

CONCEPCIÓN NOVEDOSA DE LA REUTILIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS DE LA INDUSTRIA HIDROMETALÚRGICA NIQUELÍFERA CUBANA

NEW CONCEPTION OF THE REUTILIZATION OF SOLID WASTE FROM CUBAN NICKELIFEROUS HYDROMETALLURGICAL INDUSTRY

Rafael Quintana Puchol^{1,3}, Evelyn Rodríguez Sosa², Lorenzo Perdomo González³,
Yunaydi Paumier Castañeda⁴ y Liena Yanes Sierra¹*

¹ Departamento de Licenciatura en Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

² Centro de Estudios de Química Aplicada (CEQA). Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

³ Centro de Investigaciones de Soldadura (CIS). Facultad de Ingeniería Mecánica e Industrial. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

⁴ Departamento de Metalurgia, Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa (ISMM) Dr. Antonio Nuñez Jiménez, Las Coloradas s/n, CP 83300, Holguín, Cuba.

Recibido: Marzo 16, 2016; Revisado: Mayo 5, 2016; Aceptado: Junio 6, 2016

RESUMEN

Los procesos industriales hidrometalúrgicos ácido y carbonato-amoniaco de las menas níquelíferas cubanas producen miles de toneladas anuales de residuos sólidos, los cuales son vertidos en grandes presas, que contaminan el medio ambiente y, además, ocupan amplias extensiones de posibles áreas de terreno cultivable. Estas colas presentan contenidos apreciables de diversos minerales, que contienen hierro, aluminio, cromo, níquel, silicio, entre otros elementos metálicos pesados. Estos residuos níquelíferos ferralíticos constituyen una atractiva fuente de materia prima, la cual se puede aprovechar para obtener productos de apreciable demanda y alto valor de uso. El proceso aluminotérmico, usando residuos (virutas y trozos) de la carpintería de aluminio y chatarra de este metal, ofrece un atractivo método metalúrgico para la elaboración de estos residuos sólidos níquelíferos. La pirometalúrgica aluminotérmica ofrece ventajas económicas y de ahorro energético encomiables y, además, no produce residuales

Copyright © 2016. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

* Autor para la correspondencia: Rafael Quintana, Email: rquin@uclv.edu.cu

sólidos, enmarcándose este método en el rango de producción más limpia. Mediante el proceso aluminotérmico de estas colas níquelíferas se obtienen simultáneamente un metal semejante a una fundición blanca y una escoria de alúmina y espinelas con alto grado de abrasión.

Palabras clave: colas níquelíferas, aluminotermia, cerámicas y aleaciones especiales.

ABSTRACT

The acid and ammoniacal-carbonate hydrometallurgical industrial processes of the Cuban nickeliferous mines produce yearly, thousands tons of solid wastes, which are dumped in big waste dams that pollute the environment and, besides, they occupy big extensions of possible cultivated land areas. These hydrometallurgical tailings present appreciable contents of various minerals, which contain iron, aluminum, chrome, nickel, silicon, among other heavy metal elements. These nickel-ferriferous wastes constitute an attractive raw material source, which can be useful to obtain products of substantial demands and high use value. The aluminothermic process, using wastes (shavings and sawdust) of the aluminum carpentry and this metal's scrap, offers an attractive metallurgical method for the elaboration of the nickeliferous solid waste. Alumino-pyrometallurgical process offers commendable economic and energetic saving advantages and, besides, does not produce residual solids; therefore, this method belongs to the cleaner-production range. By means of the aluminothermic process of these nickeliferous tailings, a similar metal to a white iron and a slag of alumina and various spels type with high grade of abrasion are simultaneously obtained.

Key words: nickeliferous tailing, aluminothermy, special ceramics and alloys.

1. INTRODUCCIÓN

Al norte de la provincia de Holguín se encuentran enclavadas dos plantas hidrometalúrgicas que procesan cortezas de intemperismo ferroniquelíferas para la extracción de níquel y cobalto, las cuales utilizan tecnologías diferentes: una mediante el proceso carbonato-amoniacal (CARON) y la otra por el proceso con ácido sulfúrico a presión (Hernández-Estrada y col., 1974).

El laboreo extractivo y de beneficio (concentración) de la mena útil industrialmente y el accionar de la industria metalúrgica provocan irremediablemente residuales sólidos. Estos residuos mineros se pueden clasificar a “grosso modo” de la forma siguiente:

- I. Los residuos de la propia extracción minera
- II. Los vertidos de las plantas de beneficio y concentrado del mineral
- III. Los residuos de las plantas metalúrgicas de extracción y refinación

Los dos primeros tipos presentan cierta compatibilidad con el medio ambiente, pero los residuos del tercer tipo son generalmente muy agresivos con el medio ambiente, que puede afectar el terreno y fuentes acuíferas subterráneas, donde se ha vertido el residuo minero-metalúrgico líquido (RMML) o sólido (RMMS), (De la Gándara, 1976). Este último tipo de residuo es objetivo de estudio en este trabajo, el cual consiste en concebir una forma de reutilización de los residuos de la industria níquelífera cubana.

En Cuba existe una enorme riqueza niquelífera agazapada en minerales lateríticos, producto de la corteza de intemperismo. Se estima que el potencial niquelífero de los yacimientos en Cuba sobrepasa $2,4 \cdot 10^7$ t de níquel, posicionando a ese país como uno de los de mayor reserva de Ni a nivel planetario (USGS, 2014). La industria extractiva del mineral niquelífero de región nororiental de Cuba genera alrededor de 3 millones de toneladas de escombros, mientras la industria hidrometalúrgica del níquel y cobalto produce anualmente aproximadamente 139 millones de toneladas de colas, de las cuales el 55,4 % corresponde al proceso CAROM (proceso carbonato-amoniaco) (García, 2012). Estas colas por su alto contenido de metales pesados y que son transportadas por soluciones amoniacales, las cuales constituyen, por diversos efectos, un considerable impacto ambiental. Por estas causas es obligatorio buscar alternativas de utilizar ecológicamente estas colas, tanto de forma directa como indirecta, para mitigar su efecto dañino. Estas colas se pueden considerar como menas de baja ley referente al Ni, Co, Cr y otros metales, pero se pueden catalogar como menas industriales respecto al Fe. Estas características químicas convierten a estas colas como excelentes candidatas para utilizarlas como materia prima de procesos de extracción reductiva aluminotérmica para obtener aleaciones multicomponentes.

La caracterización de las propiedades químicas, físicas, físicas y granulométricas de los residuos minero-metalúrgicos sólidos (RMMS) son de vital trascendencia, debido a que estas propiedades dependen, en primera instancia, de la composición mineralógica de las menas lateríticas (materias primas) y del tipo de proceso metalúrgico utilizado para extraer u obtener elementos o compuestos químicos (metales, no-metales, óxidos, sulfuros, sales y otros).

A consecuencia del complejo proceso hidrometalúrgico de extracción de Ni y Co, se exige que la mena seleccionada, para ser elaborada, cumpla con ciertos requisitos indispensables de composición química y mineralógica, por lo que las colas finales presentan una determinada estandarización, relativamente estable dentro de determinados parámetros, de las composiciones química y física. Según lo reportado por (Rojas-Purón y Turro-Breff, 2003), que expone, debido a la escasez de reportes publicados sobre la composición física y composición granulométrica de las colas de los procesos hidrometalúrgicos de extracción del níquel en Cuba, se hace necesario retomar la caracterización de estas colas. En 1979 se reporta la composición mineralógica y química de las colas de los depósitos de Nicaro, empleando difracción de rayos-X, microscopía óptica y ensayos térmicos, Ponce (1979). Posteriormente, en 1986, el mismo investigador estudia la granulometría de los residuos sólidos de este proceso en depósitos de Moa, Ponce (1986). A pesar de esta escasez de otras referencias informativa, estas colas hidrometalúrgicas constituyen una fuente atractiva para obtener por métodos aluminotérmicos metales complejos y cerámicas multicomponentes (Quintana-Puchol y col., 2014).

Hasta la actualidad, no existe en Cuba antecedentes de procesar las colas por métodos de reacciones aluminotérmicas autosostenidas para obtener simultáneamente productos metálicos y cerámicos.

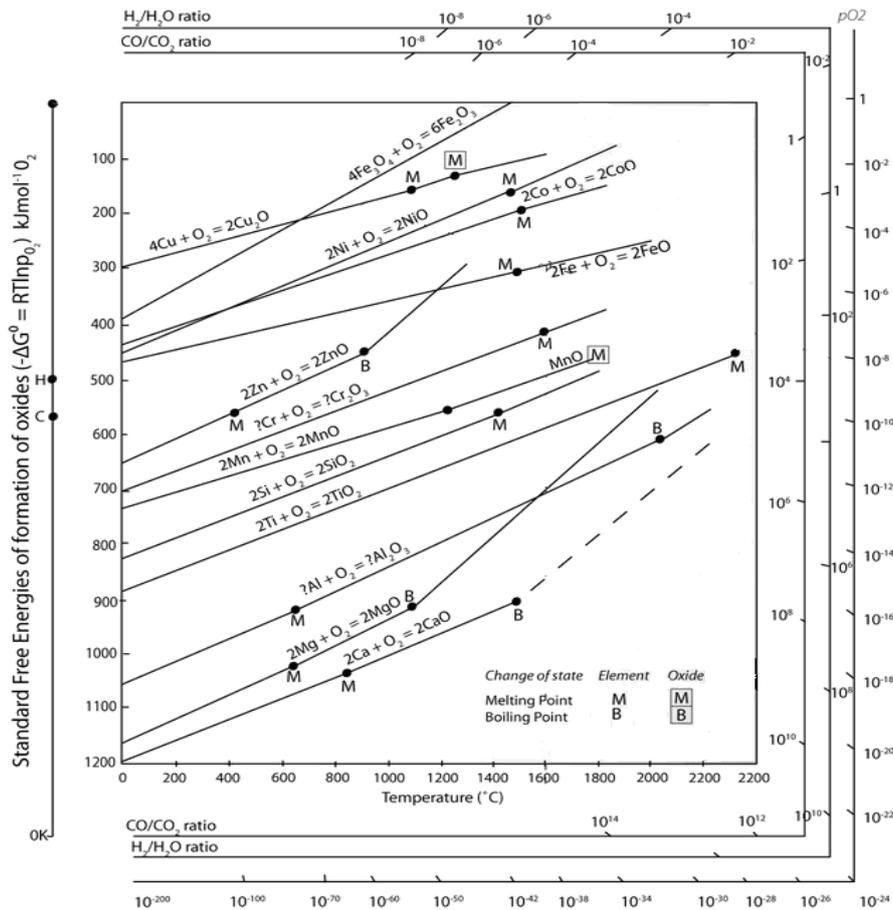


Figura 1. Diagrama de Ellingham, herramienta estratégica para diseño de las reacciones aluminotérmicas

Las colas resultantes de los procesos hidrometalúrgicos de las lateritas niquelíferas deben presentar una composición química y mineralógica constante, pero en la realidad ellas presentan distintas características químicas y físicas por zonas a lo ancho, largo y profundidad de cada presa. Esto se debe a la ocurrencia de una diferenciación topográfica y volumétrica de los diferentes procesos de meteorización y de metamorfosis, que ocurren en la superficie e interior de los depósitos de cola en el transcurso del tiempo. Estas alteraciones en las características de los depósitos de cola conllevan zonalmente a presentar diferentes características químicas y mineralógicas de las muestras de colas extraídas.

Las herramientas analíticas que deben ser usadas son aquellas que brinda información sobre la granulometría (juego de tamices y granulómetro LASER), composición química (ICP-MS y FRX) y la mineralogía (DRX). También para trazar una estrategia de la ocurrencia de las reacciones de reducción aluminotérmicas se debe auxiliarse primeramente de los rudimentos esenciales de la termodinámica clásica usando el diagrama de Hellingham, que predice por medio de la energía libre de Gibbs (ΔG°) la posibilidad de ocurrencia de la reducción aluminotérmica de los óxidos libres y combinados presentes en las diferentes rocas de minerales oxidados como pirolusita y cromitas, así como residuos industriales como por ejemplo colas hidrometalúrgicas de la obtención de níquel (véase Figura 1), (Quintana-Puchol y col., 2014 y 2015).

Ha sido reportado por la literatura especializada que el mecanismo y las peculiaridades de las reacciones aluminotérmicas aún no son de total conocimiento y dominio, aunque

se han pretendido esclarecer sus tendencias por termodinámica y valorar las etapas por análisis térmico diferencial y termogravimétrico conjugados con análisis de difracción de rayos-X, herramientas analíticas eficaces de gran fuerza de diagnóstico de la química del estado sólido, pero aún no se ha logrado esclarecer inequívocamente aspectos definitorios sobre el mecanismo de la reacción (Park et al., 2010; Asay et al., 2004).

Las materias primas usadas en la formulación de las termitas han sido muy disímiles pero no todas ha tenido un alcance de aplicación industrial con perspectiva de éxito (García-Jacomino y col., 2015). Tal vez esto sea consecuencia de los altos precios actuales de la chatarra y del metal puro como agente reductor.

El propósito de este trabajo es realizar una valoración de los productos obtenidos por reacciones aluminotérmicas autosostenidas al procesar mezclas metalúrgicas diseñadas previamente por valoración estequiométrica a partir de la composición química de las colas seleccionadas de los procesos hidrometalúrgicos de lateritas niquelíferas instalados en Cuba, constituye una novedosa vía de utilizar estos residuos contaminantes y obtener de ellos productos de alto valor agregado.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las reacciones aluminotérmicas autosostenidas entre óxidos de hierro libres (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ y Fe₃O₄) y otros óxidos libres y combinados presentes de las colas de la industria niquelífera cubana y una mezcla conveniente de virutas y polvo de aluminio constituye aparentemente una clásica termita. La reacción autosostenida se distingue por establecer una controlada velocidad de reacción y mediante la estequiometría se diseñan las características de los productos de la reacción, lo cual apunta hacia un campo atractivo para la reutilización de los residuos sólidos contaminantes de la industria hidrometalurgia del níquel sin provocar nuevos residuos sólidos alguno. Estos residuales industriales hidrometalúrgicos (colas) presentan un indiscutible impacto medioambiental negativo, por lo tanto su utilización usando métodos compatibles con el medio ambiente permite obtener una producción más limpia. El conocimiento de la composición química, física y granulométrica de estas colas industriales es un paso imprescindible.

En la revisión bibliográfica existen abundante trabajos referidos a la síntesis de materiales por la combustión activada y autosostenida de reactante sólidos (Park et al., 2010).

El reconocimiento de este método como vía de síntesis para obtener productos de altas prestaciones, que por otras vías convencionales sería imposible obtener, es alentador para ser aplicado en las condiciones de Cuba usando como materia prima las colas niquelíferas.

En este caso, este tipo de reacciones autosostenidas y activadas instantáneamente por una acción breve del arco eléctrico, se basa primeramente en diseñar mediante estequiometría una formulación de una mezcla conveniente de los reactantes bien caracterizados, a partir de las cuales se puede lograr, de forma simultánea y sostenible, obtener, sin casi uso de energía, varios productos con características muy disímiles (metales y cerámicas) de alta prestación y apreciable valor agregado.

Un requisito indispensable a tener en cuenta en la caracterización de las colas de industrias niquelíferas es la determinación las características granulométricas de las

misma. Para esta determinación granulométrica se utilizaron dos métodos: uno por tamización y otro mediante un granulómetro laser.

En el primer método se utilizó una serie de tamices con una secuencia en la apertura de orificio de la malla del tamiz de: 1180, 850, 600, 425, 300, 250, 180, 150, 106, 75, 63 y 38 µm. Este método tiene, también, como objetivo coleccionar determinadas cantidades de cola por clase granulométrica para posteriores análisis.

La utilización complementaria de un granulómetro LASER modelo “Microtrac-s3500” en la determinación de la granulometría de las colas, se debe a que el contenido de la fracción < 50 µm en éstas supera el 60 % de la masa inicial. Los análisis granulométricos se realizaron sin que las muestras fueran previamente tratadas con defloculante y ultrasonido, pero si solo con agua destilada mediante agitación mecánica durante 10 min. La valoración de los estadísticos, que describen el comportamiento granulométrico, se realizaron utilizando la función phi [$\phi = -\log_2(d_i)$] (Blott & Pye, 2001), véase Tabla 1.

La determinación de las densidades de las clases granulométricas obtenidas por tamización se realizó mediante un pentapicnómetro modelo PENTAPYC 5200e “Quantachrome Instruments”, el cual permite la determinación, de forma simultánea y rápida, de la densidad de polvos de hasta cinco muestras.

Tabla 1. Parámetros estadísticos que describen las características de las curvas granulométricas

<i>Parámetro</i>	<i>Referencia, Blott y Pye (2001),</i>	<i>Modo de cálculo estadístico</i>
Mediana, (M_d)	Eficiencia, (64 %)	$M_d = d_{50}$
Media (M_z)	Eficiencia, (88 %)	$M_z = \frac{\phi_{16} + \phi_{50} + \phi_{84}}{3} = \sqrt[3]{d_{16} * d_{50} * d_{84}}$
Desviación estándar del gráfico inclusivo (S_{dt})	Eficiencia, (79%)	$S_{dt} = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{4} + \frac{\phi_{75} - \phi_{25}}{6,6}$
Asimetría gráfica Inclusiva (S_{kl})	-	$S_{kl} = \frac{\phi_{25} + \phi_{16} - 2\phi_{10}}{2(\phi_{84} - \phi_{16})} + \frac{\phi_{75} + \phi_{25} - 2\phi_{50}}{2(\phi_{75} - \phi_{25})}$
Curtosis gráfica (K_G)	-	$K_G = \frac{\phi_{92} - \phi_{08}}{2,44(\phi_{75} - \phi_{25})}$
$\phi_i = -\log_2(d_i)$; i: percentil de masa acumulada en i-% para un tamaño de grano d_i		

La determinación de las densidades y los volúmenes verdaderos de las colas y de sus clases granulométricas se basa en el principio de Arquímedes (desplazamiento del fluido) y la ley de Boyle (expansión de gas). El gas utilizado en el pentapicnómetro es dinitrógeno (N₂), gas que garantiza una mayor exactitud debido a que él penetra con mayor facilidad en los poros finos de los granos, aunque puedan ser usados varios tipos de gases (Ne, Ar y otros).

Para este análisis químico se sometieron las muestras de las tres industrias hidrometalúrgica y sus dos respectivas replicas a una descomposición por fusión como se describe a continuación. En una balanza analítica se seleccionó de cada una de las

muestras una masa 0,0500 g con una precisión de $\pm 0,0001$ g dentro de un crisol de platino. A la muestra pesada se agregaron $0,1700 \text{ g} \pm 0,0001$ g de metaborato de litio (LiBO_2). Posteriormente, las muestras dentro de los crisoles fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno mufla a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. A continuación, cada crisol con la masa fundida fue transferido para un vaso de precipitado con 200 mL de HCl a 2 molar, donde se realizó la digestión de la masa fundida bajo agitación magnética a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora disolviéndose todo el contenido. El contenido final fue transferido cuantitativamente para un matraz aforado de 500 mL y enrasado. La disolución fue trasladada a un envase plástico debidamente identificado inerte a la solución y posteriormente analizada en el ICP-MS.

La determinación de las fases presentes en los residuos sólidos industriales (colas) y en sus clases granulométricas, así como en los productos de la síntesis aluminotérmica, se realizó por difracción de rayos-X. Las muestras en polvo se trituraron y se tamizaron hasta un tamaño de grano $< 63 \text{ }\mu\text{m}$ y posteriormente fueron tratadas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. El análisis roentgenométrico se realizó en un difractómetro de la marca Rigaku, equipado con ánodo de cobre y filtro de níquel y operado con un voltaje de 35 kV y 15 mA ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$) en un intervalo angular entre 2° y 100° con una velocidad angular de $0,05^\circ/\text{min}$. La identificación de todas las fases cristalinas fue realizada mediante comparaciones con el banco de datos del software JADE 9.0 y auxiliándose con informaciones descritas en la literatura especializada.

Las reacciones de las mezclas aluminotérmicas se realizó en un crisol de grafito con alma cónica de una capacidad de 3 litros, que permite la fácil extracción de los productos solidificados: metal y cerámica. La energía de ignición de la reacción aluminotérmicas se realiza mediante un electrodo de alambre de bajo carbono ($< 0,2 \text{ } \%$ C) de 5 mm de diámetro energizado con una corriente directa de 30 V y 150 A, la cual es suministrada por una fuente Mansfer de 1000 A de corriente máxima y 48 V de voltaje en vacío.

La energía de ignición de las reacción aluminotérmicas se realiza mediante un electrodo de alambre de bajo carbono ($< 0,2 \text{ } \%$ C) de 5 mm de diámetro energizado con una corriente directa de 30 V y 150 A, que es suministrada por una fuente Mansfer de 1000 A de corriente máxima y 48 V de voltaje en vacío. La duración para una mezcla de 1 kg sin prensar es de 11 segundos.

Para la caracterización de los productos de la reacción aluminotérmica se utilizó un espectrómetro de XRF/EDX modelo ZSX Primus II, que analiza la energía asociada a la radiación emitida por los elementos. En este instrumento tiene instalado un tubo con ánodo de rodio (Rh), cristales analizadores y detectores que permite determinar las líneas de energía K_α , K_β , L_α y L_β de los elementos desde el berilio (^4Be) hasta el uranio (^{92}U). Las muestras de cerámica fueron pulverizadas a un tamaño de grano $< 63 \text{ }\mu\text{m}$. Las muestras de polvo fueron amasadas en una resina que se moldeó en forma de pastilla cilíndrica (diámetro 1 cm y altura 0,3 cm) y posteriormente tratadas térmicamente a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Los trozos de la fase metálica obtenida se cortaron y maquinaron para obtener poliedro cuya superficie superior es rectángulo de 15 mm·10 mm y su altura 5 mm y la superficie superior fue pulida.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los datos experimentales obtenidos mediante el granulómetro LASER se determinó el desarrollo de las curvas de frecuencia y sumatorias granulométricas de las muestras de las colas de las tres industrias niquelíferas cubanas, que están representadas en la Figura 2.

Visualmente, el aspecto de todas las curvas de frecuencia presenta más de un máximo (polimodales), lo cual indica que es muy probable que cada máximo (moda) debe estar asociado a las características granulométricas predominantes de una fase mineralógica determinada. En la curva de frecuencia de la muestra de Nicaro se observa un amplio solapamiento de los dos máximos, lo cual impide determinar con exactitud uno de los dos máximos (modas). Ese mismo comportamiento granulométrico se manifiesta, en la zona de los granos finos, en la muestra de Moa-C, pero más desplazado el solapamiento a regiones de granos aún más finos. Esta similitud del comportamiento de ambas muestras puede atribuirse a que son productos de procesos hidrometalúrgicos con la misma tecnología. No obstante la muestra Moa-C presenta otro máximo a 352 μm . El desplazamiento de máximos y la presencia de otro máximo pueden argumentarse por las diferencias mineralógicas de las materias primas utilizadas en cada proceso.

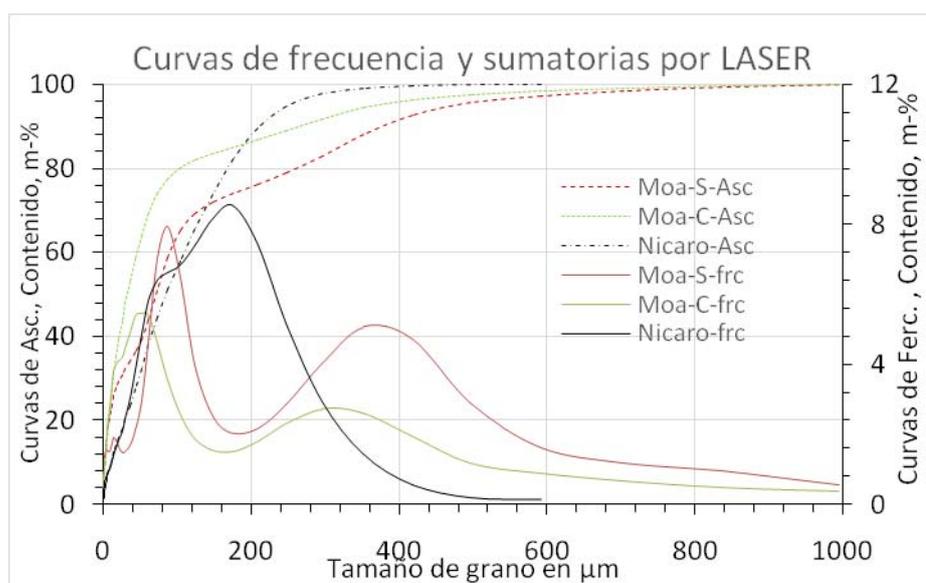


Figura 2. Curvas granulométricas de frecuencia (frc) y sumatoria ascendente (Asc) de las colas de las tres industrias niquelíferas cubanas: Pedro Sotto Alba (Moa-S), Moa proceso CARON (Moa-C) y Nicaro proceso CARON (Nicaro)

En la Tabla 2 se exponen los valores de las modas de las curvas de frecuencia de cada muestra de cola.

Tabla 2. Valores de las modas (Mo) de las curvas de frecuencia de las colas

<i>Muestra de cola</i>	<i>Mo-1, μm</i>	<i>Mo-2, μm</i>	<i>Mo-3, μm</i>
Moa-S	18,5	87,99	352,0
Moa-C	19*	62,22	296,6
Nicaro	88*	176,83	-
* = valores aproximados			

A partir de estas curvas sumatorias se determinaron los valores experimentales de los percentiles necesarios (véase Tabla 1), con los cuales se calcularon los valores de los estadísticos empíricos, que describen inequívocamente las características granulométricas de la población de granos de cada tipo de cola (Tabla 3).

Tabla 3. Valores de los estadísticos de las curvas granulométricas sumatorias de las colas

<i>Moa-S</i>		<i>Moa-C</i>		<i>Nicaro</i>	
Md, μm	72,52	Md, μm	33,34	Md, μm	85,32
Mz, μm	128,5	Mz	65,9	Mz	96,84
Sdt	14,73	Sdt	9,33	Sdt	7,78
Ski	0,627	Ski	0,738	Ski	0,2809
K _G	1,088	K _G	2,275	K _G	0,901
d _p , μm	147,76	d _p , μm	92,31	d _p , μm	77,56
d _p : valor promedio del tamaño del grano de la población Moa-S: Pedro Sotto Alba, C: CARON					

De la Tabla 3 se observa diferencias entre las medianas (Md), parámetro granulométrico que indica el tamaño de grano que divide la población granos en dos partes con igual masa (punto de equilibrio) y define la frontera entre la zona de granos finos y la de los granos gruesos. Las medianas de las colas que difieren en mayor grado, a pesar de ser producto de la misma tecnología, son las correspondientes a Moa-C y Nicaro, aspecto que debemos atribuirle a la relación mineral de la materias primas original es (laterita/serpentina) en la mezcla a procesar, donde la serpentina presenta una relativa mayor influencia en los granos gruesos.

Entre los valores de los estadísticos media aritmética (Mz) y valor promedio ponderado del tamaño de grano (d_p), ambos son buenos estimadores de la esperanza matemática y todos los valores de estos estadísticos correspondientes a las tres colas se encuentran a la derecha de las medianas (Md), en la zona de los granos gruesos. La correspondencia entre ellos es esperada para cada tipo de cola, aunque los correspondientes a Moa-C se desvían ligeramente de la tendencia general.

Los valores del estadístico, asimetría gráfica inclusiva (S_{ki}), correspondientes a distribuciones granulométricas de los tres tipos de cola, presentan la misma tendencia, la cual expresa que todas las distribuciones son fuertemente asimétricas en el sentido de los granos finos.

En el caso de la desviación estándar (Sdt) manifiesta la misma tendencia que la del valor promedio ponderado del tamaño de grano, aspecto que indica una dispersión porcentual semejante de los granos en la misma colarelacionada a su valor d_p.

Al comparar las diferencias entre las curvas granulométricas obtenidas de los datos del granulómetro LASER (Figura 2) y por tamización (Figura 3), estas pueden deberse a la existencia de agregados cementados de partículas, que durante el proceso de tamización se hayan clasificado como partículas individuales. En el caso del método granulométrico por LASER las diferencias quedan justificadas por la presencia de la agitación para disgregar las asociaciones o agregados de partículas en el proceso de determinación del tamaño de las partículas. Además, la presencia de varias fases

mineralogías aporta diferencias en la obtención en las curvas debido a diferencias en las densidades y la morfologías de las partículas, así como el carácter magnético de las muestras, que altera en cierta manera el carácter ideal de los principios físicos en que se basa ambos los métodos (véase la Tabla 2).

La determinación de la densidad de las diferentes colas y sus fracciones es un parámetro que brinda criterios interesantes tanto para la población granulométrica en su conjunto como para cada clase granulométrica respectiva, parámetro que tiene una relación directa en la concentración de minerales ricos en los elementos pesados o ligeros, lo cual sirve para un pronóstico de selección de la materia prima en su procesamiento por reducción aluminotérmica autosostenida de las colas o de sus clases granulométricas.

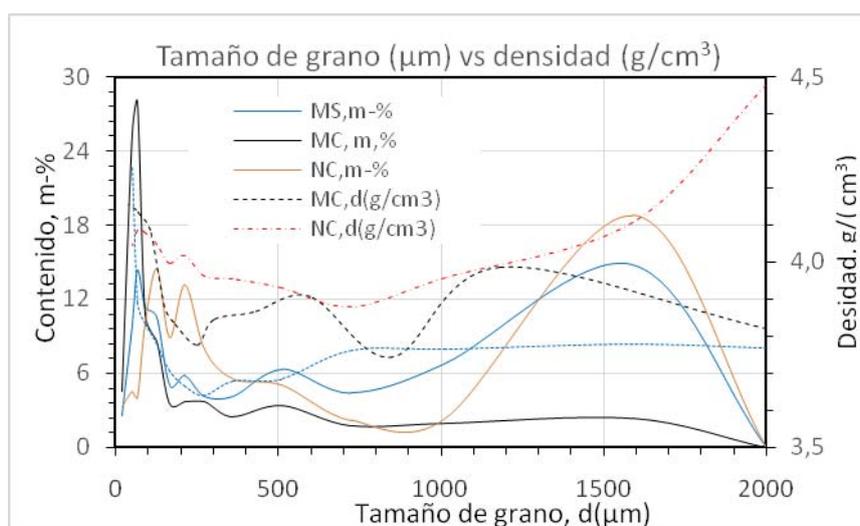


Figura 3. Curvas granulométricas líneas continuas y de densidad de las clases granulométricas, líneas discontinuas de los diferentes tipo de colas (MS = Moa-S; MC = Moa-CARON; NC= Nicaro-CARON)

En la Figura 3 se observa una correspondencia entre los máximos de las curvas de frecuencia granulométricas y los máximos de las curvas de frecuencia de la densidad. Las curvas de la densidad de las colas presentan, como tendencia general, que los valores mayores de la densidad se concentran en la zona de los granos pequeños definida por las medianas. Esto indica una alta concentración de minerales pesados en la granulometría fina, probablemente rica en óxidos de hierro: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 . La determinación de la composición química de las colas brinda datos de altísimo valor de caracterización, que permite trazar la estrategia del diseño de las formulaciones de las cargas aluminotérmicas. Mientras que los análisis químicos de los productos indican, además de su caracterización, criterios sobre el grado de certeza de los pronósticos sobre la calidad composicional de los mismos y sobre el rendimiento y eficiencia del proceso. Los elementos químicos de interés fueron determinados utilizando la técnica analítica ICP-MS siguiendo las condiciones operacionales de acuerdo con las especificaciones del fabricante.

En la Tabla 4 se exponen los valores promedios de los análisis químicos de las colas.

Tabla 4. Análisis químico de las colas

Óxidos	Moa-C	Nicaro	Moa-S
SiO ₂	11,61	12,60	5,74
Al ₂ O ₃	5,71	9,00	5,45
MgO	9,04	5,70	0,32
Fe ₂ O ₃	70,81	69,89	72,24
CaO	0,12	0,14	4,13
NiO	0,35	0,39	0,10
CoO	0,08	0,07	0,03
TiO ₂	0,21	0,17	0,18
P ₂ O ₅	0,02	0,01	0,01
MnO	1,18	1,24	0,40
SO ₃	0,84	0,40	11,30
Total	99,97	99,61	99,90
C: CARON, S: Pedro Sotto Alba			

A partir de estos resultados analíticos de las colas se realizó una valoración estequiométrica de la capacidad reductora del aluminio para conformar las mezclas aluminotérmicas, cuyas proporciones se exponen en la Tabla 5.

Tabla 5. Formulación de las mezclas aluminotérmicas

Moa-C		Nicaro		Moa-S	
Cola	100 g	Cola	100 g	Cola	100 g
Vit+Pol-Al	28,87 g	Vit+Pol-Al	28,65 g	Vit+Pol-Al	31,17
total	128,87	total	128,65	total	131,17
C: CARON, S: Pedro Sotto Alba					

En la Figura 4 está representada una línea de puntos que permite fácilmente el cálculo de las distancias interplanares [d_{hkl} , Å] correspondiente al máximo de cada reflexión (Intensidad) del patrón de difracción obtenido, parámetros imprescindibles para de identificación de fases por comparación con patrones DRX reportados (X'Pert-HighScore-Plus, 2011).

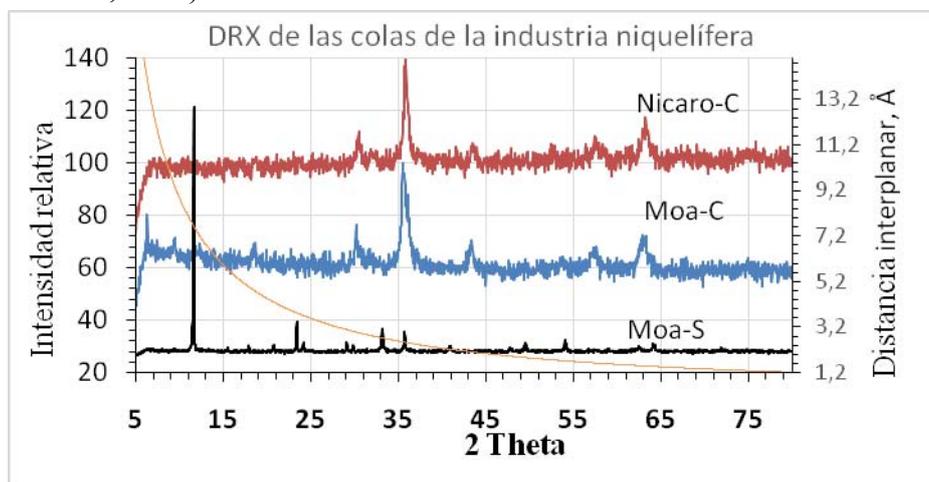


Figura 4. Diffractogramas de las colas de las tres plantas niquelíferas de Holguín: Nicaro-C y Moa-C: Proceso CARON y Moa-S: Proceso ácido en Moa

Con la consulta de los patrones de DRX reportados se identificaron las fases más importantes, las cuales se encuentra reportadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Fases minerales principales en las colas

<i>Colas</i>	<i>Mineral</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Referencia</i>
Moa-S	Hematita,	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	024-0072
	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	006-0046
	Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	001-0879
Moa-C	Magnetita	FeFe_2O_4	019-0629
	Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	025-1402
	Donatita	$(\text{Fe},\text{Mg})(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$	022-0349
Nicaro	Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	025-1402
	Magnetita	FeFe_2O_4	019-0629
	Donatita	$(\text{Fe},\text{Mg})(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$	022-0349

También el análisis por DRX tuvo como objetivo colateral lograr un mayor conocimiento sobre las características estructurales de las fases para interpretar adecuadamente el comportamiento químico de las mismas.

La composición química de los productos obtenidos (el metal y la cerámica) por la reacción de reducción aluminotérmica fue realizada por Fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva (RXF/EDX). Las muestras analizadas por esta técnica analítica no necesitan ser disueltas, lo que representa una indiscutible ventaja para posteriores caracterizaciones físicas (metalográficas) y físicas (véase Tabla 7).

Los trozos de los productos metálicos fueron cortados, bajo abundante líquido refrigerante, a una forma de prisma rectangular y luego se incluye dentro de molde cilíndrico con resina epoxi, cuya superficie superior fue pulida a nivel metalográfico.

En la Tabla 7 se exponen los resultados analíticos de la composición química de las cerámicas y metales obtenidos.

Tabla 7. Composición química de las cerámicas y de los metales obtenidos por aluminotermia

<i>CERÁMICAS</i>				<i>METALES</i>			
<i>Óxidos</i>	<i>Moa-C</i>	<i>Nicaro-C</i>	<i>Moa-PSA</i>	<i>Elementos químicos</i>	<i>Moa-C</i>	<i>Nicaro-C</i>	<i>Moa-PSA</i>
	<i>m-%</i>	<i>m-%</i>	<i>m-%</i>		<i>m-%</i>	<i>m-%</i>	<i>m-%</i>
FeO	24,72	23,96	18,74	Fe	85,6	86,1	84,2
CrO	5,23	5,67	4,03	Cr	4,8	4,3	1,5
MnO	0,44	0,48	0,62	Mn	1,2	1,1	0,7
MgO	4,10	4,75	9,26	Otros	8,4	8,5	13,6
Al ₂ O ₃	55,74	53,73	57,08				
Otros	9,77	11,41	10,27				

Por recálculo estequiométricos de los resultados de la composición química de las Tablas 4 y 7, se cuantificaron las fases de los constituyentes fundamentales de la reacción aluminotérmica (véase Tabla 8).

Tabla 8. Cálculo de los porcentajes de los productos de las reacciones aluminotérmicas

<i>Productos</i>	<i>Moa-C, %</i>	<i>Nicaro-C, %</i>	<i>Moa-PSA, %</i>
Metal	47,25	46,83	45,66
Corindón	35,79	34,15	39,81
Espinelas	16,96	19,02	14,53

Los valores reportados en la Tabla 8, expresan un rendimiento de las reacciones aluminotérmicas tanto para el metal como para la cerámica de 95 % para las muestras Moa-C (Moa-CARON) y Nicaro-C (Nicaro-CARON) respectivamente y de un 90 % para la correspondiente a Moa-S (Moa Pedro Sotto Alba, proceso ácido). Es conveniente aclarar que el metal formado a partir de cada una de las mezcla aluminotérmicas es una aleación intermetálica aleada de probable fórmula $FeAl_{0,98}Me_{0,02}$

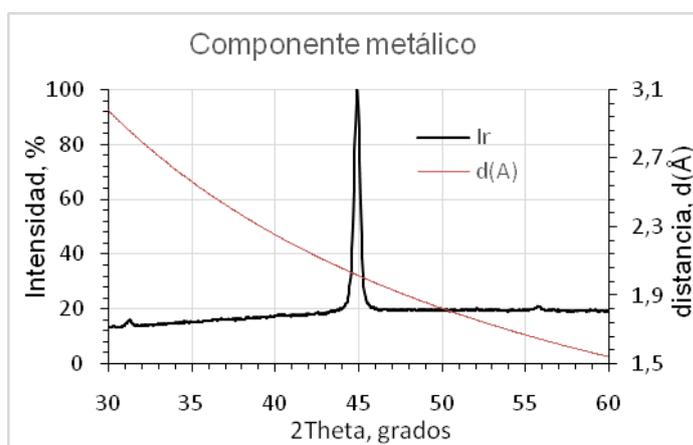


Figura 5. DRX representativo de metal obtenido de las tres colas por aluminotermia

Mediante los patrones de difracción se determinaron estadísticamente el parámetro y el volumen de la celda unitaria del metal, los cuales presentan comúnmente valores de $(2,8513 \pm 0,002)$ Å y $(23,18 \pm 0,05)$ Å³ respectivamente. Por otro lado estas aleaciones intermetálicas exhiben una densidad promedio de $(6,035 \pm 0,005)$ g/cm³.

4. CONCLUSIONES

1. La determinación de los estadísticos que caracterizan las distribuciones granulométricas en las colas níquelíferas cubanas, así como la determinación de las densidades de sus respectivas clases granulométricas, son resultados sin antecedentes en la literatura. Los valores de las densidades de colas son para los procesos CAROM de Moa (Moa-C) y Nicaro (Nicaro), $4,0223$ g/cm³ y $4,0441$ g/cm³ respectivamente y para el proceso de digestión ácida (Moa-S) en Moa (Moa-P): $3,7801$ g/cm³.
2. La determinación de los contenidos de los diez elementos químicos de mayor interés (véase Tabla 4) en las colas seleccionadas, permite diseñar estequiométricamente con un alto grado de certeza la formulación de la carga aluminotérmica, así como la relación necesaria entre el aluminio en forma de viruta y el Al en polvo.

3. La realización del balance de masa de la síntesis aluminotérmica y la predicción de las cantidades teóricas y los contenidos químicos y físico de los productos (metal y cerámica) de la reacción de reducción por aluminotermia controlada, son aspectos que se toman como criterios de comparación para calcular el rendimiento de la síntesis aluminotérmica (experimental entre 90 y 95 %).
4. La caracterización química y física por DRX de los productos de la reacción de reducción aluminotérmica controlada concuerda aceptablemente con los resultados pronosticados por la valoración estequiométrica de las reacciones aluminotérmicas parciales y el balance material previo (composiciones químicas y cantidades de metal y cerámica).
5. El análisis por DRX arroja la existencia de una aleación intermetálica del sistema Fe-Al aleada probablemente con varios elementos químicos, que presenta cierto grado de desorden reticular, mientras la composición química del metal determinada experimentalmente concuerda aceptablemente con las relaciones pronosticadas para los elementos químicos, donde el Fe supera el 66 %, siguiéndole el Al con un contenido de aproximadamente 32 %, el resto de los elementos: Cr, Mn, Ni y Co supera ligeramente el 1%.
6. El rendimiento de la parte metálica alcanza alrededor del 91 % y el de la cerámica por encima de 95 % respecto al rendimiento teórico. Los resultados el análisis por DRX indican que la fase fundamental en la cerámica es corindón seguido por espinelas de hierro, magnesio y cromo, constituyentes que les brindan una dureza superior al valor 8 en la escala de Mohs y se espera, por su composición física, un material atractivo para aplicaciones estructurales de alta temperatura debido a su alta temperatura de fusión de sus componentes, alta resistencia a la oxidación y un alto grado refractario. El metal obtenido está constituido fundamentalmente por ferrita aleada con inclusiones de aluminio, lo cual brinda posibilidades de aplicación en la fabricación de piezas resistentes al desgaste.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa de colaboración interuniversitaria CAPES-Brasil/MES-Cuba por las facilidades de financiamiento por sufragar los costos en la realización de los ensayos analíticos y de experimentos.

REFERENCIAS

- Asay, B.W., Son, S.F., Busse, J.R., and Oschwald, D.M., Observations on the Mechanism of Reaction Propagation in Metastable Intermolecular Composites., AIP Conference Proceedings, Vol. 706, 2004, pp. 827-830.
- Blott, S.J. and Pye, K., Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments., Earth Surface Processes and Landforms 26, 2001, pp. 1237-1248.
- De la Gándara, J. L.O., Operaciones de separación en metalurgia extractiva, España, Editorial Alhambra, 1976, pp. 121-154.

- García, C., Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión (Murcia-España)., Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en la Universidad Politécnica de Cartagena, 2012.
- García-Jacomino, J.L., Quintana-Puchol, R., Cruz-Crespo, A., Álvarez-Luna, M., Obtención por vía SHS-AE de compuesto cerámico $\alpha\text{SiC}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_4\text{O}_7$., Afinidad, Vol. LXXII, No. 569, Enero - Marzo 2015, pp. 42-47.
- Hernández-Estrada, S., Castellanos, J., Granada, O., Cisneros, M. y Cortez, R., Metalurgia extractiva de los minerales oxidados del níquel., Instituto Cubano del Libro, La Habana, 1974, pp. 115-198.
- Park, Chi-Dong; Mileham, M., Van de Burgt, L.J., Muller, E.A. and Stiegman, A.E., The Effects of Stoichiometry and Sample Density on Combustion Dynamics and Initiation Energy of Al/Fe₂O₃ Metastable Interstitial Composites., Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114, No. 32, 2010, pp. 2814–2820.
- Ponce, N., Mineralogía y composición sustancial del yacimiento artificial Colas de Nicaro, La Minería en Cuba, Vol. 5, No. 3, 1979, pp. 30-36.
- Ponce, N., Altarriba, I., Carrillo, D., Composición sustancial del yacimiento artificial Colas de Moa, Revista Tecnológica-Serie Geológica, Vol. 16, No. 2, 1986, pp. 66-75.
- Quintana-Puchol, R., Perdomo-González, L., Rodríguez-Sosa, E., Paumier-Castañeda, Y., Obtención de diferentes tipos de CERMET a partir de minerales metálicos (cromita y pirolusita) por aluminotermia controlada., 21 Conferencia de Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, del 5 al 9 de diciembre, 2014.
- Quintana-Puchol, R., Perdomo-González, L., García-Jacomino, J.L., Rodríguez-Sosa, E., Obtención simultánea de cerámicas especiales y aceros especiales a partir de las colas de la industria niquelífera cubana y un mineral de manganeso de Santiago de Cuba., VI Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Exhibición de Productos, Nuevas Tecnologías y Servicios, Palacio de Convenciones, La Habana, Cuba, del 4 al 8 de mayo del 2015.
- Rojas-Purón, A., Turro-Breff, A., Composición mineralógica de las colas del proceso CARON en Moa, Holguín, Cuba, Minería y Geología, Nos. 3-4, 2003, pp. 21-28.
- USGS, Science for Changing, Mineral Commodity Summaries, United States Government Printing Office, Washington, 2014, pp. 47-48, 108-109.
- X'-Pert-HighScore-Plus, PANalytical High Score. Ink., Available In: <http://microsoff.com/kb/301865> (ed.) 3.0b, 2011.