

Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería de materiales

Profesor Patrocinante
Marta López Jenssen
Ingeniero Supervisor
Braulio Morales Burgos



ESTUDIO DE PROCESOS METALÚRGICOS ORIENTADOS A LA PRODUCCIÓN DE NÍQUEL

Jorge Erikson San Martín Riffo

Informe de Memoria de Título

Para optar al Título de

Ingeniero Civil de Materiales

Concepción, Agosto 2019



Resumen

La presente memoria de título expone y analiza el estado de arte del níquel en Chile y el mundo.

Este trabajo se realizó a través de la revisión de antecedentes bibliográficos, académicos e información proporcionada por fuentes de internet, buscando determinar cuáles son los principales yacimientos y producción de éstos en el mundo, definir sus usos, la situación de mercado y los yacimientos nacionales disponibles para finalmente, evaluar la posibilidad de producir níquel en el país.

De este estudio se concluye que los principales procesos productivos corresponden al procesamiento de minerales de níquel del tipo sulfúricos y lateríticos mediante la ruta piro-hidrometalúrgica, y que, respecto de la relevancia y uso del níquel se sostiene que el mayor uso de éste es para la fabricación del acero inoxidable y superaleaciones y por lo tanto, debido al incremento en la fabricación e innovación de aceros y nuevas aleaciones de alta concentración de níquel, la demanda de éste subirá cuasi-exponencial durante los próximos años.

Palabras claves: níquel, metalurgia extractiva del níquel, yacimientos lateríticos y sulfúricos, aplicaciones de níquel.

Abstract

The present title report presents and analyzes the state of art of nickel in Chile and the world.

This work was done through the review of bibliographic background, academic and information background provided by internet sources, seeking to determine which are the main deposits and production of these in the world. In addition, define the uses of nickel, the market situation and the national deposits available to finally evaluate the possibility of producing nickel in Chile.

This study concludes that the main production processes correspond to the processing of nickel ores of the sulfuric and lateritic type by means of the pyro-hydrometallurgical route. Regarding the relevance and use of nickel, it is argued that the greater use of nickel is for the manufacture of stainless steel and superalloys, therefore, due to the increase in the manufacture and innovation of steels and new alloys of high nickel concentration, the demand for this will increase quasi-exponentially over the next few years.

Keywords: nickel, nickel extractive metallurgy, lateritic and sulfuric deposits, nickel applications.

Agradecimientos

Agradezco a SQM salar S.A por permitirme realizar mi memoria de título. En especial a los ingenieros Braulio Morales y José Ocares quienes me supervisaron y orientaron durante todo este periodo.

Quiero agradecer a la formación académica de parte de los profesores del DIMAT, en especial a la profesora Marta Lopez Jenssen por aceptarme a realizar esta memoria bajo su patrocinio y su disposición personal. Además, agradezco a las personas de laboratorio de metalurgia física, Señora Anita Hidalgo y Jimena Torres durante mi instancia de trabajo allí, por orientarme a mi formación personal, escucharme y aconsejarme.

Dedico esta memoria de título a mi familia. A mi madre Teresa, hermanos Soledad, Yaritza y Diego, gracias por apoyarme, consolarme, aguantarme durante toda mi vida y estos años en la universidad, sin ustedes no podría haber logrado llegar hasta aquí. Dedico esta memoria a mis niñitos Máximo, Isidora y Dieguito mis sobrinitos, en especial a mi Maxito e Isidora por llenarme de cariño y amor desde el día que nacieron, por quererme, atenderme, darme muchas risas como así penas y rabias. Gracias porque con ustedes adquirí el don de la paciencia, espero que cuando crezcan y lean estos agradecimientos se motiven a llegar mucho más lejos de lo que yo he alcanzado y alcanzaré.

Agradezco a mis amigos y compañeros de universidad Vicente (ex placido), José Tomas, Rochita y lleral muy hombre. Gracias por darme una voz de aliento cuando veía todo oscuro, por esas risas, por estar conmigo en mis momentos emocionales difíciles y por cada abrazo con sinceridad que recibí de ustedes. De igual manera agradezco a mis amigos Daniza, Isa y Jesús por motivarme y alentarme a seguir siempre adelante, por cada consejo y mirada de honestidad y amistad.

Por último, quiero agradecer a las tías del TM Cecilia y Margot por escuchar mis estupideces y por compartir tiempo conmigo en los momentos antes y después de salir de clases. Además, agradezco a Don Hernán por escucharme, aconsejarme y alentarme. Por sus chistes que me sacaban una que otra risa. Muchas gracias.

Y como sin Dios nada es posible, por eso agradezco a Dios por darme las fuerzas en estos años de estudio. Por estar conmigo cuando más lo necesitaba y poner a las personas que me dieron apoyo en los momentos más tormentosos.

Índice

Índice de Figuras	x
Índice de Tablas	xi
Nomenclatura	xii
Introducción	1
Objetivos	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
Presentación de capítulos	3
Capítulo I: Antecedentes generales del níquel	5
1.1 Descubrimiento.....	5
1.2 Características	7
1.2.1 Propiedades físicas.....	8
1.2.2 Propiedades químicas	11
1.2.3 Ventajas y desventajas.....	12
1.3 Cuidado en la salud humana.....	13
1.4 Aplicaciones	13
1.5 Yacimientos y mineralogía	14
1.5.1 Depósitos	15
1.5.2 Principales depósitos.....	17
1.6 Mercado	20
1.6.1 Consumo mundial.....	20
1.6.2 Producción mundial	21
1.6.3 Mineras extractivas de níquel	22
1.6.4 Precio del níquel	23
1.6.5 Evolución del precio	24
1.7 Yacimientos y fuentes de níquel en Chile.....	26
Capítulo II: Procesos productivos del níquel.....	28

Parte A: Obtención de níquel desde minerales lateríticos	28
2.1 Fundición de ferroníquel	30
2.1.1 Deshidratación	31
2.1.2 Calcinación	32
2.1.3 Fusión.....	34
2.1.4 Refinación.....	36
2.1.4.1 Eliminación de fósforo.....	38
2.1.4.2 Eliminación de azufre	38
2.1.5 Recuperación de níquel.....	39
2.2 Fundición de concentrados de Laterita a sulfuro mate	40
2.2.1 Proceso PT INCO	41
2.2.1.1 Fundición de calcina de sulfuro en horno eléctrico	42
2.2.1.2 Conversión y eliminación de hierro del horno eléctrico mate.	44
2.2.1.3 Tostado de oxidación	46
2.2.1.4 Reducción de tostado	48
2.3 Procesamiento hidrometalúrgico de minerales lateríticos	48
2.3.1 Proceso de Caron	49
2.3.2 Lixiviación de lateritas en ácido sulfúrico a alta temperatura.	52
2.3.2.1 Lixiviación en ácido sulfúrico.....	52
2.3.2.2 Química de lixiviación	54
2.4 Precipitación de sulfuro de níquel	56
2.4.1 Neutralización de la suspensión.....	56
2.4.2 Re neutralización de soluciones.....	57
2.4.3 Eliminación de Zinc y cobre.....	57
2.4.4 Precipitación	58
Parte B: Obtención de níquel desde minerales sulfúricos	59
2.5 Trituración y molienda	59
2.5.1 Control de tamaño de partícula.....	63
2.6 Flotación de concentrado mineral de sulfuro	64

2.6.1	Principios de flotación por espuma.....	64
2.6.2	Productos químicos.....	66
2.6.3	Selectividad de flotación.....	67
2.6.4	Separación de calcopirita de pentlandita	67
2.7	Fundición de sulfuro de níquel a horno eléctrico.....	69
2.7.1	Tostado y fundición	69
2.7.1.1	Tostación.....	69
2.7.1.2	Fundición	70
2.7.1.3	Separación de concentrado y escoria	70
2.7.2	Fundición instantánea de sulfuro de níquel	72
2.7.3	Fundición instantánea respecto el tostado y fundición	72
2.7.4	Enfriamiento y solidificación del convertidor mate	73
2.7.4.1	Proceso de solidificación y enfriamiento	73
2.7.4.2	Aislamiento de granos liberados	75
2.7.5	Refinamiento carbonil de impuro níquel metálico	77
2.8	Lixiviación y precipitados de sulfuro de níquel.....	78
2.8.1	Extracción por solvente	82
2.8.1.1	Extracción de solvente de cloro	82
2.8.1.2	Extracción de solvente en soluciones de sulfato	82
2.8.1.3	Extracción de solvente en soluciones amoniacaes.....	83
2.9	Purificación de soluciones obtenidas en extracción por solvente.....	84
2.9.1	Electrowinning a partir de soluciones de níquel.....	84
2.9.1.1	Electrowinning de níquel en solución de cloruro.....	84
2.9.1.2	Electrowinning de níquel en soluciones de sulfato	88
2.9.2	Reducción por hidrógeno del Ni de soluciones de sulfato amoniacal.	90
Capítulo III: Propuesta de obtención de níquel a escala de laboratorio.....		91
3.1	Propuesta de un plan de trabajo para la obtención de níquel a escala de laboratorio	91
3.2	Objetivo del plan de trabajo	91

3.3 Prueba de obtención de níquel	92
3.3.1 Materiales e insumos	92
3.3.2 Procedimiento	92
Capítulo IV: Discusiones	94
4.1 Importancia del níquel	94
4.2 Análisis del mercado del níquel	96
4.3 Aspectos fundamentales de los procesos de producción	98
4.4 Producción de níquel en Chile	99
Capítulo V: Conclusiones	101
Referencias	104



Índice de Figuras

Figura 1. Redes cristalinas del níquel a) Cúbica Centrada en las Caras b) Hexagonal	10
Figura 2. Recursos globales de mineral de Sulfuro y Lateritas de Níquel.....	19
Figura 3. Consumo primario del níquel año 2018	20
Figura 4. Producción Mundial de Níquel 2015-2018.	21
Figura 5. Empresas mineras de níquel. Producción de níquel 2017	22
Figura 6. Precio del níquel mensual entre los años 2015- 2019	24
Figura 7. Precio del níquel semanal año 2018	25
Figura 8. Diagrama esquemático del diagrama de flujo para fundición de minerales lateríticos (sapolita) a ferroníquel.	29
Figura 9. Estructura interna de un horno de calcinación rotativa.	31
Figura 10. Producción de ferroníquel mediante vertido controlado de ferroníquel fundido.	36
Figura 11. Diagrama del proceso de refinación del ferroníquel en línea.	37
Figura 12. Recuperación de níquel de la alimentación de la fundición al ferroníquel versus el contenido de níquel (%Ni) en la alimentación.	40
Figura 13. Proceso de PT Inco (Indonesia) para la fundición de laterita a mate	43
Figura 14. Convertidor Peirce-Smith	44
Figura 15. Posiciones del convertidor Peirce-Smith.	45
Figura 16. Diagrama de flujo para producción de óxido de níquel	47
Figura 17. Diagrama de flujo de proceso Caron para sinterizar óxido de Ni	51
Figura 18. Diagrama de flujo para la lixiviación a alta temperatura de mineral de laterita en ácido sulfúrico.	53
Figura 19. Autoclave de lixiviación de laterita con ácido sulfúrico a alta temperatura.	55
Figura 20. Principales etapas del proceso extracción de níquel de minerales y sulfuros de níquel.	60
Figura 21. Pérdida de pentlandita en los relaves en función del tamaño de las partículas en flotación.	61
Figura 22. Diagrama de flujo de la preparación de mineral para la alimentación de celdas de flotación.....	62
Figura 23. Vista corte de hidrociclón.....	63
Figura 24. Diagrama esquemático de un circuito de flotación para partículas de pentlandita flotantes de partículas de roca de ganga y pirrotina.	65
Figura 25. Vista en corte de la celda de flotación.	66
Figura 26. Estructura de colector xantato de potasio.	67
Figura 27. Diagrama de flujo esquemático para la separación de cobre-níquel (calcopirita-pentlandita).	68

Figura 28. Diagrama de flujo para producir concentrado de níquel bajo en hierro a partir de concentrados de sulfuro de níquel	71
Figura 29. Diagrama de fase $\text{Cu}_2\text{S-Ni}_3\text{S}_2$ de equilibrio.....	74
Figura 30. Fotomicrografía de solidificación de níquel x100.....	74
Figura 31. Diagrama de flujo para separar el mate del convertidor solidificado lentamente y enfriado.....	76
Figura 32. Diagrama de flujo para refinado de carbonilo a presión ambiente.....	78
Figura 33. Diagrama de flujo de la lixiviación con cloro del níquel mate.....	81
Figura 34. Mezclado de extracción por solvente.	84
Figura 35. Diagrama de dos electrodos en una celda de electrodeposición de cloruro de níquel acuoso.....	86
Figura 36. Soportes de cátodo en celda de electrodeposición.....	87
Figura 37. Diagrama de una celda de electrodeposición de sulfato de níquel	89
Figura 38. Diagrama de flujo del proceso obtención de Ni a escala laboratorio.	93

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del níquel	9
Tabla 2. Propiedades químicas y atómicas del Níquel.....	12
Tabla 3. Minerales de Níquel más comunes en depósitos mineros.....	15
Tabla 4. Principales depósitos de níquel por entorno geológico	16
Tabla 5. Minerales encontrados en sulfuros de níquel.	18
Tabla 6. Composición típica de mineral de saprolita.	28
Tabla 7. Composición de la calcina obtenida en la calcinación.....	33
Tabla 8. Pasos para la operación de refinación	37
Tabla 9. Composición de dos grados de níquel, altos en contenido de Ni.....	48
Tabla 10. Composición típica de mineral de pentlandita.	59

Nomenclatura

USGS: Servicio Geológico de los Estados Unidos

SQM: Sociedad Química y Minera de Chile

SERNAGEOMIN: Servicio Nacional de Geología y Minería

LME: Bolsas de Metales de Londres

TM: Tonelada métrica

kg: Kilogramo

m: Metro

N: Newton

u: Unidad de masa atómica

FCC: Cúbica centrada en las caras

HC: Hexagonal compacto

pm: Picómetro

°C: Grados Celsius.

K: Kelvin

kJ: Kilojoule

a.C: Antes de Cristo

d.C: Después de Cristo



Wh: Watt hora

t: Toneladas

US\$: Dólar

lb: Libra

A: Ampere

V: Volt

Ω : Ohm

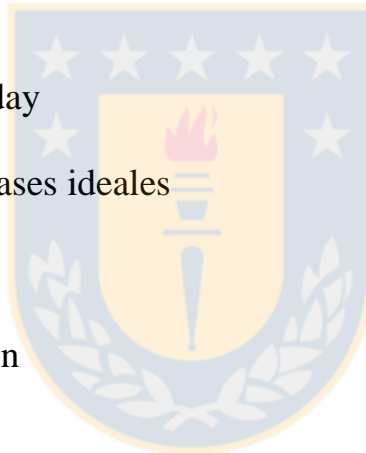
F: Constante de Faraday

R: Constante de los gases ideales

ΔH : Entalpía

ppm: Partes por millón

Å: Angstrom



Introducción

El níquel es el elemento químico número 28 de la tabla periódica, cuyo símbolo es Ni y de color blanco metálico. Es un metal de transición y se encuentra ubicado en el grupo 10 de la tabla periódica entre los metales de cobalto y cobre, teniendo propiedades físico-químicas similares.

Actualmente, el níquel se utiliza en baterías para el uso de componentes de autos generadores de energía limpia, pero su aplicación más grande es en la fabricación de aceros inoxidables y superaleaciones resistentes a altas temperaturas. Es por esto, que es un componente importante en la industria del acero, donde la demanda industrial ha ido en aumento significativamente los últimos años. Además, el níquel es un elemento escaso en la corteza terrestre dado que ocupa el número 24 en abundancia de metales en el mundo ocupando un 0,008% de la corteza terrestre en forma de mineral. Sin embargo, a pesar de su descubrimiento en la corteza terrestre, Chile al ser un país “minero” ha enfatizado la extracción y refinación de otros metales como, hierro, cobre, oro, cobalto y no metales tales como el litio, yodo y sales. A la fecha, no se han encontrado minas propiamente tal de níquel, ni se ha dado pie para iniciar una investigación.

En función a lo anterior y en el marco de las investigaciones desarrolladas en el área de nuevas tecnologías de SQM Salar es que surgen las preguntas ¿cuál es el alcance del níquel en el desarrollo del mundo actual? ¿dónde se encuentran los principales yacimientos y fuentes de níquel en el mundo y en Chile? ¿cuáles son las características de estos yacimientos? ¿cuál es la

situación actual del níquel en el mercado mundial? ¿qué tipo de procesos productivos existen en el mundo para los principales tipos de yacimientos? ¿es posible producir níquel en Chile y bajo qué condiciones?

Es por esto, que la presente memoria de título, se enfatizará en responder todas las interrogantes planteadas anteriormente.



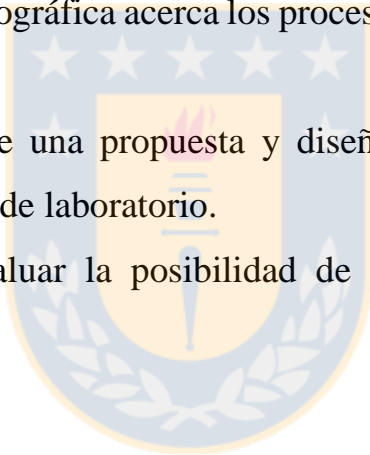
Objetivos

Objetivo general

Realizar un levantamiento de toda la información disponible acerca de la producción de níquel en el mundo.

Objetivos específicos

- Búsqueda bibliográfica relativa al níquel y sus principales usos.
- Búsqueda bibliográfica acerca los procesos de producción de níquel en el mundo.
- Formulación de una propuesta y diseño experimental para obtener níquel a escala de laboratorio.
- Analizar y evaluar la posibilidad de producir níquel en territorio nacional.



Presentación de capítulos

La presente memoria de título expone el estado de arte del níquel a través de cinco capítulos, lo que son presentados a continuación.

El primer capítulo proporciona antecedentes generales del níquel, su descubrimiento, propiedades físicas, químicas y atómicas. Del mismo modo, se presenta una revisión de los diferentes usos y sus aplicaciones actuales. Se exhibe información de los yacimientos de níquel en el mundo, con enfoque a la formación geológica de los minerales que contienen níquel y la ubicación

de éstos en el mundo. La última sección, corresponde a la situación de mercado que se presenta en el mundo hasta el año 2018.

El segundo capítulo describe los procesos metalúrgicos para la obtención de níquel desglosado en dos subcapítulos: etapa A, en relación con minerales lateríticos y etapa B, en relación con minerales sulfúricos. Además, se exponen los parámetros de operación para cada proceso (temperatura, pH, presión, etc.), reacciones químicas, diagramas de flujo, entre otros.

El tercer capítulo presenta el desarrollo de una propuesta experimental, enfocada en la producción de níquel a escala de laboratorio. Esta producción propone utilizar como materia prima una solución de sulfatos, obtenida de lixiviación del sulfuro de níquel, obteniendo así hidróxido de níquel, el cual mediante una electroobtención, produciría níquel puro.

El cuarto capítulo, presenta la discusión de los antecedentes metalúrgicos expuestos en los capítulos anteriores, con la finalidad de dar respuesta a las interrogantes y dudas que sostienen la problemática de esta memoria de título.

Finalmente, el capítulo cinco presenta las conclusiones de la presente memoria de título.

Capítulo I: Antecedentes generales del níquel

1.1 Descubrimiento

El descubrimiento de níquel, fue discutido durante mucho tiempo. Los contemporáneos creían que el níquel no era un metal, sino una mezcla de arsénico y azufre. El primer mineral de níquel con contenido de hierro y níquel se utilizó en edades medievales, debido que el metal no se oxidaba y era muy durable. Se usó para la fabricación de talismanes y armas. Por tanto, antes del descubrimiento y aislamiento real del níquel, el hombre ya utilizaba involuntariamente este recurso durante siglos. Diversos documentos chinos de los años 1500 a.C, hacen referencia a una aleación de níquel y plata como “cobre blanco”. Existen monedas del siglo IV a.C. que contienen un 78% de cobre y un 21% de níquel, similares en composición a las que utilizamos hoy en día.

En el siglo XVII, los mineros alemanes descubrieron un mineral de color rojo que por su coloración, lo asociaron a cobre. Fueron inútiles los intentos de extraer cobre del mineral y los análisis demostraron que no había cobre en dicho mineral. El nombre níquel proviene del sueco nickel, que viene del alemán Kupfernickel “cobre falso”, compuesto de Kupfer (Cobre) y Nickel. El responsable de trabajar este mineral fue Axel Cronstedt, un químico y mineralogista sueco, quién calentó un mineral verde, el “Kupfernickel”, junto con carbón vegetal y obtuvo un metal que era atraído por un imán, al igual que el hierro y el cobalto. Este metal producía compuestos de color verde a diferencia del hierro y cobalto, cuyos compuestos eran pardos y azulosos

respectivamente. En 1751 es reconocido como elemento químico por su descubridor, quién aisló níquel del mineral Kupfernickel.[1]

En 1765 muere Cronstedt, sin esperar reconocimiento por su descubrimiento. Sólo 10 años después, su descubrimiento fue considerado como el metalurgista-químico más relevante de la época. En 1775, su compatriota, químico y metalúrgico Torbern Bergman, publicó una investigación, que confirmó que el níquel era un elemento metálico nuevo. Recién en 1804, el níquel obtenido por científico alemán Sr. Richter, lo confirma como un elemento en un artículo científico, conocido como “Sobre el níquel absolutamente puro, el metal noble, su producción y propiedades especiales”.

A partir del siglo XIX, el níquel fue usado como un componente de las monedas en Estados Unidos, India, Suiza y Canadá. Las monedas netamente de Ni puro se utilizaron por primera vez en 1881 en Suiza, y casi todos los países siguieron su ejemplo. Sin embargo, los países al ver el costo del níquel, el metal de monedas se empezó a reemplazar utilizando sustitutos, y algunos países solo lo utilizaron como recubrimiento metalizado. Una de las primeras aleaciones ternarias (Cu-Ni-Zn) denominada Pekfong, se fundió en China. Esta aleación en pequeños volúmenes comenzó a ser fabricado en Europa a mitad del siglo XIX, bajo los nombres de Argentan y plata alemana. [2]

En 1889, el científico James Riley hizo una presentación ante el Instituto del Hierro y el Acero de Gran Bretaña, sobre como la introducción del níquel podía fortalecer los aceros tradicionales. Dicha presentación influyó positivamente en la conciencia de los asistentes, sobre las propiedades beneficiosas del níquel en los aceros. Esto coincidió con el descubrimiento

de grandes depósitos de níquel en Nueva Caledonia y Canadá. Actualmente, el níquel es relativamente fácil de procesar. Por lo tanto, comenzó a ser utilizado para fabricar joyas, utensilios y componentes. Pero el níquel, que fundieron los metalúrgicos, no se parecía al metal noble descrito por Richter. Era muy frágil e inadecuado para el procesamiento normal de la época.

La producción de níquel a gran escala, fue a principios del siglo XX, donde se descubrieron yacimientos de mineral de níquel en Rusia y Sudáfrica, lo que generó una creciente producción de éste a gran escala. Con la Primera y Segunda Guerra Mundial, existió una demanda creciente del níquel por el uso exacerbado del acero.

Posteriormente, se hizo evidente que el níquel no sólo era un metal para proteger a otros metales o aleaciones contra la corrosión y con fines de decoración. El níquel se constituyó en uno de los metales más prometedores en la fabricación de equipos químicos, capaz de resistir mejor que otros, el efecto corrosivo de salmueras concentradas, los álcalis calientes, sales fundidas, cloruros, bromuros y medios corrosivos diversos. La industria mundial del níquel se desarrolló rápidamente desde 1974, donde el níquel ocupa un papel importante de la industria del acero inoxidable austenítico, dúplex y otras aleaciones y actualmente en baterías.[3]

1.2 Características

El níquel es un elemento natural muy abundante. El níquel puro es un metal duro, blanco-plateado, que puede combinarse con otros metales, tales como el hierro, cobre, cromo y zinc para formar aleaciones. Estas aleaciones se usan en la fabricación de monedas, joyas, y componentes tales como

válvulas, intercambiadores de calor, álabes turbinas, partes de reactores, componentes conductores eléctricos y térmicos, etc. La mayor parte del níquel se usa para fabricar acero inoxidable, pero además puede combinarse con otros elementos, como por ejemplo cloro, azufre y oxígeno para formar compuestos de níquel. Muchos compuestos de níquel se disuelven fácilmente en agua y son de color verde.[4] Los compuestos de níquel se usan en niquelado, para colorear cerámicas, para fabricar baterías y como catalizadores, que son sustancias que aceleran las reacciones químicas. El níquel se encuentra en todos los suelos liberados por emisiones volcánicas.

1.2.1 Propiedades físicas

A temperatura ambiente presenta algunas características: es de color blanco plateado, se encuentra en fase sólida, es muy buen conductor de calor y electricidad, posee una excelente ductilidad lo cual se puede aprovechar para fabricar láminas de espesores finos, además, es maleable capaz de ser moldeado o doblado, es más duro que el hierro y además se magnetiza fácilmente y es un material ferromagnético.[5] En la tabla 1, se presentan valores cuantitativos de las propiedades físicas más útiles del Níquel.

La propiedad física más curiosa del níquel es el ferromagnetismo, dicha propiedad es un atributo indispensable en algunas aleaciones base acero y materiales magnéticos que, además, se caracteriza por tener un valor mínimo de coeficiente de expansión térmica. En el rango de temperatura entre 0 a 357,85°C, el níquel presenta comportamiento ferromagnético, que se atribuye a las características estructurales de los electrones externos ($[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$) según la configuración electrónica de sus átomos. [6]

Tabla 1. Propiedades físicas del níquel

Propiedad		Valor
Grupo de metal		Metal pesado
Volumen molar [cm ³ /mol]		6,6
Densidad [g/cm ³]		8,902
Módulo elástico [Gpa]		196-210
Resistividad eléctrica [u Ω·m]		0,0684
Resistencia a la tracción [MPa]		470
Limite elástico [MPa]		210
% Alargamiento relativo		40
Dureza Brinell [MN/m ²]		600-800
Coeficiente expansión térmica a 0°C [1/K]	Lineal α	13,5·10 ⁻⁶
	Volumétrica β	38,5·10 ⁻⁶

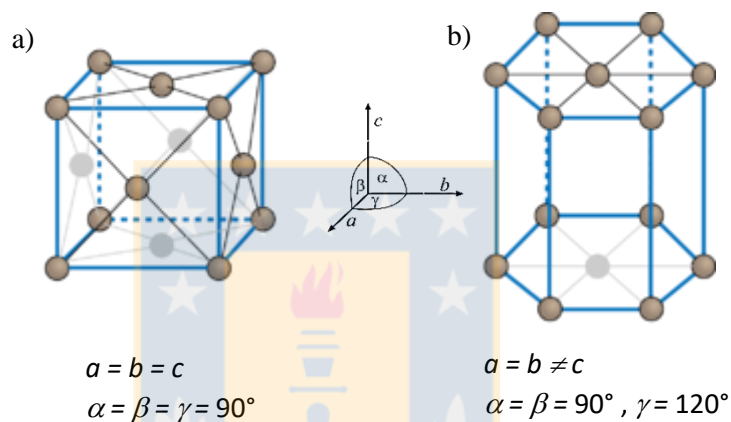
El níquel junto al hierro ([Ar] 3d⁶ 4s²) y cobalto ([Ar] 3d⁷ 4s²), también son ferromagnéticos, esto es, que se refiere a elementos con una capa de electrones 3d sin terminar (Metales de transición 3D). Los electrones de la capa no terminada crean un momento magnético de espín no compensado, cuyo valor efectivo para los átomos del níquel es 6 μ_B (Bohr Magnetón). El valor positivo en la interacción de intercambio en los cristales de níquel conduce una orientación paralela de los momentos magnéticos atómicos, es decir, al ferromagnetismo. Por la misma razón, las aleaciones y varios compuestos de níquel como óxidos, haluros y otros están ordenados magnéticamente. El níquel forma parte de los materiales magnéticos y aleaciones más importantes, con un valor mínimo del coeficiente de expansión térmica. Además, posee alta dureza y buena plasticidad (maleable). En condiciones normales de presión y a temperatura ambiente,

el níquel se presenta como níquel β , con red cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) como se muestra en la figura 1.a) con parámetro cristalino $a = 3,5236 \text{ \AA}$ y radio atómico $r = 0,1246 \text{ \AA}$.

Figura 1. Redes cristalinas del níquel

a) Cúbica Centrada en las Caras

b) Hexagonal



El níquel, al igual que otros metales puros, tiene una estructura homogénea y bien ordenada, que garantiza la capacidad de conducir la corriente mediante la formación de enlaces metálicos. Sin embargo, la composición del níquel puede ser diferente, lo que puede afectar sus propiedades.

El níquel se considera como níquel Beta (β). Con estructura cúbica centrada en las caras y éstas son las que determinan las propiedades del metal como la ductilidad, maquinabilidad, ferromagnetismo, etc. Cuando el níquel es sometido a un proceso de pulverización catódica en una atmósfera de hidrógeno, no reacciona, sino que sufre un cambio alotrópico, modificando su estructura cristalina a níquel Alfa(α), esta red cristalina tiene una configuración hexagonal, mostrada en la figura 1b), de parámetros cristalinos

$a = 2,65\text{\AA}$ y $c = 4,32\text{\AA}$. Cuando el níquel se calienta a 200°C , la fase cristalina alfa pasa a la fase cristalina beta.

1.2.2 Propiedades químicas

La actividad química del níquel con respecto a otros metales se puede considerar como media. Se caracteriza por una lenta reposición del hidrógeno en los ácidos, por lo que es resistente a la formación de la corrosión. El níquel además tiene una buena resistencia química debido a una película de óxido adherente y protectora bastante densa. Por lo tanto, las propiedades químicas sólo son observables durante una reacción química. [7]

En términos de química, el níquel es un metal muy interesante e inusual. Por un lado, es capaz de reaccionar con ácidos y álcalis, pero también es químicamente inerte e incluso con álcalis concentrados y ácidos. Además, esta propiedad es tan pronunciada que el níquel es principalmente utilizado en la fabricación de diversos equipos metálicos resistentes a los ácidos. En la tabla 2, se presentan valores de algunas propiedades químicas del níquel.

El níquel forma compuestos con un estado de oxidación de +1, +2, +3 y +4. Además, los compuestos de níquel con un estado de oxidación de +4 son raros e inestables. El óxido de níquel Ni_2O_3 es un agente oxidante fuerte.[8]

Tabla 2. Propiedades químicas y atómicas del Níquel

Nombre	Valor
Número atómico	28
Valencia	2,3
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad [E_N]	1,8
Radio covalente [Å]	1,21
Radio iónico [Å]	0,78
Radio atómico [Å]	1,24
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Primer potencial de ionización [eV]	7,68
Masa atómica [g/mol]	58,71
Punto de ebullición [°C]	2.730
Punto de fusión [°C]	1.453
Calor de fusión [kJ/mol]	17,61
Calor de evaporación [kJ/mol]	378,6
Capacidad calorífica específica [J/(k mol)]	0,443
Conductividad térmica [W/(m k)]	90.0

1.2.3 Ventajas y desventajas

Las principales ventajas del níquel y las aleaciones son la resistencia al calor, la resistencia a la corrosión y el aumento de la resistencia mecánica (presión de hasta 440 MPa). Las ventajas también incluyen la operación en soluciones alcalinas y ácidas concentradas en caliente. Además, el níquel es capaz de mantener las propiedades magnéticas a bajas temperaturas.

La principal desventaja del níquel es una disminución significativa en el rendimiento termoeléctrico durante el enfriamiento rápido después del recocido (hasta 600 ° C). Otra desventaja del níquel, es el hecho de que el

níquel puro no se produce en la naturaleza. Es producido por tecnologías caras, lo que afecta su valor.

1.3 Cuidado en la salud humana

En grandes cantidades, el níquel tiene un efecto tóxico en el cuerpo humano. Cuando el níquel se expone (en grandes cantidades) al cuerpo, se producen trastornos estomacales e intestinales, y aumenta el contenido de glóbulos rojos. El níquel puede causar bronquitis crónica, estrés renal y deterioro de la función pulmonar. Un exceso de níquel provoca cáncer de pulmón. El níquel se encuentra en el humo del tabaco. La inhalación de este humo o polvo que contiene níquel conduce a la bronquitis y al deterioro de la función pulmonar. Es posible obtener esta sustancia en condiciones de producción peligrosa o en áreas ambientalmente desfavorables. La toxicidad por níquel es peligrosa sólo si éste ingresa al cuerpo humano en grandes cantidades. Cuando el níquel se usa en la industria y la construcción, no es peligroso.[9]

1.4 Aplicaciones

Uno de los atributos más importantes del níquel es la resistencia que presenta a la corrosión. Es por esto, que se usa para recubrir metales mediante un tratamiento superficial llamado niquelado. Sin embargo, se usa principalmente en la fabricación de aleaciones base hierro, como el acero inoxidable y aleaciones resistentes a altas temperaturas como lo son las aleaciones Inconel, Incoloy y Hastelloy. La adición de níquel en los aceros inoxidables junto el cromo con pequeña cantidad de silicio y manganeso lo hacen resistente a la corrosión incluso cuando el acero se encuentra a

temperaturas altas. Además, el níquel se usa en baterías recargables de níquel-cadmio y baterías de hidruro de níquel-metal usadas en los vehículos híbridos. El níquel tiene un largo historial en el uso de monedas de 25%Ni y 75%Cu. El níquel finamente dividido se usa como catalizador para hidrogenar aceites vegetales. Además, al agregar níquel durante la fabricación de vidrio, éste le otorga un color verde al vidrio.

1.5 Yacimientos y mineralogía

Aunque el níquel es uno de los elementos más abundantes del universo, de los 90 principales que forman la corteza terrestre, solamente representa el 0,008% del total. Hay alrededor de 174 especies de minerales aceptadas que contienen níquel.

Las concentraciones económicas de minerales que contienen níquel se producen como sulfuros y lateritas. Pentlandita es el mineral de sulfuro de níquel más importante en los depósitos económicos que se encuentra junto con mineral de calcopirita y piritita en las rocas ígneas máficas y ultramáficas (ricas en hierro y magnesio). Los principales minerales que contienen níquel en las lateritas son la garnierita y la limonita niquelífera.[10] En la tabla 3 se presenta la fórmula empírica, contenido de níquel y localidades de algunos minerales de níquel.

Tabla 3. Minerales de Níquel más comunes en depósitos mineros.

Nombre	Grupo	Formula empírica	Contenido de Níquel %	Lugares o Localidad
Pentlandita	Sulfuro	$(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$	31	Norilsk, Rusia. Bushveld, Sudáfrica. Voisey's Bay, Canadá. Kambalda, Australia occidental.
Pirrotita	Sulfuro	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$	0,1	Norilsk, Rusia. Bushveld, Sudáfrica. Voisey's Bay, Canadá. Kambalda, Australia occidental
Garnierita	Silicato hidratado	$(\text{Ni, Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	35	Nueva Caledonia. Sulawesi, Indonesia. Cerro Matoso, Colombia.
Limonita	Hidróxido	$(\text{Fe, Ni})\text{O}(\text{OH})$	10	Nueva Caledonia. Sulawesi, Indonesia. Eubea, Grecia
Millerita	Sulfuro	NiS	65	Silver Swan, Australia occidental Sudbury, Canadá,

1.5.1 Depósitos

La mayoría de los depósitos de níquel se generan en dos ambientes geológicos: en sulfuros magmáticos y en lateritas. Los depósitos de sulfuro, que son la fuente principal de níquel extraído en la actualidad, pueden formarse por cristalización fraccionada dentro de cámaras de magma o en flujos de lava antiguos.

Tabla 4. Principales depósitos de níquel por entorno geológico [11]

Tipo de depósito	Breve descripción	% de Níquel	Ejemplos de localidad
Depósitos Ligados	Cristalización fraccionada y otros procesos en grandes cámaras de magma causan la deposición de discretas fases de sulfuro de níquel y cobre y minerales del grupo del platino.	0.2-3%	Complejo íneo de Bushveld y Gran dyke, Zimbabwe, Sudáfrica.
Depósitos Basales	Saturación de azufre del magma máfico hace que los sulfuros de níquel densos se concentren en secciones basales.	0.6-2%	Norilsk, Rusia. Voisey's Bay, Canadá. Jinchuan, China
Depósitos relacionados con el impacto	Clase única de depósitos derivados del derretimiento producido por el impacto de meteoritos extraterrestres.	1.2%	Sudbury, Ontario, Canadá
Depósitos de rocas ultramáficas	Flujos de rocas extrusiva rica en manganeso ultramáficas se saturan de azufre por la asimilación y diferenciación de la roca huésped. Los sulfuros de níquel densos y los minerales del grupo del platino se depositan en las depresiones de las rocas del estribo.	1.5-8%	Kambalda, Australia. Monte Keith, Australia. Thompson Belt, Canada
Depósitos de laterita	Meteorización tropical de los sulfatos y sulfuros de níquel en cuerpos ultramáficas hace que el níquel se enriquezca en rocas residuales degradadas.	0.9-3%	Koniambo Massif, Nueva Caledonia. Cerro Matoso, Colombia. Murrian, Australia
Depósitos hidrotermales removilizados	Cristalizaciones de fluidos provenientes de intrusiones ultramáficas que depositan minerales de níquel en cavidades como grietas, fisuras, espacios porosos o depósitos	0.4-1.2%	Avebury, Tasmania
Depósitos de nódulos de manganeso	Concreciones de óxido de ferromanganeso en el fondo marino enriquecido en níquel por extracción de agua de mar y fluidos de poros de lodos.	0.5-1.3%	No identificado

Los grados de mineral de sulfuro varían desde 0.15% a 8% de Ni, pero el 93% de los depósitos conocidos están en el rango de 0.2-2% de Ni. Los minerales lateríticos que contienen níquel, con un contenido promedio de níquel de 1-1.6% están formados por meteorización de superficie tropical y subtropical. La Tabla 4 resume estos y otros tipos de depósitos de níquel.

1.5.2 Principales depósitos

Aproximadamente se estima que hay cerca de 74 millones de toneladas de níquel disponibles en los depósitos identificados mundialmente. Los depósitos que contienen níquel son de dos tipos principales:

Depósitos de sulfuro de níquel, como ya se dijo anteriormente se forman a partir de la precipitación de minerales de níquel por los fluidos hidrotermales. Estos depósitos de sulfuro también se denominan depósitos de sulfuro magmático y se encuentran en Australia, Canadá, Rusia y Sudáfrica, y generalmente están asociados con los metales del grupo del cobre y el platino. [12]

Los principales minerales sulfurosos de níquel importantes, se muestran en la Tabla 5. Prácticamente, todo el níquel como sulfuro de níquel se encuentra en mineral de pentlandita $(\text{Ni, Fe})_9 \text{S}_8$. Sólo en pequeñas cantidades de níquel, se encuentra como millerita NiS , violarita Ni_2FeS_4 y pirrotita $(\text{Ni, Fe})_8 \text{S}_9$. La proporción de níquel y hierro en pentlandita es variable. Por lo general, contienen aproximadamente 36%Ni, 30%Fe y 33%S (más 1%Co).

Tabla 5. Minerales encontrados en sulfuros de níquel.

Nombre de mineral	Formula Química	Contenido de níquel [%]
Pentlandita	$(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$	34,2
Millerita	NiS	64,7
Heazlewoodita	Ni_3S_2	73,3
Polydymita	Ni_3S_4	57,9
Violarita	Ni_2FeS_4	38,9
Siegenita	$(\text{Co, Ni})_3\text{S}_4$	28,9
Fletcherita	Ni_2CuS_4	75,9

Depósitos de laterita de níquel, como ya se dijo anteriormente se forman a partir de la meteorización de rocas ultramáficas y generalmente se operan como minas a cielo (tajo) abierto.[13] Se encuentran principalmente en el área del Trópico de Cáncer en Australia occidental, Nueva Caledonia, Indonesia, Colombia, Cuba, Venezuela, Brasil y República Dominicana.

Además, el fondo oceánico también contiene una gran cantidad de recursos de níquel, pero debido a la falta de tecnología y al alto costo asociado, la utilización y/o extracción es extremadamente pequeña.

Hoy en día, los depósitos de sulfuro de níquel como fuente principal de níquel extraído, alrededor del 58% de la producción mundial de níquel proviene de sulfuro de níquel y el 42% del níquel extraído proviene de depósitos de laterita de níquel. En la figura 2, se puede observar un mapamundi con las principales localidades de depósitos de níquel.

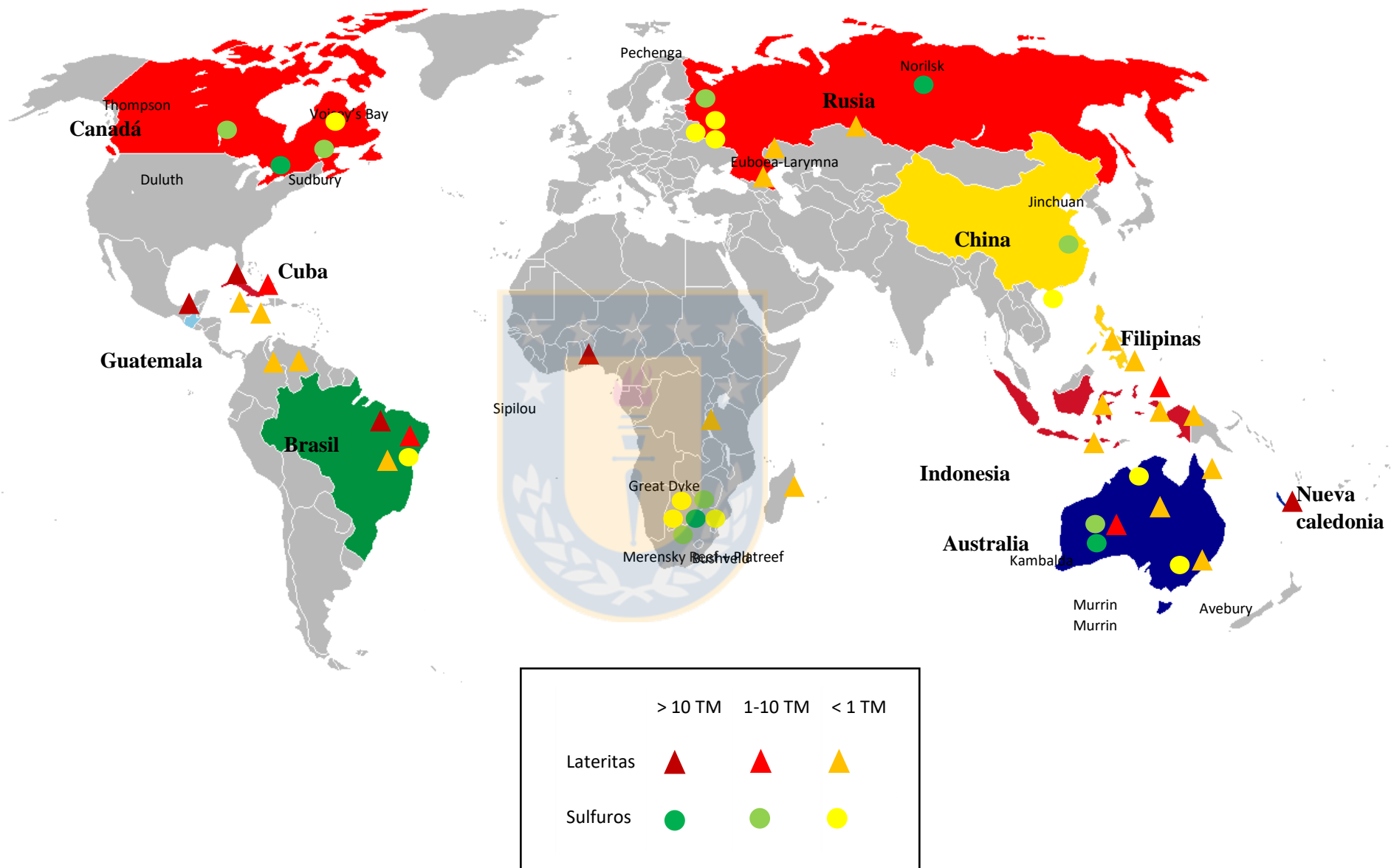


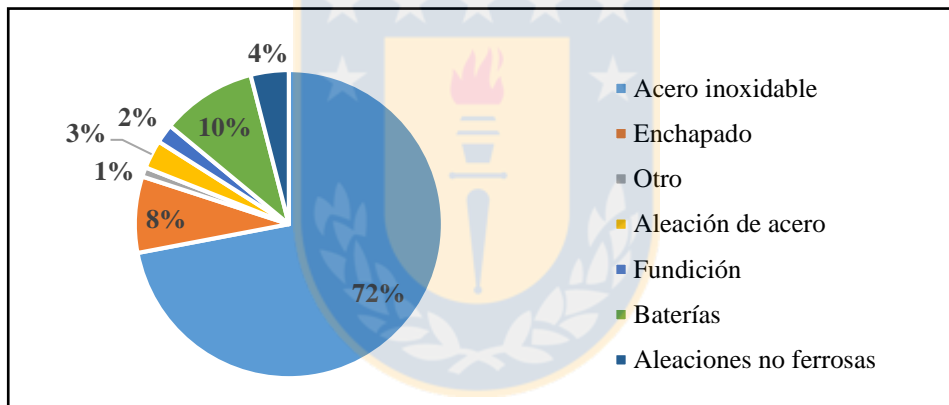
Figura 2. Recursos globales de mineral de Sulfuro y Lateritas de Níquel

1.6 Mercado

1.6.1 Consumo mundial

Los principales consumidores del níquel son los productores de acero inoxidable. Representan aproximadamente el 2/3 del consumo total en el mundo. El níquel también se utiliza en la producción de aceros y aleaciones especiales, en el galvanizado (niquelado), catalizadores, baterías, etc. En la figura 3, se muestra el porcentaje de uso del níquel según el consumo mundial en el año 2018.

Figura 3. Consumo primario del níquel año 2018



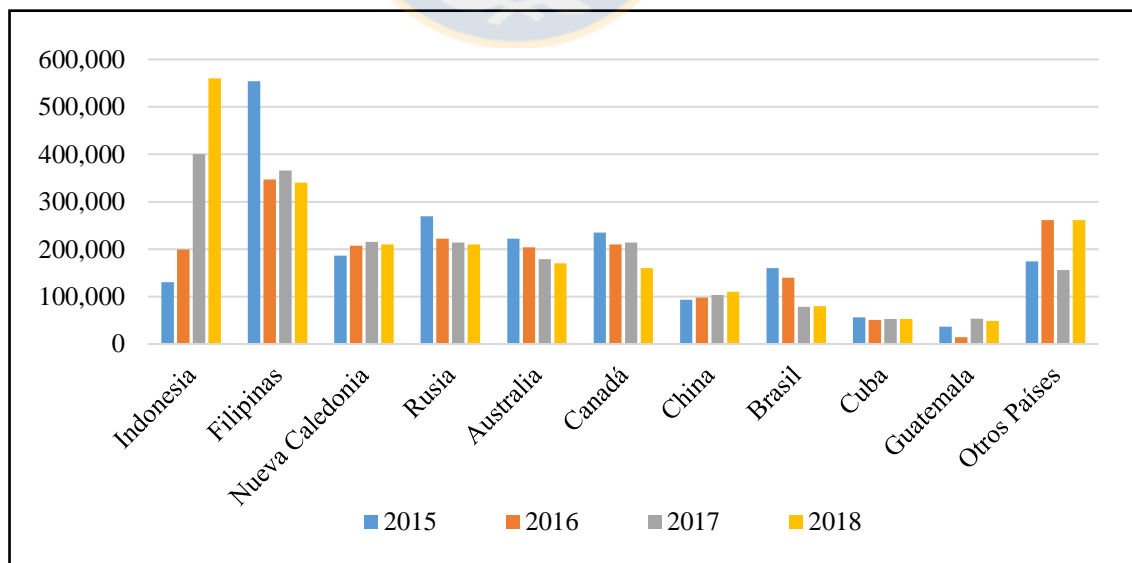
El níquel es utilizado en más de 300,000 productos para el consumo industrial, militar, transporte, aeroespacial, la marina y para aplicaciones arquitectónicas. La mayor parte del níquel es utilizado para procesar acero inoxidable y aleaciones resistentes a altas temperaturas. Además, las aleaciones ricas en níquel son utilizadas para otros usos menores, como en implementos de cocina: ollas, cacerolas, lavaplatos, estructuras de edificios, equipos para el procesamiento de alimentos y equipo médicos. Es utilizado para formar aleaciones o mezclas de metales para hacer monedas, joyas, chapa de blindaje y piezas como válvulas e intercambiadores de calor.

1.6.2 Producción mundial

La producción mundial de níquel en las minas se estimó aproximadamente en 2.2 millones de toneladas métricas el año 2018. Los tres países líderes en la producción del níquel fueron Indonesia, Filipinas y Canadá. Australia es el país con mayores reservas de níquel, seguido de Brasil y Rusia. Estudios económicos demostraron que el año 2019, el níquel se convertirá en el nuevo cobalto dentro de la historia de los vehículos eléctricos, esto es, que el precio del níquel continúe con una tendencia al alza por año.

En la figura 4 se presenta la estadística proporcionada por Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), que proporciona un desglose por países en la producción mundial de minas de níquel durante los años 2015 al 2018. Donde en 2018, las minas de Indonesia fueron las de mayor producción, con aproximadamente 560.000 toneladas métricas de níquel.

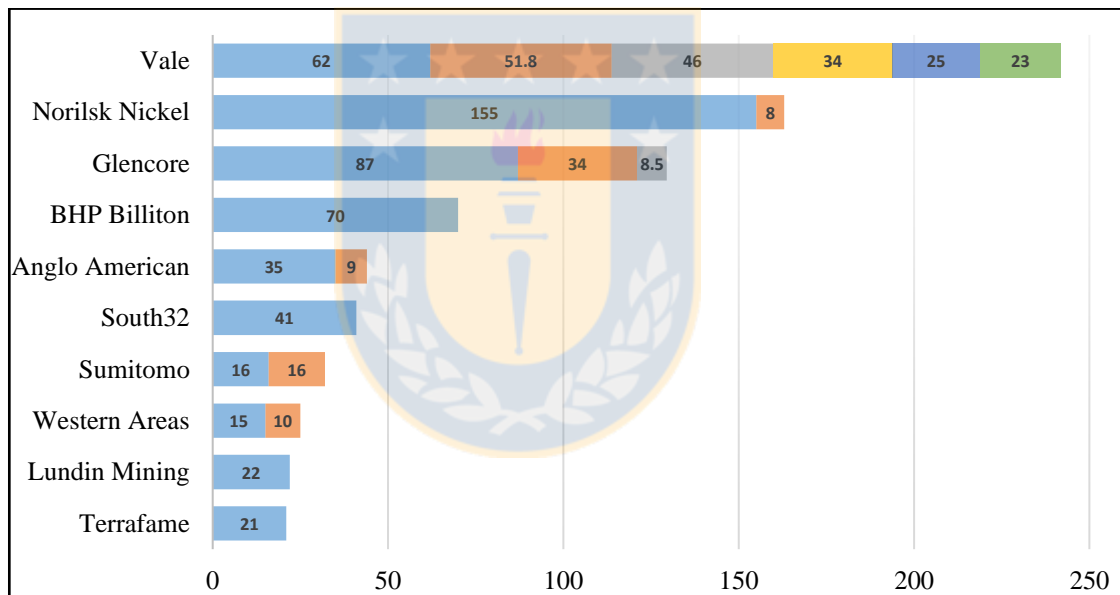
Figura 4. Producción Mundial de Níquel 2015-2018. [14]



1.6.3 Mineras extractivas de níquel

De la extracción de depósitos de lateritas y sulfuros, según información basada en datos de la inteligencia minera, la producción mundial de níquel del año 2018, fue de 2.203.420 TM. En la figura 5 se presenta el ranking que se basa sólo en la producción de las minas más importantes a nivel mundial en la producción de níquel, a partir de empresas mineras que cotizan en la Bolsa, de igual manera como de algunas minas estatales.

Figura 5. Empresas mineras de níquel. Producción de níquel 2017



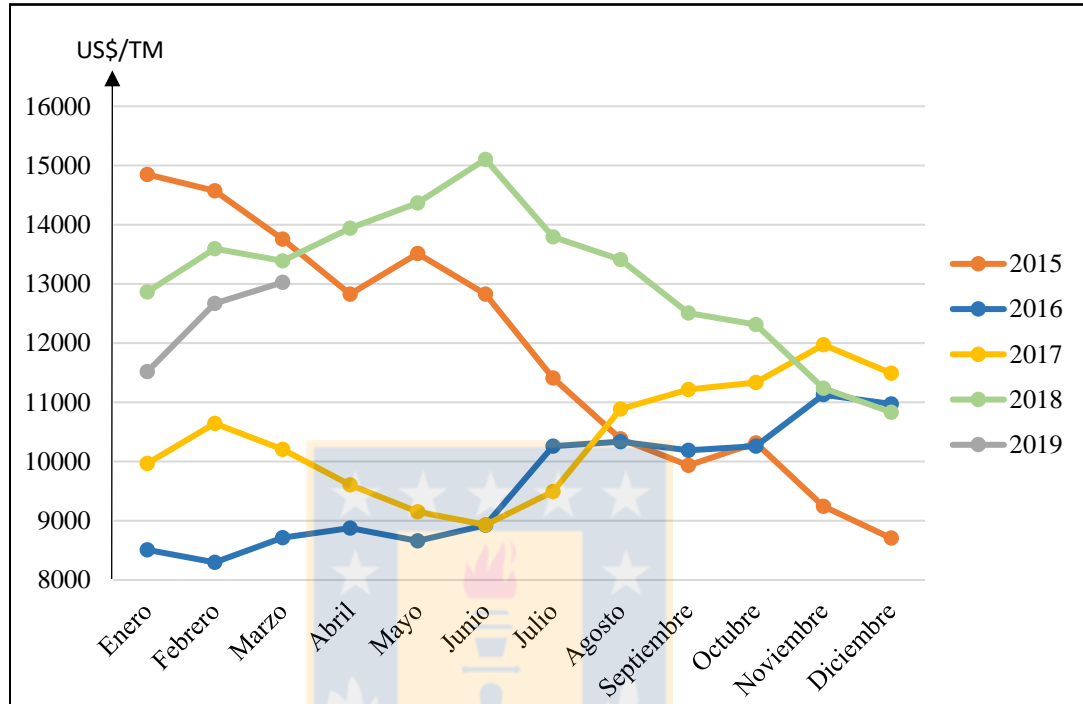
A partir de 2018, Estados Unidos tenía una mina de níquel activa, ubicada en el estado de Michigan. No se dispone de cifras de producción de níquel en USA como subproducto de refinería. Sin embargo, en 2015, Estados Unidos reciclaba cantidades sustanciales de níquel, que ascendían a casi 90 mil toneladas métricas de chatarra. También existen considerables importaciones de níquel, siendo Canadá el principal país de origen. Aproximadamente los dos tercios de todo el níquel consumido en Estados Unidos se utiliza para la

producción de acero inoxidable y acero resistente a altas temperaturas. En 2017, el consumo mundial de níquel ascendió a unos 2,14 millones de toneladas métricas. El año 2018, el precio promedio de una tonelada métrica de níquel fue de 10,410 dólares americanos, una disminución significativa de 22,910 dólares estadounidenses en 2011. Sin embargo, los pronósticos de producción, consumo y precio del níquel muestran una tendencia a aumentar considerablemente a partir de 2018.

1.6.4 Precio del níquel

En la figura 6, se observa que todo el año 2015, el precio del níquel tuvo una reducción significativa en su valor por tonelada métrica. De los US\$ 14.849/TM llegó a disminuir el mismo año a US\$8.707/TM. En 2016, se presentó un escenario totalmente distinto al año anterior, el valor del níquel incrementó alcanzando un valor máximo el mes de diciembre de US\$10.872/TM. Los precios del níquel, aumentaron hasta fines de febrero 2017. Ese año, el precio del níquel presentó una baja en su valor de manera lineal entre los meses de febrero a junio, para posteriormente incrementar muy favorablemente hasta junio de 2018, donde el precio del níquel continuó creciendo y alcanzó un valor máximo de US\$15.105/TM. A partir de julio de 2018, el precio del níquel ha disminuido reiteradamente. A principio del 2019, la economía del níquel ha sido bastante satisfactoria, y se espera que en el transcurso del año el precio del níquel siga en aumento, debido al alto consumo de níquel en acerías y otras industrias del acero.

Figura 6. Precio del níquel mensual entre los años 2015- 2019 [15]

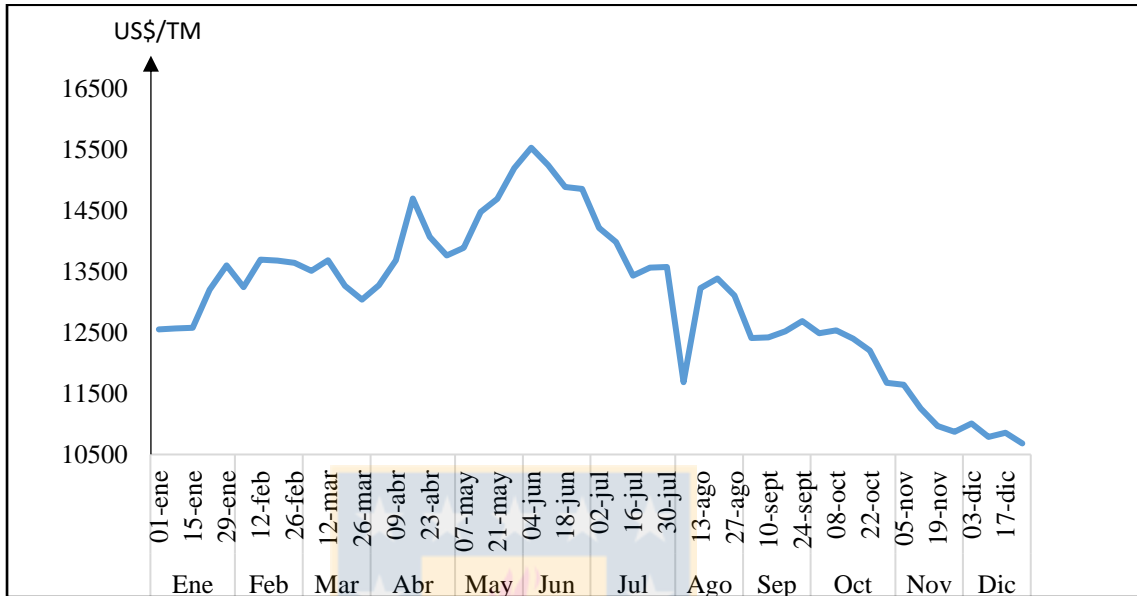


1.6.5 Evolución del precio

Durante el año 2018, el precio promedio del níquel en el mercado internacional alcanzó un valor de US\$13.114,1 la tonelada métrica (TM), equivalente a un incremento del 26%, en relación al precio promedio del año 2017 que fue de US\$10.409,6 la tonelada métrica (TM).

Cabe indicar, que el año 2018 el precio mínimo de cotización internacional del níquel en la Bolsa de Metales de Londres fue de US\$ 10.681,3 /TM, registrado la última semana de diciembre.

Figura 7. Precio del níquel semanal año 2018



En níquel ha sido uno de los metales con el peor rendimiento en los últimos 6 meses del año 2018, como se visualiza en la figura 7. El alto nivel se encontró en junio que alcanzó los US\$15.534,15/TM, su precio cayó a US\$ 10681,3/TM. Según diversos estudios de mercado del níquel las principales razones detrás de la caída del precio del níquel puro es el uso del arrabio de níquel por los productores de acero inoxidable chinos. No obstante, con el precio del níquel actualmente ha ido en aumento debido a nuevo rumbo que se le ha dado la aplicación del níquel en el uso de la joyería, en baterías recargables y súper aleaciones resistentes a altas temperaturas base níquel. Si bien es cierto que el periodo de recuperación del precio del níquel pueda extenderse, muchos analistas se muestran optimistas sobre su tendencia al alza para el año 2019 por estas nuevas aplicaciones nombradas lo cual, ya se ha visto reflejando el alza de los 3 primeros meses del año 2019.

1.7 Yacimientos y fuentes de níquel en Chile.

Chile tiene una larga historia minera, en el pasado fue productor global de salitre y en la actualidad, es considerado como el primer productor mundial de cobre. Dicho esto, hace que el país sea económicamente dependiente de un recurso muy específico. La dependencia actual de Chile con el cobre que está relacionado con el margen andino chileno, en un ambiente que favorece la formación de minerales de cobre, pero no así la formación de minerales de níquel lateríticos ni sulfuros. Se debe hacer notar, que metales como el molibdeno, oro, plata y algunos otros metales se recuperan de la minería del cobre y a la fecha no hay indicios que se recupere níquel como subproducto de otros procesos.

Según datos publicados por el Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile (SERNAGEOMIN), no existen yacimientos de níquel en Chile[16]. Sin embargo, éste se puede encontrar en algunos yacimientos de cobalto en cantidad pequeñas.

Uno de estos minerales de cobaltos en depósitos chilenos, se encuentra en el distrito de San Juan localizado al sur del pueblo de Freirina, en las ciudades de Huasco en la costa, y Vallenar, hacia el interior desde Freirina. En este distrito se encuentra un total de 118 depósitos que son reconocidos, los cuales son agrupados en zonas de mineralización como Fragueta, El Romero, Cobaltera, Quebradita y Labrar. Indican que las concentraciones de cobalto están entre 0,0001%-1,95% y las de níquel entre 0,49% a 0,023%, además de otros metales como cobre, oro, plata y cadmio. Por otro lado, el SERNAGEOMIN, el año 2017 encontró mediante un muestreo regional en

sistemas de mineralización y alteración hidrotermal que, en las costas de Atacama y Coquimbo, existen depósitos, los cuales son principalmente fuentes de Ni-Co en concentraciones de cobalto 1.242ppm y 200ppm de níquel, además de Cu y Mo.



Capítulo II: Procesos productivos del níquel

Parte A: Obtención de níquel desde minerales lateríticos

Los minerales de alimentación para la producción de ferroníquel son la saprolita y limonita, un tipo de laterita, este mineral contiene generalmente silicatos, tales como la garnierita que pertenece al grupo de saprolita cuya composición química se encuentra en la tabla 6.[17]

El diagrama de flujo de la figura 8 representa el proceso para la fundición de minerales lateríticos a ferroníquel.

Tabla 6. Composición típica de mineral de saprolita.

Elemento	Composición %
Ni	1,5-3
Co	0,04-0,08
Fe	15
O	5 (unido a Ni, Co y Fe)
SiO ₂	40
MgO	25
Al ₂ O ₃	1
H ₂ O (químicamente unido)	11

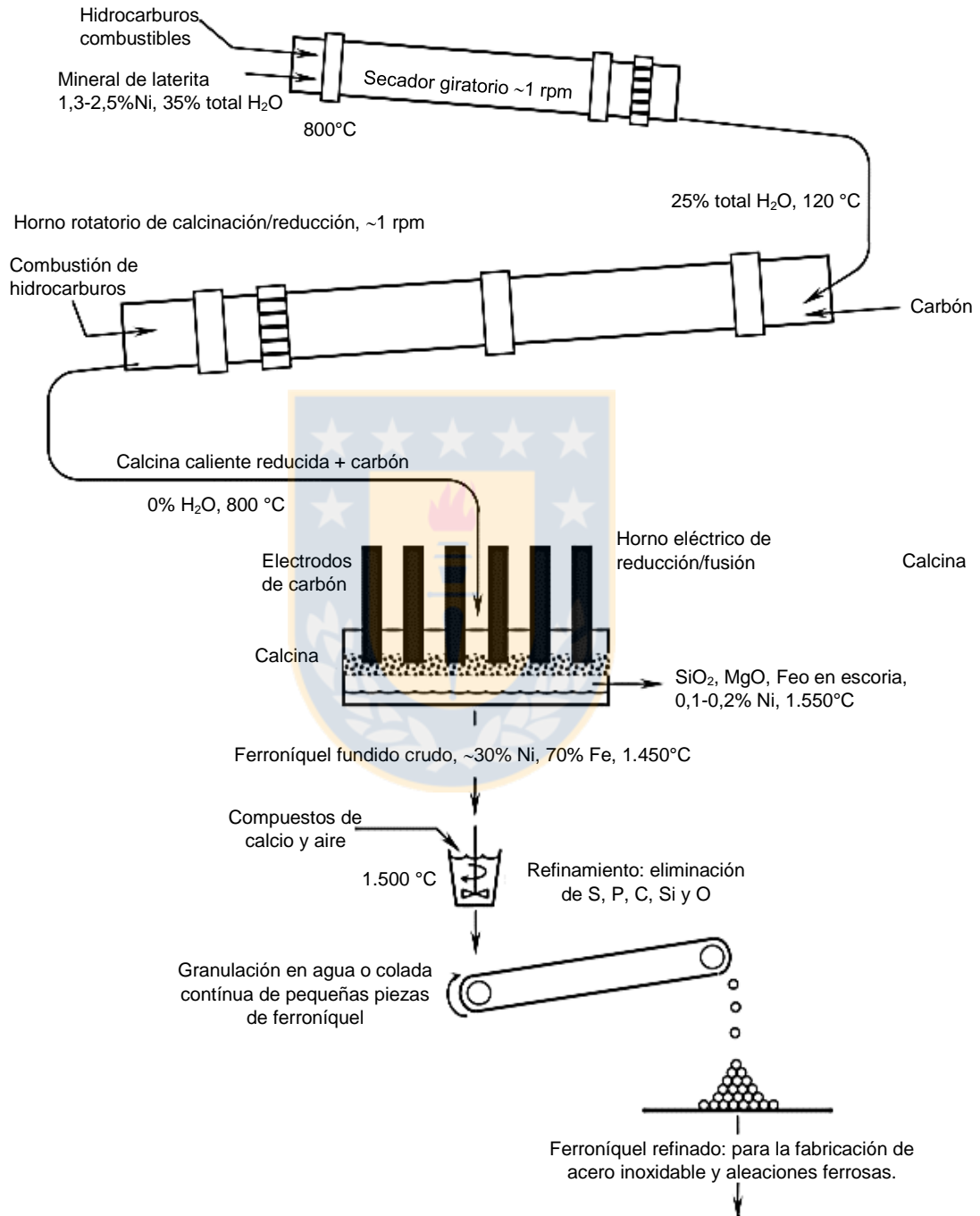
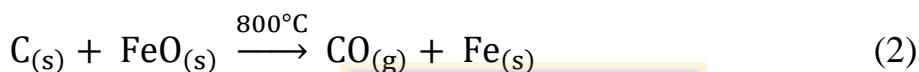
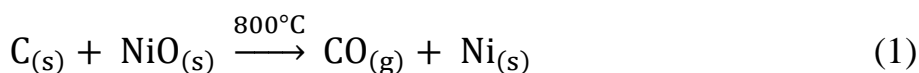


Figura 8. Diagrama esquemático del diagrama de flujo para fundición de minerales lateríticos (saproilita) a ferroníquel.

2.1 Fundición de ferroníquel

La fundición de minerales de laterita para producir ferroníquel se basa en dos principios [18]:

Primer principio: Los óxidos de níquel y hierro se reducen fácilmente a níquel y hierro metálico. La reducción de los óxidos de níquel y hierro ocurre mediante las siguientes reacciones 1 y 2.



Por otra parte, la Al_2O_3 y MgO no se reducen fácilmente porque los enlaces entre oxígeno y aluminio o magnesio son mucho más fuertes que los que están entre el oxígeno y el níquel o hierro. El comportamiento de SiO_2 y Cr_2O_3 se encuentra entre los dos extremos. Esto significa que el ferroníquel a menudo contiene algún porcentaje de silicio y cromo.

Segundo principio: Los minerales de laterita no pueden ser fundidos a níquel metálico puro, es decir, sin hierro. La razón es que los minerales de laterita contienen aproximadamente un 15%Fe, pero sólo contienen entre 1,5-3%Ni y la unión entre el oxígeno y el hierro es un poco más fuerte que la unión entre oxígeno y níquel, lo que significa que el FeO en la calcina se reduce casi tan fácilmente como NiO.

El mineral de laterita de níquel siempre se extrae de la superficie y con porcentajes de humedad variable. Toda el agua del mineral debe ser eliminada antes de que ingrese éste al horno de fundición por arco eléctrico, para evitar explosiones en el horno. El agua se elimina en dos etapas de procesamiento: deshidratación seguida de calcinación.[19]

2.1.1 Deshidratación

El mineral húmedo alimenta continuamente un horno giratorio en pendiente, como se visualiza en la figura 9. Al mismo tiempo, el aire caliente y el gas de combustión de los quemadores de petróleo, gas o carbón son expulsados por el horno. La temperatura del gas es de unos 800°C, y se elimina parcialmente el agua de alimentación mediante la reacción 3 y se reduce parcialmente el óxido de níquel a níquel metálico[20]

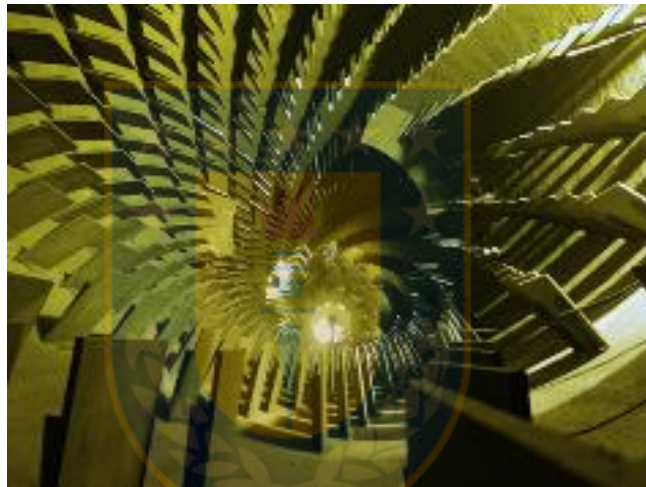
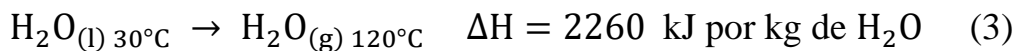


Figura 9. Estructura interna de un horno de calcinación rotativa.



Como la evaporación del agua es endotérmica, es decir, requiere calor, éste es proporcionado por el gas de combustión. Los productos son gases de combustión polvorientos a temperatura de 120°C y mineral parcialmente deshidratado. El gas se recolecta, se elimina el polvo de éste, mediante precipitadores electrostáticos y se libera el gas a la atmósfera. Los hornos de deshidratación producen mineral seco y contenidos de 20% de agua en su composición.[21]

2.1.2 Calcinación

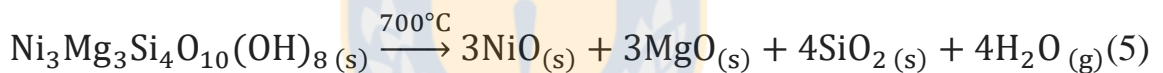
Para la eliminación del resto del agua del mineral, se somete este mineral a calcinación, donde además se reduce un cuarto de óxido de níquel a níquel metálico.

Durante el proceso de calcinación ocurren reacciones químicas como se describen a continuación:

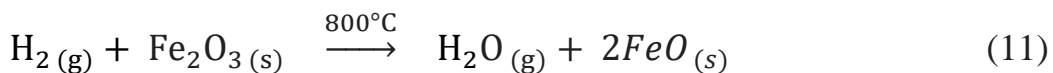
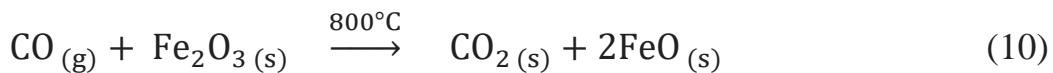
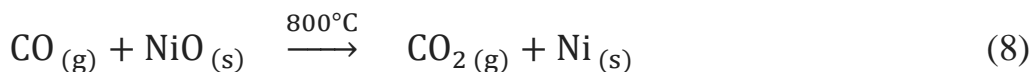
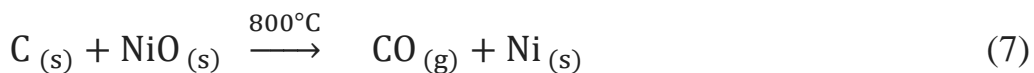
- Evaporación del agua arrastrada mecánicamente restante en el mineral, dado por la reacción 4.



- Disociación térmica de minerales de laterita a óxidos y H_2O , dada por las siguientes reacciones 5 y 6.



- Reducción de los óxidos resultantes por el carbón y gases reductores acorde a las siguientes reacciones 7-11.



Al mismo tiempo que ocurren estas reacciones, los productos sólidos se calientan aproximadamente a 900°C, como carga caliente para el horno eléctrico. [22]

El vapor de agua es expulsado de los minerales hidratados en la zona de alimentación al horno, aproximadamente a los 700°C. Esto produce óxido de níquel y hierro altamente reactivos. La tasa de reducción de estos óxidos es rápida en el horno rotativo. A temperaturas superiores a 900°C, el níquel y los óxidos de hierro se fusionan con SiO₂, formando silicatos no reactivos. Como resultado, la temperatura se debe mantener por debajo de los 900°C.

La composición de la calcina obtenida se muestra en la tabla 7, el producto es parcialmente reducido a 900°C. La calcina contiene entre 1,5-3%Ni, que constituye la cuarta parte, como níquel metálico y los tres cuartos restantes como óxido de níquel. El 95% Fe, se produce como óxido ferroso y una pequeña cantidad como hierro metálico y entre 1-2% de Carbono. Los óxidos de magnesio y silicio también están presentes.[23]

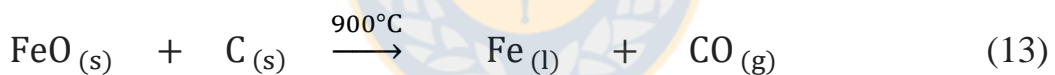
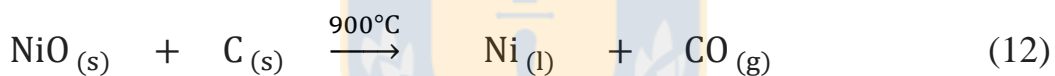
Tabla 7. Composición de la calcina obtenida en la calcinación.

Elemento	Composición en la calcina [%]
Carbón	2
Ni	1,5-3 (25% como metal, 75% como óxido)
Co	0,4-0,08 (20% como metal, 80% como óxido)
Fe	15 (cerca del 5% como hierro metálico, 95% como Feo)
SiO ₂	40
MgO	25
Al ₂ O ₃	1

2.1.3 Fusión

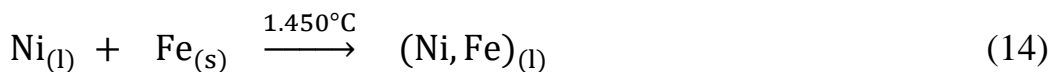
La calcina obtenida alimenta continuamente un horno eléctrico, donde se reduce y se derrite. El ferroníquel fundido y la escoria se obtienen por separado a través de orificios ubicados en la parte baja y alta del horno, respectivamente. El ferroníquel fundido alimenta intermitentemente un cucharón, el cual es usado para el transporte hasta la etapa de refinación. La escoria se obtiene de forma continua y se envía a un vertedero. El gas residual se reutiliza para evaporar el agua en la etapa de hidratación. [24]

En la etapa de fusión ocurren cuatro reacciones químicas principales. Reducción del óxido de níquel y hierro en la calcina a níquel y hierro metálico respectivamente, dada por las reacciones 12 y 13.

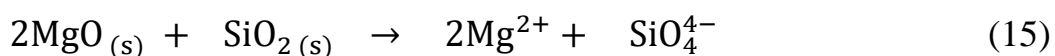


La adición de carbón al horno de fusión, es para favorecer la formación de monóxido de carbono y la reducción de óxido de níquel y hierro.

Fusión y aleación de níquel con el hierro para formar ferroníquel fundido, según la reacción 14.



La reacción y fusión de los óxidos no reducidos, principalmente SiO_2 , MgO y FeO en la calcina para formar escoria fundida, se indica en la reacción 15.



En general, estas reacciones son altamente endotérmicas, es decir, requieren calor (energía), que se suministra aplicando energía eléctrica al horno de fundición.[25]

La temperatura de fusión del ferróníquel está entre 1.400-1.450°C. El ferróníquel se mantiene (25-50) °C por sobre la Temperatura de fusión, para asegurar que escurra fácilmente y permanezca fluido durante el transporte hasta la refinación.

Las escorias de fundición de ferróníquel son iónicas. Se derriten a unos 1.500°C y están formados por cationes, principalmente de Mg^{2+} y Fe^{2+} y aniones de SiO_4^{4-} . Por lo general, su composición química contiene, 40-55% SiO_2 , 20-35% MgO , 5-20% FeO , 1-7% CaO y 1-2% Al_2O_3 .

Se debe realizar una mezcla de pesos para controlar la composición de la escoria, particularmente la relación de $MgO : SiO_2$ en la escoria de 0,63 : 1. Esto es, debido a que el MgO en la escoria tiende a aumentar la corrosión del refractario, mientras que el SiO_2 eleva el punto de fusión de la escoria.

La escoria de un horno de ferróníquel se extrae unos 50°C por encima del punto de fusión de la escoria, lo que asegura una escoria fluida, es decir, asegura una buena separación del metal y la escoria.[26]

2.1.4 Refinación

El producto de ferroníquel de la fundición del horno eléctrico contiene en su composición química hasta 0,06% de P y 0,4% de S y además el carbón que alimenta a la fundición. Estos elementos disminuyen la dureza, resistencia a la corrosión, fragilizan las aleaciones ferrosas, lo que significa que deben eliminarse antes de utilizar el ferroníquel para la aleación. Es óptimo eliminar el fósforo y el azufre del ferroníquel justo después que ha sido extraído del horno de fundición, cuando está fundido y caliente. Todas las fundiciones de ferroníquel hacen esto. La típica operación de refinación se muestra en la figura 11.[27]



Figura 10. Producción de ferroníquel mediante vertido controlado de ferroníquel fundido. [28]

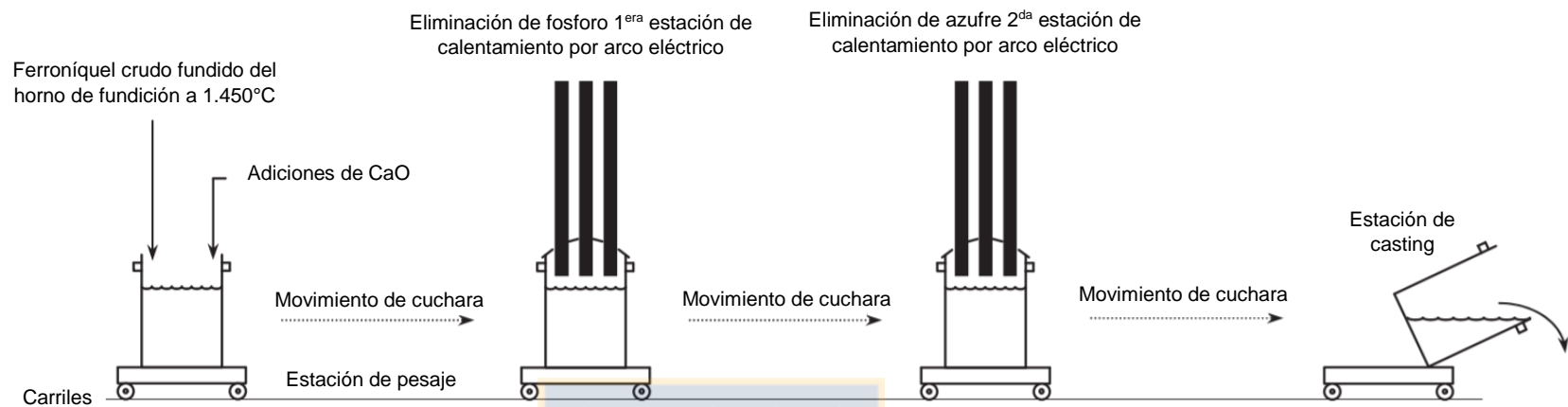


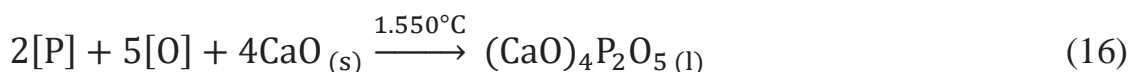
Figura 11. Diagrama del proceso de refinación del ferróníquel en línea.

Tabla 8. Pasos para la operación de refinación

1) Se agrega CaO al cucharón	2) El ferróníquel fundido crudo es golpeado.	3) Se pesa cucharón + ferróníquel.	4) Techo más electrodos se bajan y el ferróníquel se calienta a 1.550°C.
5) Techo y electrodos se levantan, el ferróníquel se agita y se inyecta el oxígeno.	6) La escoria de fosfato de calcio se retira con cucharón basculante.	7) Se agrega CaC ₂	8) Techo + electrodo bajados y el ferróníquel se calienta a 1.550°C, luego se agita
9) Se elimina la escoria de sulfuro de calcio, volcando cucharón	10) Se agrega más CaC ₂ y el ferróníquel se recalienta	11) La escoria se elimina volcando la cuchara	12) EL ferróníquel se pulveriza o se solidifica en moldes.

2.1.4.1 Eliminación de fósforo

- El fósforo se elimina del ferróníquel fundido en la escoria, por reacción del ferróníquel con cal, CaO y oxígeno, como muestra la reacción 16.



La reacción indica que la eliminación del fósforo del ferróníquel es favorecida por:

a) La mezcla eficiente de cal en el ferróníquel fundido.

b) En la profundidad de inyección de oxígeno en el ferróníquel fundido

La mezcla eficiente de cal en el ferróníquel fundido se obtiene al agregarla al cucharón de ferróníquel antes y durante la extracción desde el horno de fundición. La inyección profunda de oxígeno en el ferróníquel fundido se obtiene por soplado del oxígeno, a través de lanzas de acero inoxidable recubiertas con refractario. Por último, el fósforo se elimina de la cuchara decantando cuidadosamente la escoria flotante, la cal elimina el fósforo a menos de 0,03% P y ocasionalmente hasta 0,01%. [29]

2.1.4.2 Eliminación de azufre

- El azufre se elimina del ferróníquel fundido más comúnmente, al mezclar carburo de calcio y CaC₂, en el ferróníquel fundido.

Una reacción representativa se observa en la reacción 17:



Esta reacción indica que la eliminación de azufre en escoria como CaS es favorecida por:

- a) La mezcla eficiente de carburo de calcio en el ferroníquel
- b) Una baja del contenido de carbono inicial, en el ferroníquel.

El carburo de calcio se mezcla en el ferroníquel por inducción o agitación mecánica, formando escoria de sulfuro de calcio que flota hasta la parte superior, desde donde decanta y se desecha. El azufre también se puede eliminar con CaO, CaCO₃, CaSi, Na₂O y Na₂CO₃ [30]

2.1.5 Recuperación de níquel

La recuperación de níquel a ferroníquel está entre 90-98%. La parte no recuperada de ferroníquel se pierde en la escoria, donde la mitad de este níquel perdido se disuelve en la escoria y la otra mitad se arrastra como gotitas de ferroníquel. Las escorias de ferroníquel, típicamente contienen entre 0,1-0,2% Ni. La pérdida de níquel se minimiza, minimizando la masa o cantidad de la escoria. Esto es, maximizando el contenido de níquel de la alimentación a la fundición.

Estudios experimentales como se muestra en la figura 12, relacionan el contenido de níquel de la alimentación de laterita con la recuperación de níquel. Se observa que a medida que aumenta el contenido de níquel en la alimentación, la recuperación de níquel incrementa el producto de ferroníquel.

Otras medidas que se toman para minimizar la pérdida de níquel son:

- a) Asegurar que la escoria esté completamente fundida y fluida al fundirse a una alta temperatura de 1.550°C, aproximadamente.

- b) Asegurar que la alimentación de calcina al horno contenga suficiente carbono para la reducción completa del óxido de níquel (sin reducir el exceso de hierro)
- c) Asegurar que el ferroníquel no se combine con la escoria.

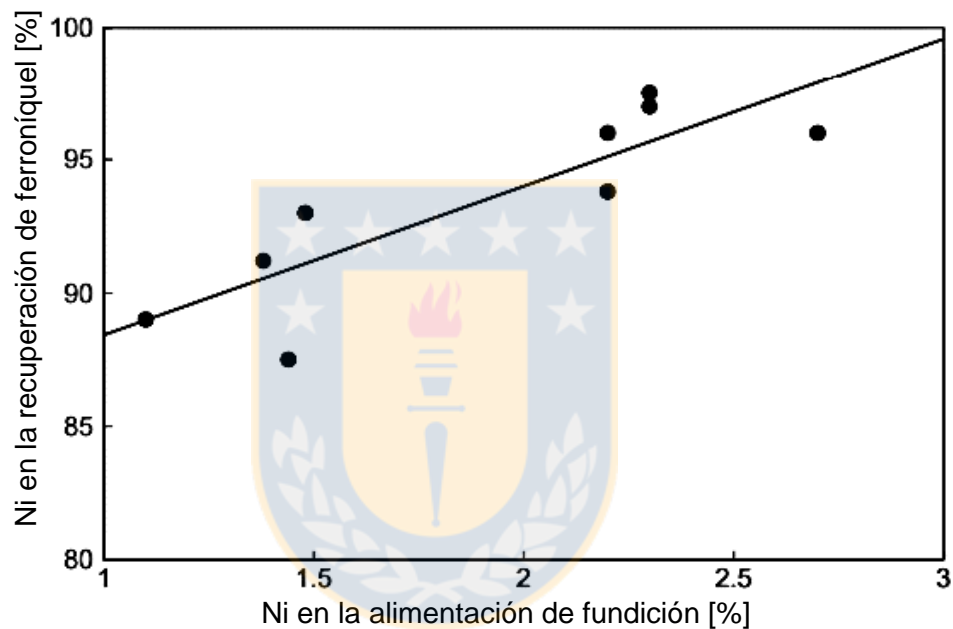


Figura 12. Recuperación de níquel de la alimentación de la fundición al ferroníquel versus el contenido de níquel (%Ni) en la alimentación.[31]

2.2 Fundición de concentrados de Laterita a sulfuro mate

Alrededor del 90% de las fundiciones de laterita producen ferroníquel fundido. Este proceso se mencionó en la sección 2.1. La porción restante de laterita se utiliza para producir un mate de Ni-Fe-S. El mate se fabrica principalmente de níquel de grado de fusión 95-97% Ni. Parte del mate se refina hidrometalúrgicamente para la obtención de productos químicos de níquel y alta pureza.[32]

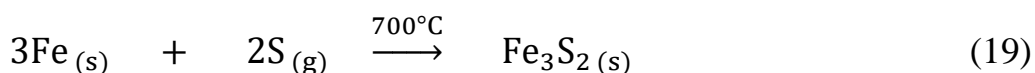
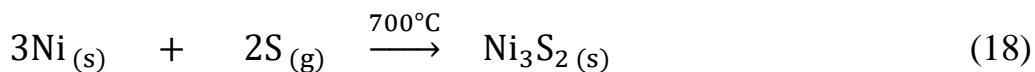
2.2.1 Proceso PT INCO

PT INCO produce mate de alta calidad que contiene aproximadamente 78% Ni. La ruta del proceso utilizado se exhibe en la figura 13, donde se muestra un diagrama de flujo del proceso PT Inco utilizado en Indonesia para la fundición de laterita a mate. [33]

La alimentación al horno de deshidratación es un mineral de laterita: 1,8%Ni, 20%Fe, 32% H₂O. Normalmente contiene entre 1,8%Ni, 0,06%Co, 20%Fe, 36%SiO₂, 17%MgO y 32%H₂O. Esta alimentación se deshidrata aproximadamente al 20% del agua total, en un horno de rotación en caliente y luego se transfiere al horno de calcinación donde el mineral se sulfura y se reduce parcialmente.

2.2.1.1 Sulfatación en horno rotatorio.

Para la producción de mate, el azufre líquido se pulveriza en la descarga final del horno de calcinación aproximadamente a 14kg de azufre por tonelada de producto calcinado. El azufre se vaporiza en el horno y reacciona con el níquel y hierro, según las reacciones 18 y 19.



Ambas reacciones son exotérmicas. El siguiente paso en el proceso es la fundición de la calcina sulfurada.

2.2.1.1 Fundición de calcina de sulfuro en horno eléctrico

La calcina sulfurada contiene típicamente 1,3%C, 2%Ni, 0,08%Co, 20%Fe, 1%S, 40%SiO₂ y 20%MgO. El carbono se origina del coque. El azufre está presente como un recubrimiento de sulfuro metálico sobre partículas de calcina. La calcina sulfurada se incorpora en caliente (alrededor de 700°C) a los hornos eléctricos donde reacciona para formar mate fundido, escoria fundida y gases de escape.



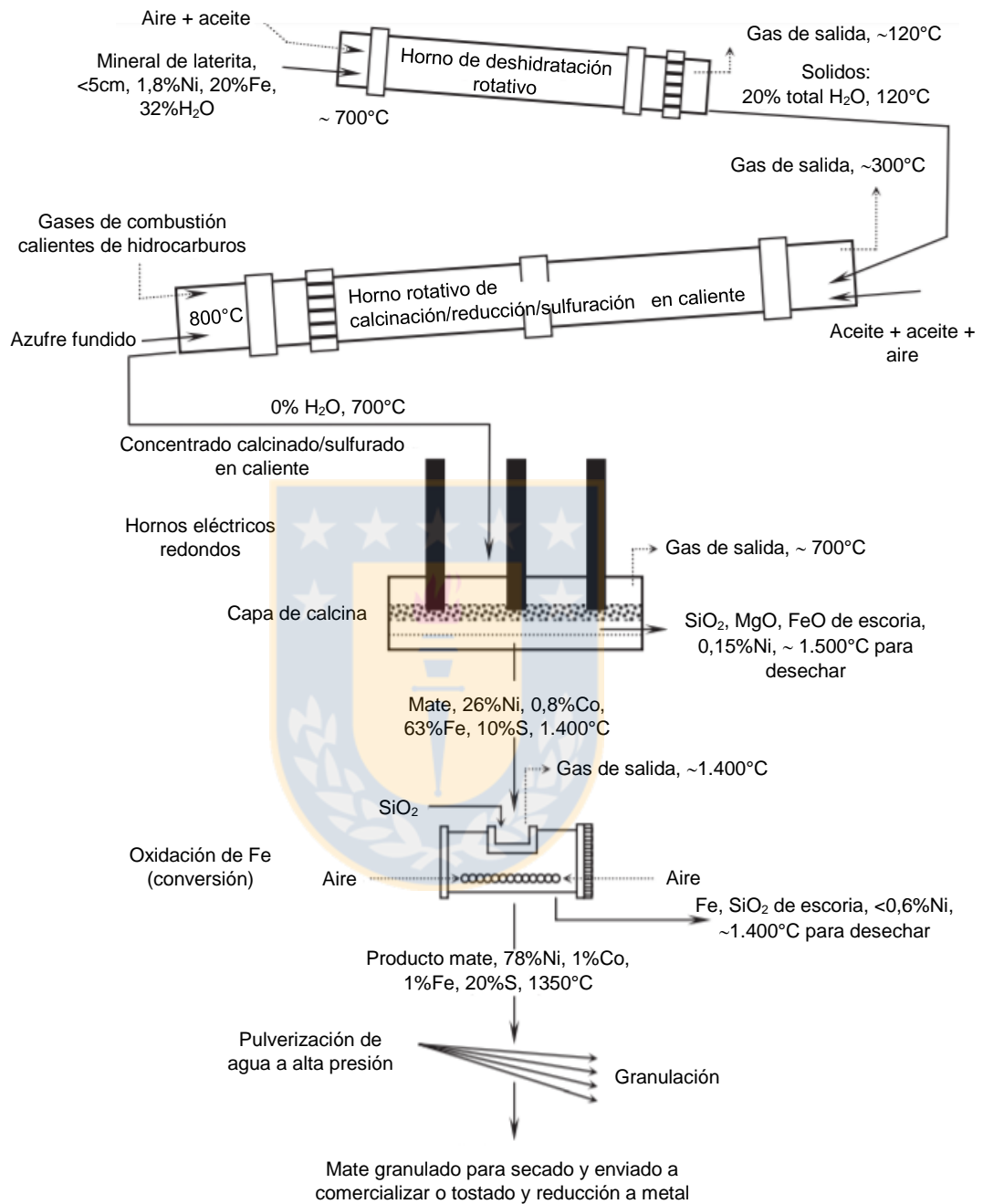


Figura 13. Proceso de PT Inco (Indonesia) para la fundición de laterita a mate [34]

La sulfuración de metal en el extremo de descarga del horno de calcinación/reducción/sulfuración es notable. Las fundiciones tienen generalmente tres hornos de deshidratación, cinco hornos de calcinación/sulfuración, cuatro hornos eléctricos de fusión redondos y tres convertidores Peirce-Smith, donde el contenido de níquel aumenta al 78%.

2.2.1.2 Conversión y eliminación de hierro del horno eléctrico mate.

El primer paso para la fabricación de níquel puro a partir del horno, es la eliminación de la mayor parte del mate. Esto es, la eliminación de hierro mediante soplado de aire en el mate fundido, se utilizan convertidores Peirce-Smith mostrados en figuras 14 y 15.

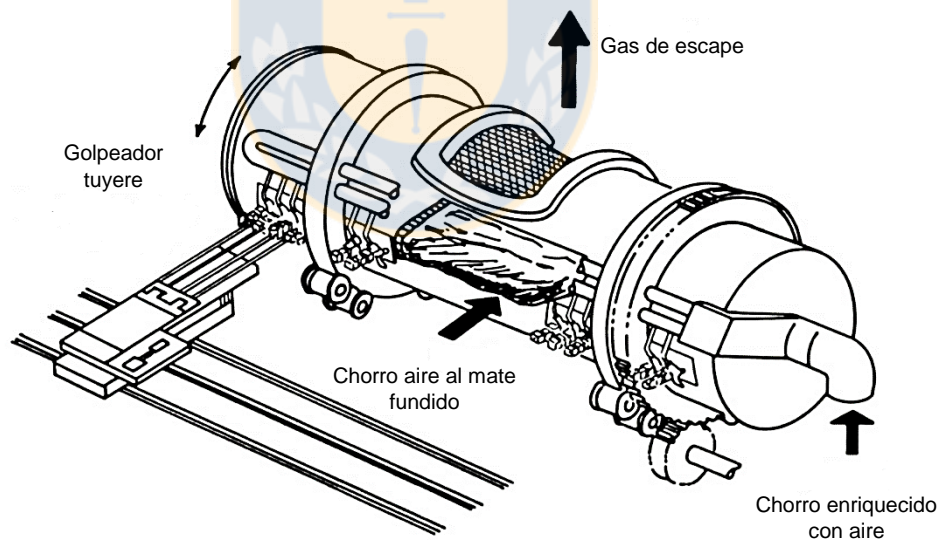


Figura 14. Convertidor Peirce-Smith [35]

El proceso principal es la oxidación de hierro. A través de toberas sumergidas en la parte posterior del convertidor. El flujo de sílice (para generar silicato de hierro fundido en escoria) se agrega, a través de la boca del convertidor.

Se agrega con una pistola de aire o se agrega con un transportador para cerrar el congelado y la escoria.

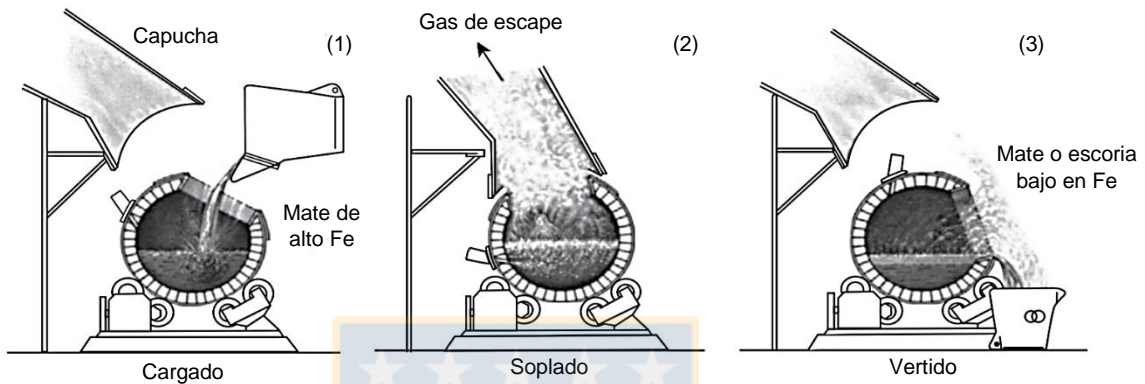


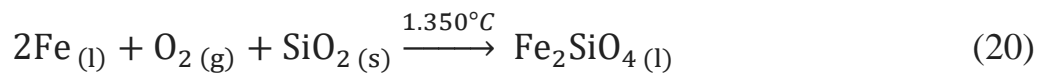
Figura 15. Posiciones del convertidor Peirce-Smith.[36]

Las posiciones en el convertidor Peirce-Smith son para:

- 1) Cargar mate de horno eléctrico fundido
- 2) Soplar aire, a través del mate fundido para oxidar el Fe
- 3) Verter la escoria

Luego, la conversión del mate se realiza en lotes, no en forma continua. El producto de alta calidad “mate” es granulado o fundido y enviado a refinación pirometalúrgica o hidrometalúrgica.

La reacción 20, indica que la reacción principal es la oxidación del hierro en mate:



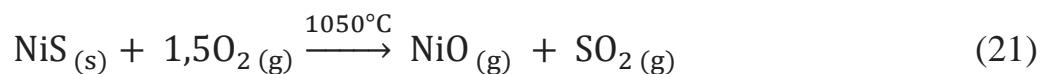
Se agrega sílice (SiO_2), como flujo para formar una escoria inmisible de bajo punto de fusión. Durante la oxidación del hierro, también se oxida algo de azufre, especialmente cuando el hierro en el mate está casi agotado. Las

reacciones son altamente exotérmicas, lo que significa que el proceso no requiere calor adicional externo. De hecho, las reacciones suministran tanto calor que el convertidor es utilizado para fundir sólidos que contienen níquel, que se han producido inadvertidamente durante el traslado de tapping y cucharón. El producto final obtenido de la etapa de conversión, está constituido normalmente por: 75%Ni, 23%S, 1%Fe y 1%Co. [37]

2.2.1.3 Tostado de oxidación

La tostación por oxidación es para producir óxido de níquel, ver figura 16, donde se muestra el diagrama de flujo para la obtención de óxido de níquel que contiene 75% de Ni, con uso directo en acero inoxidable. La incorporación al proceso obtención de acero, debe estar exenta de azufre. Esto es, porque el azufre en el acero disminuye la ductilidad y la resistencia mecánica y provoca agrietamiento en el acero durante la manufactura, particularmente durante el laminado en caliente. El objetivo principal del tostado mate es, por lo tanto, reducir el azufre de 20% a 0,003% en el producto tostado.

La reacción 21, describe la principal reacción en el tostador, es la desulfuración de níquel para obtener óxido de níquel.



La reacción se lleva a cabo a 1050°C para garantizar una eliminación rápida y eficiente de azufre. La reacción es fuertemente exotérmica y proporciona todo el calentamiento requerido del tostado. Los tostadores se deben enfriar con agua para evitar el sobrecalentamiento. Los productos obtenidos son dióxido de azufre, vapor de agua y gránulos de óxido de níquel caliente.[38]

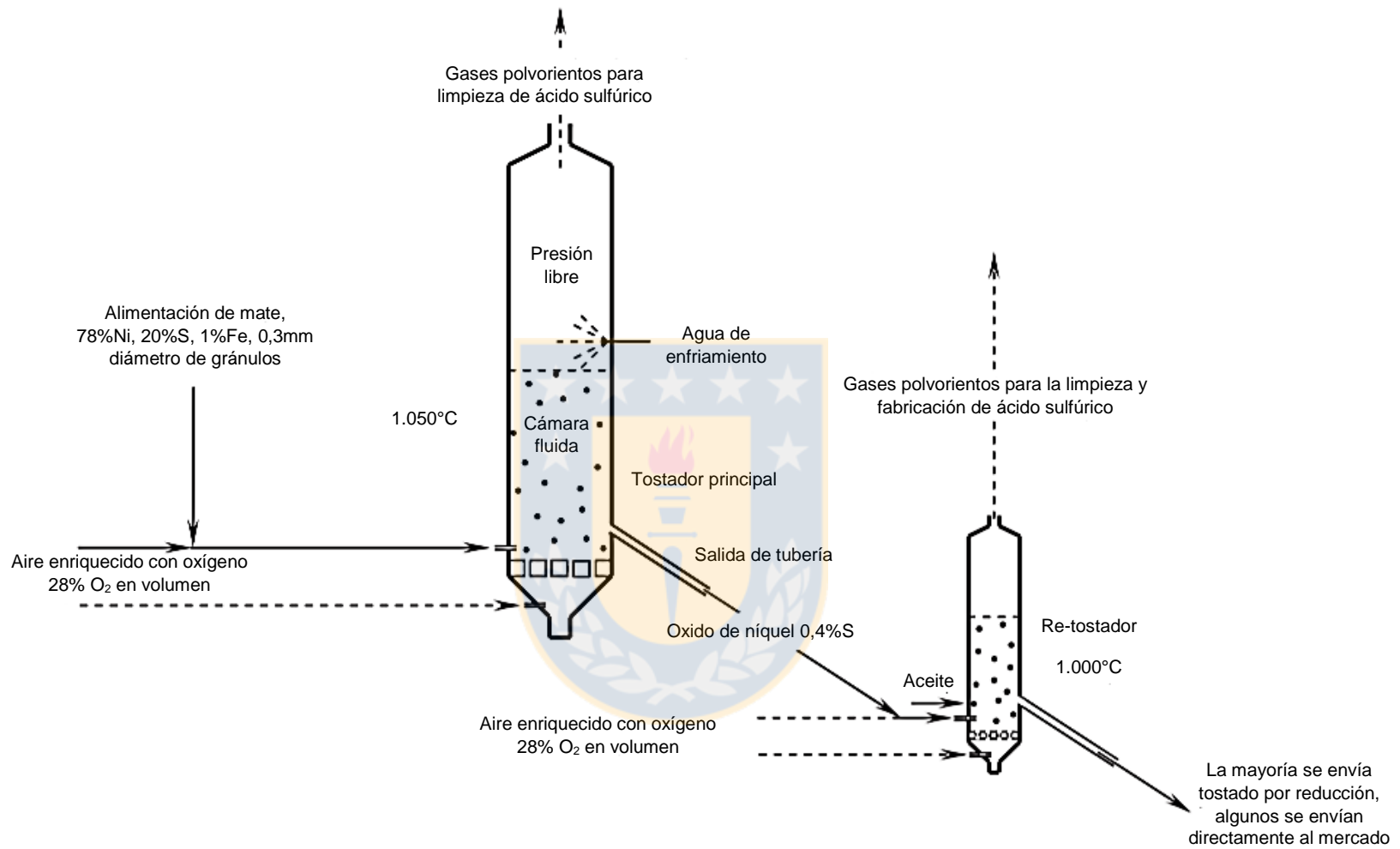
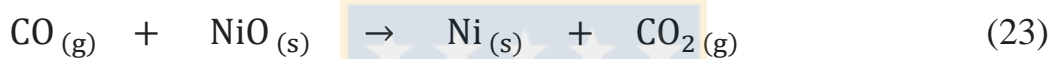
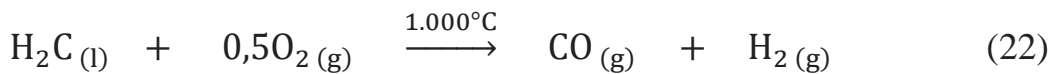


Figura 16. Diagrama de flujo para producción de óxido de níquel [39]

2.2.1.4 Reducción de tostado

La mayor parte del producto del tostador de oxidación se reduce a metal en los tostadores. La composición de los gránulos metálicos se les denomina “TONIMET” los cuales se detallan en la tabla 9. El proceso es similar al tostado por oxidación, pero el gas reductor es proporcionado por la combustión de aire deficiente de queroseno, bajo en azufre. Las reacciones 22, 23 y 24 detallan la química que ocurre.



Los gránulos reducidos se enfrían y se empacan para su envío, o se hacen briquetas o compactado.[40]

Tabla 9. Composición de dos grados de níquel, altos en contenido de Ni.

Componente	Tonimet 95%	Tonimet 97%
Ni	93-95	97-97,2
O	~ 4	~ 1
Co	1,0-1,5	1,0-1,6
Cu	0,1-0,2	0,1-0,2
Fe	0,3-0,6	0,4-0,7

2.3 Procesamiento hidrometalúrgico de minerales lateríticos

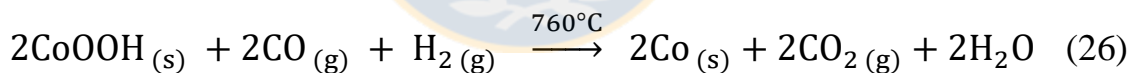
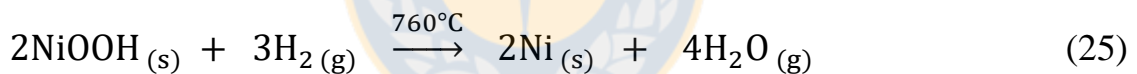
Para los minerales lateríticos del tipo limonita se procesan por técnicas hidrometalúrgicas. El proceso consiste en una lixiviación a alta temperatura utilizando ácido sulfúrico. Un proceso alternativo es el proceso de “Caron” para los minerales de níquel, con bajo contenido de hierro y bajo contenido de MgO (limoníticos).

2.3.1 Proceso de Caron

El proceso de Caron, trata principalmente mineral de laterita de tipo limonita (~1,4%Ni, 0,1%Co) para producir sinterizado de óxido de níquel (~90% Ni, 10%O) y otros productos. El proceso es intensivo en energía. También tiene bajo contenido de níquel. Las recuperaciones son del orden del 75%. La adopción posterior del proceso es poco probable.[41,42] El proceso consta de una secuencia de 9 etapas, que se detallan a continuación.

Paso 1: Consiste en un secado/molienda para eliminar el 95% del agua arrastrada mecánicamente del mineral y moler el producto seco a ~75mm

Paso 2: Reducir los minerales de níquel y cobalto, bajos en hierro. La temperatura del tostador es 760°C que utiliza gas de combustión para la reducción. Las reacciones 25 y 26 son representativas de esta etapa.



El material de partida es laterita (1,4%Ni, 0,1%Co). El producto es sinterizado de óxido de níquel con 90%Ni, 10%O.

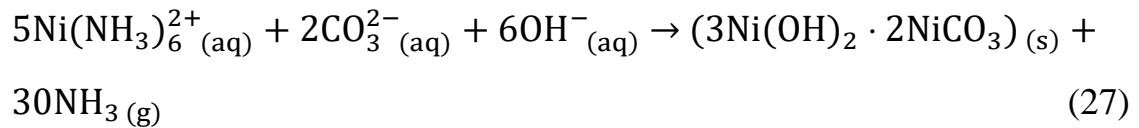
Paso 3: para evitar la re-oxidación de níquel y cobalto, se comienza con la lixiviación de aleación Ni-Co.

Paso 4: Disolver Ni y Co de la aleación en gases $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$

Paso 5: Separar los sólidos no difuminados de la solución rica en Ni-Co mediante filtros.

Paso 6: Purificar la solución, mediante la eliminación de impurezas (Co, Cu, Fe, Zn).

Paso 7: Precipitación de carbonato de níquel y eliminación de amoníaco mediante calentamiento a vapor, como indica la reacción 27.



Paso 8: Descomposición del carbonato de níquel a 1300°C, para producir óxido de níquel, como indica la reacción 28.



Paso 9: Sinterizar el polvo de NiO

En la figura 17, se presenta el diagrama de flujo donde se esquematiza el proceso Caron.[43]

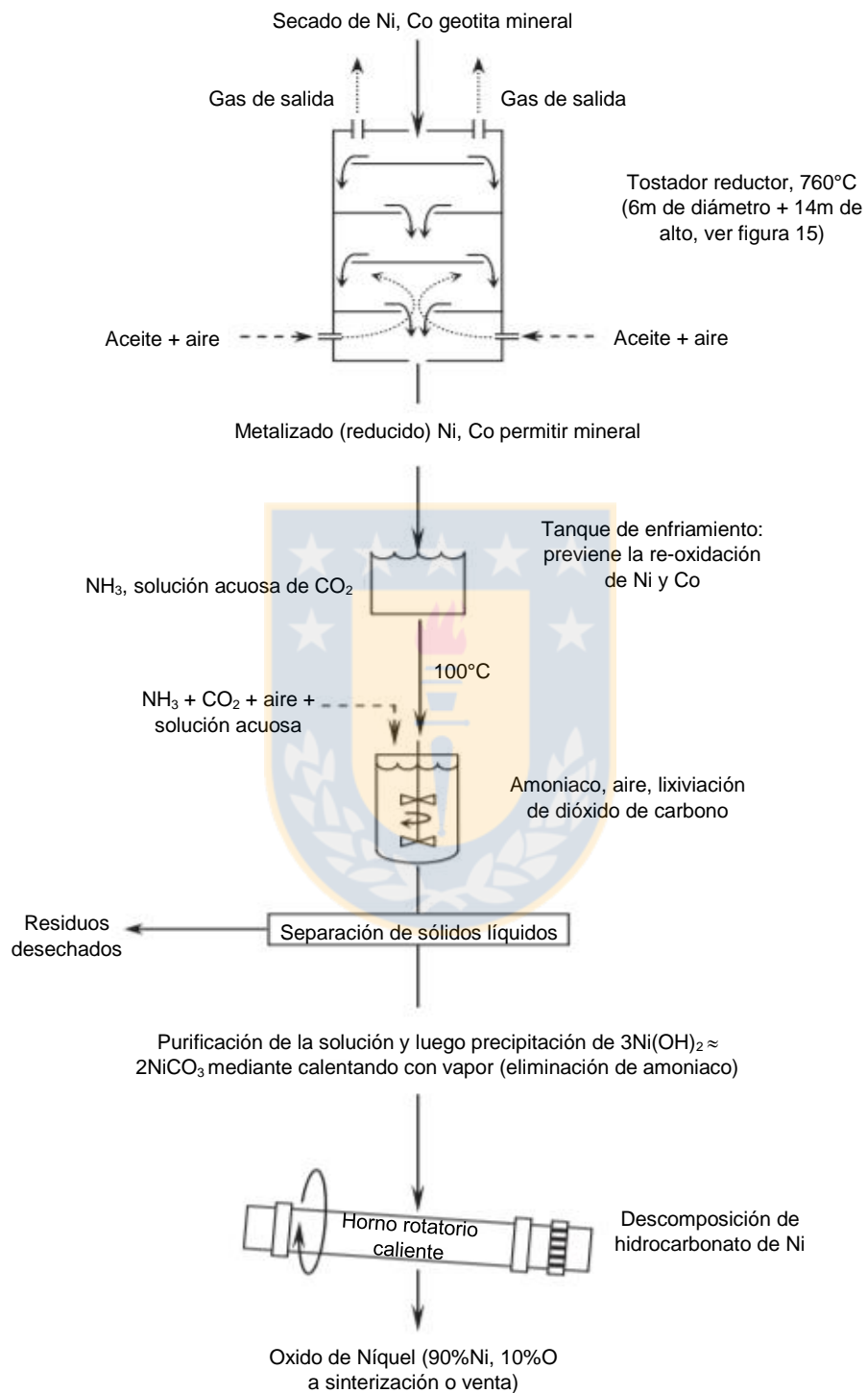


Figura 17. Diagrama de flujo de proceso Caron para sinterizar óxido de Ni

2.3.2 Lixiviación de lateritas en ácido sulfúrico a alta temperatura.

El primer paso en el procesamiento hidrometalúrgico de minerales de laterita, es la lixiviación a altas temperaturas, usando soluciones de ácido sulfúrico. El proceso se denomina lixiviación ácida a alta presión, el proceso general se muestra en el diagrama de la Figura 18. El níquel y cobalto mediante este proceso se lixivian eficientemente de mineral de laterita con soluciones de ácido sulfúrico, a temperaturas del orden de 250°C con un consumo relativamente bajo de ácido sulfúrico.[44]

2.3.2.1 Lixiviación en ácido sulfúrico

El diagrama esquemático del tanque de lixiviación a presión, se muestra en la figura 19. El tanque de lixiviación opera a unos 250°C y presiones de 40bar. La alimentación a la piscina de lixiviación es el mineral de laterita que ha sido suspendido con ácido sulfúrico, y luego se calienta con vapor a unos 200°C. El producto de la lixiviación es una suspensión a 250°C que contiene, una solución de lixiviación impregnada con una solución de 6g/L de Ni, 0,5g/L de Co y 30-50g/L de H₂SO₄ y el residuo de lixiviación que consiste en impurezas precipitadas con una composición de aproximadamente 0,06%Ni, 0,008%Co y 51%Fe.[45]

La suspensión fluye de izquierda a derecha a través de seis cámaras de agitación hasta el tubo de salida del lodo lixiviado, forzado a salir por la presión. El tiempo de residencia para la suspensión es entre una y dos horas, lo que resulta en una eficiencia de lixiviación del 95%.

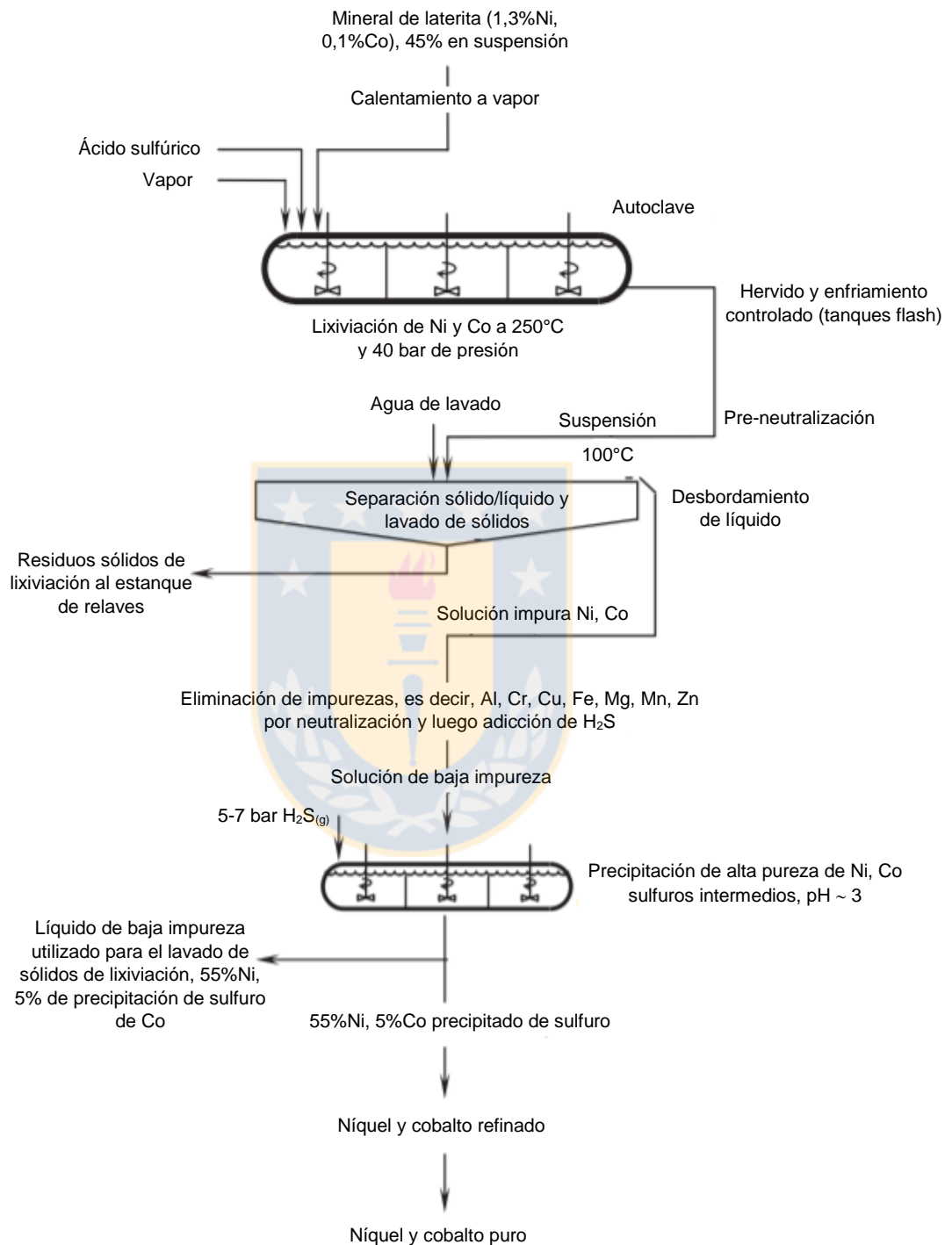


Figura 18. Diagrama de flujo para la lixiviación a alta temperatura de mineral de laterita en ácido sulfúrico.[46]

Después de dejar la solución en el tanque de lixiviación, la suspensión del producto se envía a enfriamiento instantáneo, neutralización, separación líquido-sólido, para posteriormente producir la purificación y precipitación de sulfuro de níquel y cobalto.

2.3.2.2 Química de lixiviación

La lixiviación de níquel se puede representar por la reacción 29



Debido a que el níquel está contenido dentro de la estructura de geotita, se requiere una disolución completa de las partículas de geotita para lograr alta eficiencia. La disolución completa de los otros minerales encontrados en lateritas, no hace necesario extraer el níquel. [47]

La lixiviación con ácido sulfúrico a alta temperatura es selectiva tanto para el níquel y cobalto. A altas temperaturas, la mayoría de los precipitados son de hierro, dejando al níquel y al cobalto en solución.

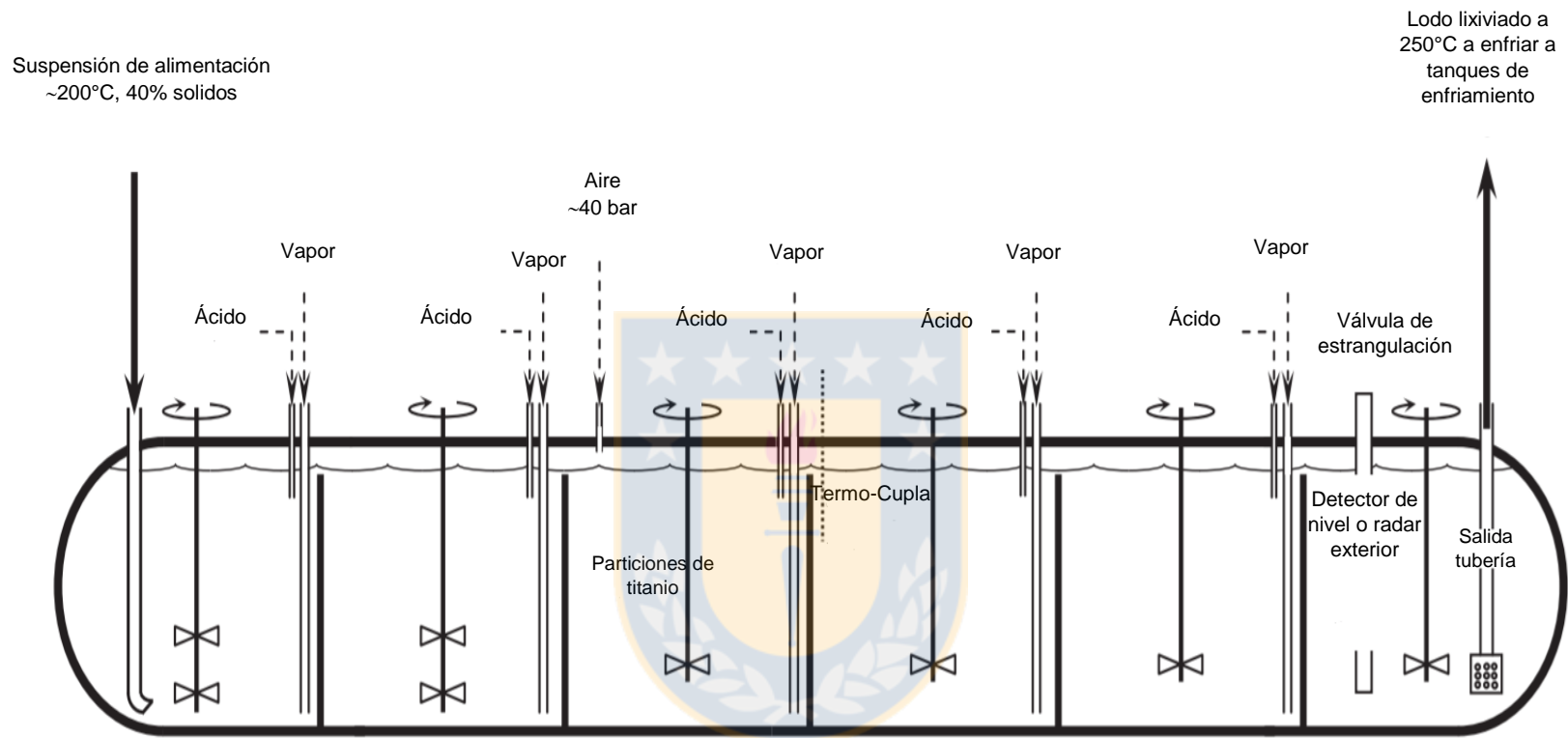


Figura 19. Autoclave de lixiviación de laterita con ácido sulfúrico a alta temperatura. [48]

2.4 Precipitación de sulfuro de níquel

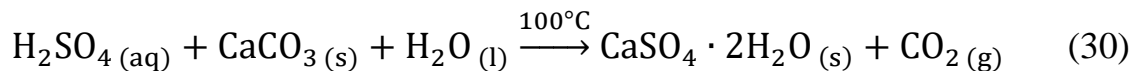
La solución en suspensión que sale del tanque de lixiviación contiene aproximadamente 6g/L Ni y 0,5 g/L Co. La recuperación de níquel es mediante la precipitación de sulfuros mixtos de níquel-cobalto. Este precipitado se refina luego, a metal de alta pureza.

La precipitación del sulfuro de níquel-cobalto es un proceso continuo que requiere de los siguientes pasos: Enfriar la suspensión espesa, neutralizar la solución, separación de sólido/líquido, eliminación de impurezas (Zinc y cobre) y precipitación final.

Una ventaja importante de la precipitación de sulfuro es que las impurezas de la solución, tales como magnesio, calcio, aluminio y manganeso, no precipitan con el níquel y el cobalto.[49]

2.4.1 Neutralización de la suspensión

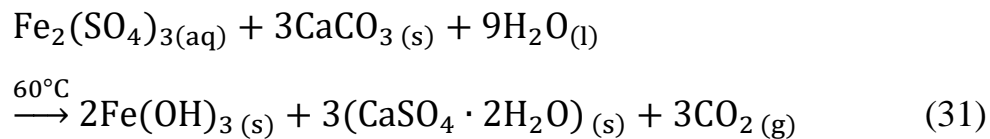
La suspensión de autoclave, que se ha enfriado desde 250°C hasta 20°C, contiene entre 30 y 50 g/L de H₂SO₄. Se neutraliza continuamente con piedra caliza a un pH de aproximadamente 1. La reacción de neutralización se describe en Reacción 30.



Para la neutralización se debe agregar floculantes. La tasa de adición de caliza se debe controlar para prevenir la producción excesiva de gas dióxido de carbono. La suspensión neutralizada se transfiere a la separación sólido / líquido.

2.4.2 Re neutralización de soluciones.

El pH de la solución del circuito de decantación a contracorriente aumenta aproximadamente a 3,3 con el fin de precipitar impurezas, tales como aluminio, cromo, Hierro y silicio. Esto se logra, mediante la adición de piedra caliza. La precipitación de hierro ocurre por la reacción 31.



El aire a menudo se burbujea en el tanque para asegurar que el hierro esté presente principalmente como Fe^{3+} . La solución se bombea para la eliminación de zinc y cobre.[50]

2.4.3 Eliminación de Zinc y cobre

Las impurezas que generan los mayores desafíos en la precipitación de sulfuros de níquel y cobalto, son cobre y zinc. Estas impurezas siempre están presentes en minerales lateríticos, se disuelven durante la lixiviación y son perjudiciales para la precipitación de níquel-cobalto, o en refinación.

El zinc y el cobre se pueden eliminar de la solución de lixiviación mediante la adición de sulfuro de hidrógeno a la solución bajo condiciones de 2,0-2,4bar y 60°C . Esto es, porque los productos de solubilidad para zinc y sulfuros de cobre son más bajos que los de níquel o sulfuro de cobalto.

2.4.4 Precipitación

Los precipitados de sulfuro de níquel y cobalto se hacen por contacto purificado de la solución de lixiviación impregnada con gas sulfuro de hidrógeno. (sulfídrico)

Las reacciones de precipitación se exhiben en las reacciones 32 y 33.



Las soluciones de alimentación purificadas para la precipitación de sulfuro típicamente contienen 5 g/L de Ni y 0.4 g/L de Co. Estas soluciones son menos concentradas en níquel y cobalto que la solución que sale del tanque de lixiviación debido a la adición de agua durante el lavado de la suspensión. La suspensión del producto se deposita y se filtra. El precipitado de sulfuro de níquel cobalto se lava y se envía a refinería. La composición del producto por lo general contiene el 56%Ni, 5% de Co y 1% de Fe. El resto del material es azufre.[51,52]

Parte B: Obtención de níquel desde minerales sulfúricos

Los minerales de alimentación para la producción de níquel son minerales sulfúricos del tipo pentlandita, cuya composición se encuentra en la tabla 10. El primer paso para la extracción de níquel es la trituración y molienda, para posteriormente llevarlos a flotación, donde se extraen selectivamente los minerales sulfurados. En la figura 20, se ve el diagrama de flujo para la obtención de mate fundido para la refinación a níquel.

Tabla 10. Composición típica de mineral de pentlandita.

Elemento	Composición %
Ni	33-35
Fe	31-34
S	32-35
Impurezas	3-5

2.5 Trituración y molienda

La trituración y molienda prepara los minerales para la producción de concentrado mediante la liberación de gránulos de roca de pentlandita. En la trituración y molienda el material se tritura a tamaños de partículas específicas. El tamaño de mineral es mayormente menor que 0.5m después de la trituración y molienda, la mayoría de las partículas de mineral son más pequeñas que 100mm y muchos son menos de 50mm, ver figura 22 del diagrama del proceso de trituración y molienda. [53]

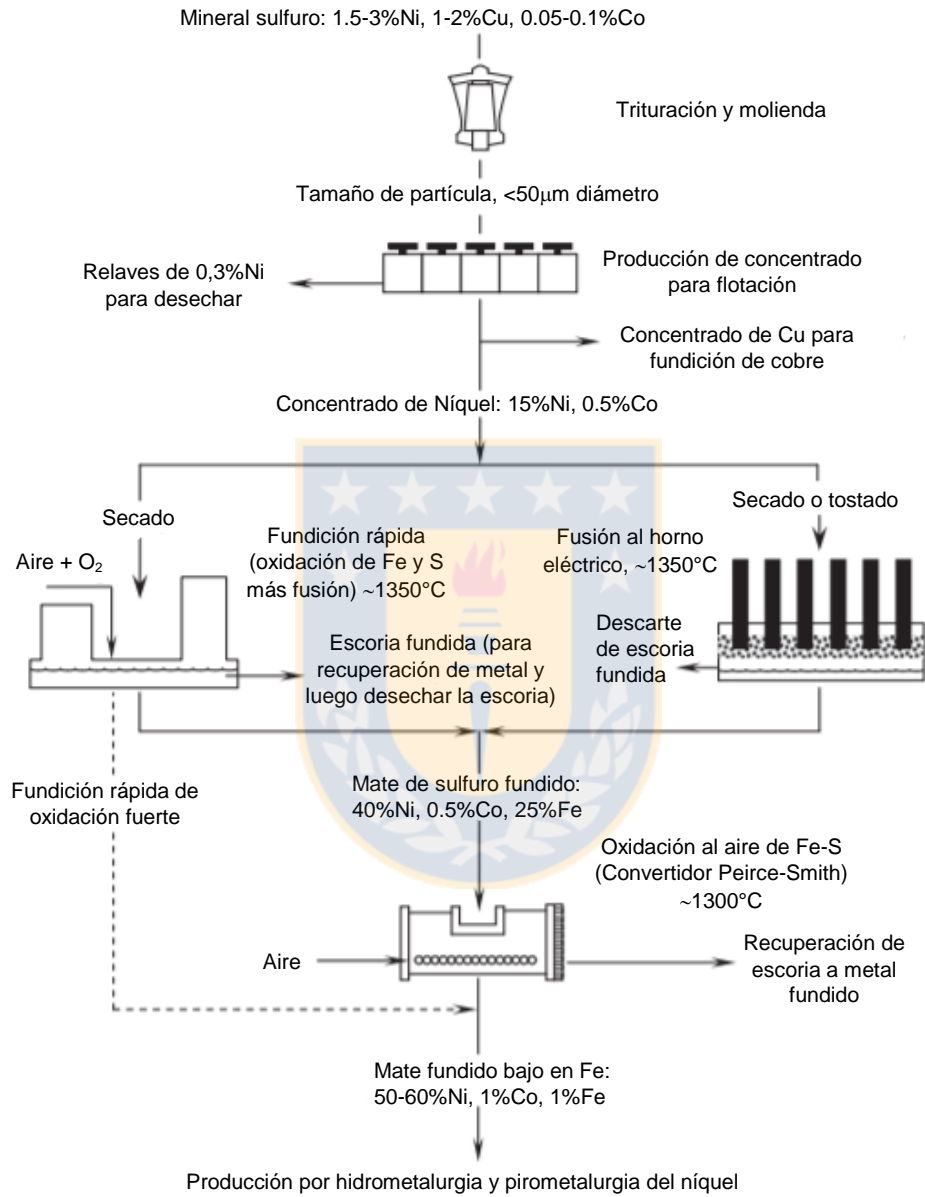


Figura 20. Principales etapas del proceso extracción de níquel de minerales y sulfuros de níquel.[54]

Para el proceso de Flotación, hay un tamaño de partícula óptimo para su mayor eficiencia, ver figura 21. Hay dos razones para optimizar el tamaño de la roca de mineral. Un tamaño de molienda demasiado grande deja algunos granos de pentlandita combinados u ocultos con otros compuestos evitando que floten y un tamaño de molienda demasiado fino hace que las burbujas crecientes hagan a un lado las partículas muy pequeñas, evitando el contacto.

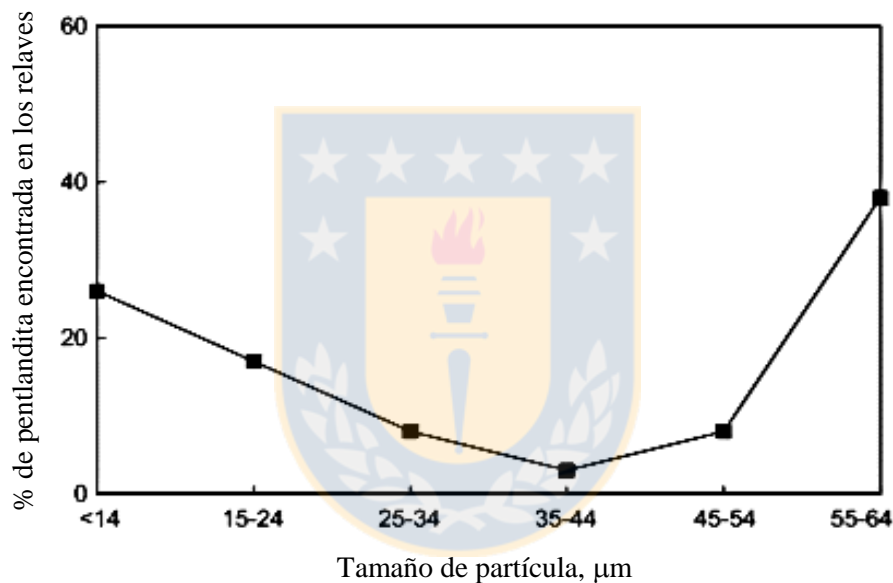


Figura 21. Pérdida de pentlandita en los relaves en función del tamaño de las partículas en flotación.[55]

La mayor parte de la pérdida de pentlandita es en partículas muy grandes y muy pequeñas. Por lo tanto, el tamaño de partícula óptimo según estudios publicados es de 35-44 μm .

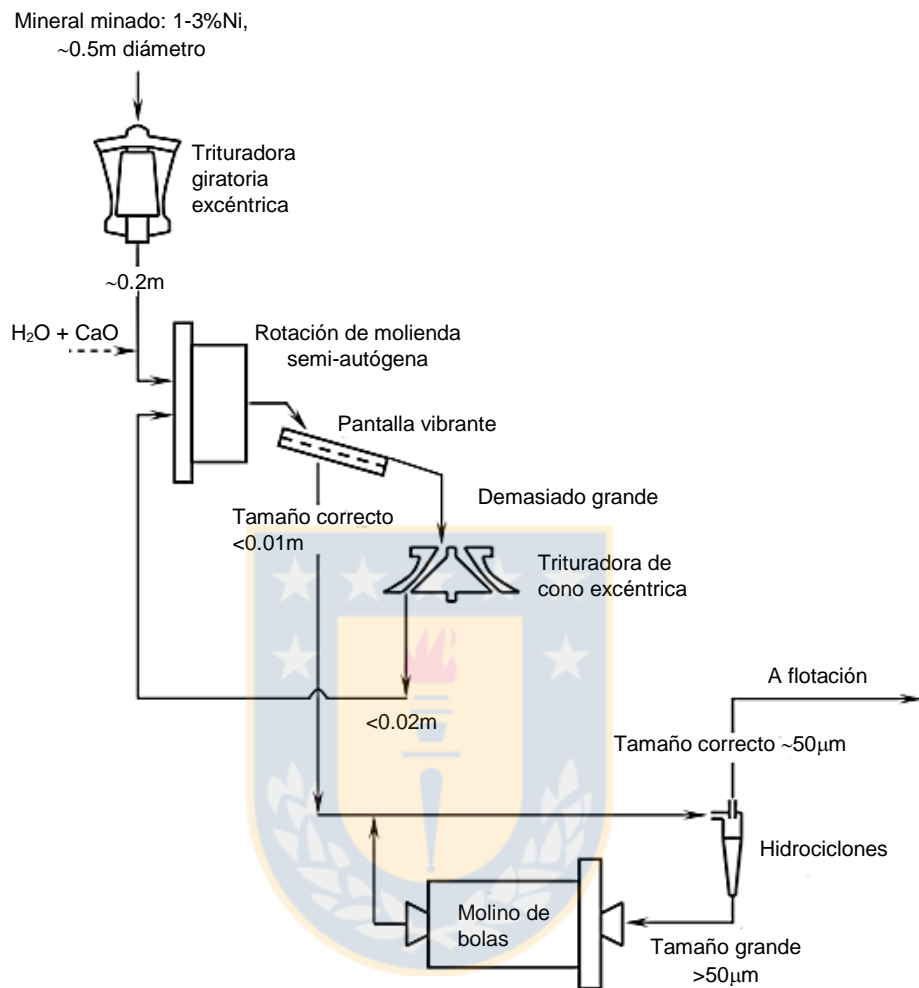


Figura 22. Diagrama de flujo de la preparación de mineral para la alimentación de celdas de flotación

2.5.1 Control de tamaño de partícula

El control es realizado universalmente por hidrociclones. El hidrociclón hace uso del principio de que, bajo un campo de fuerza, las grandes partículas en

una mezcla de agua con mineral tienden a moverse más rápido que las partículas pequeñas. La suspensión es bombeada de forma tangencial, mediante un movimiento de rotación dentro del ciclón. Esto crea una fuerza centrífuga que acelera el mineral más grande hacia la pared del ciclón. La fuerza centrífuga en el hidrociclón es tal que partículas grandes se van a la pared donde son arrastrados por el flujo de agua hacia la parte inferior y el camino de las partículas pequeñas se ve obstaculizado por mayores partículas para que sean expulsadas por la parte superior,

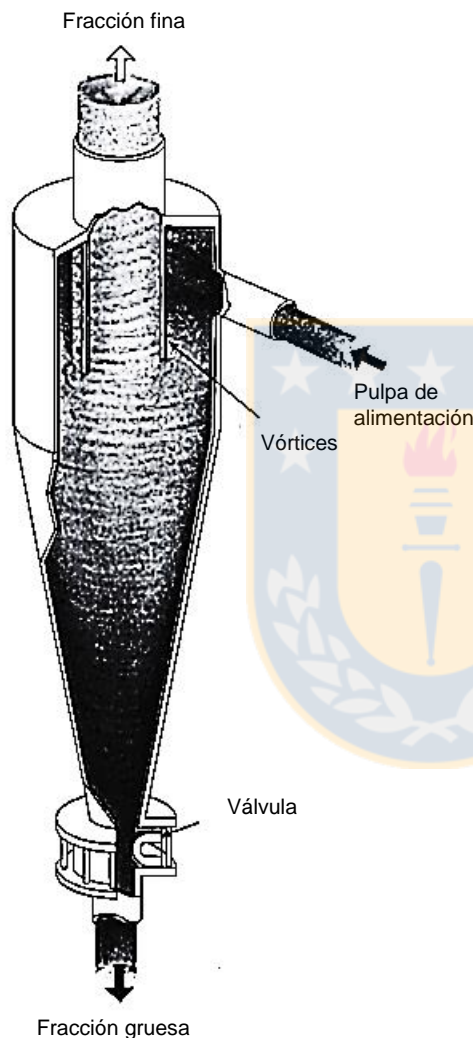


Figura 23. Vista corte de hidrociclón

en la figura 23, se esquematiza la vista en corte de un hidrociclón.[56]

El principal parámetro para el control del tamaño de partícula es el contenido de agua de la suspensión entrante, que es aproximadamente el 50% de H₂O. Un aumento del agua proporciona un movimiento de partículas menos obstaculizado y permite una mayor fricción de partículas de entrada para llegar a la pared.

2.6 Flotación de concentrado mineral de sulfuro

Los productos que deja la molienda y trituración, son minerales de pentlandita [(Ni, Fe)₉S₈], pirrotita [FeS] y roca ganga. Se debe separar el mineral de pentlandita para hacer un concentrado de pentlandita mediante flotación.[57] La figura 24, muestra el circuito de flotación para partículas de pentlanditas.

2.6.1 Principios de flotación por espuma

La flotación por espuma se basa en 4 principios [58]:

1. Los minerales de sulfuro en una suspensión son normalmente hidrófilos, es decir, fáciles de mojar. Los hidrófobos, son más difíciles de mojar. Por lo tanto, estas partículas prefieren un ambiente que no esté mojado.
2. Acondicionamiento químico mediante colectores para capturar partículas de forma selectiva, ya sea hidrófilas o hidrofóbicas.
3. Colisiones entre las burbujas de aire ascendentes y la pentlandita hidrófoba. Las partículas hacen que las partículas de pentlandita se adhiera a las burbujas crecientes, porque sus superficies son hidrófobas.

4. Las partículas de roca ganga y la pirrotita no se adhieren a las crecientes burbujas, porque sus superficies son hidrófilas, por eso prefirieren estar en fase de agua.

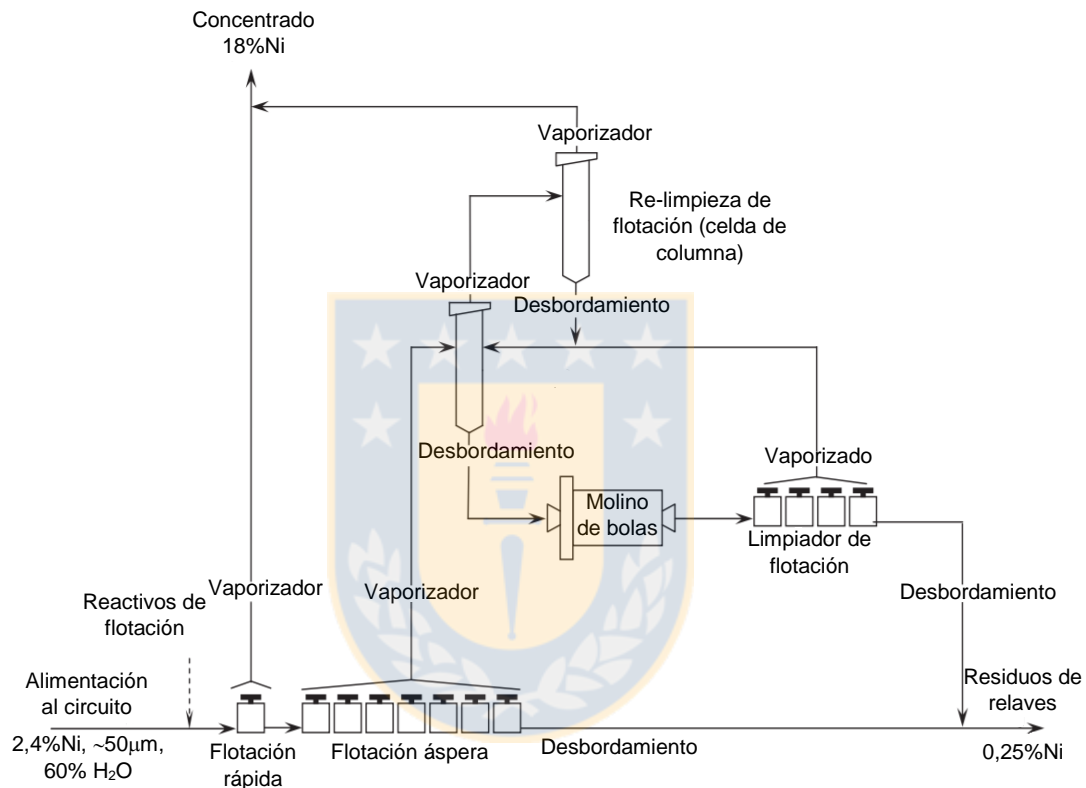


Figura 24. Diagrama esquemático de un circuito de flotación para partículas de pentlandita flotantes de partículas de roca de ganga y pirrotina.

Las partículas de pentlandita, se adhieren a las burbujas crecientes, que las llevan a la parte superior de la celda de flotación ver figura 25. Se le adiciona un vaporizador que asegura que las burbujas no estallen y libera prematuramente sus partículas adheridas. La espuma en la parte superior de la celda de flotación se desborda en un canal de recolección y luego en un tanque de colección de concentrado. La roca de la ganga y la pirrotita no se

adhieren a las burbujas crecientes y como resultado, se quedan atrás del concentrado y salen de la celda a través de un sistema de desagüe.[59]

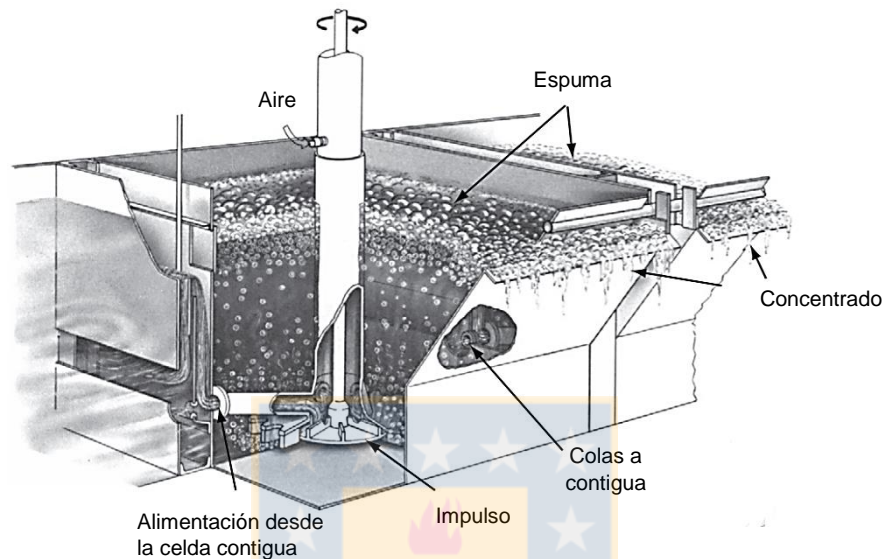


Figura 25. Vista en corte de la celda de flotación.

2.6.2 Productos químicos

Los colectores que crean las superficies hidrófobas sobre minerales de sulfuro. Los colectores son moléculas heteropares que tienen una carga extrema polar y un extremo no polar cargado. El extremo polar se adhiere al mineral dejando la superficie del extremo hidrocarbonado no polar extendido hacia afuera del agua.

Los espumantes crean una espuma fuerte de corta duración, que mantiene las partículas flotadas en la parte superior de la celda. Dan una espuma que es lo suficientemente fuerte en la celda de flotación para soportar la pentlandita flotada en partículas y se descompone rápidamente después de que las partículas de pentlandita desbordan la celda.

2.6.3 Selectividad de flotación

La separación más simple por flotación de espuma es la de los minerales de sulfuro de la roca. Utiliza colectores que, cuando se disuelven en suspensión acuosa de mineral de agua, se unen preferentemente a los sulfuros. Los colectores tienen un grupo de azufre en el extremo polar, que se adhiere a los minerales de sulfuros, pero no a los óxidos. El colector utilizado para los minerales de sulfuro de níquel es xantato de potasio, cuya estructura química se visualiza en la figura 26.

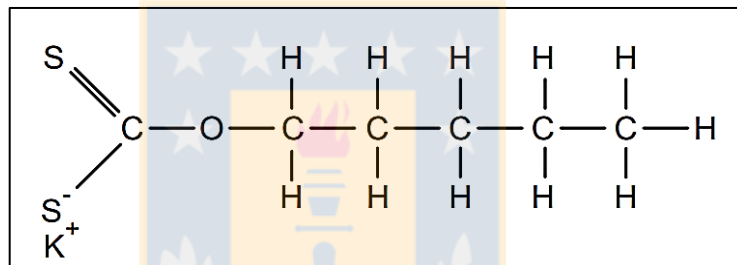


Figura 26. Estructura de colector xantato de potasio.[60]

2.6.4 Separación de calcopirita de pentlandita

Todos los minerales de sulfuro de níquel contienen calcopirita [CuFeS₂] y pentlandita [(Ni, Fe)₉S₈]. Durante la flotación a granel, que se realiza a pH 9, la calcopirita flota con la pentlandita. Si la cantidad de calcopirita es grande, se realiza una flotación a pH 12. La flotación de calcopirita se realiza generalmente cuando la relación de masa de Cu/Ni en el mineral es mayor que 0,3. Ver figura 27 diagrama de flujo que representa el proceso de separación de cobre-níquel. La separación de cobre y níquel consiste en hacer flotar la calcopirita a partir del concentrado mixto de pentlandita y calcopirita desactivando la pentlandita para que no flote, luego flotando la calcopirita. La pentlandita se desactiva agregando cal, a la suspensión para que el pH

aumente a 12. El aumento de la concentración de iones OH^- se desplaza a los iones de xantato de las superficies de pentlandita y hacen que se vuelvan hidrófilos y por lo tanto no puedan flotar. Los iones de xantato de potasio continúan uniéndose con la calcopirita a ese pH. Como resultado, las partículas de calcopirita permanecen hidrófobas y se unen fácilmente a burbujas crecientes en una celda de flotación.[61]

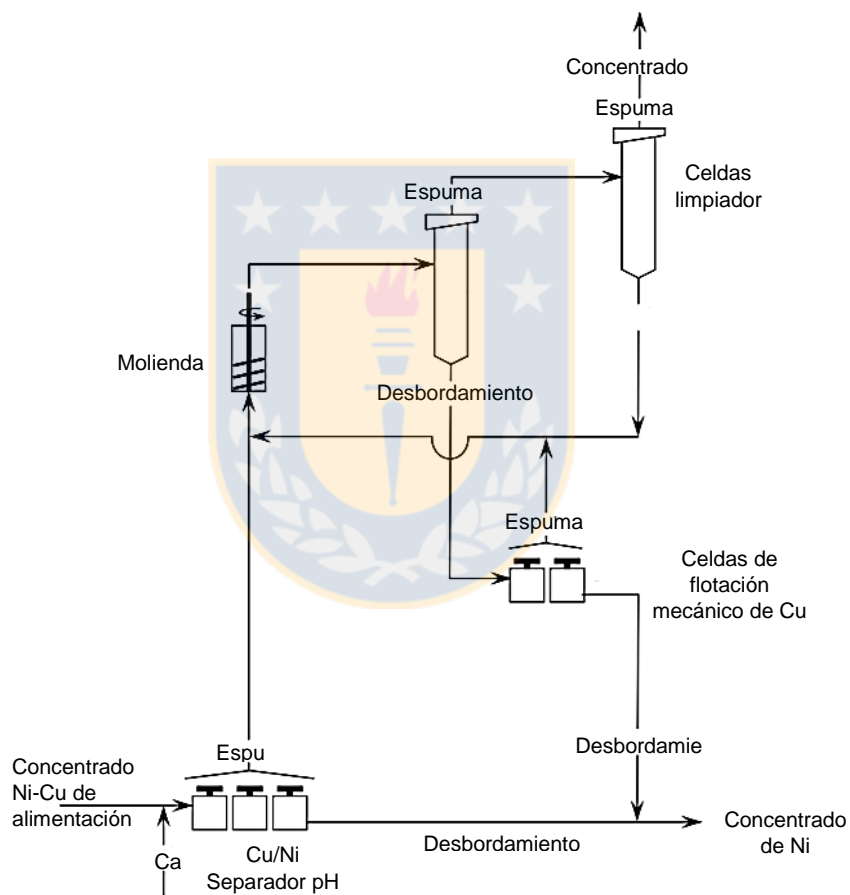


Figura 27. Diagrama de flujo esquemático para la separación de cobre-níquel (calcopirita-pentlandita).[62]

2.7 Fundición de sulfuro de níquel a horno eléctrico

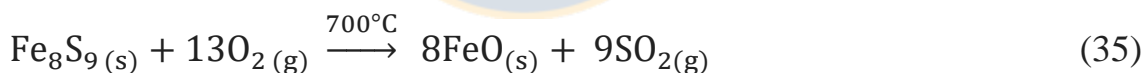
La producción de níquel adecuado para el refinado de níquel de alta pureza a partir de los concentrados de sulfuro de níquel se produce en dos etapas: a.) Oxidar y fundir los concentrados para obtener un sulfuro fundido y b.) eliminación de hierro y azufre de este concentrado.[63,64]

2.7.1 Tostado y fundición

Este proceso implica dos operaciones, oxidar parcialmente el concentrado de níquel en un tostador de lecho fluidizado para formar una calcina y fundir el flujo de calcina más sílice en un horno eléctrico para formar un mate fundido rico en níquel y una escoria fundida pobre en níquel.

2.7.1.1 Tostación

La tostación de concentrados de níquel es la oxidación parcial de concentrados con aire. Se describe por las reacciones 34 y 35.



Ambas reacciones eliminan el azufre del concentrado, lo que aumenta la concentración de níquel en el producto calcinado. Además, ambas reacciones son exotérmicas, para que calienten el concentrado entrante y el aire.

La temperatura de funcionamiento del tostador se elige para dar una oxidación rápida mientras se produce gas lo suficientemente frío. Las temperaturas entre 600-760°C se mantienen restringidas. Estas temperaturas además promueven la formación de óxido en lugar de sulfatos.

2.7.1.2 Fundición

La fundición del concentrado de níquel se realiza en un horno eléctrico, que conlleva a cargar la calcina del tostador en el horno eléctrico que proporciona la temperatura de 1300°C. Al fundir la calcina con un flujo de sílice, forma un sulfuro fundido rico en escoria de silicato y fundido.[65]

Si la escoria fundida que contiene menos de 0,5% Ni, se desecha, el concentrado fundido se trasfiere a un horno de conversión donde el hierro y el azufre están lejos de ser oxidados para dar el producto final de la fundición.

La calcina del tostador contiene óxido de níquel, este óxido de níquel se sulfura, de modo que el níquel contenido se transporta al producto concentrado en lugar de a la escoria. La sulfuración tiene lugar en la escoria del horno de fundición según la reacción 36.



La energía libre de esta reacción, ΔG_R° , es aproximadamente -40kJ/mol de NiO, que indica que la formación de sulfuro de níquel se ve favorecida.

2.7.1.3 Separación de concentrado y escoria

Al fundirse, los sulfuros y óxidos en la calcina y el flujo de sílice se separan en dos líquidos inmiscibles, el concentrado de sulfuro fundido y la sílice saturado en escoria. A medida que la calcina se derrite en la superficie de la escoria superior, los óxidos se unen a la escoria y las gotas de sulfuro se hunden a través de la escoria al concentrado. [66]

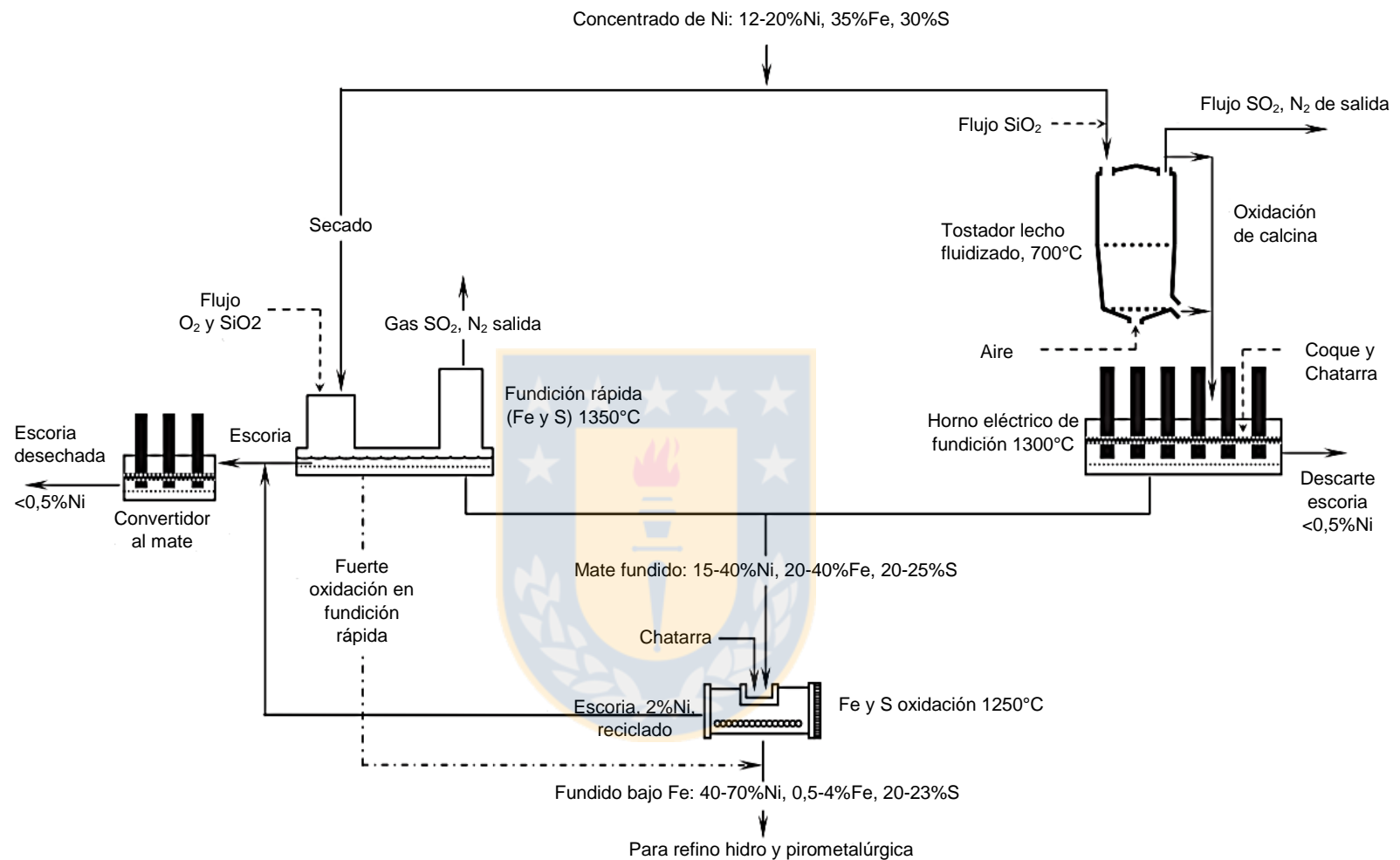


Figura 28. Diagrama de flujo para producir concentrado de níquel bajo en hierro a partir de concentrados de sulfuro de níquel

2.7.2 Fundición instantánea de sulfuro de níquel

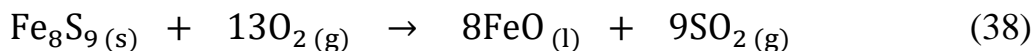
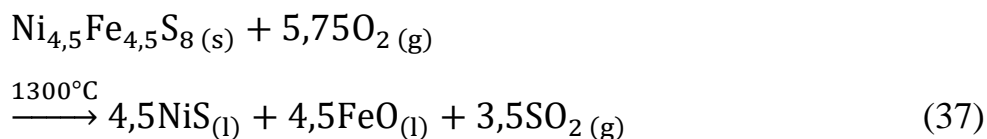
Un proceso alternativo al tostado y la fundición en horno eléctrico de sulfuros de níquel es la fundición instantánea. La fundición instantánea combina el tostado y la fusión en un horno. En la fundición, la mayor parte del calor requerido proviene de la oxidación del hierro y el azufre en el concentrado de alimentación.

La fundición instantánea implica soplar continuamente oxígeno, aire, concentrado de sulfuro y el flujo de sílice en un horno de 1300°C. Los productos de fundición instantánea son concentrados de sulfuro fundido, considerablemente más rico en níquel que el concentrado de alimentación, escoria fundida baja en níquel y gases calientes.[67]

2.7.3 Fundición instantánea respecto el tostado y fundición

Hay dos ventajas principales de la fundición instantánea sobre el tostado y la fundición.[68]

- 1) La fundición instantánea requiere mucha menos energía que la fundición eléctrica, porque la mayor parte de la energía requerida es generada por las reacciones 37 y 38



La descomposición de pentlandita y pirrotita proporcionan calor extra de -2500KJ/mol y -1200KJ/mol respectivamente

- 2) La fundición instantánea evita la emisión de gas de dióxido de azufre débil. La principal desventaja de la fundición instantánea es que se

pierde más níquel a la escoria que en la tostación y fundición, porque las condiciones en el horno instantáneo son más oxidantes.

En la figura 28 se visualiza el proceso para producir concentrado de níquel a partir de sulfuro de níquel mediante dos vías: tostación-fundición y fundición instantánea

2.7.4 Enfriamiento y solidificación del convertidor mate

El mate fundido del convertidor, contiene níquel, azufre y una pequeña cantidad de hierro. También contiene cobre, cobalto, plata, oro y otros elementos del grupo del platino. Estos elementos no se pueden separar mientras el mate está fundido, son separados en la solidificación del mate y tratándolo por técnicas diferentes.[69]

2.7.4.1 Proceso de solidificación y enfriamiento

El diagrama de fase de equilibrio para el sistema Ni-Cu-S se muestra en la figura 29, indica los productos de solidificación del mate fundido, luego enfriándolo a temperatura ambiente, son Ni_3S_2 casi puros y Cu_2S

Las condiciones de equilibrio se aproximan estrechamente industrialmente por solidificación y enfriamiento lento del convertidor mate. El enfriamiento estimula los granos precipitados de Ni_3S_2 y Cu_2S a crecer, como se muestra en la figura 30. Los granos grises oscuros son Cu_2S , los granos grises claros son de aleación Ni-Cu y la matriz es de Ni_3S_2 . La molienda del mate libera las tres fases para que puedan separarse entre sí mediante el procesamiento magnético y de flotación por espuma.[70]

La completa miscibilidad de Cu_2S y Ni_3S_2 por encima del punto de fusión de Cu_2S (1130°C) y la casi completa inmiscibilidad de Cu_2S y los Ni_3S_2 por

debajo de 450°C son notables. Este último hace que el mate fundido se separe en dos fases durante el enfriamiento lento.

La diferencia de azufre hace que se forme una tercera fase durante la solidificación y enfriamiento lento. Esta tercera fase es una aleación magnética que contiene níquel, cobre la mayoría de los elementos del grupo de platino.[71]

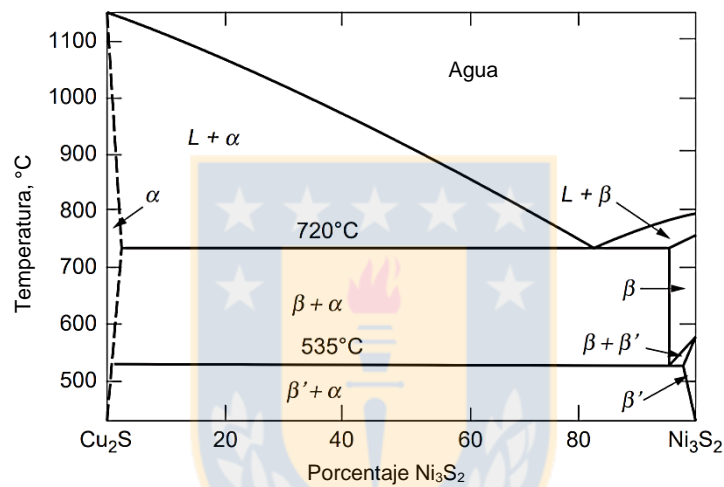


Figura 29. Diagrama de fase Cu₂S-Ni₃S₂ de equilibrio

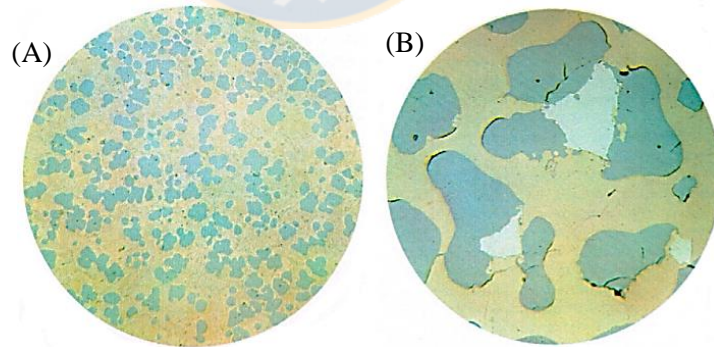


Figura 30. Fotomicrografía de solidificación de níquel x100

(A) enfriamiento normal (B) Níquel-Cobre enfriado lentamente

2.7.4.2 Aislamiento de granos liberados

El mate molido se separa en tres concentrados ilustrados en el diagrama de flujo de la figura 31, la separación se hace a través de separación magnética de las partículas de aleaciones ricas en metales preciosos en un concentrado de aleación magnética y separación por flotación de las partículas restantes de sulfuros en cobre rico y concentrados de sulfuro ricos en níquel.



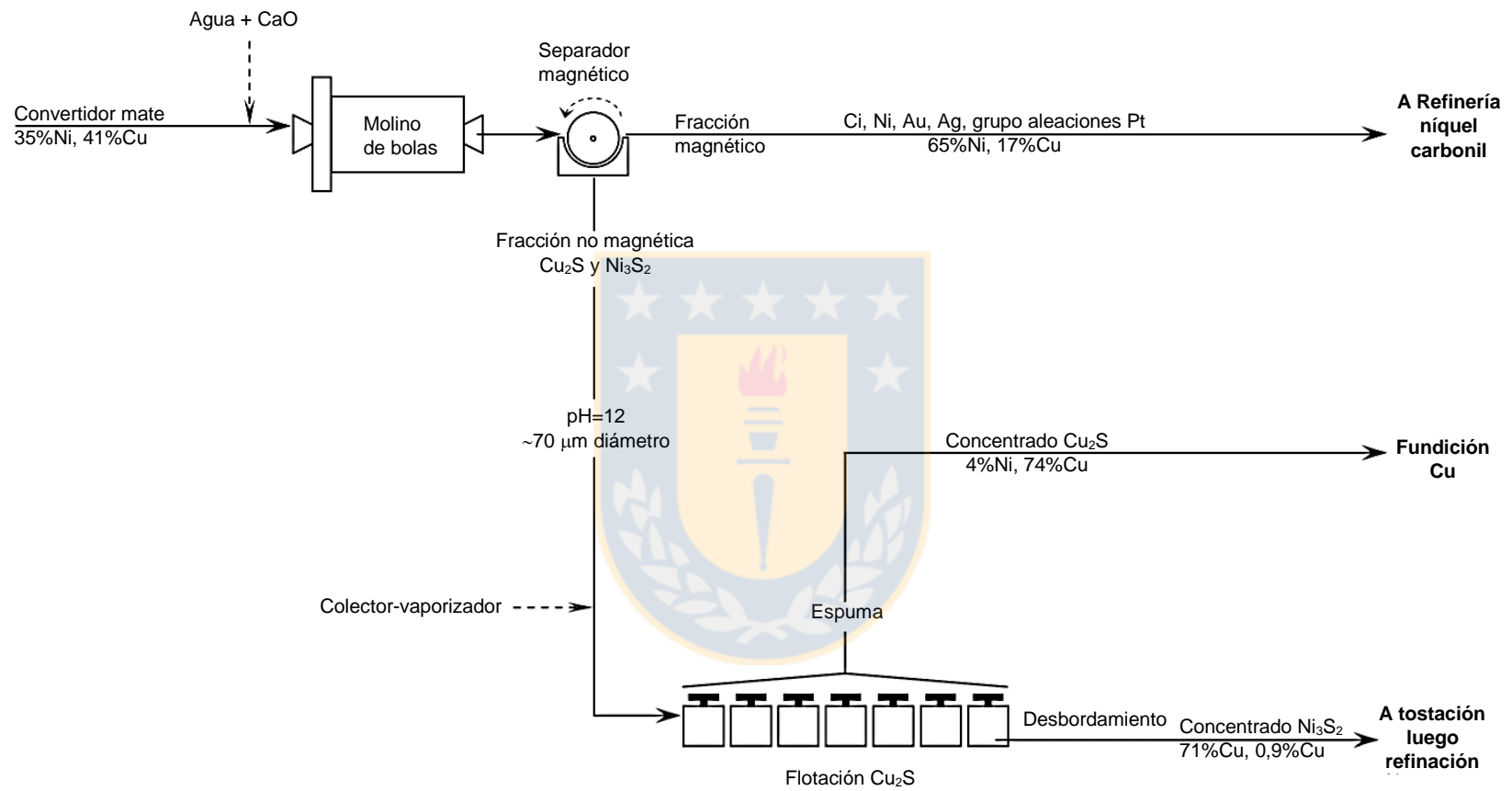


Figura 31. Diagrama de flujo para separar el mate del convertidor solidificado lentamente y enfriado[72]

2.7.5 Refinamiento carbonil de impuro níquel metálico

La refinación carbonil consiste en oxidar el mate, reducir el producto de óxido a metal de níquel impuro reaccionando continuamente el metal de níquel impuro con gas monóxido de carbono ($\sim 50^{\circ}\text{C}$, 1atm) para formar carbonilo de níquel gaseoso $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ en un horno rotatorio, la figura 32 muestra el diagrama de proceso para obtención de níquel de carbonilo de níquel. La descomposición posterior del gas carbonilo de níquel en monóxido de carbono y níquel es poniéndolo en contacto con pellets de níquel de alta pureza a 240°C . [73]

La formación de carbonilo de níquel, se produce por la reacción 39 de carbonilación y la descomposición del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gaseoso por la reacción 40.



El primer principio del refinado de carbonilo de níquel es que el níquel tiende a formar un gas de carbonilo, mientras que los otros metales no lo hacen. Esta gasificación permite que el níquel sea separado de otros metales e impurezas. El segundo principio es que el níquel puede ser carbonizado para formar gas carbonilo de níquel a baja temperatura ($\sim 50^{\circ}\text{C}$), el carbonilo de níquel resultante se puede descomponer en níquel metálico a una temperatura de 240°C .

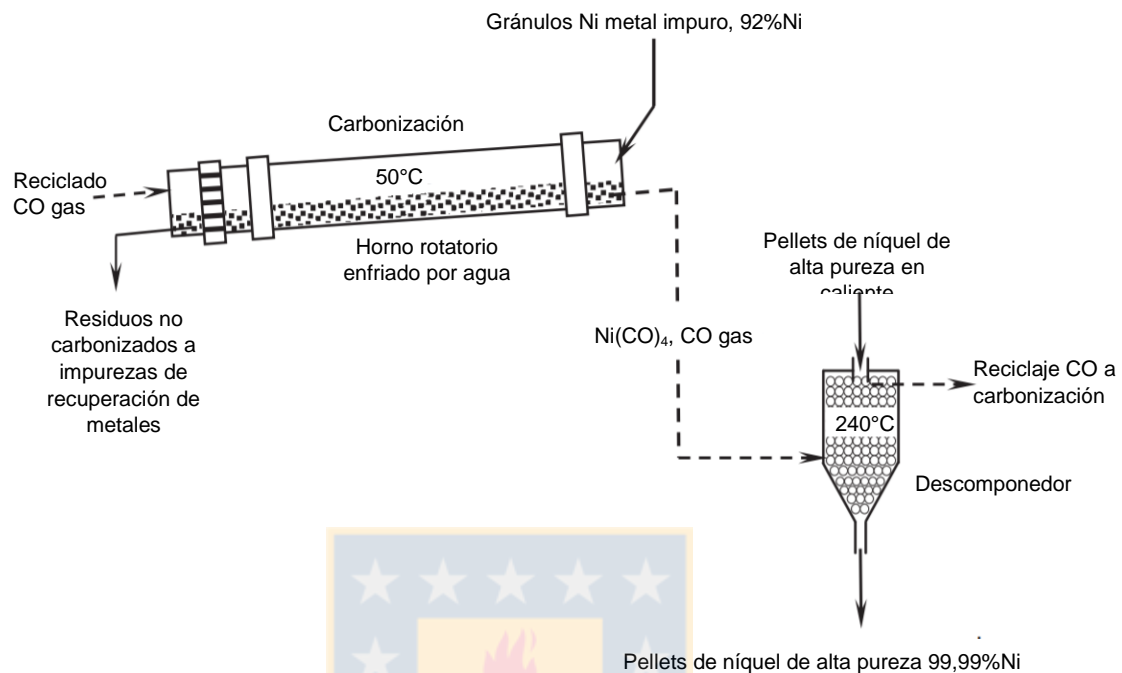


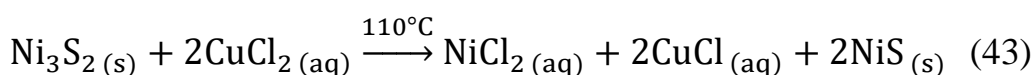
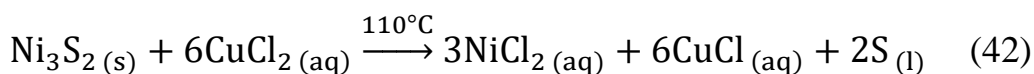
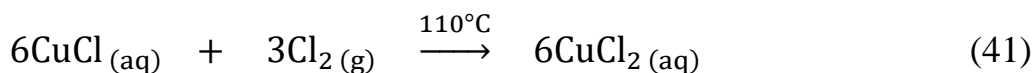
Figura 32. Diagrama de flujo para refinado de carbonilo a presión ambiente.[74]

2.8 Lixiviación y precipitados de sulfuro de níquel

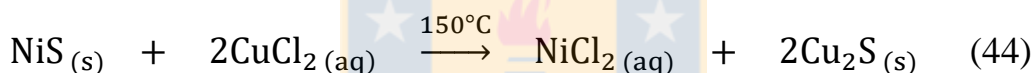
El primer paso en el tratamiento hidrometalúrgico de mate y precipitados de sulfuro mixto de níquel, es disolver el níquel del sulfuro en una solución acuosa. En el proceso se utilizan tres sistemas químicos diferentes, lixiviación en soluciones de cloruro usando cloro, lixiviación en soluciones de sulfato de amonio usando aire y amoníaco y lixiviación en ácido sulfúrico utilizando oxígeno, la figura 33 muestra el diagrama del proceso.

Se realiza una lixiviación atmosférica seguida de lixiviación a temperatura de $\sim 150^{\circ}\text{C}$ en un tanque de lixiviación de partículas mate finamente molidas en solución que contiene cloruro de níquel y cobre usando gas cloro como oxidante. [75]

- Las reacciones 41, 42 y 43 muestran la química en los tanques de lixiviación.

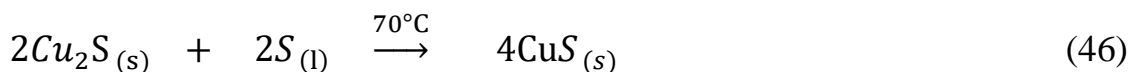
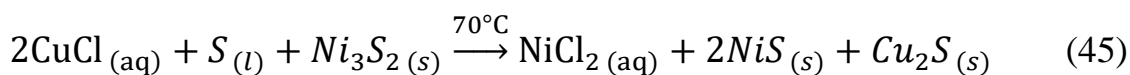


- La solución dejando la lixiviación contiene 230g/L de Ni y 50g/L de Cu. La reacción 44 en la lixiviación es la reacción de intercambio.



La disminución de la concentración de cobre sobre la autoclave, de 50g/L a 7g/L, indica que la reacción esencialmente efectúa la separación de cobre y níquel en la refinería. Sin embargo, las temperaturas, sobre 150°C, son necesarios para que esta reacción se produzca a una velocidad apreciable.

- La suspensión de estas reacciones se enfría y se agrega mate, que resulta en la precipitación de Cu^+ como Cu_2S . [76] Las principales reacciones de precipitación se aprecian en las reacciones 45 y 46



La concentración de cobre en solución deja la precipitación de cobre contienen 0,5g/L de Cu. Aproximadamente el 90% del mate se lixivia en tanques de lixiviación con cloro. El resto se utiliza para precipitar sulfuro de cobre [CuS]. La suspensión resultante es filtrar para dar una filtración de residuos de lixiviación solidos de precipitación, que se lavan y transferido al cobre para la eventual recuperación del cobre, plata, oro y metales del grupo del platino y una solución rica en níquel, que se purifica y se transfiere a la eliminación de cobalto por extracción con solvente y luego a la extracción electrolítica de níquel de alta pureza.[77]



Mate molido 55%Ni, 18%Cu, 2%Co, 2%Fe, 21%S

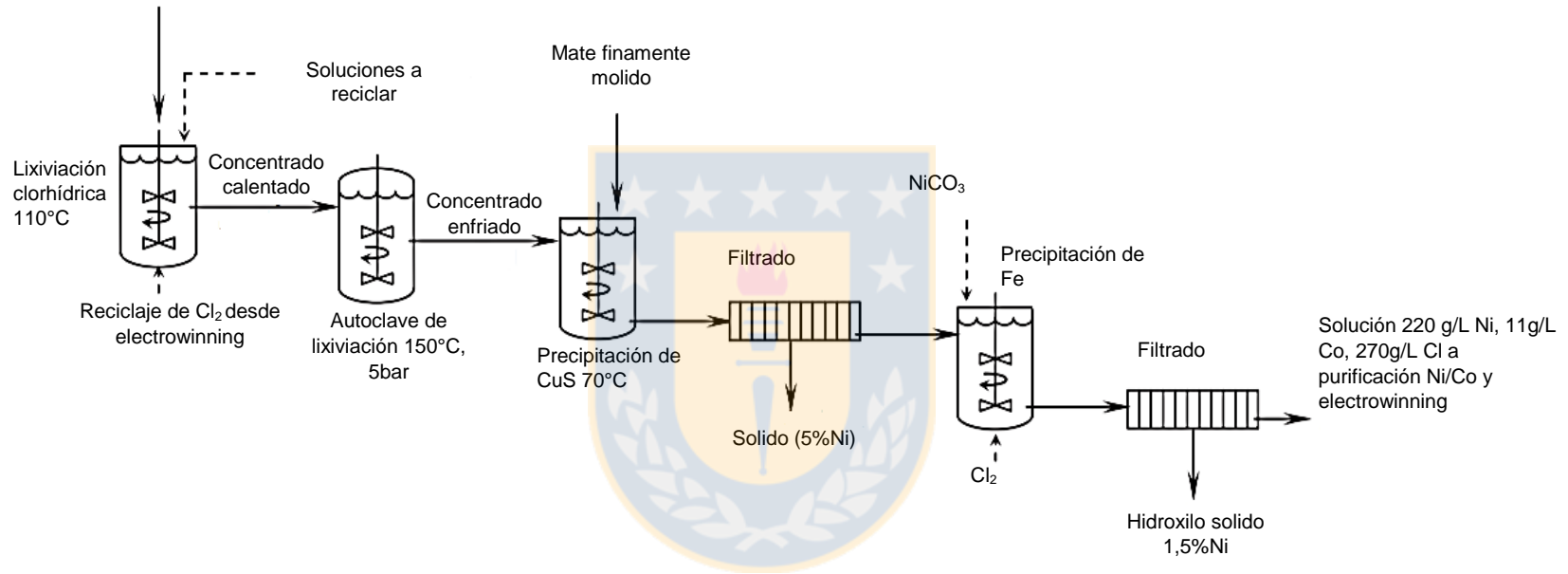


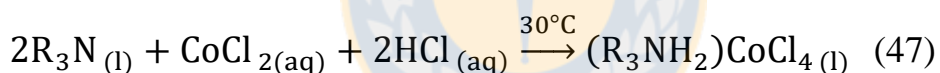
Figura 33. Diagrama de flujo de la lixiviación con cloro del níquel mate.

2.8.1 Extracción por solvente

Los minerales de níquel contienen cobalto, por lo que las soluciones de lixiviación de níquel y sulfuros también. La extracción con disolvente de níquel y cobalto se realiza en tres soluciones diferentes, bajo ambientes: cloruro, sulfato y soluciones amoniacaes. Generalmente, el cobalto se extrae selectivamente de la solución de cloruro y sulfato, dejando el níquel en solución. Sin embargo, en soluciones amoniacaes, el níquel se extrae selectivamente dejando el cobalto en solución.[78]

2.8.1.1 Extracción de solvente de cloro

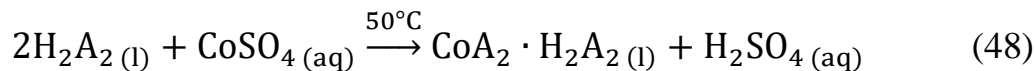
La extracción de disolvente de cloruro, el cobalto se extrae de la solución usando tri-isooctil de amina [R₃N]. La tri-isooctil de amina extrae el cobalto de la solución de lixiviación de cloro según la reacción 47



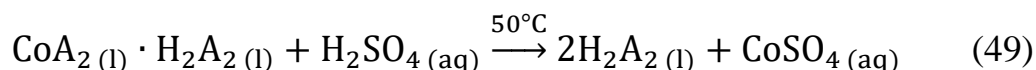
La alta concentración de iones de cloruro en solución, forma cobalto en forma tetraédrico $CoCl_4^{2-}$, que se disuelve fácilmente en aminas protonadas. Por otro lado, el níquel forma complejos neutros de $NiCl_2$ que no son extraídos por aminas.[79] Después de la etapa de carga orgánica, las fases orgánicas y acuosas se separan por gravedad.

2.8.1.2 Extracción de solvente en soluciones de sulfato

El extractor utilizado es ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfónico. La solución acuosa se purifica para eliminar las impurezas de zinc y cobre antes de la extracción con solvente para evitar su extracción, se da según la reacción 48



Donde A representa la base conjugada de 2,4,4-trimetilpentilfosfónico. La reacción 49, representa la reacción de decapado es la inversa de la reacción de extracción

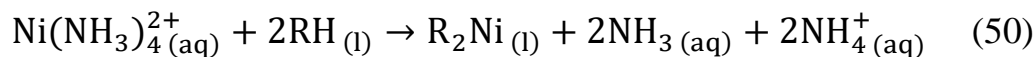


La extracción es favorecida por altas concentraciones de ácido sulfúrico, alrededor de 180 g/L de solución en medio acuoso.

2.8.1.3 Extracción de solvente en soluciones amoniacales

La extracción de solvente de soluciones amoniacales es diferente del cloruro y soluciones de sulfato porque el níquel se carga preferentemente, no el cobalto. Sin embargo, para que esta extracción sea efectiva, el cobalto debe estar presente como Co^{3+} antes de la extracción con solvente de níquel. La extracción se produce en tres etapas de mezcladores contracorriente esquematizado en figura 34, con avance orgánico.

La reacción 50 representa la química. [80]



La solución contiene 75-80g/L de Ni, con bajos niveles de impurezas.

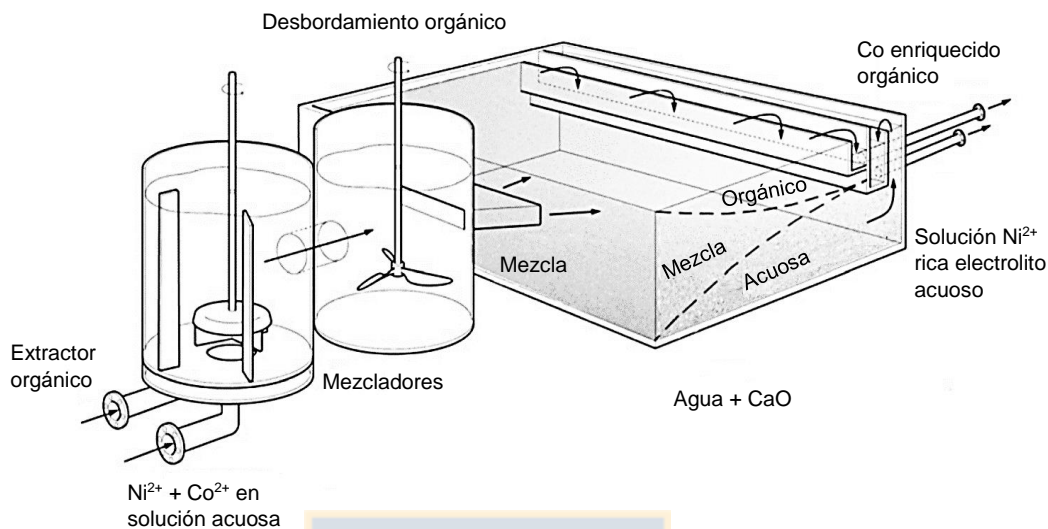


Figura 34. Mezclado de extracción por solvente.

2.9 Purificación de soluciones obtenidas en extracción por solvente

2.9.1 Electrowinning a partir de soluciones de níquel

La lixiviación seguida por la extracción con solvente produce una solución purificada de cloruro o sulfato de níquel, por lo tanto, se desea la obtención de níquel de alta pureza de estas soluciones, mediante la electrodeposición.

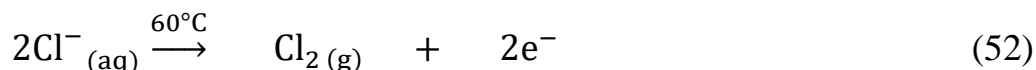
La electrowinning se realiza en un tanque rectangular tipo celda lleno de electrolito. La celda contiene 46 ánodos y 45 cátodos. Los ánodos de la celda están en contacto entre sí por una barra colectora, para que estén al mismo potencial eléctrico.[81]

2.9.1.1 Electrowinning de níquel en solución de cloruro.

La reacción 51 representa la reacción del cátodo es la deposición del níquel.

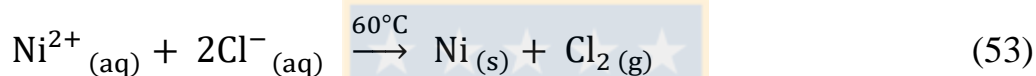


La reacción 52, representa la reacción del ánodo, es la evolución del gas cloro.



El potencial de reducción estándar de la reacción de deposición de níquel y cloro, es -0,25V y -1,35V respectivamente.

La reacción 53, representa la reacción general de electrodeposición y corresponde a la suma de las reacciones 51 y 52.



El potencial de equilibrio para la reacción de electrodeposición es -1,6V. Un valor negativo, indica que la reacción no es espontánea y tiene que ser impulsado por un voltaje mayor que 1,6V.

Para tener el níquel en el cátodo, el potencial aplicado en la celda debe incrementarse por encima del potencial de equilibrio. Es por esto, que se le aplica un sobrepotencial de 3,0V.[82]

El ánodo es un alambre de titanio o malla recubierta con óxido de rutenio con otros metales. El sistema para recoger el cloro se esquematiza en la figura 35, y los soportes del cátodo se muestran en la figura 35. Cada ánodo se coloca en una bolsa hecha de tela de poliéster permeable. La solución iónica es capaz de moverse a través de la tela, pero debido al tamaño y la superficie, la tensión de las burbujas de gas permanece en el lado anódico de la bolsa. Un sólido “tapa”, hecha de polipropileno, evita que el gas de cloro se escape a la

atmósfera. El cloro y la solución saturada de cloro están continuamente siendo extraído de cada compartimiento anódico mediante vacío.

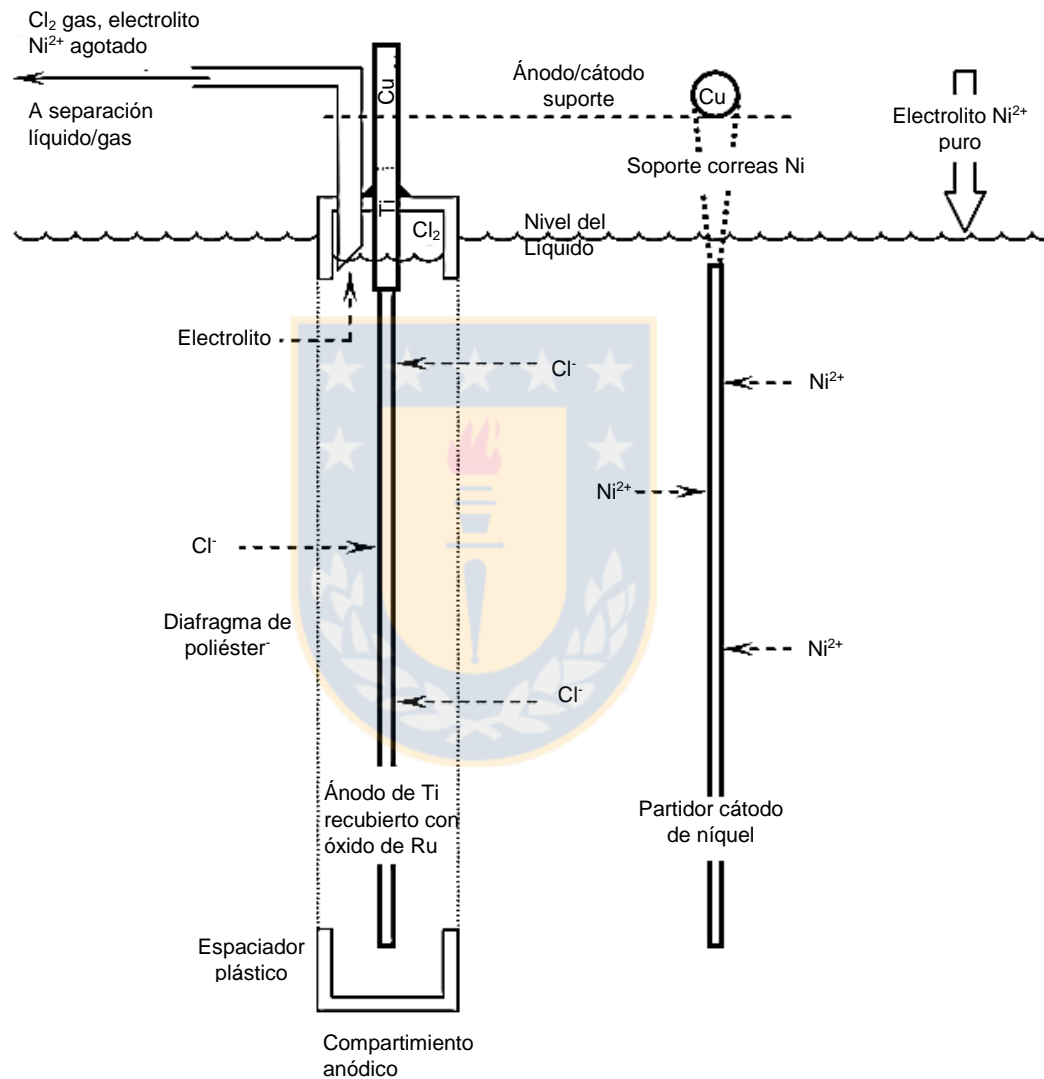


Figura 35. Diagrama de dos electrodos en una celda de electrodeposición de cloruro de níquel acuoso.[83]

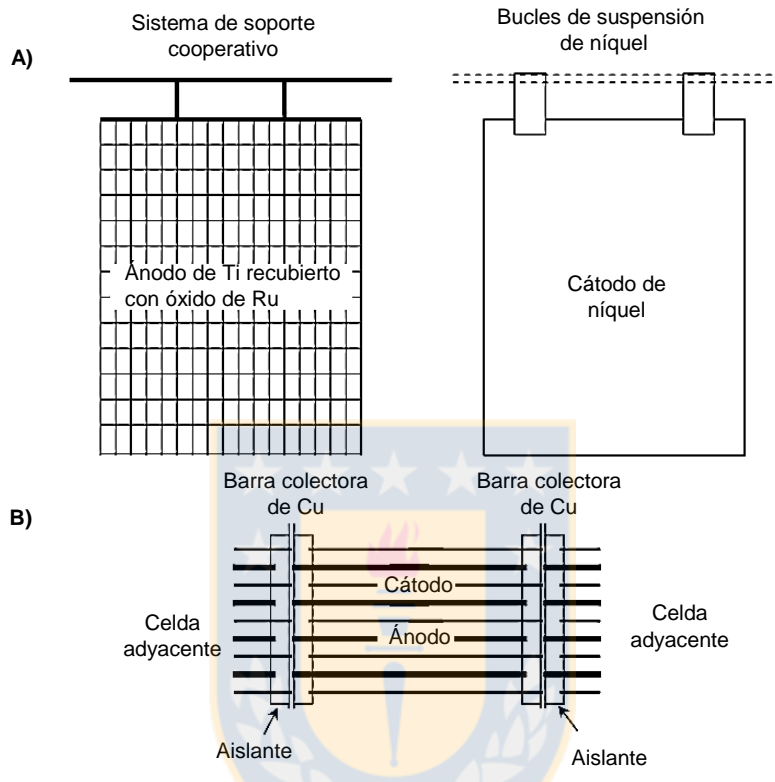


Figura 36. Soportes de cátodo en celda de electrodeposición.

A) Ánodo y cátodo para extracción electrolítica de níquel de una solución acuosa de cloruro.

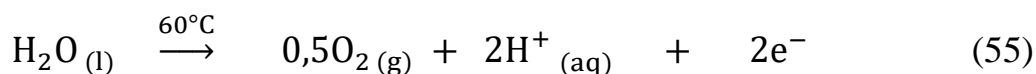
B) Circuito de celda de extracción electrónica.

2.8.1.2 Electrowinning de níquel en soluciones de sulfato

La reacción 54 representa la reacción del cátodo es la deposición del níquel.

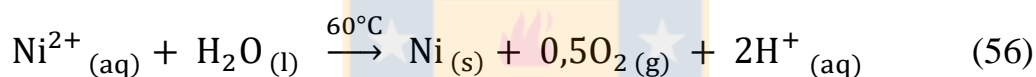


La reacción 53 representa la reacción del ánodo es la evolución del oxígeno.



El potencial de reducción estándar de la reacción de deposición de níquel y oxígeno es -0,25V y -1,23V respectivamente.

La reacción 56 representa la reacción general de electrodeposición es la suma de las reacciones 54 y 55



El potencial de equilibrio para la reacción de electroposición es -1,48V. En la práctica, el potencial de la celda es 4,0V, debido a que el electrolito, el cátodo, las resistencias de contacto y el sobrepotencial, es significativamente más alto que el de las soluciones de cloruro porque la cinética de la evolución del oxígeno en el plomo es menos favorable que la evolución del cloro en el rutenio recubierto de óxido.[84]

Los electrodos de aleación de plomo se utilizan en tanques de sulfato de níquel, la composición de dichos electrodos es 99%Pb, 0,6%Sn y 0,05%Sr. Químicamente la capa inerte de óxido de plomo se forma en la superficie del ánodo durante la electrólisis.

En la figura 37, se esquematiza el diagrama de dos electrodos en una celda de electrowinning de sulfato de níquel, la solución se alimenta a cada compartimiento del cátodo. El flujo de la solución del compartimiento del cátodo se opone a la migración del ácido al compartimiento del cátodo. De

esta manera, el pH en el compartimiento se mantiene en 3,5. Hidrógeno también puede ocluir en el depósito de níquel, causando fragilización de por hidrógeno. Por lo tanto, la cantidad de hidrógeno de evolución debe minimizarse.

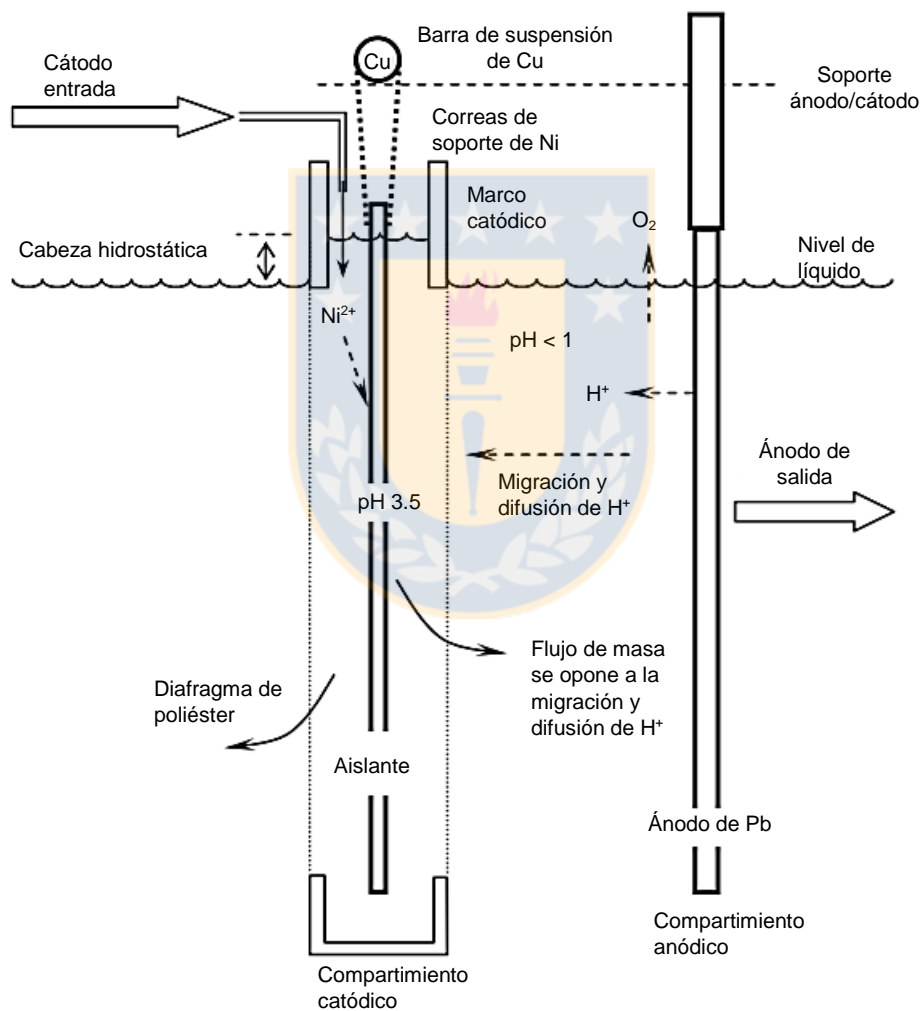
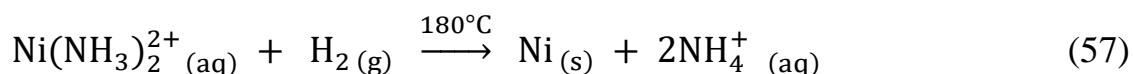


Figura 37. Diagrama de una celda de electrodeposición de sulfato de níquel [85]

2.9.2 Reducción por hidrógeno del Ni de soluciones de sulfato amoniacal.

La reducción por hidrógeno se lleva a cabo inyectando hidrógeno en soluciones de agua amoniacal de sulfato de níquel, contenidos en tanques de lixiviación agitados a alta presión.[86]

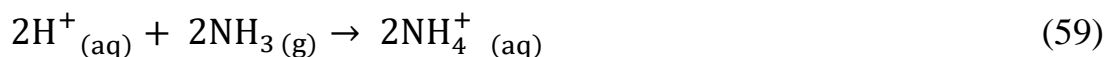
La reducción de níquel por hidrógeno se presenta mediante la reacción 57



La reacción de oxidación se da según la reacción 58



El potencial de reducción para esta reacción, viene dado por la ecuación de Nernst, que hace una relación dependiente del pH de la solución. A medida que avanza la reacción, el ácido produce iones H^+ , lo que aumenta el potencial de reducción del hidrógeno en la reacción, disminuyendo la fuerza motriz para la reacción general. El amoníaco se usa para mantener el pH, según la reacción 59



La cantidad de amoníaco que se agrega, se controla en función de la proporción molar de amoníaco a níquel en solución, y un valor óptimo es 1,9 [87]. Lo que queda de níquel en solución, se recupera por precipitación con sulfuro de hidrógeno.

Capítulo III: Propuesta de obtención de níquel a escala de laboratorio.

3.1 Propuesta de un plan de trabajo para la obtención de níquel a escala de laboratorio

En el mundo, existen dos tipos de yacimientos de níquel correspondientes a yacimientos de sulfuros y lateritas, los cuales suman en su totalidad de las reservas mundiales de este metal. Principalmente, estos yacimientos se encuentran enlazados a azufre o hidróxidos, donde además se encuentran presentes óxidos. Algunas compañías extraen este mineral de zonas húmedas (oxidadas). Si bien, para procesos lateríticos como sulfuros es distinto, sin embargo, el producto a vender es el níquel puro. El producto, se procesa mediante tanques de lixiviación para su precipitación o bien se hace una solución, la cual se envía a una fase de electroobtención. Es por esto, que se propone realizar un plan de trabajo para obtener níquel puro, de manera para asimilar la obtención de níquel mediante procesos hidro y pirometalúrgicos con la obtención de níquel a escala de laboratorio.

3.2 Objetivo del plan de trabajo

La prueba a escala de laboratorio para la obtención de níquel metálico, se propone o sugiere realizar partir de una solución de sulfatos que contiene níquel, cobalto, magnesio y otros metales. Asumiendo que la utilización de minerales de níquel, tienen por objetivo validar la obtención mediante la vía piro e hidrometalúrgicos, desde una solución ácida de $(\text{Ni, Mg, Co}) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, la cual en adición con hidróxido de amonio forma un complejo amoniacal que posteriormente al combinarse con hidróxido de sodio, generará la

precipitación de hidróxido de níquel, el cual se podrá descomponer a níquel puro.

3.3 Prueba de obtención de níquel

3.3.1 Materiales e insumos

Los materiales e insumos a utilizar en la prueba a nivel de laboratorio para obtener níquel metálico son: solución de sulfatos (Ni, Co, Mn), obtenida a partir de lixiviación de sulfuro de níquel. Los equipos requeridos para la obtención de níquel son: reactor de 1 litro de capacidad, horno de calentamiento, medidor de pH, termostato, termómetro de mercurio, agitador de dos paletas rectas, bomba peristáltica, recipiente de almacenaje de soluciones, con capacidad de 20L, vasos de precipitados, balanza, pipetas, entre otros.

Los reactivos/concentrados a emplear son: la solución de hidróxido de amonio, de concentración amoniacal de 264g/L y solución de hidróxido de sodio, de concentración 240g/L.

3.3.2 Procedimiento

Primero se debe obtener en un reactor el hidróxido de níquel a partir del suministro de solución de sulfato de níquel y otra de hidróxido de amonio. Formar el complejo amoniacal de níquel, adicionando a la mezcla ya formada, una solución de hidróxido de sodio, bajo condiciones de temperatura de 70°C, pH 13 y tiempo de permanencia de una hora. Luego, se debe realizar la filtración y separar la precipitación de hidróxido de níquel del “licor de desecho”, para lavar el hidróxido de níquel con agua y filtrarlo de nuevo. Posterior a esto, se debe realizar un secado en el horno de

calentamiento a 400°C, para la descomposición de hidróxido de níquel a óxido de níquel, como se indica en las reacciones 60 y 58. Finalmente adicionar carbón coque al hidróxido de níquel, en una caja metálica a 800°C para la formación de dióxido de carbono gaseoso y níquel metálico, como se indica en la reacción 61.

El proceso se esquematiza en el diagrama de flujo en la figura 38.

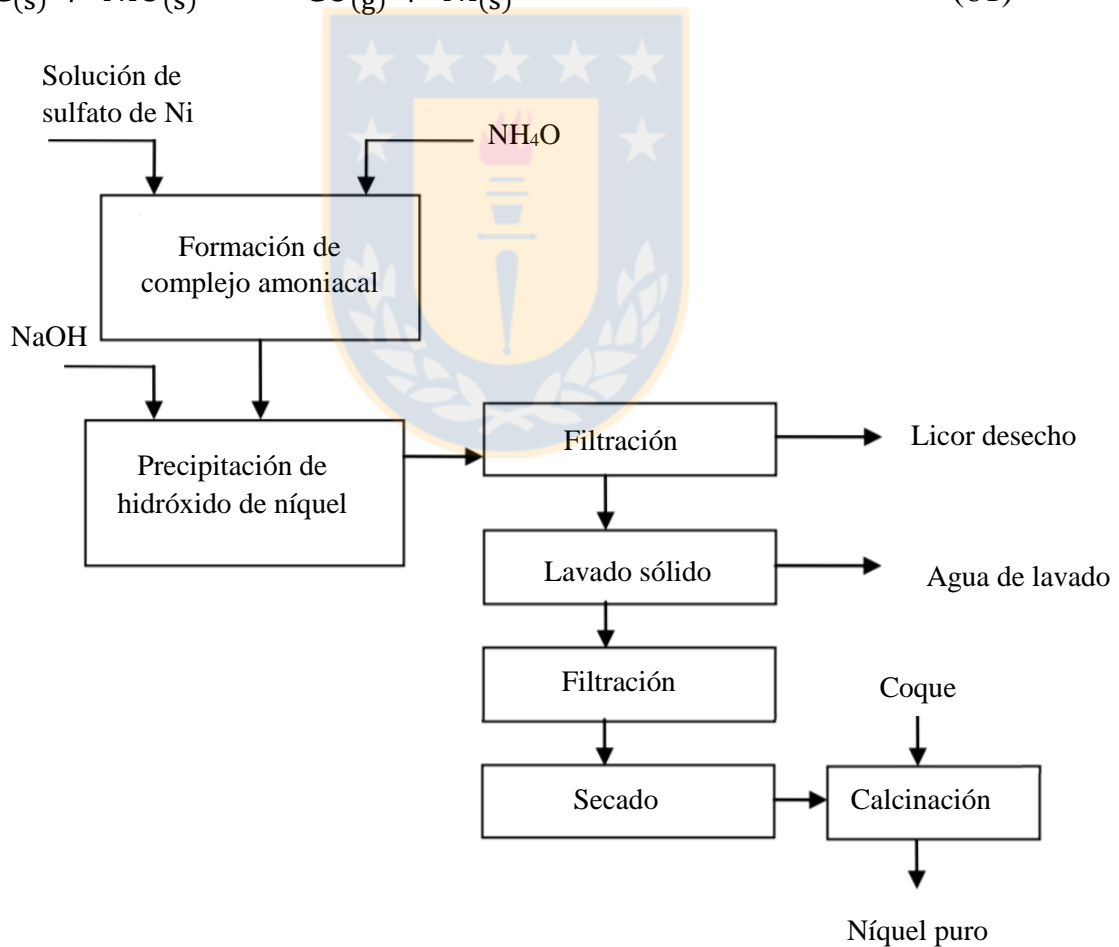
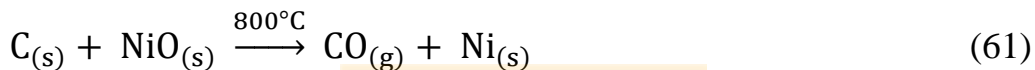


Figura 38. Diagrama de flujo del proceso obtención de Ni a escala laboratorio.

Capítulo IV: Discusiones

En la tabla periódica se encuentran elementos de naturaleza metálica, cada uno con diferentes propiedades y particularidades para su desarrollo. El níquel [Ni] es uno de éstos. Este metal ha demostrado tener propiedades para condiciones de operación extrema: como altas temperaturas y en ambientes corrosivos. Los usos como aleación con % níquel sobre 20%pp y aplicaciones industriales han incrementado con los años y su participación a nivel industrial es cada vez más relevante. Lo anterior, atribuible a las propiedades físico-químicas excepcionales. A la fecha, el níquel ha sido un material fundamental para el desarrollo de baterías de vehículos, como superaleaciones (Inconel, Incoloy y Hastelloy), catalizadores en hidrogenación y en general recubrimientos contra la corrosión, cuya explotación y procesos de extracción y refinamiento como metal, se reduce a los pocos países: Filipinas, Indonesia, Rusia y Canadá.

4.1 Importancia del níquel

El níquel se ha vuelto importante para la economía actual en los países que lo comercializan debido al aumento de su valor comercial y a la demanda creciente de éste. Actualmente, no se han encontrado nuevos yacimientos naturales, lo que visualiza que su extracción, reducción y refinación por diferentes procesos a partir de minerales compuestos con otros metales como Co, Cobre etc, se convertirá en una fuente de inversión importante para el mundo.

La aplicabilidad del níquel es fundamental, como se explicó antes, y en el futuro muy próximo, en el desarrollo de los vehículos eléctricos, la tendencia es que en los próximos años se sustituya el uso de baterías por la generación de energía limpia y/o renovables como lo son las celdas de combustible óxido sólido, con ánodos de óxido de níquel.

4.2 Disponibilidad de níquel

Existen diversos yacimientos de este metal, entre los cuales, los más importantes son los lateríticos y sulfúricos. En estos yacimientos, el níquel se encuentra asociado en diversas formas, como sulfuros, óxidos, arseniuros, etc., con otros metales principalmente el hierro, cobalto y cobre.

La producción del níquel siempre se realiza como subproducto de la metalurgia del cobalto y cobre. Por tanto, es importante considerar nuevas fuentes de yacimientos de níquel y de minerales que en su composición se encuentre el cobalto, hierro y cobre, cuyas características de formación sean similares.

La producción de yacimientos de sulfuros y lateríticos se presenta mayoritariamente en los países de Canadá, Rusia, Filipinas e Indonesia. Sin embargo, a pesar de que la mayor producción se encuentra en dichos países, la estabilidad de la producción minera se ve debilitada por inestabilidad política, que afectan las condiciones laborales y ambientales, y por estas razones, es que muchas empresas prefieren tener plantas ubicadas en distintos lados del mundo para mayor productividad. Además, la tecnología y equipamiento usado en muchas plantas se ve entorpecido por paralizaciones mineras y se prefiere vender níquel en forma de ferro-níquel u óxido de

níquel, evitando así su costosa refinación. Si bien la mayor reserva de este metal se encuentra en los países nombrados, es necesario buscar nuevos yacimientos en otras partes del mundo donde se pueda instaurar una política más sustentable y mejores condiciones laborales y ambientales.

En relación a lateritas y sulfuros, éstos se encuentran distribuidos por distintos continentes y la producción de níquel es de 40% y 60% respectivamente. En la producción de níquel desde el 40% de lateritas, de ese porcentaje, el 90% se utiliza para la fundición de ferroníquel y sólo 10% se utiliza para producir mate de sulfuros Ni-Fe-S. Por el contrario, para la producción de níquel desde el 60% de sulfuros, el 100% de la producción se utiliza para hacer níquel puro.

Con respecto a las fuentes no directas de níquel, este metal puede encontrarse en cantidades significativas en relaves mineros de la metalurgia del cobre, hierro y cobalto entre otros, pero se requieren mayores estudios de los relaves para evaluar si es factible procesar níquel. Cabe mencionar, que muchas veces el níquel es reciclado desde las mismas aplicaciones, refundiendo la chatarra obtenida de aceros y otros componentes o productos.

4.2 Análisis del mercado del níquel

A menudo el níquel se extrae como subproducto de otros metales y depende de la disponibilidad de yacimientos en el mundo y de la productividad de cobalto, cobre y hierro. Por lo tanto, su suministro a futuro, dependerá de nuevos desarrollos mineros, nuevas tecnológicas y un funcionamiento óptimo y rentable.

La demanda del níquel está relacionada principalmente a la producción de aceros inoxidables austeníticos y dúplex, (72%). El resto del níquel corresponde a aleaciones ferrosas y no ferrosas, superaleaciones, recubrimientos, catalizadores, acuñación de monedas, químicos y baterías. Este último producto, representa actualmente una pequeña demanda (10%) pero en un futuro cercano, tendrá una mayor importancia y relevante a medida que incremente exponencialmente la industria de vehículos eléctricos.

Sin embargo, la producción de acero inoxidable y superaleaciones no depende directamente de la demanda de níquel primario. El níquel en el acero inoxidable debe ser considerado, ya que su precio puede variar dependiendo del proceso de fabricación y tipo de producto. Asimismo, la cantidad de chatarra usada en la producción de acero es importante para establecer la demanda del níquel primario, por lo que, si hay mayor generación de chatarra, la demanda de níquel primario tenderá a disminuir.

En las baterías para vehículos eléctricos, se consumirían cantidades significativas, ya que las tecnologías basadas en estas baterías usan una cantidad de níquel que no se observa hoy a corto y mediano plazo.

En el año 2018, el 72% de la demanda total de níquel estuvo dirigida a la producción de acero inoxidable. Los principales tipos de acero inoxidable que contienen níquel son la serie 200 (2-4% Ni) y la serie 300 (8-14%), además de las aleaciones fundidas resistentes a muy altas temperaturas ASTM A297. Estos aceros se utilizan en electrodomésticos, estanques, mantos reactores, tubos y ductos industriales, equipos de procesamiento,

industria alimenticia y una gran variedad de otras aplicaciones industriales. Con respecto a la demanda restante, ésta está orientada a los sectores de aleaciones no-ferrosas (4%), Enchapado/recubrimientos (8%), Baterías (10%), Otras aplicaciones fundiciones (2%) y acero aleados (3%).

Con respecto a la oferta del níquel, existen dos categorías de mineral de níquel: los minerales de sulfuros que, desde el descubrimiento del níquel, han proporcionado históricamente la mayor producción primaria de este material, pero que debido al descubrimiento de nuevos yacimientos se ha visto en decadencia. Por otro lado, los minerales de laterita han sido explotados para la producción de ferroníquel. Actualmente, se ha visto la necesidad de explotar este mineral para la producción de níquel puro.

La mayor parte de mineral de sulfuro está concentrado en países como Canadá, Rusia, Australia y Sudáfrica. Por otro lado, los minerales de laterita se encuentran en Cuba, Brasil, Filipinas, Indonesia, Nueva Caledonia y Australia, donde aproximadamente el 40% del suministro de níquel proviene de minerales sulfurados y el 60% de minerales de laterita. De lo anterior, se comprende la tendencia a la producción de minerales de laterita.

4.3 Aspectos fundamentales de los procesos de producción

Como se explicó previamente, el níquel se obtiene desde dos tipos principales de minerales: laterita y sulfuros, pero la mayor producción de níquel, actualmente proviene de laterita, el cual es más barato de explotar, pero más costoso de procesar respecto de los sulfuros.

Este mineral es procesado mediante procesos de fundición y lixiviación, dejando como subproductos diversos metales como hierro, cobre, cobalto y arrabio con contenidos de níquel mayor a 0,5%.

Del mismo modo, la producción proveniente de minerales de sulfuro, tiene mayores costos de extracción que la mayoría de las minas subterráneas. Sin embargo, este mineral contiene otros productos asociados, lo cual reduce el costo total de su producción, como lo es la comercialización de concentrado de Ni-Fe sin refinar.

De lo anterior, se deduce que los procesos de laterita son menos atractivos, debido a que la fundición del mineral de laterita para la producción de ferroníquel, requiere de mayor energía, pues el mineral debe ser secado (extraída la humedad), y luego calentarse a altas temperaturas en hornos de calcinación. La operación más competente de níquel es el procesamiento de sulfuros mediante pirometalurgia.

4.4 Producción de níquel en Chile

La producción de níquel en Chile debe considerar muchos criterios para dimensionar el negocio a partir de los yacimientos o bien, otra fuente donde se encuentre níquel. Dentro de los criterios a evaluar, está la cantidad de mineral, leyes o concentraciones, el valor de metal que se pueda recuperar, el nivel de demanda, el cumplimiento de los requerimientos de la norma ISO 14001 y, alguna otra característica que pudiera dar un valor agregado a las operaciones.

En el caso particular de Chile, la presente memoria de título presenta dos posibles fuentes de níquel en territorio nacional. La primera, en la localidad

de San Juan al sur de Freirina en Huasco y la segunda, en las costas de Atacama y Coquimbo. Estas últimas, son las únicas fuentes donde actualmente podría extraerse el metal como níquel primario, pero de igual forma, se requieren aún más estudios geológicos y geoquímicos para determinar la ley y cantidad de níquel cobalto exacta, y así determinar si es factible o no la extracción y procesamiento de níquel metálico.

En Chile no se ha procesado níquel, debido a que las principales compañías mineras del país como Codelco, Anglo American Chile, BHP Billiton, se encargan mayormente de la producción del cobre y no se ha estudiado la opción de producir níquel.

Por otro lado, se mencionó la importancia de obtener níquel de subproductos, desde los relaves. En Chile, no se han caracterizado los relaves, por lo tanto, se requieren estudios de mayor profundidad de estos relaves, para evaluar su potencial de extracción del cobalto a partir de los relaves.

Así, la opción para producir cobalto en el país actualmente, en el caso que no se encuentren fuentes activas, podría ser refinar algún producto intermedio de níquel como por ejemplo, hidróxido de níquel, óxido de níquel o reciclar chatarra de acero para purificar y obtener níquel y hierro como subproducto. Chile cuenta con amplios territorios donde se podría instalar una planta de refinamiento de Ni, siendo esto una gran ventaja.

Capítulo V: Conclusiones

Esta memoria de título ha sido desarrollada con énfasis en el estado de arte sobre el metal de níquel, considerando no sólo los procesos de producción, sino también, la mineralogía del níquel, yacimientos, propiedades, usos y situación de mercado. También, se desarrolló y presentó un plan de trabajo a escala de laboratorio para la obtención de níquel. Como se ha indicado en esta memoria de título, el níquel es un elemento metálico que representa solamente el 0,008% de concentración en la corteza terrestre, por lo tanto, es escaso. Sin embargo, su demanda cada vez más alta y su mayor uso en distintas aplicaciones, será indispensable.

A continuación, se presentan las conclusiones relevantes de este estudio:

- ✓ La producción de níquel es importante para el desarrollo de la industria del acero inoxidable y superaleaciones resistentes a altas temperaturas.
- ✓ La producción de níquel a nivel mundial es obtenida a través de minerales del tipo lateríticos y sulfúricos.
- ✓ La oferta de níquel mundial, está fuertemente relacionada con los minerales lateríticos a Finlandia e Indonesia. Los minerales sulfúricos están relacionados a países como Canadá y Rusia.
- ✓ La mayor producción de níquel (60%) es extraída de minerales lateríticos.
- ✓ Los requerimientos cada vez mayores de níquel en el mundo, permitirán reevaluar la producción de níquel mediante otros tipos de minerales y como subproducto de cobre, cobalto y hierro.

- ✓ La variación de precios en el níquel ha sido fluctuante durante los últimos años, llegando a un valor de US\$15.105 la tonelada métrica en el mes de junio 2018. Después se presentó una caída en el precio, hasta diciembre del 2018. Sin embargo, se presentó un alza del precio del níquel el año 2019.
- ✓ La producción de níquel desde fuentes/yacimientos con baja ley de níquel, relaves y reciclaje, requiere un desarrollo de nuevas técnicas de procesamiento, para purificar el níquel.
- ✓ La elección de un proceso productivo no sólo dependerá del proceso metalúrgico, sino de factores geoquímicos, mineralización de los yacimientos, criterios técnicos, ambientales y económicos.
- ✓ Para minerales lateríticos y sulfúricos de níquel, el procesamiento requiere de etapas de piro e hidrometalurgia, respectivamente.
- ✓ Para la refinación de minerales lateríticos, ésta se consigue, mediante lixiviación a ácido sulfúrico el que posteriormente se hace precipitar como sulfuro de níquel.
- ✓ Para minerales sulfúricos, la refinación se realiza mediante electroobtención y reducción de hidrógeno. La elección de un proceso u otro depende de factores como tipo de producto, costos energéticos, etc.
- ✓ En Chile, los principales yacimientos de níquel conocidos se encuentran en San Juan, Freirina en Huasco, y en las costas de Atacama y Coquimbo.

- ✓ Se debe realizar un estudio de costo muy minucioso y detallado para evaluar la posibilidad de instalar Plantas de refinación de níquel en Chile.



Referencias

- [1] S.S. Steinberg *Metalurgia* / Ed. I.N. Bogacheva y V.D. Sadovsky - Sverdlovsk: Editorial Estatal Científica y Técnica de Literatura sobre Metalurgia Ferrosa y No Ferrosa, 1961. - P. 580.
- [2] Peng Ben, Yue Qingrui, Li Jianjun, et al. Estado y desarrollo de la utilización e investigación del mineral de níquel laterita [J]. *Metales no ferrosos*, 2011, P. 15–22.
- [3] Bailey, J. E., et. al., “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2002
- [4] Ashok, D. Dalvi, et. al., “The Past and the Future of Nickel Laterites”, PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange, March 2004
- [5] Blainey, G., et. al., “Nickel”, Mineral Information Center, The Chamber of Minerals and Energy of Western Australia Inc., 2003
- [6] Bailey, J. E., et. al., “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2002
- [7] Kittel, Charles (1996). *Introducción a la física del estado sólido*. Wiley pág.449. ISBN 978-0-471-14286-7
- [8] Nicholls, D., “The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel”, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Vol. 24, Oxford, 1975
- [9] Troy Buechel. (05 de abril de 2019). Rol del níquel en el cultivo de plantas. Promix. Recuperado de: pthorticulture.com
- [10] Brand, W., Butt, R. & Elias, M., 1998. Nickel Laterites: Classification and Features. *Journal of Australian Geology and Geophysics*, 17(4), pp. 81-88
- [11] Watling, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides—A review. *Hydrometallurgy* 2006, 84, 81–100.
- [12] Anjum, F.; Shahid, M.; Akcil, A. Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale. *Hydrometallurgy* 2012, 117–118, 1–12.
- [13] Butt, C. & Cluzel, D., 2013. Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentes. *Elements*, pp. 123-128

[14] "La Base de Datos Nacional Paleontológica del Servicio Geológico de los Estados Unidos." Servicio Geológico de los Estados Unidos. Consultado el 18 de abril de 2019.

[15] Bolsa de metales de Londres, consultado 4 de junio 2019

[16] SERVICIO NACIONAL DE GEOLOGÍA Y MINERÍA, 2018c. Programa de Caracterización de Depósitos de Relaves de Chile. Oficina de Depósitos de Relaves [en línea]. [Consulta: 21 junio 2019]. Disponible en:
<http://www.sernageomin.cl/wpcontent/uploads/2018/05/PublicaActual01062018.xls>.

[17] Warner, A. E. M., Diaz, C. M., Dalvi, A. D., et al. (2006). JOM world nonferrous smelter survey, part III: Laterite. *Journal of Metals*, 58, 11–20.

[18] Bergman, R. A. (2003). Nickel production from low-iron laterite ores: process descriptions. *CIM Bulletin*, 96, 127–138.

[19] Kashani-Nejad, S., Candy, I., & Kozlowski, M. (2005). Modelling of nickel laterite kiln processing – a conceptual review. In J. Donald & R. Schonewille (Eds.), *Nickel and cobalt 2005 challenges in extraction and production* (pp. 231–246). CIM

[20] Vahed, A., Liu, J., Prokesch, M., et al. (2009). Testing of nickel laterite smelter dust insufflation – part I. In J. Liu, J. Peacey & M. Barati (Eds.), *Pyrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 221–232). Metallurgical Society of CIM.

[21] Walker, C., Kashani-Nejad, S., Dalvi, A. D., et al. (2009). Nickel laterite rotary kiln-electric furnace plant of the future. In J. Liu, J. Peacey & M. Barati (Eds.), *Pyrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 381–390). Metallurgical Society of CIM

[22] Warner, A. E. M., Diaz, C. M., Dalvi, A. D., et al. (2006). JOM world nonferrous smelter survey, part III: Laterite. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 58, 11–20.

[23] Boldt, J. R., & Queneau, P. (1967). *The winning of nickel*. Longmans. p. 426

[24] Koehler, T. (2009). Electric furnaces – design aspects. In *Nickel Pyrometallurgy short course notes*. CIM. Pamco. (2007). Corporate profile. Pacific Metals Company, Ltd.

[25] Solar, M. Y. (2009b). Mechanical slag losses in laterite smelting – nickel. In J. Liu, J. Peacey & M. Barati et al. (Eds.), *Pyrometallurgy of nickel and cobalt* (pp. 277–292). CIM, 2009

[26] Solar, M. Y., Candy, I., & Wasmund, B. (2008). Selection of optimum ferronickel grade for smelting nickel laterites. *CIM Bulletin*, 101, 1–8

-
- [27] Marin, T., & Vahed, A. (2009). Thermodynamic model of FeNi refining, Mineracao Onca Puma. In J. Liu, J. Peacey, M. Barati, S. Kashani-Nejad & B. Davis (Eds.), *Pyrometallurgy of Nickel and Cobalt 2009* (pp. 431–447). CIM.
- [28] Walker, C., Kashani-Nejad, S., Dalvi, A. D., et al. (2009). Nickel laterite rotary kiln-electric furnace plant of the future. In J. Liu, J. Peacey & M. Barati et al. (Eds.), *Pyrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 33–50). CIM.
- [29] Kohga, T., Yamagiwa, M., Kubo, N., & Akada, A. (1997). Recent ferronickel production at Hyuga smelter. In C. Diaz, I. Holubec & C. G. Tan (Eds.), *Pyrometallurgical operations, the environment and vessel integrity in nonferrous smelting and converting. Proceedings of the Nickel/ Cobalt 97 International Symposium, Vol. III* (pp. 217–228). CIM.
- [30] Young, J., Brosig, D., & Candy, I. (2009). Comparison of ladle refining in the ferronickel and steel industries. In J. Liu, J. Peacey, M. Barati, S. Kashani-Nejad & B. Davis (Eds.), *Pyrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 463–474). CIM.
- [31] Solar, M. Y., Candy, I., & Wasmund, B. (2008). Selection of optimum ferronickel grade for smelting nickel laterites. *CIM Bulletin*, 101, 1–8
- [32] Diaz, C. M., Landolt, C. A., Vahed, A., Warner, A. E. M., & Taylor, J. C. (1988). A review of nickel pyrometallurgical operations. In G. P. Tyroler & C. A. Landolt (Eds.), *Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt* (pp. 211–239). TMS.
- [33] Bangun, C. D., Prenata, W., & Dalvi, A. D. (1997). Sidewall design and refractory wear mechanism in electric furnaces at P.T. Inco. In C. Diaz, I. Holubec & C. G. Tan (Eds.), *Proceedings of the Nickel/Cobalt 97 International Symposium, Vol. III. Pyrometallurgical operations, the environment and vessel integrity in nonferrous smelting and converting* (pp. 115–132). CIM.
- [34] Chen, T. T., Dutrizac, J. E., Krause, E., & Osborne, R. (2004). Mineralogical characterization of nickel laterites from New Caledonia and Indonesia. In W. P. Imrie, D. M. Lane & S. C. C. Bartlett (Eds.), *International Laterite Nickel Symposium – 2004* (pp. 79–99). TMS.
- [35] Kellogg, H. H. (1987). Thermochemistry of nickel-matte converting. *Can. Metall. Q.*, 26, 285–298
- [36] Kellogg, H. H. (1987). Thermochemistry of nickel-matte converting. *Can. Metall. Q.*, 26, 285–298
- [37] Warner, A. E. M., Diaz, C. M., Dalvi, A. D., Mackey, P. J., & Tarasov, A. V. (2006). JOM world nonferrous smelter survey, Part III: Laterite. *JOM*, 58, 11–20
- [38] Adham, K., & Lee, C. (2004). Process design considerations for the fluidized bed technology applications in the nickel industry. *CIM Bulletin*, 97, 106–111.

-
- [39] Ishiyama, H., & Hirai, Y. (1997). Fluid bed roasting at Tokyo Nickel Company. In C. Diaz, I. Holubec & C. G. Tan (Eds.), *Proceedings of the Nickel/Cobalt 97 International Symposium, Vol. III. Pyrometallurgical operations, the environment and vessel integrity in nonferrous smelting and converting* (pp. 133–140). CIM.
- [40] Biswas, A. K., & Davenport, W. G. (1980). *Extractive Metallurgy of Copper. Chapter 3* (2nd ed.). Pergamon Press.
- [41] Chen, J., Jak, E., & Hayes, P. C. (2009). Factors affecting nickel extraction from the reduction roasting of saprolite ore in the Caron process. In J. Liu, J. Peacey & M. Barati, et al. (Eds.), *Pyrometallurgy of nickel and cobalt 2009, Proceedings of the International Symposium* (pp. 449–461). The Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- [42] Prado, F. L. (2004). Sixty years of Caron: current assessment. In W. P. Imrie, D. M. Lane & S. C. C. Barnett, et al. (Eds.), *International laterite nickel symposium – 2004, process development for prospective projects* (pp. 593–598). TMS.
- [43] Rodriguez, R. I. (2004). Reduction in energy cost in Cuban Caron process plants. In W. P. Imrie, D. M. Lane & S. C. C. Barnett, et al. (Eds.), *International laterite nickel symposium – 2004, process development for prospective projects* (pp. 657–664). TMS
- [44] Banker, J. G. (2009). Detaclad explosion clad for autoclaves and vessels. In J. J. Budac, R. Fraser & I. Mihaylov, et al. (Eds.), *Hydrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 181–193). CIM.
- [45] Canterford, J. H. (2009). Acid leaching of laterites in Australia: Where have we been and where are we going? In J. J. Budac, R. Fraser & I. Mihaylov, et al. (Eds.), *Hydrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 511–522) CIM
- [46] Carlson, E. T., & Simons, C. S. (1961). Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulfuric acid. In P. E. Queneau (Ed.), *Extractive metallurgy of copper, nickel and cobalt* (pp. 363–397). AIME
- [47] Collins, M. J., Buban, K. R., Holloway, P. C., Masters, et al. (2009). Ambatovy laterite ore preparation plant and high pressure acid leach pilot plant operation. In J. J. Budac, R. Fraser & I. Mihaylov, et al. (Eds.), *Hydrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 499–510). CIM.
- [48] McDonald, R. D., & Whittington, B. I. (2008). Atmospheric leaching of nickel laterites review Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*, 91, 35–55.

-
- [49] Chalkley, M. E., & Toirac, I. L. (1997). The acid pressure leach process for nickel and cobalt laterite. In W. C. Cooper & I. Mihaylov (Eds.), *Nickel/cobalt 97*, Vol. I, Hydrometallurgy and refining of nickel and cobalt (pp. 341–353). CIM.
- [50] Collins, M. J., Barta, L. A., Buban, K. R., et al. (2005). Process development by Dynatec for the Ambatovy nickel project. *CIM Bulletin*, 98, 90
- [51] Kofluk, R. P., & Freeman, G. K. W. (2006). Iron control in the Moa Bay laterite operation. In J. E. Dutrizac & P. A. Riveros (Eds.), *Iron control technologies* (pp. 573–589). CIM.
- [52] Nakai, O., Kawata, M., Kyoda, Y., & Tsuchida, N. (2006). Commissioning of Coral Bay nickel project. In *ALTA 2006 nickel/cobalt conference proceedings*. ALTA Metallurgical Services.
- [53] Burger, B., McCaffery, K., McGaffin, I., et al. (2006). Batu Hijau model for throughput forecast, mining and milling optimization and expansion studies. In S. K. Kawatra (Ed.), *Advances in comminution* (pp. 461–479). SME.
- [54] Charland, A., Kormos, L., Whittaker, P., et al. (2006). A case study for integrated use of automated mineralogy in plant optimization: the Falconbridge Montcalm concentrator. In Paper presented to the Automated Mineralogy Conference; Brisbane: July 17–18, 2006
- [55] Kerr, A. (2002). An overview of recent developments in flotation technology and plant practice for nickel ores. In A. L. Mular, D. N. Halbe & D. J. Barratt (Eds.), *Mineral processing, plant design, practice and control proceedings*, Vol. 1 (pp. 1142–1158). SME
- [56] Krebs. (2010). *Hydrocyclones* [Company brochure].
- [57] Dai, Z., Bos, J. A., Quinn, P., et al. (2009). Flowsheet development for Thompson ultramafic lowgrade nickel ores. In C. O. Gomez, J. E. Nessel & S. R. Rao (Eds.), *Advances in mineral processing science and technology: Proceedings of the 7th UBC-MCGill-UA international symposium on fundamentals of mineral processing* (pp. 217–227). CIM.
- [58] Fuerstenau, M. C., Jameson, G. & Yoon, R.-H. (Eds.). (2007). *Froth flotation, A century of innovation*. SME.
- [59] Gomez, C. O., Nessel, J. E. & Rao, S. R. (Eds.). (2009). *Advances in mineral processing science and technology: Proceedings of the 7th UBC-MCGill-UA international symposium on fundamentals of mineral processing*. CIM.

[60] Nagaraj, D. R., & Ravishankar, S. A. (2007). Flotation reagents – A critical overview from an industry perspective. In M. C. Fuerstenau, G. Jameson & R. H. Yoon (Eds.), *Froth flotation, A century of innovation* (pp. 375–423). SME.

[61] Charland, A., Kormos, L., Whittaker, P., et al. (2006). A case study for integrated use of automated mineralogy in plant optimization: the Falconbridge Montcalm concentrator, In *Automated Mineralogy*.

[62] Wells, P., Langlois, P., Barrett, J., et al. (2007). Flowsheet development, commissioning and startup of the Voisey's Bay Mill. In J. Folinsbee (Ed.), *Proceedings of the 39th annual meeting of the Canadian mineral processors* (pp. 3–18). CIM

[63] Boldt, J. R., & Queneau, P. (1967). The winning of nickel. (pp. 228–234, 247–249, 263–267) Longmans.

[64] Grimsey, E. J. (1993). Metal recovery in nickel smelting. In R. G. Reddy & R. N. Weizenbach (Eds.) *Proceedings of the Paul E. Queneau International Symposium: Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt: Vol. I. Fundamental Aspects* (pp. 1239–1251). TMS.

[65] Sheng, Y. Y., Irons, G. A., & Tisdale, D. G. (1997). Power, fluid flow and temperature distributions in electric smelting of nickel matte. In C. Diaz, I. Holubec & C. G. Tan (Eds.) *Nickel/Cobalt 97: Vol. III. Pyrometallurgical Operations, the Environment and Vessel Integrity in Nonferrous Smelting and Converting* (pp. 45–66). CIM.

[66] Warner, A. E. M., Diaz, C. M., Dalvi, A. D., et al. (2007). JOM world nonferrous smelter survey part IV: nickel sulfide. *JOM*, 59, 58–72.

[67] Chen, S., & Mansikkaviita, H. (2009). Steam dryer plant for a variety of non-ferrous metal concentrates. In J. Liu, J. Peacey & M. Barati, et al. (Eds.), *Pyrometallurgy of nickel and cobalt 2009, proceedings of the international symposium* (pp. 621–626). CIM.

[68] Makinen, T., & Ahokainen, T. (2009). 50 Years of nickel flash smelting –Still going strong. In J. Liu, J. Peacey & M. Barati, et al. (Eds.), *Pyrometallurgy of nickel and cobalt 2009, proceedings of the international symposium* (pp. 209–220). CIM

[69] Donald, J. R., & Scholey, K. (2005). An overview of Copper Cliff's operations. In J. Donald & R. Schonewille (Eds.), *Nickel and cobalt 2005, challenges in extraction and production* (pp. 457–477). CIM

[70] Dorigo, U. A., Yalcin, T., Duncan, D., & Montgomery, J. (2009). Front line planning and scheduling at Vale Inco's Ni-Cu matte processing plant. In J. Liu, J. Peacey & M. Barati, et al. (Eds.), *Pyrometallurgy of nickel and cobalt 2009, proceedings of the international symposium* (pp. 391–399). CIM.

[71] Warner, A. E. M., Diaz, C. M., Dalvi, A. D., et al. (2007). JOM world nonferrous smelter survey, part IV: Nickel sulfide. *Journal of Metals*, 59, 58

[72] Marcuson, S. W., & Diaz, C. M. (2005). The changing Canadian nickel smelting landscape – late 19th Century to early 21st Century. In J. Donald & R. Schonewille (Eds.), *Nickel and cobalt 2005, challenges in extraction and production* (pp. 179–207). CIM

[73] Mroczynski, S. A. (2009). TBRC slag flux control at the Copper Cliff nickel refinery. In J. Liu, J. Peacey & M. Barati (Eds.), *Pyrometallurgy of nickel and cobalt 2009, proceedings of the international symposium* (pp. 293–304). CIM

[74] Sabau, M., & Bech, K. (2007). Status and improvement plans in Inco's electrowinning tankhouse. In G. E. Houlachi, J. D. Edwards & T. G. Robinson (Eds.), *Copper 07-Cobre 07 proceedings of the sixth international conference, Vol. 5, Electrorefining and electrowinning* (pp. 439–450). CIM

[75] Budac, J. J., Kofluk, R., & Belton, D. (2009). Reductive leach process for improved recovery of nickel and cobalt in the Sherritt hexamine leach process. In J. J. Budac, R. Fraser & I. Mihaylov, et al. (Eds.), *Hydrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 77–85). CIM

[76] Dotterud, O. M., Peek, E. M. L., Stenstad, O., & Ramsdal, P. O. (2009). Iron control and tailings disposal in the Xstrata chlorine leach process. In J. J. Budac, R. Fraser & I. Mihaylov, et al. (Eds.), *Hydrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 321–333). CIM.

[77] Kerfoot, D. G. E., & Cordingley, P. D. (1997). The acid pressure leach process for nickel and cobalt laterite. Part II: Review of operations at Fort Saskatchewan. In W. C. Cooper & I. Mihaylov (Eds.), *Nickel/cobalt 97: Vol. I. Hydrometallurgy and refining of nickel and cobalt* (pp. 355–369). CIM.

[78] MacKenzie, J. M. W., & Virnig, M. J. (2004). Solvent extraction technology for the extraction of nickel using LIX 84-INS. An update and circuit comparisons. In W. P. Imrie & D. M. Lane (Eds.), *International laterite symposium* (pp. 457–475). TMS

[79] Dotterud, O. M., Peek, E. M. L., Stenstad, O., & Ramsdal, P. O. (2009). Iron control and tailings disposal in the Xstrata chlorine leach process. In J. J. Budac, R. Fraser, I. Mihaylov, V. G. Papangelakis & D. J. Robinson (Eds.), *Hydrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 321–333). CIM.

[80] Paatero, E., Nyman, B., Laital, H., et al. (2009). Extraction of nickel with pre-neutralized organic acids using Outotec mixer settler technology. In J. J. Budac, R. Fraser, I. Mihaylov, V. G. Papangelakis & D. J. Robinson (Eds.), *Hydrometallurgy of nickel and cobalt 2009* (pp. 211–220). CIM. Rickelton, W. A., & Nucciarone,

[81] Niihama. (2007). Outline of MCLE (mixed sulfide chlorine leach electrowinning) process. Visitors' guide. Sumitomo Metal Mining Co. Ltd

[82] Jayasekera, S., & Kyle, J. (1999). Electrowinning of nickel from sulphate electrolyte – A review. In A. Taylor (Ed.), ALTA conference 1999 Ni/Co pressure leaching and hydrometallurgy forum and autoclave design and operation symposium. ALTA Metallurgical Services.

[83] Latva-Kokko, M. J. (2006). Iron removal as part of the nickel matte leaching process. In J. E. Dutrizac & P. A. Riveros (Eds.), Iron control technologies (pp. 391–401). CIM.

[84] Stensholt, E. O., Zachariansen, H., Lund, J. H., & Thornhill, P. G. (1988). Recent improvements in the Falconbridge Nikkilverk nickel refinery. In G. P. Tyröler & C. A. Landolt (Eds.), Extractive metallurgy of nickel and cobalt (pp. 403–413). TMS.

[85] Kobayashi, H., & Imamura, M. (2009). The study of mixed sulfide reaction in the chlorine leach system. In J. J. Budac, R. Fraser, I. Mihaylov, V. G. Papangelakis & D. J. Robinson (Eds.), Hydrometallurgy of nickel and cobalt 2009 (pp. 27–37). CIM

[86] Saarinen, T., Lindfors, L. -E., & Fugleberg, S. (1998). A review of the precipitation of nickel from salt solutions by hydrogen reduction. Hydrometallurgy, 47, 309–324.

[87] Palmer, J., Malone, J., & Loth, D. (2005). WMCR – Kalgoorlie nickel smelter operations overview 1972–2005. In J. Donald & R. Schonewille (Eds.), Nickel and cobalt 2005 challenges in extraction and production (pp. 441–455). CIM.