

PROCESO DE RECUPERACIÓN DE METALES A PARTIR DE MINERALES

OXÍDICOS

La presente divulgación se refiere a un proceso de recuperación de
5 metales valiosos a partir de minerales oxídicos, en particular, a partir de nódulos
polimetálicos. Los nódulos polimetálicos, también llamados nódulos de aguas
profundas o nódulos de manganeso de aguas profundas, son concreciones
rocosas formadas por capas concéntricas de óxidos de hierro y manganeso en
el fondo de los océanos.

10 El proceso divulgado es adecuado para la recuperación de Cu, Co, Ni, Fe
y Mn, que son los principales metales de interés en dichos nódulos polimetálicos.

Hasta la fecha, los nódulos económicamente más interesantes se han
encontrado en la Zona de Fractura Clarion Clipperton (CCFZ). Los nódulos en
esta área contienen normalmente 27 % de Mn, 1,3 % de Ni, 1,1 % de Cu, 0,2 %
15 de Co, 6 % de Fe, 6,5 % de Si y 3 % de Al. Otros elementos de interés económico
son Zn, Mo y tierras raras. Se han encontrado otros depósitos importantes en la
cuenca de Penrhyn, cerca de las Islas Cook, la Cuenca del Perú en el Pacífico
sureste y en una región denominada Campo de Nódulos del Océano Índico
(IONF).

20 Desde los años setenta, se han investigado muchos procesos para tratar
los nódulos polimetálicos. Se puede encontrar una revisión completa reciente de
los procesos disponibles en un artículo de T. Abramovski. *et al.*, Journal of
Chemical Technology and Metallurgy, 52, 2, 2017, 258-269. Kennecott e INCO
intentaron desarrollar procesos industriales. Kennecott desarrolló el proceso
25 amoniacal Cuprion, mientras que varias empresas desarrollaron procesos de

hidrometalurgia en medios de sulfato, cloruro y nitrato. INCO estudió los procesos pirometalúrgicos con producción de una mata. Más recientemente, se ha propuesto la producción de una aleación. Ninguno de estos procesos fue más allá de la escala piloto.

5 El proceso Cuprion se enfrenta a problemas con una baja recuperación de Co, lenta reducción de los nódulos por gas CO y baja calidad del residuo de manganeso. Los procesos de sulfato derivados de procesos lateríticos que utilizan lixiviación en autoclave para rechazar Mn y Fe en el residuo de lixiviación, se enfrentan a problemas tecnológicos en la lixiviación, así como una pobre
10 valorización del Mn. Otros procesos basados en sulfato conducen a un gran consumo de reactivos y/o producción de sulfato de amonio letal. Las rutas de cloruros y nitratos tienen un alto consumo de energía para la regeneración de los reactivos por pirohidrólisis y pirólisis. El secado de los nódulos antes del procesamiento pirometalúrgico también conduce a un alto consumo de energía.

15 En este contexto, cabe señalar que el documento US 3.906.075 divulga un proceso de lixiviación de una sola etapa que utiliza SO₂ y ácido sulfúrico. Mn, Ni, Co y Cu se lixivian simultáneamente. Este documento también ilustra la cristalización del manganeso como MnSO₄, seguido de su descomposición en óxido, generando así SO₂ para su reutilización en la etapa de lixiviación. El
20 MnSO₄ se añade a la etapa de lixiviación, ya que se dice que obliga al Fe a permanecer sin disolver. El Cu se extrae de la única corriente de lixiviado. Se suele utilizar la extracción líquido-líquido, aunque el coste y la complejidad de este proceso son considerables en vista de los volúmenes a tratar.

 Se ha reconocido en la técnica anterior que el Fe en el lixiviado no es
25 deseable, ya que se necesitaría una costosa etapa de desferrización para limpiar

la solución. Por lo tanto, se proponen condiciones de lixiviación relativamente suaves, incluyendo la adición de altas concentraciones de MnSO_4 en la solución de lixiviación. Se supone que las altas concentraciones de SO_4 pueden limitar la solubilidad del Fe; sin embargo, entonces se observan rendimientos de recuperación inferiores a los óptimos para Co y Ni.

El presente proceso, entre otros, se caracteriza por un manejo muy diferente de los problemas relacionados con el Fe. No se intenta en absoluto limitar la lixiviación de Fe en la etapa de disolución de los minerales. Por el contrario, el Fe se disuelve y se mantiene en solución hasta la etapa de cristalización del MnSO_4 . A continuación, se obtiene un residuo mixto de Mn-Fe, que, después del tratamiento térmico, es susceptible de dar como resultado un óxido de Mn-Fe adecuado para la industria del acero o del manganeso. Se obtienen excelentes rendimientos de Cu, Co y Ni, mientras que el Fe se lixivia y valoriza junto con Mn.

La figura 1 proporciona una descripción general del diagrama de flujo, también se incluyen las etapas del proceso y corrientes opcionales. Las etapas del proceso se identifican en la Tabla 1 y las corrientes en la Tabla 2.

Tabla 1: Identificación de las etapas del proceso de acuerdo con la figura 1

ID de etapa del proceso	Descripción
P1	Disolución de los minerales
P2	Recuperación de Cu
P3	Neutralización
P4	Precipitación de Co y Ni
P5	Cristalización de Mn y Fe

ID de etapa del proceso	Descripción
P6	Descomposición térmica
P7	Precipitación de Mn (en purga)
P8	Ósmosis inversa

Tabla 2: Identificación de corrientes de productos en la figura 1

ID de corriente	Tipo	Descripción
R0	Alimentación	Minerales
R1	Residuo	Primer residuo, compuestos insolubles en minerales
R2	Residuo	Segundo residuo, cuando el Cu se precipita usando H_2S
R3	Residuo	Tercer residuo, cuando se usa $CaCO_3$ como agente neutralizante
R4	Residuo	Cuarto residuo, después de que el Co y el Ni se precipiten usando H_2S
R5	Residuo	Quinto residuo, después de que el Mn y el Fe se precipiten por cristalización
R6	Residuo	Sexto residuo, cuando el Mn se precipita de la corriente de purga
R7	Residuo	Séptimo residuo, cuando el quinto residuo se descompone térmicamente

ID de corriente	Tipo	Descripción
S1	Solución	Primera solución, solución de lixiviación que contiene Cu, Co, Ni, Fe y Mn
S2	Solución	Segunda solución, que contiene Co, Ni, Fe y Mn
S3	Solución	Tercera solución, neutralizada, Co, Ni, Fe y Mn
S4	Solución	Cuarta solución, que contiene Mn y Fe
S5	Solución	Quinta solución, aguas madres que contienen una pequeña parte de Mn y Fe
S5a	Solución	Primera fracción de la quinta solución, recirculada a la etapa de disolución
S5b	Solución	Segunda fracción de la quinta solución, corriente de purga
S6	Solución	Sexta solución, solución salina agotada
S7	Solución	Séptima solución, esencialmente H ₂ O
S8	Solución	Octava solución, esencialmente una solución salina concentrada

El proceso divulgado adecuado para la recuperación de Cu, Co, Ni, Fe y Mn de minerales oxídicos, comprende las etapas de disolución de los minerales en condiciones ácidas, usando H₂SO₄ y SO₂, obteniendo así una primera solución que contiene Cu, Co, Ni, Fe y Mn y un primer residuo, seguido de separación S/L de la primera solución y del primer residuo.

Un pH de punto extremo adecuado para esta etapa sería preferiblemente

2 o menor. A continuación, se observan buenos rendimientos de lixiviación para los metales que se pretenden recuperar, incluyendo Fe. El SO₂ se inyecta directamente en la solución de lixiviación en una cantidad que es preferiblemente estequiométrica con respecto a los metales que se deben reducir.

5 De acuerdo con una primera alternativa, el Cu en solución se puede recuperar por precipitación como un sulfuro mediante la adición de un compuesto que contiene sulfuro, o como un metal mediante la adición de un metal que se oxida más fácilmente que el Cu, obteniendo así una segunda solución que contiene Co, Ni, Fe y Mn y un segundo residuo que contiene Cu y separación
10 S/L de la segunda solución y del segundo residuo.

De acuerdo con una segunda alternativa, el Cu se puede recuperar mediante extracción, utilizando electroobtención o SX, obteniendo así una segunda solución ácida que contiene Co, Ni, Fe y Mn y una corriente que contiene Cu.

15 Durante esta etapa de recuperación de Cu, el pH puede disminuir algo debido a los protones liberados, en particular cuando el Cu se precipita usando H₂S o NaHS como compuesto portador de sulfuro. Esta disminución del pH no tiene efectos perjudiciales más que requerir más compuestos que consuman ácido que actúen como agentes neutralizantes en la siguiente etapa del proceso,
20 que es la neutralización a pH 2 a 5 de la segunda solución mediante la adición de los primeros compuestos que consumen ácido, obteniendo así una tercera solución neutralizada que contiene Co, Ni, Fe y Mn.

En una etapa posterior, el Co y el Ni se precipitan mediante la adición de un compuesto que contiene sulfuro a la tercera solución, obteniendo así una
25 cuarta solución que contiene Fe y Mn, y un cuarto residuo que contiene Co y Ni,

que están separados.

Durante esta etapa de recuperación de Co y Ni, el pH puede volver a disminuir algo más debido a los protones liberados. Se pueden agregar más agentes de neutralización, para alcanzar un pH de 2 a 7. De hecho, se prefiere
5 operar la siguiente etapa, que es la cristalización de Mn y Fe, sobre una solución neutralizada para evitar la corrosión del equipo.

En la etapa de neutralización, CaCO_3 se puede utilizar como compuesto que consume ácido. Esto produce yeso, un sólido que preferiblemente debe separarse en una etapa adicional de separación S/L. La producción de sólidos
10 que requieren filtración se puede evitar o minimizar mediante el uso de MnCO_3 o $\text{Mn}(\text{OH})_2$ como agente de neutralización. Estos dos productos se pueden generar ventajosamente en el tratamiento de una corriente de purga, como se describe a continuación.

El Mn y el Fe se recuperan juntos de la cuarta solución mediante
15 cristalización, obteniendo así una quinta solución (aguas madres) que contiene una parte menor del Mn, y un quinto residuo que contiene la mayor parte del Mn y del Fe. Los cristales se separan de las aguas madres.

La cristalización de Mn y Fe se puede realizar mediante evaporación. De manera alternativa, la cristalización puede ser inducida mediante calentamiento,
20 ya que los límites de solubilidad de Mn y Fe disminuyen fuertemente con la temperatura. Entonces se prefiere una temperatura de más de 120 °C, o incluso de más de 170 °C.

Las aguas madres todavía contendrán algo de Mn y Fe disueltos residuales, ya que la cristalización no agotará completamente estos elementos
25 en las aguas madres. Estos metales se pueden recuperar de acuerdo con la

siguiente realización.

En el presente documento, las aguas madres se dividen en una primera y segunda fracción, recirculando la primera fracción a la etapa de disolución. El Mn y Fe en la segunda fracción (corriente de purga) se precipitan como carbonatos o hidróxidos mediante la adición de segundos compuestos que consumen ácido, como Na_2CO_3 o NaOH , obteniendo así una sexta solución empobrecida en Mn y Fe, y un sexto residuo rico en Mn y Fe, que están separados. Refiriéndose a la descripción anterior, es ventajoso hacer recircular estos carbonatos o hidróxidos como compuestos que consumen ácido a la etapa de neutralización.

La corriente de purga también proporcionará una salida a elementos menores como Na y K, que de otro modo podrían acumularse a niveles no deseados cuando el proceso se ejecuta de forma continua. Los segundos compuestos que consumen ácido son ventajosamente a base de Na o K, ya que los compuestos a base de Ca conducirían a la dilución del Mn en el yeso.

Otra realización se refiere a un proceso que comprende las etapas de descomposición térmica del quinto residuo, obteniendo así un séptimo residuo oxidico que contiene Mn y SO_2 , y la separación y recirculación del SO_2 a la etapa de disolución. La descomposición térmica en este proceso se logra calentando el producto de 850 a 1000 °C.

Otra realización se refiere a un proceso que comprende las etapas de ósmosis inversa de la sexta solución, obteniendo así agua esencialmente pura y una solución salina concentrada. El agua se puede reutilizar en una etapa anterior, por ejemplo, para lavar los residuos, y luego se recircula a la etapa de disolución de los minerales. La solución salina concentrada se puede descargar.

Otra realización se refiere a cualquiera de los procesos anteriores, en donde los minerales son nódulos de aguas profundas.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención.

Ejemplo 1: Neutralización usando CaCO_3

5 Se mezcla 1 kg (en seco) de nódulos polimetálicos molidos a D50 de 100 μm en 3,1 l de agua. La suspensión se agita continuamente a 500 rpm y se calienta a 95 °C. Durante 1,5 horas, un total de 510 g de gas SO_2 se introduce mediante soplado en la suspensión. Posteriormente, 280 g de H_2SO_4 se agrega lentamente en 2 horas. Durante esta adición, algo de SO_2 se libera de la solución,
10 lo que da como resultado un consumo efectivo de 400 g. Se alcanza un pH de 1,6. La suspensión se separa por filtración. La solución contiene 9 g/l de H_2SO_4 . Los sólidos se lavan.

El Cu de la solución se precipita en una primera precipitación de sulfuro. De ese modo, la solución se lleva a 80 °C y se agita continuamente a 300 rpm.
15 Se sopla argón sobre la superficie del líquido. Durante 2 horas, 6,2 g de H_2S (es decir, de acuerdo con una estequiometría del 100 %) se burbujea a través de la solución. La suspensión se filtra y los sólidos se lavan con agua y se secan en una estufa de vacío a 40 °C. Esta solución ahora contiene 14 g/l de H_2SO_4 .

La solución debe neutralizarse para lograr una precipitación exitosa de Ni
20 y Co. Para este fin, la solución se lleva a 75 °C, se agita a 300 rpm y se sopla argón sobre la superficie del líquido. 51,2 g de CaCO_3 se ponen en suspensión en 0,15 l de agua. Esta suspensión se agrega lentamente a la solución. Se forma yeso, que se separa. El pH de la solución alcanza entonces el valor objetivo 3.

El Ni y el Co se recuperan de la solución usando NaHS. La solución se
25 lleva a 70 °C y se agita continuamente a 300 rpm. Se sopla argón sobre la

superficie del líquido. Se añaden a la solución 264 ml de solución de NaHS que contiene 38 g de S/L (es decir, de acuerdo con una estequiometría del 120 %) a una velocidad de 3 ml/min. La suspensión se filtra y los sólidos se lavan con agua y se secan en una estufa de vacío a 40 °C.

- 5 La solución se carga en un autoclave y se lleva a 176 °C. Bajo estas condiciones, la solubilidad de ambos MnSO_4 y FeSO_4 disminuye, dando como resultado su cristalización. Los cristales se separan de la fase líquida mediante filtración en caliente para evitar la redisolución de los cristales.

Las cantidades y composiciones de los diferentes filtrados y residuos se dan en la Tabla 3. Los rendimientos de las etapas de disolución (P1) y precipitación (P2, P4, P5) se dan en la Tabla 4.

Tabla 3: Cantidades y composiciones (soluciones en l y g/l, residuos en g y % en peso)

ID de corriente	Masa (g)	Volumen (l)	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
R0	1000,0	-	29	1,3	0,25	1,2	6,2	6,3	2,7
S1	-	3,59	80	3,6	0,69	3,2	12	0,0	2,2
R1	300,0	-	0,97	0,04	0,01	0,16	6,4	21	6,4
S2	-	3,59	80	3,6	0,69	0,0	12	0,0	2,2
R2	17,3	-	0,0	0,0	0,0	66	0,0	0,0	0,0
S3	-	3,74	77	3,4	0,66	0,0	11	0,0	2,1
S4	-	3,74	77	0,0	0,0	0,0	11	0,0	1,8
R4	28,1	-	1,0	46	8,8	0,0	1,5	0,0	3,9
S5	-	3,66	9	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,06
R5	900,45	-	28	0,0	0,0	0,0	4,0	0,0	0,7

Tabla 4: Rendimientos de metales (en %) por etapa del proceso

ID de etapa del proceso	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
P1	99	99	99	96	69	0	29
P2	0	0	0	100	0	0	0
P4	0,1	100	100	100	1	0	14
P5	88	0	0	0	85	0	97

Los rendimientos de metales por etapa del proceso se consideran los más
5 satisfactorios.

Ejemplo 2: Neutralización usando MnCO_3

Este ejemplo es análogo al ejemplo 1. Sin embargo, los carbonatos de Mn y Fe recirculados se usan como agente neutralizante en lugar de CaCO_3 . Consecuentemente, no se forma yeso y se elimina la etapa de filtración
10 correspondiente.

Después de la precipitación de Cu, la solución necesita ser neutralizada. Para este fin, una fracción de la suspensión bombeable, preparada como se muestra a continuación, se agrega lentamente a la solución como compuestos que consumen ácido. Al agregar una cantidad que contenga 58,8 g de una
15 mezcla de carbonatos de Mn y Fe, el pH de la solución alcanza el valor objetivo de 3.

A continuación, el Mn y el Fe se recuperan por cristalización, de acuerdo

con el ejemplo 1.

El Mn y el Fe aún presentes en las aguas madres después de la etapa de cristalización se precipitan como carbonatos mediante la adición de 66,8 g de Na_2CO_3 . Se filtra la suspensión y se lava y se seca el residuo. Contiene 92,4 g de una mezcla de carbonatos de Mn y Fe. A continuación, este residuo se diluye con 0,28 l de agua para crear una suspensión bombeable. Parte de esta suspensión se usa como compuestos que consumen ácido en la etapa descrita anteriormente.

Cabe señalar que en un proceso continuo, sería ventajoso realizar la etapa de precipitación en solo una fracción de las aguas madres, esta fracción está determinada por la necesidad de compuestos que consumen ácido en la etapa de neutralización. El resto de las aguas madres se puede recircular después a la etapa de disolución.

Las cantidades y composiciones de los diferentes filtrados y residuos se dan en la Tabla 5. Los rendimientos de las etapas de disolución (P1) y precipitación (P2, P4, P5) se dan en la Tabla 6.

Tabla 5: Cantidades y composiciones (soluciones en l y g/l, residuos en g y % en peso)

ID de corriente	Masa (g)	Volumen (l)	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
R0	1000,0	-	29	1,3	0,25	1,2	6,2	6,3	2,7
S1	-	3,59	80	3,6	0,69	3,2	12	0,0	2,2
R1	300,0	-	0,97	0,04	0,01	0,16	6,4	21	6,4
S2	-	3,59	80	3,6	0,69	0,0	12	0,0	2,2
R2	17,3	-	0,0	0,0	0,0	66	0,0	0,0	0,0

ID de corriente	Masa (g)	Volumen (l)	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
S3	-	3,77	83	3,4	0,66	0,0	13	0,0	2,1
S4	-	3,77	82	0,0	0,0	0,0	12	0,0	1,8
R4	28,2	-	1,1	46	8,8	0,0	1,7	0,0	3,9
S5	-	3,67	10	0,0	0,0	0,0	1,9	0,0	0,06
R5	973,2	-	28	0,0	0,0	0,0	4,1	0,0	0,7
R6	58,8	-	40	0,0	0,0	0,0	7,6	0,0	0,0

Tabla 6: Rendimientos de metales (en %) por etapa del proceso

ID de etapa del proceso	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
P1	99	99	99	96	69	0	29
P2	0	0	0	100	0	0	0
P4	0,1	100	100	100	1	0	14
P5	88	0	0	0	85	0	97

Aunque los rendimientos por etapa del proceso son igualmente
5 satisfactorios como en el ejemplo 1, el rendimiento global de Mn será mayor al aplicar el método de neutralización de acuerdo con el ejemplo 2. De hecho, la mayor parte del Mn en las aguas madres después de la cristalización se recuperará en este caso y se sacará en la etapa de cristalización.