2012). Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate. *Minerals Engineering*, 32, 19–26. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.012>
- Li, G., Zhi, Q., Rao, M., Zhang, Y., Cai, W., & Jiang, T. (2013). Effect of basicity on sintering behavior of saprolitic nickel laterite in air. *Powder Technology*, 249, 212–219. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.018>
- Li, S. (1999). Study of nickeliferous laterite reduction, 185. Retrieved from <https://macsphere.mcmaster.ca/handle/11375/11804>
- Liu, M., Lv, X., Guo, E., Chen, P., & Yuan, Q. (2014). Novel Process of Ferronickel Nugget Production from Nickel Laterite by Semi-molten State Reduction, 54(8), 1749–1754. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.54.1749>
- Liu, Y., Lai, P., Lv, X., & Bai, C. (2016). Influence of slag basicity on the silicon wuithin the stainless steel master alloy prepared by smelting reduction of Fe-Ni-Cr sinters. In *7th international symposium on high temperature metallurgical processing* (pp. 303–308). Nashville, Tennessee.
- López, F. A., Ramirez, M. C., López-delgado, J. A. P. A., & Alguacil, F. J. (2008). Low grade nickeliferous laterites ores. *Thermal Analysis and Claorimetry*, 94(2), 517–522.
- Lu, J., Liu, S., Shangguan, J., Du, W., Pan, F., & Yang, S. (2013). The effect of sodium sulphate on the hydrogen reduction process of nickel laterite ore. *Minerals Engineering*, 49, 154–164. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.023>
- Lyu, X. W., Yuan, Q. G., Liu, M., & Bai, C. G. (2014). Factors influencing interfacial separation of ferronickel from slag in semi-melting reduction of nickel laterite. *Dongbei Daxue Xuebao/Journal of Northeastern University*, 35(10), 1473–1477. <http://doi.org/10.3969/j.issn.1005-3026.2014.10.024>
- Ma, B., Wang, C., Yang, W., Chen, Y., & Yang, B. (2013). Comprehensive utilization of Philippine laterite ore , part 1 : Design of technical route and classification of the initial ore based

- on mineralogical analysis. *International Journal of Mineral Processing*, 124, 42–49.  
Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2013.08.003>
- Martinez, P., & Romero, J. A. (2006). *Estudio de la reduccion de oxido de niquel en horno electrico de arco*. Instituto Politecnico Nacional, Mexico D.F.
- Moskalyk, R. R., & Alfantazi, A. M. (2002). Nickel laterite processing and electrowinning practice, 15, 593–605.
- MU Wen-ning, Z. Y. (2010). Desiliconization kinetics of nickeliferous laterite ores in molten sodium hydroxide system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(2), 330–335. Retrieved from [http://biblio.uptc.edu.co:2150/S1003632609601424/1-s2.0-S1003632609601424-main.pdf?\\_tid=5f935486-8eaa-11e3-85f2-00000aab0f26&acdnt=1391634995\\_70783a69db214c3df896be597091988e](http://biblio.uptc.edu.co:2150/S1003632609601424/1-s2.0-S1003632609601424-main.pdf?_tid=5f935486-8eaa-11e3-85f2-00000aab0f26&acdnt=1391634995_70783a69db214c3df896be597091988e)
- Norgate, T., & Jahanshahi, S. (2011). Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing. *Minerals Engineering*, 24(7), 698–707.  
<http://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.10.002>
- Oxley, A., & Barcza, N. (2013a). Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites. *Minerals Engineering*.
- Oxley, A., & Barcza, N. (2013b). Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites. *Minerals Engineering*.
- Oxley, A., & Barcza, N. (2013c, December). Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites. *Minerals Engineering*. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.02.012>
- Pérez Cubides, J. A. (2011). Coeficientes convectivos de transferencia de masa. Retrieved from [http://datateca.unad.edu.co/contenidos/201005/modulo/Modulo\\_fenomenos/unidad\\_1\\_introduccion\\_y\\_transferencia\\_de\\_masa.html](http://datateca.unad.edu.co/contenidos/201005/modulo/Modulo_fenomenos/unidad_1_introduccion_y_transferencia_de_masa.html)
- Perez, H. y P. F. R. (2007). Study of the predominant phases and characterization of slags of the process to obtaining Ferro Nickel. *Scientia et Technica*, XIII(36), 555–560.
- Pickles, C. a. (2009). Thermodynamic modelling of the multiphase pyrometallurgical processing of electric arc furnace dust. *Minerals Engineering*, 22(11), 977–985.  
<http://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.007>
- Pickles, C. A., & Elliott, R. (2015). Thermodynamic analysis of selective reduction of nickeliferous limonitic laterite ore by carbon monoxide, 124(4).  
<http://doi.org/10.1179/1743285515Y.0000000009>
- Pickles, C. A., Harris, C. T., Peacey, J., & Forster, J. (2013). Thermodynamic analysis of the Fe – Ni – Co – Mg – Si – O – H – S – C – Cl system for selective sulphidation of a nickeliferous limonitic laterite ore, 1–11.

- Pillai, R., Galiullin, T., Chyrkin, A., & Quadackers, W. J. (2016). Methods to increase computational efficiency of CALPHAD-based thermodynamic and kinetic models employed in describing high temperature material degradation. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, *53*, 62–71.
- Quantin, C., Jouvin, D., Calmels, D., Ettler, V., Sivry, Y., Vieira, L. C., ... Garnier, J. (2016). Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and re fi ning : Implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils. *Applied Geochemistry*, *64*, 136–145.
- Ramírez, A. C., Serrano, A. R., Salinas, E. R., López, A. R., & Ramírez, M. V. (2008). The solubility and activity determination of NiO in the SiO<sub>2</sub>-NiO-FeO system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *354*(30), 3533–3539.  
<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.027>
- Rao, M., Li, G., Jiang, T., Luo, J., Zhang, Y., & Fan, X. (2013a). Carbothermic Reduction of Nickeliferous Laterite Ores for Nickel Pig Iron Production in China: A Review. *Jom*, *65*(11), 1573–1583. <http://doi.org/10.1007/s11837-013-0760-7>
- Rao, M., Li, G., Jiang, T., Luo, J., Zhang, Y., & Fan, X. (2013b). Carbothermic Reduction of Nickeliferous Laterite Ores for Nickel Pig Iron Production in China: A Review. *Jom*, *65*(11), 1573–1583. <http://doi.org/10.1007/s11837-013-0760-7>
- Rao, Y. K. (1971). The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon, *2*(May).
- Rhamdhani, M. a., Coley, K. S., & Brooks, G. a. (2005). Kinetics of metal/slag reactions during spontaneous emulsification. *Metallurgical and Materials Transactions B*, *36*(April), 219–227. <http://doi.org/10.1007/s11663-005-0023-2>
- Robertson, E. G. C., Percy, J., & Science, M. (1978). The Kinetics of Gas-Liquid Metal Reactions Involving Levitated Drops . Carburization and Decarburization of Molten Iron in CO-CO<sub>2</sub> Gas Mixtures at High Pressures, *9*(June).
- Rodriguez, R., Londoño, J., Garzón, E., Forero, J., Manrique, J., & Rojas, W. (2009). *Niquel en Colombia*. Unidad de Planeacion Minero energética , Bogotá, Colombia. Retrieved from [http://www.upme.gov.co/Docs/Niquel\\_Colombia.pdf](http://www.upme.gov.co/Docs/Niquel_Colombia.pdf)
- Steinacker, S. R., Antrekowitsch, J., & Leoben, M. (2016). Kinetic investigation of the electric furnace copper slag treatment, 101–107.
- Swamy, K. N. (n.d.). *Transport phenomena in pyrometllurgy*.
- Swinbourne, D. R. (2014). Understanding ferronickel smelting from laterites through computational thermodynamics modelling. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, *123*(3), 127–140. <http://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000056>
- Tanaka, Y., Ueno, T., Okumura, K., & Hayashi, S. (2011). Reaction Behavior of Coal Rich Composite Iron Ore Hot Briquettes under Load at High Temperatures until 1400. DEG.

- C. *ISIJ International*, 51(8), 1240–1246. Retrieved from  
<http://jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/isijinternational/51.1240?from=Google>
- Tang, X., Liu, R., Yao, L., Ji, Z., Zhang, Y., & Li, S. (2014). Ferronickel enrichment by fine particle reduction and magnetic separation from nickel laterite ore. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 21(10), 955–961. <http://doi.org/10.1007/s12613-014-0995-5>
- Taylor, C., & Custer, C. (1985). *Electric furnace steelmaking*. (C. Taylor & C. Custer, Eds.). USA: BookCrafters, Inc.
- Thubakgale, C. K., Mbaya, R. K. K., & Kabongo, K. (2013). A study of atmospheric acid leaching of a South African nickel laterite. *Minerals Engineering*, 54, 79–81.  
<http://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.006>
- Tsuji, H. (2012). Behavior of Reduction and Growth of Metal in Smelting of Saprolite Ni-ore in a Rotary Kiln for Production of Ferro-nickel Alloy. *ISIJ International*, 52(6), 1000–1009.  
<http://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1000>
- Tsuji, H., & Tachino, N. (2012). Ring Formation in the Smelting of Saprolite Ni-ore in a Rotary Kiln for Production of Ferro-nickel Alloy: Mechanism. *ISIJ International*, 52(10), 1724–1729. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1724>
- Valix, M., & Cheung, W. H. (2006). Study of phase transformation of laterite ores at high temperature, 15(2002), 607–612.
- Voermann, N., Gerritsen, T., Candy, I., Stober, F., & Matyas, A. (2004). Developments in furnace technology for ferronickel production. In *Tenth International Ferroalloys Congress* (pp. 455–465). Cape Town, South Africa.
- Wang, Y., & Morita, K. (2015). Reaction Mechanism and Kinetics of Boron Removal from Molten Silicon by CaO–SiO<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub> Slag Treatment. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1(2), 126–133. <http://doi.org/10.1007/s40831-015-0015-7>
- Woo, D.-H., Lee, H.-G., & Jung, I.-H. (2011). Thermodynamic modeling of the NiO–SiO<sub>2</sub>, MgO–NiO, CaO–NiO–SiO<sub>2</sub>, MgO–NiO–SiO<sub>2</sub>, CaO–MgO–NiO and CaO–MgO–NiO–SiO<sub>2</sub> systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(1-2), 43–59.  
<http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.019>
- Yildirim, H., Hakan, M., Turan, A., & Yucel, Onuralp. (2013). Nickel pig iron production from lateritic nickel ores. In *Efficient technologies in ferroalloy industry* (pp. 237–244). Almaty, Kazakhstan.
- Yu-chun, Z. (2010). A green process for recovering nickel from nickeliferous laterite ores. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2–7.  
[http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60014-3](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60014-3)

- Zevgolis, E., Zografidis, C., & Halikia, I. (2010). The reducibility of the Greek nickeliferous laterites: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, *119*(1), 9–17. <http://doi.org/10.1179/174328509X431472>
- Zevgolis, E., Zografidis, C., Halikia, I., & Perraki, M. (2009). Roasting reduction kinetics of an Indonesian nickeliferous laterite ore, 459–465.
- Zhang, J., Yuan-hong, Q., Yan, D., Cheng, X., & He, P. (2015). Characteristics and mechanism of reduction and smelting -separation process of copper slags. *Journal of Iron and Steel Research International*, *22*(2), 121–127.
- Zhu, D., Zhou, X., Luo, Y., Pan, J., & Bai, B. (2016). Reduction Smelting Low Ferronickel from Pre-concentrated Nickel-Iron Ore of Nickel Laterite. <http://doi.org/10.1515/htmp-2015-0025>