Artículo Original

Uso de Fe como agente reductor en procesos hidrometalúrgicos

Use of Fe as a reducing agent in hydrometallurgical processes

http://opn.to/a/0hBst

Norman Toro [1], Nelson Herrera [1], Jonathan Castillo [2], Cynthia Torres [1], Rossana Sepúlveda [2]

RESUMEN: Los nódulos polimetálicos, también llamados nódulos de manganeso, son concreciones rocosas formadas por capas concéntricas de hidróxidos de Fe y Mn. Estos minerales polimetálicos son una buena fuente alternativa de metales básicos para la creciente demanda de manganeso para la producción de acero, ya que los minerales de alta ley en la superficie se están agotando y están compuestos principalmente por Manganeso, Hierro, Sílice, Calcio, Níquel, Cobre, Cobalto y Aluminio. La siguiente investigación consiste en evaluar el uso de diferentes aditivos que contienen Fe ya sea como metal o iones, con el fin de utilizar el mismo como agente reductor y comparar las diferentes cinéticas de disolución de Mn. Además, se tiene como objetivo secundario el reciclaje de residuos mineros, los cuales se reutilizan en la lixiviación de nódulos marinos. Para este estudio se trabajó en una lixiviación agitada adicionando 200 mg de mineral y 20 mL de solución lixiviante. Las partículas se mantenían en agitación y suspensión con el uso de un agitador magnético de 5 posiciones (IKA ROS) a una velocidad de 600 rpm. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente (25°C) variando el uso de aditivos, tamaño de partícula y tiempos de lixiviación. Finalmente se concluye que el Fe como agente reductor es una buena alternativa para la lixiviación de nódulos marinos, con rápida cinética de disolución a altas concentraciones de agente reductor en relación a la proporción de MnO_2.

Palabras clave: Nódulos marinos, Lixiviación, Hierro.

ABSTRACT : Polymetallic nodules, also called manganese nodules, are rock concretions formed by concentric layers of Fe and Mn hydroxides. These polymetallic minerals are a good alternative source of base metals for the increasing demand of manganese for steel production, since the high-grade minerals on the surface are being depleted and are mainly composed of Manganese, Iron, Silica, Calcium, Nickel, Copper, Cobalt and Aluminum. The following investigation consists of evaluating the use of different additives that contain Fe either as metal or ions, in order to use it as a reducing agent and to compare the different dissolution kinetics of Mn. In addition, the secondary objective is the recycling of mining waste, which is reused in the leaching of marine nodules. For this study, agitated leaching was carried out by adding 200 mg of mineral and 20 mL of leaching solution. The particles were maintained in agitation and suspension with the use of a 5 position magnetic stirrer (IKA ROS) at a speed of 600 rpm. The tests were carried out at room temperature (25 ° C) varying the use of additives, particle size and leaching times. Finally, it is concluded that the use of Fe with reducing agent is a good alternative for the leaching of marine nodules, with rapid kinetics of dissolution at high concentrations of reducing agent in relation to the proportion of MnO_2.

Keywords: Sea Nodules, Leaching, Iron.

Recibido: 04/07/2018

Aprobado en su forma original: 17/01/2019

[1]Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Minas. Universidad Católica del Norte 1. 1270709. Antofagasta, Chile. Correo electrónico: ntoro@ucn.cl

[2]Departamento de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama, Copayapu 485, Copiapó, Chile

INTRODUCCIÓN

Los océanos cubren el 71% de la superficie total de la tierra, sabiendo que la mayor parte de sus fondos albergan depósitos minerales de interés económico, como costras ricas en cobalto, sulfuros hidrometalúrgicos polimetálicos y nódulos de manganeso (Sharma, 2015). De esta forma, la explotación de estos recursos marinos toma gran relevancia y se presentan como la principal alternativa para suplir el inminente déficit de yacimientos terrestres.

Dentro de las riquezas marina se destacan los nódulos de manganeso, descubiertos a fines del siglo XIX, que son concreciones que forman cúmulos de óxidos metálicos diseminados en la zona sedimentaria de los fondos marinos de los océanos Pacifico, Atlántico e Indico, a profundidades de 4.500 m, alcanzando reservas que oscilan entre 1 y 3 billones de toneladas (Premchand y Jana, 1999).

Los nódulos de manganeso o polimetálicos se asocian a grandes reservas de metales como Cu, Ni, Co, Fe y Mn, siendo este último el más abundante, con un contenido medio de alrededor del 24%. Sumado a los elementos mencionados, también se pueden encontrar pequeñas cantidades de Zn, Mo, Pb, Au, Ag, Tierras Raras, etc. (Sharma, 2015).

Por lo anterior, se puede indicar que la exploración y explotación de nódulos de manganeso es necesaria para satisfacer las demandas futuras de estos metales, poniendo gran énfasis en el Mn.

Chile posee varios sectores con un potencial valioso para la minería marina. Se tiene riquezas de fosforitas marinas la Península de Mejillones, Cuenca de Caldera y Bahía Inglesa. Para los sulfuros masivos, encontramos yacimientos en la Dorsal del Pacífico Oriental, al norte y sur de isla de Pascua.

Nódulos de manganeso podemos encontrarlos en las cercanías de la Isla Robinson Crusoe y en la desembocadura del río Loa. Las costras ricas en manganeso las podemos encontrar en el cordón volcánico (Islas Salas y Gómez, San Félix y San Ambrosio) las cuencas sedimentarias que rodean a isla de Pascua (Vergara, 1999; Ferrer, 1980).

Se han realizado pocos estudios acerca del tratamiento de nódulos marinos en procesos hidrometalúrgicos, y aún no es algo que se vuelva masivo industrialmente, esto debido a las restricciones medio ambientales. Entre los procesos disponibles para la recuperación de metales de valor (Mo, Co, Cu, Mn, y Ni), desde los nódulos polimetálicos, destaca la lixiviación ácida en presencia de un agente reductor. Para lograr una correcta extracción del manganeso y los demás elementos de interés, es muy necesario el uso de un agente reductor (Randhawa *et al*., 2016). La importancia de la recuperación del manganeso radica en la creciente demanda de materia prima desde la industria siderúrgica.

Para procesos de lixiviación con el uso de Fe como agente reductor, se han utilizado aditivos de mineral de pirita (Kanungo, 1999a,b) y el uso de iones ferrosos (Zakeri *et al*.,2007). Se destaca el uso del hierro como agente reductor por su abundancia y resultados positivos (Kanungo, 1999a,b; Zakeri *et al*., 2007; Bafghi *et al*., 2008).

Bafghi y su equipo de trabajo (2008) investigaron el efecto de trabajar con Fe elemental (esponja de hierro) como agente reductor a bajas tasas de ácido sulfúrico. En su estudio obtuvieron resultados positivos para la extracción de Mn incluso trabajando a temperatura ambiente en cortos tiempos de lixiviación (20 min). Concluyeron finalmente que las variables más incidentes en las extracciones de Mn desde el nódulo eran la concentración de Fe y el tamaño de partícula del nódulo. Además, compararon sus resultados con el estudio hecho por Zakeri y colaboradores (2007), destacando que el hierro esponja muestra mejores resultados como agente reductor que los iones ferrosos.

En la presente investigación se busca establecer parámetros de trabajo adecuados para la lixiviación a bajo costo de nódulos marinos, con el fin de recuperar manganeso en cortos periodos de tiempo y de manera sustentable.

MATERIALES Y MÉTODOS

Procedimiento Experimental

Materiales, reactivos y equipos

A continuación se describen los materiales y reactivos utilizados en las diferentes pruebas de lixiviación realizadas en este estudio.

- Los nódulos marinos utilizados para esta investigación fueron recogidos durante los años setenta del océano profundo en la meseta de Blake, en el océano Atlántico.
- El ácido sulfúrico utilizado para las pruebas de lixiviación es de grado P.A, marca Merck, pureza 95-97%, densidad 1,84 kg/L y peso molecular de 98,08 g/mol.
- El hierro esponja utilizado como agente reductor se obtiene de un mini horno a nivel laboratorio del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Minas. Mientras que el agua de descarte utilizada es de la Planta Desalinizadora Aguas Antofagasta y posee una concentración de 39,16 g/L de cloruro.

Análisis químico del concentrado

El análisis químico realizado al mineral fue por medio de la técnica espectrometría foto electrónica de rayos X (XPS) de un laboratorio químico externo. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis químico del concentrado.

Tabla 1. Resultado del análisis químico del Nódulo de Manganeso utilizado en el experimento.

Cu_T (%)	Co (%)	Mn (%)
0,12	0,29	18,96

Análisis mineralógico del hierro utilizado

El análisis mineralógico del hierro utilizado como agente reductor se realizó a través de análisis QEMSCAN, equipo del Centro de Investigación y Servicios Mineralógicos (CISEM) de la Universidad Católica del Norte el cual se encuentra representado en la Tabla 2 y Figura 1.

Tabla 2. Resultados análisis mineralógico del concentrado.

Minerales	Composición (%)
Magnetita	84,20
Hematita	6,80
Calcopirita	2,40
Clorita	1,60
Otros	5,00

Diseño experimental

El efecto de la presencia de variables independientes tales como: ácido sulfúrico (H2SO4), Cloruro (Cl) o Hierro (Fe) fueron estudiados, con el fin de obtener el nivel de significancia en la recuperación de manganeso.

Para el diseño del experimento se mantiene constante la concentración de los reactivos, el ácido se mantiene constante en todos los resultados preliminares, variando los demás reactivos en función de sus combinaciones lineales de los mismos, siendo los posibles estados 1 o 0, donde 1 representa la presencia del reactivo, y 0 la ausencia del mismo. Para el diseño del experimento, se utilizó el software Minitab 18.

Se trabajó adicionando 200 mg de mineral y 20 mL de solución lixiviante. Las partículas se mantenían en agitación y suspensión con el uso de un agitador magnético de 5 posiciones (IKA ROS). Las pruebas preliminares se realizaron a temperatura ambiente 25°C variando el uso aditivos y tiempos de lixiviación: cloruro 39,16

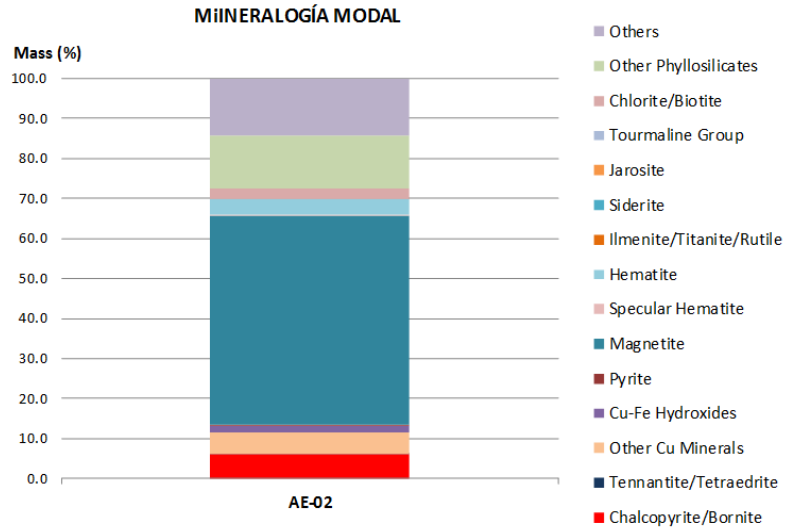


Figura 1. Análisis mineralógico del mineral de hierro utilizado con el uso de QUESCAM

g/L, Fe ([Fe/MnO_2]=0,2), H_2SO_4 1 M y rangos de tiempo de 30, 40, 50, 60 y 70 minutos.

En la Tabla 3 se tiene el porcentaje de extracción de Manganeso ante variaciones en los reactivos, manteniendo los valores de ácido sulfúrico constante y desarrollando 5 pruebas para cada combinación lineal de los reactivos restantes, Fe y Cl, donde 1 significa la presencia del mineral y 0 la ausencia del mismo.

RESULTADOS Y DISCUSION

Resultados pruebas preliminares de lixiviación

Del análisis de los efectos principales de la Figura 1, se tiene que solo se observa un efecto lineal significativo del componente Fe, quedando en evidencia que los efectos lineales del tiempo y la concentración de cloro no contribuyen en una medida significativa a explicar la variabilidad de la extracción de Mn. Cabe destacar que no se considera la concentración de H_2SO_4 debido a que no existe variación de este factor a lo largo del dominio muestreado.

De la Gráfica de contorno de la Figura 2, se confirma la relación proporcional entre la variable de salida o dependiente (% de extracción de Manganeso), con las variables independientes Fe y Tiempo. Sin embargo, cabe destacar que el mayor efecto está asociado al reactivo Fe.

Considerando los resultados expuestos anteriormente se desarrollan experimentos para identificar los factores que representan una palanca en la recuperación del mineral.

Resultados de efectos individuales

En la Figura 4 se puede apreciar que los mayores resultados de extracción de Mn se obtienen a mayores concentraciones de Fe en la solución. Esto concuerda con la teoría planteada por Randhawa (2016) quien indica que, sin el uso de agentes reductores en la lixiviación de nódulos marinos, se obtienen bajas tasas de extracción. Por otra parte, Bafghi (2008) concluyó que el uso de hierro como agente reductor en la lixiviación de nódulos marinos resulta muy beneficioso en las extracciones de Mn, además de ser un buen agente catalizador.

En la Figura 5 se puede observar una notable diferencia en las extracciones que se obtienen al trabajar a tamaños de 200 µm hacia abajo, respecto a las pruebas entre 100 y 150 µm. Sin

Tabla 3. Resumen de interacciones

Tiempo	H_2SO_4	Cl	Fe	Extracción de Mn (%)
30	1	1	1	28.82
40	1	1	1	28.82
50	1	1	1	32.58
60	1	1	1	31.95
70	1	1	1	31.95
30	1	0	1	28.20
40	1	0	1	26.94
50	1	0	1	28.20
60	1	0	1	30.70
70	1	0	1	33.21
30	1	0	0	5.64
40	1	0	0	3.13
50	1	0	0	3.13
60	1	0	0	3.76
70	1	0	0	3.76
30	1	1	0	3.76
40	1	1	0	3.76
50	1	1	0	5.01
60	1	1	0	5.01
70	1	1	0	4.39

embargo, al trabajar en tamaños de 350 µm o menores, no hay mayores ventajas por sobre tamaños de 200 µm. Por lo que se sostiene que la variable principal que genera efectos positivos en la extracción de Mn es la concentración de agente reductor por sobre las demás estudiadas.

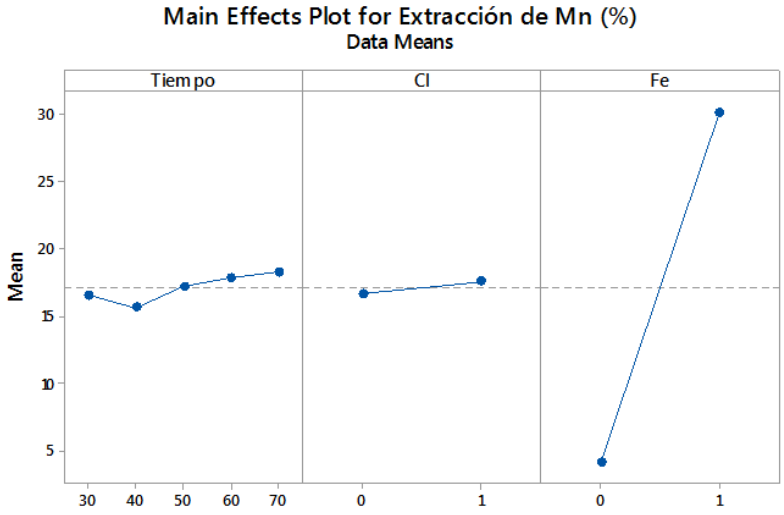


Figura 2. Gráfica de los efectos principales

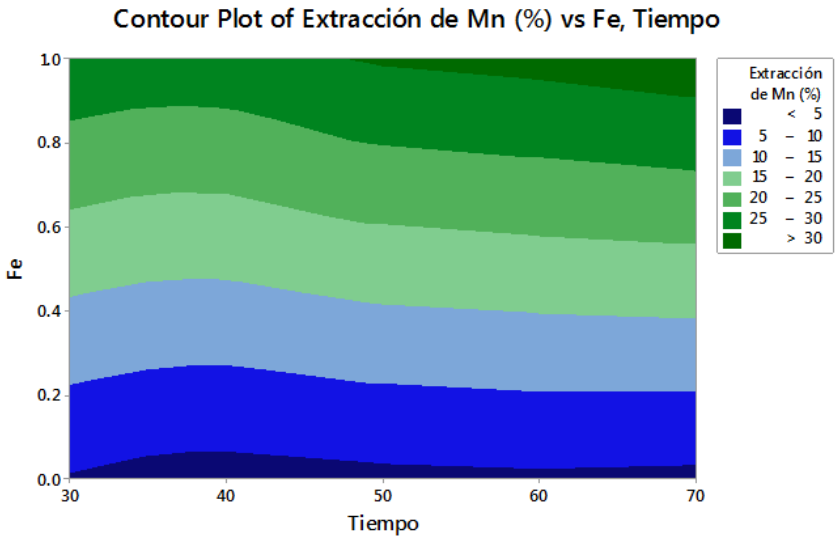


Figura 3. Gráfica de contorno extracción de Mn (Fe, Tiempo).

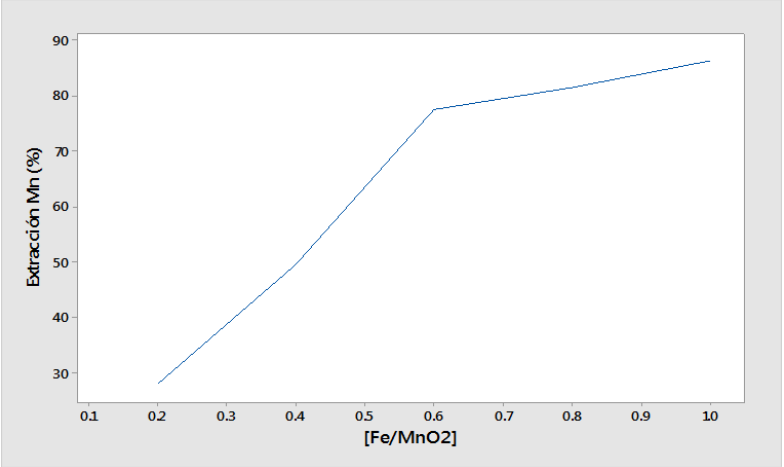


Figura 4. Grafica recuperación variando razón

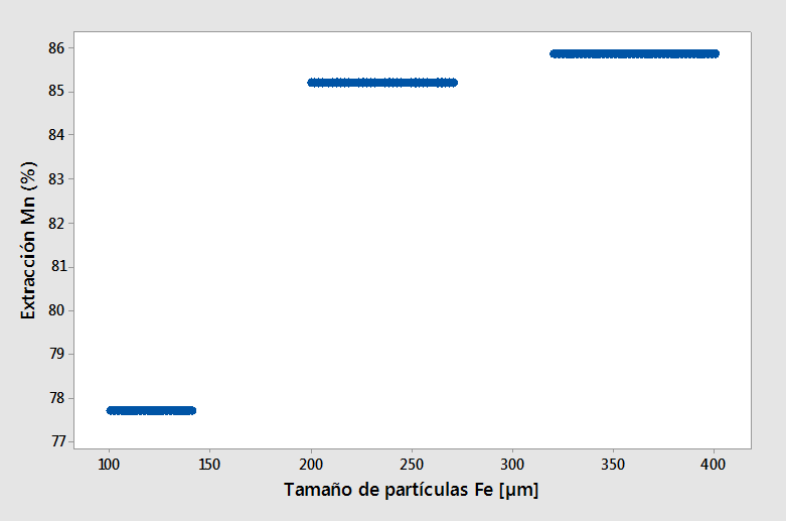


Figura 5. Efecto del tamaño de partícula de nódulo de manganeso

CONCLUSIONES

1. Se puede apreciar la necesidad de utilizar un agente reductor como lo es el Fe en este caso para la lixiviación. En las pruebas realizadas sólo con H_2SO_4 se logran bajas extracciones de Mn, mientras que al adicionar Fe estas aumentan significativamente.
2. Se puede observar que el cloruro no genera un aumento en la disolución de Mn, por lo que no se vuelve necesario su uso, a diferencia de otros estudios como los realizados por Kanungo (1999a,b), Paramguru (1997) y Charewicz *et al*. (2001) donde se utilizó HCl como agente lixiviante.
3. A mayores razones de Fe (MnO_2/Fe de 1/1) en las pruebas realizadas, aumenta significativamente la extracción de manganeso en cortos periodos de tiempo (30 min)
4. El tamaño de partícula de MnO_2 no es tan significativo en la disolución de manganeso, como lo es la concentración de H_2SO_4 al trabajar adicionando hierro. Pero, si hay una alta diferencia en las extracciones al trabajar a tamaños de 200 µm hacia abajo, respecto a las pruebas entre 100 y 150 µm.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la contribución de la Unidad de Equipamiento Científico - MAINI, Universidad Católica del Norte, por el apoyo en la generación de datos mediante Microscopía Electrónica Automatizada QEMSCAN® y por facilitar los ensayos químicos de las soluciones. Además, se destaca que este trabajo fue apoyado por FCAC 2018-UCN

BIBLIOGRAFÍA

Aracena, A. 2013. Mecanismo de cinética de oxidación de enargita y estibina a altas temperaturas. Concepción-Chile: Universidad de Concepción.

Baxter, K., Scriba, H., & Vega, I. 2010. Treatment of high-arsenic copper-gold concentrates. En Proceedings of Copper 2010, Hamburgo, 1783-1802 p.

COCHILCO. 2015. Precio de los metales. http://www.cochilco.cl/estadisticas/grafico.asp?tipo_metal=1 [Consultado: Diciembre 28, 2015].

Mihajlović, I., Štrbac, N., & Nikolic, D. Ž. 2011. Potentialmetallurgical treatment of copper concentrates with high arsenic contents. South Africa.

Outotec. 2017. Hydrometallurgical traetment of copper calcine. Santiago.

Outotec. 2017. Sulfating Roasting Technology: Outotec-Cochilco meeting. Santiago.

Padilla, R. 2001. Descomposition of enargite in nitrogen atmosphere. Canadian Metallurgical Quartely.

Padilla, R. 2009. Copper and arsenic dissolution from chalcopyrite-enargite concentrate by sulfidation and pressure leaching in H2SO4-O2. Hydrometallurgy.

Perumin. 2015. Instituto de Ingenieros de Minas del Perú. En el Perú no se aplica tratamiento de cobre con alto contenido de arsénico. http://www.mineriaonline.com.pe/pagedeta.asp?idtipo=3&idpage=2295 [Consultado: Septiembre 29, 2015].

Ramírez Anselme, M. V. 2013. Estudio electroquímico de la enargita.

Robins, R., & Jayaweera, L. 1992. Arsenic in gold processing. En Miner. Process. Extr.Metall.

Ruiz, M., Bello, R., & Padilla, R. 2013. Removal of arsenic fromenargite rich copper concentrates. NJ, USA.

Safarzadeh, S., Moats, M., & Miller, J. 2011. Acid bake-leach process for the treatment of enargite concentrates.

Sancha, A. M. 2003. Contaminación por arsénico en el norte de Chile y su impacto en el ecosistema y la salud humana. Antofagasta: Gran mineria y medio ambiente.

Sharma, R. 2015. Environmental Issues of Deep-Sea Mining. Procedia Earth and Planetary Science 11:204-211.

Vergara, H. 1999. "Recursos minerales oceánicos y áreas potenciales de la ZEE de Chile: su exploración y formación de recursos humanos". Revista de Marina 116(853):479-583

Zakeri, A. Bafghi, M. Sh. Shahriari, Sh. "Dissolution of manganese dioxide ore in sulfuric acid in the presence of ferrous ion". Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 4 (3-4), 22-27. 2007.

Los autores de este trabajo declaran no presentar conflicto de intereses.
Este artículo se encuentra bajo licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional (CC BY-NC 4.0)