

CARACTERIZACION DE SULFUROS DE NIQUEL + COBALTO POR DIFRACTOMETRIA DE POLVOS DE RAYOS-X

***Giselle Valdivia García*⁽¹⁾, *Gerardo Menés Vuelta*⁽²⁾, *José A Alonso Pérez*⁽¹⁾, *Abdel Casanova Gómez*⁽¹⁾, *Ileana Cabrera Díaz*⁽¹⁾, *Esteban Alfonso Olmo*⁽¹⁾, *Nery Díaz Castro*⁽¹⁾.**

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, Calle Varona No 12028 Km 1 ½, Boyeros, La Habana, Cuba, E-mail: giselle@cipimm.minbas.cu; joseantonio@cipimm.minbas.cu.

(2) Empresa niquelífera Ernesto Guevara, Moa, Santiago de Cuba, Cuba, E-mail: gmenes@ecg.moa.minbas.cu

RESUMEN

Se discuten los resultados de análisis de fases que se obtuvieron para un grupo de muestras de productos finales de sulfuros (níquel+cobalto) de la empresa "Che Guevara", seleccionadas a partir de lotes de producción del 2009-2010, con el objetivo de precisar su composición de fases mediante el empleo de la difracción de polvos de RX, las cuáles proceden del tratamiento del licor -posterior a la etapa de lixiviación carbonato amoniacal del mineral reducido con hidrosulfuro de amonio- para separar el cobalto del licor preñado, todo lo cual permitirá establecer el control analítico de estos productos finales teniendo en cuenta los resultados de los análisis químicos que se reportan.

Los resultados demuestran la presencia notable en todas las muestras de la mezcla de sulfatos de níquel mono y tetrahidratado, acompañadas en el caso de las muestras con contenidos significativos de amonio (4,2-4,6%) de sulfatos complejos de amonio, níquel y cobalto hidratados: $(\text{NH}_4)_2(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{SO}_4)_2$ y $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, que justifica en el caso de esta última los contenidos de cobalto soluble en agua (2-3%) presente en dichas muestras.

Como fase principal se identificó el sulfuro mixto: $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$; no pudiéndose definir con claridad la presencia de especies sulfurosas similares, dada la complejidad de los difractogramas analizados. Se señala además material amorfo sin cristalizar en la composición sustancial de las muestras, debido a la elevación del fondo de los difractogramas en el intervalo angular entre los 10 - 60° (2θ).

ABSTRACT

The results of the phases analysis obtained for a group of samples of sulfide final products (Nickel + cobalt) from the "Che Guevara" enterprise, selected from the production lots of years 2009-2010, are discussed with the objective to precise their phase composition through the use of powder XR diffraction, which proceed from the liquor treatment - made after the carbonate-ammoniac leaching of the mineral reduced with ammonium hydrosulfide - to separate the cobalt of the pregnant liquor which will permit to establish the analytical control of these final products taking into account the results reported by the chemical analysis.

The results show the notable presence in all samples of the mixture of mono and tetrahydrated nickel sulfates accompanied (in the case of the samples with significant contents of ammonium 4.2 - 4.6%) by complex tetrahydrated ammonium, nickel and cobalt sulfates $(\text{NH}_4)_2(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{SO}_4)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, that justifies, in this last case, the cobalt contents soluble in water (2-3%) present in those samples. As main phase the mixed sulfate was identified: $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$, but it could not be clearly defined the presence of similar sulfurous species, due to the complexity of the diffractograms analyzed. Besides, it is pointed out amorphous material without crystallization in the substantial composition of the samples due to the elevation of the diffractograms bottom in the angular interval between 10 - 60° (2θ).

INTRODUCCIÓN

Entre los principales yacimientos de minerales de níquel en Cuba, los de la zona de Nicaro han sido los más explotados, cuya planta se localiza en la costa norte, al sureste de la provincia Holguín. La

planta de tratamiento, que procesa todo el mineral, se explotó desde 1944 por compañías norteamericanas antes del triunfo de la Revolución y posteriormente en 1960 se nacionalizaron estas industrias que pasaron a ser patrimonio nacional y representan una de las principales fuentes de ingreso económicas para el país (Hernández, S et al.1972).

La tecnología de esta planta se basa en el proceso de lixiviación amoniacal, para lo cual el mineral oxidado de níquel se debe reducir selectivamente y posteriormente se somete a una lixiviación amoniacal en determinadas condiciones tecnológicas, donde el níquel metálico pasa a la disolución. Esta solución rica en níquel (conocida como licor preñado) se somete a una destilación y una posterior precipitación en forma de carbonato de níquel, el que por un proceso de calcinación y/o sinterización se obtiene óxido de níquel y/o sinter (Hernández, S et al.1972). El proceso tecnológico que se utiliza para obtener el óxido de níquel sinterizado, según la Norma de Especificaciones NC-606: 2008, consta de las siguientes operaciones:

- Extracción, acarreo y depósito del mineral
- Homogenización
- Secado y molienda del mineral extraído de la Mina
- Reducción del mineral secado y molido
- Lixiviación carbonato amoniacal del mineral reducido.
- **Tratamiento del licor producto obtenido con un agente precipitante para separar cobalto.**
- Destilación con vapor del licor descobaltizado.
- Obtención del Óxido de Níquel mediante la calcinación del Carbonato de Níquel obtenido en la destilación.
- Sinterización del Óxido de Níquel.

Cuando finaliza la operación de lixiviación carbonato amoniacal del mineral reducido (etapa intermedia del proceso tecnológico utilizado para la obtención de óxido de níquel sinterizado) se lleva a cabo el tratamiento del licor producto obtenido con un agente precipitante, con el objetivo de separar el cobalto en forma de sulfuro. El sólido obtenido, en esta etapa intermedia, representan los productos finales en forma de sulfuro de Ni + Co y además sulfuros de Ni. Las características químicas y físicas del producto, según la NC-607: 2008 y NEIB 300-04: 2008 A se muestran a continuación en las Tablas I y II respectivamente.

Tabla I.- Características químico-físicas del producto final (sulfuro de Ni + Co) obtenido en la etapa intermedia del proceso CARON (lotes ZH).

CARACTERÍSTICAS QUÍMICO - FÍSICAS				
Contenidos por elementos	U/M	Valores límites		Método de Ensayo
	%	Ni (Níquel)	25.00 Máx.	NC 638 Sulfuro de Níquel y Sulfuro de Níquel y Cobalto. Análisis químico
		Co (Cobalto)	6.00 Min	
		Fe (Hierro)	3.00 Máx.	
		Zn (Cinc)	0.05 Máx	
		H2O (Agua)	10.00 Máx	
		NH3 (Amoníaco)	4.00 Máx.	
		MgO (Óxido de Magnesio)	3.50 Máx	
		Cu (Cobre)	3.00 Máx	
		Mn (Manganeso)	0.09 Máx	
		SiO2 (Óxido de Silicio)	4.00 Máx.	
		CaO (Óxido de Calcio)	0.10 Máx.	
Estado de agregación		Color	Otras	
Sólido		Gris negruzco	Terrones de aspecto heteroógeno	

Tabla II.- Características químico-físicas del producto final (sulfuro de Ni) obtenido en la etapa intermedia del proceso CARON (lotes ZC).

CARACTERÍSTICAS QUÍMICO - FÍSICAS				
Contenidos por elementos	U/M	Valores límites	Método de Ensayo	
	%	Ni (Níquel)	≥ 30	NC 638:2008
		Co (Cobalto)	≤ 1	
		Fe (Hierro)	≤ 1	
		Zn (Cinc)	≤ 0.10	
		H2O (Agua)	≤ 10.0	
		NH3 (Amoníaco)	≤ 3.0	
		MgO (Óxido de Magnesio)	≤ 0.50	
		Cu (Cobre)	≤ 0.60	
		Mn (Manganeso)	≤ 0.90	
Estado de agregación		Color	Otras	
Sólido		Gris negruzco	Terrones de aspecto heterogéneo	

El trabajo que se presenta tiene como objetivo mostrar los resultados mineralógicos de fases de un grupo de muestras seleccionadas de la etapa intermedia del proceso fabril carbonato amoniacal, correspondientes a lotes de productos finales de la empresa Che Guevara del período 2009 - 2010, y de esta forma establecer la(s) posibles asociación(es) de fases de sulfuros (Ni + Co), además de identificar la presencia de otras especies que también forman parte de la composición sustancial general del producto tecnológico y de esta forma corroborar la confiabilidad de los resultados químicos que se reportan para el control de calidad sistemático que realiza la empresa.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se caracterizaron muestras representativas del producto final correspondientes a tres lotes de producción de la fábrica Che Guevara, como muestra la figura 1.



Figura 1. - Características físicas de las muestras objeto de estudio, mostrando diferentes coloraciones (negra, gris oscura y gris clara).

Los difractogramas se realizaron por el método de polvo y se registraron en un equipo Philips PW 1710 con los siguientes parámetros de operación (figura 2 y Tabla III).

Tabla III.- Parámetros de operación equipo Philips.

Goniómetro	vertical
Sistema de focalización	Bragg-Brentano
Radiación $K\alpha$	Fe
Filtros	Mn
Diferencia de potencial aplicada	30 kV
Corriente anódica	20 mA
Calibración del equipo	Patrón externo Silicio
Registro angular	6 - 80° (2θ)



Figura 2.- Equipo DRX_CIPIMM

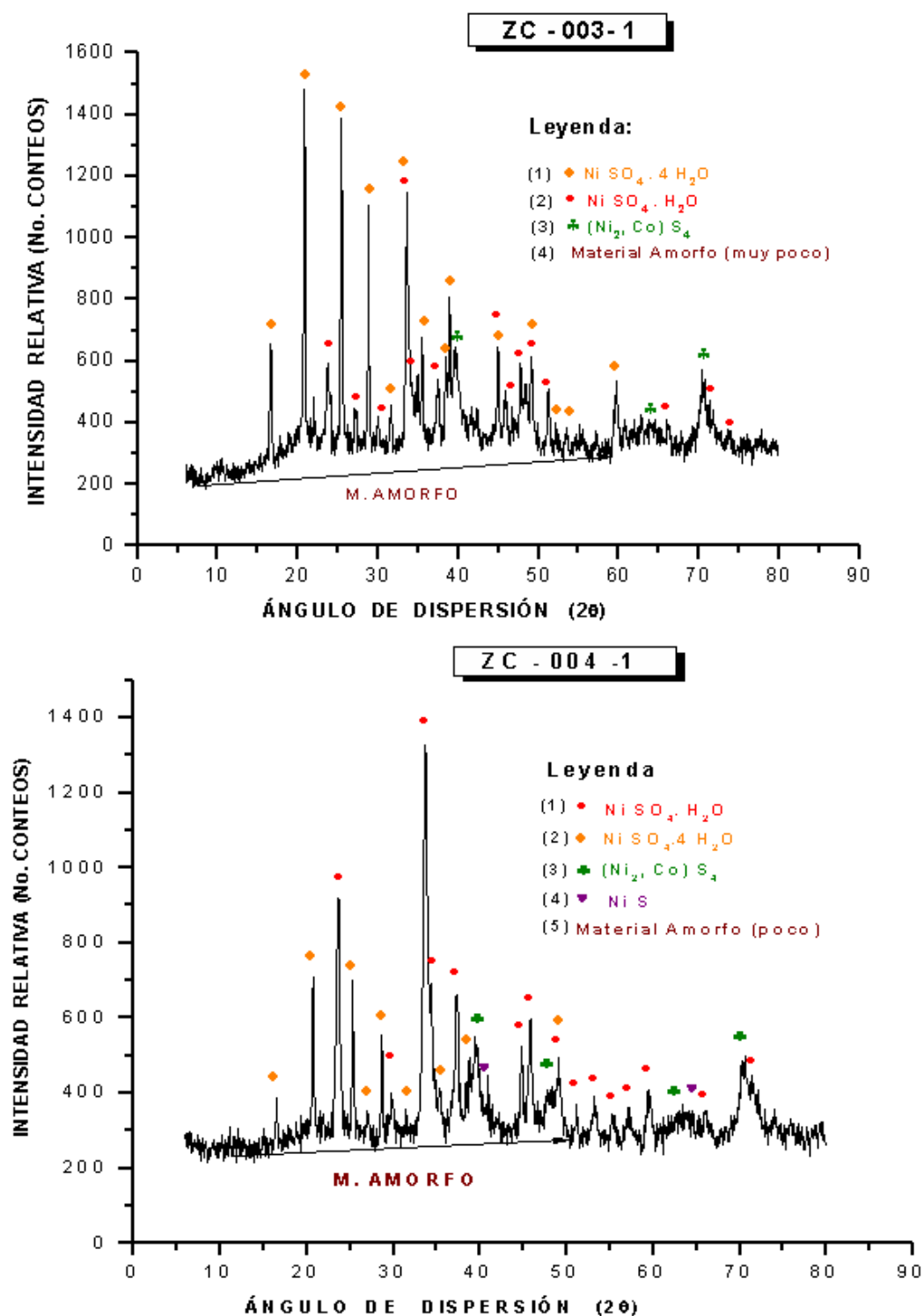
Todos los difractogramas se registraron según variante de medición punto a punto; paso angular de 0,05° y tiempo de medición en cada posición de 3 segundos.

Los resultados numéricos de intensidades relativas y ángulos de difracción se convirtieron en difractogramas continuos con el empleo del programa "Origin 7.0". Las distancias interplanares se determinaron con el programa Ttod para PC. El análisis cualitativo de fases se realizó con la utilización de la base de datos PCPDFWIN; versión 1.30, JCPDS-ICDD / 2003, compatible con Windows XP para Office 2007. Para la interpretación de los resultados se utilizó el PT-10-2 (CIPIMM) y la metodología analítica que plantean Cabrera I, Alonso J.A *et al.* (2003) y Rojas-Purón A. *et al.* (2007).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

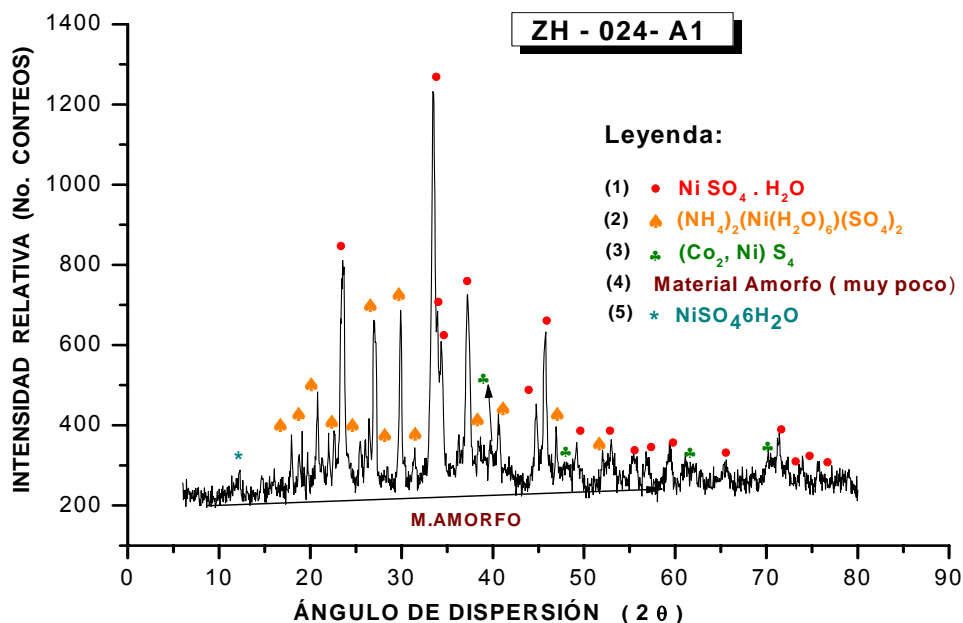
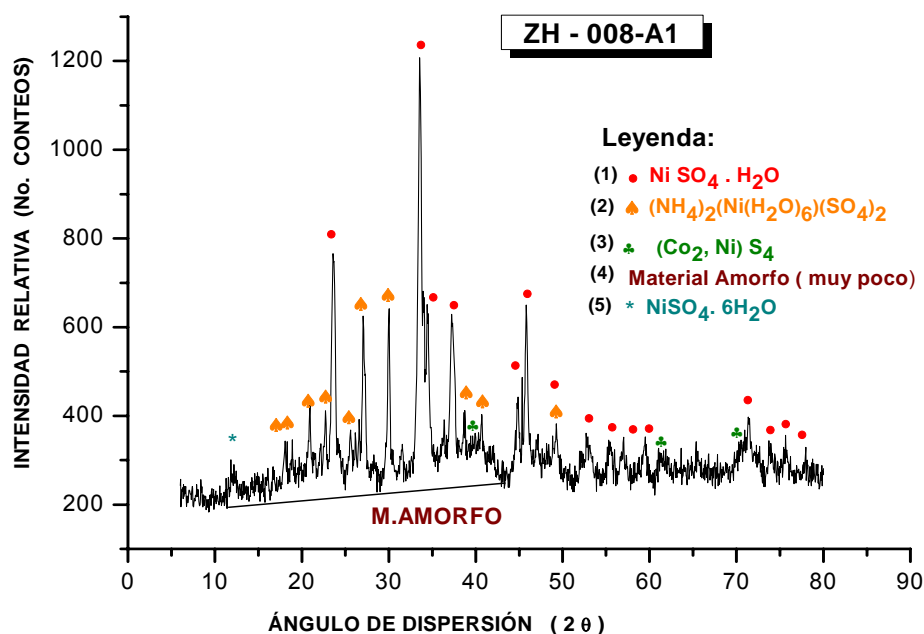
Los resultados cualitativos de análisis de fases obtenidos con el empleo de la técnica difractométrica de polvos de DRX, revelaron para las muestras representativas de lotes de producción 2010, que la fase mineralógica fundamental lo constituyó sin dudas el sulfato de níquel monohidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), tarjeta de identificación PDF: 81-0021, muestra (ZC-004-1) y en ocasiones el sulfato de níquel tetrahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), PDF: 19-0843 representa la fase fundamental (ZC-003-1). Como fase de níquel y cobalto no oxidadas se identificó con claridad, el sulfuro mixto de níquel y cobalto, (Ni_2, Co) S_4 ; PDF: 24-034, el que al juzgar por las intensidades de sus máximos de difracción fundamentales: 2,86/ 2,37/ 1,68 Å se encuentran en mayor contenido en relación al resto de lotes de muestras analizados.

En estos lotes también se destaca la presencia del sulfuro de níquel NiS y otro de cobre $\text{Cu}_2 (\text{SO}_4) (\text{OH})_3 (\text{H}_2\text{O})_2$ hidratado en 10,4° (2θ), $d=10,7$ Å. Como otro aspecto a destacar se señala la probable presencia de un sulfato de cobalto dihidratado $(\text{NH}_4)_2 \text{Co}_3 (\text{SO}_4)_3 (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_2$, dada la aparición de un máximo de difracción a un valor angular de 11.8-11.9° (2θ); $d = 9,3$ Å, que justifica los contenidos de amoníaco reportados aunque en muy baja cuantía.



Figuras 3 y 4. - Difractogramas de las muestras ZC-003-1 y ZC-004-1

Por otra parte en las muestras analizadas del lote ZH, se identificaron por orden de aparición de intensidades de sus tres principales máximos de difracción, una sal doble de amonio y níquel hexahidratado: $(\text{NH}_4)_2(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{SO}_4)_2$; tarjeta de identificación PDF: 82-0531, dado el máximo que se observa en $9,5^\circ(2\theta)$ $d=11,7 \text{ \AA}$ y que explica los contenidos significativos de amoníaco presentes en la composición elemental de dichas muestras (3.81- 4.62 %).



Figuras 5 y 6. - Difractogramas de las muestra ZH – 008 – A1 y ZH-024-A1.

En la tabla IV se exponen los resultados de los análisis químicos con la relación Ni/Co de algunas de las muestras que fueron evaluadas. En la misma se observa que las muestras del lote ZH representan aquellas en las que predomina el sulfuro de cobalto a partir del tratamiento del licor con el NH_4HS o $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, mientras que en las que corresponden al lote ZC predominan los sulfuros de níquel y después de analizar los valores reportados de forma elemental podemos afirmar que los productos finales cumplen con las normas de especificaciones, excepto para el caso de la especie NH_3 y del Co para las muestras de los lotes ZH y ZC respectivamente.

Tabla IV.- Análisis químico de algunas de las muestras seleccionadas.

Año	Muestra	Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Mn	H ₂ O	NH ₃	MgO	Ni/Co
2010	ZH-008-A1	16.68	9.85	1.058	2.452	0.014	0.032	1.37	4.3	0.311	1.69
	ZH-027-A1	19.1	10.09	1.040	2.298	0.012	0.035	1.37	4.52	0.137	1.89
	ZC-003-1	33.44	1.45	0.22	0.25	0.014	0.18	3.62	0.51	0.13	23.0
	ZC-004-1	35.79	0.79	0.11	0.17	0.011	0.296	0.43	0.4	0.061	45.2

Como otro aspecto de interés se analizaron los contenidos de níquel y cobalto solubles en agua para ambos lotes de muestras seleccionándose para ello las muestras ZH-027-1 y ZC-003-1, con la finalidad de corroborar la presencia de oxisales solubles (en forma de sulfatos), resultando que en la muestra ZH-027-1, el por ciento de Ni soluble resultó ser mucho menor (6,88%) que en la ZC-003 (10,19% Ni), sin embargo, en el caso del cobalto soluble en agua para la muestra ZH-027-1 ocurre todo lo contrario, obteniéndose un contenido mayor (2,79%), respecto al de la ZC-003 (0,32%), dada la presencia del sulfato básico complejo de amonio y cobalto hidratado que se reportó.



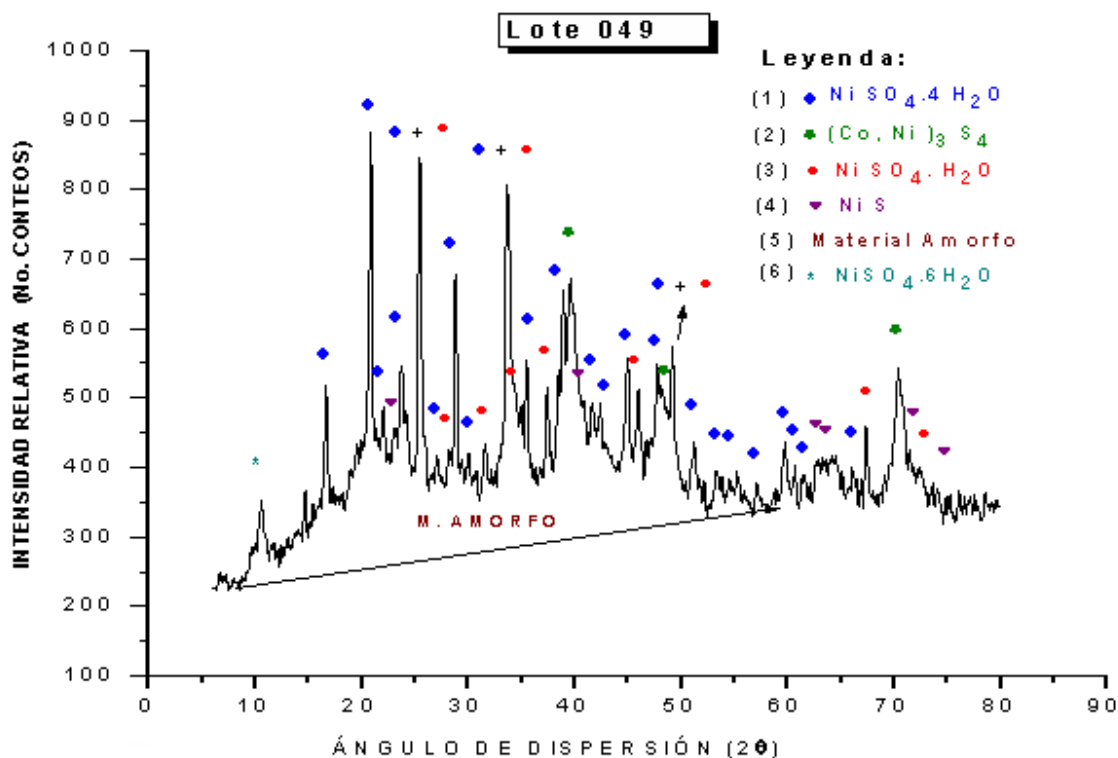
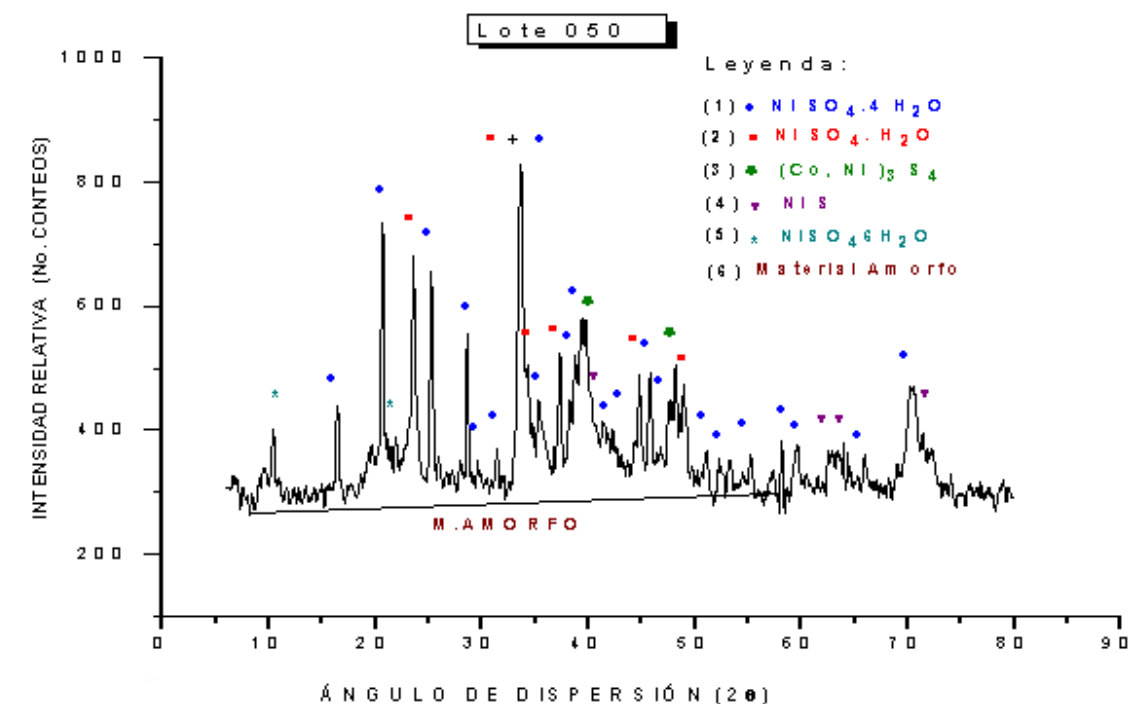
Volumétrico 1 _ Volumétrico 2

1. El volumétrico contiene una solución de color rosado, debido a la presencia de sulfato básico complejo de amonio y cobalto hidratado disuelto, muestra ZH-027 2010.
2. El volumétrico que contiene una solución de color verde azul por la presencia de sulfatos de Ni, lote ZC-003 del 2010.

Figura 7.- Comportamiento del cobalto y níquel soluble en agua en las muestras

Por último, en las muestras que se analizaron de los lotes 049 y 050 (2009), la fase mineralógica fundamental lo constituye el sulfato de níquel tetrahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); PDF: 19-0843, acompañada del sulfato de níquel monohidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); PDF: 81-0021 y se identificó con claridad al igual que en las muestras anteriores, el sulfuro mixto de níquel y cobalto (Co_2, Ni) S_4 ; PDF: 24-034, fase que al juzgar por las intensidades de sus máximos de difracción fundamentales: 2,86; 2,37 y 1,68 Å se encuentran en mayor contenido en relación a las muestras del lote ZH.

Se destaca además la presencia del sulfuro de níquel **NiS**, un sulfato de níquel hexahidratado por el máximo que se observa en $9,5^\circ(2\theta)$ $d=11,7 \text{ \AA}$ y el de cobre **$\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$** hidratado que se reportó en las restantes muestras.



Figuras 8 y 9. - Difractogramas de las muestra 049 y 050 del 2009.

En todas las muestras se corrobora de forma general la presencia de material amorfo sin cristalizar en los registros que se lograron, dada la elevación del fondo de los difractogramas en el intervalo angular comprendido entre los $10 - 60^\circ$, sin embargo su contenido es notable en los lotes correspondientes al 2009.

CONCLUSIONES

1. Mediante el empleo de la difracción de polvos DRX se analizaron muestras que proceden de lotes de productos finales de la etapa intermedia del proceso carbonato amoniacal, correspondientes a lotes de producción del 2009 – 2010, caracterizadas principalmente por la presencia de sulfatos de Ni hidratados y sulfuros de Ni + Co.
2. Se identificó por DRX el sulfato complejo de amonio-níquel hexahidratado: $(\text{NH}_4)_2(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{SO}_4)_2$ que justifica los contenidos de NH_3 que se reportan en los análisis químicos de las muestras del lote ZH. Del mismo modo se comprobó que los contenidos de cobre están asociados al hidroxisulfato hidratado de fórmula estequiométrica: $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.
3. En todas las muestras analizadas se constata la presencia de material amorfo, el cual es evidentemente más notable en las muestras de lotes correspondientes al año 2009.
4. Los resultados de la identificación de la composición sustancial corroboran los análisis químicos elementales reportados.
5. Se demuestra la utilidad del empleo de la técnica instrumental de DRX para esclarecer las fases que se forman durante el proceso tecnológico.

RECOMENDACIONES

Para establecer un eficiente control analítico de estos productos en la empresa “Che Guevara” se recomienda incluir además del análisis químico elemental convencional, el de especiación de sulfuros y sulfatos que garantice el control de la calidad total del producto final exportable por la empresa.

BIBLIOGRAFÍA

- Cabrera I, Alonso J.A y otros (2003). Evaluación comparativa de la presencia de arcillas en minerales de níquel con la aplicación de técnicas modernas, Informe de Investigación, CIPIMM.
- Hernández, S Castellanos, J y otros (1972). Metalurgia extractiva de los minerales oxidados de Níquel, p. 151-206, Instituto cubano del libro, Cuba.
- NC 606: 2008. Minerales. Óxido de níquel sinterizado. Especificaciones ICS: 73.060.99.
- NC 607: 2008. Minerales. Sulfuro de níquel y cobalto. Especificaciones ICS: 73.020; 73.060.99.
- NEIB 300-04 A: 2008. Sulfuro de níquel. Especificaciones de calidad. Empresa “Comandante Ernesto Che Guevara. Moa. Holguín.
- Rojas-Purón A y otros (2007). Presencia de fases de óxidos de manganeso en perfiles lateríticos del yacimiento Punta Gorda, Moa, Holguín. Publicación en soporte electrónico, Memorias de la 2^{da} Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, Palacio de Convenciones, Marzo 20-23, GEOMIN 2007, ISBN 978-959-7117-16-2.