

13



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE UN MÉTODO ALTERNATIVO
PARA LA OBTENCIÓN DE DIOXIDO DE MANGA
NESO (MnO_2), A TRAVÈS DE MINERAL RODO-
CROSITA ($MnCO_3$), PARA LA FABRICACIÓN DE
FERRO-ALEACIONES.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO.

P R E S E N T A:

MIGUEL ANGEL TENORIO SANCHEZ



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D.F. EXAMENES PROFESIONALES 2002
FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

Presidente: M. en C. Jorge Ornelas Tabares

Vocal: M. en C. Antonio Huerta Cerdán

Secretario: Dr. Rosa Elva Rivera Santillán

1^{er}. Suplente Ing. Faustino Juárez Sánchez

2^{do}. Suplente Ing. Antonio Alonso Díaz Arriaga

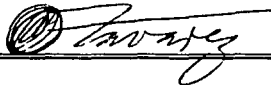
Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorios del Departamento de Ingeniería
en Minas y Metalurgia

Faculta de Ingeniería

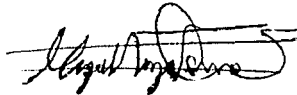
Ciudad Universitaria

Asesor del tema:



M. en C. Jorge Ornelas Tabares

Sustentante:



Tenorio Sánchez Miguel Angel

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco la ayuda del M. en C. Jorge Ornelas Tabares, la M. en C. Guadalupe Contreras Ordáz, al M. en C. Miguel Márquez Martínez, a los Ingenieros Raúl Contreras, Rodrigo Montoya Seferino Bravo y Carlos Cortés, por el apoyo y las observaciones desarrolladas, las cuales enriquecieron este trabajo.

D E D I C A T O R I A S :

A mi familia, a mis compañeros de carrera:

- ☞ Raúl Contreras
- ☞ Rodrigo Montoya
- ☞ Carlos Cortés
- ☞ Heriberto Ramírez

y a los profesores de la Carrera de Ingeniería Química Metalúrgica; especialmente a aquellos que imparten asignaturas relacionadas al tema desarrollado.

**HASTA EL MÁS VALIENTE DE NOSOTROS,
POCAS VECES TIENE EL VALOR
PARA ENFRENTARSE
CON LO QUE REALMENTE SABE. . .**

FRIEDERICH NIETZSCHE

FILÓSOFO ALEMÁN.

(1770-1831)

CONTENIDO

Índice.	1
Resumen.	2
Objetivos.	3
Introducción.	4
CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
I.1. Economía del Manganeso y su papel en la industria.	5
I.2. El Manganeso, minerales y yacimientos.	9
I.3. Fisicoquímica de los procesos de lixiviación.	12
I.3.1. Reacciones involucradas en la lixiviación de mineral Rodocrosita.	12
I.3.2. Estabilidad en solución de las especies iónicas presentes.	14
I.3.3. Solubilidad de las especies iónicas consideradas.	15
I.3.4. Cinética y fenómenos de transporte en procesos de lixiviación.	17
I.4. Extracción de Pirolusita (MnO_2) por vías hidrometalúrgicas.	20
CAPÍTULO II: TÉCNICA EXPERIMENTAL	
II.1. Caracterización del mineral.	28
II.2. Análisis químicos por vía húmeda y difracción de rayos X.	28
II.3. Pruebas de orientación por lixiviación estática en columna.	29
II.4. Pruebas de lixiviación con agitación.	30
II.5. Pruebas de precipitación selectiva con control de pH y obtención de Pirolusita.	31
CAPÍTULO III: PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	
III.1. Resultados obtenidos de análisis químico.	32
III.2. Resultados obtenidos de estudios de difracción de rayos X.	32
III.3. Resultados obtenidos de pruebas preliminares por lixiviación estática en columna.	34
III.4. Resultados obtenidos de pruebas de lixiviación con agitación.	35
III.4.1 Resultados de recuperación de Manganeso.	36
III.4.2 Resultados de recuperación de Hierro.	38
III.4.3 Resultados de recuperación de Calcio.	40
III.5. Resultados obtenidos de pruebas de precipitación selectiva y obtención de Pirolusita.	42
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	43
CONCLUSIONES.	44
RECOMENDACIONES.	46
BIBLIOGRAFÍA.	47
ANEXO 1 Resultados obtenidos en pruebas de lixiviación estática y con agitación.	49
ANEXO 2 Variación de la entalpía y energía libre de Gibbs en función de la temperatura.	52
ANEXO 3 Datos termodinámicos para cálculos en solución acuosa.	55

Resumen:

En este estudio se trató mineral Rodocrosita (MnCO_3) para formar sulfato de manganeso, MnSO_4 , soluble en agua, el elemento de interés manganeso, se precipita como hidróxido manganeso, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, para obtener por calcinación de este hidróxido, el dióxido de manganeso, MnO_2 .

Se hicieron análisis químicos y por difracción de rayos X, para establecer la composición química del mineral y las especies presentes. El mineral presenta valores de Manganeso bajos (menores al 25% en ley de manganeso), con presencia de carbonatos de calcio en mayor proporción y de óxidos de Hierro, Sílice y Alúmina,

El mineral se lixivia con $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})}$, para formar $\text{MnSO}_{4(\text{ac})}$ soluble en agua. La solución de sulfato de manganeso se lleva a pH de 5.5-6.5 con una solución de hidróxido de sodio, NaOH , para precipitar y separar al Hierro, posteriormente con de la misma solución de sosa se alcanza un pH de 11-12 para precipitar la Manganeso como $\text{Mn}(\text{OH})_2$, el cual al secarlo se transforma en MnO_2 .

Se desarrollaron pruebas de lixiviación por inmersión estática, en las que se varió la concentración del ácido sulfúrico a tamaño de partícula constante; encontrándose los mejores resultados para la concentración de ácido de 1.8 M.

En las pruebas de lixiviación con agitación, se estudió el efecto de la variación de la temperatura y el tamaño de partícula, lográndose los mejores resultados a la temperatura de 30 °C y -200 mallas Tyler (74 μm) con un porcentaje de recuperación mayor al 80%.

Se hicieron análisis del producto final Pirolusita, encontrándose una relación de Manganeso Hierro mínima de 20:1 (veinte partes de Manganeso por una parte de Hierro)

Objetivos:

El propósito de este trabajo es obtener MnO_2 para la fabricación de ferro-aleaciones a partir de mineral Rodocrosita.

Este se alcanza a través del desarrollo de los siguientes estudios:

- Análisis de la variación de la recuperación de manganeso por lixiviación estática en columna y con agitación constante.
- Estudio del efecto de la temperatura en la recuperación de valores de Manganeso en función el tamaño de partícula.
- Precipitación de impurezas (principalmente Fe) del licor, para incrementar la pureza del producto final (MnO_2).

Introducción:

Más del 90% del mineral de manganeso, explotado en México y el Mundo es procesado como MnO_2 para el consumo de la industria del acero.

Los yacimientos más importantes para la producción de dióxido de Manganeso se encuentran en Brasil, Australia, Gabón, U.R.S.S. y Africa, estos yacimientos se caracterizan por estar formados por especies supergénicas (óxidos primarios) de alta ley.

México ocupa el lugar No.8 en el mundo con reservas probadas por 31.5 millones de toneladas métricas de mineral de Manganeso con contenido metálico de 7% [1].

Tabla No. 1 Explotación y producción nacional de Manganeso en miles de toneladas anuales (cifras publicadas por el Banco de México) [2].

PRODUCTO	1995	1996	1997	1998
$MnCO_3$	565,000	692,000	777,000	779,000
Nódulos de Mn (con contenido mínimo de Mn de 35%)	351,000	363,000	365,000	365,400
MnO_2 Grado batería	23,000	19,000	20,000	23,602

El dióxido de manganeso se exporta actualmente a 12 países. Las aplicaciones no metalúrgicas que México destina al porcentaje restante de mineral de Manganeso procesado, son, fabricación de pigmentos (industria de pinturas y colorantes para cerámicos), la producción de fertilizantes y comida animal (ganado vacuno, porcino bovino y aves) [2].

La Compañía Minera Autlán S.A. de C.V., sigue siendo el único productor de carbonato de manganeso, y de nódulos de manganeso, y el principal productor de dióxido de manganeso grado batería en México obtenido en México; con un volumen de producción de acero de 193,000 toneladas en 1998. A partir de este año, la tendencia económica se orienta hacia la producción de aleaciones de medio y alto carbón, originando nuevos proyectos de inversión para producción de acero (adquisición de nuevo horno de arco sumergido) y explotación del yacimiento de Manganeso ubicado en la región de Naopa, Estado de Hidalgo.

— CAPÍTULO —

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

— UNO —

I.1. ECONOMÍA DEL MANGANESO Y SU EFECTO EN LA INDUSTRIA

En 1992 más del 90% del mineral de Manganese explotado y procesado en México y el Mundo, se destina para la producción de aceros, el 6 al 8% de este porcentaje es utilizado en la industria no metalúrgica, principalmente para la producción de baterías secas; el porcentaje restante se ocupa para la producción de fertilizantes, pinturas, colorantes cerámicos y para purificación de agua.

Los países industrializados manifiestan una tendencia a incrementar el consumo del mineral para producir más aceros [1,2,3]. En 1992-1993, la industria confirma esta tendencia al invertir en nuevos proyectos acereros con tecnología mejorada a la de hace 15 años, dando como consecuencia una reducción en el consumo de mineral procesado por tonelada de acero producido.

En los 90's, las naciones industrializadas se abocaron a la fusión de empresas. Este hecho condujo a empresas como British Steel y Thyssen Stahl a no discontinuar ciertas operaciones, ya que una gran producción de aleaciones demanda un elevado consumo de mineral y lleva consigo a un desgaste rápido de los equipos acereros, en consecuencia se ha tratado de desechar viejos vicios en la producción de aceros [3,4].

La demanda creciente en el consumo de Ferro-manganese, la reducción de la capacidad europea por la reestructuración de su industria pesada y la baja en las exportaciones hacia el mercado del oeste; crearon oportunidades claras para China que es un gran importador de mineral de alta ley y a su vez, es un exportador masivo de aleaciones de Manganese (exportó más de 390 kt en 1994) y para R.S.A. (Samancor & Highveland) que incremento sus exportaciones a Japón en 1994; y se adentró más en el mercado europeo aprovechando la falta de productividad de esta industria.

Con la ausencia de los productores europeos China se movilizó en este mercado, se asoció con Portman Mining (Australia) para fortalecer su productividad de aleaciones.

Con el mismo objetivo, S.P.O.P (Francia) se asocia con Samancor (Africa del Sur) para industrializar el estado de Boulonge (Francia), en donde se proyecta producir más de 240 kt/año de Ferro-manganese de medio carbón [3,4].

China y los países occidentales (1994) consumieron más del 67% del total de mineral extraído, mientras que Japón redujo su consumo en un 11%.

Tabla No. 2 Principales países importadores de mineral de alta ley en kt.

	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Bélgica	165	138	150	96	---	---
Francia	755	720	904	816	947	1274
Alemania	868	252	286	101	11	11
Japón	1356	1483	963	1210	1199	1273
Noruega	726	499	619	652	675	735
E. U. A.	307	233	246	232	330	394
Reino Unido	318	355	246	49	6	92
China	357	560	635	570	952	1209

En 1994, la Cámara de Comercio de E.U., anunció una propuesta para crear la institución mundial para la vigilancia del mercado de minerales y energía, las principales compañías productoras de mineral de Manganese se negaron a participar en dicha organización.

En consecuencia esta propuesta se sometió a discusión a principios de 1995, aceptándose a finales de este año [4,5]. En el mismo año países como Ucrania, Georgia y Kazakhistan se

encontraban bajo reestructuración de su industria acerera ya que cuentan con yacimientos propios de alta ley siendo productores potenciales a gran escala de este tipo de aceros.

En China se descubren regularmente nuevos yacimientos de Manganeso, esta situación hace que su producción de aceros sea más rentable, porque exportan gran parte de su producción a países como Japón y Corea del Sur. Con estas tendencias, existen empresas en Bulgaria, Namibia, Canadá y Australia que manifiestan su intención de aumentar su participación en la explotación y exportación de mineral de Manganeso.

En 1994 la Institución de E.U, impuso penas por dumping a países exportadores de Silico-manganeso; entre los principales países multados, se encuentra Brasil (40.6%), Rusia (57.4%), Ucrania (52.8%) y R.S.A. (Samancor 55.6% e Highveld 45.3%); las penas se impusieron en diciembre de 1994, aplicándose inmediatamente [4,5].

Con el cierre de British Steel y Thyssen Stahl en 1993, se redujo la producción de aleaciones de Ferro-manganeso en Europa, la compañía SEAS Dunkirk (Francia) ha ocupado parte de esta producción y S.P.O.F en Francia, Samancor en África del Sur y Elkemen en Noruega, también compiten por este mercado.

Los productores europeos mantienen la producción de aleaciones de Manganeso en 800 kt /año, pero con esta producción no compiten agresivamente en Asia; especialmente en Japón, donde Samancor ha incrementado su mercado (esto ha compensado parcialmente las pérdidas económicas impuestas por dumping).

China en 1994 exportó 292 kt de SiMn, de las cuales 62 kt se exportaron a Japón, 65 kt a Corea del Sur y 52 kt a los Países Bajos. China exportó 34 kt de Ferro-manganeso de diferente composición a Japón.

En Japón los productores de aleaciones se encuentran bajo una doble presión por parte de China y R.S.A., ya que son exportadores de grandes cantidades de aleaciones a bajos precios. - Japón tiene elevados costos de producción por altos consumos de energía y elevado costo de mano de obra, dando ventajas así a los productores de aleaciones con tecnologías integradas (mineral/aleación) para la producción de este tipo de aceros -. En consecuencia Japón redujo su producción en 200 kt en 1993, comparado con las 300 kt /año producidas en los 5 años anteriores [4,5].

Ucrania es un productor importante de aleaciones en el mundo, pero al igual que Nikopol, carecen de inversión, algunas plantas acereras de Ucrania han cerrado, debido a una reducción en su capacidad de producción de 900 kt en 1992 a 600 kt en 1993.

Nikopol exportó en 1993, 115 kt de Silico-manganeso al occidente, comparado con las 172 kt exportadas en 1992; esta planta ha intentado incrementar su producción de aleaciones de acuerdo a los estándares internacionales [3,4,5].

En América Latina, Sibra y Paulista en Brasil incrementan su producción en 500 kt/año durante 1994, después de tener una recesión de su producción en 1993.

Al inicio de 1995, Japón impuso penas a las importaciones de Silico-manganeso de China y otros países; como resultado, las exportaciones Chinas se han mantenido a la baja, ahora R.S.A. toma ventaja de la situación para incrementar su participación en este mercado.

Para otras aleaciones, el mercado presenta una tendencia a aumentar el consumo de aleaciones de Ferro-manganeso de medio carbón, después de que Thyssen se retira del mercado; Elkemen en Noruega, **Minera Autlán en México**, Paulista en Brasil y S.P.O.F. en asociación con Samancor en África del Sur, anuncian su intención de incrementar su capacidad de producción para aumentar su competitividad en el mercado mundial [3,4,5].

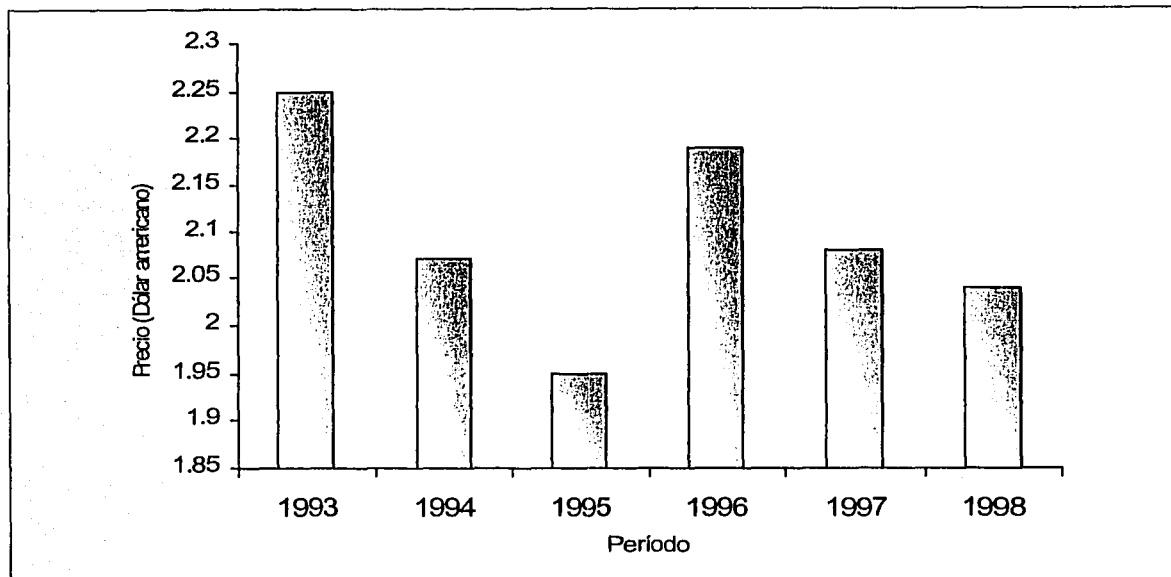
A partir de 1996 se formaron asociaciones para fortalecer su posición mundial en los mercados globalizados de mineral de Manganeso y producción de aleaciones.

En Brasil, Sibra y Paulista se separaron para formar dos compañías, con una reducción en la producción de Silico-manganeso por parte de Paulista, En Francia, Minera Franco Gabones y la productora de aleaciones Camilog se asociaron con Shanghai, Shaoxing y Bayi de China.

A principios de 1997, la producción de aleaciones de Samancor se incrementó en 450 kt de

aleaciones de Manganeso, en este año la capacidad se mantuvo por debajo de la capacidad planeada y la compañía tuvo un mercado compartido con Francia, China y Europa del Oeste. En mayo de este año, Samancor estableció asociaciones con las compañías Japonesas Metales y Químicos de Japón y Mitsui, para la producción anual de 75 kt/año de aleaciones de Manganeso refinadas. En septiembre de 1997, nuevas asociaciones se dieron con la compañía Fer-aleaciones y la compañía ferro aleaciones Mizushima y Sumimoto para producir Ferro-manganeso refinado [5,6]. Por otra parte, Samancor y Sudáfrica negociaron con el gobierno de Georgia para invertir en la mina de Chiaturia, para incrementar su competitividad en el mercado mundial [5,6].

Gráfica No. 1 Variación del precio (Dólar americano) por tonelada de mineral de Manganeso, en el lapso de 1993-1998 [3,4,5,6,7].



En la Gráfica No. 1 se observa una tendencia en general a la caída del precio de mineral de Manganeso, debido a las siguientes causas:

En 1993, la tendencia económica se orienta hacia la producción de aleaciones en un mercado creciente, pero la demanda de mineral de Manganeso no satisface las necesidades de la creciente industria acerera, por lo tanto, el precio de la tonelada de mineral de Manganeso es el más alto.

En 1994, ya definido el mercado y establecidas las industrias productoras de aceros, la demanda de mineral de Manganeso se estabiliza y no se requiere un gran consumo como en 1993, como consecuencia, el precio del mineral en el mercado cae un poco con respecto al valor cotizado en 1993.

En 1995 se imponen penas por competencia desleal (dumping) a empresas productoras de aceros de diferentes nacionalidades, se genera un exceso de oferta de mineral de Manganeso en el mercado mundial y cae el precio de la tonelada de mineral de Manganeso.

A partir de 1996, se forman asociaciones entre compañías mineras y productoras de acero, para fortalecer su productividad de aleaciones y reforzar su presencia en los mercados ya

existentes, de esta forma, las asociaciones más fuertes controlan el precio del mineral de Manganeseo.

En 1997 y 1998, las asociaciones formadas con Samancor comparten el mercado con Francia, China y Europa, los tratados comerciales entre asociaciones tienden a controlar los monopolios formados, en consecuencia el precio por tonelada de mineral de Manganeseo se establece por debajo del valor establecido en 1996.

A finales de 1997, Samancor busca recuperar su liderazgo e incursiona en nuevos proyectos de inversión para aumentar su competitividad en los mercados de mineral de Manganeseo y producción de aceros, pero el precio de la tonelada de mineral de Manganeseo sigue a la baja por los acuerdos y regularizaciones comerciales que se llevan a cabo entre asociaciones líderes en esta industria.

1.2 EL MANGANESO: MINERALES Y YACIMIENTOS

Las reservas de Manganeseo para su explotación, a nivel mundialmente se estiman en 1×10^{19} toneladas, pese a su elevada abundancia, la producción mundial de Manganeseo y compuestos derivados se han mantenido con una tendencia constante de explotación.

Los yacimientos de importancia económica en el mundo son de origen sedimentario con formación de óxidos supergénicos de alta ley en grandes cantidades (Holandita, Litioporita, Manganita, Nutsita, Criptomelano, Crederita, Groutita, Pirolusita) y en menores cantidades especies hipogénicas (Bixbyhita, Braunita, Hausmanita, Jacobsita, Pirocroita, Cuarzo, Pirita, Magnetita, Rutilo).

De menor importancia son los yacimientos de baja ley de cabezas (contenido de Mn < 35 %), en los cuales, su explotación a gran escala no cumple la dinámica productiva de la industria acerera mundial, por esta razón, estos yacimientos no son explotados; pero dada la evolución tecnológica en los procesos de aceración, se a puesto más atención a los yacimientos propios de baja ley de naciones productoras de acero, ya que su explotación incrementa la rentabilidad en la producción de aceros [4], por este hecho, el interés en la explotación de este tipo de yacimientos se ha incrementado.

La composición mineralógica y química de los yacimientos importantes de dióxido de Manganeseo de alta ley (Australia, Brasil y Nikopol), se observan en las Tablas Nos. 3, 4 y 5.

Grote Eyland, Australia. Yacimiento formado por depósitos sedimentarios marinos, la mineralización consiste esencialmente en Pirolusita y Criptomelano, con menores cantidades de Psilomelano, Litioporita, Manganita, Braunita, Nutsita y Todokorita; la composición química por especie se observa en la Tabla No.3 [8]:

Tabla No.3: Composición del yacimiento de Grote Eyland Australia [8]:

Compuesto	Masa %	Compuesto	Masa %
Al ₂ O ₃	1.55	LiO ₂	0.005
BaO	0.54	MgO	0.03
CaO	0.12	MnO ₂	81.0
C	0.06	MnO	7.0
CuO	0.006	Na ₂ O	0.17
Fe ₂ O ₃	1.60	NiO	0.012
K ₂ O	3.17	PbO	0.003
P ₂ O ₅	0.19	SiO ₂	1.10
ZnO	0.017		

Mato Grosso do Sul, Brasil. Yacimiento con mayor cantidad de Criptomelano y Hematita (Fe_2O_3) como segundo mineral de mayor abundancia, en menores cantidades presenta Cuarzo, Braunita, Pirolusita, Lioforita, Manganita, Gohetita, Tirodita, Magnetita y Pirita; la composición química se observa en la Tabla No.4 [9]:

Tabla No.4: Composición del yacimiento de Mato Grosso do Sul Brasil [9].

Elemento	Masa %	Elemento	Masa %
Mn	38.15	Ba	0.524
Fe	17.55	Sr	0.204
K	2.15	Si	3.05
Na	0.15	Al	1.06
Li	14	Ni	26.02

Nikopol. Yacimiento con formación sedimentaria marina, manifiesta varias zonas de mineral de transición, básicamente se divide en tres zonas importantes, el mineral de óxido de Manganeseo esta compuesto esencialmente por Criptomelano, Pirolusita y Manganita en la zona superior, se presentan minerales de transición dentro del yacimiento con formación de oxi-carbonatos en forma predominante en la zona intermedia, Manganita y minerales carbonatados de Mn como Rodocrosita cálcica y Manganocalcita se encuentran en la zona inferior, la composición de este yacimiento considerando las tres zonas en un promedio total, se observa en la Tabla No.5 [10]:

Tabla No.5: Composición del yacimiento de Nikopol [10].

Compuesto	Masa %	Compuesto	Masa %
Mn	69	P	0.46
Fe	44.8	As	0.21
SiO_2	1.8	K_2O	1.2
Al_2O_3	12.8	CO_2	1.5
CaO	1.9	BaO	1.6
MgO	1.7	O_2 (soluble)	10.2

Los principales productores de Manganeseo del Mundo son: U.R.S.S., Brasil, Sudafrica y Gabón con el 41, 16, 11 y 10% respectivamente del total, éste mercado sigue siendo influenciado por los países que tienen mayores reservas manganíferas, las cuales les proporcionan ventajas competitivas.

México ocupa el octavo lugar mundial en reservas probadas de Manganeseo con 31.5 millones de toneladas métricas con un 7% de contenido metálico. Situándose gran parte de sus reservas como carbonato de Manganeseo en Molango, Estado de Hidalgo.

Las propiedades físicas más importantes de los principales minerales de Manganeso se resumen en la Tabla No. 6.

Tabla No. 6 Especies minerales de Manganeso de alta ley importantes para su explotación industrialmente [11].

ESPECIE	GRAVEDAD ESPECÍFICA 20 / 20°C	PROPIEDADES
<p><i>Pirolusita.</i> $MnO_2 \cdot H_2O$, con contenido de agua de 1 a 2% y elementos traza.</p>	<p>≈ 5.0</p>	<p>Color, de gris metálico a negro. D. $V_{.50} = 535-575 \text{ kg/mm}^2$ Textura extremadamente variable (por las etapas de transformación). Reflectividad, en agua da tonos oscuros y en aceite dan tonos blancos a grises.</p>
<p><i>Criptomelano</i> $K_{2-y}Mn_{q-z}(O_{16}OH)$ $0.8 < y < 1.3, 0.1 < z < 0.5$</p>	<p>6 a 6.5</p>	<p>Color, negro a negro café con lustre semi metálico D. $V_{.50} = 600-900 \text{ kg/mm}^2$ Textura: presenta laminillas en forma de fibras. Reflectividad: varía con el tamaño de grano y la porosidad presente, da tonos blancos y grises en agua y aceite. Frecuentemente se encuentra con óxidos de Mn (Pirolusita, Nutsita, Litioforita etc.).</p>
<p><i>Todokorita</i> $(Mn^{2+}, Mg, Na_2, K, Ba, Ca)$ $Mn^{4+}_5 O_{12} \cdot 3H_2O$ el contenido de agua es variable.</p>	<p>3.3 a 3.8</p>	<p>Color, café negro a negro con contenidos de grafito. D. V. = variable. Textura, se presenta en forma de globulos con agregados finos, o en forma de capas fibrosas con estalactitas. Reflectividad, al aire y aceite da una impresión de blanco a gris.</p>
<p><i>Chalcopanita.</i> $(Mn^{4+}_{3-x} Mn^{2+}_x)O_7 \cdot 3H_2O$, la composición química varía dependiendo de su origen, K, Ag, Mg, Cu, Pb y Ba se encuentran en adición al Zn^{2+} reemplazando al Mn^{2+} en ciertos casos.</p>	<p>3.9 a 4</p>	<p>Color, lustre metálico negro- café a rojo variable. D. $V_{.50} = 107-246 \text{ kg/mm}^2$. Textura, presenta agregados de cristales en forma ovalada o redonda con bandas cafés. Reflectividad, el color en agua y aceite varía de blanco a gris.</p>
<p><i>Litioforita.</i> $(Al, Li)(OH)_2 \cdot MnO_2$ Contiene agua con óxidos de Mn-Al, con Co, Ni y Zn en menores cantidades.</p>	<p>3.3 a 3.4</p>	<p>Color, negro a café. D. $V_{.100} = 60-100 \text{ kg/mm}^2$ Textura, presenta formación de cristales finos, en minerales masivos, presenta estructura botroidal.</p>

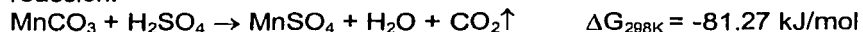
Tabla No. 6 Especies minerales de Manganeso de alta ley importantes para su explotación industrialmente [11].

ESPECIE	GRAVEDAD ESPECÍFICA 20 / 20°C	PROPIEDADES
<p><i>Psilomelano</i> $Ba[Mn^{2+}Mn^{4+}_8O_{16}OH_4]$. Contiene agua, 3óxidos de Mn-Ba, pequeñas cantidades de Ca, Mg, Co, Ni, W, K, Na reemplazando al Mn y Ba.</p>	4.4 a 4.7	<p>Color, Fierro negro a negro. $D. V_{.100} = 503-627 \text{ kg/mm}^2$ Textura, se presenta en forma de masas densas coloridas, con presentación de estalactitas finas. Reflectividad, es baja, al aire y aceite da la impresión de color azul-gris a gris blanco, con poros finos agregados.</p>
<p><i>Chalcopanita.</i> $(Mn^{4+}_{3-x}Mn^{2+}_x)O_7 \cdot 3H_2O$, la composición química varia dependiendo de su origen, K, Ag, Mg, Cu, Pb y Ba se encuentran en adición al Zn^{2+} reemplaza al Mn^{2+} en ciertos casos.</p>	3.9 a 4	<p>Color, lustre metálico negro- café a rojo variable. $D. V_{.50} = 107-246 \text{ kg/mm}^2$. Textura, presenta agregados de cristales en forma avalada o redonda con bandas cafés. Reflectividad, el color en agua y aceite varia de blanco a gris.</p>
<p><i>Psilomelano</i> $Ba[Mn^{2+}Mn^{4+}_8O_{16}OH_4]$. Contiene agua, óxidos de Mn-Ba, pequeñas cantidades de Ca, Mg, Co, Ni, W, K, Na reemplazando al Mn y Ba.</p>	4.4 a 4.7	<p>Color, Fierro negro a negro. $D. V_{.100} = 503-627 \text{ Kg/mm}^2$ Textura, se presenta en forma de masas densas coloridas, con presentación de estalactitas finas. Reflectividad, al aire y aceite da la impresión de color azul-grisáceo a gris blanco, con poros finos agregados posee una baja reflectividad.</p>
<p><i>Nutsita.</i> $\gamma\text{-MnOx}$. $1.70 < x < 1.95$ Con bajo contenido de oxígeno en la formula estequiométrica, la desviación estequiométrica es compensada por el remplazamiento de Mn^{4+} por Mn^{2+} y de oxígeno por (OH^-): $(Mn^{4+}, Mn^{2+})(O,OH)_2$, la formula es escrita como $Mn^{4+}_{1-x}Mn^{2+}_xO_{2-2x}8^{\circ}H)_{2-x}$</p>	4.2 a 4.9	<p>Color, negro metálico a gris oscuro. $D. V_{.300} = 1150-900 \text{ kg/mm}^2$ Textura, variable (procesos de transformación). Reflectividad, al aire y aceite da tonos blancos grisáceos.</p>
<p><i>Braunita.</i> $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_2$ con variación en el contenido de silice</p>	4.7 a 4.8	<p>Color, café obscuro a gris acero. $D. V_{.100} = 880-1180 \text{ kg/mm}^2$ Textura, en yacimientos masivos presenta formas granoblásticas. Reflectividad, al aire da tonos gris blanco a café, en aceite da tonos negros.</p>

I.3. FISICOQUÍMICA DE LOS PROCESOS DE LIXIVIACIÓN

I.3.1. REACCIONES INVOLUCRADAS EN LA LIXIVIACIÓN DEL MINERAL RODOCROSITA

El mineral Rodocrosita (MnCO_3) reacciona con el ácido sulfúrico de acuerdo a la siguiente reacción:



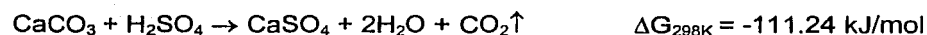
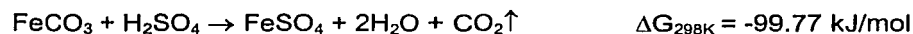
Reacciones heterogéneas como esta, se caracterizan por el transporte de masa del reactivo desde el seno de la solución a través de la intercara y los poros del sólido donde se lleva a cabo la reacción [14], la rapidez de la reacción es gobernada por estas etapas; la formación de productos como gas y sulfato de Manganeso afectan la velocidad de reacción y dependen del pH y de la agitación para que estos no formen una película en la superficie del sólido y modifiquen el mecanismo controlante [14].

El mineral del yacimiento de Molango Edo. de Hidalgo contiene carbón, la presencia de este elemento es confirmado por los estudios hechos por Patrick M. Okita [12] y por los análisis respectivos desarrollados para este trabajo. El carbón presente se encuentra mezclado íntimamente con el carbonato de Manganeso y las especies secundarias determinadas.

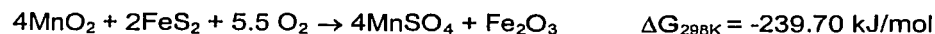
El mineral usado para este trabajo probablemente contiene óxidos de Manganeso que no son recuperables bajo condiciones usadas para tratamiento de minerales con carbonatos, pero su presencia es benéfica para la lixiviación [12,14].

El mineral Siderita (FeCO_3), mencionado por Patrick M. Okita [12], es de importancia, la solubilización de este compuesto incrementa la concentración de Hierro como sulfato ferroso, que a su vez, cataliza la solubilización de los óxidos de Manganeso presentes, incrementando así la recuperación de Manganeso como sulfato, con generación de compuestos insolubles de hierro como productos de reacción.

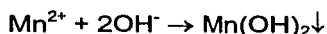
Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes [13,14]:



La Pirita presente en el mineral también favorece la disolución del dióxido de Manganeso e incrementa la recuperación de Manganeso como sulfato, el óxido ferroso formado reacciona con el ácido sulfúrico, formando sulfato férrico, la presencia de éste compuesto implica un consumo de ácido extra y a su vez, es perjudicial porque disminuye la calidad del licor; las reacciones son las siguientes [12,13,14]:



El ion manganoso se precipita como hidróxido con una base fuerte, la reacción simplificada es la siguiente:



1.3.2. ESTABILIDAD EN SOLUCIÓN DE LAS ESPECIES IONICAS PRESENTES

Los datos termodinámicos se usan para predecir las condiciones que favorecen un proceso de lixiviación, la forma apropiada de conjuntar dichos datos es a través de un diagrama de potencial de reducción versus pH (diagramas de Pourbaix); en el cual se pueden incluir datos para reacciones puramente químicas y para las de tipo electroquímico.

Para un sistema (Fe-Mn-H₂O), se construye un diagrama, en donde se visualizan las zonas de estabilidad de las especies consideradas. Los diagramas para los sistemas (Fe²⁺-Fe³⁺-H₂O) y (Mn²⁺-H₂O), se muestran en las Figs. 3 y 4 respectivamente.

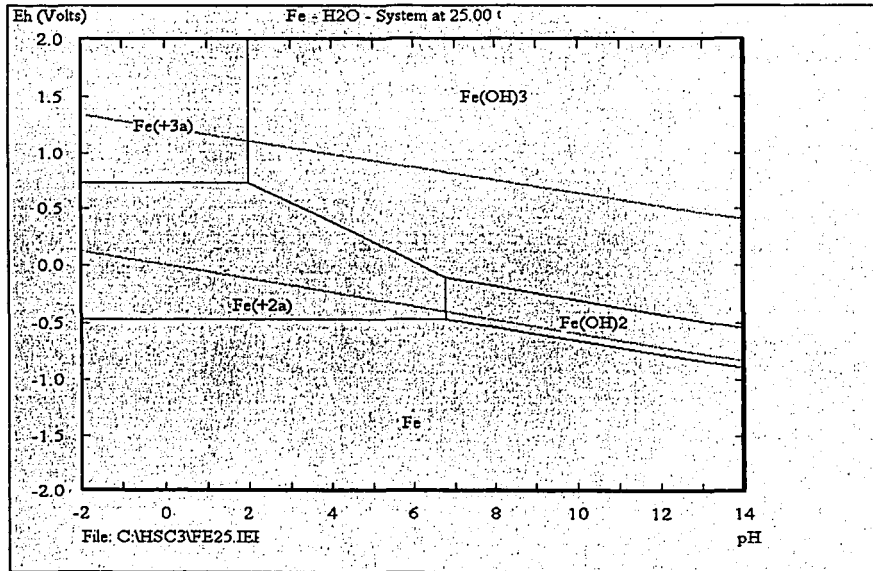


Figura No. 1: Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema (Fe-H₂O), con concentraciones de Fe²⁺ y Fe³⁺ de 5x10⁻³ M [15,16].

Las especies consideradas en el diagrama de Pourbaix para Hierro se encuentran en la zona de estabilidad del agua, la zona de predominancia para el ión férrico es restringida y solo subsiste en medios fuertemente ácidos, seguido de la formación del hidróxido férrico a partir de un valor de pH cercano a 2. De forma análoga, el ion ferroso es estable a un valor de pH próximo a 7, conforme se incrementa el pH, se forma el hidróxido ferroso.

Estas condiciones de formación de las especies de Hierro origina que se puedan precipitar a los dos hidróxidos de Hierro en forma confiable por la amplia diferencia de valores de pH a los que se presenta la formación de cada compuesto respectivamente.

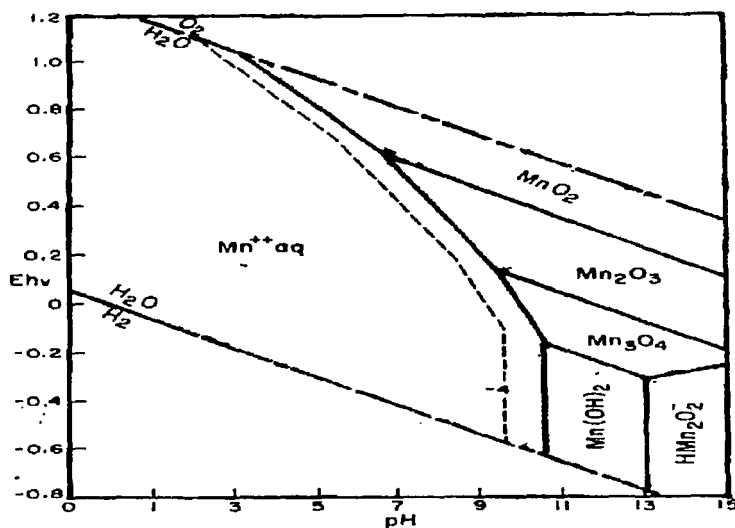


Figura No. 2: Diagrama de Pourbaix en el cual se muestran la zona de estabilidad de los óxidos y la Pyrochroita $Mn(OH)_2$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y una atmósfera de presión total. Las fronteras entre los sólidos y las especies disueltas es de 10^{-6} M y actividad del Mn^{2+} de 10^{-4} [14].

La coexistencia de las especies de interés, el ion manganeso, e hidróxido manganeso y la Pirolusita, se encuentran comprendidas en la zona de estabilidad del agua; el ion manganeso presenta una zona amplia de estabilidad desde valores de pH fuertemente ácidos a valores de pH cercanos a 11, de forma análoga, el hidróxido manganeso se forma a valores de pH cercanos a 11; éste hidróxido precipita a valores de pH mayores a los de formación de los hidróxidos ferroso y férrico; por estas diferencias en pH se puede precipitar en forma confiable a los hidróxidos de Hierro respectivos y al de Manganese.

La Pirolusita, se recupera industrialmente por electrólisis bajo condiciones de pH básicas con una calidad superior al 98% de pureza, separando previamente la fracción insoluble y los precipitados de Hierro de la solución.

I.3.3. SOLUBILIDAD DE LAS ESPECIES IÓNICAS CONSIDERADAS

Para las reacciones de disolución que no involucran intercambio de electrones (reacciones químicas), se establece la concentración al equilibrio para diferentes especies en función del pH a una temperatura dada; esto se logra usando los equilibrios entre especies formadas para una reacción de hidrólisis. La hidrólisis de un compuesto dado es función de la constante de producto de solubilidad (Kps) y de los protones en el medio. El Kps es la constante de equilibrio para la disolución de una sustancia dada, para la hidrólisis tenemos la siguiente expresión:



La constante de reacción queda expresada como

$$K_{eq} = ([M^{y+}][OH^-]^x) / M(OH)_x \dots \dots \dots (1)$$

Tomando la actividad de las especies sólidas $M(OH)_x$ como uno, la ecuación (1) se expresa como:

$$K_{eq} = [M^{y+}][OH^-]^x \dots \dots \dots (2)$$

Aplicando logaritmos (Log_{10}) a la ecuación (2) se tiene.

$$\text{Log } K_{eq} = \text{Log}[M^{y+}] + x * \text{Log}[OH^-] \dots \dots \dots (3)$$

Tomando el concepto de K_w (producto iónico e agua) en forma logarítmica.

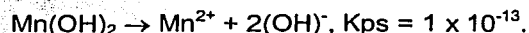
$$\text{Log } K_w = \text{Log}[H^+] + \text{Log}[OH^-] \dots \dots \dots (4)$$

Despejando $\text{Log}[OH^-]$ de (4) y sustituyendo en (3), esta ecuación se pone en función de $\text{Log}[M^{y+}]$, la expresión final es.

$$\text{Log}[M^{y+}] = \text{Log}(K_{ps}/K_w^x) - (x * \text{pH}) \dots \dots \dots (5)$$

La ecuación (5), permite determinar la concentración del ion $[M^{y+}]$, en función del K_{ps} y de pH del medio.

En la Figura No. 4 se muestran los equilibrios para las especies consideradas:



$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

Para el desarrollo de la ecuación (5) se consideraron valores de K_{ps} respectivos para cada compuesto y el valor de K_w a una temperatura de 25°C. Como una aproximación, no se considero la formación de reacciones secundarias que pudiesen alterar las condiciones propuestas.

Los valores de K_w y K_{ps} a 25 °C, están en función de la temperatura, de aquí que los resultados obtenidos y la gráfica correspondiente cambien conforme varíe la temperatura.

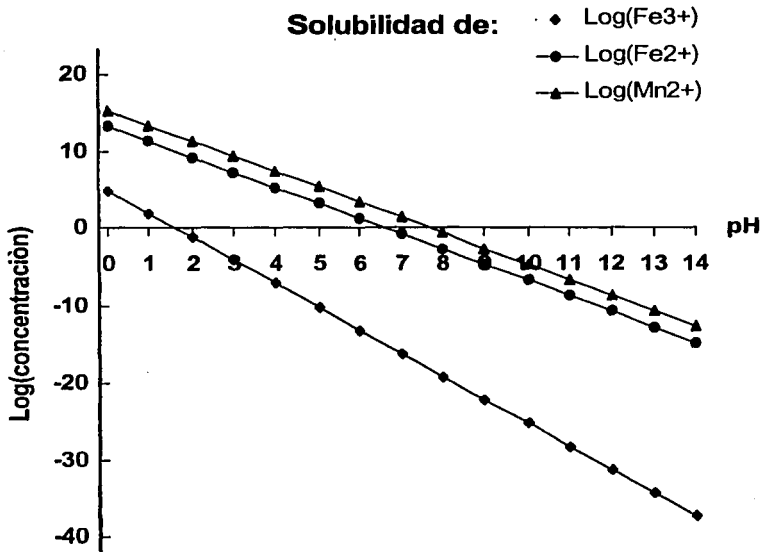


Figura No. 3: Solubilidad de las especies Fe(OH)₃, Fe(OH)₂ y Mn(OH)₂ a 25 °C.

En la línea correspondiente, la solubilidad del ion Mn²⁺ y Fe²⁺ es grande y definida en un intervalo de pH < 6, el ion Fe³⁺ presenta una baja solubilidad a condiciones de pH > 2.

1.3.4. CINÉTICA Y FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN PROCESOS DE LIXIVIACIÓN.

La rapidez con que ocurren las reacciones en procesos heterogéneos (como la lixiviación de menas en medio ácidos), depende de los mecanismos que controlan dicho sistema, la etapa más lenta es la que controla el proceso y generalmente ésta involucra difusión. Sin embargo en la mayoría de los sistemas heterogéneos existe más de una etapa de control, se consideran dos etapas principales de control [18,19]

Primera etapa: Aquella que involucra la difusión de los reactivos hasta la superficie de reacción, a través de una capa de difusión (la concentración del reactivo disminuye cuanto más cerca está de la superficie de reacción). La velocidad de esta etapa se puede evaluar por medio de la primera ley de Fick en forma unidireccional (x), esta ley se expresa como:

$$(\partial n/\partial t) = -D_B A (\partial C_B/\partial X) \dots \dots \dots (1)$$

con:

n = Número de moles fluyendo a través del área de contacto

D_B = Coeficiente de difusión.

C_B = Concentración de la especie B en el seno de la solución

A = Área de contacto.

Del modelo de Nernst, él cual propone que la concentración (C_B), cambie linealmente con la distancia en la capa límite (δ) y permanezca constante en la solución (líneas punteadas), como se observa en la figura No. 4.

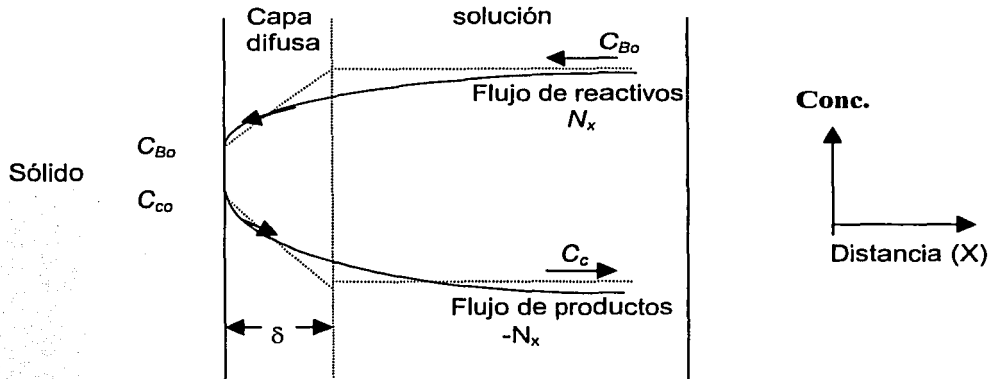


Figura No. 4: Variación de la concentración de reactivos y de productos a través de la capa límite [20].

se obtiene la siguiente expresión:

$$(\partial C_B / \partial x) = - (\partial C_B - C_{Bo}) / \delta (2)$$

Y al sustituir en la ecuación (1) se deriva la siguiente formula:

$$(\partial n / \partial t) = - D_B * A * (\partial C_B - C_{Bo}) / \delta (3)$$

En analogía, la etapa de difusión de los productos puede ser descrita en forma similar, de la Figura No. 5, se deduce la expresión de la primera ley de Fick para difusión de productos:

$$(\partial n / \partial t) = - D_p * A * (\partial C_c - C_{co}) / \delta (4)$$

C_{co} = Concentración de la especie C en la intercara

C_c = Concentración de la especie C en el seno de la solución

D_p = Coeficiente de difusión de productos

De las ecuaciones (3) y (4), se deduce que la velocidad de difusión es directamente proporcional a la concentración de las especies, el área interfacial y el espesor de la capa límite (δ), de acuerdo con este principio, se puede incrementar la velocidad de lixiviación en un proceso hidrometalúrgico con pequeños tamaños de partícula (mayor área interfacial) y fuerte agitación para reducir el grosor de la capa límite (del orden de 0.5 mm. a 0.01 mm. con estas condiciones), lo que incrementa la velocidad de lixiviación en el orden de 50 veces, y a su vez, enfatiza la importancia de la agitación en la práctica de la lixiviación. Wadsworth [18] menciona el hecho de que la velocidad de agitación puede ser eliminada como variable dentro de un estudio de cinética cuando las velocidades de agitación son grandes.

El coeficiente de difusión se puede incrementar por ser dependiente de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{(-E_a/RT)}$$

D_0 = Constante propia del sistema

R = Constante de los gases

T = Temperatura absoluta

E_a = Energía de activación para el proceso (si $E_a > 20$ kJ/mol, el sistema esta controlado por difusión o si $E_a < 40$ kJ/mol, el sistema esta controlado por reacción química).

Segunda etapa: Transporte de productos. Generalmente esta etapa no controla la cinética de un proceso, salvo en los casos en que un producto insoluble sea formado sobre la superficie de reacción.

El modelo de Nernst se limita a casos donde la cantidad de solución es grande y cuando aparecen situaciones de flujo turbulento y/o estado inestable.

La introducción de la constante, coeficiente de transferencia de masa (K_m) ayuda a cuantificar la velocidad de difusión al auxiliarse en propiedades definidas por la dinámica de fluidos y auxiliándose en los números adimensionales como el de Reynolds (Re), Sherwood (Sh) y Schmidt (Sc) entre otros.

La primera ley de Fick involucrando esta constante se expresa como:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right) = K_m (C_b - C_s) / \delta$$

C_b = Concentración de la especie reaccionante en el seno de la solución

C_c = Concentración en la superficie de reacción

Y K_m puede escribirse en términos de las condiciones del proceso, por ejemplo para partículas esféricas en gran cantidad de solución se tiene:

$$K_m = Sh \cdot D / d_p$$

Sh = número adimensional de Sherwood

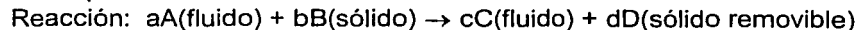
D = coeficiente de difusión global

d_p = diámetro de la partícula

$$K_m = (2.0 + 0.6 Re^{0.5} \cdot Sc^{0.333} \cdot D) / d_p$$

$$Sh = f(Re, Sc)$$

Wasworth y Sohn mencionan que los procesos heterogéneos generalmente tienen órdenes de reacción cercanos a uno [21]. Por otro lado se han desarrollado expresiones que relacionan el tamaño de partícula y la geometría de estas con la fracción reaccionada [21], en estos casos, la velocidad de reacción es controlada por la superficie donde ocurre la misma, control por reacción química, Para el caso de partículas esféricas de radio inicial r_0 , se deriva la expresión correspondiente:



Consideraciones:

Velocidad de reacción en la intercara mucho mayor que la velocidad de penetración del fluido

Partícula esférica

Etapas controladoras:

$$\text{Reacción química } N_R = -K_m f(CA^s)$$

$$\text{Transporte de reactivo en el fluido: } N_f = K_m (CA^b - CA^i)$$

Rapidez de consumo de B = (factor estequiométrico α) * (Rapidez de consumo de A).

La ecuación de balance general es: $d/dt = (C_B V) = \alpha (N_A \cdot A)$

con $C_B = (\rho_B / PM_B)$.

Si la reacción química controla $N_A = K_m \cdot C_A$, si es de primer orden = $K_m \cdot C_B$

Si el transporte de A controla en el fluido:

$$N_A = N_f = K_m (CA^b - CA^i)$$

$$N_A = N_f = K_m \cdot CA^b$$

Para una esfera el volumen es $V = 4/3\pi r^3$ y área = $4\pi r^2$

$$d/dt (4/3 C_B \pi r^3) = -\alpha 4 \pi r^2$$

$$4/3 \pi 3 r^3 C_B \cdot dr/dt = -\alpha 4 \pi r^2$$

simplificando se tiene:

$$C_B \cdot dr/dt = -\alpha N_A$$

Si la reacción química controla, $N_A = N_B = K_m * C_B \rightarrow C_B * dr/dt = -\alpha K_m C_B$, separando variables e integrando desde $r = R_0$ (radio inicial) a $r = 0$ (radio final) y tiempo $t = 0$ a tiempo $t = \tau$, la expresión final para consumo total de partículas es:

$$\tau = [(R_0 * C_B) / (\alpha * K_m * C_A^b)].$$

Existen modelos que involucran a la cinética y fenómenos de transporte para otro tipo de geometrías, así como a reacciones de orden superior; pero el desarrollo de estos modelos no el propósito de este trabajo, Levenspiel [22] desarrolla los aspectos teóricos para modelos que involucran otras geometrías.

1.4. EXTRACCIÓN DE PIROLUSITA (MNO₂) POR VÍAS HIDROMETALÚRGICAS

Actualmente los procesos hidrometalúrgicos son fundamentales para la extracción de metales en minerales de baja ley y también para recuperar materiales de desecho.

Estos métodos de producción pueden o no estar precedidos por procesos de beneficio, por ejemplo; la práctica de lixiviar concentrados de mineral, con o sin sistemas presurizados, se ha extendido ampliamente dada la calidad del producto final y la rapidez del proceso. Por otro lado estos procesos son seguidos, generalmente, de un tratamiento electrometalúrgico para la obtención de un elemento u óxido de alta pureza. Así por ejemplo, una ruta de producción de un metal dado puede incluir las siguientes etapas: un proceso de minado y trituración del mineral, seguido de una etapa de concentración (flotación, métodos gravimétricos, separación magnética etc.), después una etapa de lixiviación o disolución de los metales de interés y finalmente un proceso de purificación y/o concentración de la solución obtenida y una reducción final por métodos electrometalúrgicos. Los factores que justifican el uso de una u otra etapa, son básicamente la naturaleza y características de la materia prima, así como las condiciones que se requieren para obtener el producto final: como ejemplo en este estudio, se puede obtener dióxido de Manganeso de alta pureza por electrólisis o bien, por precipitación selectiva de hidróxido de Manganeso seguido de una etapa de calcinación para obtener al óxido deseado; lo que fija el uso de uno u otro proceso es la pureza deseada del compuesto.

El proceso unitario básico en hidrometalurgia es la lixiviación, consistente en la disolución de una mena o concentrado en soluciones acuosas, ya sean ácidas o básicas; el término se extiende al tratamiento de otros productos metalúrgicos, como chatarras, calcinas, matas, lodos anódicos etc. Los productos de esta operación conducen a obtener una ganga libre de valores y una solución rica (licor). Un proceso de lixiviación también se puede usar para aumentar la ley en un concentrado, disolviendo algunos minerales de ganga aún presentes [23]. Cabe señalar que en algunas operaciones se requiere un proceso de conminución para dar a los minerales de interés una liberación que facilite su disolución.

Las variables para seleccionar un agente lixivante son:

- Las características físicas y químicas del mineral a lixiviar.
- El costo del agente lixivante.
- El efecto corrosivo de dicho agente y por ende la selección del material de construcción de los equipos; esto puede reducir en un alto costo de inversión y mantenimiento.
- La facilidad de regenerar el agente en cuestión.

La industria hidrometalúrgica mundial usa en forma común los siguientes agentes lixivantes:

Ácidos:

Ácido Sulfúrico, clorhídrico, nítrico y fluorhídrico

Y sales como:

NaCN, KCN, Fe₂(SO₄)₃

Agua, en la disolución de óxidos, de calcinas producto de tostaciones sulfatantes o clorurantes. Soluciones acuosas de sulfato férrico para lixiviar minerales sulfurados; lixiviación de menas de uranio con carbonato de sodio, lixiviación de menas de oro y plata con cianuro de sodio,

lixiviación de algunos sulfuros metálicos para formar polisulfuros solubles con sulfuro de sodio y lixiviación de cloruro de plata en algunas calcinas con tiosulfato de sodio.

Ácidos: se destaca el uso del ácido sulfúrico por su bajo costo, por su facilidad de ser regenerado y por los problemas menores de corrosión que genera.

Los ácidos HCl y H_2SO_4 , puede mezclarse con otros ácidos, por ejemplo: el ácido fluorhídrico y sulfúrico para la disolver minerales refractarios (TiO_2 , ZrO etc.); la utilización del ácido clorhídrico y nítrico para formar agua regia y lixiviar menas de Platino; el ácido sulfuroso se usa en la lixiviación de menas de Manganeso de baja ley.

Bases: como el hidróxido de sodio, extensamente usado en la lixiviación de bauxitas, el hidróxido de amonio se usa para lixiviar menas de metales que pueden formar complejos solubles (Cu, Ni) y que tienen gangas carbonatadas. Los medios de disolución usando como agente lixivante (bases) presentan pocos problemas de corrosión, alta eficiencia sobre menas que contengan ganga carbonatada y elevada selectividad ya que los óxidos de Fierro no son disueltos.

Se debe de señalar que la selectividad de un agente lixivante dado sobre un mineral en particular, se ve influenciado por varios factores como son: la concentración del agente, la temperatura, el tiempo de contacto y la velocidad de disolución. No siempre es válido incrementar una o más de estas variables ya que se puede favorecer la disolución de especies no deseadas en cantidades importantes [23].

Dependiendo de las características químicas del mineral y del tipo de agente lixivante usado, se puede hablar de dos tipos de procesos de lixiviación:

Procesos no oxidantes y oxidantes.

Los primeros pueden involucran una reacción de disolución química sin intercambio electrónico; un ejemplo: es la disolución de Pirolusita con ácido sulfúrico y la lixiviación de la bauxita en el proceso Bayer. Los procesos oxidativos se presenta de una forma más común, en ellos el metal de interés pasa a un mayor estado de oxidación con pérdida de electrones; ejemplo de este tipo es la lixiviación de menas de oro y cobre, la lixiviación de menas sulfuradas; los procesos que usan microorganismos no entran dentro de esta categoría.

La selección de uno o varios métodos para llevar a cabo un proceso de lixiviación depende básicamente de los valores contenidos en el mineral a lixiviar y la facilidad de disolución de dichos valores, lo que reditúa en mayores o menores costos de operación, ya que algunos métodos involucran operaciones unitarias previas.

El procesamiento de minerales de carbonato y óxidos de Manganeso involucra la lixiviación ácida en tanques agitados con tamaños de partícula de 20 mallas ($833 \mu m$) o menores para mineral sin concentrar y <20 mallas ($833 \mu m$) para concentrados, que mezclados con agua forman una pulpa, la cual es lixiviada con un agente dado, bajo condiciones de agitación mecánica [24]. Con altas presiones se favorece la disolución del mineral en autoclaves de diferentes diseños con temperaturas de operación de $100^\circ C$ a $300^\circ C$, la densidad de pulpa es variable, así como los tiempos de lixiviación, cuando se trabaja a presión atmosférica también se puede favorecer la disolución de gases en solución. El inconveniente de este método es la separación del licor y el material lixiviado debido al pequeño tamaño de los sólidos.

Las Figuras No 6 a 8, muestran los diagramas de flujo para obtener dióxido de manganeso a partir de mineral de baja ley y de mineral de alta ley (Fig. 9 y 10).

Al final de dichos diagramas se resumen las ventajas y las desventajas de su aplicación.

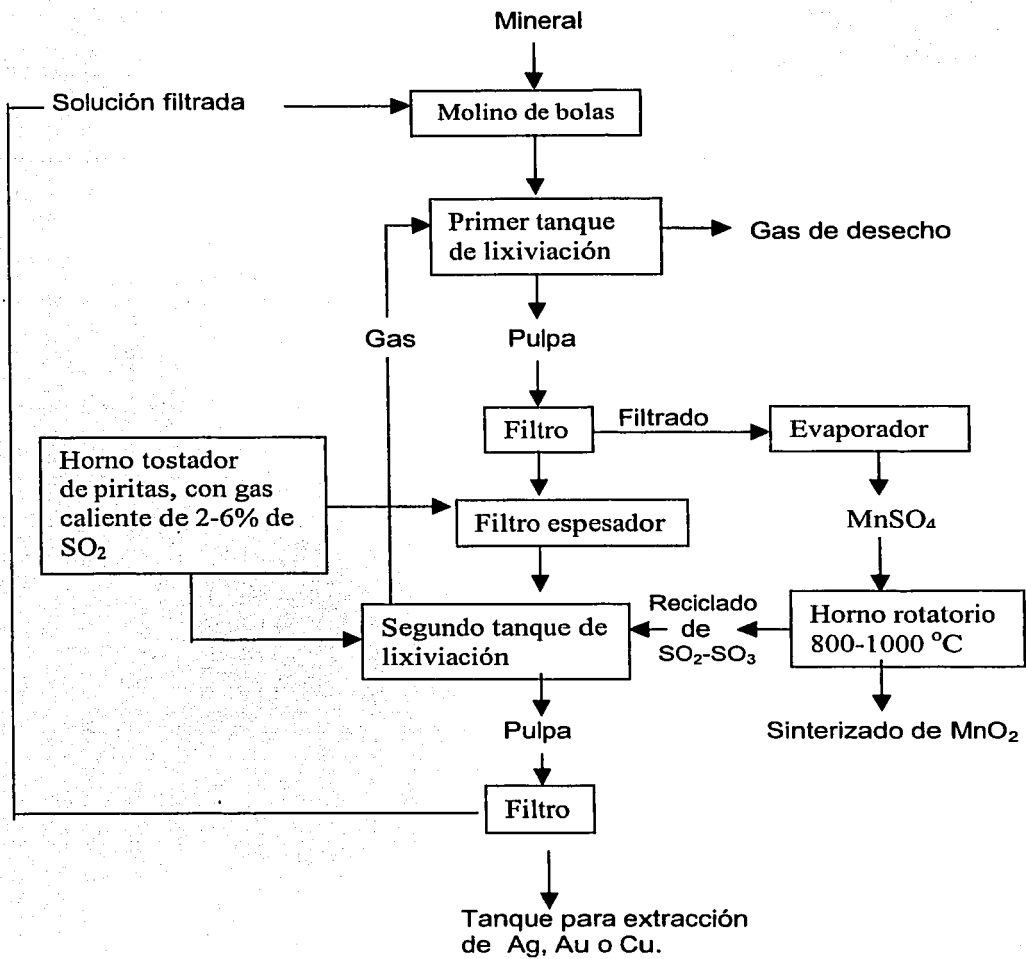


Figura No. 5: Diagrama de flujo para el proceso Leaver (lixiviación por tanques) [25].

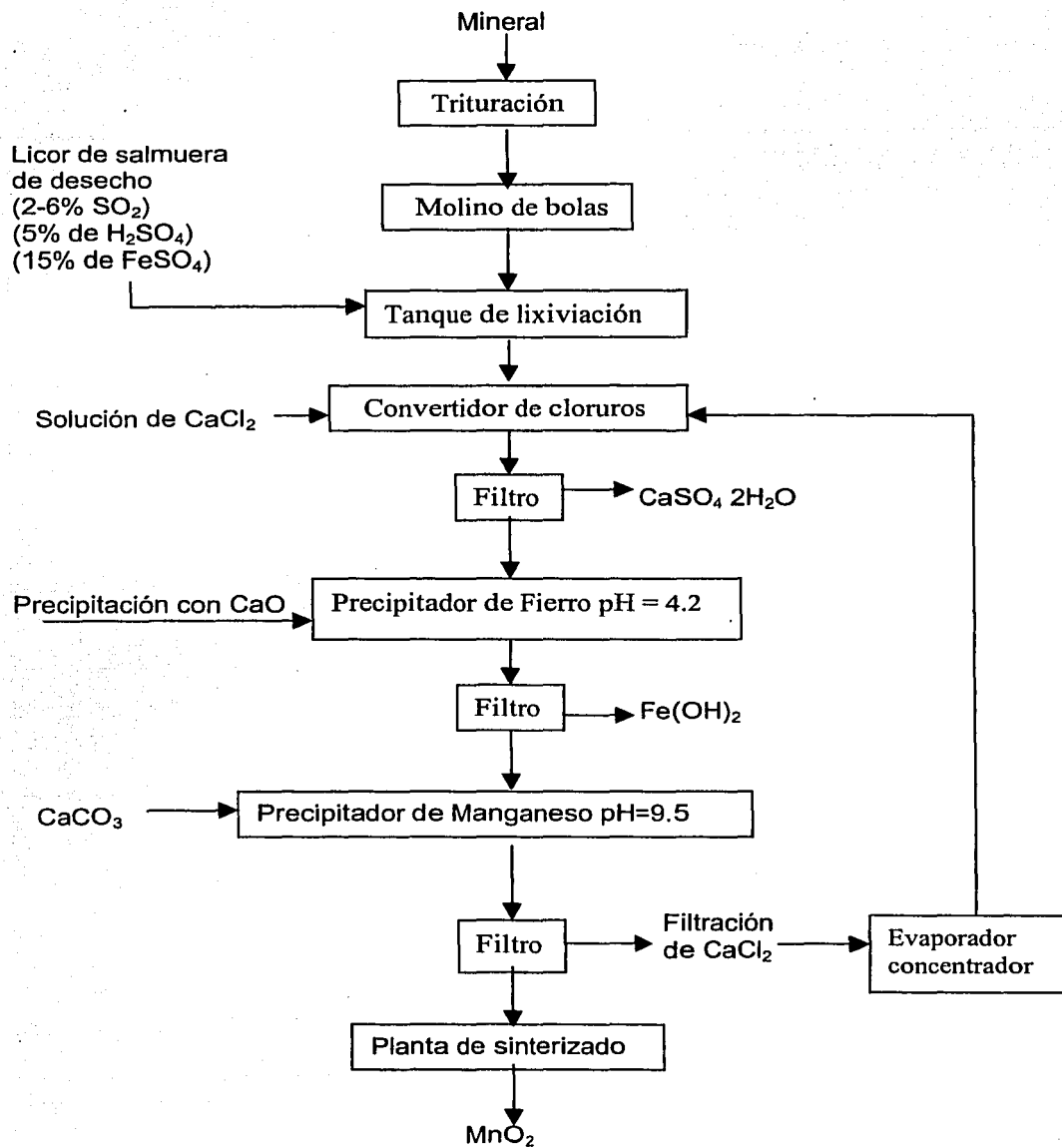


Figura No. 6: Diagrama de flujo del proceso de lixiviación con sulfato ferroso [25]

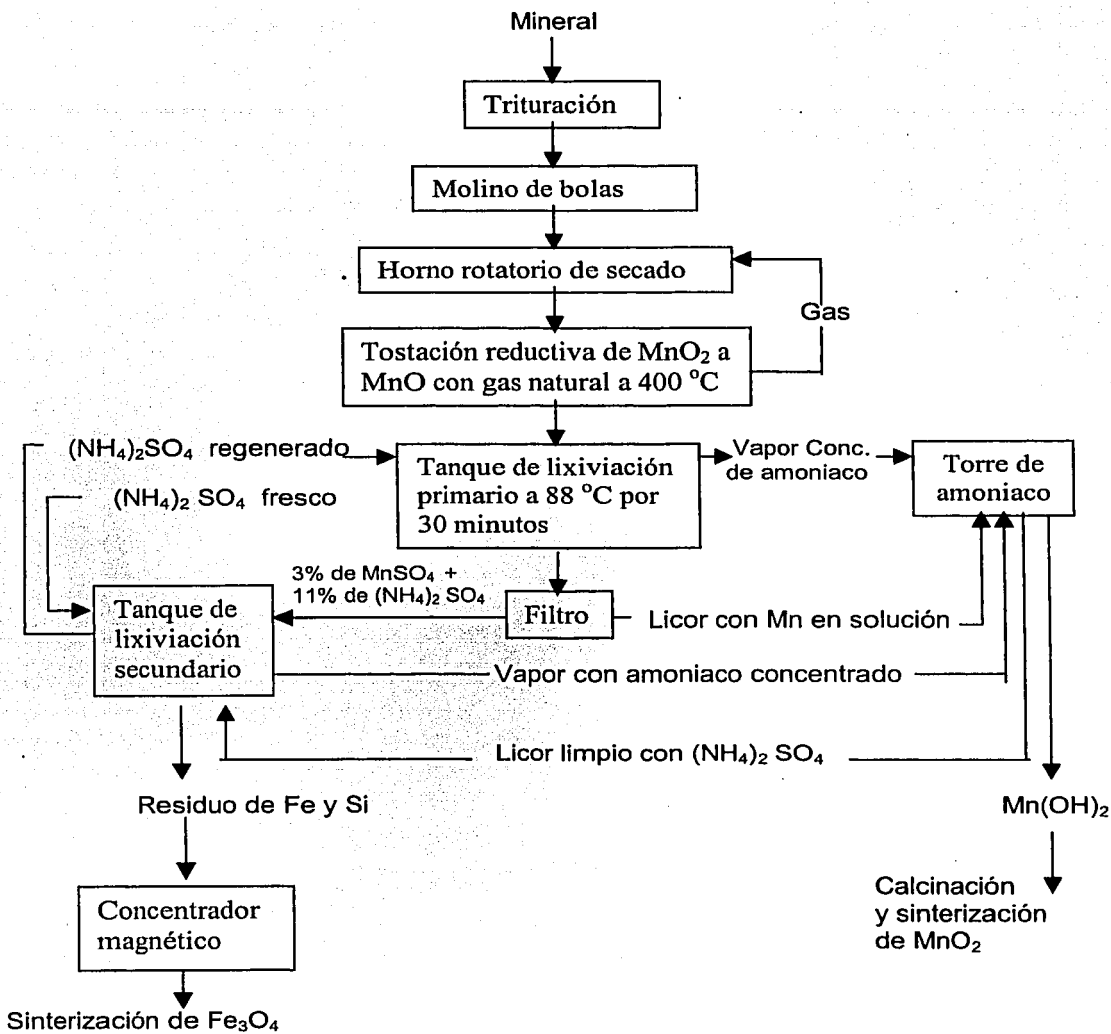


Figura No. 7: Diagrama de flujo simplificado para el proceso Bradley-Fitch de lixiviación con amoníaco [25].

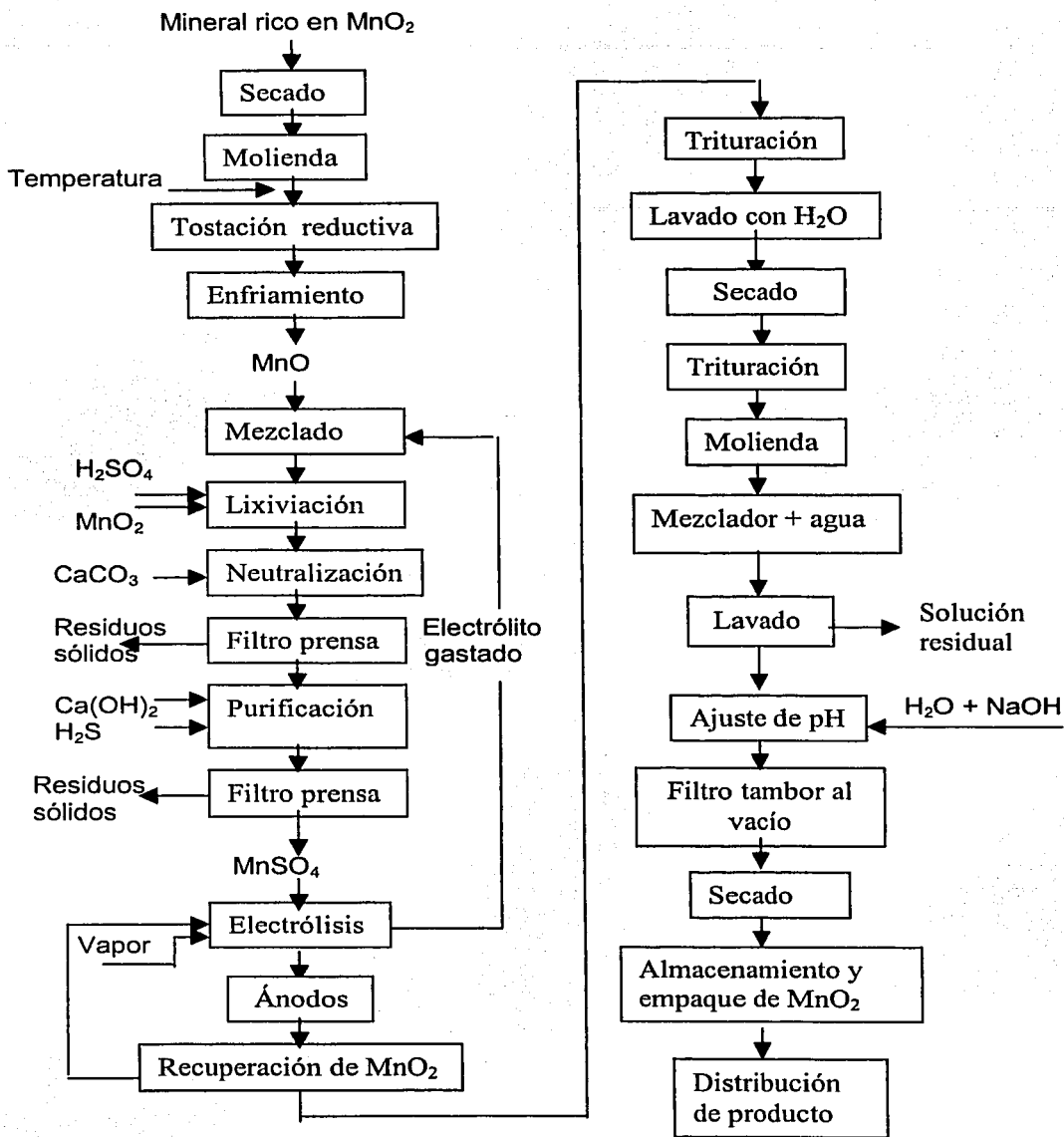


Figura No. 8: Producción de MnO_2 electrolítico, de acuerdo al proceso usado por Tekkosh, Grece [26].

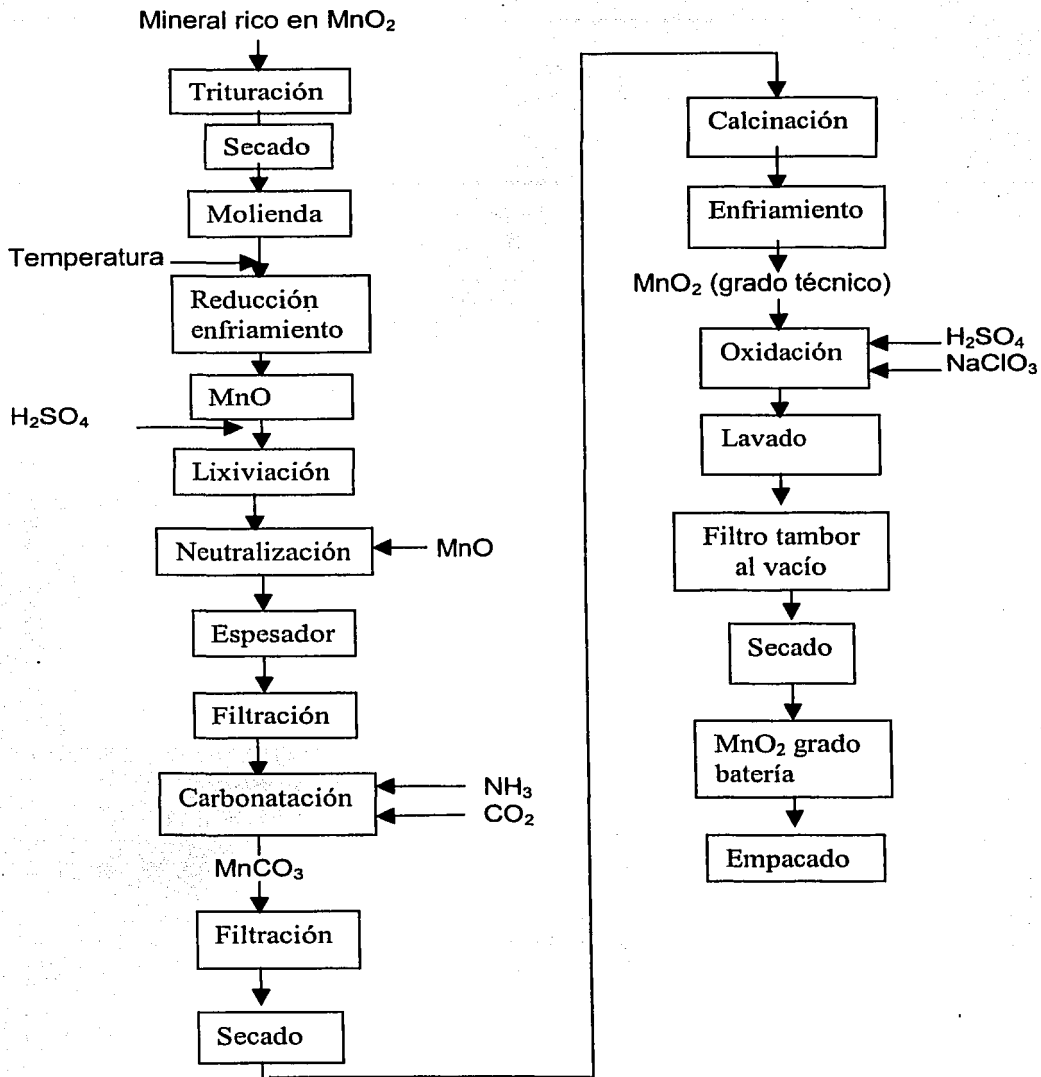


Figura No. 9: Producción de dióxido de manganeso grado químico, de acuerdo al proceso Sedema [26].

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE CADA PROCESO:

PROCESO LEAVER:	
VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviación en tiempos cortos (20 minutos) • Recirculación de gases SO_2 y SO_3 • Obtención de MnO_2 con bajo contenido de SO_3 • Reacción exotérmica de compuestos de Mn • Precipitación selectiva de Fe y P 	<ul style="list-style-type: none"> • Formación de ditionatos (MnS_2O_6) • Separación del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que obstruye el flujo de gases de reciclado (pérdida de eficiencia de extracción) • Pérdida de Azufre por formación de ditionatos • Dificultad de separar a las sales alcalinas formadas y al MnO_2 • Molienda de mineral a -20 mallas ($833 \mu\text{m}$)
PROCESO CON SULFATO FERROSO:	
VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"> • Precipitación selectiva de Fe y Mn con CaCO_3 • Solución con cloruros de Mn y Ca • EL Manganeseo es precipitado como $\text{Mn}(\text{OH})_2$ <ul style="list-style-type: none"> • H_2O con adición de CaO • Reciclado de cloruros por evaporación de la solución • Todo el proceso es a temperatura ambiente. • La obtención del licor de lixiviación (desecho de las empresas acereras) 	<ul style="list-style-type: none"> • Equipo de acero inoxidable por presencia de cloruros • Alto costo por flete de transporte de licor de lixiviación. • Molienda del mineral a -60 mallas ($211 \mu\text{m}$)
PROCESO BRADLEY- FITCH:	
VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo de digestión menor a 30 min. • Precipitación de Magnetita • Precipitación del Mn como $\text{MnO} \cdot \text{OH}$ (Hidróxido mangánico) • Transformación del Fe_3O_4 a óxido magnético insoluble en medio amoniacal • Regeneración de sulfato de Amonio • Obtención de subproductos de Fierro 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere tostación preliminar para transformar a los óxidos de Fierro presentes y al MnO_2 (insoluble en amoniaco) para transformarlo a MnO (estable en soluciones amoniacales). • Molienda de mineral a -63 mallas • La tostación del mineral se lleva a 400°C • La manipulación del $\text{MnO} \cdot \text{OH}$ ofrece dificultades • Se necesita concentración constante del sistema a temperaturas mayores a 80°C en etapas de lixiviación (evitar la evaporación) • Sistema hermético • Filtración de los residuos (recuperar solución de amoniaco y sulfato de Manganeseo) • Lapsos regulares para mantenimiento.

— CAPÍTULO —

TÉCNICA EXPERIMENTAL

— DOS —

El mineral utilizado para este trabajo proviene de la Unidad Minera Molango, en el Estado de Hidalgo, e inicialmente se presenta en trozos superiores a 15 cm, para el desarrollo de las pruebas propuestas se requirió de una reducción de tamaño en varias etapas, hasta un valor de 1.5 a 0.75 cm, a través de una trituradora de quijada primaria y una secundaria, ambas de laboratorio. Con éste material reducido, se desarrollaron pruebas de lixiviación, y se tomaron muestras representativas para estudios por Difracción de Rayos X y de análisis químicos.

La muestra inicial (60 kg de mineral) se cuartea y se toma la tercera parte para su reducción de tamaño en las trituradoras, de los 20 kg, se tomaron 500 g, para separar 100g, de los cuales 50 g se utilizaron para análisis químico y el resto para estudios de difracción de rayos X.

II.1. CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL

Patrick M. Okita [24] desarrolló un amplio estudio de la geología y geoquímica de este yacimiento ubicado en el distrito de Molango, Estado de Hidalgo, y publicó las siguientes características de interés para este trabajo:

La mineralización del yacimiento ocurre como carbonato de manganeso en forma estratiforme con la presencia de Rodocrosita, Kutnorita, Calcita de manganeso y con probable presencia de óxidos supergénicos (Ramsdelita, Pirolusita, y posiblemente Nutsita entre otros óxidos).

El yacimiento presenta laminaciones finas con texturas revestidas con Carbón, Magnetita, Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y trazas de Pirita (que sugieren una deposición en un ambiente marino restringido).

En éste yacimiento no se determinaron óxidos primarios de Manganeso.

Diferentes minerales se encuentran presentes, principalmente silicatos, carbonatos, óxidos de hierro y sulfuros; las especies presentes en el mineral de manganeso se dividen en:

Silicatos: predominantemente se encuentra Cuarzo e Ilinita, con pequeñas cantidades de Clorita y Plagioclasa, estos minerales presentan una estructura granular que sugiere la presencia de inclusiones de carbonato.

Carbonatos: Los carbonatos presentan una composición química compleja, descrito como Siderita rica en Mn y Mg, Rodocrosita rica en Fe y Mg. La Rodocrosita es el mineral predominante. Kutnohorita y posiblemente Calcio-Kutnohorita, se encuentran íntimamente mezclados con la Rodocrosita y la Calcita de manganeso.

Óxidos: No se identificaron óxidos libres de manganeso, un estudio petrográfico indica la presencia de fases opacas de tamaño de micrómetros que sugieren la presencia de óxidos de manganeso en pequeñas cantidades. Magnetita y Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se encuentran íntimamente mezclados con el mineral de manganeso.

Sulfuros: La Pirita es el sulfuro predominante, sulfuros de Co y Ni ($\delta\text{-Linaestita Co}_3\text{S}_4$?) se han observado, y en ciertos casos reemplazan parcialmente a la Pirita.

Especies magnéticas: Magnetita, Titano-magnetita y Rutilo se han separado del yacimiento como fracciones de mineral con altas concentraciones de Al, Co, Fe, Mn, Si y Ti.

II.2. ANÁLISIS QUÍMICO POR VÍA HÚMEDA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La muestra representativa de mineral (50 g), se redujo de tamaño de partícula hasta -100# mallas (147 μm) Tyler, de la cual se tomo 1g para prepararse por ataque en medio ácido [12] para determinar las cantidades de Fe y Mn presentes, por espectrometría de absorción atómica, en un equipo Perkin Elmer modelo AAnalyst 300.

Para desarrollar la caracterización de rayos X, se lixiviaron 20 g de mineral bajo las siguientes condiciones: se utilizó la concentración de ácido estequiométrico, la agitación se mantuvo constante con una propela en un recipiente resistente al ácido, el tiempo de lixiviación se fijó por un lapso de 1 hora; la temperatura de lixiviación fue la temperatura ambiente, 30 °C y 60 °C.

Una vez extraído los valores de manganeso en solución, los residuos insolubles liberados en la lixiviación, se acondicionaron y se dividieron en partes iguales. La primera parte se llevó directamente análisis de difracción de rayos X, la segunda parte de la muestra original se le hicieron pruebas para separar la fracción magnética y la no magnética, de las cuales se les hizo el estudio de difracción de rayos X.

En total se obtuvieron nueve muestras producto de las tres temperaturas de lixiviación propuestas, las cuales se redujeron de tamaño de partícula hasta -150 mallas (104 μm) Tyler, el equipo utilizado para el análisis de rayos X es un equipo Siemens modelo D 5000.

II.3. PRUEBAS DE ORIENTACION POR LIXIVIACIÓN ESTÁTICA EN COLUMNA

Se desarrollaron dos pruebas de lixiviación, ambas se desarrollaron en una probeta de 750 ml. en un lapso máximo de 2 hs. La preparación de las soluciones se hizo con agua destilada y ácido sulfúrico grado reactivo analítico, se fijaron como constantes las siguientes variables:

- Tamaños de partícula de -35 mallas (417 μm) Tyler.
- Masa de mineral de 50 gramos.
- Volumen de lixiviación de 300 ml.
- Todas las pruebas se desarrollaron a temperatura ambiente.
- Se varió la concentración de ácido sulfúrico con concentración de 0.8 y 1.6 M.
- Se utilizó la cantidad de ácido sulfúrico estequiométrico (0.8 M) determinado para disolver los valores del mineral y dos veces la concentración de ácido (1.6M) para disolver el Mn, Fe, Ca y otras impurezas presentes en el mineral.

Los resultados obtenidos de ambas pruebas tienen como objetivo determinar algunas condiciones óptimas para el desarrollo de las pruebas de lixiviación por agitación.

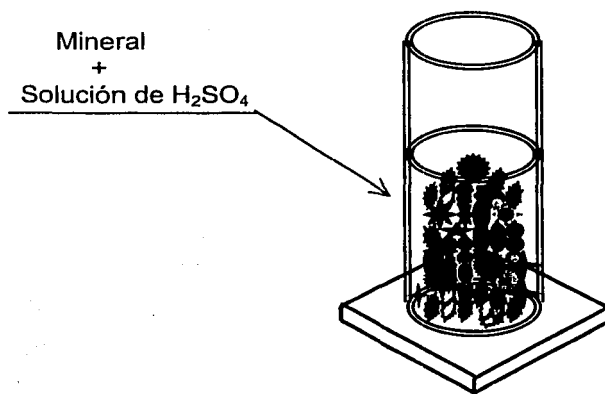


Figura No. 10: Equipo utilizado en pruebas por lixiviación estática.

En cada prueba se tomaron muestras de 5 ml de solución con una micropipeta en lapsos regulares, en todas las muestras extraídas se separó la fracción insoluble presente por filtración con papel Wathmann 42 al vacío; ya libres las muestras de la fracción insoluble, se les determino las cantidades presentes de Hierro y Manganeso por absorción atómica.

II.4. PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN CON AGITACIÓN

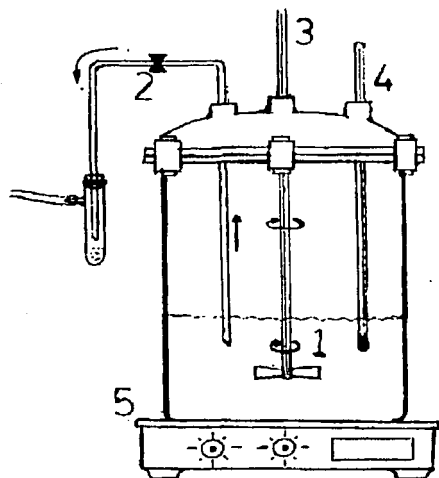
Para el desarrollo de estas pruebas de lixiviación se fijó en forma constante:

- La densidad de pulpa del mineral de 160 g/l. (40gr mineral en 250 ml solución)
- la agitación.
- la concentración de ácido (0.8 M).
- Tiempo total de lixiviación de 2 horas.

Se vario:

- El tamaño de partícula utilizado de -100 mallas (147 μm), -150 mallas (104 μm) y -200 mallas (74 μm) Tyler.
- La lixiviación del mineral se hizo a temperatura ambiente, a 30 °C y a 60 °C, para cada tamaño de partícula propuesto.

Para la extracción de valores se tomaron alícuotas de 5 mililitros en lapsos regulares; sin reposición de ácido por el volumen de muestra extraído para todas las pruebas desarrolladas.



1. Recipiente de vidrio con solución lixiviante y mineral.
2. Sistema de extracción de muestra.
3. Propela con agitación mecánica.
4. Termómetro graduado.
5. Sistema de calentamiento a temperatura constante.

Figura No. 11: Equipo usado en pruebas de lixiviación con agitación

II.5. PRUEBAS DE PRECIPITACIÓN SELECTIVA CON CONTROL DE pH Y OBTENCIÓN DE PIROLUSITA.

El proceso consiste en desarrollar una prueba de lixiviación con las mejores condiciones determinadas en pruebas por lixiviación estática.

Para el control de pH en las etapas sucesivas de precipitación de los iones de interés (Fe^{2+} y Mn^{2+}), se utilizó un pHmetro Visión Digital, modelo 6071. El volumen estandar utilizado para estas pruebas es de 250 ml de solución, producto de la mejor prueba de lixiviación por agitación. En todas las etapas de precipitación se utilizó papel Wathmann 42 para retener los precipitados formados.

Las etapas para obtener el dióxido de manganeso propuestas son las siguientes:

Primera etapa: para precipitar al hierro como hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, se adiciona NaOH en solución hasta alcanzar el pH de formación y precipitación del compuesto, ya precipitado el Hierro, la solución se filtra al vacío con papel Wathmann 42 y, pasa a la segunda etapa.

Segunda etapa: A la solución libre de Hierro, se le continúa adicionando solución de sosa en lapsos regulares hasta alcanzar el valor de pH de precipitación del hidróxido manganeso, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, esta solución se filtra al vacío también con papel Wathmann 42 para retener el precipitado de interés y tratarlo en la última etapa.

La razón de utilizar sosa es con el propósito de no formar otros compuestos de manganeso, como MnCO_3 (más difícil de transformarse en MnO_2) y no generar otros precipitados que contaminen al precipitado de manganeso con azufre disminuyendo su ley, como es el caso de usar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para precipitar hierro, el producto secundario que se forma es el CaSO_4 .

En las etapas anteriores se aplicó vigorosa agitación para mejorar las reacciones de precipitación y en forma adjunta se monitoreó el pH para controlar la precipitación de los compuestos de interés.

Tercera etapa: El precipitado de manganeso se transforma a Pirolusita (MnO_2) por secado en una mufla a 250 °C durante 30 minutos.

Al producto final se le determina la cantidad de Hierro y Manganeso presentes.

== CAPÍTULO ==

PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

== TRES ==

III.1 RESULTADOS OBTENIDOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO:

El análisis químico del mineral presenta los siguientes resultados:

El mineral consiste de $MnCO_3$, no existe Mn^{4+} por la materia orgánica presente que establece condiciones reductoras; el análisis químico del mineral se muestra en la tabla No.7:

Tabla No 7: Análisis químico del mineral de cabezas.

Elemento	(%)
Pérdidas por calcinación (P.P.C)	27.23
Mn	19.93
CaO	7.19
SiO ₂	10.95
Fe	5.70
MgO	2.37
Al ₂ O ₃	2.17
Densidad	2.94 (g/ml)

III.2. RESULTADOS OBTENIDOS DE ESTUDIOS DE DIFRACCION DE RAYOS X:

La determinación de las especies minerales se llevó a cabo a través de la caracterización de los residuos de las nueve pruebas analizadas por difracción de rayos X, los resultados obtenidos se muestran en forma resumida en la Tabla No. 8:

Tabla No 8: Especies minerales presentes en el mineral de cabezas.


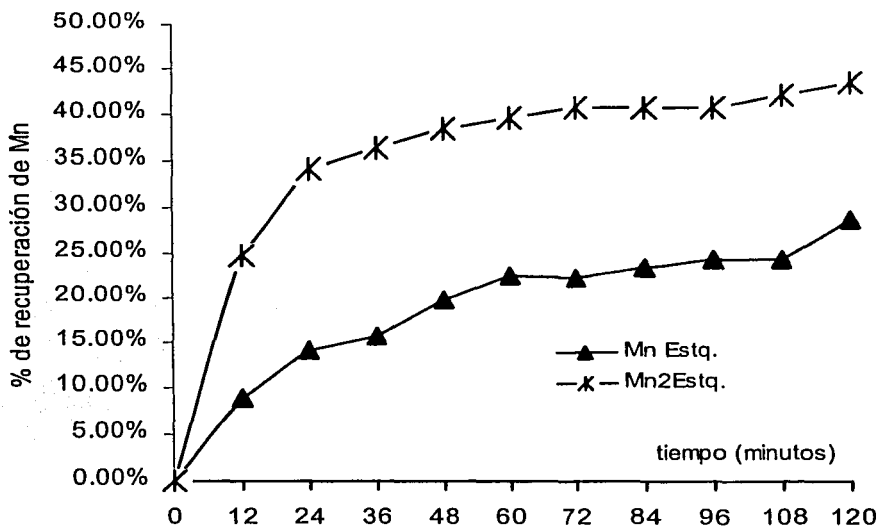
FAMILIA	ESPECIE	FÓRMULA QUÍMICA
	1	$MnCO_3$
	2	$CaCO_3$
	3	$FeCO_3$
	4	$Ca \cdot (Mn,Ca) \cdot (CO_3)_2$
	5	Fe_3O_4
	6	Fe_2O_3
	7	$Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$
	8	$BaMn_9O_{16}(OH)_4$
	9	Mn_2O_3
	10	MnO_2
	11	FeS_2
	12	SiO_2
	13	$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
	14	$CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$
	15	$KAl_2Si_3 \cdot 3AlO_{10}(OH)_2$
	16	$NaO \cdot 3Al_4Si_6O_{15}(OH)_8 \cdot 4H_2O$
	17	$Ba(ClO_2)_2$
	18	$NaO \cdot 5 \cdot Al_{16} \cdot (Si,Al)_8 \cdot O_{20}(OH)_{10} \cdot H_2O$

Tabla No 9. Representación estadística de las especies minerales determinadas por análisis de difracción de rayos X a temperatura ambiente, 30 °C y 60 °C. Para residuos de lixiviación magnéticos y no magnéticos.

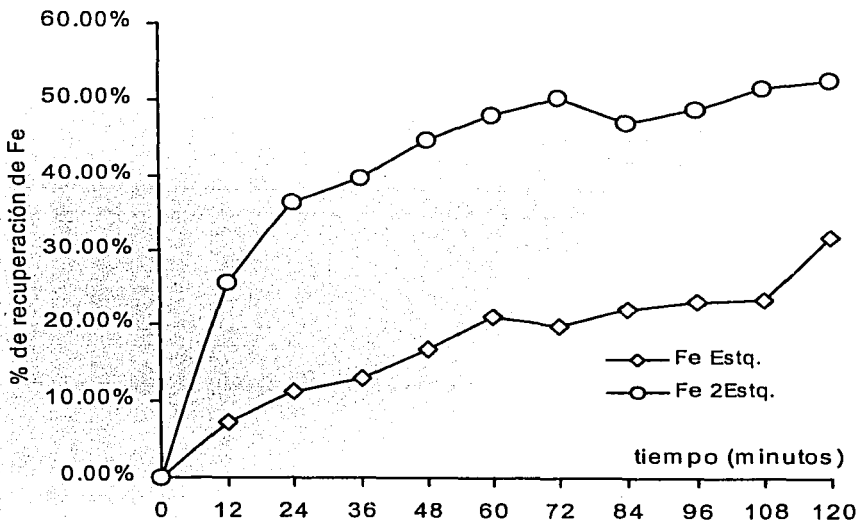
	ESPECIE MINERAL																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Prueba 1: Lixiviación a temperatura ambiente:	◆	◆			●							▲		▲		▲	▲	
Prueba 2: Lixiviación a temperatura ambiente, muestra no magnética	◆					●		●				▲	▲		▲		▲	
Prueba 3: Lixiviación a temperatura ambiente, Muestra magnética	◆	◆	◆		●				●				▲		▲		▲	▲
Prueba 4: Lixiviación 30 °C.	◆	◆	◆		●	●		●				▲	▲		▲		▲	▲
Prueba 5: Lixiviación a 30 °C, muestra No magnética.	◆	◆	◆	◆		●		●	●			▲		▲	▲		▲	
Prueba 6: Lixiviación a 30 °C., muestra magnética	◆		◆		●			●		●	▲	▲	▲		▲		▲	▲
Prueba 7: Lixiviación a 60 °C.	◆	◆		◆	●	●		●	●	●	▲	▲			▲	▲	▲	▲
Prueba 8: Lixiviación a 60 °C, muestra no Magnética	◆		◆		●	●		●		●	▲	▲	▲	▲	▲		▲	▲
Prueba 9: Lixiviación a 60 °C. Muestra Magnética.		◆		◆	●	●		●	●	●	▲	▲	▲		▲	▲	▲	▲

III .3 RESULTADOS DE PRUEBAS PRELIMINARES POR LIXIVIACIÓN ESTÁTICA EN COLUMNA

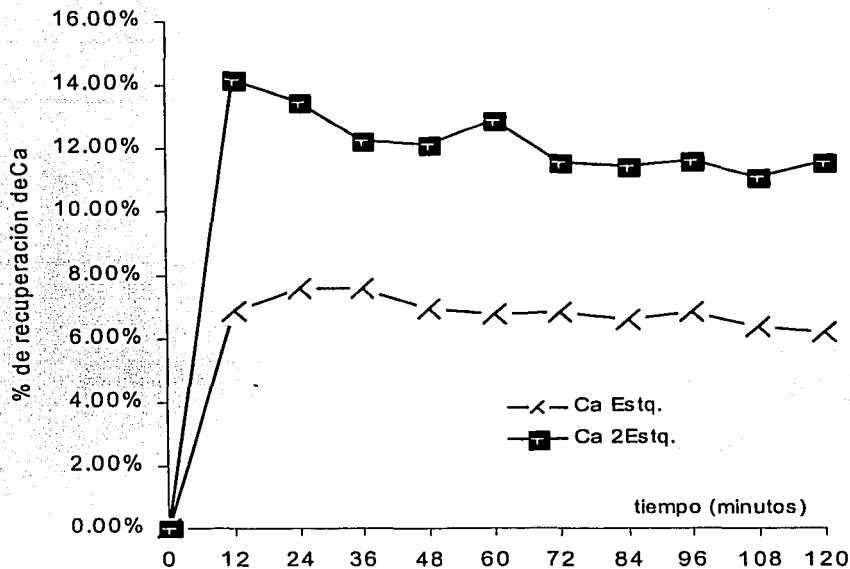
Los resultados obtenidos en estas pruebas se muestran en forma gráfica, los cálculos de los porcentajes de recuperación y los resultados tabulados se muestran en el anexo 1.



Gráfica No. 2 Recuperación de Mn a -48 mallas Tyler a temperatura ambiente.



Gráfica No. 3 Recuperación de Fe a -48 mallas Tyler a temperatura ambiente.



Gráfica No. 4 Recuperación de Ca a -48 mallas Tyler a temperatura ambiente.

La recuperación de valores de Mn, Fe y Ca con la concentración 1.6 M, es mayor con respecto a la concentración estequiometrica 0.8M, como se observa en las gráficas 2,3 y 4; en todas las pruebas se obtuvieron valores de pH menores a 2.

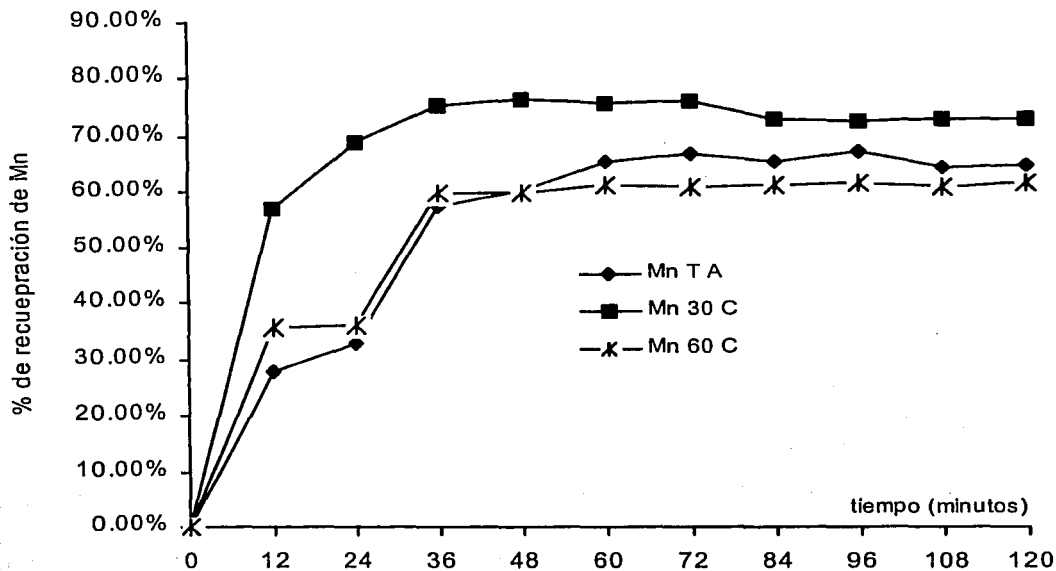
La recuperación de Manganeseo es menor al 50% después de 2 horas de lixiviación y presenta una tendencia ascendente. El fenómeno que impide la extracción rápida de estos valores es la falta de difusión del medio lixivante hacia el mineral de la parte inferior de la columna lo cual se debe a la liberación de la parte insoluble del mineral que se lleva a cabo durante la reacción en los poros del mineral, y la cual recubre las cavidades inmediatas por donde difunde el ácido y forma una capa aislante entre el estrato inferior de mineral de la columna y el medio lixivante conforme avanza el tiempo de lixiviación, impidiendo que la recuperación de valores se lleve a cabo en forma rápida.

Los valores de recuperación más altos de Mn, Fe y Ca son mayores a concentración 1.6 M, con respecto a la concentración estequiometrica, debido a la mayor cantidad de protones disociados en el medio lixivante, evitando que estos se agoten rápidamente, retrasando la transición del mecanismo controlante de reacción química a difusión; reflejado en la mayor extracción de valores.

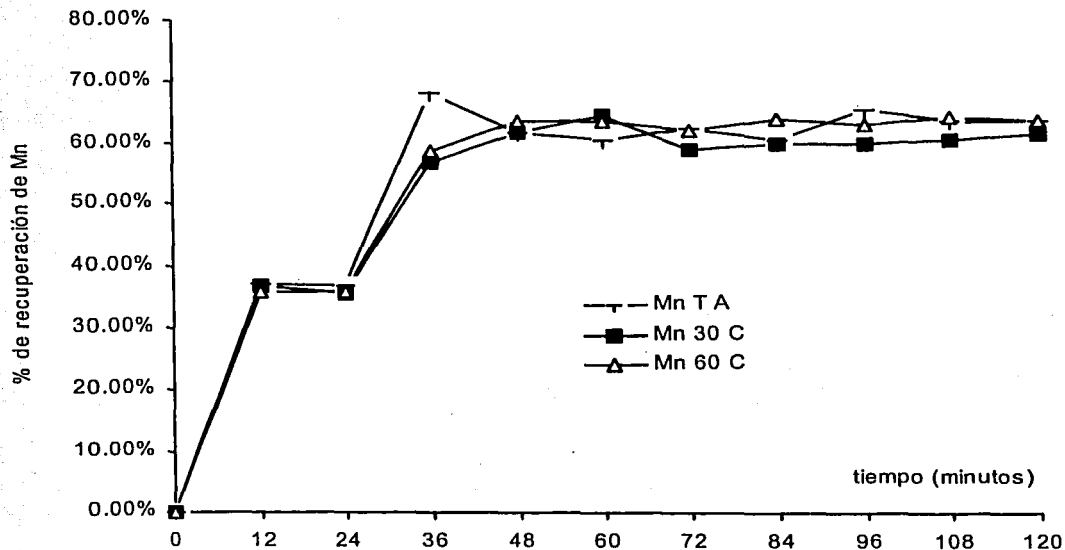
III. 4 RESULTADOS DE PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN CON AGITACION

Los resultados obtenidos en estas pruebas se muestran en forma gráfica para los elementos de interés, Manganeseo, Hierro y Calcio; las ecuaciones para calcular los porcentajes de recuperación respectivos y los resultados correspondientes se muestran en forma tabular en el Anexo 1.

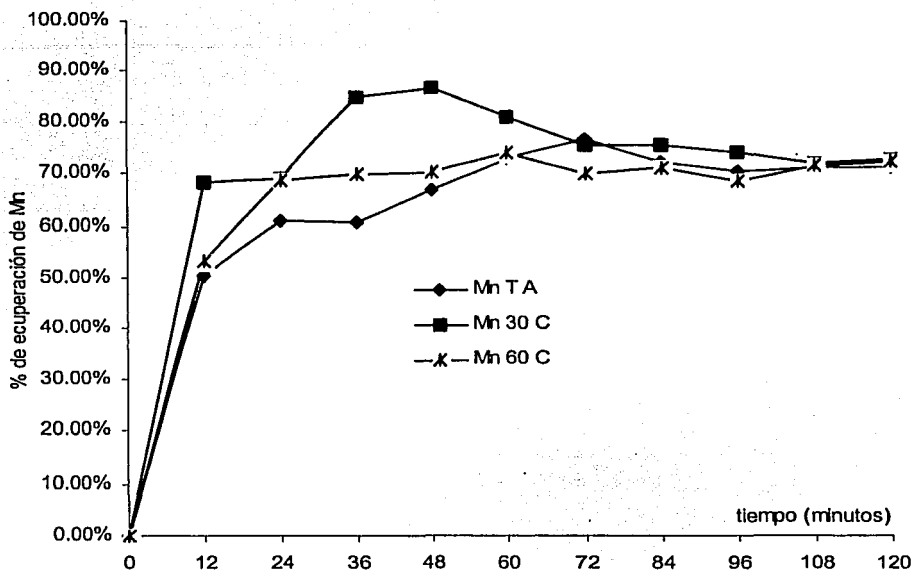
III.4.1 RESULTADOS DE RECUPERACIÓN DE MANGANESO



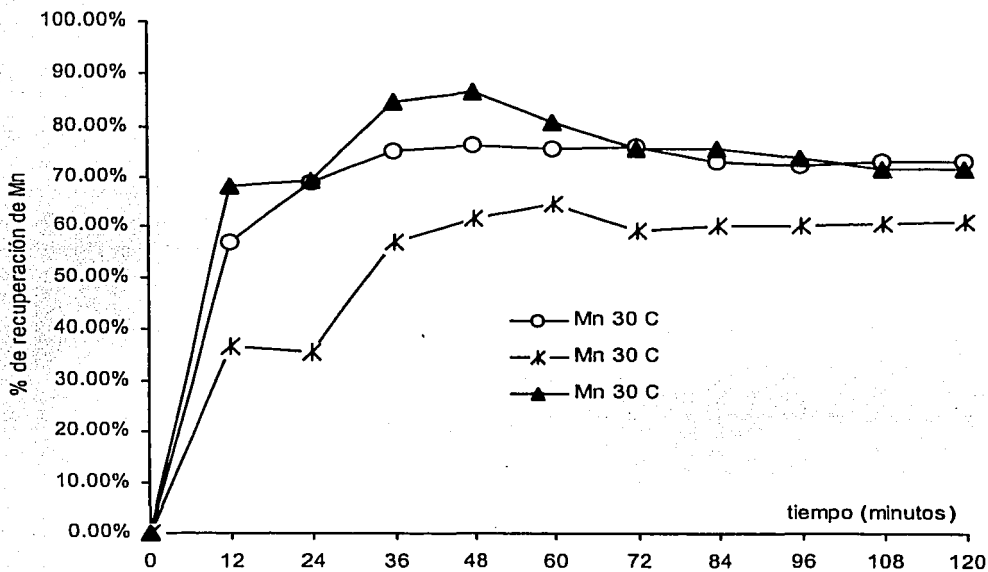
Gráfica No. 5 Recuperación de Mn a -100 mallas Tyler con variación de la temperatura.



Gráfica No. 6 Recuperación de Mn a -150 mallas Tyler con variación de la temperatura.



Gráfica No. 7 Recuperación de Mn a -200 mallas Tyler con variación de la temperatura.



Gráfica No. 8 Recuperación de Mn a temperatura constante y variación del tamaño de partícula

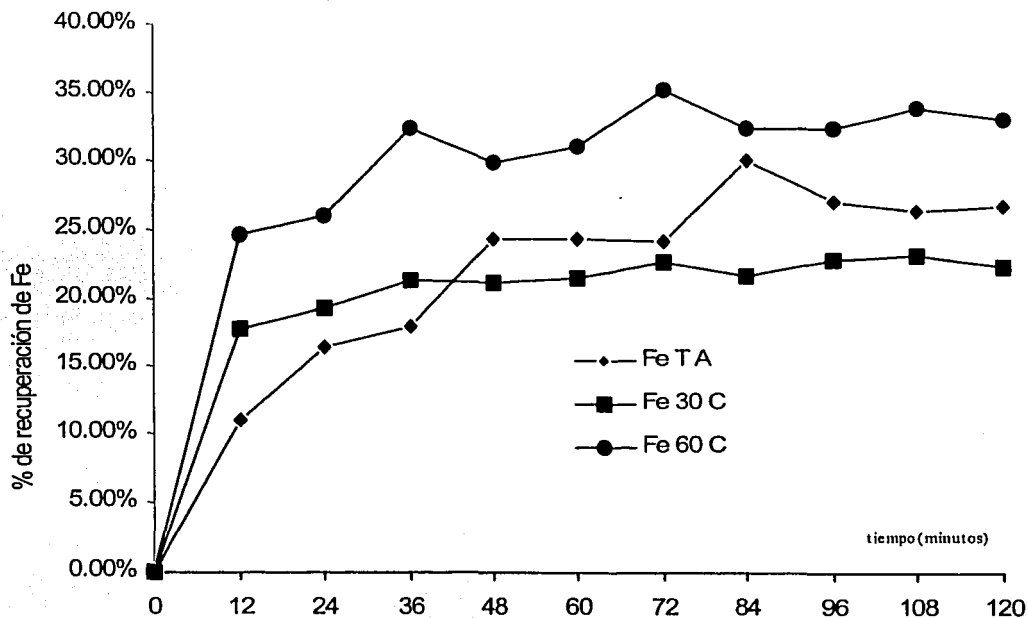
Los resultados obtenidos, presentados en las gráficas No 5, 6 y 7 indican una tendencia general a aumentar la recuperación de valores de Manganeso conforme el tamaño de partícula del mineral es menor, la temperatura óptima para lixiviar es de 30°C.

En la gráfica No. 8, se resume la recuperación para los tres tamaños de partícula a temperatura de 30°C. Se obtienen porcentajes de recuperación mayores de Manganeso, conforme el tamaño de partícula es menor, alcanzandose un porcentaje mayor al 77% a un tamaño de partícula de -200 allas Tyler.

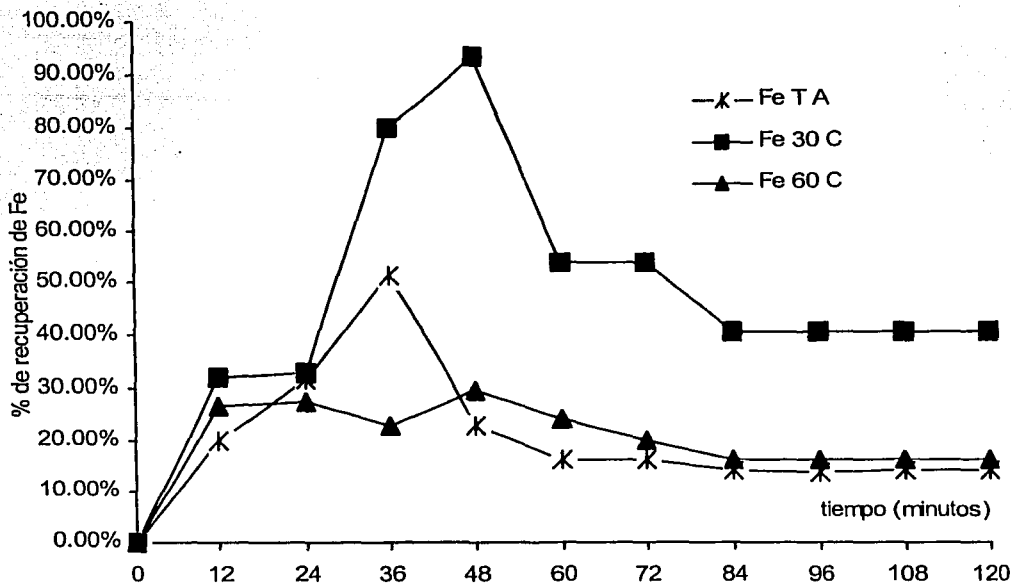
Lixiviar a temperatura ambiente o a 60°C, no beneficia significativamente la recuperación de valores, el mejor porcentaje de recuperación de valores de Manganeso es de 60-65%, para los tres tamaños de partícula propuestos a temperaturas diferentes de 30°C.

Los correspondientes valores de recuperación, se muestran en forma tabular en el anexo 1.

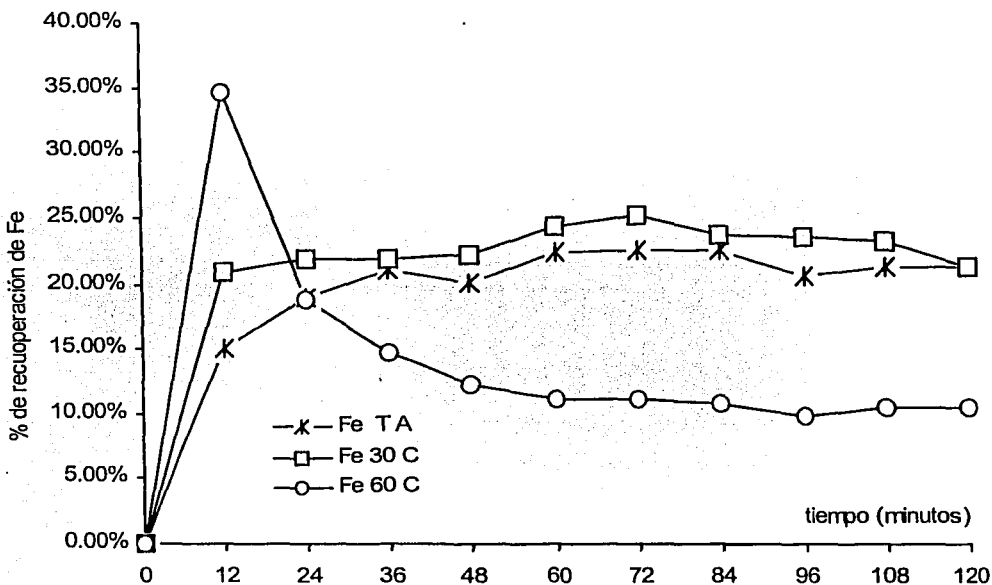
III.4.2 RESULTADOS DE RECUPERACIÓN DE FIERRO



Gráfica No.9 Recuperación de Fe a -100 mallas Tyler con variación de la temperatura.



Gráfica No. 10 Recuperación de Fe a -150 mallas Tyler con variación de la temperatura.



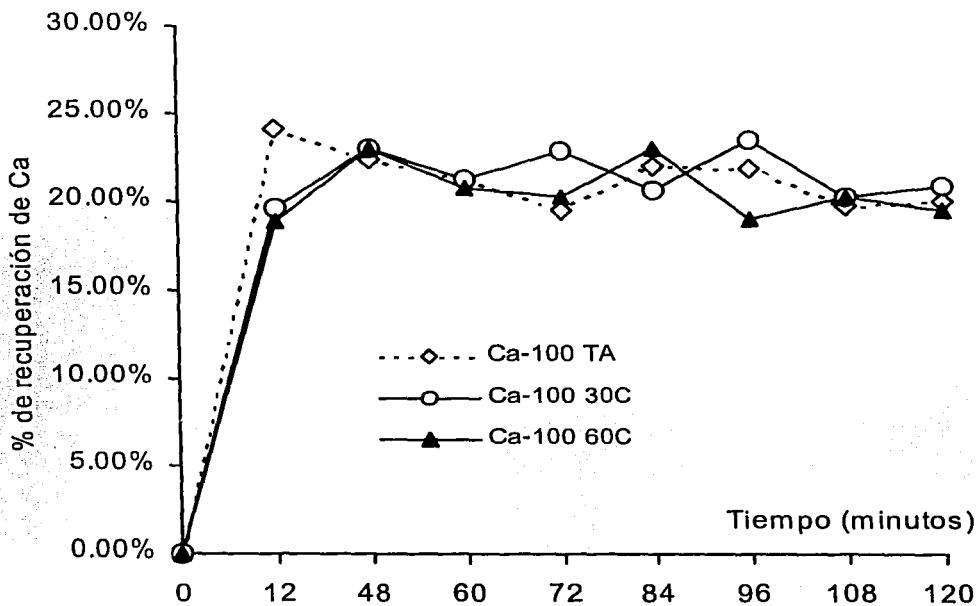
Gráfica No. 11 Recuperación de Fe a -200 mallas Tyler con variación de la temperatura.

El incremento en la temperatura de lixiviación (mayor a 30 °C), y la reducción del tamaño de partícula, no favorecen la disolución del Hierro. La mejor recuperación obtenida es de 35.20%; a temperatura ambiente con un tamaño de partícula de -100 mallas. Decece significativamente con valores de recuperación de 16.28% con un tamaño de partícula de -150 mallas a una temperatura de lixiviación de 60 °C y de 10.46% con un tamaño de partícula de -200 mallas a una temperatura de lixiviación de 60 °C, como se observa en las gráficas No 9, 10 y 11 respectivamente.

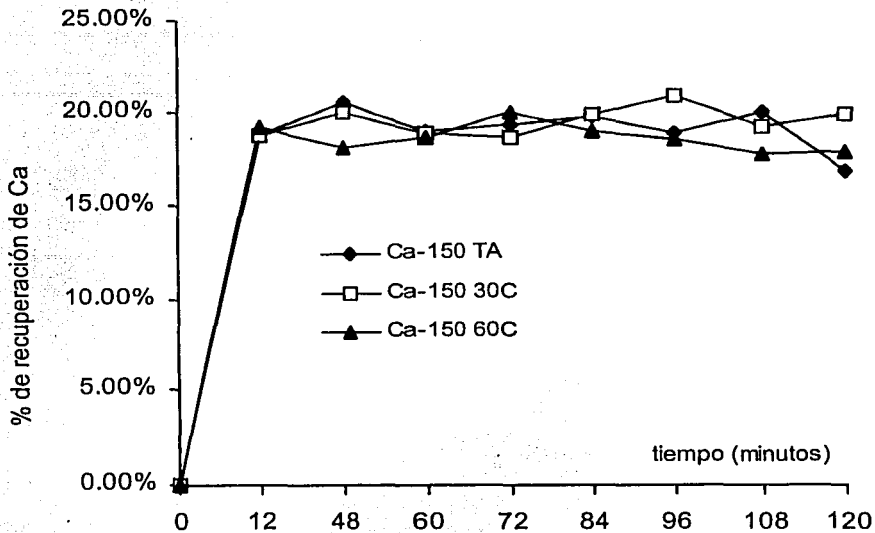
El incremento en la temperatura de lixiviación (mayor a 30 °C) para tamaños de partícula de -150 y -200 mallas Tyler, no favorece la disolución del Hierro conforme la temperatura aumenta la disolución de Hierro decrece, la recuperación es baja con porcentajes menores al 25% para un tamaño de -200 mallas del mineral.

La recuperación de Hierro únicamente se ve favorecida cuando se lixivía a temperatura ambiente a los tres tamaños de partícula propuestos, recuperándose porcentajes mayores al 30%.

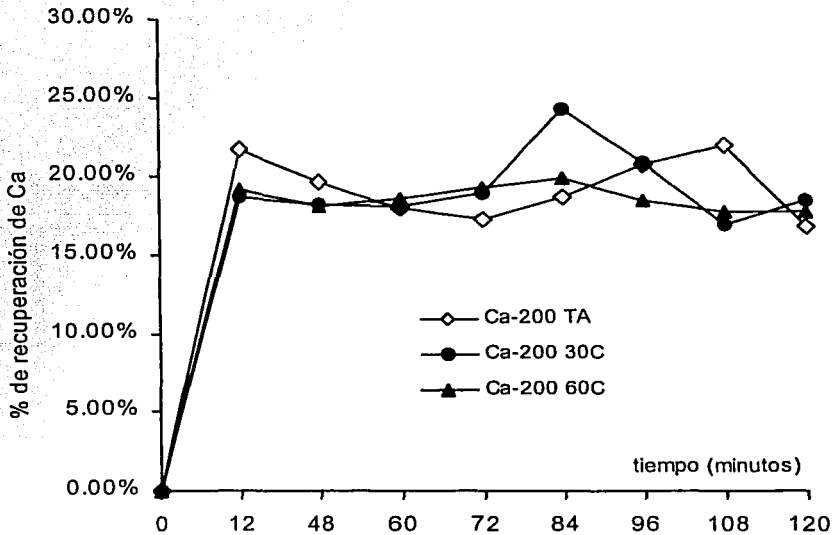
II.4.3 RESULTADOS DE RECUPERACION DE CALCIO



Gráfica No. 12 Recuperación de Ca a -100 mallas Tyler con variación de la



Gráfica No. 13 Recuperación de Ca a -150 mallas Tyler con variación de la temperatura.



Gráfica No. 14 Recuperación de Ca a -200 mallas Tyler con variación de la temperatura.

La recuperación de Calcio para los tamaños de partícula y temperaturas de lixiviación propuestas, como se observa en las gráficas No 12, 13 y 14; muestra una tendencia a la recuperación de valores en los primeros 15-20 minutos, después de este tiempo la extracción de valores se estabiliza durante el tiempo restante de lixiviación; alcanzándose porcentajes de Recuperación de Calcio menores al 25%.

III.5 RESULTADOS OBTENIDOS POR PRECIPITACIÓN SELECTIVA Y OBTENCIÓN DE PIROLUSITA

Precipitado de Hierro obtenido con Hidróxido de sodio del licor final de lixiviación, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, el cual se precipita a un valor de pH de 6.2.



Figura 12: Precipitación y separación del Hierro del licor final de lixiviación al vacío con papel Watmman 42, la separación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es mayor al 99 %.

Precipitación del Manganese con Hidróxido de sodio, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, esta precipitación se realiza a un valor de pH de 11.3

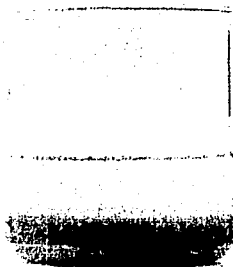


Figura No. 13: Precipitación del Hidróxido manganeso con Hidróxido de sodio a un valor de pH de 11.3; después de 5-10 minutos de reposo de la solución, se define el asentamiento del precipitado de interés, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en el fondo del vaso deprecipitado.

Precipitado final de Hidróxido de manganeso, $Mn(OH)_2$, obtenido por filtración.

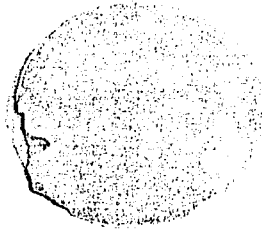


Figura No. 14: Hidróxido de manganeso, $Mn(OH)_2$, obtenido del licor de lixiviación con papel Watmman 42 al vacío.

Transformación del Hidróxido de manganeso, $Mn(OH)_2$, a Pirolusita , MnO_2 por calcinación.

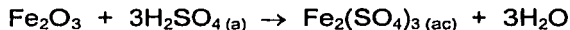


Figura No.15: Calcinación del $Mn(OH)_2$ para transformarlo a Pirolusita (MnO_2), en la figura se observa la transformación del hidróxido de manganeso (tonos anaranjados) a Pirolusita (tonos grisáceos-negros).

El análisis del producto final obtenido, Pirolusita, presenta una relación de Mn / Fe de 25:1, (veinticinco partes de Manganeso por una parte de Hierro).

DISCUSION DE RESULTADOS:

En lixiviación con agitación, el movimiento dinámico de la solución beneficia el proceso de lixiviación conforme el tamaño de partícula es menor, aumentando significativamente la recuperación de valores en tiempos más cortos. Las mejores condiciones encontradas para la recuperación de manganeso, es con tamaño de partícula de -200 mallas Tyler a una temperatura de lixiviación de 30 °C.



Al aumentar la temperatura en el proceso global de lixiviación, a temperaturas mayores a la ambiental, la recuperación de valores en general presenta una tendencia a disminuir.

Como se observa en las gráficas No 10 y 11, la reacción de disolución del Hierro en el medio lixivante, procedente de la Hematita, tiende a decrecer a temperaturas elevadas, obteniéndose valores de recuperación menores al 20%.

La disolución de impurezas, Hierro y Calcio, tiende a disminuir al aumentar la temperatura de lixiviación, por el carácter exotérmico del proceso de lixiviación, siendo esto una ventaja durante las etapas de lixiviación y refinación debido a la disminución en el consumo de ácido como agente lixivante y sosa como agente precipitante de los hidróxidos respectivos de Hierro y Manganeso. El efecto exotérmico del sistema de lixiviación, es atribuido principalmente a la cantidad de energía liberada por la disolución del Hierro procedente de la Hematita, su recuperación libera la mayor cantidad de energía en el sistema de lixiviación, seguido de la contribución energética por la disolución de carbonato de manganeso. Este análisis se desarrolló con la prueba que aportó los mejores resultados de extracción de manganeso (30 °C y -200 mallas Tyler), los resultados obtenidos se reportan en la tabla No. 32.

Tabla No. 32. Balance de energía global para las reacciones principales para la recuperación de valores de Ca, Mn y Fe, para temperatura 30 °C y -200 mallas Tyler.

Tabla No 32			
Balance Ca (kJ)	Balance Fe (kJ)	Balance Mn (kJ)	Suma (kJ)
0.000	0.000	0.000	0.000
0.273	-1.711	-0.662	-2.101
0.267	-1.793	-0.810	-2.337
0.264	-1.797	-0.840	-2.372
0.276	-1.816	-0.864	-2.404
0.354	-1.991	-0.995	-2.632
0.304	-2.065	-1.014	-2.774
0.247	-1.857	-0.947	-2.557
0.270	-1.922	-0.884	-2.536
0.254	-1.897	-0.884	-2.527

Los cálculos de entalpía, fueron obtenidos aplicando la ley de Hess, para las reacciones principales en el proceso de lixiviación en función de la temperatura:

$$\Delta H = \sum \text{Productos} - \sum \text{Reactivos.}$$

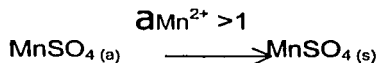
$$\Delta H^T = (\Delta H^0_{P1} + \int Cp_{P2} + \Delta H^0_{P2} + \int Cp_{P2} + \dots + \Delta H^0_{Pn} + \int Cp_{Pn}) - (\Delta H^0_{R1} + \int Cp_{R2} + \Delta H^0_{R2} + \int Cp_{R2} + \Delta H^0_{R3} + \int Cp_{R3} + \dots + \Delta H^0_{Rn} + \int Cp_{Rn})$$

$$\Delta H = [\text{kJ} / \text{mol}] \times \text{mol}_n \text{ (moles generadas por la recuperación de valores a una temperatura dada)} = \text{kJ}$$

La recuperación de sulfato de calcio no presenta variación importante conforme aumenta la temperatura de lixiviación, como se observa en las gráficas No 12, 13 y 14, manteniendo una tendencia constante en su recuperación a las tres temperaturas de lixiviación propuestas.

En las curvas de extracción de valores obtenidas para Manganeso, gráficas No. 5, 6, 7, se observa una tendencia al incremento en la recuperación de valores en forma continua durante 1.3 horas de lixiviación aproximadamente, después de este tiempo de lixiviación, hay un decaimiento en la recuperación de valores, este fenómeno es reportado por Francis W. Y. Momade [14], y es atribuido a un cambio del mecanismo que controla el proceso de lixiviación, originado por la formación de sulfato de manganeso; para explicar este fenómeno, Francis W. Y. Momade [14], desarrollan el diagrama de Potencial vs pH para el sistema Mn-CO₃-SO₄-H₂O; en el diagrama se indica la zona de estabilidad para el sulfato de manganeso (zona sombreada), comprendida entre valores de pH de 2 y 4, las condiciones y parámetros termodinámicos para su elaboración se indican en la tabla No. 32 y figura 16 del anexo 3.

Para determinar la probable formación de este compuesto, con las condiciones de lixiviación propuestas, se desarrollaron las ecuaciones que representan los equilibrios (Mn²⁺/MnSO₄ y MnSO₄/MnCO₃), que determinan la zona de estabilidad del sulfato de manganeso acuoso en función de las actividades de las especies presentes. Los resultados obtenidos de este análisis, muestran que conforme la concentración de los iones manganeso es mayor a 0.01M, la actividad de estos iones se aproxima a uno, aumentando la precipitación del sulfato de manganeso en los poros de reacción del mineral, aumentando la resistencia a la difusión del medio lixivante a través de los poros de reacción del mineral y contribuyendo de esta forma al cambio del mecanismo que controla en el proceso de lixiviación.



Otro factor importante, es la formación del sulfato de calcio, el mineral utilizado para el desarrollo de estas pruebas contiene un porcentaje de carbonato de calcio mayor al 23%, los porcentajes de las especies presentes se indican en la tabla No. 31 del anexo 3.

La recuperación de calcio para las tres temperaturas de lixiviación y los diferentes tamaños de partícula estudiados, muestra que la variación de la temperatura de lixiviación no afecta significativamente a la recuperación de calcio, como se observa en las gráficas No. 11, 12 y 13, manteniéndose constante su recuperación a las condiciones de tamaño de partícula y temperatura de lixiviación propuestas.

El análisis desarrollado, para determinar la precipitación del sulfato de calcio, es con la prueba de lixiviación con agitación que aportó los mejores porcentajes de recuperación de valores, (-200 mallas Tyler y 30 °C), la cantidad promedio de calcio recuperado es de 2.34 g Ca / L, equivalente al 18.3 % promedio de extracción, este valor se alcanza rápidamente en los primeros minutos de lixiviación del mineral y se mantiene prácticamente constante durante el tiempo restante de lixiviación, como se observa en la gráfica No. 12, 13 y 14.

El incremento en su solubilidad del sulfato de calcio, se debe a la reacción del carbonato de calcio con el ácido sulfúrico (la energía libre el Gibbs involucrada en esta reacción, es mayor con respecto a la energía libre de Gibbs de la reacción de neutralización del carbonato de manganeso). la subsecuente formación del sulfato de manganeso, no beneficia a la solubilidad del sulfato de calcio, al incrementarse su recuperación, hace que la solubilidad del sulfato de calcio disminuya en la solución y se precipite; el análisis desarrollado para explicar este comportamiento, es a través de las constantes de producto de solubilidad de ambos sulfatos; las ecuaciones, consideraciones y resultados obtenidos que ilustran este efecto se muestran en la tabla No. 29 del anexo 3.

La separación del Fierro y Manganeso en solución, es controla adecuadamente por el amplio intervalo de pH a los cuales se lleva la precipitación de los hidróxidos respectivos, obteniéndose así, un licor de elevada pureza.

La separación del calcio de la solución, se puede llevar cabo por filtración y precipitación, debido a su baja solubilidad y al efecto que ejerce el sulfato de manganeso sobre el sulfato de calcio; propiciando que se sature rápidamente en solución.

La contaminación de la Pirolusita por sulfato de calcio también es evitada por la formación de Na_2SO_4 , compuesto soluble en el medio lixivante, la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Los resultados obtenidos en las pruebas desarrolladas para este mineral proveniente del Estado de Hidalgo, con tamaños de partícula menores a -150 mallas Tyler, son similares a los resultados obtenidos por Francis W. Y. Momade [14] en pruebas de lixiviación de minerales de carbonato de manganeso provenientes de la mina de Nutsita del estado de Gana (Africa), en particular se reporta la misma temperatura de lixiviación encontrada para la mejor recuperación de valores de manganeso, 30 °C.

CONCLUSIONES:

La recuperación de valores de Manganeso por lixiviación estática en columna, no es viable por:

- El tiempo de lixiviación requerido, mayor a 6 horas para tener una recuperación superior al 50% de valores de Manganeso.
- Se requieren altas concentraciones de ácido.
- Por la deposición del material insoluble liberado, el cual se deposita sobre el mineral en reacción y retarda la rapidez de disolución de los valores correspondientes.
- La recuperación de Manganeso por lixiviación con agitación es apropiada por:
- La fuerte agitación de la solución beneficia la extracción de valores en tiempos mas cortos.
- La transformación del hidróxido de manganeso a Pirolusita por calcinación, la cual se observa en la figura No 16. genera un óxido de manganeso con una relación mínima de Manganeso-Fierro de veinte partes de manganeso por una de Fierro (20:1).
- El precipitado de Fierro obtenido, presenta rentabilidad como un subproducto para otras aplicaciones metalúrgicas.
- Las mejores condiciones de lixiviación para la lixiviación de este mineral son a tamaños de partícula menores a -150 mallas Tyler con una temperatura de lixiviación de 30 °C.

RECOMENDACIONES:

Con el propósito de determinar el efecto de la disolución de impurezas, principalmente Fierro, sobre la recuperación de valores de Manganeso a temperaturas mayores a 30 °C. Se sugiere desarrollar pruebas alternativas con la modificando de las siguientes variables:

- Separación de los compuestos magnéticos de Fierro.
- Variación de la temperatura de lixiviación.
- Variación de la concentraciones de ácido.
- Modificación de la densidad de pulpa.
- A diferentes velocidades de agitación.
- Desarrollar pruebas para enriquecer el licor y generar una solución suficientemente rica, mayor a 1.8 M de concentración, para obtener la Pirolusita por electrólisis en medio acuoso, ya que la calcinación del hidróxido manganoso requiere elevadas temperaturas y tiempos largos de calcinación, haciendo de esta operación un consumo elevado de energía.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] Revista de la Cámara Minera de México. Vol. 10. No.7, 1997
- [2] Revista de la Cámara Minera de México. Vol. 8. No.2, 1995
- [3] Metals & Minerals Annual Review. Steel Industry. 1994. pp. 59-64.
- [4] Metals & Minerals Annual Review. Steel Industry. 1995. pp. 57-58.
- [5] Metals & Minerals Annual Review. Steel Industry. 1996. pp. 58-59.
- [6] Metals & Minerals Annual Review. Steel Industry. 1997. pp. 59.
- [7] Metals & Minerals Annual Review. Steel Industry. 1998. pp. 79.
- [8] Pracejus B and Barrier R Bolton. Geochemistry of Supergene Manganese Oxide Deposits, Groote Eylandt, Australia. Economic Geology Vol. 87, 1992, pp.1310-1335.
- [9] Urban B, Stribrny B and Lippolt H. J. Iron and Manganese Deposits of the Urucum District, Mato Grasso do Sul, Brazil. Economic Geology Vol. 87, 1992, pp.1375-13922.
- [10] Griasnov V.I. and Danilov I.S. Oxided Manganese Ores of the Nikopol Manganese deposits, Ukranian U. R..S..S. Geology and Geochemistry of Manganese Vol. 2.
- [11] Frenzel Gerald. The Manganese Ore Minerals. Geology and Geochemistry of Manganese Vol. 1.
- [12] Okita Patrick M. Manganese a Carbonate Mineralization in the Molango District, Mexico, Economic Geology Vol. 87, 1992, pp.1345-1366.
- [13]] Massacci P., Piga P., Pinzari M., Scioti M., Mining and Beneficiation Problems Related to the Manganese Deposits in Northern Latium. 10th Word Mining Congress (Istambul Turkey, 1979).
- [14] Francis W.Y. Momade. Sulphuric acid leaching of the Nsuta carbonate ore. Hydrometallurgy, 40 (1996) 123-134.
- [16] Pourbaix M. Atlas d' equilibres électrochimiques.
- [17] Bricker, O. Some Stability Relations in the System Mn-O₂-H₂ O at 25 °C and one Atmosphere Total Pressure. The American Mineralogist. Vol. 50, September, 1965.
- [18] Jackson, E. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation. Ellis Hoorwod Limited, U.K.. 1st Edition 1986. pp. 20-24, 42-53.
- [19] Rosenquist, T. Fundamentos de metalurgia extractiva. Limusa, México. 1^a edición 1987. pp. 467-479.
- [20] Garrels John & Chist Warren; Solutions, Minerals and Equilibra. Freeman, Cooper & Corporation., U.S.A. 1st Edition 1965. pp. 154-157, 239-241.
- [21] Wasworth & Sohn; Rate Pocesesses of Extractive Metallurgy. Plenum Press U.S.A. 1st Edition 1979. pp. 133-198.

- [22] Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering. Wiley, New York, 2nd Edition 1972, pp. 352-385
- [23] Habashi, F. Principles of Extractive Metallurgy, Vol. 2., Gordon Brech & Press Inc., U.S.A. 1st. edition (1970). pp. 7-23, 67-71.
- [24] Newton, J. Extractive Metallurgy. John Wiley & Sons Inc. U.S.A. 1st. Edition 1959. pp. 14-17, 422-427.
- [25] Sully A. H. Metallurgy of the Rare Metals. Vol.3. Manganese. London (1955) pp. 88-151.
- [26] Ullman's Enciclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A 16. Magnetic Material to Mutagenic Agents. 1990.
- [27] Okita Patrick M. Manganese a Carbonate Mineralization in the Molango District, Mexico, Economic Geology Vol. 87, 1992, pp.1345-1366.
- [28] Mujljonov R.I. P., Averbuj Ya A., Furmer I. E., Tumarkina E. S. Fundamentos teóricos de la tecnología química, 1(1985) 210-238.
- [29] Chemical Engineer's Hanbook Chapter 3. Physical and Chemical Data. Peter E. Liley, Yean S. Touloukian, W.R. Gambill. Vigésimo tercera edición 1989.
- [30] J. Robbins. Iones en solución: introducción a la electroquímica Capitulo 1, Teoría de Debye-Huckel de los electrolitos fuertes. pp. 1-25. Editorial El Manual Moderno, S.A. Primera edición 1978.
- [31] David R. Gaskell Introduction to Metallurgical Thermodynamics. Chapter 5, Auxiliary Functions, pp. 92-112. Macgrawhill Book Company, First Edition 1973.

ANEXO 1

RESULTADOS OBTENIDOS EN PRUEBAS DE LIXIVACIÓN ESTÁTICA Y CON AGITACIÓN.

Los porcentajes de recuperación para Mn, Fe y Ca en todas las pruebas desarrolladas se calcularon de la siguiente forma:

$[(\text{Ley del mineral}/100) * \text{masa de mineral}] = \text{Contenido metálico}$

$[\text{Cantidad extraída} / \text{Contenido metálico}(\text{C.M.})] * 100 = \text{Recuperación en } (\%)$

Ejemplo: Para determinar la recuperación en el segundo dato con tamaño de partícula de -48 mallas Tyler, y concentración de ácido sulfúrico 1.6 M tenemos:

$\text{C. M.} = (0.1993 * 50) = 7.972 \text{ g de Mn y Recuperación} = (7.972 / 33.216) * 100 = 24.66 \%$.

Todos los porcentajes de recuperación se calcularon con los datos del análisis químico del mineral de cabezas (Tabla No. 7)

Tablas No. 10, 11 y 12, Recuperación de Mn, Fe y Ca, con concentración de H_2SO_4 de 0.8 M Y 1.6 M en pruebas de lixiviación estática a temperatura ambiente.

Mn Esteq.	Mn 2Esteq.
0.00%	0.00%
8.758%	24.663%
14.120%	34.200%
15.770%	36.338%
19.765%	38.385%
27.550%	39.500%
22.353%	40.794%
23.336%	40.643%
24.268%	40.703%
24.208%	41.998%
32.605%	43.322%

Fe Estq.	Fe 2Esteq.
0.00%	0.00%
7.31%	25.68%
11.35%	36.37%
13.12%	37.71%
16.91%	47.74%
23.06%	48.04%
19.71%	50.07%
22.02%	46.90%
23.05%	48.72%
23.25%	51.42%
31.57%	52.45%

Ca Estq.	Ca 2Esteq.
0.00%	0.00%
6.87%	14.17%
7.63%	13.45%
7.54%	11.64%
6.90%	12.16%
6.73%	13.77%
6.82%	11.53%
6.57%	11.39%
6.78%	10.90%
6.31%	11.10%
6.18%	13.54%

Tabla No 13, 14 y 15. Recuperación de Mn, con tamaño de partícula de -100 # mallas, -150 mallas # y -200 # mallas Tyler en pruebas de lixiviación con agitación y variación de la temperatura con concentración de $\text{H}_2 \text{SO}_4$ de 0.8M.

Mn T A	Mn 30 °C	Mn 60 °C
0.00%	0.00%	0.00%
27.63%	56.85%	35.34%
32.55%	68.99%	35.72%
66.89%	75.23%	59.93%
57.14%	76.20%	59.93%
60.21%	75.64%	61.31%
63.51%	75.77%	60.96%
65.42%	72.72%	61.31%
66.99%	72.29%	61.65%
64.31%	72.72%	60.96%

Mn T A	Mn 30 °C	Mn 60 °C
0.00%	0.00%	0.00%
36.94%	36.75%	35.72%
36.75%	35.53%	35.72%
68.24%	56.79%	58.67%
61.65%	61.65%	63.75%
60.66%	64.44%	63.75%
62.34%	58.86%	62.01%
60.44%	59.93%	64.07%
65.48%	59.93%	63.06%
63.50%	60.62%	64.10%

Tabla No 15. Recuperación de Mn,		
Mn T A	Mn 30 °C	Mn 60 °C
0.00%	0.00%	0.00%
50.44%	56.44%	53.44%
61.09%	69.05%	68.49%
60.43%	71.56%	69.71%
66.80%	73.60%	70.15%
72.60%	84.80%	73.57%
76.17%	86.46%	69.71%
72.00%	80.72%	70.84%
70.15%	75.30%	68.33%
70.84%	75.36%	71.31%

Tabla No 16,17 y 18 Recuperación de Fe, con tamaño de partícula de -100 mallas, -150 mallas y -200 mallas Tyler, en pruebas de lixiviación con agitación y variación de la temperatura, con concentración de H₂ SO₄ de 0.8M.

Tabla No 16. Recuperación de Fe		
Fe T A	Fe 30 °C	Fe 60 °C
0.00%	0.00%	0.00%
10.97%	17.69%	24.56%
16.34%	19.23%	25.99%
17.83%	21.21%	32.35%
24.34%	21.05%	29.72%
24.34%	21.49%	31.03%
24.02%	22.57%	35.20%
30.03%	21.54%	32.35%
26.97%	22.73%	32.35%
26.34%	23.03%	33.77%

Tabla No. 17 Recuperación de Fe		
Fe T A	Fe 30 °C	Fe 60 °C
0.00%	0.00%	0.00%
19.85%	32.02%	26.65%
31.47%	29.85%	27.30%
51.43%	80.00%	23.08%
23.02%	93.20%	29.72%
16.13%	53.73%	24.34%
16.23%	53.73%	20.18%
14.23%	40.57%	16.23%
13.79%	40.57%	16.28%
14.21%	40.57%	16.28%

Tabla No 18. Recuperación de Fe		
Fe T A	Fe 30 °C	Fe 60 °C
0.00%	0.00%	0.00%
14.95%	20.88%	34.68%
18.92%	21.88%	18.77%
21.08%	21.92%	14.74%
20.05%	22.26%	12.31%
22.35%	24.29%	11.06%
22.54%	25.19%	11.12%
22.54%	22.66%	10.81%
20.64%	23.45%	9.80%
21.23%	23.14%	10.46%

Tabla No 19, 20 y 21. Recuperación de Ca, con tamaño de partícula de -100 mallas, -150 mallas y -200 mallas Tyler en pruebas de lixiviación con agitación y variación de la temperatura con concentración de H_2SO_4 de 0.8M.

Tabla No 19 Recuperación de Ca.		
Ca T A	Ca 30 °C	Ca 60 °C
0.00%	0.00%	0.00%
24.10%	19.61%	18.84%
22.35%	22.96%	23.05%
21.24%	21.19%	20.70%
19.41%	22.93%	20.19%
22.03%	19.34%	25.03%
21.88%	19.01%	18.98%
19.64%	20.21%	20.19%
19.92%	17.84%	19.49%
21.58%	19.06%	18.76%

Tabla No. 20 Recuperación de Ca.		
Ca T A	Ca 30 °C	Ca 60 °C
0.00%	0.00%	0.00%
18.77%	18.75%	19.29%
20.53%	19.96%	18.11%
18.98%	19.89%	18.65%
19.29%	18.63%	19.97%
19.71%	19.84%	18.98%
18.79%	20.88%	18.53%
19.95%	19.21%	17.71%
16.86%	19.84%	17.77%
17.82%	18.06%	17.03%

Tabla No 21. Recuperación de Ca.		
Ca T A	Ca 30 °C	Ca 60 °C
0.00%	0.00%	0.00%
21.77%	18.72%	19.19%
19.63%	18.29%	18.11%
17.98%	18.11%	18.65%
17.29%	18.92%	19.27%
18.71%	24.24%	19.98%
20.79%	20.85%	18.53%
21.95%	16.95%	17.71%
16.86%	18.51%	17.77%
17.82%	17.43%	17.03%

ANEXO 2

VARIACIÓN DE LA ENTALPÍA Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Tabla No.22 Datos termodinámicos de las especies consideradas

Especie	ΔH^0 (kJ/mol)	$C_p = A + Bx10^{-3} + Cx10^5T^{-2} + Dx10^{-6}T^2$ (J/mol)				T (K)
		A	$Bx10^{-3}$	$Cx10^5T^{-2}$	$Dx10^{-6}T^2$	
$Mn^{2+}_{(a)}$	-220.790	-220.790	-----	-----	-----	298-398
$Ca^{2+}_{(a)}$	-542.84	-281.378	-----	-----	-----	
$H_2SO_{4(a)}$	-909.392	-293.047	-----	-----	-----	
$CaSO_{4(a)}$	-347.10	-----	-----	-----	-----	
$FeSO_{4(a)}$	-998.428	-117.612	-----	-----	-----	
$MnSO_{4(a)}$	-1130.224	-293.049	-----	-----	-----	
$Fe_2(SO_4)_{3(a)}$	-2825.33	-571.376	-----	-----	-----	
$O_{2(a)}$	53.215	41.568	-----	-----	-----	
$3H_2O$	-285.830	59.689	23.012	5.870	24.761	298-372
MnO_2	-520.029	53.049	69.454	10.209	-16.234	298-523
$MnCO_3$	-894.10	92.006	38.911	-19.623	-----	298-700
Fe_2O_3	-814.248	87.404	98.282	77.822	-14.853	298-953
$FeCO_3$	-740.02	48.66	112.098	-----	-----	298-1000
FeS_2	-171.544	52.928	68.873	10.01	-9.707	298-1000
$CaCO_3$	-1206.921	99.667	26.996	-21.543	-----	298-1200
$CO_{2(g)}$	-398.505	42.388	15.1	-8.591	-2.908	298-3000

Ecuaciones utilizadas para el desarrollo de cálculos termodinámicos [28]:

Ley de Hess en función de la temperatura, para la determinación de la entalpía de reacción para las reacciones principales en el proceso de lixiviación:

$$\Delta H = \sum H \text{ Productos} - \sum H \text{ Reactivos.}$$

$$\Delta H^T = (\Delta H^0_{P1} + \int C_{pP2} + \Delta H^0_{P2} + \int C_{pP2} + \dots + \Delta H^0_{Pn} + \int C_{pPn}) - (\Delta H^0_{R1} + \int C_{pR2} + \Delta H^0_{R2} + \int C_{pR2} + \Delta H^0_{R3} + \int C_{pR3} + \dots + \Delta H^0_{Rn} + \int C_{pRn})$$

Ecuación de Gibbs-Helmholtz, para la determinación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura:

$$d(\Delta G/T)/dT = -\Delta H^T / T^2$$

Tabla No. 23		
$\text{CaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(a)} \rightarrow \text{CaSO}_{4(a)} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$		
T (°C)	ΔH (kJ)	ΔG (kJ)
0.000	-4.569	-73.232
5.000	-3.108	-74.502
10.000	-1.635	-75.798
15.000	-0.147	-77.121
20.000	1.354	-78.470
25.000	2.870	-79.844
30.000	4.400	-81.244
35.000	5.945	-82.669
40.000	7.504	-84.119
45.000	9.078	-85.595
50.000	10.668	-87.095
55.000	12.272	-88.620
60.000	13.892	-90.170
65.000	15.527	-91.744
70.000	17.177	-93.342

Tabla No. 24		
$\text{MnCO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(a)} \rightarrow \text{MnSO}_{4(a)} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$		
T (°C)	ΔH (kJ)	ΔG (kJ)
0.000	-8.065	-40.088
5.000	-7.667	-40.678
10.000	-7.268	-41.275
15.000	-6.869	-41.879
20.000	-6.468	-42.490
25.000	-6.067	-43.108
30.000	-5.664	-43.732
35.000	-5.259	-44.363
40.000	-4.853	-45.001
45.000	-4.445	-45.645
50.000	-4.035	-46.296
55.000	-3.623	-46.953
60.000	-3.209	-47.616
65.000	-2.793	-48.286
70.000	-2.374	-48.962

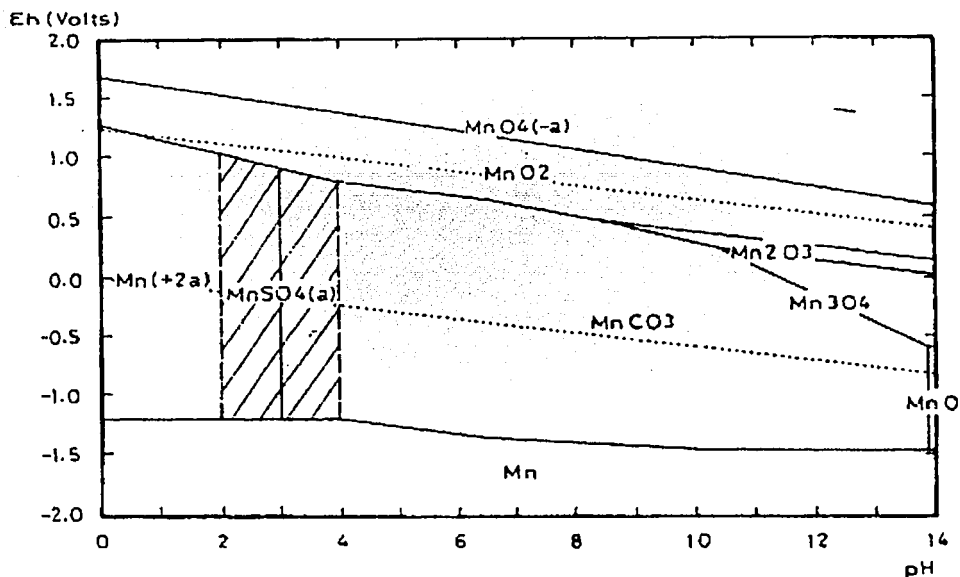
Tabla No. 25		
$\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(a)} \rightarrow \text{FeSO}_{4(a)} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$		
T (°C)	ΔH (kJ)	ΔG (kJ)
0.000	-32.787	-42.535
5.000	-31.818	-42.722
10.000	-30.835	-42.926
15.000	-29.838	-43.149
20.000	-28.827	-43.388
25.000	-27.803	-43.645
30.000	-26.764	-43.920
35.000	-25.712	-44.211
40.000	-24.646	-44.520
45.000	-23.566	-44.846
50.000	-22.472	-45.189
55.000	-21.365	-45.549
60.000	-20.244	-45.926
65.000	-19.109	-46.320
70.000	-17.961	-46.731

Tabla No. 26		
$4\text{MnO}_2 + 2\text{FeS}_2 + 5.5\text{O}_{2(a)} \rightarrow 4\text{MnSO}_{4(a)} + \text{Fe}_2\text{O}_3$		
T (°C)	ΔH (kJ)	ΔG (kJ)
0.000	-2794.105	-2566.535
5.000	-2806.351	-2562.259
10.000	-2818.815	-2557.760
15.000	-2831.496	-2553.039
20.000	-2844.392	-2548.096
25.000	-2857.505	-2542.932
30.000	-2870.832	-2537.545
35.000	-2884.373	-2531.937
40.000	-2898.128	-2526.108
45.000	-2912.095	-2520.058
50.000	-2926.276	-2513.786
55.000	-2940.668	-2507.293
60.000	-2955.271	-2500.579
65.000	-2970.086	-2493.645
70.000	-2985.111	-2486.490

Tabla No. 27		
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(a)} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$		
T (°C)	ΔH (kJ)	ΔG (kJ)
0.000	-146.175	8.057
5.000	-143.095	10.852
10.000	-139.978	13.591
15.000	-136.822	16.276
20.000	-133.627	18.905
25.000	-130.394	21.479
30.000	-127.122	23.999
35.000	-123.811	26.464
40.000	-120.459	28.875
45.000	-117.068	31.233
50.000	-113.636	33.537
55.000	-110.164	35.787
60.000	-106.651	37.984
65.000	-103.096	40.129
70.000	-99.501	42.220

ANEXO 3

DATOS TERMODINÁMICOS PARA CALCULOS EN SOLUCION ACUOSA.



Figuran No 16: Diagrama de Pourbaix para el sistema Mn-MnCO₃-SO₄-H₂O, en el cual se muestra la zona de estabilidad del MnSO₄(ac.), el territorio de estabilidad se da entre las especies de Mn²⁺ y MnCO₃, considerando las actividades de {Mn}={C}=0.01 y {S}=1 [14].

Tabla No. 28. Especies consideradas en la preparación del diagrama de Pourbaix para el sistema Mn-MnCO₃-SO₄-H₂O. [14].

Especie	ΔG (kJ/mol)	Especie	ΔG (kJ/mol)
CO ₃ ²⁻ (a)	-528.19	Mn ₂ O ₃	-879.57
H ₂ CO ₃ (a)	-623.62	Mn ₃ O ₄	-1282.38
HCO ₃ ⁻ (a)	-587.24	Mn ²⁺ (a)	-228.42
HSO ₄ ⁻ (a)	-756.43	MnHCO ₃ ⁺ (a)	-717.58
SO ₄ ²⁻ (a)	-745.08	MnO ₄ ⁻ (a)	-447.41
Mn	0	MnO ₄ ²⁻ (a)	-500.17
MnCO ₃	-818.08	MnOH ⁺ (a)	-407.74
MnO	-362.88	Mn(OH) ₃ ⁻ (a)	-565.46
MnO ₂	-465.52	MnSO ₄ (a)	-973.52
CO ₂	-394.382	H ₂ O	-237.19

Ecuaciones utilizadas para determinar los equilibrios ($Mn^{2+} / MnSO_{4(A)}$) y ($MnSO_{4(A)} / MnCO_3$) y actividades para el manganeso en solución [27], asumiendo actividad unitaria de los iones sulfato en solución como estado de referencia.

$$\Delta G^0 = -2.303 RT \log K_{eq}$$

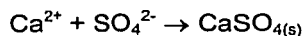
$$a_i = \gamma_i \chi_i, \quad \log \gamma_i \pm = -(A|z_+||z_-| \beta) / (1+\beta), \quad \beta = \frac{1}{2} \sum \sqrt{|m_i| |z_i|^2}$$

DETERMINACION DEL SULFATO DE CALCIO COMO MECANISMO DE CONTROL EN EL PROCESO DE LIXIVIACIÓN.

Para determinar la solubilidad del sulfato de calcio, se tomó la cantidad total de manganeso a recuperarse en pruebas de lixiviación con agitación, asumiendo que el ion SO_4^{2-} proveniente de la reacción de lixiviación forma el sulfato de manganeso, el cual tiene efecto de ion común sobre la solubilidad del sulfato de calcio.

Para el desarrollo de este análisis, se utilizan los valores recuperados de manganeso, a 30 °C y -200 mallas Tyler, con un contenido total de manganeso en la muestra lixiviada de 7.972 g Mn.

$$K_{ps} CaSO_4 = 2.4 \times 10^{-5}$$



$$K_{ps} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 2.4 \times 10^{-5}$$

$$([Ca^{2+}][SO_4^{2-}]) = 2.4 \times 10^{-5}$$

$$[Ca^{2+}] = (2.4 \times 10^{-5}) / [SO_4^{2-}]$$

Tabla No. 29. Efecto de la recuperación de sulfato de manganeso, sobre la solubilidad del sulfato de calcio a temperatura de 25 °C.

% de recuperación de $MnSO_4$	Moles de $CaSO_4$	Variación del K_{ps} del $CaSO_4$	Gramos de Ca recuperados	% de incremento de la solubilidad del $CaSO_4$
5	0.0042	5.7802×10^{-3}	3.0472	115
10	0.0083	2.8901×10^{-3}	2.1547	110
20	0.0166	1.4451×10^{-3}	1.5236	78
30	0.0249	9.7337×10^{-4}	1.2440	63
40	0.0332	7.2253×10^{-4}	1.0773	55
50	0.0415	5.7802×10^{-4}	0.9636	49
60	0.0498	4.8169×10^{-4}	0.8796	45
70	0.0581	4.1287×10^{-4}	0.7802	41
80	0.0664	3.6126×10^{-4}	0.7618	39
90	0.0747	3.2112×10^{-4}	0.7182	37
100	0.0830	2.8901×10^{-4}	0.6814	35

Para el desarrollo de estos cálculos se tomo en cuenta la siguiente reacción

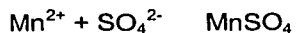


Tabla No. 30 Datos auxiliares, solubilidad de los sulfatos de Fe, Ca y Mn (g / 100 ml H₂O) a diferentes temperaturas [26].

	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
CaSO ₄ ·2H ₂ O	----	----	0.2090	0.2097	----	0.2047	0.1966	----	----	0.1619
FeSO ₄ ·H ₂ O	----	----	----	----	----	----	50.9	43.6	37.7	29.9
FeSO ₄ ·7H ₂ O	20.51	26.5	32.9	40.2	48.6	----	----	----	----	----
MnSO ₄ ·H ₂ O	----	----	----	----	58.17	55.01	52	48	42.5	34
MnSO ₄ ·4H ₂ O	59.83	64.5	66.44	68.8	72.6	----	----	----	----	----
MnSO ₄ ·5H ₂ O	51.40	62.9	67.76	----	----	----	----	----	----	----
MnSO ₄ ·7H ₂ O	60.01	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tabla No. 31 Porcentaje estimado de especies presentes en el mineral.

Especie	Porcentaje (%)
C	1.555
CaCO ₃	23.970
MnCO ₃	23.326
MnO OH	14.410
Fe ₃ O ₄	4.808
Fe ₂ O ₃	2.467
FeS ₂	1.063
Al ₂ SiO ₃	2.170
SiO ₂	6.120
3MgO 2SiO ₂ 2H ₂ O	11.140