

Obtención de sulfato manganeso a partir de minerales cubanos de baja ley

E. LEDÓN RAMOS

Lab. de Química General. Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, Cuba

Recibido: 28 de diciembre de 1976

Recibido: 29 de julio de 1977

ABSTRACT. We studied the production of manganese II sulfate from residues of cuban mines, where it appears as beta MnO_2 in concentration lower than 35%. After grinding and sieving, the mineral is subjected to a reductive process under several conditions of reducing materials, temperature, time and concentration. In the laboratory scale experiments we used separately as reducing agents, propane-butane mixtures, carbon black, bagasse, bagasse powder, sawdust, and sulfurous acid. All these processes, except the last one, require a further lixiviation with H_2SO_4 and in a following stage of purification we could obtain manganoous sulfate solutions appropriate to our purpose: preparation of homogeneous mixtures suitable for industrial production of gamma MnO_2 . Besides different results obtained with diverse operational parameters, we analyze the different stages with emphasis in experimental details. At the end, the most relevant, in our judgement, conclusions are given.

RESUMEN. Estudiamos la producción de sulfato de manganeso II a partir de colas de las minas cubanas, donde en concentraciones inferiores al 35 por ciento, aparece como una de las fases mayoritarias el beta- MnO_2 . Previamente a la molienda y tamización, se somete al mineral a un proceso reductor bajo diversas condiciones de material reductor, concentración, tiempo y temperatura. En los experimentos, siempre a escala de laboratorio, utilizamos separadamente como reductores, mezcla gaseosa de propano-butano, negro de humo, bagazo, bagacillo, aserrín y ácido sulfuroso. Todos estos procesos, menos el último, requieren una posterior etapa de lixiviación con ácido sulfúrico; y en un estadio siguiente de purificación, se logran disoluciones de sulfato manganeso adecuadas a la finalidad del trabajo: preparación de mezclas homogéneas aptas para la obtención industrial de gamma-dióxido de manganeso. Además de los resultados obtenidos con diversos parámetros operacionales, destacamos un análisis de las distintas etapas en el que se enfatiza el detalle experimental. Termina la exposición con un señalamiento de las, a nuestro juicio más relevantes conclusiones.

INTRODUCCION

El desarrollo de los tópicos cubiertos en el título y en el resumen de este trabajo fue llevado a cabo según se describe a continuación. Hemos con intención suprimido la presentación de datos tubulados o gráficos que no fueran estrictamente requeridos. Así también la discusión y análisis se enfoca hacia las más relevantes incidencias, sin tocar siquiera interesantes aspectos que juzgamos no indispensables presentar ahora. El fundamento técnico económico fue expuesto anteriormente¹.

MATERIALES Y METODOS

Molienda, tamizado y representatividad de las muestras.

Preparando las condiciones para un posterior proceso reductivo, se alcanzaron fracciones de polvo mineral que pasaban el tamiz de 85 micrones. Para ello empleamos mortero de hierro en las contusiones requeridas como etapa previa al empleo del molino de bolas. La separación granulométrica fue efectuada en tamiz de adecuada malla accionado mecánicamente en vibrador.

Las fracciones que no tamizaron a 85 micrones eran de nuevo llevadas al molino. La mayor dureza de la sílice, comparada a la de la pirolusita y magnetita, provocó que las fracciones finales enriquecieran gradualmente en sílice, al par que decrecían su concentración en la forma oxidada y única presente, de manganeso. Este proceder, poco usual, nos permitió explorar en las reducciones un perfil de composición que juzgamos interesante.

Control analítico.

Además de tres métodos volumétricos muy conocidos, y del previo análisis espectrográfico semi-cuanti, se utilizó como análisis de rutina la determinación de Mn^{2+} con EDTA. Bajo estos patrones se estudiaron minerales de entrada, licores y residuos.

Reducción de las colas.

Fue ensayada con propano-butano a 550°, con negro de humo, bagazo, bagacillo y aserrín a 600°. Empleamos también H_2SO_3 como reductor

a temperatura ambiente. Todas las reducciones de vía seca y reductor sólido fueron desarrolladas en crisol tapado.

Lixiviación.

El H_2SO_4 1F o 2F fue el agente lixivante para todos los productos de las piroreducciones; siempre fue necesaria la agitación mecánica en tiempo no menor de 1 hora. El ácido resultaba sub-estochiométrico en su acción salificante, aunque se añadía en exceso respecto al Mn presente en el mineral.

Separación de fases.

Utilizamos filtraciones por gravedad o baja presión reducida combinadas con previas decantaciones escalonadas a pH 4 y 1; la primera de éstas, separativa para el hierro y el aluminio: Buena parte de la sílice (en magnitud necesaria para el fin propuesto) quedó retenida en la otra etapa a menor pH.

RESULTADOS Y DISCUSION

Sobre los ensayos anteriormente expuestos cabe justificar brevemente algunos aspectos:

1. Las sucesivas molidas y tamizaciones, con utilización por separado de cada porción, nos permitió explorar masas a reducir cuyas riquezas en MnO_2 varió desde el 34 hasta el 22 por ciento. Tal aconteció debido a las diferentes durezas del MnO_2 , la sílice y el Fe_3O_4 .
2. La elevada higroscopicidad del MnO_2 explica su más rápida tamización cuando se efectuaba a elevada temperatura (alrededor de 100°C).
3. Conocidos los tenores en Ca y Mg, para minerales, licores y reducidos, las titulaciones de Mn^{2+} ofrecieron notable ventaja en tiempo de operación sin que, para nuestros fines, resultada comprometida la exactitud.
4. Las reducciones de vía seca dan origen a óxidos básicos, provenientes en parte de los silicatos; éstos, además, resultan en general, transformados hacia formas más solubles en ácido. Así resulta que el H_2SO_4 , estequiométrico para el manganeso, devenga limitante frente al mineral reducido. La disolución del Mn II es ya completa en unos 40 minutos,

aunque después continúan otras salificaciones que incrementan la sílice disuelta por ataque a silicatos y aumento del pH.

5. Reducir el mineral con H_2SO_3 saturado a temperatura ambiente y agitación mecánica, representa un tiempo de operación 12 veces menor que el empleado en las piroreducciones, aunque el rendimiento no alcanza a 80 por ciento. Estas cifras se calculan sobre el lixiviado final, y están afectadas por la fracción no reducida y por la retención en la separación de fases. Es razonable admitir que afinando la granulometría y la separación de fases, puedan alcanzarse valores más altos.

6. Mientras la reducción con carbón (técnica muy conocida)³ requiere 600°C , la transformación a Mn II, mediante bagazo, bagacillo o aserrín, rinde por igual a 300°C . Es ello así porque la pirolisis de materiales celulósicos y de lignina, libera gases reductores ya por debajo de 300°C (CO , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, etc)⁵ y son éstos los que actúan sobre el mineral. Se trata así de reacciones heterogéneas gas-líquido, que proceden por acción de superficie, más rápido que los cambios sólido-sólido (mineral-carbón). Es obvia la ventaja de este proceder, rebajando en un 33 por ciento la temperatura absoluta de operación.

7. La separación de fases es un paso crítico. Se imponen⁴ la eliminación del hierro como FeO_3H_3 , favorecida a $\text{pH} = 4$ y la separación de buena parte de la sílice como H_2SiO_4 , que requiere un pH cercano a la unidad². Además, ambos precipitados tienen estructura de gel; esto determina dificultosas filtraciones que no mejoran sensiblemente bajo presión reducida y elevación de temperatura. Tal situación, en plan de compromiso, nos llevó a las decantaciones escalonadas.

Resumen comparativo de los métodos empleados.

Características comunes:

- a. molienda y tamización a 85 micrones para el mineral.
- b. conveniencia de depósitos para la sedimentación.
- c. lavado extractivo de los residuales sólidos.
- d. necesidad de eliminar el hierro.
- e. semejantes tiempos de agitación en las lixivaciones correspondientes a la vía seca de reducción.

Características diferenciales:

- a. mucho menor tiempo de reducción cuando se emplea la vía húmeda.
- b. menor consumo energético en la vía húmeda.
- c. menor volumen de residuos en la vía húmeda.
- d. rendimiento de la reducción ligeramente favorable a la vía seca.

CONCLUSIONES

1. No resultaría práctica la reducción del mineral colocándolo en lecho estático frente a un flujo de hidrocarburos gaseosos bajo temperatura estacionaria de 570°C. En tales condiciones el rendimiento siempre fue inferior al 30%.
2. Es eficiente (78% de rendimiento) la reducción de colas con negro de humo o con carbón vegetal. Tiempo mínimo 1 hora, temperatura 600°C.
3. Tanto el bagazo, como el bagacillo y el aserrín, desarrollan reducciones eficaces a 300°C en 1 hora. Rendimiento alrededor de 80%.
4. La reducción mediante ácido sulfuroso se lleva a cabo sin calentar, en cinco minutos y con rendimiento de 75%.
5. En todos los métodos ensayados se presenta como limitante práctico la velocidad de filtración. Tal nos hace, dentro del marco de aplicación industrial, recomendar, como técnica de fraccionamiento, la sedimentación combinada con decantación y filtración.

RECONOCIMIENTOS

Se destaca y agradece la asidua y eficiente labor del co. Nilo Torres Goicolea en la que no faltó nunca la atinada observación. Se aprecia en lo que vale al co. Oscar Pomares su contribución muy valiosa en análisis espectral.

Para todos los compañeros de nuestro laboratorio, eficientes y muy frecuentes colaboradores nuestros queda la más sentida expresión de gratitud.

Conste también el mantenido interés, hecho realidad por los personales de la Fábrica de Pilas YARA y de la Empresa de Minería, siempre dispuestos a prestarnos su valiosa ayuda.

REFERENCIAS

1. LEDÓN E. Informe en el V Seminario CNIC, 1975.
2. GUERRA J. CUJAE. Comunicación oral.
3. RECKNER. Electrochemistry. 536.
4. Ibid.
5. FIESSER-GIRAL. Química Orgánica. Ed. Atlante.