

Panorama actual de la Hidrometalurgia.

Los nódulos de manganeso

POR

JOSE GALVEZ FLORES

La Metalurgia Extractiva se enfrenta en la actualidad como problema principal con tener que emplear menas cada vez más pobres y complejas. Esto, por una parte, y la legislación cada vez más severa sobre contaminación atmosférica —en particular por SO_2 — han condicionado la evolución de la investigación actual hacia la hidrometalurgia.

En efecto, si bien las conquistas recientes en pirometalurgia son espectaculares (peletización, reducción directa de minerales de hierro, aceros al oxígeno, etc.) y no es previsible que en el futuro se utilicen métodos no pirometalúrgicos —al menos en alguna etapa— para la obtención y afino del hierro y otros metales, los procesos de lixiviación y reducción a presión (Sheritt Gordon), la extracción con disolventes selectivos y la purificación por cambio iónico han llegado a un grado de desarrollo muy avanzado. Las operaciones de cambio iónico líquido-líquido son una combinación de extracción selectiva y cambio iónico. Por otra parte, y aunque aún se encuentra en estado embrionario, la biolixiviación o lixiviación bacteriana, que aprovecha la propiedad que tienen ciertos microorganismos de oxidar al azufre de los sulfuros a diversos estados de oxidación, ofrece perspectivas muy sugestivas.

En el proceso Sheritt Gordon (1) antes citado, ejemplo brillante del progreso de la hidrometalurgia, las menas sulfuradas conteniendo Fe-Co-Ni-Cu se lixivian con disolución amoniacal a unos 150°C y pre-



sión de aire de 8 atmósferas. Esto lleva a cobalto, níquel y cobre a la disolución, mientras que el hierro precipita como hidróxido. El azufre se oxida principalmente a sulfato, aunque parte pasa a tiosulfato y politionato. Después de separar los sólidos, se hierve la disolución a presión atmosférica para expulsar el exceso de amoníaco, lo que da lugar a que se descompongan los iones tiosulfato y politionato y reaccionen con el cobre, precipitando sulfuro de cobre. La disolución que queda después de separar el sulfuro de cobre contiene los complejos amoniacaes de níquel y cobalto en la relación de, aproximadamente, cuarenta a uno. Esta disolución, después de tratarla con aire a una presión de 50 atmósferas y 200° C para oxidar los tiosulfatos, se reduce con hidrógeno. Como puede observarse, se han suprimido importantes etapas de separaciones previas y, fundamentalmente, la tostación de los sulfuros, fuente principalísima de contaminación atmosférica por formación de dióxido de azufre.

Aunque la extracción con disolventes selectivos y la purificación por cambio iónico son técnicas que se pueden considerar ya «clásicas», hasta muy recientemente su aplicación se había circunscrito a la separación y purificación de los elementos de las tierras raras, uranio y elementos transuránicos y es en los últimos años cuando se ha extendido su aplicación a metales básicos como cobre, níquel, cobalto, etc.

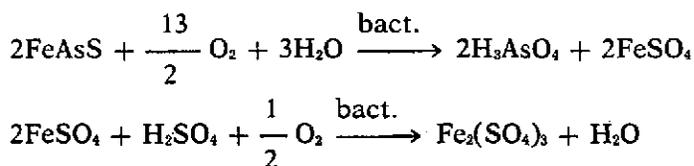
Un ejemplo de esto último lo constituye el proceso Falconbridge (2) de lixiviación de matas. Aquí, la mata cobre-níquel se lixivia con disolución concentrada (7,5 M) de HCl. Hierro, cobalto y níquel pasan a la disolución, mientras que el sulfuro de cobre queda inalterado y se envía a la fundición de cobre. Después de oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+} y los iones sulfuro a azufre elemental, la disolución se purifica por extracción con disolventes en dos etapas. Primero se extrae el hierro con fosfato de tributilo y, después, el cobalto y el cobre residual con trioctilamina. En los dos casos, los metales se extraen como aniones complejos clorurados. Y, posteriormente, se reextraen de los respectivos disolventes mediante agua acidificada. En conexión con esto, es interesante observar que cobalto y cobre, que están presentes en el mismo disolvente, se separan durante la operación de reextracción; al cambiar la concentración de cloruro se alcanza un alto grado de selectividad.

El cloruro de níquel se precipita de la disolución purificada pasando $\text{HCl}(\text{g})$, con lo que se supera el producto de solubilidad de aquél. El NiCl_2 sólido se hidroliza a 850° C para dar NiO sólido, que se reduce a metal con hidrógeno, y la disolución restante vuelve a la etapa de lixiviación.

Como se ha señalado con anterioridad, la biolixiviación aprovecha la propiedad que tiene ciertas bacterias de oxidar al azufre (3, 4). En efecto, se sabía desde hace mucho tiempo que los microorganismos habían jugado un papel determinante en la formación de ciertos yacimientos; por ejemplo, yacimientos de sulfuros gracias a las bacterias reductoras de los sulfatos, etc. La acción bacteriana en los procesos de corrosión, provocada por la transformación del azufre de las juntas de goma de las canalizaciones enterradas, es también un proceso bien conocido.

Las bacterias autótrofas aerobias utilizan materias minerales como fuente de energía, consumiendo oxígeno del medio ambiente. El *thiobacillus thiooxidans* se caracteriza por su aptitud para oxidar al azufre elemental y al de los sulfuros a ácido sulfúrico hasta pH muy bajo, mientras que el *thiobacillus ferrooxidans* se puede desarrollar además gracias a la oxidación del Fe(II) a Fe(III). Este tiobacilo puede adaptar su desarrollo en presencia de concentraciones de iones metálicos que normalmente se consideran tóxicas para los sistemas biológicos.

La acción del *thiobacillus ferrooxidans* no se limita al azufre y al hierro, habiéndose estudiado también sobre el arsénico, asociado frecuentemente a los sulfuros. Así, se ha ensayado con éxito la lixiviación del oropimente, As_2S_3 , enargita, $CuAsS_3$ y arsenopirita, $FeAsS$. Según Pinches (3), las reacciones básicas que se cree tienen lugar durante la lixiviación bacteriana de la arsenopirita son:



NODULOS MARINOS. SITUACION ACTUAL Y PERSPECTIVAS

Los nódulos marinos son concreciones de volumen variable que se encuentran formando pequeños montones de óxidos metálicos diseminados en la zona sedimentaria de los fondos marinos de los océanos Atlántico, Pacífico Norte e Indico, principalmente, y que se encuentran a unos 4.000-5.000 m. de profundidad. Los nódulos que se conocen normalmente como ferromanganosos presentan una coloración entre marrón y negra y una forma casi esférica, de diámetro medio 4 cm., aunque su tamaño varía desde el de un guisante hasta el de un balón de

fútbol. Su estructura es la de un núcleo de óxidos de hierro y manganeso sobre el que se han precipitado capas sucesivas de otros óxidos metálicos. Su estructura química presenta una mezcla de Mn^{4+} y Mn^{2+} . El Mn^{4+} forma, como MnO_2 , la red fundamental del nódulo, con una serie de capas distribuidas al azar, que se ordenan en algunas zonas, de manganita. Es muy frecuente que iones Mn^{3+} de la red de la manganita sean sustituidos por iones Fe^{2+} y que iones Mn^{4+} de la red principal se cambien por iones Fe^{3+} , compensándose en ambos casos el equilibrio de cargas por la inclusión de otros iones metálicos, como Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etcétera. Esto es, hierro y manganeso van acompañados de cobalto, níquel y cobre; a veces, de molibdeno, vanadio, titanio, etc. En los llamados nódulos cálcicos, el contenido en este metal es elevado, hasta un 13 %; éstos se encuentran preferentemente en el Océano Atlántico.

La composición media estimada de los nódulos marinos es la siguiente:

<i>Nódulos silíceos (Pacífico)</i>		<i>Nódulos cálcicos (Atlántico)</i>	
%		%	
Mn	24	Mn	17
Ca	2	Ca	13
Fe	10	Fe	13
Si	7	Si	1,7
Ni	1,6	Ni	0,6
Co	0,21	Co	0,3
Cu	1,4	Cu	0,1

Sin embargo, la composición varía mucho de un lugar a otro. Según John Mero, de Ocean Resources Inc. (5), los nódulos del Pacífico Norte contienen 0,3 a 1,6 % Cu, 0,01 a 2,3 % Co, 0,16 a 2 % Ni, 8,2 a 41,1 % Mn, junto con hierro y otros metales en proporción menor, como molibdeno y vanadio.

Las reservas mundiales de nódulos son considerables, estimándose por el propio Mero que sólo las del Pacífico Norte pueden alcanzar 1,5 billones de toneladas, lo que representa un valor de varios miles de millones de dólares en níquel, cobre, cobalto y manganeso a precios muy ventajosos. Estas reservas equivalen a 7.900 millones de toneladas de cobre, 5.200 millones de toneladas de cobalto y 14.700 de níquel; teniendo en cuenta que el consumo de cobre del llamado Mundo Libre es de algo más de seis millones de toneladas anuales, esto representa unas reservas de cobre para más de 1.000 años al ritmo de consumo actual. Esto, sin tener en cuenta que, según afirman los expertos, los

nódulos marinos se forman de manera continua a un ritmo de 10 millones de toneladas anuales.

La existencia de los nódulos marinos ha sido, y en parte sigue siendo, una incógnita apasionante. La opinión más generalizada es que proceden de la erosión terrestre. Como consecuencia de que en las actuales condiciones de pH los océanos se encuentran saturados de hierro y manganeso, las nuevas aportaciones determinan su precipitación a tamaño coloidal, con la consiguiente emigración hacia el fondo. En este recorrido, las partículas finas pueden, por su enorme desarrollo superficial y características químicas, absorber átomos de los restantes metales, cuya concentración en el medio está muy lejos de la saturación. La muy probable existencia de cargas eléctricas sobre estas partículas provocaría su mutua aglomeración, que evolucionaría hasta la estructura del nódulo con el paso del tiempo.

Hasta ahora hemos hablado de la abundancia de nódulos globalmente. Sin embargo, la existencia de yacimientos «rentables» es otra cuestión. En la actualidad se considera que un yacimiento es potencialmente explotable si tiene una abundancia de nódulos de 10 Kg/m² con una riqueza mínima de Ni-Co-Cu de 2-2,5 %. Además, una explotación ha de tener al menos 75 millones de toneladas, suficiente para una operación de tres millones de toneladas anuales durante veinticinco años. Algunos expertos de la industria estiman que sólo en el Pacífico Norte hay más de 400 lugares, de unos 40.000 km² cada uno, que contienen depósitos explotables comercialmente.

Los problemas que plantea la explotación de los nódulos marinos no son solamente económicos, sino también legales. La conferencia sobre Derecho del Mar de Caracas (1974) y de Ginebra (1975) se ocuparon de sus implicaciones internacionales. Por otra parte, ha de tenerse presente que los precios pueden resultar tan ventajosos que puede que se hundan los mercados mundiales de algunos metales, como manganeso, a menos que se establezcan compensaciones para los países perjudicados. Con todo, la explotación de los módulos de manganeso se cree que será un hecho para 1985. Para esa fecha se espera que al menos seis consorcios podrían estar explotando, cada uno, de uno a seis millones de toneladas anuales, con unos ingresos brutos de unos 1.500 millones de dólares. Se calcula que la inversión ha de ser del orden de 200 millones de dólares por millón de toneladas procesado y que los beneficios pueden oscilar entre el 20 y el 40 %.

La producción de níquel a partir de nódulos puede representar un 18 % de la producción mundial para 1985 y, aunque probablemente haga

bajar algo los precios, no tendrá gran incidencia en los países en vías de desarrollo, que sólo aportan el 12 % del consumo mundial. Por otra parte, el crecimiento de la demanda es firme. En el caso del cobre, se espera que tampoco tenga una gran incidencia sobre el mercado, que es grande, en crecimiento y geográficamente muy difuso. La aportación de cobre marino puede desplazar un 5,5 % de las importaciones de los países desarrollados.

Para el manganeso cambia la situación. El manganeso procedente de los nódulos hundirá sin duda el mercado de este metal. El manganeso representa en la actualidad el 20 % del valor total de las exportaciones de Gabón y también representa una partida importante de las de Brasil, India, Zaire, Ghana y Marruecos. Para USA, que no tiene yacimientos de manganeso, representa un factor muy favorable.

También puede afectar seriamente a algunas naciones en vías de desarrollo la extracción de cobalto de los nódulos, y en particular a Zaire, que produce dos tercios del total mundial. Zambia, Cuba y Marruecos resultarán también afectados. Ya para 1985 se espera que se puedan obtener de los nódulos unas 30.000 tons. de cobalto, lo que representaría la mitad de la producción mundial en dicho año, estimada en 60.000 toneladas. Esto puede llevar a que este metal baje de precio un 30 % respecto a su cotización normal.

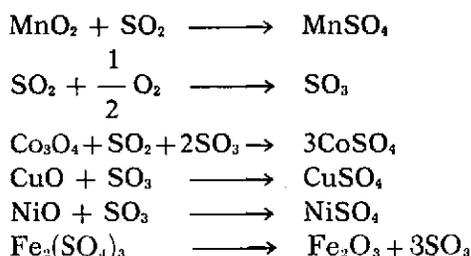
TRATAMIENTO DE LOS NODULOS (5, 6, 7)

De nuevo la hidrometalurgia resuelve con elegancia el procesamiento de un mineral complejo, aunque debido precisamente a dicha complejidad y, por tanto, a las numerosas etapas del tratamiento, éste resulta relativamente caro. Por otra parte, el tratamiento químico de los nódulos es no sólo la fase más costosa de las operaciones océano-metalúrgicas, sino también la más celosamente guardada. No obstante, se espera que para principios de los ochenta los métodos de fabricación no sean un secreto ni un obstáculo.

La mayoría de los intentos de fabricación han empezado utilizando la lixiviación directa, ya que el costo de eliminar 30-40 % de agua de los nódulos, que son muy porosos, es un problema para todos los procesos de secado y reducción a alta temperatura.

En principio podría creerse que la porosidad de la mena haría que la lixiviación directa fuera rápida. Sin embargo, se precisan varios días para la lixiviación ácida directa a baja temperatura. Por tanto, la lixiviación va precedida con frecuencia de una reducción total o parcial.

En el método preconizado por el U. S. Bureau of Mines se realiza previamente una tostación en una atmósfera que contiene 10-12 % de SO_2 . Todos los óxidos son convertidos en sulfatos, aunque el férrico se descompone conforme va formándose en óxido insoluble y SO_3 , que es reutilizable. He aquí las reacciones fundamentales:

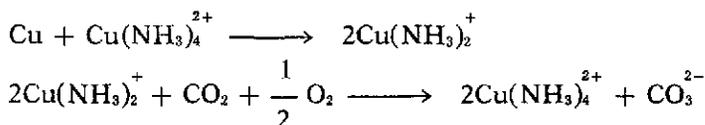


Después de lixiviar con agua, con lo que se disuelven los cuatro sulfatos, se procede a separar y reducir los diferentes metales, operaciones en las que, en parte, se sigue el método de Sheritt Gordon.

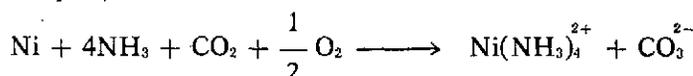
Dado que implica la puesta a punto a nivel industrial de varias operaciones de cambio iónico líquido-líquido, vamos a describir con cierto detalle el procedimiento patentado por Kennecott Copper Corp. En este procedimiento los nódulos son triturados y secados en lecho fluidizado o en secadores rotatorios para eliminar la humedad. Después se muele el producto hasta 20 mallas y se reduce en horno de lecho fluidizado o de soleras múltiples. La operación se practica a 600°C , usando un reductor compuesto por 8 % N_2 , 8 % CO y el resto N_2 y CO_2 , y se reduce el 90 % de Ni, Cu y Co.

Los metales reducidos se lixivian utilizando una lejía lixivadora a base de amoníaco-carbonato amónico que contiene 50-100 g/l de amoníaco y 30-60 g/l de CO_2 , introduciéndose aire en los tanques de lixiviación para oxidar los metales reducidos y hacerlos solubles como complejos amminados en dicho medio. Las reacciones que tienen lugar son del tipo:

Con el cobre,



Con el níquel,



Los lodos de lixiviación se envían a través de un circuito de decantación a contracorriente de varias etapas para extraer el metal solubilizado. Finalmente, después de secos, constituyen la materia prima para la extracción de manganeso por vía térmica. Las lejías procedentes del circuito de lavado y decantación a contracorriente pasan a un circuito de separación por cambio iónico. En primer lugar se separa el cobre de la disolución empleando una disolución de 10 % en volumen de LIX64N (8) en queroseno (el LIX64N está formado por una β -hidroxioxima como agente de extracción principal, junto con una α -hidroxioxima como catalizador, disueltas en queroseno) (9). La fase orgánica conteniendo el cobre se lava con la disolución débilmente ácida, procedente del circuito de extracción del níquel para separar amoníaco y níquel arrastrados. El cobre se extrae de la fase orgánica utilizando una disolución sulfúrica con 150 g. de ácido por litro. El electrolito resultante se convierte en cobre catódico por electrodeposición.

El níquel se extrae de la disolución resultante de recuperar el cobre empleando la fase orgánica con 40 % de LIX64N. El cobalto se precipita de la disolución resultante de extraer el níquel.

También se ha intentado por la Kennecott utilizar una reextracción selectiva, en vez de la extracción selectiva. La ventaja fundamental de la reextracción selectiva radica en que la separación cobre-níquel se hace en condiciones ácidas, con lo que se obtiene una separación más nítida, por lo que el número total de etapas es mucho menor. La extracción global se realiza también con LIX64N y el níquel se recupera de la fase orgánica introduciendo en el circuito el ácido sulfúrico equivalente al contenido de níquel en la fase orgánica, con lo que se obtiene un concentrado de níquel a pH 3 apto para la electroextracción. Para recuperar el cobre se emplea una disolución sulfúrica más concentrada (166 g/l). El cobre residual es solamente 0,6 g/l. Tanto la disolución acuosa de cobre como la de níquel se electrolizan directamente.

Para terminar insistamos en lo ya dicho, que la tecnología está a punto y que seis consorcios internacionales están dispuestos a que la explotación de los nódulos marinos sea una realidad inmediata. Sin embargo, aún no se ha llegado a un régimen jurídico internacional que dé seguridades para operaciones a largo plazo (10).

REFERENCIAS

- (1) D. J. I. EVANS, en *Advances in Extractive Metallurgy*, Instn. of Min. and Met., London, 1968, pág. 831.
- (2) P. G. TORNHILL y otros, *J. of Metals*, 23 (1971), 13.
- (3) A. PINCHES, «Bacterial leaching of an arsenic-bearing sulphide concentrate», en *Leaching and reduction in hydrometallurgy*, Instn. of Min. and Met., London, 1975, pág. 28.
- (4) Y. M. LE NINDRE, A. BERTIN, M. STMA y M. LELEU, *Biolixiviation des minerais sulfurés*, Congreso de Metalurgia de Caen, 1976, Sección de Mineralurgia.
- (5) R. SISSELMAN, *E. & M. J.*, 4 (1975), 75.
- (6) M. BRANDELA, *Etude bibliographique de la preparation et de l'attaque des minerais*, Congreso de Metalurgia de Caen, 1976, Sección de Mineralurgia.
- (7) Dr. JAGDISH C. AGARWAL, Dr. NORMAN BEECHER y otros, *E. & M. J.*, 12 (1976), 74.
- (8) Patente de General Mills, Inc., Minneapolis, U. S. A.
- (9) R. J. WHEWELL y otros, en *Advances in Extractive Metallurgy*, Instn. of Min. and Met., London, 1977.
- (10) McGraw-Hill report, *E. & M. J.*, 1 (1979), 123.

