

COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LAS COLAS DEL PROCESO CARON EN MOA, HOLGUÍN, CUBA

Mineralogical composition of tailings from Caron process in Moa, Holguin, Cuba

Arturo Rojas Purón
Alberto Turro Breff

E-mail: artrojaspuron@ismm.edu.cu
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa

RESUMEN

En Moa, provincia de Holguín, dos plantas hidrometalúrgicas procesan cortezas ferroniquelíferas para la extracción de níquel: una emplea tecnología ácida a presión, y la otra, carbonato-amoniaco, conocida como tecnología CARON. La eficiencia metalúrgica de la tecnología CARON en la planta procesadora de níquel Ernesto Che Guevara, reporta valores inferiores al 80 %. En la búsqueda de soluciones que incrementen la eficiencia, se realizan varias investigaciones que van desde el análisis de la calidad de la materia prima suministrada al proceso hasta la caracterización de las colas. Se analizaron, mediante técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopía de absorción atómica y fluorescencia de rayos-X, diez muestras de colas de dos etapas del proceso: lixiviación y recuperación de amoníaco, con el objetivo de determinar la composición mineralógica de las mismas. Se encontró que no existen diferencias sustanciales en la composición de ambas colas y se llega a inferir la formación de maghemita, en lugar de, o conjuntamente con, la magnetita, durante el proceso metalúrgico, por lo que ambas resultan las fases predominantes en las colas analizadas.

PALABRAS CLAVE: Colas, proceso Caron, metalurgia del níquel, difracción de rayos-X, maghemita, magnetita.

ABSTRACT

In Moa, province of Holguin, two nickel plants processes ferronickeliferous weathering crust to obtain

Ni. One of them uses acid technology and the other one CARON process. The metallurgical efficiency of the Caron technology in the nickel plant "Ernesto Che Guevara" reports values bellow 80 %. Several investigations have been done to increase the efficiency which include from the analysis of the quality of the raw materials to the characterization of the tailings. Ten samples of tailings from leaching and ammonia process were analysed by means of X-ray diffraction, atomic absorption spectroscopy and X-ray fluorescence with the purpose of determining its mineralogical composition. It was found that substantial differences don't exist in the composition of both tailings and it was inferred the formation of maghemite, instead of or jointly with the magnetite, during the metallurgical process, being both the predominant phases in the analysed tailings.

KEY WORDS: Tailings, Caron process, nickel metallurgy, X-ray diffraction, maghemite, magnetite.

INTRODUCCIÓN

En Moa, provincia de Holguín, dos plantas hidrometalúrgicas procesan cortezas ferroniquelíferas para la extracción de níquel: una emplea tecnología ácida a presión, y la otra, carbonato-amoniaco, conocida como tecnología CARON. La primera reporta niveles de eficiencia por encima del 90 %, en tanto la segunda no supera el 80 %. En aras de incrementar los niveles de eficiencia de esta última, se llevan a cabo diferentes investigaciones (Reid, 1984; Chang y

Bobkovski, 1993; Chang y otros, 1998; Chang, 1999) que van, desde el análisis de la calidad de la materia prima suministrada al proceso metalúrgico hasta la caracterización de los residuos sólidos no lixiviados o colas del proceso.

Es conocido que en la eficiencia metalúrgica influyen factores de diversa índole, entre los que cabe mencionar la composición de la materia prima mineral. Si la composición química y mineralógica de la materia prima mineral que ingresa al proceso es determinante en la calidad del producto final, el conocimiento de la composición sustancial de las colas obtenidas en cada etapa del proceso metalúrgico es un elemento para considerar, que puede incluso contribuir a incrementar la eficiencia del mismo mediante la modificación de ciertos parámetros operacionales; además, permite trazar líneas perspectivas para el uso de las colas.

No abundan las publicaciones sobre la mineralogía de las colas del proceso CARON en Cuba. Ponce (1979) estudia la mineralogía y composición sustancial de las colas de los depósitos de Nicaro, empleando difracción de rayos-X, microscopía óptica y ensayos térmicos. En 1986, Ponce y otros estudian la granulometría de los residuos sólidos de este proceso en depósitos de Moa.

La presente investigación tiene el objetivo de determinar la composición granulométrica, química y mineralógica de las colas que se obtienen en las plantas de lixiviación y de recuperación de amoníaco en la empresa Ernesto Che Guevara, para precisar las

fases de óxidos de hierro presentes en ese residual industrial.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomó un total de 10 muestras de colas, cinco en la planta de lixiviación y cinco en la de recuperación de amoníaco (Fig. 1). En el diagnóstico y selección de las muestras se empleó el microscopio binocular, tipo TECHNIVAL, con el cual se precisaron características físicas como color, compactación y brillo. El magnetismo de las muestras se evaluó con ayuda de un imán permanente de mano, marca Schoniev-5.

La composición granulométrica se determinó por vía húmeda, usando los tamices: 0,175; 0,147; 0,074 y 0,044 mm. Las determinaciones químicas se realizaron empleando técnicas de fluorescencia de rayos-X para los elementos Ni, Co, Fe, Mg, Cr, Al y Mn; la determinación de la sílice se hizo por Espectroscopía de Absorción Atómica (espectrofotómetro CDN-18). Como método fundamental para las determinaciones mineralógicas se utilizó la técnica de difracción de rayos-X, según método policristalino, utilizando un difractómetro alemán del tipo HZG-4 con radiación de $\text{CoK}\alpha$, régimen de procesamiento de 30 Kv, 20 mA, 2θ : 5 a 80° , y generador de voltaje TUR M-62; para el registro y tratamiento de los datos roentgenométricos se emplearon los softwares ANALIZE y AUTOQUAN, de la SEIFERT X-Ray Technology (Versión 2.26), de procedencia alemana.

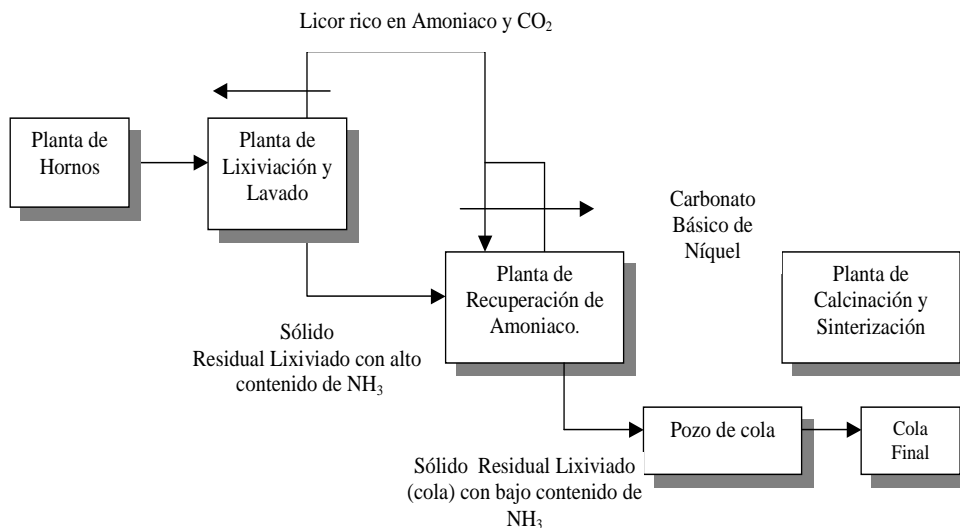


Figura 1. Representación esquemática del proceso CARON.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Granulometría

Se obtuvieron las fracciones granulométricas siguientes: f.1 (+0,175 mm); f.2 (0,175+0,147 mm); f.3 (-0,147+0,074 mm); f.4 (-0,074+0,044 mm), y f.5 (-0,0044 mm). Atendiendo al contenido en % en peso de la muestra (Fig. 2) se obtuvieron, para las colas de la planta de recuperación de amoniaco, tres grupos granulométricos principales: el primero, formado por la fracción granulométrica más fina (f.5), menor de 0,044 mm, que representa alrededor del 66 % en peso de la muestra; el segundo, agrupa las clases granulométricas f.1, f.3 y f.4, y constituye alrededor de un 33 % en peso; el tercer grupo lo integra la clase granulométrica f.2, algo gruesa, con cerca del 2,7 % en peso de la muestra.

Para las colas de lixiviación (Fig. 3) se obtuvieron los mismos grupos granulométricos, que se diferenciaron sólo en el contenido de las fracciones f.2 y f.5, las cuales resultaron aquí ligeramente más abundantes. Estos resultados permiten afirmar que las colas emanadas del proceso CARON en la empresa moense son de granulometría esencialmente fina, lo cual concuerda con lo obtenido por Ponce (1979) para las colas de Nicaro.

Características químicas

La tabla 1 expone los resultados del análisis químico de las colas analizadas. Éstas son esencialmente ferrosas, y alcanzan alrededor de un 68 % de Fe_2O_3 ; presentan, además, contenidos significativos de sílice (alrededor del 12 %), mientras que los óxidos de Mg, Cr y Al alcanzan, como promedio, 7,11; 5,03 y 3,45,

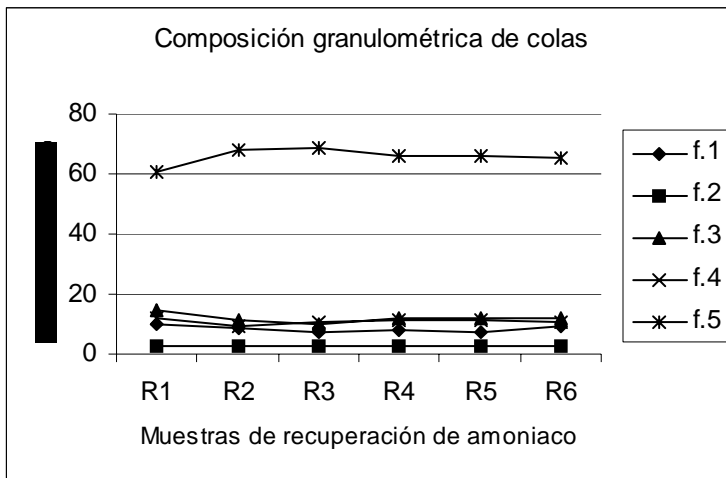


Figura 2. Composición granulométrica de las colas en la etapa de recuperación de amoniaco.

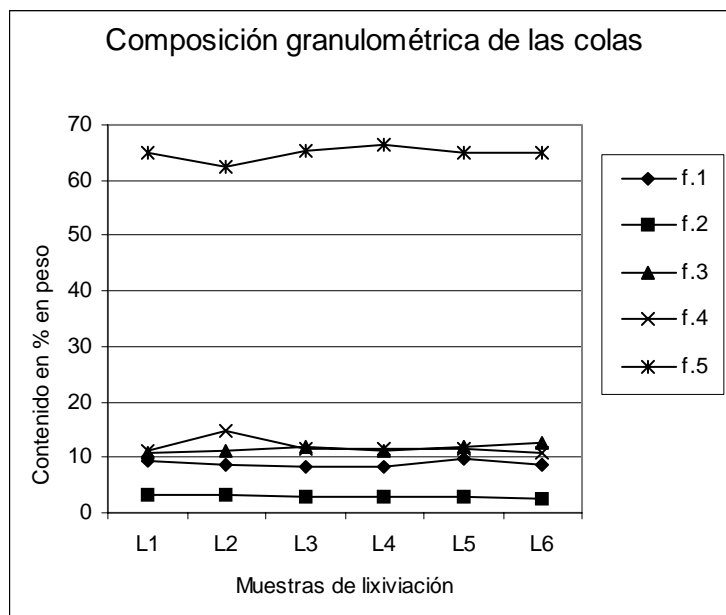


Figura 3. Composición granulométrica de las colas en la etapa de lixiviación.

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS COLAS OBTENIDAS EN LAS ETAPAS DE LIXIVIACIÓN Y RECUPERACIÓN DE AMONIACO

Muestras	Contenido de los óxidos de los componentes en %							
	NiO	CoO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO
R-1	0,38	0,10	68,02	7,13	12,45	3,37	5,11	0,97
R-2	0,36	0,10	68,02	7,13	12,44	3,45	4,78	0,97
R-3	0,36	0,10	68,02	6,88	11,29	3,44	5,00	0,85
R-4	0,36	0,10	68,02	6,96	11,91	3,42	5,20	0,89
R-5	0,37	0,10	67,31	7,31	11,42	3,34	4,89	0,92
L-1	0,33	0,09	68,31	6,88	11,89	3,45	5,04	0,79
L-2	0,41	0,10	68,31	7,96	12,15	3,50	5,03	1,28
L-3	0,37	0,09	68,31	6,88	10,64	3,49	4,79	0,79
L-4	0,22	0,03	55,87	6,86	11,87	3,44	5,42	0,89
L-5	0,39	0,10	68,31	7,10	12,15	3,62	5,04	0,96
Promedio	0,36	0,09	66,85	7,11	11,82	3,45	5,03	0,93

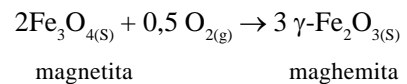
respectivamente. Desde el punto de vista químico no existen diferencias notables entre las colas de una y otra etapa.

Mineralogía

Se detectó la presencia de las fases minerales siguientes: maghemita (γ Fe₂O₃), magnetita (Fe Fe₂O₄), Mg-cromita ((Mg,Fe) Cr₂O₃), cuarzo (SiO₂) y fayalita (Fe, Mg)₂(SiO₄). Los óxidos de Fe, representados por maghemita–magnetita, constituyen las fases minerales principales de las colas analizadas, con un cuadro difractométrico bien definido, tanto en los residuos de la etapa de lixiviación como en la de recuperación de amoniaco (Figs. 4 y 5). Se reconocen físicamente como un material de color negro, brillo semimetálico, fina granulometría y predominantemente magnéticos.

Para comprender las transformaciones de fases que tienen lugar durante la etapa de reducción del proceso CARON, se debe partir de conocer que la materia prima mineral está compuesta fundamentalmente de óxidos de Fe (goethita, hematita, maghemita), y cantidades subordinadas de hidróxidos de Al (gibbsita) y Mn (asbolanas), además de componentes silicatados como cuarzo, olivino y serpentina (Rojas Purón y otros, 1993). Al ser sometidas estas fases minerales a un régimen de reducción de alta temperatura (alrededor de 720 a 820 °C) para obtener hierro y níquel metálicos, el componente ferroso puede dar lugar a la formación de la solución sólida maghemita-magnetita, la que posteriormente, al pasar a los turboaeradores, puede oxidarse y originar la fase maghemita (γ Fe₂O₃) conjuntamente con la magnetita (Fe Fe₂O₄)

(Chang, 2000); por otra parte, la ocurrencia de reacciones químicas de oxidación e hidrólisis de los iones de hierro, da lugar a la formación de sólidos que pueden retener metales como el Ni y el Co, y, por último, la presencia de oxígeno en forma de O_{2(g)} en el ambiente oxidante existente en las etapas posteriores al proceso de reducción, favorece la formación de la fase maghemita según la ecuación:



La idea de la coexistencia de ambas fases luego de la reducción, encuentra respaldo en resultados obtenidos por Ozdemir y Banerjee (1984), quienes al estudiar la transformación de la fase γ Fe₂O₃ a α Fe₂O₃ en muestras sintetizadas, encontraron que la transformación total de la maghemita a hematita no se logra aun a temperaturas de hasta 610 °C y el producto final que obtuvieron fue una mezcla de las dos fases con un 65 % de maghemita. Por otra parte, Campbell *et al.* (1997) establecen la formación de una fase cúbica: magnetita y/o magnetita/maghemita, a partir del calentamiento por encima de 300 °C de la ferrihydrita (Fe₅HO₈.4H₂O) en presencia de carbón vegetal y glucosa; ellos exponen que el Fe²⁺ puede ser parcial o completamente reoxidado formando maghemita y hematita, y añaden que la ocurrencia de maghemita, y no de magnetita, en suelos donde la vegetación ha sido quemada, sugiere la existencia de suficiente oxígeno a alta temperatura que da lugar a la oxidación de magnetita a maghemita. La coexistencia de

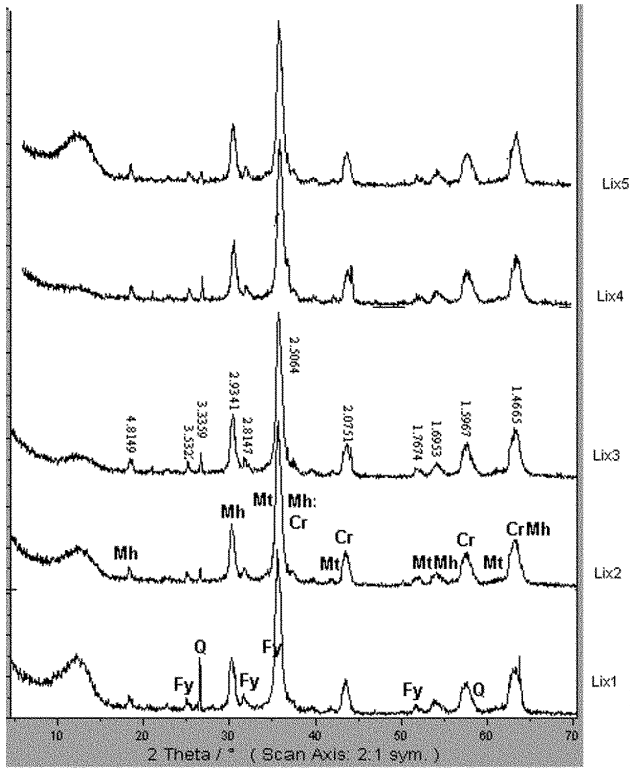


Figura 4. Difractogramas de las muestras de colas en la etapa de lixiviación. Mh: maghemita; Mt: magnetita; Fy: fayalita; Cr: Mgcromita; Q: cuarzo.

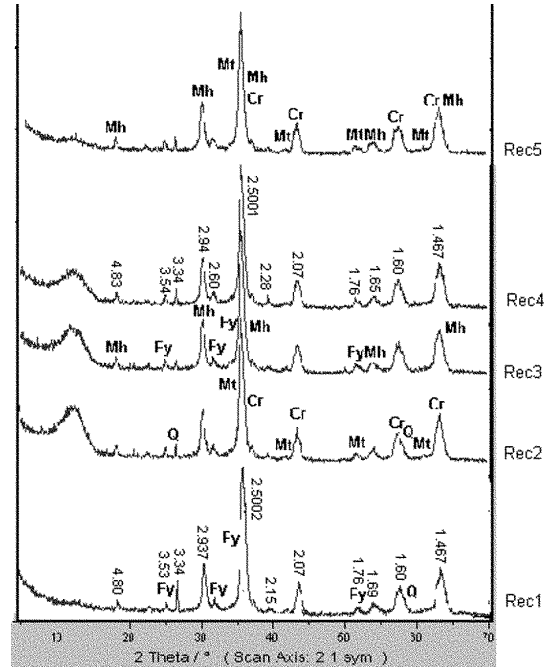


Figura 5. Difractogramas de las muestras de colas en la etapa de recuperación de amoniaco. Mh: maghemita; Mt: magnetita; Fy: fayalita; Cr: Mgcromita; Q: cuarzo.

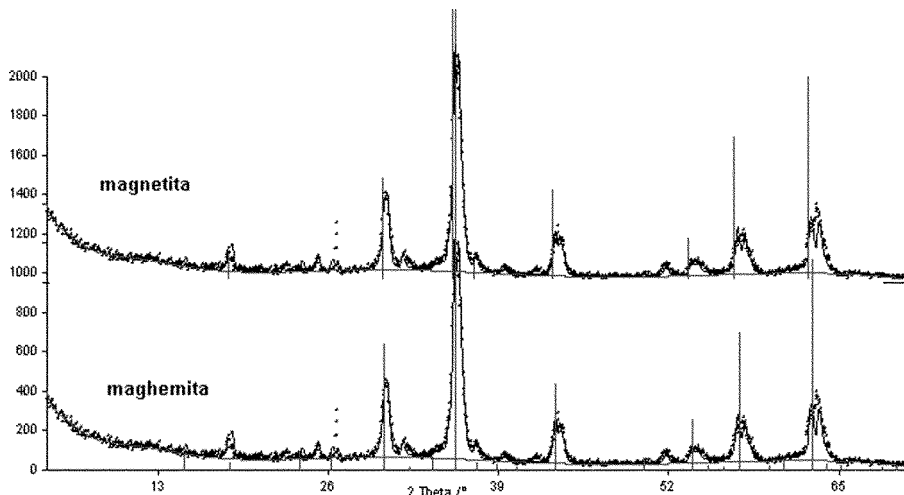


Figura 6. Cuadro difractométrico comparativo de las fases maghemita y magnetita.

maghemita, magnetita y hematita a temperaturas superiores a 600 °C se verifica también en los diagramas de fase, que exponen los campos de estabilidad de los óxidos de hierro en investigaciones realizadas por Garrels y Christ (1965).

Dado su parecido físico y estructural, la distinción entre la maghemita y la magnetita es algo difi-

cultosa. Al respecto, Taylor y Schwertmann (1974 a y b) exponen que la diferencia entre ellas está dada en que en la primera los contenidos de Fe^{+2} son más bajos, el valor de su reflejo difractométrico d_{220} está alrededor de 0,2950 nm y es ligeramente más soluble en ácido oxálico. Singer *et al.* (1995) detectaron diferencias entre estos dos óxidos de hierro,

según su comportamiento con técnicas de extracción selectiva (empleando CBD) y espectroscopía Mössbauer, mientras que Costa *et al.* (1996), utilizando esta última técnica, caracterizan la maghemita de manera más completa, y la proponen como efectiva para el estudio de esta fase de hierro.

Los resultados obtenidos de esta investigación corroboran la presencia de la fase maghemita según un criterio difractométrico, donde el reflejo d_{220} tiene valores más próximos a 0,295 nm que a 0,296 nm. Esto se refuerza con el hecho de que las curvas de ATD obtenidas para colas de estos depósitos (Ponce y otros, 1986) exponen picos exotérmicos de alrededor de los 780 °C, atribuibles a la transformación de la fase γ Fe₂O₃ en α Fe₂O₃. En el gráfico resultante del análisis cuantitativo por difracción de rayos-X, empleando el AUTOQUAN, se observó que los picos difractométricos principales de las colas se ajustan más al patrón de la maghemita que al de la magnetita (Fig. 6), y se observa para esta última cierto corrimiento hacia la izquierda.

La similitud entre las fases magnetita y maghemita, por sus propiedades físicas, magnetismo, patrón de difracción de rayos-X y espectroscopía Mössbauer, es declarada por Van Oorschot (2001), quien expone la necesidad de emplear, a fin de discriminar entre estas dos fases de óxidos de hierro, técnicas recientes para el análisis de rocas magnéticas como son: el análisis de las curvas reversibles de primer orden (conocidas en inglés por las siglas FORC) y los análisis de los componentes de las isotermas de magnetización remanente (IRM, en inglés), las cuales no hemos tenido la posibilidad de aplicar en esta investigación.

Hay que decir que la formación de maghemita durante las etapas iniciales del proceso puede tomarse

como indicador de poca eficiencia en la reducción de las fases ferrosas, lo cual podría ser una de las causas de la baja recuperación del níquel en la tecnología carbonato-amoniaco, al quedar este metal retenido dentro de la estructura de la maghemita. La utilización de técnicas de extracción selectiva pudiera verificar esta idea.

Como fases minerales secundarias en las colas de las etapas de lixiviación (Fig. 4) y recuperación de amoníaco (Fig. 5), aparecen las fases de silicatos de Fe y Mg fayalita [(Fe, Mg)₂SiO₄], del tipo fayalita-magnesiana, que representan alrededor del 12 % en las muestras. Están también las cromoespinelas: Mg-cromita [(Mg,Fe)Cr₂O₃], en una cantidad entre 5,5 y 8 %, y el cuarzo que llega a alcanzar hasta 2,6 % en algunas muestras.

La fase fayalita ha sido detectada según los reflejos difractométricos principales: 0,354 nm; 0,281 nm; 0,25 nm; 0,1769 nm, y corresponde al mayor flujo al tipo fayalita-magnesiana según la tarjeta ASTM 31-633, en tanto la espínela presenta como principales reflejos: 0,250 nm; 0,207 nm; 0,160 nm; 0,146 nm, atribuibles a la Mg-cromita, según la tarjeta ASTM 10 – 351; no se descarta la presencia de cierta cantidad de donathita [(Fe,Mg)(Cr,Fe)₂O₄], como fases isoestructurales de las espínelas cromíferas. La fase de cuarzo se detecta según los reflejos: 0,34 nm y 0,160 nm, no descartable el 0,425 nm, aunque con poca intensidad, esta fase está avalada, además, por el contenido de hasta 12 % de SiO₂ que llegan a alcanzar muchas de estas muestras (Tabla 1).

Al valorar la cantidad de las distintas fases minerales en los residuos de cada proceso (Tablas 2 y 3) se observó que las fases maghemita y magnetita constituyen entre el 84 y 88 %. En un segundo lugar aparece la fase de olivino fayalita magnesiana con un

TABLA 2. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA CUANTITATIVA, SEGÚN RECÁLCULO MINERALÓGICO, DE LAS COLAS DE LIXIVIACIÓN					
Muestras	Contenido en % por muestras				
	Lix1	Lix2	Lix3	Lix4	Lix5
Fayalita	10,18	11,30	12,17	12,22	11,10
Maghemita	36,50	37,10	36,85	34,52	38,20
Magnesiocromita	7,87	5,54	8,85	7,59	5,98
Magnetita	42,80	45,40	41,03	43,97	44,20
Cuarzo	2,63	0,66	1,11	1,70	0,48
Total	99,98	100,00	100,01	100,00	99,96

Observaciones: Lix: del proceso de lixiviación

TABLA 3. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA CUANTITATIVA, SEGÚN RECÁLCULO MINERALÓGICO, DE LAS COLAS DE RECUPERACIÓN DE AMONIACO

Muestras	Contenido en % por muestras				
	Rec1	Rec2	Rec3	Rec4	Rec5
Fayalita	12,34	12,55	11,71	11,25	13,62
Maghemita	37,78	38,69	39,60	38,70	38,50
Magnesiocromita	6,81	6,78	6,81	6,50	6,45
Magnetita	42,27	41,88	41,80	43,30	40,30
Cuarzo	0,80	0,10	0,12	0,26	1,14
Total	100,00	100,00	100,04	100,01	100,01

Observaciones: Rec: muestras del proceso de recuperación de amoniaco.

contenido de alrededor del 12 %; las espínelas (Mg-cromita-donathita) están del 5,2 al 8 %, y la fase de cuarzo no supera el 2,6 %.

No se observaron diferencias significativas en relación con el contenido de las fases minerales principales (maghemita y/o magnetita) entre la etapa de lixiviación y la de recuperación de amoniaco. Sí se encontró que en las colas de lixiviación la fase de espínelas se encuentra en mayor cantidad y más heterogéneamente distribuida que en las de recuperación de amoniaco, y que en estas últimas existe menos cuarzo y más fayalita que en las primeras.

CONCLUSIONES

1. Las colas obtenidas en el proceso CARON a partir de menas lateríticas de Ni presentan tres grupos granulométricos principales: uno predominante, constituido por la fracción menor de 0,044 mm, que representa alrededor del 66 % en peso de la muestra; otro que agrupa las clases granulométricas f.1, f.3 y f.4, y constituye alrededor de un 33 % en peso, y el compuesto por la clase granulométrica f.2 (-0,175 + 0,147 mm), algo gruesa, que representa cerca del 2,7 % en peso de la muestra.
2. No existen diferencias notables en cuanto a composición química entre las colas de una y otra etapas.
3. Los óxidos de Fe maghemita y/o magnetita constituyen las fases minerales principales que componen las colas derivadas de los procesos de lixiviación y recuperación de amoniaco en la planta niquelera Ernesto Che Guevara.
4. La formación de maghemita durante las etapas iniciales del proceso puede tomarse como indicador de poca eficiencia en la reducción de las fases ferrosas y podría ser la causa de la baja recuperación del níquel en esta tecnología, al quedar este metal retenido dentro de la estructura de la maghemita.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer al laboratorio del Centro de Investigación de las Lateritas (CIL) por la realización de los análisis químicos; al Dr. Joaquín Proenza, de la Universidad de Barcelona, España, por los análisis de difracción de rayos-X; al Dr. Eulicer Fernández Maresma, por las sugerencias emitidas; al Dr. Antonio Chang Cardona, por la información complementaria, y a Bárbara, mi esposa, por su valiosa ayuda en la revisión y corrección del texto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMPBELL A.S., U. SCHWERTMANN, P. A. CAMPBELL, 1997: "Formation of cubic phases on heating ferrihydrite", *Clay minerals*, 32 :615 – 622.
- CHANG, A., 1999: "Una visión sobre las reservas estratégicas de eficiencia metalúrgica en la tecnología carbonato amoniacal", *Minería y Geología*, XVI(1) :76-82.
- CHANG, A., 2000: "¿Cómo extraer más cobalto sin afectar níquel en la lixiviación carbonato amoniacal de menas lateríticas reducidas?", *Minería y Geología* XVII (2) :47-53.
- CHANG, A. Y A.G. BOBKOVSKI, 1993: "Estudio experimental sobre la hidrólisis de los iones de hierro durante la lixiviación carbonato amoniacal de los minerales oxidados de níquel previamente reducidos", *Minería y Geología*, X (2):75-79.
- CHANG, A., J.I. RODRÍGUEZ, I.N. BELOGLASOV, 1998: "Cinética de la lixiviación carbonato amoniacal del mineral laterítico reducido industrialmente bajo aeración diferenciada", *Minería y Geología*, XV(3) :23-29.
- COSTA, G.M., C. LAURENT, E. DEGRAVE, R. E. VANDENBERGHE, 1996: "A comprehensive Mössbauer study of highly-substituted aluminum maghemite", *Geochemical Society*. 5 Special Publication:93-104.
- GARRELS, R.M., C.L. CHRIST, 1965: *Solutions, minerals and equilibria*, 450 pp., 6. ed., San Francisco (California), Freeman Copper and Company.
- OZDEMIR, O., S.K. BANERJEE, 1984: "High temperature stability of maghemite γ Fe₂O₃", *Geophysical Research Letters*, 11(3): 161- 164.

- PONCE, N., I. ALTARRIBA, D. CARRILLO, 1986: "Composición sustancial del yacimiento artificial Colas de Moa", *Revista Tecnológica -Serie Geológica-*, 16(2) :66-75.
- PONCE, N., 1979: "Mineralogía y composición sustancial del yacimiento artificial Colas de Nicaro", *La Minería en Cuba*, 5 (3) :30-36.
- REID, J.G., 1984: "Algunas observaciones sobre las características de la tostación, lixiviación y lavado del mineral laterítico de Greenvale", *Boletín Técnico -Serie Níquel-* (1):29-40.
- ROJAS PURÓN A., M. FERNÁNDEZ, A. LAPIN, 1993: "Valoración mineralógica del material procesado en la empresa Ernesto Guevara", *Minería y Geología*, 10(2):55-59.
- SINGER, M.J., L. H. BOWEN, K. L. VEROSUB, P. FINE, J. TENPAS, 1995: "Mössbauer spectroscopic evidence for citrate-bicarbonate-dithionite extraction of maghemite from soils", *Clays and clay minerals*, 43(1):1-7.
- SOFTWARE ANALIZE, 1999: SEIFERT X - Ray Technology Versión 2.26, *Manual del usuario*, 299 pp., República Federal de Alemania.
- SOFTWARE AUTOQUAN, 1999: SEIFERT X - Ray Technology Versión 2.26, *Manual del usuario*, 62 pp., República Federal de Alemania.
- TAYLOR Y SCHWERTMANN, U., 1974a: "Maghemite in soils and its origin I: Properties and observations on soil maghemites", *Clay minerals*, 10 :289-298.
- TAYLOR Y SCHWERTMANN, U., 1974b: "Maghemite in soils and its origin II: Maghemites syntheses at ambient temperature and pH 7", *Clay minerals*. 10. pp 299-308.
- VAN OORSCHOT I.H.M, 2001: "Chemical distinction between lithogenic and pedogenic iron oxides in environmental magnetism: A search for the perfect solution", *Geologica ultraiectina*, no. 208, 197 pp., Utrecht University. (Doctoral Thesis).