

LIXIVIACIÓN Y RECUPERACIÓN DE MANGANESO A PARTIR DE MINERALES DE BAJA LEY

Que presenta:

Montserrat Gutiérrez Muñoz

Para obtener el grado de
Maestro en ciencias (Ingeniería Química)

Asesora:

Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

[Seleccione la fecha]

Contenido

CAPÍTULO I.....	3
1.1 INTRODUCCIÓN.....	4
1.2 ANTECEDENTES.....	5
1.2.1 Procesos reductivos.....	5
1.2.1.1 Proceso pirometalúrgico.....	5
1.2.1.2 Proceso piro-hidrometalúrgico.....	5
1.2.1.3 Procesos de lixiviación.....	6
1.2.2 Procesos oxidativos.....	11
1.2.2.1 Obtención de dióxido de manganeso químico (CMD).....	11
1.2.2.2 Obtención de dióxido de manganeso electrolítico (EDM).....	14
CAPÍTULO II.....	16
2.1 HIPÓTESIS.....	17
2.2 OBJETIVOS.....	19
2.2.1 Objetivo General.....	19
2.2.2 Objetivos Particulares.....	19
2.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
2.3.1 Descripción del mineral de baja ley.....	21
2.3.2 Metodología de la lixiviación.....	21
2.3.3 Metodología para los experimentos de oxidación vía electroquímica.....	22
2.3.4 Metodología para los experimentos de oxidación vía ozono.....	23
CAPÍTULO III.....	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
3. Lixiviación.....	26
3.1 Efecto de la concentración de mineral.....	26
3.2 Efecto de la concentración de hierro.....	29
3.3 Efecto de la corriente.....	31
4. Obtención de dióxido de manganeso electroquímico (EMD).....	33
4.1 Efecto del pulso de activación.....	33

4.2	Efecto de la adición de sulfato de amonio.....	35
4.3	Efecto de la concentración inicial del hierro	37
4.4	Efecto del pH.....	38
4.5	Celda conjunta	39
4.6	Tiempo de residencia.....	41
5.	Obtención de dióxido de manganeso por ozonización (OMD)	44
5.1	Influencia del sulfato de amonio	44
5.2	Efecto de la concentración inicial de hierro	46
5.3	Influencia del pH	47
5.4	Influencia del área de contacto.....	48
5.5	Potencial controlado.....	49
CAPÍTULO IV		51
6.	CONCLUSIONES.....	52
6.1.1	Lixiviación.....	52
6.1.2	Oxidación electroquímica	52
6.1.3	Ozono como oxidante	53
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	54

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

El manganeso es el cuarto metal más utilizado, después del hierro, aluminio y cobre. El uso del manganeso se remonta a la antigüedad, para la fabricación de vidrio. El primer compuesto útil del manganeso aislado fue el permanganato, descubierto por el alemán químico, Glauber, en el siglo XVII. Por el año de 1868, el uso del dióxido de manganeso se incrementó ya que Leclanché desarrolló una batería seca, la cual utilizaba dióxido de manganeso como el principal componente de la mezcla del cátodo. En los años 90s del siglo XIX, se descubrió el uso del dióxido de manganeso para la fabricación del acero y ferroaleaciones, (Kirk-Othmer), al demostrarse que éste endurece al acero sin hacerlo más frágil.

En tanto al panorama económico en México, se pronostica que continúe el crecimiento de la industria siderúrgica, y con ello la demanda de manganeso. Se espera la expansión de las acereras ocasionado por el mayor consumo doméstico de acero y al crecimiento de las exportaciones. La razón principal de lo anterior es que Estados Unidos de Norteamérica importa el 98% de su demanda y obtiene solamente el 2% restante del reciclaje, debido a que sus reservas se agotaron en 1970 (cámara minera de México LXXII).

La elevada demanda de pirolusita (MnO_2) generada en los últimos años ha despertado interés en los minerales de pirolusita de baja ley (15-25%). Actualmente existen reservas enormes que no se están explotando, debido a que los procesos actuales (pirometalúrgicos) no son costeables para este tipo de mineral. Lo anterior ha obligado a los científicos a hacer investigaciones para desarrollar un proceso económico para tratar minerales de baja ley.

En el presente trabajo, se desarrolla un método para recuperar manganeso a partir de minerales de baja ley, comenzando con la definición de los parámetros para llevar a cabo una lixiviación electroasistida, a partir de las soluciones obtenidas, se realizó un estudio de la oxidación de Mn^{2+} a MnO_2 , mediante las técnicas electroquímica y ozonización.

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 Procesos reductivos

1.2.1.1 Proceso pirometalúrgico

Minerales con un porcentaje mayor al 40% de manganeso son, por lo general, transformados directamente en aleaciones por procesos pirometalúrgicos, los cuales son muy similares a los del hierro. En el proceso de producción, una mezcla del mineral de manganeso, un reductor (una forma de carbón) y un flujo de óxido de calcio son fundidos a una temperatura aproximada de 1200°C para permitir la reacción de reducción y formar la aleación.

El ferromanganeso de alto carbón puede hacerse por dos diferentes vías (Zhang, Cheng; 2007): alto horno y horno eléctrico. El ferromanganeso de medio carbón, puede ser producido por un proceso de de-carbonación o mediante una reacción de reducción entre el silicón en la aleación de silico-manganeso y el mineral de manganeso; el ferromanganeso de bajo carbón es producido por la reacción del mineral de manganeso y silico-manganeso de bajo carbón.

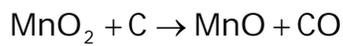
1.2.1.2 Proceso piro-hidrometalúrgico

Un pre-tratamiento pirometalúrgico seguido de un proceso hidrometalúrgico juega un papel importante en el tratamiento de minerales de baja ley. Los pretratamientos pirometalúrgicos sugeridos son: fundición (Cooper, et al; 1959), reducción mediante calcinación (Rolf; 1969), sulfatando (Freitas, et al; 1993) y clorurando (Cooper, et al; 1959).

En la sulfatación, el mineral de manganeso es calcinado en presencia de ácido sulfúrico o sulfato de amonio para convertir el mineral de manganeso a sulfato soluble.

La reacción de reducción esta dada por:





(2)

El proceso convierte valencias altas de manganeso a valencias más bajas, las cuales son solubles en ácido sulfúrico. Éste método es el más empleado en la industria de manganeso para la producción de sulfato de manganeso, para llevarlo posteriormente a un proceso de electrodeposición.

También es posible realizar el proceso de sulfatación con SO_2 gaseoso, el proceso ha sido reportado por Freitas et al. (1993). En este caso el dióxido de azufre juega un doble papel: como reductor y como agente sulfatante.

1.2.1.3 Procesos de lixiviación

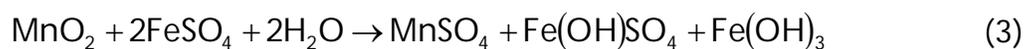
El proceso de lixiviación típico involucra un paso químico reductor, incluyendo bio-lixiviación y electro-lixiviación, excepto para lixiviaciones ácidas de minerales de Mn(II) (que no requiere una reducción).

a) Lixiviación reductiva con una solución de sulfato ferroso

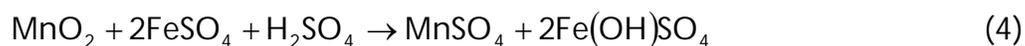
Se han reportado varios estudios sobre el tratamiento de mineral de manganeso con soluciones ácidas que contienen sulfato ferroso y sulfato de amonio (Brantley and Rampacek, 1968; Das et al., 1982; Vu et al., 2005). Las características de este proceso son la hidrólisis de Fe(III) a alta temperatura simultánea con la precipitación del manganeso como una doble sal $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, la cual es separada por una disolución de la sal en agua.

Un estudio realizado por Das et al. (1982), muestra que la reacción de pirolusita en minerales de baja ley, puede ocurrir en tres diferentes maneras:

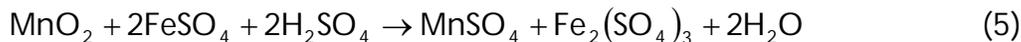
Con una solución ferrosa neutra:



Con una solución ferrosa y una pequeña cantidad de ácido:



Con una solución ferrosa y una cantidad en exceso de ácido:



Es posible extraer más del 90% del manganeso lixiviando con una cantidad estequiométrica de sulfato ferroso a 90°C en una hora y una razón sólido-líquido 1:10. El lodo obtenido con la lixiviación es gelatinoso por lo que es difícil de filtrar. La adición de ácido sulfúrico facilita la filtración y mejora la extracción de manganeso.

Una vez realizada la lixiviación se filtra y el licor obtenido pasa a un proceso de oxidación con H_2O_2 para precipitarlo subiendo la temperatura hasta 250 °C, obteniendo así una doble sal $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ y Fe_2O_3 ; a esta mezcla se le agrega agua para obtener una disolución, la cual se filtra para separar Fe_2O_3 como producto secundario y obtener MnSO_4 .

b) Lixiviación reductiva con dióxido de azufre

El dióxido de azufre es un reductor efectivo. SO_2 acuoso ha sido investigado para lixivaciones con agitación y percolación. Las reacciones que pueden ocurrir durante la lixiviación son (Petrie; 1995):



El dióxido de azufre es oxidado a sulfato y una proporción de ditionato, dependiendo del pH de la solución, temperatura y potencial redox. La formación de ditionato tiene como ventaja que estabiliza el manganeso reducido y el calcio en la solución, mientras se precipita el calcio en exceso como sulfato de calcio.

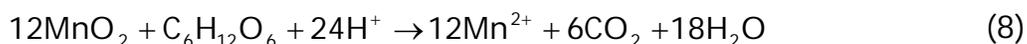
La lixiviación directa con el doble estequiométrico de SO_2 , incrementando la temperatura a 70°C, se obtiene una recuperación de manganeso mayor al 95% en aproximadamente 10 minutos, con pocas impurezas de hierro. En estudios

realizados utilizando minerales de baja ley se propone que la cinética de la reacción está controlada por la de difusión del SO₂ a la superficie de la reacción, además proponen una energía de activación de aproximadamente 16.6 KJ/mol.

En percolación, la extracción depende principalmente de la concentración del SO₂ disuelto y de la acidez de la solución de lixiviación, la cual gobierna las condiciones termodinámicas del sistema. Un tamaño de partícula pequeño favorece la extracción de manganeso; la concentración máxima se obtiene dentro de los 15-20 días de lixiviación.

c) Lixiviación con reductores orgánicos

Varios estudios se han enfocado en la reducción de mineral de manganeso utilizando reductores orgánicos, incluyendo glucosa; este tipo de reductores son económicos, además de que su manejo es de bajo riesgo. La reacción estequiométrica es la siguiente (Veglio y Toro, 1994):



En un medio de ácido sulfúrico, la glucosa es oxidada. Se forma ácido fórmico (Sahoo, et al; 2001) principalmente. El proceso debe realizarse a temperaturas mayores a 80°C, después de 4 horas es posible reducir mas del 90% del manganeso. La técnica ha sido de interés para varias aplicaciones industriales debido a su bajo costo y disponibilidad; además éstos pueden ser utilizados tanto en su forma pura como provenientes de desechos industriales.

d) Lixiviación bio-reductiva

En adición a los estudios de procesos químicos de lixiviación, se ha puesto interés en tratamientos biológicos reductivos, los cuales generalmente utilizan microorganismos heterotróficos (Abbruzzese et al., 1990). El mecanismo puede ser directo o indirecto; en el mecanismo directo de lixiviación, la bacteria es capaz de utilizar el MnO₂ como un aceptor final de electrones en la cadena respiratoria metabólico, en lugar de oxígeno. En el mecanismo indirecto, el proceso reductivo

es asociado a la formación de reductores, como resultado de su metabolismo. En todos los casos, los procesos biológicos ocurren en presencia de carbón orgánico y fuentes de energía.

El mecanismo de la biolixiviación es predominantemente indirecto mediante la producción de ácidos orgánicos, principalmente ácido oxálico y ácido cítrico, los cuales reducen los óxidos de manganeso. El ácido oxálico es de mayor interés debido a su actividad reductiva para el dióxido de manganeso de acuerdo a la siguiente reacción (Abbruzzese et al., 1990):



Mediante este método reductivo es posible reducir del 95 al 100% del manganeso proveniente de mineral de baja ley en un tiempo de 36 a 48 horas. Los resultados experimentales mostraron la viabilidad técnica del proceso, solo que al aplicarlo a gran escala presenta varios problemas que tienen que ser resueltos, tales como la eliminación de biomasa, la purificación del licor de lixiviación antes de la recuperación del manganeso final y el alto costo del proceso.

e) Lixiviación electro-asistida

La lixiviación electro asistida disuelve el mineral de manganeso en una solución en la cual el potencial es controlado. Este método (Elsherief; 2000) se basa en el principio de que el dióxido de manganeso puede ser utilizado como electrodo debido a que es un semi conductor. Se ha aplicado éste método de lixiviación a minerales de baja ley y se encontró que MnO se solubiliza rápidamente en ácido bajo condiciones reductoras. Voltametrías en electrodos de pasta de carbón muestran que la reducción del manganeso ocurre a 0 mV respecto al electrodo de referencia de mercurio/sulfato mercurioso. La concentración del ácido, la temperatura de la reacción y el potencial son factores que afectan la cinética de la reacción y el nivel de extracción de manganeso del mineral. La tasa de reducción incrementa con la acidez. La reacción propuesta es la siguiente:



La presencia de iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} incrementan la velocidad de la reacción (Elsherief; 2000) debido a la acción química reductiva del ion Fe^{2+} . La temperatura juega un papel muy importante ya que las condiciones de operación óptimas que se encontraron para recuperar el 100% del manganeso en 45 minutos fueron: 70°C y una solución 1.2 M. La cantidad de manganeso lixiviado por electrólisis fue aproximadamente 5 veces más que el recuperado solo con lixiviación química sin un potencial aplicado.

Una vez analizada la información de trabajos anteriores, se concluyó que el uso de reactivos como el de dióxido de azufre resultan dañinos para la salud; por otro lado, al utilizar reactivos orgánicos es necesario incrementar la temperatura lo que incrementa costos de operación. Consecuentemente, se retomó para el presente trabajo la técnica de lixiviación electroasistida, al ser de las técnicas mas amigables con el medio ambiente.

1.2.2 Procesos oxidativos

Se necesita un oxidante fuerte para oxidar Mn^{2+} a valencias más elevadas, inicialmente Mn^{3+} y después MnO_2 . Se han estudiado varios oxidantes para obtener dióxido de manganeso químico (CMD por sus siglas en Inglés), incluyendo el oxígeno, una mezcla oxidativa de SO_2/O_2 , ácido clórico y persulfato, así como la obtención de dióxido de manganeso por ozonización (OMD). Además, se han variado factores como el pH y la temperatura, así como la adición de compuestos auxiliares, para obtener dióxido de manganeso electrolítico (EMD). A continuación se describe cada uno de los métodos de oxidación.

1.2.2.1 Obtención de dióxido de manganeso químico (CMD).

a) Aire y oxígeno

La tasa de oxidación de manganeso utilizando aire y oxígeno se ha investigado y comparado (Zhang et al., 2002; Menard and Demopoulos, 2007). En ambos casos, el pH juega un papel importante. Para valores de pH menores a 6, precipita alrededor del 10% del manganeso presente en la solución en los primeros 30 minutos, pero dicha precipitación se detiene, debido a que se alcanza el equilibrio entre las parejas redox: $MnO(OH)/Mn^{2+}$ ó MnO_2/Mn^{2+} y la pareja redox O_2/H_2O .

En comparación con el aire, el uso de oxígeno mejora significativamente la velocidad de precipitación del manganeso, más que duplicando la velocidad de oxidación con el aire, como era de esperarse.

Como se había mencionado anteriormente, el manganeso requiere un oxidante fuerte para poder formar compuestos como dióxido de manganeso. El aire así como el oxígeno por si solos, tienen poca fuerza oxidativa, por lo que necesita a adición de algún otro compuesto como SO_2 .

b) Oxidación mediante la mezcla SO₂/O₂

La mezcla dióxido de azufre/oxígeno, es un oxidante fuerte para Mn(II). La reacción dada por esta mezcla, es la siguiente (Zang et al., 2010):



La oxidación de manganeso depende fuertemente del pH; a valores de pH menores a 3 la obtención de MnO₂ es despreciable, probablemente debido a que alcance el equilibrio. Al incrementar el pH a un rango mayor de 4.5, la tasa de oxidación comienza a ser rápida y se comporta como una función del pH (Zhang, et al., 2002).

La temperatura es otro factor importante ya que la precipitación incrementa proporcionalmente con ésta, por su efecto sobre la cinética de la reacción. Se ha estimado que la energía de activación a partir de la relación de Arrhenius está en un rango de 20-40 kJ/mol; lo cual sugiere que la precipitación del Mn está controlada tanto por la reacción química como de la transferencia de oxígeno (Mulaudzi, Mahlangu; 2009).

Otro parámetro importante a considerar para dicha mezcla oxidativa, es la proporción adecuada de ambos gases, la cual fue determinada (Zang et al., 2010); se encontró que 7.6% SO₂ es la que permite obtener mejores resultados. Un exceso de SO₂ llevaría a favorecer la formación de sulfato de acuerdo a la siguiente reacción:



De la misma manera se han hecho estudios sobre la concentración inicial de Mn(II), sin embargo, se concluyó que no hay un efecto claro en la precipitación (Bello-Teodoro et al., 2001), o sea que la tasa de oxidación es independiente de la concentración de manganeso en la alimentación.

La oxidación de manganeso empleando SO_2/O_2 parece prometedora al no ser muy costosa; sin embargo, el uso de dióxido de azufre como reactivo principal constituye un riesgo a la salud y requeriría una infraestructura importante para su manejo seguro. Además, se elevan los costos de producción al mantener una temperatura arriba de 60°C .

c) Ozono como oxidante (OMD)

Bolton et al. (1981) reportó un procedimiento para eliminar Mn(II) de una solución acuosa acida, que contenía zinc y manganeso. El proceso comprende tratar la solución con ozono para oxidar el Mn(II) a MnO_2 y fue patentado para la eliminación de los iones de manganeso y cloro. Sobretudo, se propuso para el tratamiento del electrolito obtenido en la lixiviación de minerales de zinc (Bolton, et al; 1981). La oxidación del manganeso está descrita por la siguiente reacción:

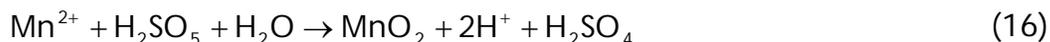


El resultado obtenido, utilizando ozono como oxidante, fue bueno, al obtener dióxido de manganeso de alta pureza, aunque poco costeable para la oxidación de un metal como el manganeso para aquellas décadas. Esta cuestión se ha reconsiderado últimamente, ya que el costo de producción de ozono ha disminuido considerablemente (Bolton, et al; 1981).

d) Persulfato como oxidante

La oxidación de manganeso con un persulfato fue revisada por Burkin et al. (1981), y Burkin y Chouzadjian (1983). La oxidación por persulfatos puede ser expresada por la siguiente reacción:

Oxidación por ácido peroxosulfúrico (ácido de Caro):



Se empleó el ácido de Caro para la recuperación de manganeso de una solución de lixiviación ácida acuosa (Burkin and Chouzadjian, 1979). Aunque el

proceso era eficiente, no es costeable para minerales de baja ley, debido a que involucra el uso de compuestos costosos tales como el peróxido (en una etapa posterior de separación). Además, el control de la temperatura y del pH puede resultar no redituable para este tipo de mineral.

e) Clorato como oxidante

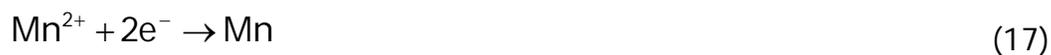
El ácido clórico (HClO_3), fue usado en un proceso patentado por Cawfield y Ward (1995), para separar óxido de zinc y óxido de manganeso, dado que únicamente el Mn^{2+} (Cawfield, Ward; 1995) reacciona el oxidante formando cloro gas. El proceso parece prometedor, sin embargo, el ácido clórico es altamente corrosivo, lo cual implica el uso de un material costoso en la infraestructura.

1.2.2.2 Obtención de dióxido de manganeso electrolítico (EDM).

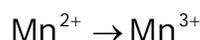
Se obtiene el dióxido de manganeso electrolítico (EMD) por la reacción de oxidación anódica del sulfato de manganeso (Qifeng Wei, et al; 2010) en un electrolito que contiene ácido sulfúrico.

Se ha propuesto producir el manganeso metálico y el dióxido de manganeso en la misma celda electroquímica (Qifeng Wei, et al. 2010). Durante la electrodeposición de manganeso metálico en el cátodo, para un electrolito que contiene iones Mn^{2+} ; las reacciones predominantes en los electrodos son las siguientes:

En el cátodo:



Las reacciones que ocurren en el ánodo son:





Dichas reacciones no deben despreciarse ya que los iones multivalentes representan una fracción significativa del manganeso depositado en el cátodo. La mayor parte de los iones Mn^{3+} permanecen en la solución, y los iones Mn^{4+} se depositan en el ánodo como óxidos.

Si el potencial es muy elevado, los iones Mn^{2+} y el sólido puede oxidarse hasta permanganato, mediante las siguientes reacciones:



En el cátodo:



Se ha reportado que el rango de los parámetros para la deposición de dióxido de manganeso son (Qifeng Wei, et al. 2010): la temperatura de 85-95°C, una densidad de corriente anódica de 10-100 A/m². Se puede manejar un rango de concentraciones de sulfato de manganeso muy amplio y la concentración de ácido sulfúrico puede variar de muy diluida a 5M.

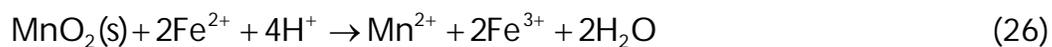
El manejo de altas temperaturas y la baja densidad de corriente tienen como respuesta que el proceso pudiera no ser viable para minerales de manganeso de baja ley, por lo que se requiere más investigación en los parámetros del proceso que puedan reducir los costos de operación.

La recopilación de información de los métodos utilizados para la recuperación de dióxido de manganeso lleva a retomar las vías electroquímicas y de ozonización, ya que son las más amigables con el medio ambiente y las que podrían presentar un menor costo de operación.

CAPÍTULO II

2.1 HIPÓTESIS

Es posible reducir el mineral de pirolusita de baja ley utilizando corriente eléctrica, donde el agente reductor en el sistema es el hidrógeno monoatómico o naciente, una especie transitoria que se forma en la superficie del cátodo (S), y que reacciona con las partículas al chocar éstas con el electrodo (Shreir, 1976). Las reacciones que describen el proceso son las siguientes:



Una vez obtenida la solución proveniente de la lixiviación, se puede obtener dióxido de manganeso, mediante oxidación con ozono y oxidación electroquímica, de una forma eficiente y de bajo impacto ambiental.

Al utilizar tanto en la lixiviación como en la oxidación vías electroquímicas, se propone obtener simultáneamente Mn^{2+} (en el cátodo) y MnO_2 (en el ánodo); como se muestra en la Figura 2.1.

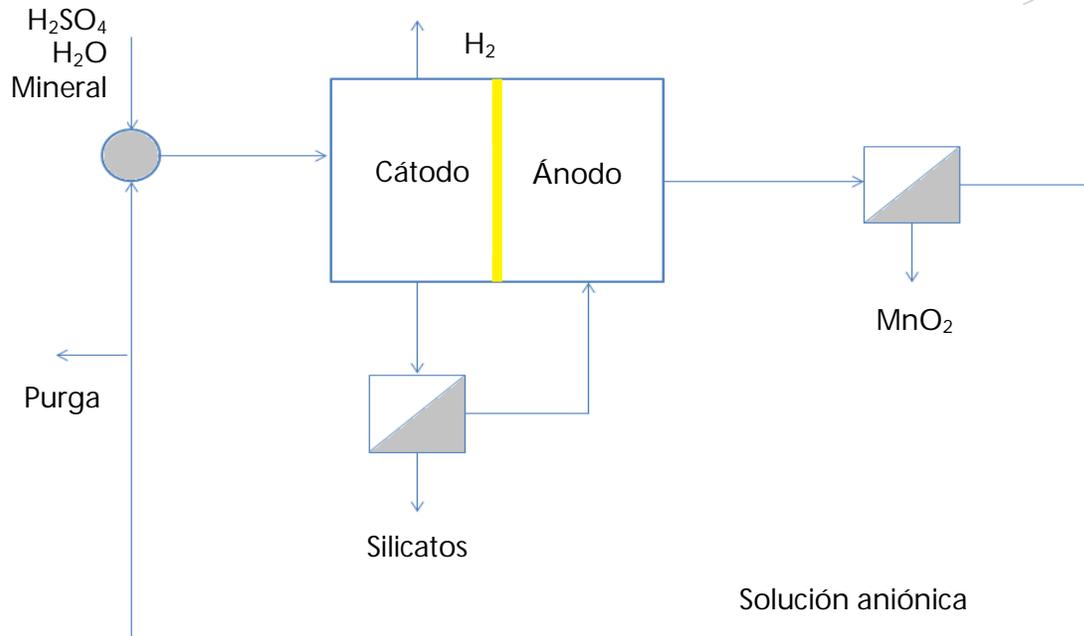


Figura 2.1 Diagrama del proceso propuesto vía electroquímica

Por otro lado, si la oxidación es por ozonización, ésta sería una etapa aparte y se llevará la oxidación del medio en el ánodo.

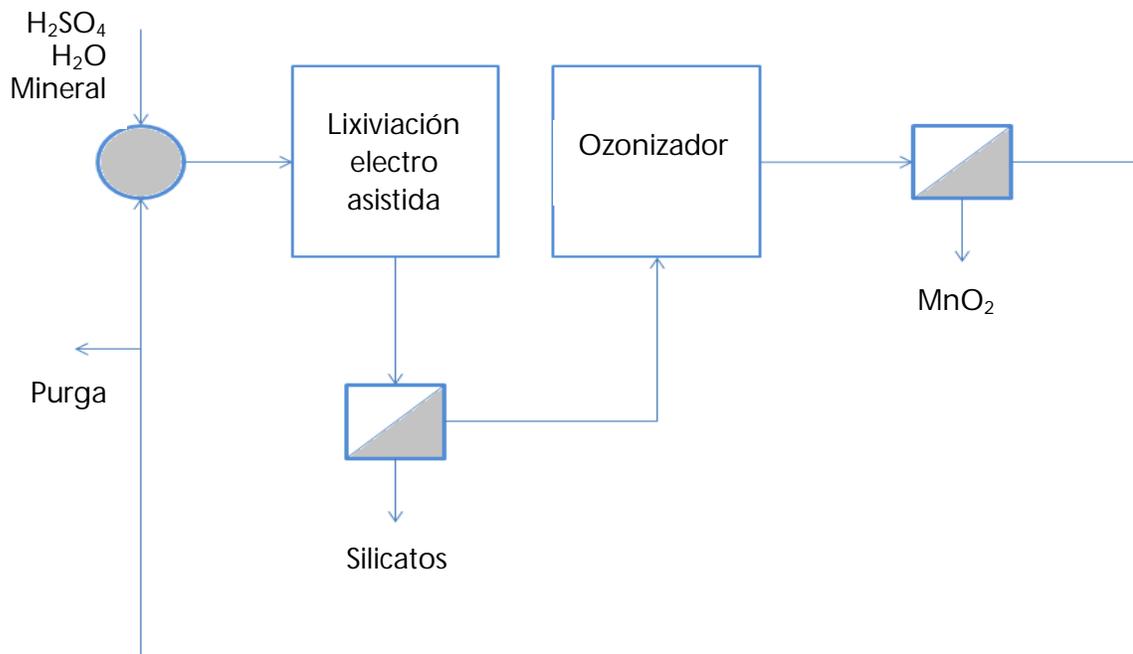


Figura 2.2 Diagrama del proceso vía ozono

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo General

El propósito del presente trabajo es determinar los parámetros de solución que afectan la cinética tanto de lixiviación como de oxidación (Mn^{2+} a MnO_2) esta última como por medios electroquímicos, con la finalidad de comparar sus eficiencias y viabilidades para minerales de baja ley.

2.2.2 Objetivos Particulares

Para cumplir con el objetivo general, se han identificado los siguientes objetivos particulares:

a) En la lixiviación:

- i. Evaluar el efecto en la cinética de reducción del manganeso de las variables: concentración del mineral, corriente aplicada y concentración del ion Fe^{2+} .
- ii. Determinar las condiciones más adecuadas de la lixiviación para obtener una solución con cantidades mínimas de impurezas y a partir de ésta, obtener dióxido de manganeso en la siguiente etapa de oxidación.

a) En la oxidación:

- i. Evaluar el efecto sobre la cinética de oxidación del manganeso de las siguientes variables del sistema: potencial, acidez, área de contacto, concentración de hierro y de sulfato de amonio.
- ii. Determinar la dependencia del tiempo de residencia, mediante el uso de un reactor electroquímico en el cual se pueda controlar la hidrodinámica.
- iii. Comparar las técnicas de oxidación de ozonización y electroquímica para determinar la técnica más viable.

2.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.3.1 Descripción del mineral de baja ley

El mineral a tratar es residual de la compañía Minera Autlán, S.A. de C.V., el cual contiene 19% en manganeso (principalmente en forma de pirolusita), 10% en hierro, 7.5% de calcio y 63.5% en silicatos.

El mineral de baja ley, fue previamente tamizado hasta pasar por una malla de 300, para obtener un diámetro de partícula menor a $53\mu\text{m}$.

2.3.2 Metodología de la lixiviación

La reacción electroquímica se llevó a cabo en un vaso de precipitados de 1 L, dividido por la mitad con una membrana aniónica (Ionac MA 7500 reforzada). La membrana tiene el fin de separar los compartimentos catódico y anódico, para evitar la re-oxidación del manganeso. Se utilizó un cátodo de aluminio reticulado de 20 ppi (ERG, Inc) y una barra de una aleación de plomo-plata (99-1% respectivamente) como ánodo (Figura 2.3).

Dicha lixiviación se llevó a cabo en el compartimiento catódico, donde se introdujo el mineral de pirolusita de baja ley, además 250 mL de una solución de H_2SO_4 (JT Baker 99.2% pureza), y sulfato de amonio (JT Baker) a una concentración de 2000ppm.

El reactor se conectó a una fuente de poder (BK Precision, modelo 35B), a condiciones de temperatura y presión ambientales (aproximadamente 25°C y 0.79 atm).

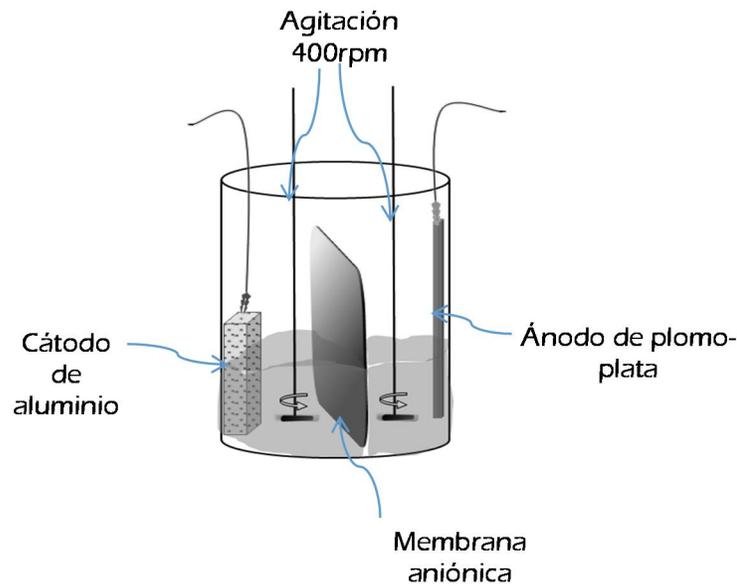


Figura 2.3. Reactor electroquímico con membrana

2.3.3 Metodología para los experimentos de oxidación vía electroquímica

El reactor que se utilizó para la oxidación electroquímica tiene la misma configuración que el mencionado en la sección anterior (Figura 2.3).

La solución filtrada, resultante de la lixiviación se introdujo en el lado del ánodo del reactor electroquímico, aunque también se prepararon soluciones sintéticas con características similares, y de esta manera, se variaron parámetros para determinar su influencia en la reacción de oxidación.

El reactor utilizado para controlar el tiempo de residencia, consiste en una celda (Ecocel), que como en el caso anterior, se separan los compartimentos catódico y anódico mediante una membrana aniónica, con la diferencia de que el catolito y el anolito se mantienen en constante circulación (Figura 2.4).

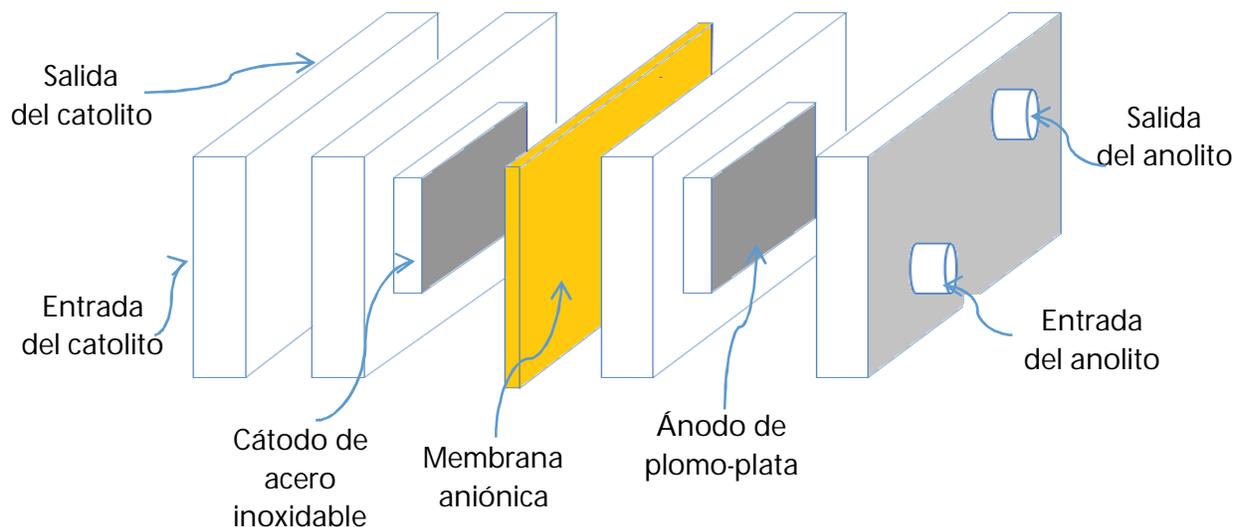


Figura 2.4. Diagrama del reactor electroquímico Ecocel.

2.3.4 Metodología para los experimentos de oxidación vía ozono

Para la ozonización, se alimentó el oxígeno (grado medicinal) a un ozonizador Basktek, S. A., con un flujo de 1 LPM (producción de ozono de 336 mg/h). Se llevó a cabo la oxidación en un vaso de precipitado (Figura 2.5), utilizando una solución 1 M de H_2SO_4 (JT Baker 99.2% pureza) y 0.1 M de $MnSO_4$ (grado analítico Baker). Se utilizó un controlador del potencial para que éste no excediera 1.3 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno (NHE). Además se mantuvo agitación magnética durante el experimento.

. Para aumentar el área de contacto de la solución, se utilizaron perlas de ebullición con un diámetro de 0.2 cm.

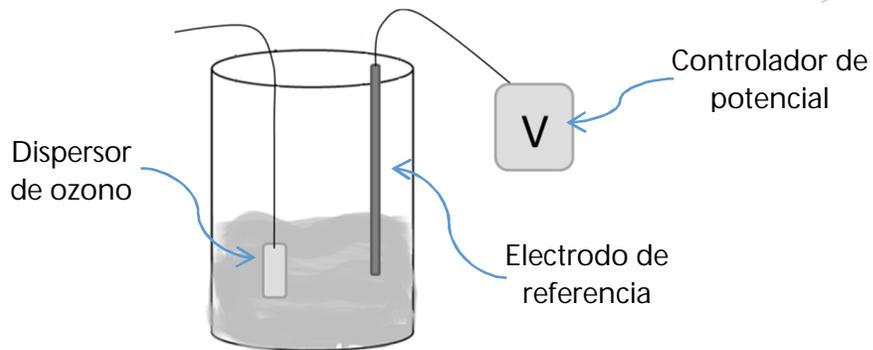


Figura 2.5 Configuración del reactor utilizado para la ozonización.

Para todos los casos, a intervalos establecidos, se extrajeron muestras del líquido para determinar la concentración de los metales disueltos, mediante por espectrometría de absorción atómica (Varian SpectrAA 220fs)

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. Lixiviación

Antes de iniciar los experimentos de lixiviación electroasistida (con corriente), se llevó a cabo una lixiviación usando una solución de ácido sulfúrico (1 M), y de esta manera determinar la cantidad de fases solubles. El manganeso soluble, que probablemente provenga de la rodocrosita (MnCO_3), y corresponde a un 15% aproximadamente, se obtiene dentro de los primeros minutos del experimento. Se mantuvo esta misma concentración por la duración del experimento. Las extracciones de hierro y calcio, mostraron una tendencia creciente a lo largo del tiempo, alcanzando un nivel del 30% para el calcio y 35% para el hierro.

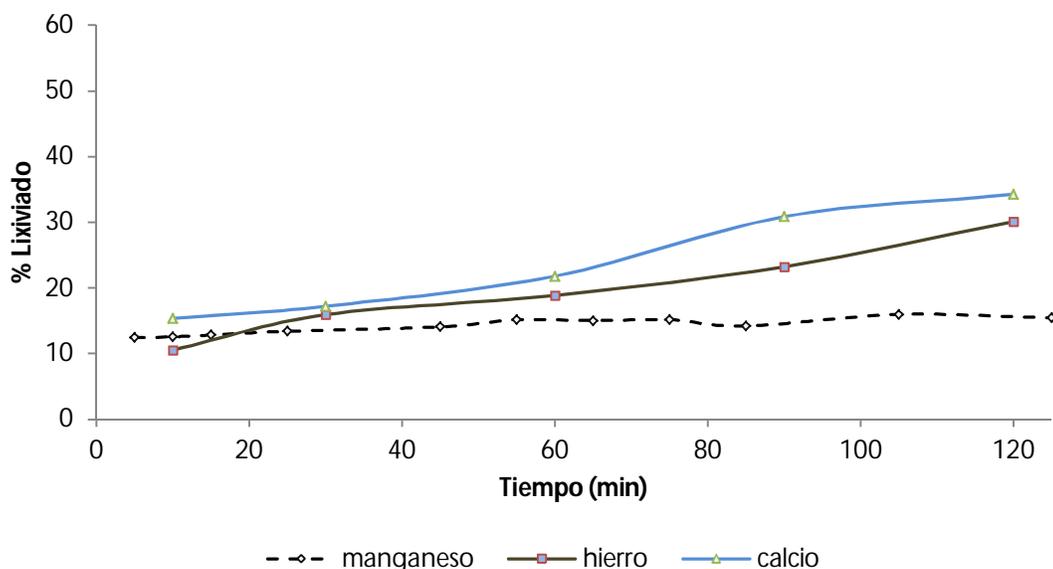


Figura 3.1 Lixiviación sin corriente. Se utilizaron 30 gramos de mineral en 250 ml de una solución 1 M de ácido sulfúrico (120 g/L).

3.1 Efecto de la concentración de mineral

Una vez determinada la cantidad de manganeso lixiviable a partir de las fases solubles, se comenzó la lixiviación electroasistida. En la figura 3.2 se muestra el porcentaje de manganeso lixiviado, variando la concentración de mineral. En la

figura se pueden notar dos acontecimientos importantes; el **primero**: no hay una diferencia significativa en el porcentaje de extracción al aumentar la cantidad de mineral, lo cual indica que todavía no se acerca al límite de solubilidad de manganeso en la solución; además el ácido presente en la solución no se ha agotado. Al observar el experimento con mayor cantidad de sólidos, es decir, 120 g/L, se obtiene una concentración de 0.414 moles/L de manganeso; para obtener dicha concentración se necesitarían 4 moles de H^+ por mol de manganeso, de acuerdo con la reacción (10). Estos resultados demuestran que el empleo del ácido es muy eficiente y selectivo.

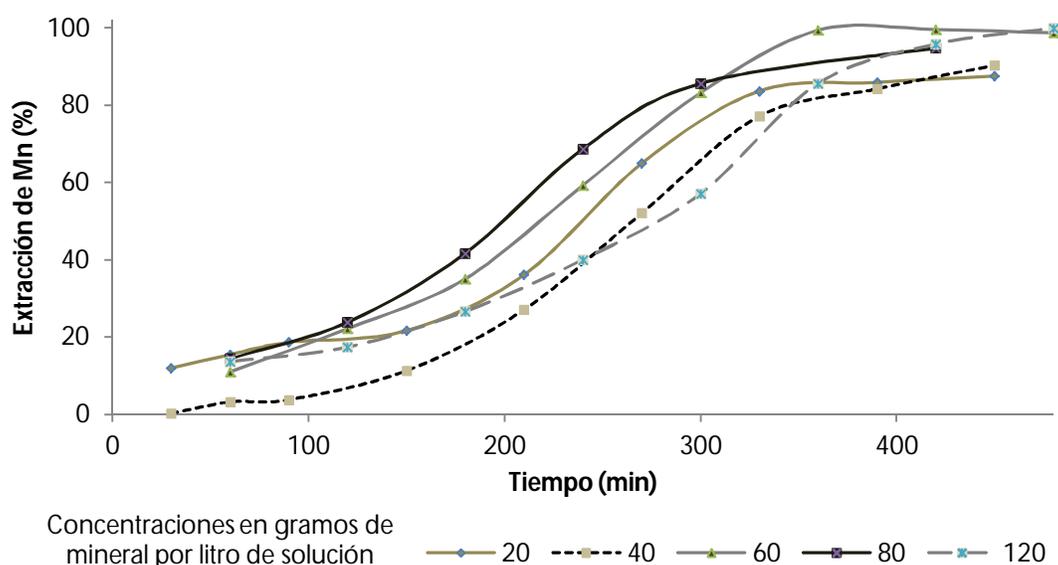


Figura 3.2. Extracción de manganeso versus tiempo, variando el contenido de mineral. Se utilizó en todos los experimentos una solución 1 M de H_2SO_4 y una corriente aplicada de 1 A.

Para probar dicha afirmación, se realizó un experimento con 50% más ácido (1.5 M), y 50% menos ácido (0.5 M), en la Figura 3.3 se muestran los resultados, los cuales revelan una tendencia muy similar para las concentraciones más altas y una extracción 30% más baja para la concentración menor de ácido. Este hecho indica que a partir de una concentración de 1 M, la cinética no estará limitada por la cantidad de ácido.

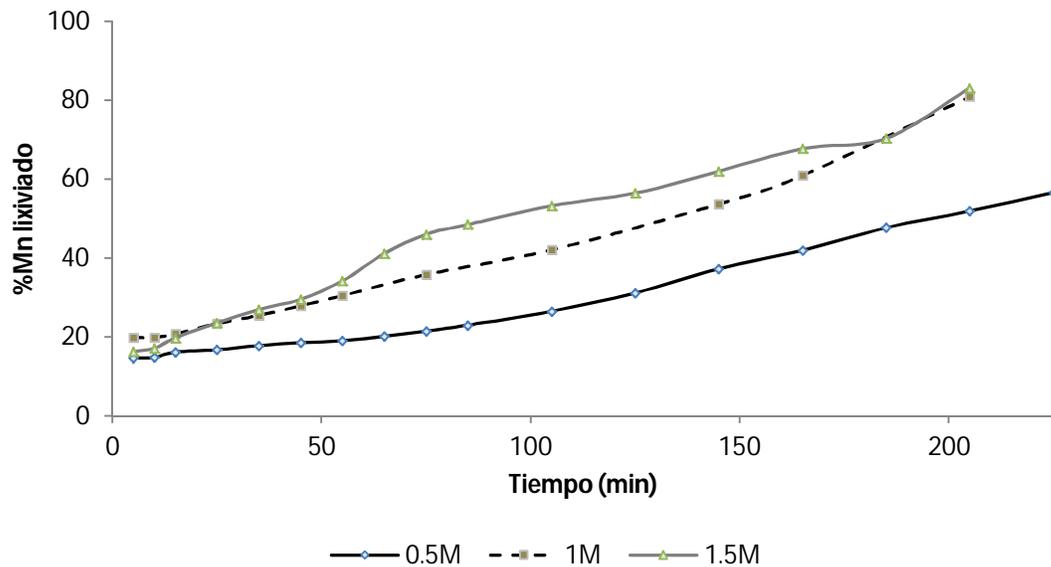


Figura 3.3. Extracción de manganeso versus tiempo, variando la concentración de ácido. La lechada consistía en 30 gramos de mineral en 250 mL de solución, una corriente aplicada de 1 A.

El **segundo acontecimiento relevante** de la figura 3.2, es que los porcentajes de extracción más bajos corresponden a menores contenidos de sólidos. Este resultado resulta inesperado ya que se esperaría una mayor conversión cuando esté presente el ácido en mayor exceso. Se puede explicar el comportamiento si existiera un efecto catalítico por parte de las impurezas o autocatalítico.

Al hacer un análisis en la eficiencia de corriente (figura 3.4):

$$\% \text{Eficiencia} = \frac{\text{corriente utilizada en la reacción principal}}{\text{corriente total pasada}} \times 100\%$$

Se puede dar cuenta que después del minuto 120, es decir, una vez terminada la lixiviación del manganeso soluble, la eficiencia aumenta con el tiempo, lo cual indica que es un proceso catalizado. Al acercarse a 100% de extracción, la eficiencia disminuye debido a que se sigue aplicando la misma corriente y casi no queda manganeso en el mineral.

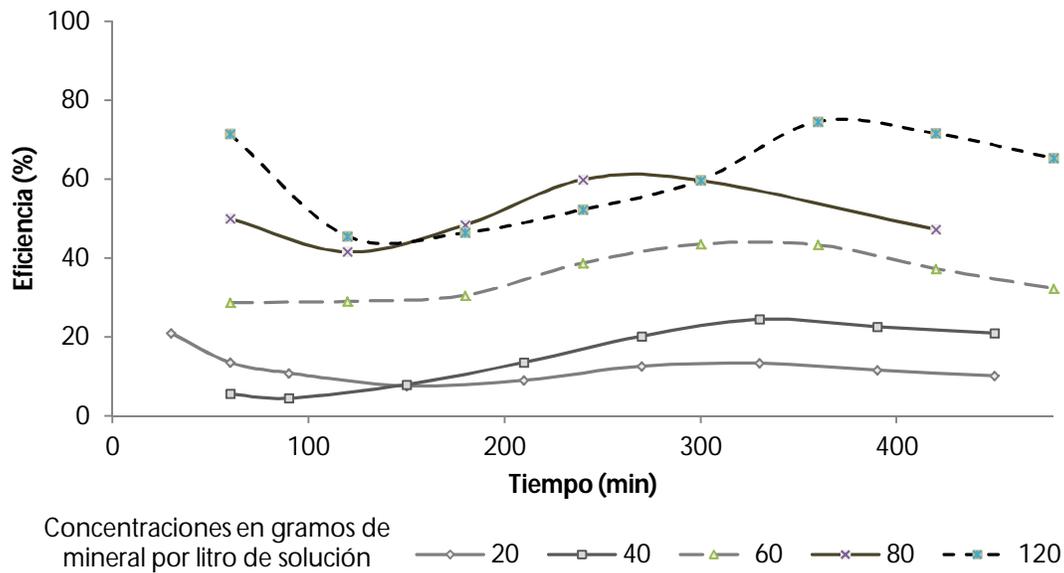


Figura 3.4. Eficiencia de corriente registrada para los experimentos con diferentes contenidos de mineral. En todos los experimentos se utilizó una solución de ácido sulfúrico 1 M y una corriente aplicada de 1 A.

3.2 Efecto de la concentración de hierro

Varios autores han informado sobre el efecto catalítico del par Fe(II)/Fe(III) (Das et al., 2004). En la Figura 3.5, se grafica la eficiencia de corriente versus la cantidad de hierro extraído (en ppm Fe) en los mismos experimentos de la Figura 3.2. Se puede observar que en un inicio de cada experimento se tienen eficiencias muy altas debido a la extracción rápida, sin necesidad de corriente para disolver la parte soluble del manganeso; una vez extraída ésta, la eficiencia baja hasta que comienza a extraerse el hierro del mineral; se obtienen las eficiencias más altas en el periodo de tiempo que corresponde a extracciones entre el 15 y el 90%. También se debe notar que se tienen eficiencias mucho más altas al aumentar la concentración de hierro en la solución.

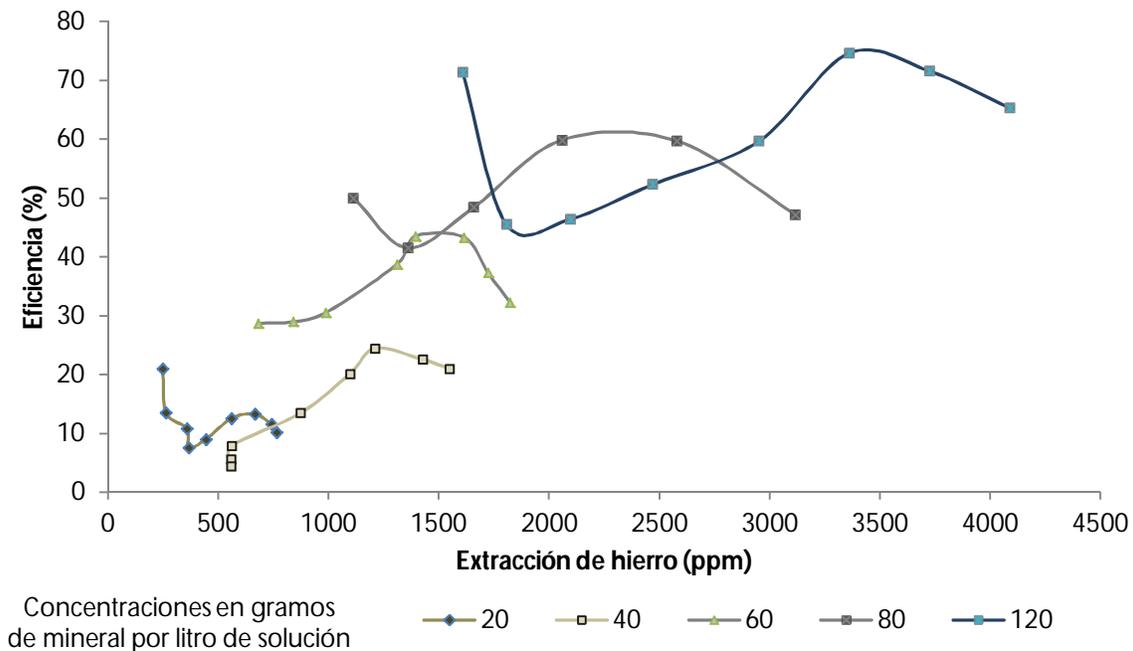


Figura 3.5. Eficiencia de corriente versus extracción de hierro para las diferentes concentraciones de mineral utilizadas. Corriente aplicada: 1 A.

Este comportamiento se puede entender mejor si se considera al hierro como un acarreador de carga que favorece la reducción del manganeso. El ion Fe^{3+} es fácilmente reducido por el cátodo a Fe^{2+} ; éste al encontrarse en solución con una partícula sólida que contiene MnO_2 , lo reduce a Mn^{2+} al tiempo que se re-oxida formando Fe^{3+} . Este ciclo férrico-ferroso elimina la etapa limitante en la que el óxido de manganeso en estado sólido tiene que encontrarse con un hidrógeno nascente formado en el cátodo, cuya vida media es muy corta.

Para confirmar el efecto catalítico, se llevaron a cabo experimentos agregando, en un inicio, sulfato ferroso a la solución de ácido sulfúrico. En la Figura 3.6 se muestran dichos experimentos agregando diferentes concentraciones del ion $Fe(II)$; la comparación entre las extracciones de manganeso en los experimentos muestra el efecto catalítico muy marcado. Sobre todo en la primera hora se puede notar una cinética de extracción que aumenta conforme se incrementa la concentración de sulfato ferroso. Lo anterior muestra que las

impurezas acumuladas durante el proceso de lixiviación, pueden tener un efecto positivo al recircular la solución.

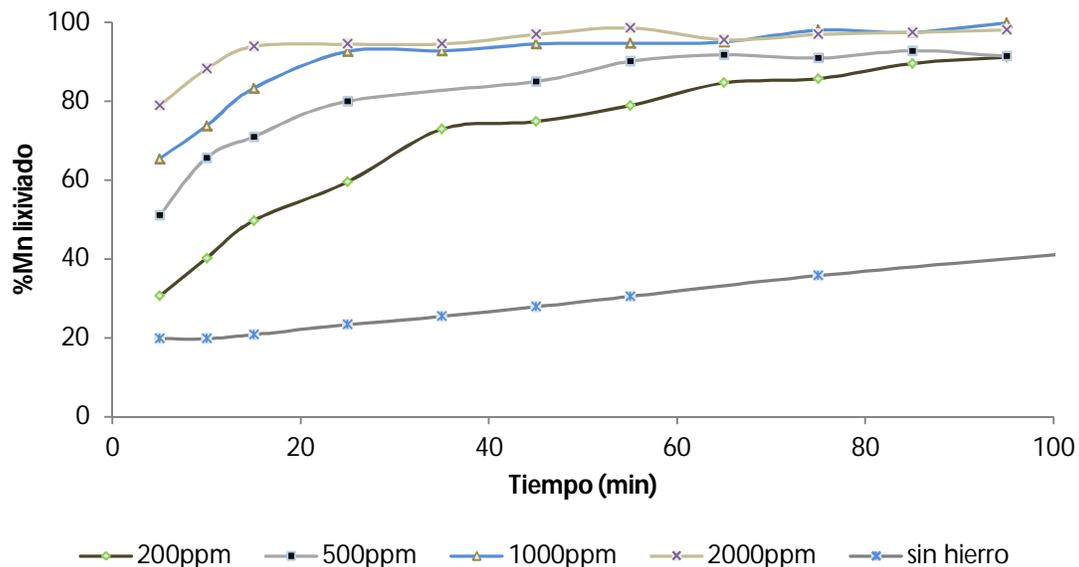


Figura 3.6. Comparación de las extracciones de manganeso versus tiempo a diferentes concentraciones de ion ferroso añadido al inicio del experimento. La lechada consistía en 5 gramos de lodo en 250 mL de solución 1 M de ácido sulfúrico aplicando una corriente de 1 A.

3.3 Efecto de la corriente

Una vez comprendido el efecto del hierro en la reacción de reducción, se realizaron experimentos a diferente corriente aplicada, y de esta manera, corroborar si al aumentar la cantidad de hierro es posible aplicar una corriente menor, o por el contrario si al aplicar una corriente mayor, la cinética se acelera y se obtienen las extracciones deseadas en un tiempo mucho mas corto.

Los resultados se muestran en la Figura 3.7, donde se puede apreciar que en el inicio de los experimentos, aproximadamente en la primera hora, se muestra una tendencia similar, ya que esta parte se ve afectada por la cantidad de manganeso soluble. Una vez transcurrido este tiempo, para las corrientes de 1 y 1.5 Amperes la

tendencia se mantiene muy parecida, con lo que se puede inferir que la corriente en estos puntos no limita la cinética de la reacción de lixiviación. Más bien el paso controlante puede ser el transporte del reactivo, ion férrico, al electrodo, ó bien, la cinética misma de la reacción de reducción de MnO_2 .

Contrariamente, se puede apreciar en la misma figura para la corriente aplicada más baja, la velocidad de reducción del ion férrico, consecuencia de la magnitud de la corriente, determina la cinética de la extracción de manganeso.

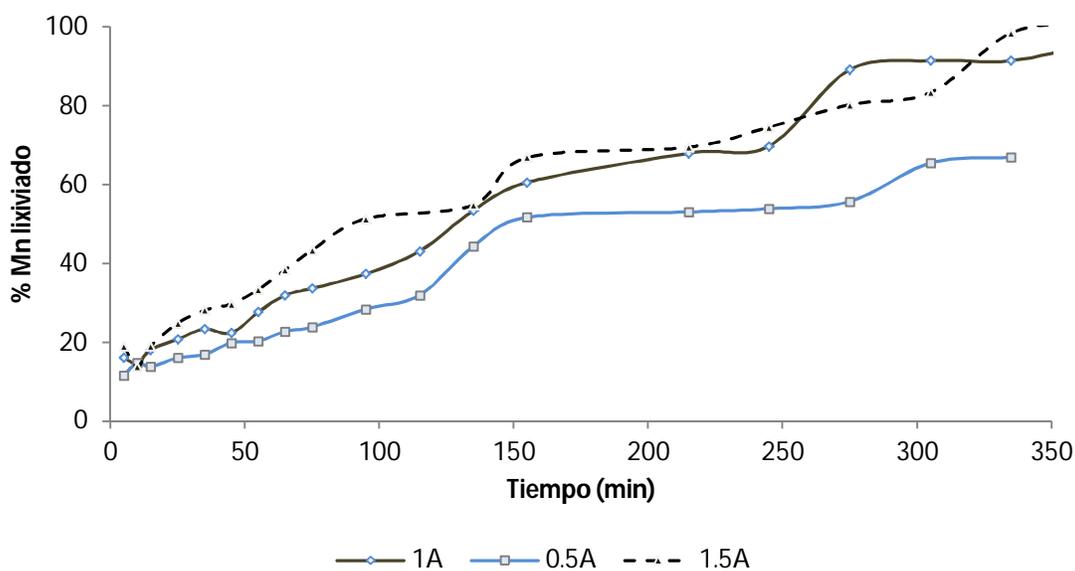


Figura 3.7. Comparación en la extracción de manganeso variando la corriente aplicada. La lechada contenía 30g de mineral en 250 mL de una solución 1 M de H_2SO_4 (120 g/L) y 2000 ppm de sulfato ferroso (como sulfato).

La solución obtenida de la lixiviación, al lograrse extracciones del 99%, tiene las siguientes concentraciones: 0.25 M de Mn^{2+} , 0.06 M de Fe(II/III) y 0.03M de Ca. A partir de estas soluciones, tendrá que realizarse la oxidación del manganeso para la obtención de dióxido de manganeso en estado sólido.

4. Obtención de dióxido de manganeso electroquímico (EMD)

Antes de iniciar los experimentos, se realizó un análisis termodinámico para determinar el potencial en el cual se lleva a cabo la oxidación del manganeso soluble a dióxido sin llegar a formar permanganato, mediante el diagrama de Pourbaix (Figura 4.1). Se puede observar que para las condiciones en las que se obtiene la solución de lixiviación (pH=0.5), el potencial se encuentra entre 1.25 y 1.75 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno (NHE). Por lo tanto, se decidió utilizar un potencial de 1.5 V (NHE).

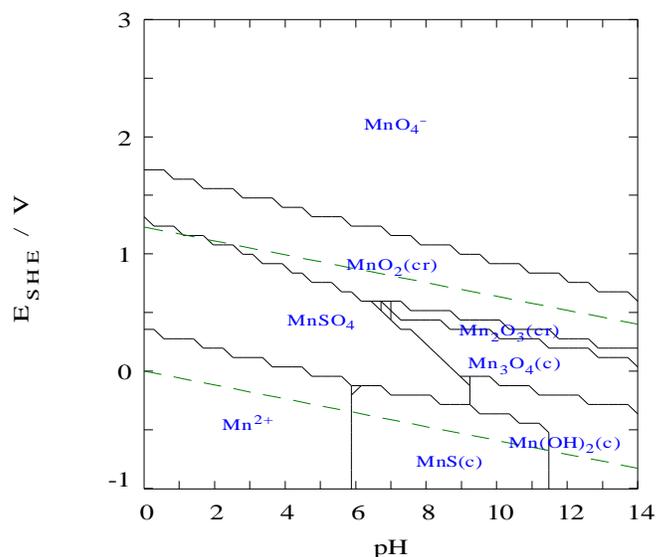


Figura 4.1 Diagrama de tipo-Pourbaix de Manganeso. Concentración de SO₄: 1 M, manganeso: 0.25 M

Una vez fijado este potencial, condición esencial para la oxidación de manganeso, se comenzó la metodología experimental.

4.1 Efecto del pulso de activación

Al inicio de los experimentos se aplicó un pulso de activación, es decir, dentro de los primeros segundos del experimento se aplicó un potencial de 2.5 V (Figura

4.2), una vez transcurridos 30 segundos se fija el potencial en 1.5 V, como se explicó en la sección anterior.

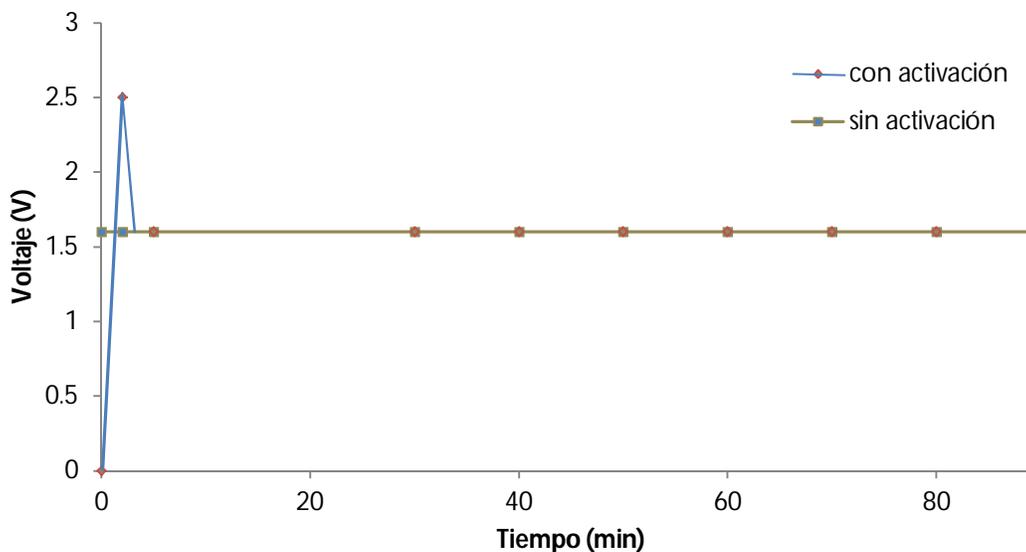


Figura 4.2 Esquema del pulso de activación

El resultado obtenido se puede observar en la Figura 4.3; en los primeros minutos del experimento se ve reflejada una cinética de oxidación mucho más rápida al aplicar el pulso de activación (a los 15 minutos, se obtiene 37% de recuperación comparado con 14% sin la activación). Lo anterior probablemente se explica considerando que se necesita una energía de activación en la superficie del electrodo para comenzar la nucleación del sólido (MnO_2). Una vez transcurrido este tiempo, la tendencia de la recuperación es muy similar en ambos casos, obteniendo al final del experimento aproximadamente un 20% más de MnO_2 . Cabe mencionar que no es posible aplicar un tiempo mayor a 30 segundos el pulso de activación, ya que esta condición llevaría a oxidar el Mn^{2+} hasta MnO_4^- .

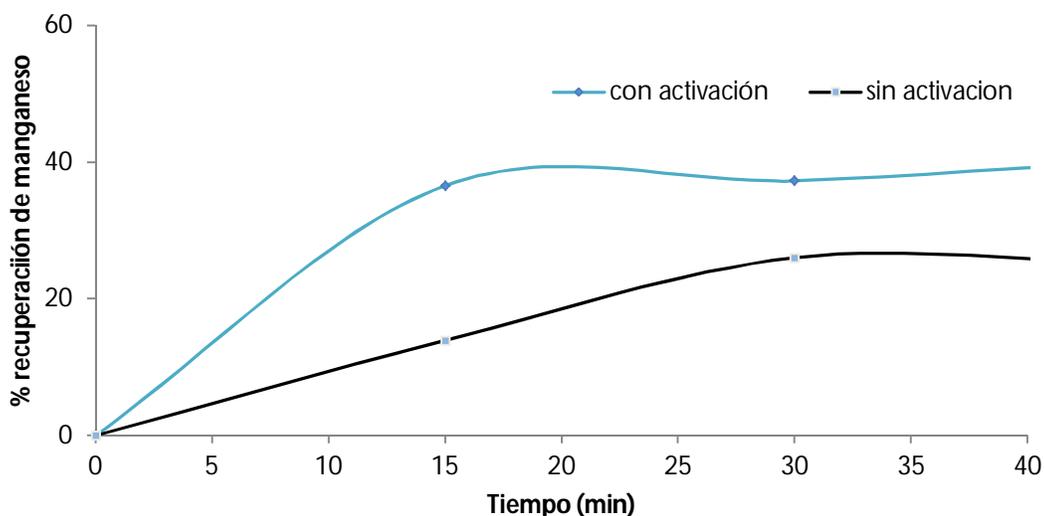


Figura 4.3 Recuperación de manganeso versus tiempo con y sin pulso de activación (2.5 V respecto al NHE) dentro de los primeros 30 segundos del experimento. La lechada tenía una concentración de 0.25 M de Mn, 0.04 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 1 M de H_2SO_4

4.2 Efecto de la adición de sulfato de amonio

Se varió la concentración de sulfato de amonio para determinar la cantidad óptima para llevar a cabo la reacción de oxidación. Se observó que existe una tendencia similar para todos los casos (Figura 4.4). Además, se notó poca diferencia en el porcentaje de recuperación de manganeso, para las concentraciones de 0.04 M, 0.16 M y 0.28 M (tomando en cuenta que no se aplicó el pulso de activación comentado en la sección anterior). Este comportamiento indica que no existe una influencia apreciable de la concentración de sulfato de amonio en la cinética de oxidación del manganeso; sin embargo, afecta la eficiencia de corriente.

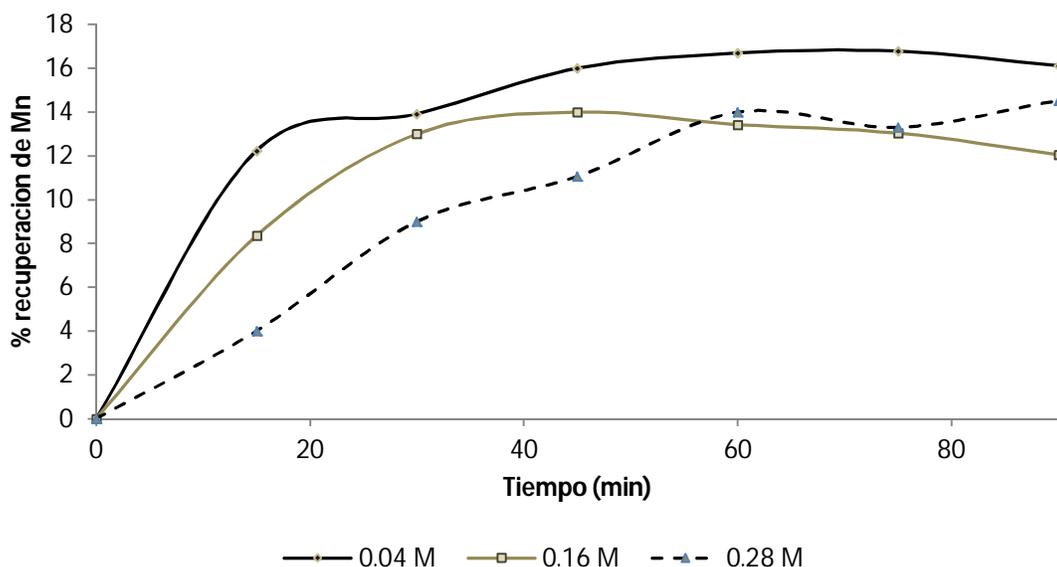


Figura 4.4 Recuperación de manganeso versus tiempo, variando la concentración de sulfato de amonio. Se utilizó en todos los experimentos una solución 1M de H_2SO_4 y 0.25 M de manganeso.

Se calculó la eficiencia de corriente de la siguiente manera:

$$\% \text{Eficiencia} = \frac{\text{corriente utilizada en la reacción principal}}{\text{corriente total pasada}} \times 100\%$$

Al realizar los cálculos de la eficiencia, considerando a la reacción principal como la formación de dióxido de manganeso, se obtuvo para la concentración de sulfato de amonio más baja (0.04 M) la eficiencia menor, 20%. La eficiencia fue aumentando a medida que se elevaba la concentración de sulfato de amonio; para la siguiente concentración (0.16 M), se obtuvo una eficiencia de 23%, y por último, en la concentración mas alta (0.28 M), se reflejó la mayor eficiencia, 30%.

Eficiencias de esta magnitud (20-30%) implican que la mayor parte de la carga se está desperdiciando en reacciones secundarias, como la transformación de MnO_2 a MnO_4^- , que como se puede observar en diagrama de Pourbaix (Figura 4.1), a estos potenciales no es una especie predominante no se debe descartar su presencia, ó bien la oxidación del medio.

Teniendo en cuenta que los experimentos se llevaron a cabo a potencial controlado y la recuperación de MnO_2 es aproximadamente igual, el incremento de eficiencia se debe a la disminución de las reacciones parásitas y secundarias. Como la única reacción parásita en el compartimiento anódico es la oxidación del agua y la reacción secundaria es la formación de permanganato.

Aunque es necesario hacer un estudio más profundo, es evidente que la presencia de sulfato de amonio, de alguna forma inhibe alguna o ambas reacciones (parásita y secundaria). Este efecto puede estar relacionado con las propiedades que el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tiene como tensoactivo (Aladesanwa et al., 2005), alterando de esta forma las propiedades de la interfase electrodo solución.

4.3 Efecto de la concentración inicial del hierro

La solución obtenida tras la lixiviación contiene una concentración de hierro, por lo que es importante analizar el efecto de éste en la oxidación de manganeso, variando la concentración inicial del ion ferroso. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.5, en la cual se puede observar que en el minuto 30 se tiene una recuperación del 38% en la solución libre de hierro, mientras en los experimentos con hierro se obtuvieron extracciones menores al 10%. Transcurrida una hora del experimento, se comienza a observar que, para las concentraciones de 500 y 1000 ppm de hierro, la recuperación es ascendente, mientras con 2000 ppm se mantienen en el mismo porcentaje hasta llegar al minuto 90, cuando el experimento que contenía 1000 ppm del ion ferroso alcanza una extracción del 20%.

Este comportamiento puede explicarse si se toma en cuenta que en un principio se está oxidando el ion Fe(II) a Fe(III) , una vez terminada dicha reacción,

comienza la oxidación del manganeso; por lo que es probable que el efecto de la concentración de manganeso es retardar la oxidación deseada.

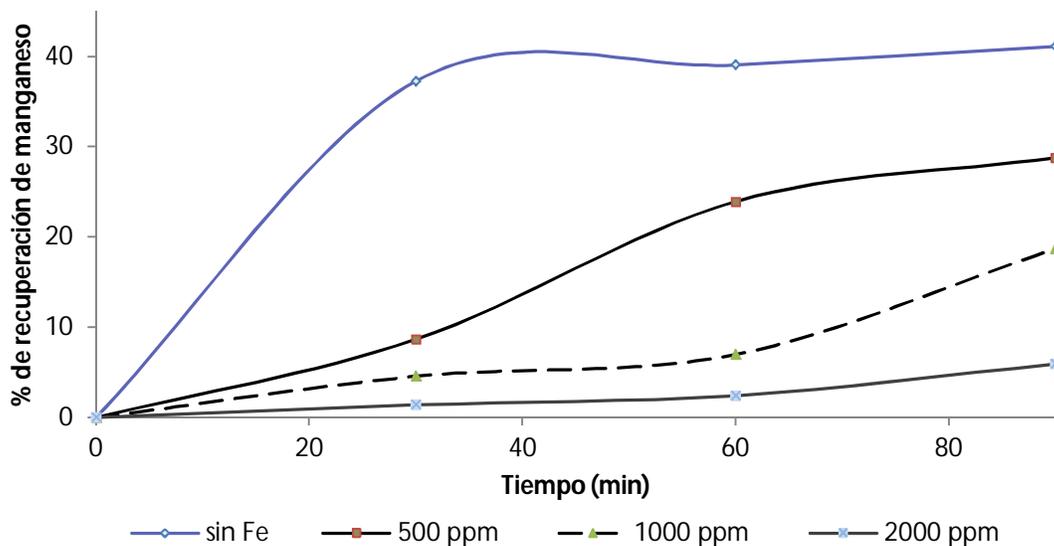


Figura 4.5 Efecto de la concentración del ion ferroso sobre la oxidación de manganeso. Los experimentos se realizaron con una concentración 0.25 M de Mn y 1 M de H_2SO_4

4.4 Efecto del pH

Se evaluó el efecto del pH en un intervalo muy pequeño (0.5-2), para no variar mucho las condiciones de las obtenidas en la lixiviación. En la Figura 4.6, se puede observar una tendencia muy similar para todos los casos, obteniendo finalmente extracciones aproximadamente del 35% para todos casos. Con lo anterior se concluye que no es necesario modificar el pH de la solución.

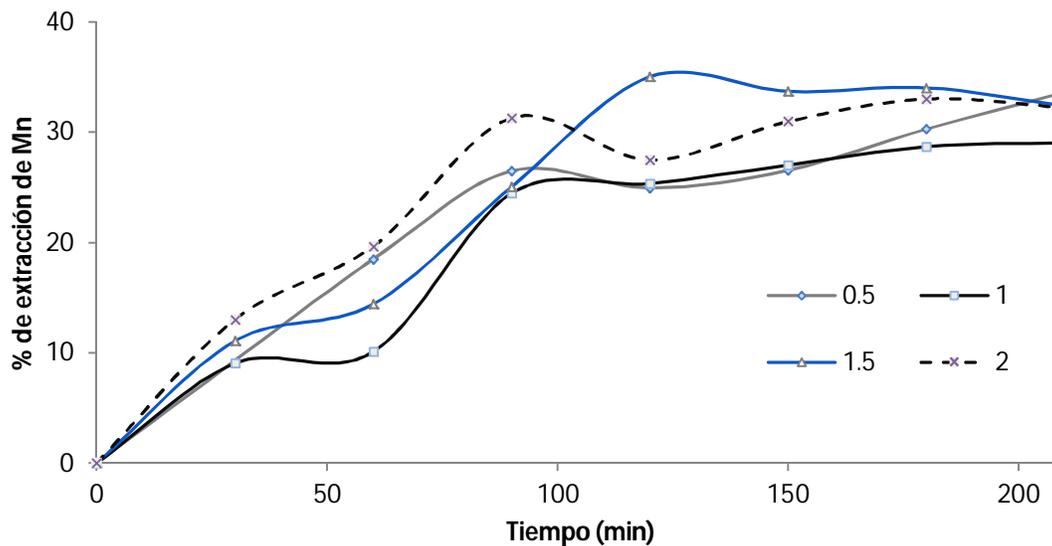


Figura 4.6 Efecto del pH sobre la oxidación de manganeso. Los experimentos se realizaron con una concentración 0.25 M de Mn y 1 M de H_2SO_4

4.5 Celda conjunta

Como se explicó en la sección 2.1, el propósito de utilizar una celda con compartimientos anódico y catódico separados (celda conjunta), es aprovechar la energía suministrada en la celda, para realizar simultáneamente el proceso de lixiviación y de oxidación del manganeso.

En la Figura 4.7, se puede apreciar el funcionamiento de la celda, en el compartimento catódico se estará lixiviando de manera electro asistida el mineral de pirolusita de baja ley, con ayuda del ion ferroso; mientras en el compartimento anódico se estará oxidando el Mn(II) para obtener dióxido de manganeso.

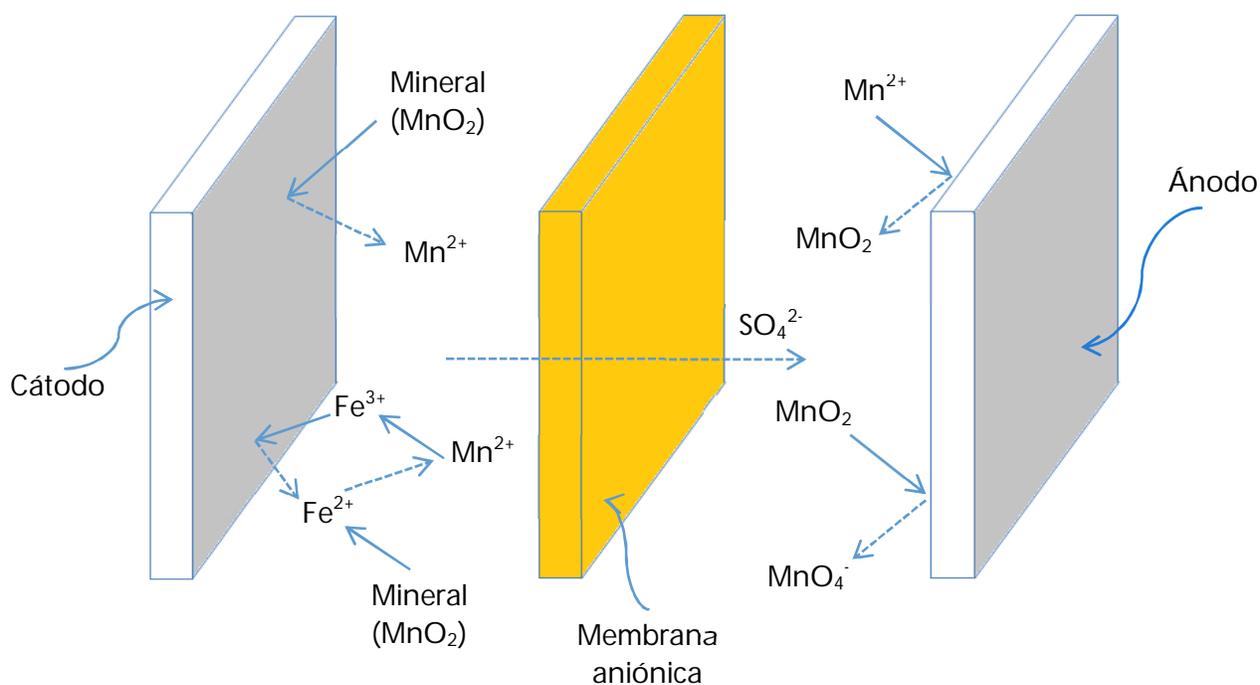


Figura 4.7 Principio de la celda conjunta

Se recordará que en el compartimento catódico se utilizaron 30 gramos de mineral en 250 mL de una solución 1 M de ácido sulfúrico, además de una concentración de 500 ppm de sulfato ferroso y 2000 ppm de sulfato de amonio.

En el compartimento anódico, se utilizaron 250 mL de una solución sintética 0.25 M de manganeso, 1 M de ácido sulfúrico, 500 ppm de sulfato ferroso y 2000 ppm de sulfato de amonio.

Al analizar los resultados, se debe tener en cuenta que el potencial anódico debe mantenerse fijo en 1.5 V (NHE), por lo que el variable será la corriente. Para la oxidación de manganeso, en la Figura 4.8, se puede observar que durante los primeros 60 minutos no hay una oxidación importante debido a la presencia de Fe(II), a partir del minuto 90 comienza la oxidación de manganeso con una extracción del 16.5%, dicha extracción continúa hasta el minuto 300 al obtener un 35% del manganeso presente en la solución como dióxido.

Por el contrario, para la lixiviación en los primeros minutos se tiene una cinética creciente, pero mucho mas lenta a partir el minuto 120; la corriente baja de 0.97 Amperes a 0.46, intervalo en el que, como se discutió en la sección 3.1, la cinética depende de la reducción del Fe (III). Finalmente, después de 300 minutos se alcanza una reducción del 43% del manganeso presente en el mineral de baja ley.

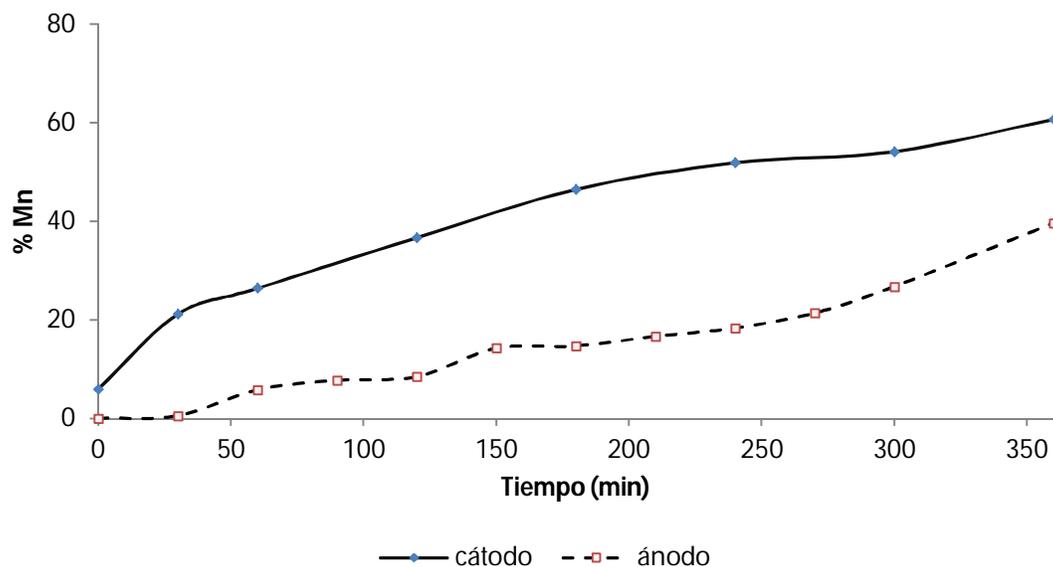


Figura 4.8 Celda conjunta. Compartimento catódico: 30 g de mineral en 250 mL de una solución 1 M de H_2SO_4 , 500 ppm de $FeSO_4$ y 2000 ppm $(NH_4)_2SO_4$. Compartimento anódico: 250 mL de una solución 1 M de H_2SO_4 , 0.25 M de Mn, 500 ppm de $FeSO_4$ y 2000 ppm $(NH_4)_2SO_4$.

4.6 Tiempo de residencia

En cualquier proceso químico y particularmente en aquellos en los que se lleve a cabo una reacción heterogénea, como es el caso de las reacciones electroquímicas, el tiempo que los reactivos puedan estar dentro del reactor (tiempo de residencia) es determinante en cuanto a la conversión alcanzada.

En el reactor electroquímico mostrado en la sección 2.3 se varió el flujo y con esto el tiempo de residencia. Calculándolo de la siguiente manera:

$$\text{tiempo de residencia} = \frac{\text{volumen del reactor [mL]}}{\text{flujo} \left[\frac{\text{mL}}{\text{s}} \right]}$$

El reactor, en el compartimento anódico, tiene un volumen igual a 22.6 mL, con lo que se obtienen los tiempos de residencia mostrados en la Tabla 1.

AL comparar los niveles de extracción para tres tiempos de residencia diferentes (ver Figura 4.9), se observa que invariablemente el aumento en la extracción de manganeso está relacionado con un mayor tiempo de residencia, tal como se resume en la Tabla 1.

Tabla 1. Extracción de Mn para diferentes tiempos de residencia.

	Flujo [mL/s]	Tiempo de residencia [s]	Mn extraído (%)
1	22.7	0.99	15
2	7.9	2.86	24
3	5.3	4.26	36

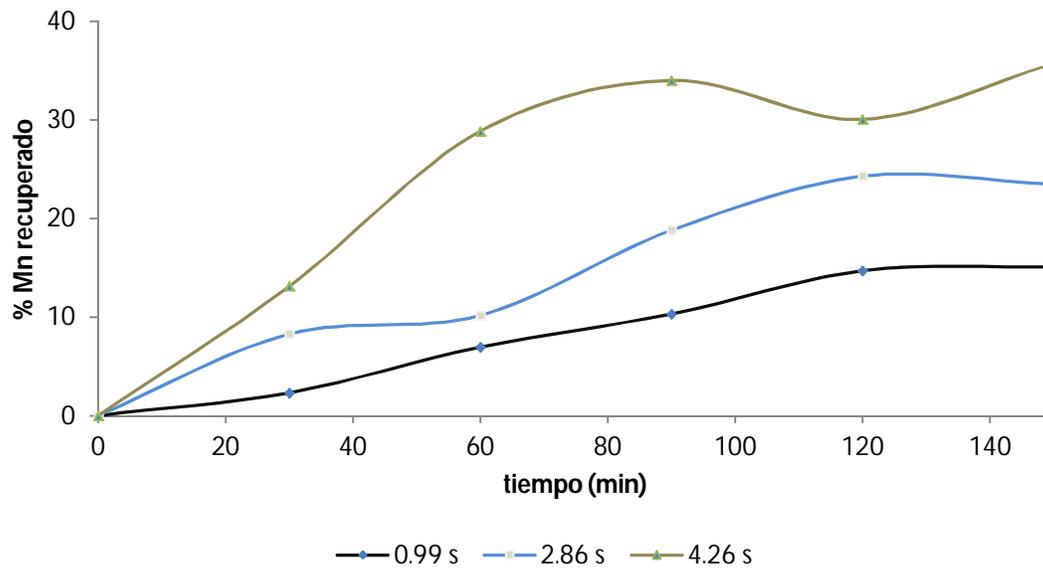


Figura 4.9 Influencia del tiempo de residencia

Es común que en procesos limitados por transporte de masa, el aumento en la velocidad de flujo conlleve a un incremento en la conversión dentro de un reactor. Sin embargo, debe recordarse que para ese tipo de procesos, la reacción es muy rápida comparada con velocidad con la que los reactivos llegan hasta la interfase.

En el caso particular de la oxidación de manganeso, se aprecia claramente que el transporte de masa no es un factor determinante, por lo que el proceso debe estar siendo controlado por la reacción electroquímica. La determinación de la cinética de formación de dióxido de manganeso, está más allá de los alcances de esta tesis.

5. Obtención de dióxido de manganeso por ozonización (OMD)

5.1 Influencia del sulfato de amonio

La formación de dióxido de manganeso, puede realizarse también mediante una reacción química. Un excelente agente oxidante es el ozono, cuyos costos de producción lo han hecho competitivo frente a otros agentes oxidantes, con la limitante de que este se encuentra en fase gas a condiciones normales de temperatura y presión.

Por otro lado, debe recordarse que en las soluciones provenientes de la etapa de lixiviación, se tiene la presencia de sulfato de amonio, el cual cuenta con propiedades surfactantes podría afectar de alguna manera la cantidad de ozono disuelto.

Para evaluar el efecto del sulfato de amonio en la reacción de ozonización, se varió su concentración en el intervalo entre 0.04 M y 0.28 M. En la Figura 5.1 se muestran los resultados de la recuperación de manganeso en función del tiempo y se aprecia un efecto favorable en el porcentaje recuperado a medida que aumenta la concentración de amonio. En el punto mas alto, la conversión a MnO_2 fue de 14% para 0.04 M, 40% para 0.16 M y 46% para 0.28 M. Con lo anterior se puede concluir que el sulfato de amonio tiene un efecto positivo sobre la cinética de oxidación; aunque es necesario realizar un análisis más profundo, es posible suponer que la presencia de un tensoactivo, cambia la tensión superficial en la interfase ozono-solución, facilitando así la disolución del ozono en la solución y con esto la llegada de los radicales oxidantes hasta el Mn^{2+} , favoreciendo así la formación de dióxido de manganeso.

Sin embargo, después de 120 minutos se hace evidente una disminución en la concentración de manganeso recuperado; este fenómeno puede explicarse por la mayor oxidación que se tiene en la solución al aumentar la concentración de sulfato de amonio, viéndose así favorecida también la oxidación del dióxido de manganeso para formar permanganato.

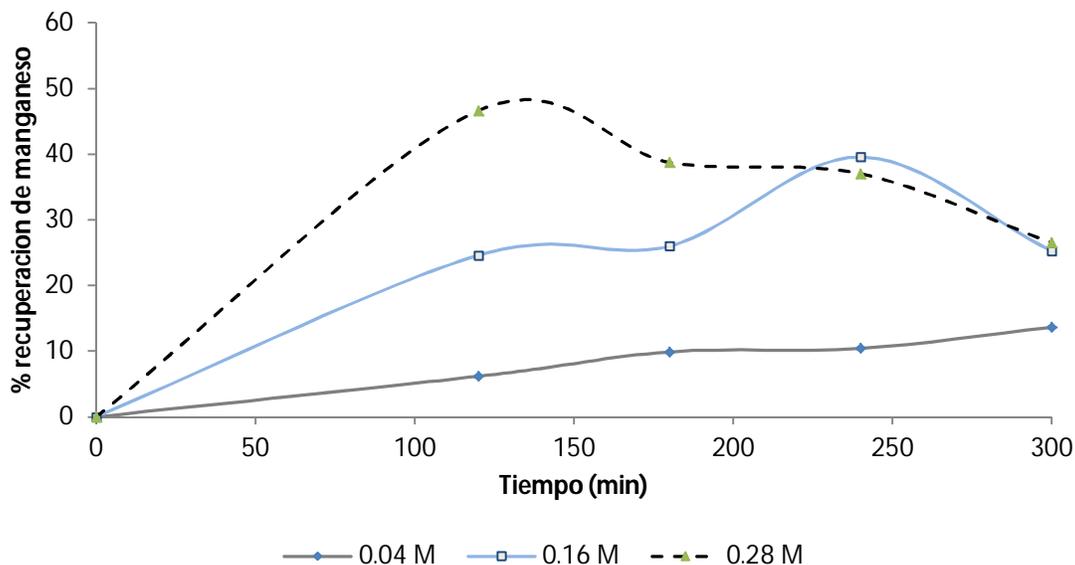


Figura 5.1 Recuperación de manganeso versus tiempo, variando la concentración de sulfato de amonio. Se utilizó en todos los experimentos una solución 1M de H_2SO_4 y 0.25 M de manganeso.

Esta hipótesis podría tener sentido al comparar los resultados obtenidos con la utilización del sulfato de amonio, empleando algún otro sulfato que no tenga efectos surfactantes, como el sulfato de sodio. Los resultados obtenidos (Figura 5.2) muestran que el sulfato de amonio juega un papel determinante en la reacción de oxidación del manganeso.

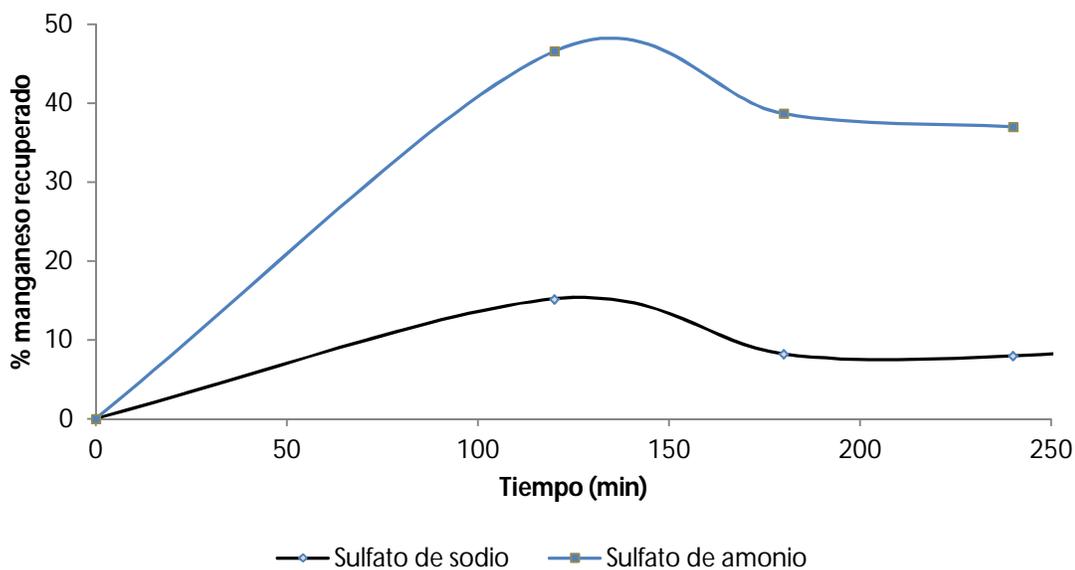


Figura 5.2 Recuperación de manganeso versus tiempo, con sulfato de amonio y de sodio. Se utilizó en todos los experimentos una solución 1M de H_2SO_4 y 0.25 M de manganeso

5.2 Efecto de la concentración inicial de hierro

Como se explicó en la sección anterior, es importante conocer el efecto que tiene la concentración de hierro, ya que el electrolito contenido tras la lixiviación presenta una concentración de ion ferroso. Si bien para la reducción es un componente positivo, en la etapa de oxidación podría no serlo.

Los resultados obtenidos al variar la concentración inicial de hierro se presentan en la Figura 5.3. Dentro de los primeros 120 minutos la solución que no contenía hierro alcanza una recuperación de aproximadamente 47%, mientras que las soluciones que contienen al ion ferroso tienen una recuperación no mayor al 20%, y no es hasta los 240 minutos que se puede apreciar que la extracción del 40% para la solución que contiene la menor cantidad de hierro. En tanto que las soluciones con mayor concentración de dicho ion se mantienen con un 20% de recuperación. A los 300 minutos, se puede observar que comienza a aumentar la oxidación de manganeso para las concentraciones más altas de hierro.

Este resultado es muy parecido al obtenido en la oxidación con medios electroquímicos, por lo que puede explicarse de una manera muy similar, esto es, el ion Fe(II) se está oxidando en los primeros minutos a Fe (III). Una vez oxidado todo el hierro presente en la solución, se da lugar a la oxidación de manganeso. Se confirma que la presencia del hierro retarda la oxidación deseada.

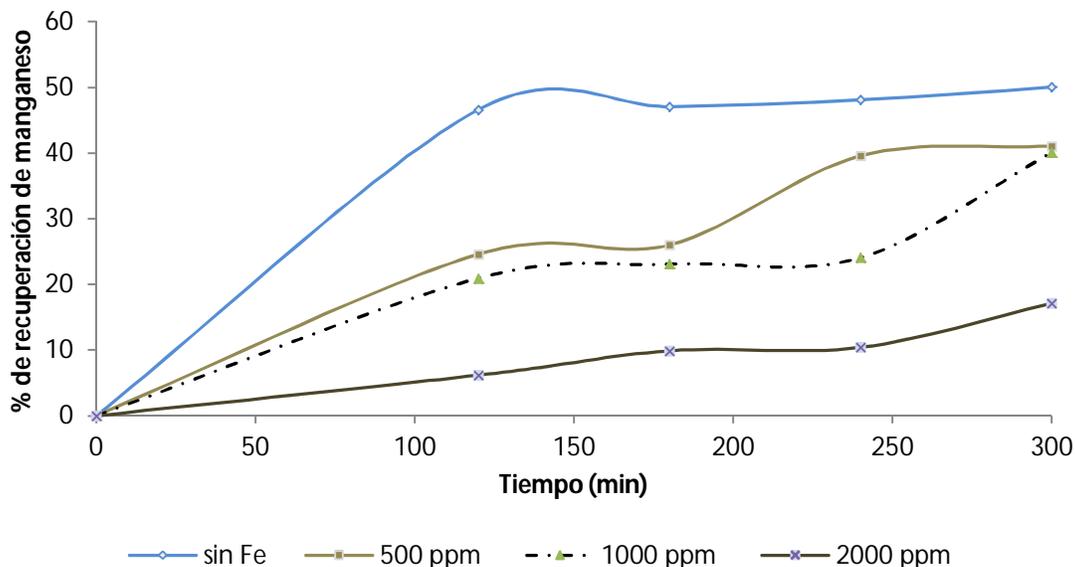


Figura 5.3 Efecto de la concentración del ion ferroso. Los experimentos se realizaron con una concentración 0.25 M de Mn y 1 M de H₂SO₄

5.3 Influencia del pH

Al igual que en la sección anterior, el intervalo en el que se varió el pH (0.5-2) fue muy pequeño, ya que se desea modificar lo menos posible el electrolito obtenido con la lixiviación electroasistida. En la Figura 5.4, se puede observar que para todos los casos existe una tendencia muy similar, sobre todo en los primeros minutos, y a pesar de que varía un poco entre el minuto 200 y 240, al final se obtienen en todos los casos extracciones aproximadas al 40%; con lo que podemos concluir que no existe un efecto positivo en la oxidación de manganeso en el rango analizado.

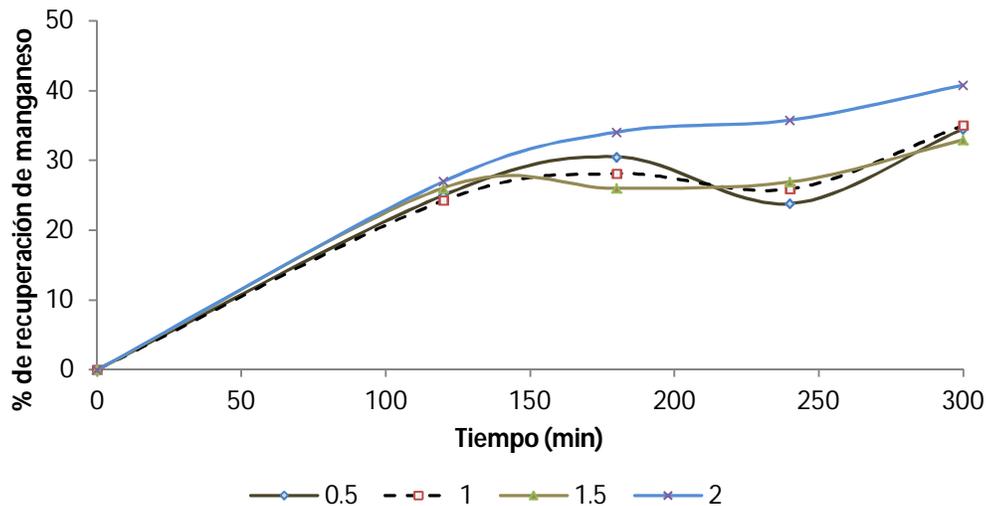


Figura 5.4 Efecto del pH. Los experimentos se realizaron con una concentración 0.25 M de Mn y 1 M de H_2SO_4

5.4 Influencia del área de contacto

Al realizar los experimentos, sobretodo utilizando ozono como oxidante, se puede apreciar que el dióxido comienza a depositarse en todas las superficies, tanto del contenedor como de los aditamentos de burbujeo. Con este hecho, se tuvo la sospecha de que se necesitaba un área para comenzar la nucleación, o bien, que la reacción podría estarse llevando a cabo en las superficies. Para corroborar alguna de estas hipótesis, se llevó a cabo el experimento añadiendo en el reactor perlas de ebullición, las cuales aumentarían el área de contacto. Para un primer experimento se añadió un cierto número de perlas (área 1), en la Figura 5.5, se puede observar que al término del experimento se obtiene una extracción aproximadamente del 37%. Al aumentar al doble el número de perlas (área 2), se obtiene una extracción del 31%, es decir, un 6% menor. Este resultado lleva a pensar el área de contacto no tuvo una influencia determinante.

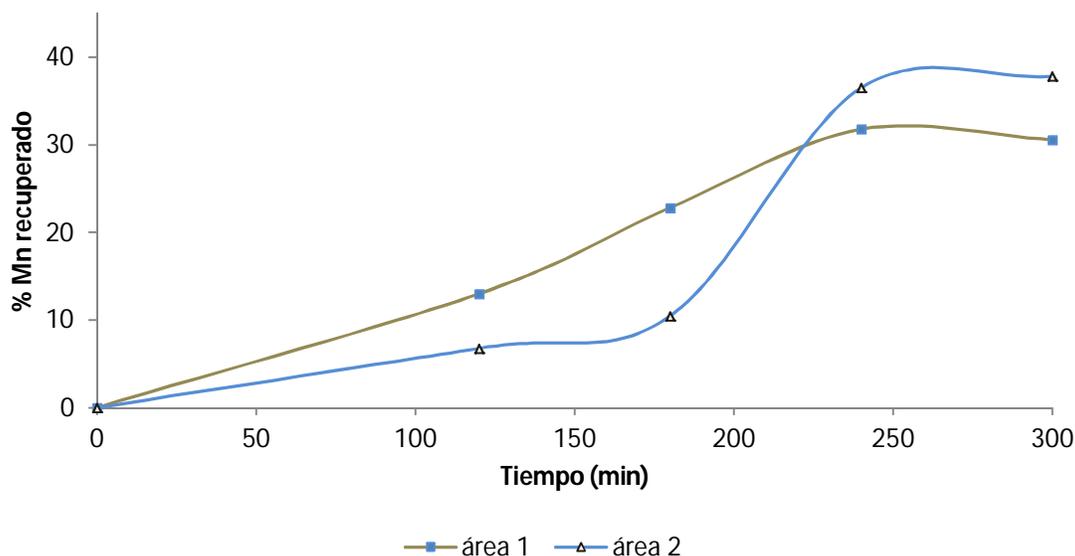


Figura 5.5 Extracción de manganeso incrementando el área de contacto.

5.5 Potencial controlado

Se controló el potencial durante las primeras 3 horas para que éste no se incrementara mas de 1 V (NHE); una vez transcurrido este tiempo, se permitió que el potencial alcanzara 1.2 V (NHE) en las 2 horas siguientes, en la hora final el potencial se controló en 1.4 V (NHE).

Como resultado (Figura 5.6), en las primeras 3 horas se tiene una extracción del 16%, ya que aun no se llega al potencial en el que comienza la formación de dióxido de manganeso, al aumentar el potencial en las siguientes horas, se ve una cinética muy rápida con lo que se alcanza una extracción del 60%, para finalmente bajar a 56% esta tendencia decreciente se debe a que comienza a verse favorecida la oxidación del dióxido de manganeso para formar permanganato.

Se compararon los resultados obtenidos fijando el potencial de manera "escalonada" con los obtenidos anteriormente en los que desde un principio se programaba para que el potencial no rebasara 1.4 V (NHE), potencial que se alcanzaba en los primeros 60 minutos. Se obtuvo una mejor extracción al

“escalonar” el voltaje, 60% de extracción versus 47%, además de verse inhibida la formación de permanganato.

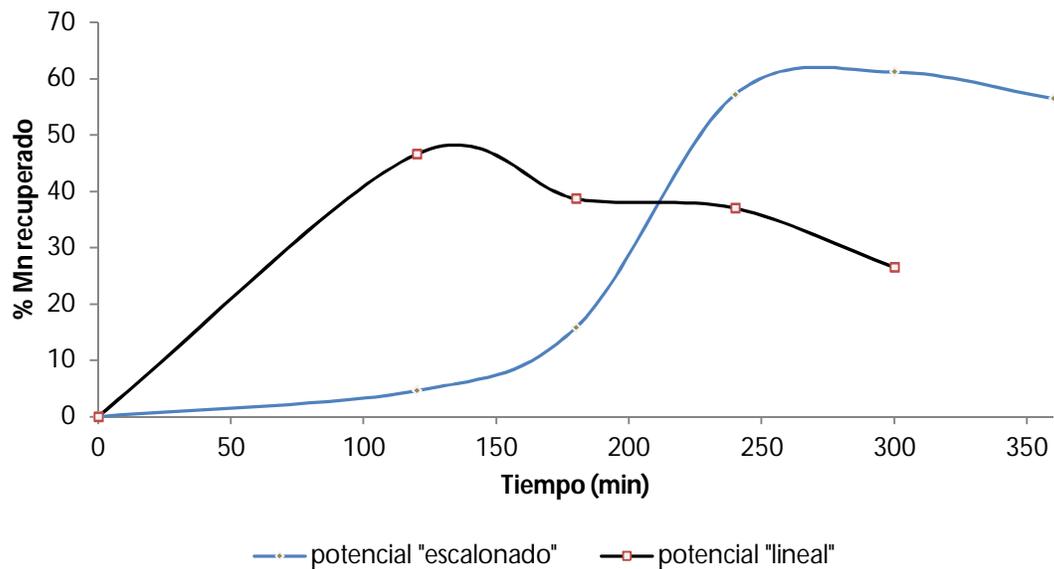


Figura 5.6 potencial controlado

CAPÍTULO IV

6. CONCLUSIONES

6.1.1 Lixiviación

Al realizar los experimentos de reducción electro asistida se pudo notar que es posible extraer el 99% del manganeso presente en el mineral de baja ley, además, se tuvieron las eficiencias mas altas (mayores al 60%), al aumentar la concentración del mineral, ya que el ion ferroso funciona como catalizador de la reacción de reducción; gracias a este hecho la concentración 1 M de ácido sulfúrico resultó ser suficiente para la solubilización de manganeso.

6.1.2 Oxidación electroquímica

Para comenzar la nucleación del sólido es necesario un pulso de activación, es decir, un voltaje alto (2.5 V) dentro de los primeros segundos del experimento.

Al variar factores como la adición de sulfato de amonio, se encontró que éste tiene un efecto positivo en la eficiencia de corriente, sin embargo, no mejora el nivel de recuperación de manganeso, se justificó este hecho con la hipótesis de que el sulfato de amonio actúa como tensoactivo, disminuyendo reacciones parásitas como la oxidación del agua.

La solución obtenida tras el tratamiento de lixiviación contiene iones Fe(II), al variar la concentración de dichos iones, se encontró que retardan la oxidación de manganeso, oxidando preferentemente al hierro en un inicio.

También se varió el pH en un intervalo muy pequeño (pH=0.5-2) para no modificar la solución obtenida, al analizar los resultados no se encontró algún efecto del pH en dicho rango.

Se encontró que es posible realizar un proceso simultáneo de lixiviación y oxidación del manganeso, obteniendo un porcentaje de reducción del 46%, y a partir de dicha solución es posible recuperar el 35% como dióxido de manganeso.

6.1.3 Ozono como oxidante

Al oxidar ozonificando, se encontró que el sulfato de amonio tiene una influencia importante en la cinética de oxidación del manganeso, y consecutivamente en su eficiencia.

Al variar el pH, al igual que en la oxidación vía electroquímica no se encontró algún efecto favorable; de la misma manera, el hierro retarda la reacción de oxidación de manganeso, esto es, una vez oxidado todo el hierro presente en la solución comienza la oxidación de manganeso.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Abbruzzese, C., Duarte, M.Y., Paponetti, B., Toro, L. "Biological and chemical processing of low-grade manganese ores". *Minerals Engineering* 3 (3–4), 307–318. Abdrashitov, Y.M., Dmitriev, Y.K. (1990)
- [2] Bafghi, M.Sh., Zakeri, A., Ghasemi, Z., Adeli, M., "Reductive dissolution of manganese ore in sulfuric acid in the presence of iron metal", *Hydrometallurgy*, 90 (2-4), 207–212 (2008).
- [3] Bello-Teodoro, R. Pérez-Garibay, A. Uribe-Salas. "The controlled oxidative precipitation of manganese oxides from Mn(II) leach liquors using SO₂/air gas mixtures". *Minerals Engineering* (2001).
- [4] Bolton, G.L., Sefton, V.B., Zubryckyj, N., "Removal of manganese ions from zinc and manganese containing solutions". US Patent No. 429086 (1981).
- [5] Brantley, F.E., Rampacek, C. "Manganese and iron recovery from leach solutions". US Patent No. 3397130 (1968).
- [6] Burkin A. R., Chouzadjian K.A. "Recovery of manganese from aqueous acidic solutions". ZA. Patent No. 7804849 (1979)
- [7] Burkin A. R., Chouzadjian K.A. "Precipitation of manganese dioxide from zinc electrolyte solution using peroxymonosulphuric acid" *The Metallurgical Society of AIME* (1983).
- [8] Cámara Minera de México LXXII. Ing. Mario Ruíz Sandoval Presidente. Asamblea General Ordinaria. 2008.
- [9] Cawfield D. W., Ward L. R.. "Integrated process of using hydrochloric acid to separate zinc oxide and manganese oxide". US Patent No. 5411643. (1995).
- [10] Cooper, H.S., Schaefer, J.C., Schmidt, E.C. "Recovery of manganese from metallurgical by-products by chlorination". US Patent No. 2877110. (1959)
- [11] Das, S.C., Sahoo, P.K., Rao, P.K. "Extraction of manganese from low-grade manganese ores by ferrous sulfate leaching". *Hydromet-allurgy* 8 (1), 35–47 (1982).
- [12] Elsherief, A.E. "A study of the electroleaching of manganese ore". *Hydrometallurgy* 55 (3), 311–326 (2000).

- [13] Freitas, L.R., Amaral, J.C., Mendonca, C.F. "Sulfation of carajas manganese ore with gaseous SO₂". Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C - Mineral Processing and Extractive Metallurgy 102, C130–C131 (1993).
- [14] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc.
- [15] Mukherjee, A., Raichur, A.M., Natarajan, K. A., Modak, J.M., "Recent developments in processing ocean manganese nodules – a critical review", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 25(2), 91-127 (2004).
- [16] Mulaudzi N., Mahlangu T. "Oxidative precipitation of Mn(II) from cobalt leach solutions using dilute SO₂/air mixture." The Journal of Southern African Institute of Mining and Metallurgy 109, 375-381 (2009).
- [17] Petrie, L.M. "Molecular interpretation for SO₂ dissolution kinetics of pyrolusite, manganite and hematite". Applied Geochemistry 10 (3), 253–267 (1995).
- [18] Qifeng W., Xiulian R., Jie D., Sijie W., SuRong H. "Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor". Minerals Engineering (2010).
- [19] Rolf, R.F. "Selective recovery of manganese and iron from ores". US Patent No. 3471285 (1969).
- [20] Sahoo, R.N., Naik, P.K., Das, S.C. "Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulfuric acid solution". Hydrometallurgy 62 (3), 157–163 (2001)
- [21] Shreir, L.L., in: Shrier, L.L. (Ed.), en Corrosion, Volume 1: Metal/Environmental Reactions, 2nd Edition. Newnes-Butterworths, London, p. 9:48 (1976).
- [22] Veglio, F., Toro, L. "Reductive leaching of a concentrate manganese dioxide ore in acid-solution—stoichiometry and preliminary kinetic-analysis". International Journal of Mineral Processing 40 (3–4), 257–272 (1994).
- [23] Vu, H., Jandova, J., Lisa, K., Vranka, F. "Leaching of manganese deep ocean nodules in FeSO₄–H₂SO₄–H₂O solutions". Hydrometallurgy 77 (2005).
- [24] Wenshengzhang, Chu Yong Cheng Patker. "Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide Centre for Integrated Hydrometallurgy Solutions", 150-153 (2007).

- [25] W. Zhang, C. Y. Cheng, Y. Pranolo. "Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes", *Hydrometallurgy* 58-63 (2010).
- [26] W. Zhang, Singh P., Muir D., "Oxidative precipitation of manganese with SO_2/O_2 and separation from cobalt and nickel." *Hydrometallurgy* 63, 127-135 (2002).
- [27] Zhang, W., Cheng, C.Y., "Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide", *Hydrometallurgy*, 89 (3-4), 137–159 (2007).
- [28] Zhang, W., Cheng, C.Y., "Manganese metallurgy review. Part II: manganese separation and recovery from solution" *Hydrometallurgy* 89, 160-177 (2007).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Fecha : 26/07/2012

Página : 1/1

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA) de la alumna MONSERRAT GUTIERREZ MUÑOZ, matrícula 210383119, quien cumplió con los 141 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha veintiséis de julio del 2012 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

LIXIVIACION Y RECUPERACION DE MANGANESO A PARTIR DE MINERALES DE BAJA LEY

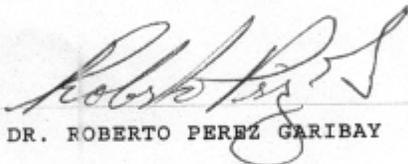
Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 201 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

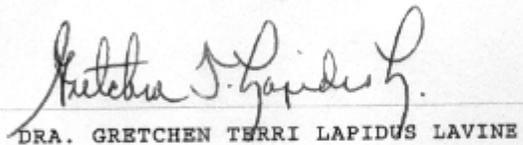
APROBAR

JURADO

Presidente


DR. ROBERTO PEREZ GARIBAY

Secretaria


DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

Vocal


DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ

UNIDAD IZTAPALAPA

Coordinación de Sistemas Escolares

Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, DF, CP 09340 Apdo. Postal 555-320-9000, Tels. 5804-4880 y 5804-4883 Fax: 5804-4876