



# ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN ÁCIDA A PRESIÓN DE LAS CONCRECIONES FERRO-MANGANOSAS CON EL USO DE PIRITA COMO REDUCTOR

***Rubén Aja Muñiz<sup>1</sup>; José Castellanos Suárez; Esteban Alfonso; Nayda Hernández; Ventura Herrera; Antonio Mérida; José A. Alonso Pérez; Lourdes Vivas; Biberto Jiménez.***

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica, Varona 12028 km1½ rubén@cipimm.mibas.cu

## RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la lixiviación ácida a presión de una muestra de las concreciones ferro-manganosas, usando pirita como reductor a escala de laboratorio, estableciendo la posibilidad de extraer Ni, Co, Cu y Mn.

Se estudió la cinética de disolución de los metales, la influencia de la presión parcial de oxígeno y la relación ácido mineral en la extracción de metales.

En las condiciones estudiadas la cinética de disolución de los metales es relativamente rápida, alcanzando una alta extracción a 60 minutos. Un aumento del tiempo de lixiviación hasta 120 minutos no produce un cambio significativo en la extracción de los metales.

En presencia de pirita, la presión parcial de oxígeno influye en la disolución de los metales. Se alcanza una eficiencia de: 93 % Ni, 90 % de Cu, 95 % para el Co y Mn a la presión de 5 atm.

Se estableció la posibilidad de extraer el Ni, Co, Cu y Mn de la muestra de nódulos marinos con una alta eficiencia mediante la lixiviación ácida a presión, en presencia de pirita como agente reductor, obteniéndose extracciones de 93-98 % de Ni; y 96-98 % de Co, Mn y 90-93 % de Cu.

Los estudios de la pulpa lixiviada indicaron que la misma no sedimentaba bien, por lo que se requieren estudios adicionales para mejorar las propiedades reológicas de la pulpa.

## ABSTRACT

The present work has as objective to study the acid leaching to pressure of a sample of the Ferro-manganese concretions, using pyrite as laboratory scale reducer, establishing the possibility to extract Ni, Co, Cu and Mn.

The kinetics of breakup of the metals, the influence of the partial pressure of oxygen and the acid-mineral relationship in the extraction of metals were study.

Under the studied conditions the kinetics of breakup of the metals is relatively quick, reaching a high extraction to 60 minutes. An increase of the leaching time up to 120 minutes doesn't produce a significant change in the extraction of the metals.

In pyrite presence the partial pressure of oxygen influences in the breakup of the metals. Efficiency is reached of: 93% Ni, 90% of Cu, 95% for the Co and Mn to the pressure of 5 bars

It was established the possibility of extracting Ni, Co, Cu and Mn of the sample of marine nodules with a high efficiency by means of the acid leaching to pressure, in pyrite presence like reducer agent, using the following parameters:

Under these conditions are obtained extractions of 93-98% of Ni; and 96-98% of Co, Mn and 90-93% of Cu.

The studies of the leached pulp indicated that the same one didn't deposit well, for what additional studies are required to improve the rheological properties of the pulp.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se conoce que existen acumulaciones de concreciones polimetálicas o nódulos marinos en los fondos oceánicos, y que estos son muy ricos en manganeso e hierro y en cantidades menores otros minerales, tales como níquel, cobalto, cobre y muchos otros.

Se ha estimado que el Océano Pacífico colectivamente contiene 57 veces más manganeso que todas las reservas en tierra, 87 veces más Níquel y 359 veces más cobalto (Durrant – White, 1997). La



última estimación efectuada por (Morgan, 2000), para la ZFCC, proporciona un potencial de 34 billones de toneladas, que contiene 7,500 millones de toneladas de manganeso, 340 millones de toneladas de níquel, 265 millones de toneladas de cobre y 78 millones de toneladas de cobalto (Escobar, J., 2004).

Es un hecho que el rápido agotamiento de los yacimientos terrestres le confiere a la explotación de estas concreciones, una alternativa potencial como futura fuente de materia prima de estos elementos metálicos.

La extracción de estos materiales, demanda de innovaciones en su proceso de extracción de las profundidades marinas y del tratamiento metalúrgico lo que hace necesario encontrar una tecnología viable desde el punto de vista económico.

Se han investigado muchos procesos para el tratamiento de los nódulos polimetálicos. Inicialmente sólo se consideró la extracción de tres metales, a saber, níquel, cobre y cobalto. Después de 1978 se añadió la extracción del manganeso para aumentar el ingreso total y, fundamentalmente reducir la cantidad de residuos. Las tecnologías utilizadas son de dos tipos: la hidrometalúrgica, en virtud de la cual los metales se extraen de los nódulos mediante reactivos ácidos (hidroclórico o sulfúrico) o básicos (amoníaco); y fundición, mediante la que se reducen los hidróxidos a metales los cuales fundidos se separan por gravedad.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la lixiviación ácida a presión de una muestra de las concreciones ferro-manganosas, usando pirita como reductor a escala de laboratorio, estableciendo la posibilidad de extraer Ni, Co, Cu y Mn.

### **Aspectos teóricos**

La extracción de metal en los nódulos debe ser gobernada por las propiedades físico-químico de los mismos. Las fases dióxido de manganeso y óxido de hierro están enriquecidas con los metales, formando una estructura compleja que hace que se dificulte la extracción de estos metales (National Institute of Ocean Technology, 2008). El tamaño de partícula de estas fases es muy pequeño, alrededor de los 100 Ångstrom, es por esto que no es posible el empleo de métodos de separación física. Los nódulos también poseen porosidad muy alta, lo que ocasiona costos mayores para el proceso de secado de los mismos. Son frágiles y necesitan energía para su trituración y molienda. Debido a que los metales valiosos contenidos en los nódulos están presentes como parte integral de los óxidos de hierro –manganeso, se requiere su liberación mediante la desintegración de la matriz enrejada Fe-Mn para lograr una alta recuperación.

Tanto las asociaciones químicas, como las diseminadas del Cu, Ni, Co y metales pesados en las fases de óxidos Fe/Mn requieren el empleo de reductores químicos para descomponer la matriz de óxidos y liberar las partículas coloidales de los compuestos metálicos para su lixiviación.

Entre los procesos propuestos para la extracción de los valores metálicos de los nódulos están los de lixiviación directa con ácido sulfúrico a temperatura y presión ambientales. Estos procesos son lentos, requieren un consumo alto de ácido (Nagaraja, K.; Vernon, G., 2003) y la extracción de los metales valiosos puede ser incompleta. Este comportamiento se atribuye a que el ácido sulfúrico no logra romper totalmente la estructura cristalina de los nódulos.

El uso del ácido sulfúrico en el procesamiento de los nódulos polimetálicos se basa en la reducción del óxido de manganeso por medio anhídrido sulfúrico y la formación de sulfato de manganeso soluble. En el desarrollo de este proceso un aspecto importante a considerar es la disolución selectiva de los metales no ferrosos y el manganeso.



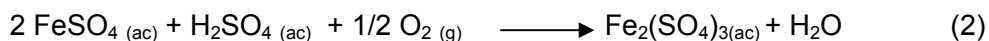
Para mejorar la disolución de los metales valiosos no ferrosos en la lixiviación ácida de los nódulos marinos, se han empleado agentes reductores que permiten la ruptura de su estructura mediante la reducción del  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{2+}$ .

Se ha comprobado que el uso de reductores tales como la pirita, favorecen la disolución de los metales asociados con los minerales de manganeso (National Institute of Ocean Technology, 2008; AshrafM.Amer., 1998; Wódka Jerzy \*, Tomasz Chmielewski\*, Bogumił Ziółkowski\*, 2007). Este comportamiento puede explicarse mediante el siguiente mecanismo:

En medio acuoso ácido ( $pH = 0,5-1$ ), a temperaturas mayores que  $130\text{ }^{\circ}C$ , la reacción de oxidación de la pirita en presencia de oxígeno ocurre con la formación del sulfato ferroso según la reacción (1):



El sulfato ferroso es convertido en sulfato férrico por oxidación como se muestra en la reacción (2).



La hidrólisis del sulfato férrico produce óxido de hierro y ácido sulfúrico libre de acuerdo a la reacción (3).



Como resultado de estas reacciones, además del ácido sulfúrico generado (adicional en el sistema), se produce la disolución del sulfato de manganeso de acuerdo a la reacción (4).



Una vez disuelto el manganeso, se destruye la estructura de la red cristalina y quedan liberados las restantes especies metálicas, las cuales se disuelven sin necesidad de añadir ácido adicionalmente. De esta forma puede esperarse la extracción de componentes valiosos como el Ni, Co y Cu.

## MATERIALES Y REACTIVOS

### Materiales

#### Muestra Tecnológica de concreciones ferro-manganasas.

Para cumplir los objetivos de la investigación se recibió en el CIPIMM una muestra de nódulos de manganeso húmedos con un peso de 140 kg con aproximadamente un 30 % de humedad.



En la Figura 1 se aprecia una foto de la muestra recibida en la etapa de preparación.



Fig. 1. Muestra de los nódulos marinos.

### Agente Reductor.

Como agente reductor se empleó un concentrado de pirita obtenido en el CIPIMM mediante el beneficio por flotación de un concentrado procedente de las colas de la flotación de Pb y Zn obtenidas en las investigaciones de beneficio a escala piloto del mineral del yacimiento polimetálico de "Castellanos", ubicado en la provincia de Pinar del Río.

En la tabla I se muestra la composición química del concentrado de pirita obtenido y utilizado como agente reductor.

Tabla I Composición química del concentrado de pirita.

Composición	%
<b>S<sub>t</sub></b>	<b>34,55</b>
<b>Fe<sub>t</sub></b>	<b>38,50</b>
<b>Zn</b>	<b>1,30</b>
<b>Cu</b>	<b>0,06</b>
<b>Pb</b>	<b>0,30</b>
<b>BaSO<sub>4</sub></b>	<b>0,06</b>

### Reactivos.

Los reactivos fundamentales utilizados fueron:

- Ácido sulfúrico de grado técnico al 95 % de pureza.
- Gases de oxígeno y nitrógeno alta pureza.
- Agua Industrial.



## **Métodos.**

### **Preparación de la muestra.**

La muestra se prepara mediante homogeneización y cuarteo por el método del cono y anillos como se muestra en la Fig.1, hasta obtener una muestra de 35 kg

### **Caracterización de las muestras.**

La caracterización de la muestra se realiza mediante Análisis Químico (AQ), Análisis Granulométrico (AG), Análisis Mineralógico (AM) y la determinación del peso específico mediante el método del picnómetro. Para el tratamiento previo de la muestra se utilizó el procedimiento estándar establecido por el CIPIMM, validados por procesos de acreditación de DCM.

Para el AM se emplearon los métodos de Difracción de Rayos X (DRX) por el método de polvo y Análisis Térmico Diferencial (ATD) para la determinación de las fases presentes. Debido a las características del material se dificulta el estudio de la asociación entre las fase con el equipamiento disponible, para lo cual se requieren técnicas de Microscopía Electrónica (ME).

Los difractogramas obtenidos en el DRX se registraron según variante de medición punto a punto; paso angular de  $0,05^{\circ}$  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 / 2002, compatible con Windows 98 para Office 2000.

### **Metodología de la experimentación.**

Metodología de lixiviación.

Para la lixiviación se realiza la molienda humedad de los nódulos con un 50% sólido. Los experimentos de lixiviación se realizan de la siguiente forma: Se cargó el reactor con 0,250 L de pulpa con un 20 % de sólidos, se adicionó el peso determinado de agente reductor. Con posterioridad el reactor se introdujo dentro del sistema de calefacción de la autoclave, se cerró (herméticamente) y se agita para mantener los sólidos en suspensión. Se le da el tiempo de calentamiento necesario hasta alcanzar la temperatura prefijada para el suministro de ácido. El suministro del gas se realiza una vez alcanzada la temperatura de lixiviación. Transcurrido el tiempo del experimento se pone dejó enfriar el sistema hasta alcanzar la temperatura ambiente, se descargó el del reactor, se realiza la separación de fases mediante centrifugación y se toman muestras de licor filtrado, se lava el sólido en varias etapas por repulpeo y se tomaron muestras del licor de lavado en cada etapa y del sólido residual, las cuales se envían al laboratorio para su análisis.

### **Equipos:**

El Análisis por difracción de rayos X, los difractogramas se registraron en un equipo Philips PW - 1710 . El estudio por Análisis Térmico se realizó en un Derivatógrafo MOM Q-1500 D, con registro simultáneo de las curvas ATD (Análisis Térmico Diferencial); TG (Termogravimetría); Temperatura (T) y TGD (Diferencial Termogravimétrica) .

### **Equipos empleados en la lixiviación y en la separación de fases.**

Para el presente trabajo se utilizaron los siguientes equipos:

- Autoclave de titanio con una capacidad de 450 mL. Accesorios.
  - Un regulador de presión de  $O_2$  y  $N_2$ .

- Un control de la temperatura.
- Un termopar a través del cual se controla la temperatura.
- Manómetro para medir la presión dentro del reactor. En la Fig.2. se muestra el equipamiento utilizado en el desarrollo experimental.

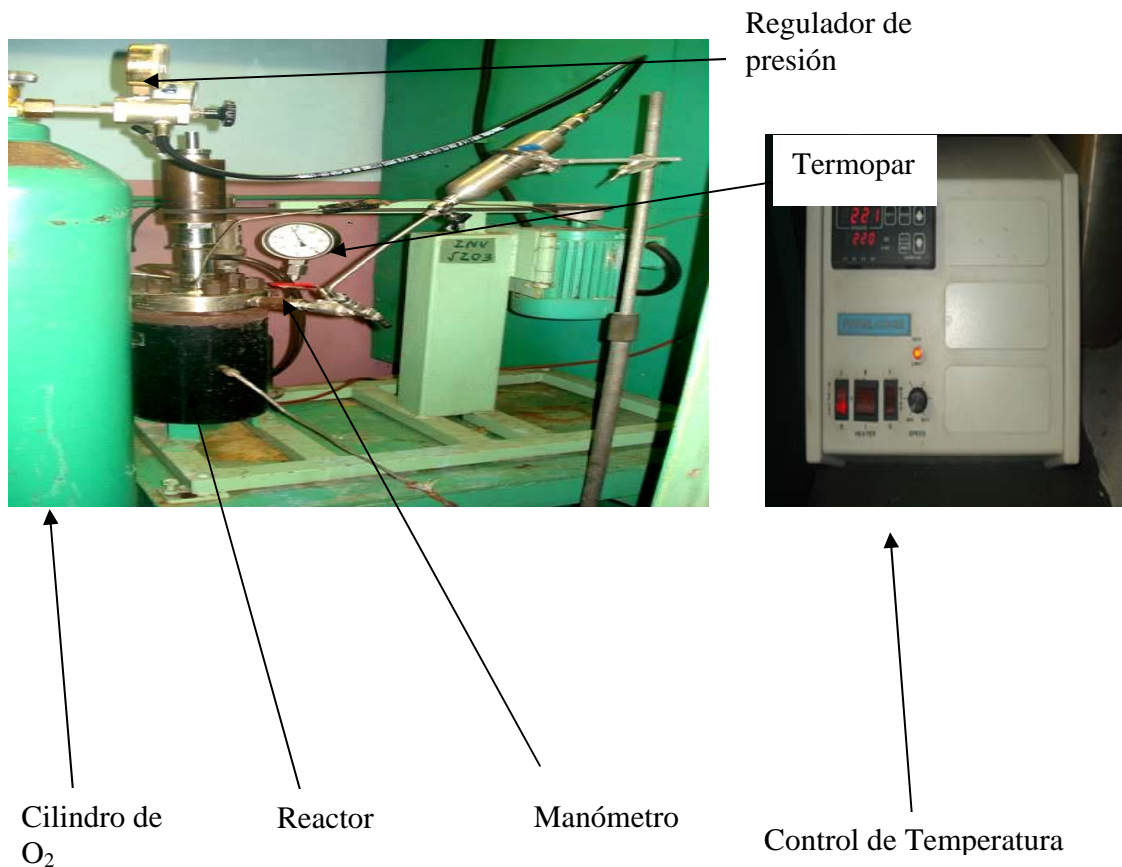


Figura 2 Equipamiento utilizado en el proceso de lixiviación.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Resultados de la caracterización de la muestra. Composición Química.

La composición química de la muestra de nódulos se muestra en la tabla II.

Tabla II Composición química de la muestra de nódulos

Elementos	Ni	Co	Mn	Zn	Fe	Mg	Cu	Ca	Cl	Na	SiO <sub>2</sub>	P.P.I
Composición (%)	1,27	0,14	35,35	0,19	6,31	1,97	1,36	1,26	11,66	2,95	12,28	19,5

\*El análisis de PPI se realizó a 1000 °C\*.

De acuerdo con esta tabla II, como es característico de este tipo de materia prima, el contenido de Mn es elevado, presenta un contenido de Ni comparable con el de las lateritas y un significativo contenido de Co por lo que resulta importante lograr un esquema tecnológico que permita la máxima extracción de este componente, además de la del Ni. Es necesaria también una alta extracción de



Mn, no tanto como componente valioso sino para reducir al mínimo su contenido en los residuos del proceso.

En la tabla III se muestran los resultados obtenidos a partir del AQ, se presentan los contenidos de Ni, Co, Fe y Mn en cada fracción granulométrica para seguir el comportamiento de estos componentes en el proceso global.

Tabla III Distribución granulométrica y composición química por fracciones.

Fracción (mm)	% Peso	Ni %	Co %	Mn %	Fe %
<b>+ 43</b>	2,8	1,28	0,14	38,37	<b>5,90</b>
<b>(-43 +25,4)</b>	39,8	1,23	0,13	37,73	<b>6,48</b>
<b>(-24,4+12,7)</b>	43,4	1,27	0,14	37,85	<b>6,56</b>
<b>(-12,7+6,0)</b>	6,4	1,25	0,14	38,49	<b>6,63</b>
<b>(-6,0 + 3,18)</b>	2,4	1,14	0,14	37,13	<b>7,34</b>
<b>- 3,18</b>	<b>4,0</b>	<b>1.10</b>	<b>0.11</b>	<b>35,93</b>	<b>6,47</b>

Como se observa de los resultados obtenidos en la tabla III, hay una distribución homogénea de los metales de interés en las diferentes fracciones estudiadas y son mayoritarias las granulometrías gruesas, contenidas en la fracción (-43 +12,7 mm).

### Composición mineralógica.

#### Difractometría de polvos de Rayos – X (DRX)

Los resultados de DRX de la muestra analizada de nódulos de manganeso confirman que la composición mineralógica del sólido es de suma complejidad, pues contiene una mezcla heterogénea de fases en las que predominan varios óxidos hidratados de manganeso característicos del ambiente de sedimentación marina que dio lugar su formación como lo son: el óxido mixto de calcio y manganeso todorokita [ $\text{Ca}_{0.8}(\text{Mn}_4\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_2$ ]; PDF: 21-0553, la zeolita de calcio y potasio philipsita  $\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SiAl})_{16}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{13.5}$ ; PDF: 26-1310, la birnessita  $\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ ; PDF: 13-0105, el anfíbol antofilita [ $\text{Mg}_5\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ]; PDF: 42-0544, y es probable también la presencia de la asbolana  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; PDF: 42-1319 y el óxido hidratado Wad-psilomelano, dado el reforzamiento que se observa en el máximo de difracción,  $d(\text{Å}) = 2,45$  de este último, ver Fig. 3.

Es importante señalar que la principal asociación del níquel y el cobalto en esta muestra debe estar vinculada a los minerales todorokita y asbolana fundamentalmente, según consideran Dana J (1984) y Burns M. V *et al.* (1978), señalándose además que dicha asociación geoquímica en estas especies minerales tiene lugar por mecanismos de sustitución isomórfica en la red estructural por el ión manganeso, no obstante su presencia debe corroborarse mediante el empleo de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) combinada con la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos – X de Energía Dispersiva (EDS). Como impurezas minerales acompañantes se detectó además muy poco cuarzo ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ).

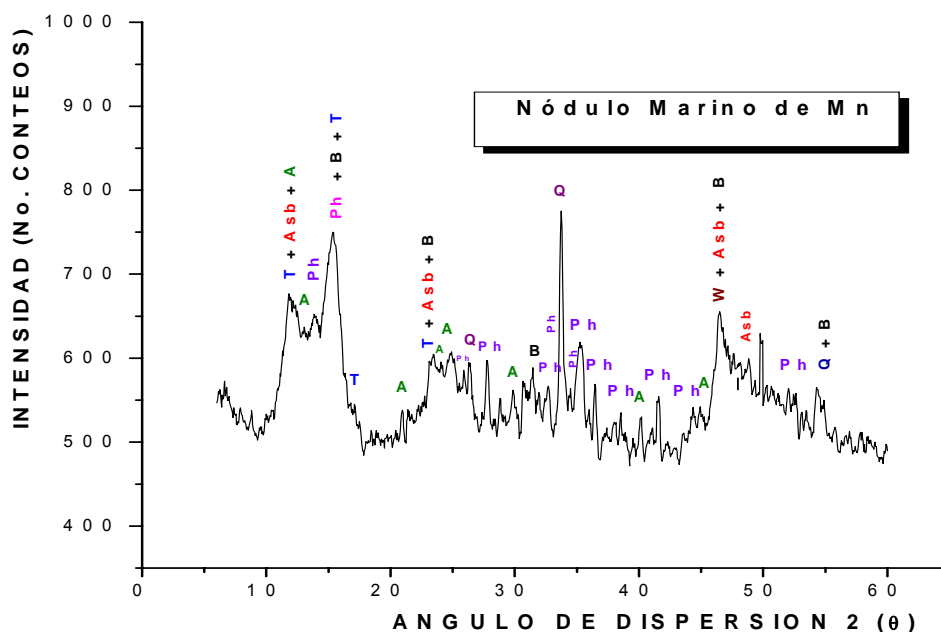


Figura 3 Difractograma de la muestra de nódulos de manganeso.

**Simbología:** T – Todorokita, A – Anfíbol, Ph – Phillipsita, B- Birnessita, Asb – Asbolana, Q - Cuarzo, W – Wad-psilomelano

### Análisis Térmico

Los resultados termo analíticos de la muestra de nódulos de manganeso con el empleo de las técnicas termo analíticas combinadas de ATD, TG y AT G (Fig.4), corroboraron las fases de manganeso que se reportaron por DRX: todorokita, con su efecto endotérmico característico que se observa en el termograma ATD a la temperatura pico de 130°C por pérdida de dos moles de agua de constitución de dicha especie mineral. Como un aspecto de interés se señala la presencia de un endoeffecto en el termograma ATD a la temperatura pico de 240°C, que se debe a la pérdida del agua de constitución de la zeolita phillipsita. A continuación se observa otro efecto endotérmico de pérdida de agua hidroxílica que corresponde a la fase asbolana a las temperaturas pico de 400 y 460°C, y seguidamente otro de la misma naturaleza asociado con la birnessita, el cual aparece a la temperatura pico de 580°C. Por último se constata la presencia de un sistema doble de endoeffectos a las temperaturas de 680 y 750°C que se vinculan probablemente con los óxidos de manganeso hidratados wad - psilomelano.



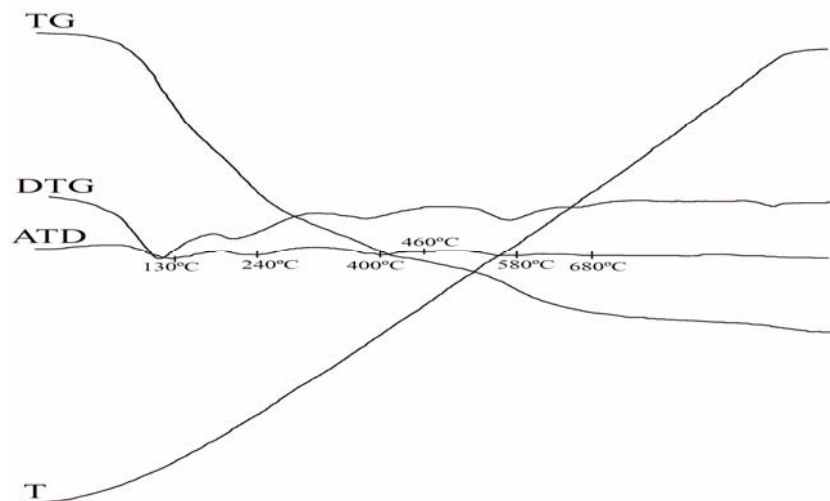


Figura 4 Análisis Térmico de la muestra de nódulos de manganeso

La determinación cuantitativa de la muestra que se realizó mediante la aplicación de las técnicas combinadas TG y ATG se muestra en la tabla IV.

**Tabla IV Composición de las fases de manganeso, silicatos y cuarzo detectadas por técnicas termogravimétricas TG-TGD y DRX.**

Fases detectadas	Contenido %
Todorokita + Phillipsita (zeolita)	30
Asbolana	20
Birnessita	19
Wad-psilomelano	11
Cuarzo (DRX)	5
Anfíbol y material amorfo (óxidos de Fe)	15
<b>Total</b>	<b>100</b>

### Resultados experimentales.

El consumo de ácido teórico en relación al estequiométrico, que se determinó a partir de las reacciones que ocurren en el proceso, fue de 0,98t/ t de mineral aproximadamente.

Sobre la base de la información de la bibliografía consultada y la experiencia de nuestros investigadores en la temática, se establecieron los parámetros de experimentación constantes y se realizaron un grupo de experimentos preliminares. Los parámetros constantes fueron:

- % de sólido en la pulpa: 20
- Granulometría: 97 % bajo 0.074mm
- Velocidad de agitación: 1200 rpm

Los resultados de las pruebas se muestran en la tabla V.



Tabla V Resultados de las pruebas preliminares.

N <sub>0</sub> . Exp.	T (°C)	t (min.)	PO <sub>2</sub> (atm)	ácido/mineral (kg/kg)	Pirita/mineral (kg/kg)	Extracción de metales. (%)		
						Ni	Co	Mn
1	80	120	7	0,3	0,3	65,4	29,4	54,4
2	220	120	15	0,5	0,5	97,8	98,0	98,9
3	220	120	0	1	0	98,2	97,5	77,5

Se observó (tabla V), que las mayores extracciones se obtuvieron cuando se emplearon las condiciones cercanas a la relación estequiométrica (relación ácido/mineral) y los experimentos 1 y 2, utilizando la pirita como agente reductor y productor de ácido.

En la lixiviación realizada a la temperatura de 80 °C (experimento 1), el índice de extracción del Mn fue muy bajo, lo que nos indicó que no hubo una eficiente reducción de este metal, por consiguiente se obtuvo una baja recuperación de Ni y Co. Por otra parte, en estas condiciones la suma del ácido añadido y el generado a partir del reductor, fue muy inferior a la cantidad de ácido estequiométrico necesaria para lograr una buena extracción.

Los resultados confirmaron que en el tratamiento de los nódulos a bajas temperaturas los resultados de recuperación son bajos, lo cual se puede explicar por el mecanismo propuesto por (Zelikman A.N., 1982) para la reacción de oxidación de la pirita a menos de 130 °C y en medios moderadamente ácidos (pH= 0,5-1), que ocurre fundamentalmente según la ecuación (5) con la formación de sulfato ferroso y azufre elemental, aunque en cierto grado transcurre la reacción (4) con formación de ácido sulfúrico.



Sobre la base de los resultados anteriores y los reportados en la literatura, se decidió realizar pruebas para obtener máximas extracciones en condiciones menos agresivas, para ello se disminuyó el tiempo de retención, la presión parcial de O<sub>2(g)</sub>, la relación ácido/ mineral, manteniendo constantes los restantes parámetros. Los resultados se muestran en las tablas VI y VII, y en el anexo 2 se muestran los balances de materiales.

Tabla VI Influencia de tiempo de lixiviación y la presión parcial de O<sub>2(g)</sub>. T= 220 °C, Relación ácido/ mineral=0,5 kg/ kg, Relación reductor/mineral=0,5 kg/kg, presión total 15 atm.

N <sub>0</sub> . Exp.	t (min.)	PO <sub>2</sub> (atm)	Extracción de metales. (%)				
			Ni	Co	Mn	Cu	Fe
2	120	15	97,8	98,0	98,9		--
4	60	15	97,1	98,9	98,4	93,7	9,7
5	60	11*	94,4	97,0	96,6	93,9	9,8
6	60	8*	93,8	96,5	96,4	93,2	10,4
7	60	5*	93,0	96,0	96,7	90,6	10,0

Comentarios: \*La presión total se mantuvo en 15 atm, usando mezcla de oxígeno y argón.

Como se observa, a tiempos de 60 min. (Tabla VI) se obtienen índices de extracción muy similares a los obtenidos a los 120 min., lo que nos confirma el efecto del reductor, resultados similares son reportados por otros investigadores (AshrafM.Amer. 1998.)



Con respecto a la presión parcial de oxígeno, se observa una tendencia a disminuir la extracción de Ni fundamentalmente con la presión de O<sub>2</sub>, aunque aún a la presión de 5 bar. se obtiene una extracción relativamente alta de Ni= 93 %. En los metales restantes la presión de O<sub>2</sub> no influye en la extracción.. Las extracciones de hierro son bajas y en el rango de presión estudiado no hay diferencia significativa.

Tabla VII Influencia de la variación de la relación ácido/ mineral. T = 220 °C, t= 60 min, PO<sub>2</sub> =5 atm y Relación reductor/mineral=0.5 kg/kg.

No. Exp.	P. O <sub>2</sub> (atm)	Acido/mineral (kg./kg.)	Extracción de metales. (%)		
			Ni	Co	Mn
7	5	0,5	93,0	96,0	96,7
8	5	0,4	89,8	96,5	96,6
9	5	0,3	89,1	94,1	96,6

Los resultados mostrados en la tabla VII indicaron que al reducir la relación ácido mineral disminuyen los índices de extracción fundamentalmente para el Ni, mientras que en el caso de Co y Mn disminuye de forma menos significativa. En este caso se mantuvo constante la relación reductor / mineral, pero resultaría interesante tener en cuenta para futuras investigaciones la combinación de emplear bajas relaciones ácido /mineral con incrementos ligeros de la relación reductor/mineral. Para el incremento de la relación reductor mineral se debe tener en consideración que al aumentar la cantidad de reductor aumentará la cantidad de sólido diluyendo la ley de los metales útiles, por lo que se necesitará una mayor capacidad de reactor o se obtendrá una menor productividad.

En la figura 5 del se muestra un difractograma de la colas del proceso HPAL de nódulos de Mn ( Prueba -7), confirma los altos resultados de extracción de Mn, ya que eran las fases que predominaban en la muestra de cabeza y en la cola no se observa presencia de las mismas. Esto demuestra que los metales de interés que estaban dentro de las fases Mn-Fe fueron liberados. Las fases que se detectan en la cola son: La hematita debido a l Fe precipitado, la piritita remanente del proceso y anhidrita, jarrosita y cuarzo posiblemente resultado de la descomposición de las zeolitas y otras fases y la recombinación del producto.

Se realizaron pruebas preliminares de sedimentación a la pulpa de la prueba -7 , a diferentes % de sólidos (8 y 20) , en las cuales se obtienen % de sólido del 44 a 49 , y velocidad de sedimentación baja, lo que con lleva a área de sedimentación grande, por lo que se recomienda profundizar en el estudio para aumentar la velocidad de sedimentación.

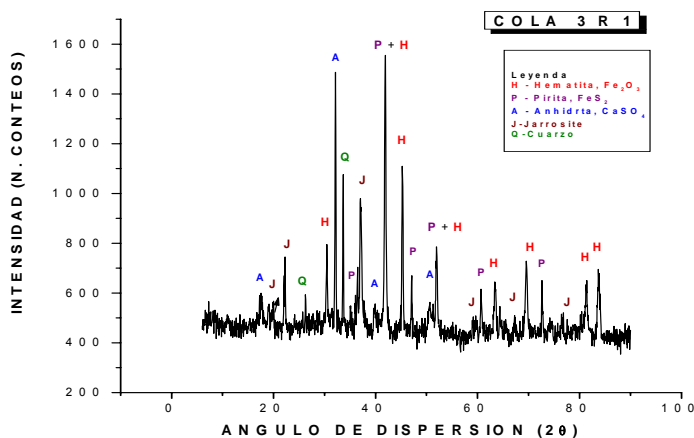


Figura 5 Difractograma del residuo del proceso HPAL de nódulos de Mn ( P-7)



Los resultados de las extracciones de metales Ni, Co y Mn obtenidos en el estudio realizado indican con perspectivas el procesamiento de los nódulos marinos mediante la lixiviación ácida a alta presión en presencia de pirita como agente reductor.

Para extracciones de 93-97 % de Ni; y 96-98 % de Co y Mn se requieren las condiciones siguientes:

## CONCLUSIONES

1. Se estableció la posibilidad de extraer el Ni, Co, Cu y Mn de la muestra de nódulos marinos con una alta eficiencia mediante la lixiviación ácida a presión, en presencia de pirita como agente reductor, obteniéndose extracciones de 93-98 % de Ni; y 96-98 % de Co, Mn y 90-93 % de Cu.
2. En las condiciones estudiadas la cinética de disolución de los metales es relativamente rápida, alcanzando una alta extracción a 60 minutos. Un aumento del tiempo de lixiviación hasta 120 minutos no produce un cambio significativo en la extracción de los metales.
3. En presencia de pirita la presión parcial de oxígeno influye en la disolución de los metales. Se alcanza una eficiencia de: 93 % Ni, 90 % de Cu, 95 % para el Co y Mn a la presión de 5 atm.
4. Los estudios de la pulpa lixiviada indicaron que la misma no sedimentaba bien, por lo que se requieren estudios adicionales para mejorar las propiedades reológicas de la pulpa.

## RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar investigaciones detalladas a escala de banco

## BIBLIOGRAFÍA

- Alfonso E., Castellanos J. Hernández .M y otros. 1980. "Resumen de trabajos realizados en el CIPIMM en el tratamiento de nódulos marinos".
- AshrafM.Amer., 1998 Processing of low grade egyptian manganese ore.Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii .32 (1998),195-202
- Escobar J., 2004. El impacto producido por la actividad minera en los fondos profundos oceánicos sobre los recursos genéticos y el reglamento para la prospección y exploración de los nódulos. Cepal.
- Laurencio H, A. Suárez 2002. Lixiviación de nódulos marinos. Primera parte. Tecnología química Vol. XXII ,Nº 2, Nagaraja K., G.Vernon. Two stage sulfuric acid leaching of sea nodules.
- National Institute of Ocean Technogy, 2008. Polymetallic nodule mining technology-current status and challenges ahead., Chennai India.,
- Pelegrín P., A Mosqueda "Lixiviación ácida de los nódulos marinos polimetálicos a altas temperaturas y presiones en presencias de colas." CEINNIQ.
- Witold A. CHAREWICZ\*, Zhu CHAOYIN\*\*, Tomasz CHMIELEWSKI, 2001 The leaching behaviour of ocean polymetallic nodules in chloride solutions. 35 (2001) 55-66
- WÓDKA Jerzy \*, Tomasz CHMIELEWSKI\*, Bogumił ZIÓŁKOWSKI\*, 2007 Pressure leaching of shale ore in oxygenated sulphuric acid. 41 (2007), 349-364
- Zelikman A.N., GM.Voldman., L.V. Bellaevs Kaya. 1982. Teoría de los procesos hidrometalúrgicos ..URSS. Pág.194-197.