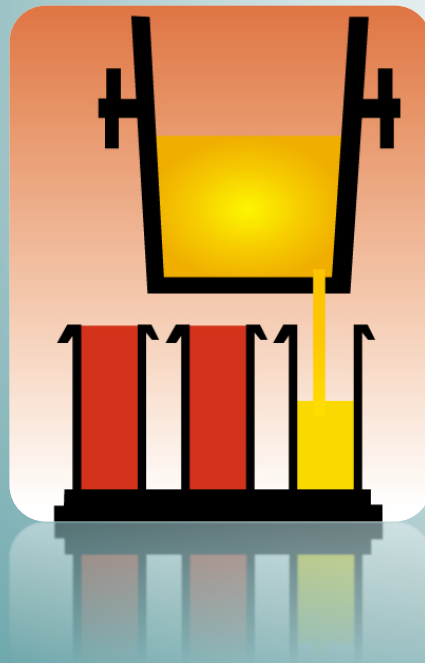


Metalurgia y Siderurgia

Bloque 2. Procesos Metalúrgicos Unitarios



María Luisa Payno Herrera

Jesús Setién Marquínez

DPTO. DE CIENCIA E INGENIERÍA DEL
TERRENO Y DE LOS MATERIALES

Este tema se publica bajo Licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/)

BLOQUE 2. Procesos Metalúrgicos Unitarios

Métodos generales de extracción de un metal de su mena

- Vía seca o pirometalurgia
 - Calcinación o tostación
 - Fusión
 - Volatilización
 - Electrolisis de sales fundidas
- Vía húmeda o hidrometalurgia
 - Disolución o lixiviación
 - Purificación o concentración
 - Amalgamación o destilación de la amalgama
 - electrolisis

Tratamientos por vía seca o pirometalurgia

- Calcinación o tostación

Es la operación por vía seca en la que obtenemos el metal sin fusión y sin evaporación

Puede ser:

- Sin modificación química
- Con modificación química

- Sin modificación química

Tiene por objetivo modificar las condiciones físicas del producto que se calcina y puede ser:

- Deseccación
- Caldeo para separación de dos o más cuerpos

- Desecación

Es la encargada de eliminar un compuesto líquido que impregna el mineral. Normalmente es agua o disolvente

Ventajas

- Facilitar el manejo posterior del producto
- Reducir coste del transporte
- Aumentar la capacidad de trabajo de los aparatos
- Preservar los productos durante el almacenamiento

- **HAY QUE VALORAR SIEMPRE LO QUE ENCARECE LA DESECACIÓN**

- Caldeo para separación de dos o más cuerpos

Es el tratamiento que se le da a una mena con objeto de que su parte útil quede al estado sólido e inalterable, pero que parte de la ganga pase al estado líquido o de vapor

Es el tratamiento que se da a las pizarras bituminosas cupríferas para separarles los aceites que poseen

Calcinación con descomposición química

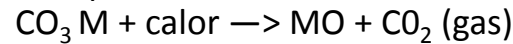
- Calentamiento sin fusión
- Pretende una modificación química generalmente se la denomina tostación que puede ser:
 - Simple
 - Oxidante
 - Clorurante
 - Carburante
 - Magnetizante
 - Aglomerante

Tostación simple

- Calentamiento sin fusión o fusión incipiente de la mena
- Solamente intervienen mena y combustible
- El metal queda combinado y en forma sólida, no hay volatilización, ni fusión
- Es siempre endotérmica

Reacciones:

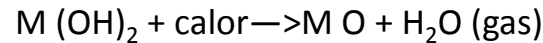
- Descomposición de los carbonatos metálicos:



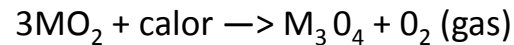
- Descomposición de los sulfatos metálicos:



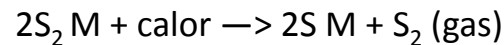
- Descomposición de los hidróxidos:



- Descomposición de los óxidos:



- Descomposición de los sulfuros dobles:



Aplicaciones de la tostación simple

- Su aplicación principal es para menas en forma de carbonatos o sulfatos
- En primer lugar se produce la pérdida de agua libre que no finaliza hasta temperatura mayor de 100°C
- El agua combinado (hidratación) termina a 500°C que es cuando comienza la descomposición de los hidróxidos
- Entre 200 y 700°C se disocian los carbonatos y sulfatos, pero los alcalinotérreos se disocian a 1.000°C

Tostación oxidante

- El proceso consiste en el calentamiento sin fusión de una mena en contacto con un agente oxidante
- El agente oxidante generalmente es oxígeno del aire o un compuesto químico (óxido, nitrato) que al descomponerse proporcione el oxígeno
- La temperatura debe de ser lo suficientemente alta para que el equilibrio se desplace hacia la descomposición de la mena.
- Si la temperatura es demasiado alta se funde la superficie e impide la oxidación
- Se necesita exceso de aire, por encima del oxígeno teórico, para compensar la dilución en gases producidos

Factores que influyen en el proceso

- Temperatura: depende del tipo de mena y tipo de horno. Mayor de 500°C y generalmente entre 750-950°C
- Concentración de oxígeno: a mayor concentración de oxígeno más velocidad de reacción y menor pérdida de calor por el exceso de aire y nitrógeno (se inyecta aire enriquecido con oxígeno)
- Forma de presentación de la mena: más dividida, mayor velocidad de reacción pero más arrastre de partículas de mena por los gases
- Siempre se forma el óxido con mayor % de metal

Tostación oxidante

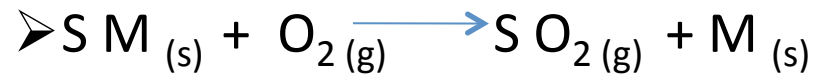
- El objetivo puede ser:
 - Descomponer a la mena produciendo el metal libre (extracción directa) (1)
 - Descomponer la mena dando un compuesto (óxido o sulfuro más sencillo) donde el metal sea más fácil de separar (2)
 - Descomponer la mena en otros compuestos intermedios para una transformación posterior (tostación parcial) (3)

Tostación oxidante

Extracción directa (1)

- Objetivo:
 - Descomponer la mena en un gas y el metal a obtener

Reacción:



Temperatura:

- Depende del tipo de mena, generalmente $> 400^{\circ}\text{C}$

Tostación oxidante

- **Transformación en un compuesto más fácil de reducir (2)**
- De un óxido en otro óxido en el que el metal M tenga menos afinidad por el oxígeno
 - $4 M_3 O_{4(s)} + O_{2(g)} = 6 M_2 O_{3(s)}$
- Transformar un sulfuro en un óxido o “tostación a muerte”
 - $2 M S_{(s)} + 3 O_{2(g)} = 2 MO_{(s)} + S O_{2(g)}$
- Transformar un sulfuro en un sulfato soluble para seguir el proceso por vía húmeda
 - $S M_{(s)} + O_{2(g)} = SO_4 M_{2(s)}$

“Tostación a muerte”

- La reacción es exotérmica (200-750°C) y dependiendo del tipo de mena puede no necesitarse combustible auxiliar. Se producen pérdidas de calor por la salida de gases y calcinado, por las paredes del horno
- También influye el contenido de azufre que puede tolerarse en la calcine. Cuanto más bajo más necesidad de temperatura en el horno
- Hoy para ahorrar energía se utilizan varios factores:
 - precalentamiento de la carga
 - preparación de la carga (contenido en azufre, tamaño de grano)
 - Control de la atmosfera del horno y recirculación de gases
 - Fluidificación del lecho

Tostación parcial

- Objetivo: transformar la mena por oxidación parcial, quedando el metal parte en su forma química original y parte como óxido
- Variantes: según se procese el producto de la tostación parcial tenemos:
 - Tostación parcial previa a una reacción
 - tostación parcial previa a una fusión

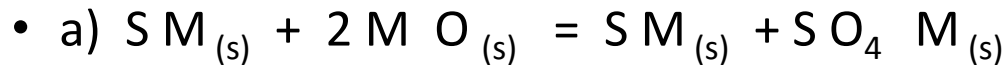
Tostación parcial previa a una reacción

- Tiene por objeto no verificar la oxidación completa de los sulfuros, para obtener un tostado que contenga una parte de sulfuro sin reaccionar mezclada con óxido, para posteriormente realizar una reacción entre el óxido formado y el sulfuro no oxidado

- **Reacción inicial**

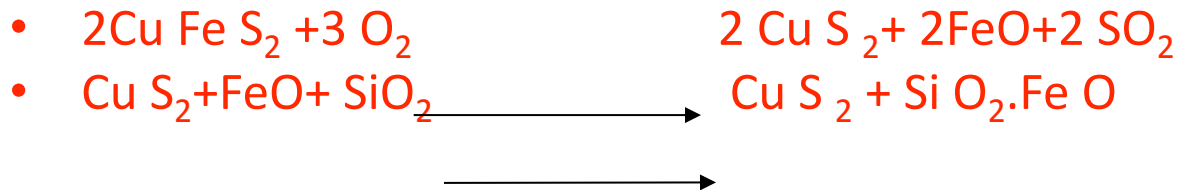


- **Reacciones posteriores**



Tostación parcial previa a una fusión

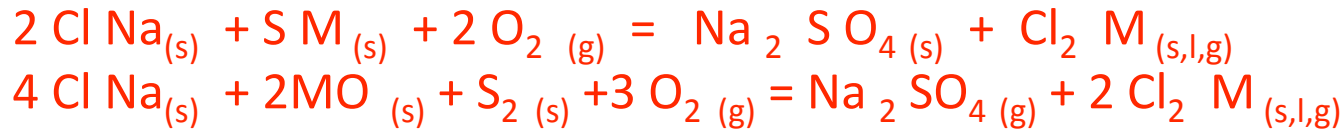
- Objetivo: separar dos metales M_1 , M_2 presentes en una mena compleja sulfurada
- Fundamento: eligiendo convenientemente la temperatura en función de la afinidad de ambos metales se consigue que uno de ellos pase a óxido y el otro quede como sulfuro
- En la reacción posterior de fusión añadiendo los reactivos adecuados podemos separar uno de los metales en estado fundido y el otro en forma de escoria



Tostación Clorurante

- Objetivo: transformar una mena (sulfuro, óxido) en un cloruro soluble o volátil para su posterior tratamiento

Reacciones:



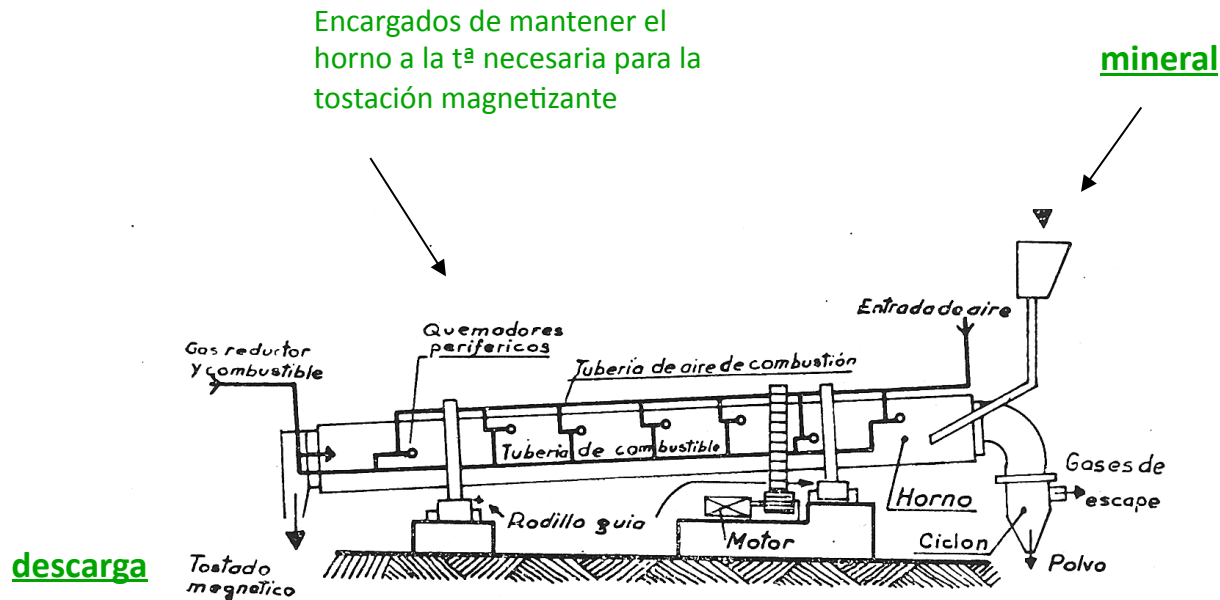
- Reactivos: cualquier cloruro, pero por razones económicas se emplean:
 - Mg Cl₂
 - Ca Cl₂
 - Na Cl
 - cloro gas

Tostación Carburante

- Fundamentalmente es un tratamiento para los aceros que consiste en modificar la superficie de un acero para aumentar sus propiedades mecánicas (generalmente dureza)
- Existen dos procesos:
 - Cementación (se añade solo carbono)
 - Carbonitruración (se añaden carbono y nitrógeno)

Tostación magnetizante

- Objetivo: transformar Fe_2O_3 (no magnético) en Fe_3O_4 (magnético) por calentamiento entre 700-800°C posibilitando la separación y concentración magnética posterior
- Proceso: un combustible quemado en atmosfera pobre en oxígeno genera el calor y los gases reductores necesarios para la transformación química.
- Se realiza en un horno rotatorio en contracorriente



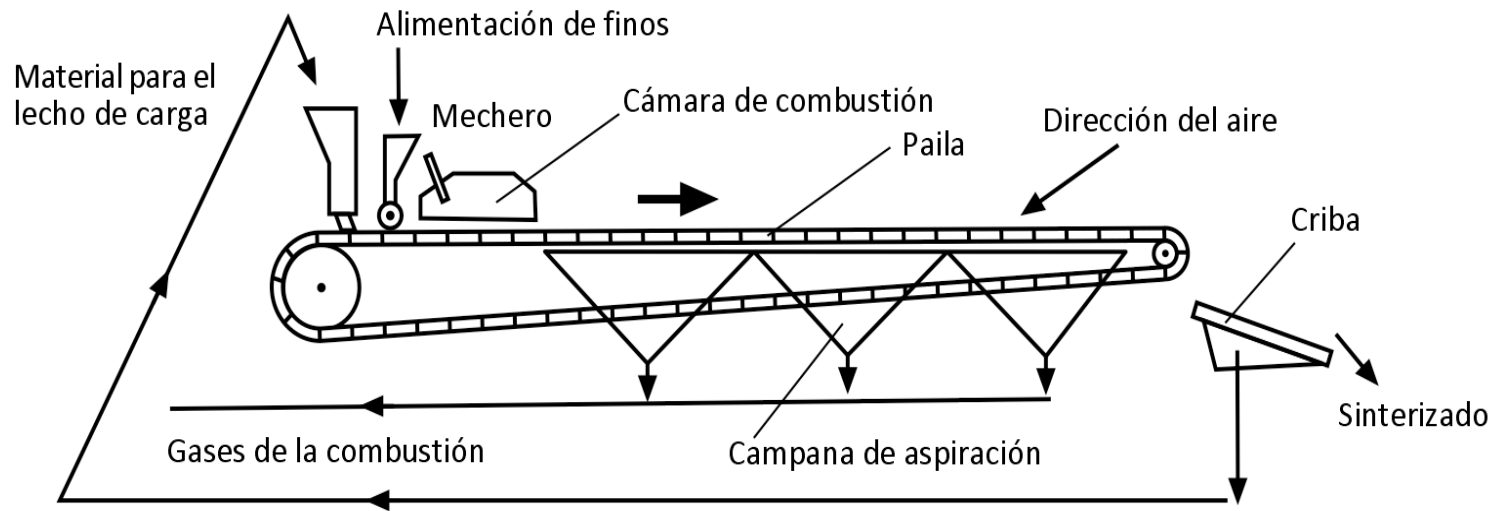
Horno rotativo para tostación magnetizante.

Tostación aglomerante

- Existen dos variantes:
 - Tostación por núcleos, cuyo objetivo es enriquecer el mineral en un metal. El caso mas frecuente es el de piritas cupríferas
 - Pila exterior de pirita
 - Oxidación exotérmica espontánea
 - Fusión de sulfuro de cobre que se concentra en el interior y queda revestido por capa de óxido de Fe
 - Fragmentación y separación

Bloque 2. Procesos Metalúrgico Unitarios

- Sinterización es una aglomeración de polvo de mineral (<10mm...) que se produce cuando el aire oxida superficialmente y funde exteriormente las partículas que se aglomeran. Si el mineral no tiene azufre y no se genera calor se agrega cok en polvo
- Variables en la sinterización : menores pérdidas de polvo, mejor transmisión de calor, mejor resistencia mecánica, mejor circulación de gases



Cinta de sinterización

Fusión

- Proceso metalúrgico que origina un producto en estado fundido: un metal no apto aun para su uso comercial o un producto intermedio (mata, Speiss)
- Variantes:
 - Sin modificación química
 - con modificación química

Fusión sin modificación química

- el metal permanece, como igual compuesto químico que en la mena tipo:
 - separación de un metal de su ganga
 - fusión de un metal
 - preparación de una aleación
 - afinado de un metal

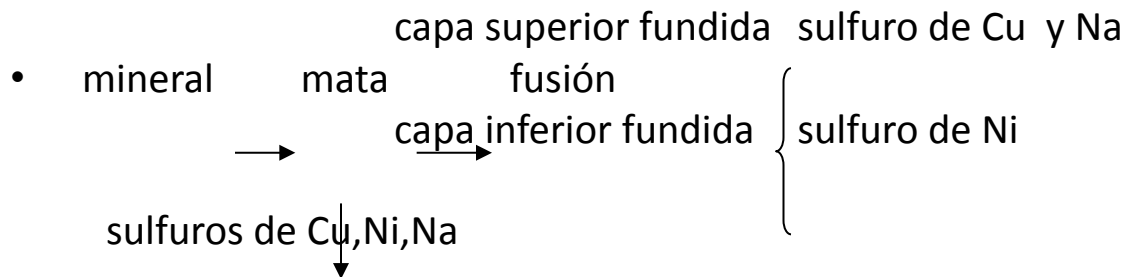
Fusión con modificación química

- se adicionan reactivos y el metal o la ganga varían su composición química
 - oxidante
 - reductora
 - con precipitación escorificante
 - carburante
 - sulfurante
 - complejas

Fusión sin modificación química

a) Separación de un mineral de su ganga

- se consigue separar metal y ganga por que:
 - t fusión del metal < t fusión de la ganga
 - t fusión del metal > t fusión de la ganga
 - t fusión del metal \approx t fusión de la ganga (pero formando dos capas de líquido no miscible)
- Ejemplo. Metalurgia del níquel



Fusión sin modificación química

b) Fusión de un metal

- Operación necesaria para obtener el metal en lingote comercial
- No se produce reacción en la masa principal pero suceden reacciones secundarias que afectan a la calidad del producto
- Las reacciones secundarias pueden ser producidas por las propias impurezas presentes en el metal o por el contacto con otros elementos del proceso (paredes del horno, atmósfera, moldes)
- Los tipos de reacciones secundarias pueden ser:
 - Disolución ordinaria en el metal líquido
 - Formación de una aleación superficial entre metal y material del molde
 - Transferencia de sólido hacia interior del lingote por diferencia de temperaturas
 - Reacción entre metal e impurezas o entre diferentes elementos presentes como impurezas

Fusión sin modificación química

C) Preparación de una aleación

- Se obtiene una aleación por fusión de sus constituyentes en proporción determinada por las propiedades a alcanzar y por el diagrama de equilibrio
- Se producen reacciones secundarias:
 - Oxidación
 - Disolución de gases
 - Volatilización
- La temperatura viene determinada por las exigencias del diagrama de equilibrio y por la necesidad de minimizar las reacciones secundarias

Fusión sin modificación química

d) Afino por licuación

- Se basa en el distinto punto de fusión del metal y de las impurezas
- En la separación por densidades entre el metal y las impurezas, ambos en estado líquido
- En el distinto punto de solidificación entre el metal puro y las impurezas

- Ejemplo de la metalurgia del Pb

Plomo de obra (Ag >1,6 % ,Cu, Bi, As)

Fusión y posterior enfriamiento lento

Sólido cristalino Pb y pobre en Ag
↓

+

Fundido Pb argentífero (muchas Ag) y Bi

FUSIÓN CON MODIFICACIÓN QUÍMICA

- Consiste en la reacción en fase heterogénea, con predominio de la fase líquida, entre metal, ganga y reactivos, dando lugar a un producto en el que sus diferentes componentes pueden separarse por métodos físicos
- El proceso viene regido por:
 - Condiciones del equilibrio termodinámico: concentración, composición, fases, presiones y temperaturas
 - Condiciones cinéticas de las reacciones: velocidad de reacción, tamaño granulométrico de reactivos, transferencia de materia y calor en el reactor
 - Fases de los productos (sólido, líquido, gas) que determinaran las opciones de separación
 - Las condiciones de los procesos (presión, temperatura y composición) vienen determinadas con el auxilio de diagramas:
 - Energía libre, presiones parciales
 - De estado (metal, carbono, oxígeno) y (metal, azufre, carbono, oxígeno)

FUSIÓN OXIDANTE

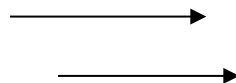
- Consiste en la reacción entre menas o compuestos metálicos con reactivos oxidantes a la temperatura necesaria para que la reacción de oxidación sea lo más rápida y eficiente
- Objetivo y aplicación:
 - Conseguir la oxidación selectiva de los metales, bien para afinar metales o para transformar productos intermedios o menas
- Fundamento:
 - En el caso de óxidos de varios metales la estabilidad depende de su calor de formación o energía libre. Así el metal de mayor calor de formación actúa de reductor frente al de menor:



- o en el de sulfuros la oxidación según la reacción



Se produce, cuando coexisten sulfuros de varios metales, en orden inverso a su estabilidad, determinada a su vez por su calor de formación



FUSION OXIDANTE: AFINO de metales impuros

- El oxidante puede ser oxígeno del aire , aire enriquecido o un óxido del metal a afinar, formándose siempre el óxido del metal con menor % de oxígeno y con una reacción que siempre es exotérmica
 - Ejemplo:El afino del Cu
 - El Cu obtenido por fusión contiene bastantes impurezas y no puede ser utilizado en la industria, siendo necesario un afino

Composición del Cu

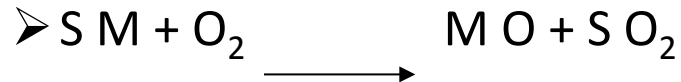
- 98,5% de Cu
- 0,2 % de azufre
- 0,3 % de Fe
- Pequeñas cantidades de: As, Sb, Au, Ag,....

- Las impurezas oxidadas se separan del metal por:
 - En forma de gases
 - Espumas que se eliminan de la superficie
 - Escorias insolubles en el fundido que se eliminan

FUSION OXIDANTE: DESULFURACIÓN DE MATA

- Se utiliza para transformar en un óxido, los sulfuros de una mata de cobre o de níquel, productos de operaciones de beneficio metalúrgica de las menas

- La reacción es del tipo



- El fundamento termodinámico del proceso se basa en que la estabilidad de los óxidos es mayor que la de los sulfuros y a su vez si existe una mezcla de estos se descomponen siguiendo un orden determinado por sus calores de formación
- Ejemplo. En una mata de Fe, Zn y Cu en forma de sulfuros, se oxidan en el orden Fe, Zn, Cu, de forma que el Fe, Zn pasan al baño fundido como óxidos, concentrándose la mata en Cu.

FUSIÓN REDUCTORA

- Objetivo:
 - Obtener un metal o aleación
 - Transformar un producto de una etapa del proceso metalúrgico en otro más fácil de tratar
 - Afinar un metal o aleación
- Fundamento:
 - $$M O + R \xrightarrow{\hspace{10em}} M + R O - Q \text{ (endotérmica)}$$
- El agente reductor R puede ser C, CO, H₂, CO+ H₂ O (gas de agua), Mg, Al. Estos dos últimos solo para metalurgias especiales por su elevado precio
- En el caso del afino se trata de eliminar los óxidos que hayan formado las impurezas que pueden aparecer superficialmente como costra o en el interior, disminuyendo las propiedades físicas o mecánicas del metal
- El proceso anterior se denomina desoxidación y la función del agente reductor el destruir los óxidos de las impurezas.
- Como desoxidantes se utilizan fósforo y azufre en la metalurgia del cobre; óxidos de magnesio y manganeso en la del níquel y Fe-Mn, Fe-Cr, Si-Al en la siderurgia

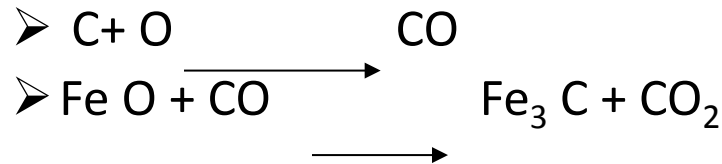
FUSIÓN ESCORIFICANTE

Fundamento del proceso:

- (mena+ganga)+ fundente + combustible \longrightarrow mata, speiss + escoria
- La escoria en estado fundido debe tener densidad diferente de la mena fundida para permitir su separación
- El objetivo de los fundentes es rebajar la temperatura del proceso para proteger los refractarios y ahorrar energía
- Requisitos de la escoria:
 - Baja temperatura de fusión
 - Baja viscosidad para que fluyan
 - No miscibles con el metal fundido
 - Peso específico bajo para que floten sobre el metal fundido
- Tipos de escorias:
 - Su composición química es una solución sólida de óxido de Al ($Al_2 O_3$), sílice ($Si O_2$) y de óxidos de las impurezas (Sb, Ni, Zn, Sn...)
 - según las características de los óxidos:
 - Ácidas, básicas anfóteras (aspecto importante por su relación con los refractarios y por su relación con la viscosidad)
 - según su matriz: férricas o no férricas

FUSIÓN CARBURANTE

- Se emplea exclusivamente en siderurgia para disolver carbono en el hierro fundido (recarburación)
- Como reactivo se utiliza carbono directamente. El CO generado en la reacción



- La disolución de C en el Fe y la forma en que se presenta el sistema Fe-C, viene determinado por el diagrama Fe-C

FUSIÓN SULFURANTE

- Su objetivo es obtener una mata, como producto intermedio del proceso metalúrgico, que concentre a los metales de interés presentes en la mena mediante su transformación en sulfuros
- Reacción:
 - $S M_1 + M_2 O \longrightarrow S M_2 + M_1 O + \text{calor}$
- La mata obtenida debe cumplir:
 - Fusible a temperaturas $< 1.200^{\circ}\text{C}$
 - Densidad de mata $>$ densidad de escoria
 - Contenga los sulfuros de los metales a obtener

FUSIONES COMPLEJAS

- Su objetivo es obtener directamente el metal en estado líquido según las reacciones:
 - $S M + 2M O = 3M + SO_2$
 - $S M + SO_4 M = 2M + 2SO_2$
 - $MO + 1/3 S M = M + 1/3 MO + 1/3 SO_2$
- La operación va precedida de una reacción oxidante para transformar parcialmente el metal en óxido o sulfato
- Se utiliza en la metalurgia del cobre y del plomo

VOLATILIZACIÓN

- Consiste en llevar la mena a una temperatura superior a la de evaporación del metal que se obtiene por condensación
- Es un procedimiento con tendencia a emplearse en menor medida por las pérdidas de metal, impacto ambiental y costo energético
- Se emplea para menas no reducibles por otros métodos o metales valiosos y raros que se encuentren como impurezas en las escorias
- Los posibles casos que se pueden presentar son:
 - Volatilización sin modificación química :
 - Separación de un metal nativo de su ganga
 - Afino de metales
 - Volatilización con modificación química

Volatilización con modificación química:

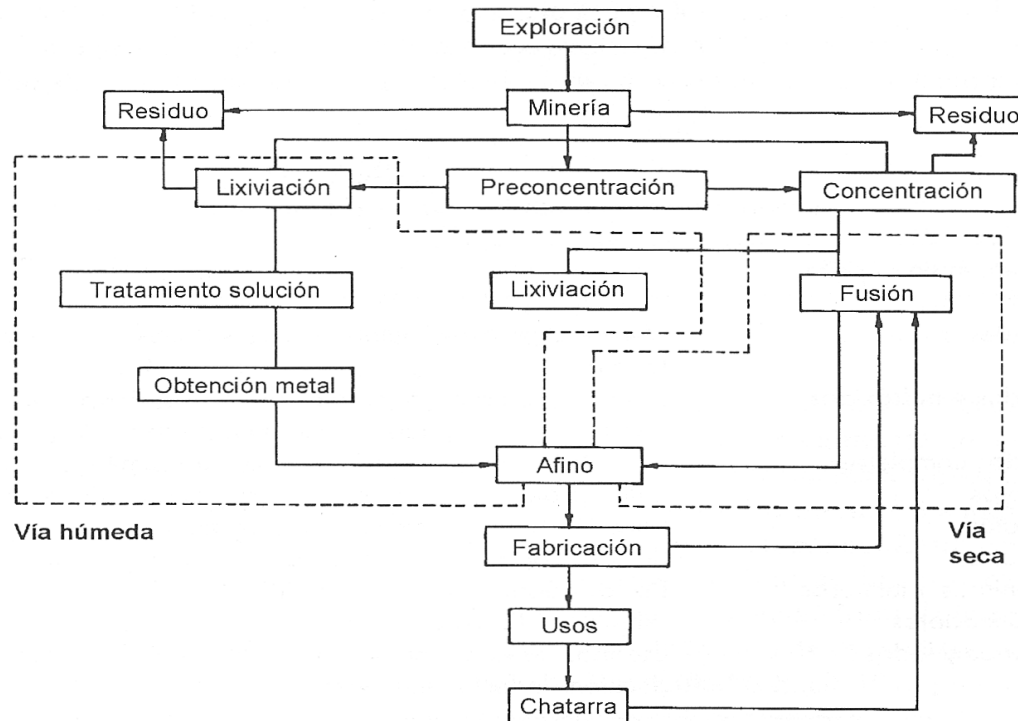
- De un metal o su compuesto tras un proceso de oxidación: en la tostación oxidante se forma un óxido del metal más volátil que el compuesto original. De los gases por condensación se obtiene el óxido del metal o el metal si la atmosfera es reductora.
 - De un metal después de una reducción : consiste en la reducción de óxidos metálicos con producción de metal gaseoso, en atmósfera reductora
 - De un compuesto del metal tras tostación clorurante: los cloruros formados se volatilizan y condensan para su tratamiento posterior por electrolisis en disolución

HIDROMETALURGIA

- **OPERACIONES POR VÍA HÚMEDA: HIDROMETALURGIA**
- En los últimos años , las tendencias de la metalurgia extractiva se ha visto condicionada por tres hechos:
 - Disminución de las leyes de los minerales
 - Impacto ambiental de las industrias mineras y metalúrgicas
 - Precios bajos de los metales en los mercados internacionales
- Esto ha desembocado en la investigación de los tratamientos metalúrgicos con objeto de abaratar costes , incrementar las recuperaciones y disminuir los problemas ambientales
- La hidrometalurgia se presenta como alternativa insustituible para el tratamiento de muchas y diversas materias primas

OPERACIONES POR VÍA HÚMEDA: HIDROMETALURGIA

- Consiste en el tratamiento de minerales, concentrados u otros minerales metálicos por vía húmeda, obteniendo una solución acuosa de los metales, en un rango de temperaturas entre 25-250°C
- Permite tratar una amplia gama de minerales



HIDROMETALURGIA

VENTAJAS:

- Más económica para instalaciones de mediana o pequeñas producción
- Permite tratar minerales complejos con presencia de bajas concentraciones de materiales valiosos cuyo aprovechamiento favorece el rendimiento económico
- Costos de personal más reducidos que para la pirometalurgia
- Permite tratar de forma rentable menas pobres o residuales
- Posibilita la separación de metales cuya semejanza de comportamiento químico lo hace imposible por pirometalurgia
- El consumo energético es mucho más bajo
- Las menas que no pueden ser trituradas pueden ser tratadas en pilas
- Su impacto ambiental fundamentalmente la contaminación atmosférica, es más baja
- Control de los procesos más sencillos y con menor mano de obra
- Los residuos del proceso se pueden bombear sin necesidad de cucharas.

HIDROMETALURGIA

DESVENTAJAS:

- Reactivos más caros que en la pirometalurgia que utiliza solo aire y cok
- Controles más estrictos de parámetros de operación
- Ingeniería más complejas de las plantas
- Generan residuos sólidos y líquidos que son fuente de problemas muy importantes de vertido
- Desventaja económica frente a la pirometalurgia para menas ricas

LIXIVIACIÓN

- “Ley de corte”: riqueza de la mena por debajo de cual no es rentable el beneficio metalúrgico. Depende del precio del metal y de su riqueza
- La hidrometalurgia y dentro de ella el proceso de lixiviación ha tomado una gran importancia en función de la necesidad de tratar menas más pobres o menas residuales
- El método de lixiviación condiciona la necesidad de ciertos pretratamientos (trituration, molienda,...). Es muy importante el consumo de reactivos y su precio
- Existen dos variedades principales de lixiviación:
 - Estática o por percolación:
 - In situ
 - En montones
 - En estanques
 - Dinámica o por agitación:
 - Mecánica
 - Neumática

LIXIVIACIÓN ESTÁTICA

- El sólido permanece estático y el líquido percola a través de él
- El tamaño de la partícula de mineral ha de ser suficiente para que el líquido circule
- El rendimiento es bajo por no entrar en contacto el reactivo lixiviador con la parte interior de los fragmentos
- La cinética es lenta (años, rendimiento del 50%). Se necesita posterior concentración de lixiviado pues muy diluido

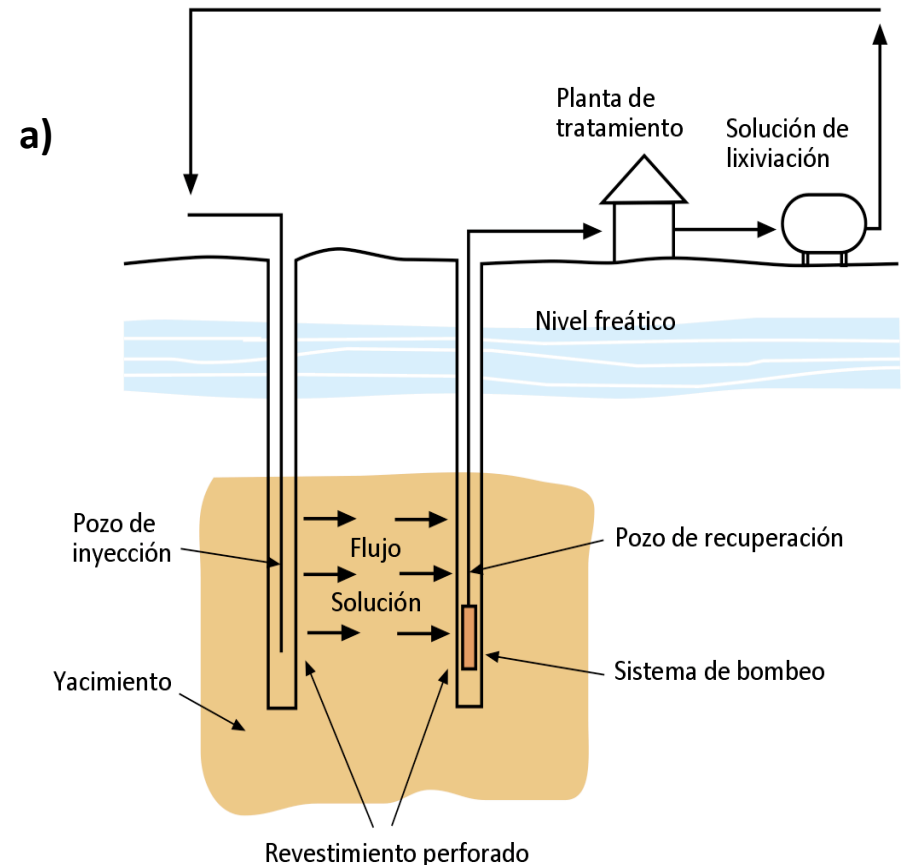
Lixiviación in situ

a) yacimiento subterráneo

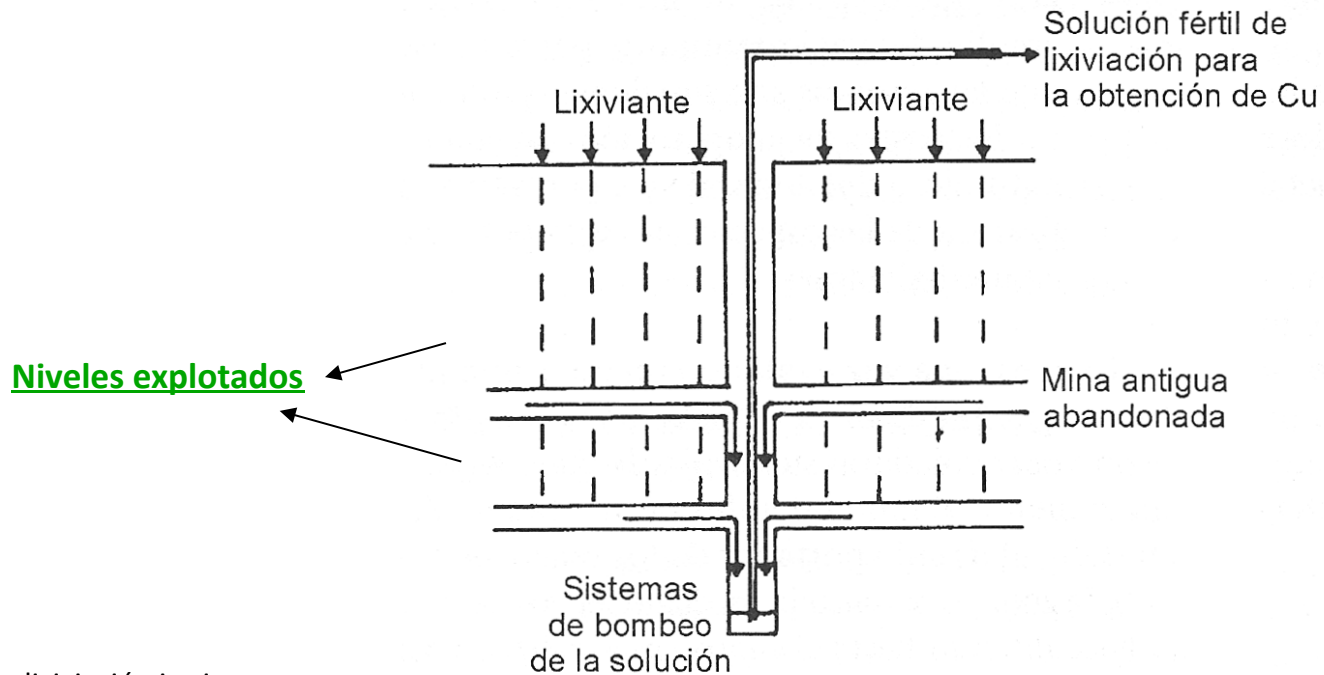
- Se solubiliza la mena de un yacimiento sin extraer el mineral inyectando el reactivo lixiviante y extrayendo el lixiviado mediante pozos
- Se aplica a minas ya explotadas o a yacimientos pobres
- El yacimiento ha de reunir ciertas condiciones:
 - Estar entre dos capas impermeables
 - Buen conocimiento del yacimiento para conocer la solubilidad de la mena y el balance económico
 - No afectado por acuíferos

Métodos de lixiviación in situ:

- Yacimiento subterráneo
- Mina antigua ya explotada



b) MINA ANTIGUA YA EXPLOTADA



Métodos de lixiviación in situ:

Mina antigua ya explotada

Biswas, A.K. y Davenport, W.G. Extractive metallurgy of copper

Lixiviación en montones

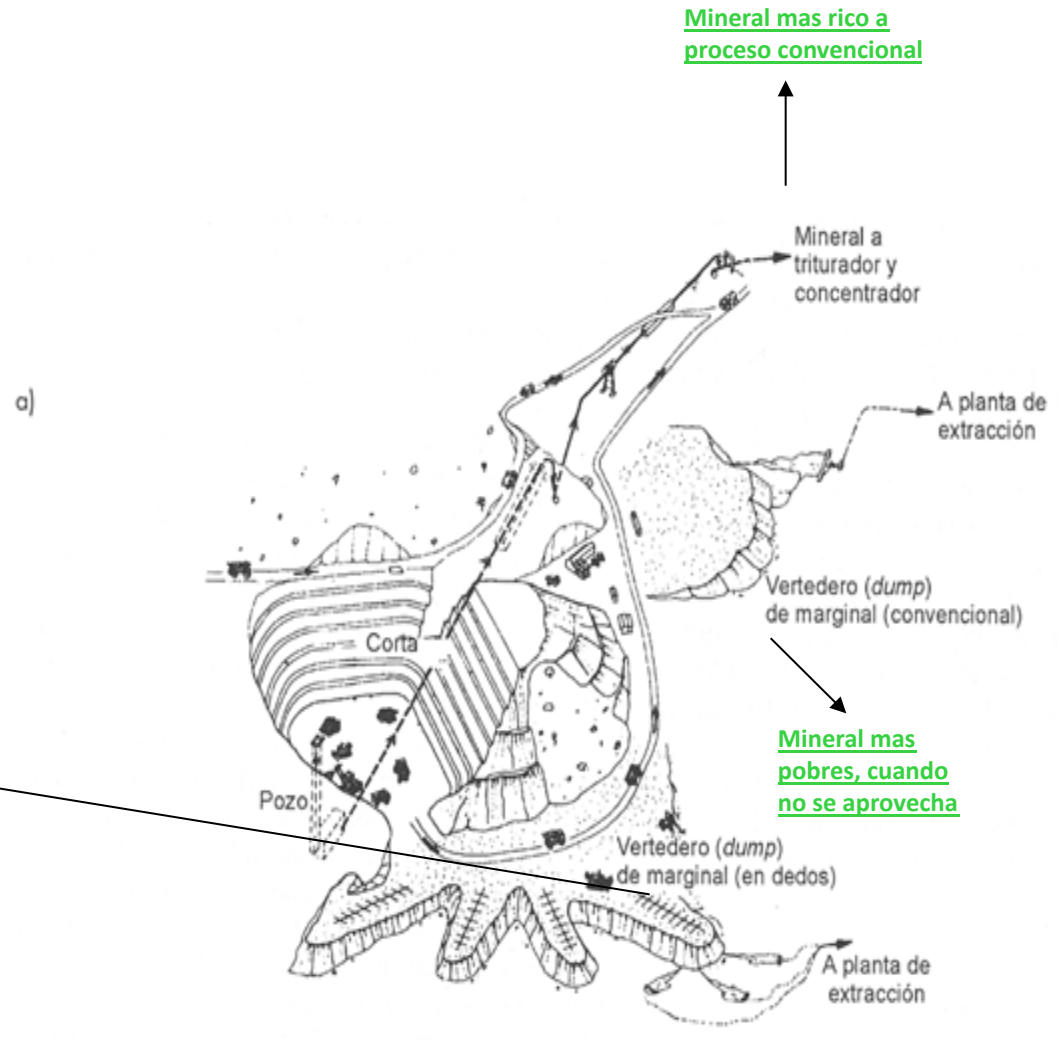
- El mineral , se apila en montones denominados pilas o eras, a través de las cuales percola el líquido lixivante. La solución lixiviada se recoge para su posterior concentración (cambio iónico, extracción con disolventes o precipitación)
- Las pilas pueden ser formadas por el mineral según se extrae (lixiviación dump) o tras su procesado para reducir el tamaño (Lixiviación heap)
- Se necesita una preparación del terreno previa, más intensa en el último de los casos, para evitar filtraciones al subsuelo y para recoger el lixiviado. La solución lixivadora se distribuye en las eras por aspersión o por inundación

Lixiviación en montones

a) lixiviación en vertedero o lix. dump

- minerales marginales
- no justifica una trituración
- % Cu < 0,3%

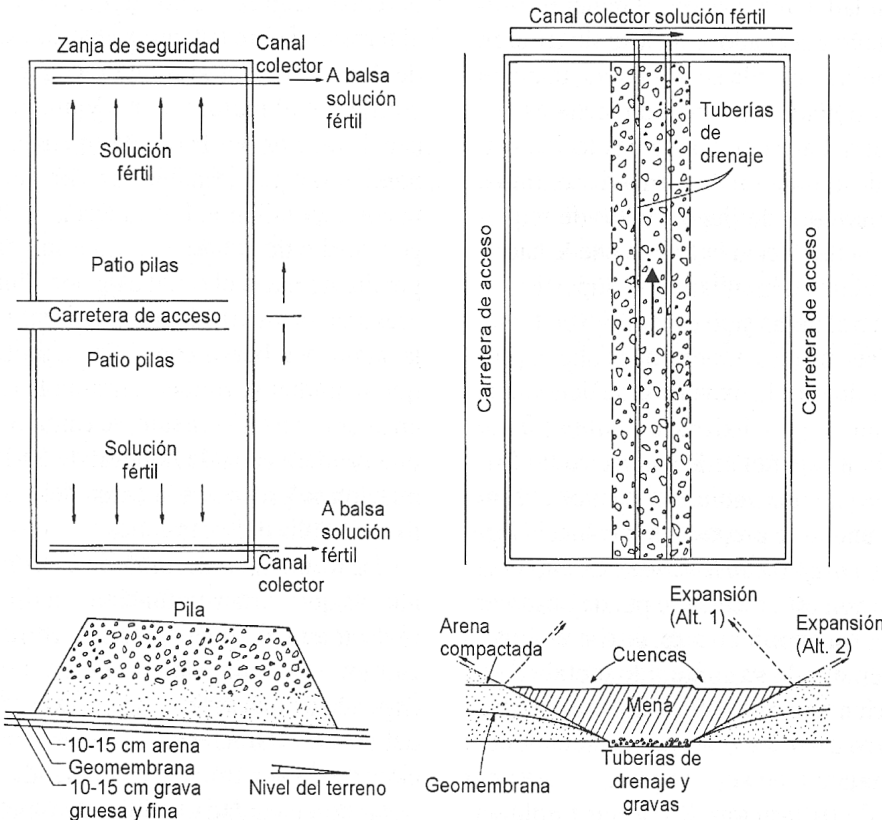
Para hacer mas eficaz el contacto del lixiviante



Lixiviación en montones

b) lixiviación preparado en tamaño o lix. head

- Justifica pequeños gastos trituración
- Minerales de Cu entre 0,3-1 %
- Es necesario preparar el terreno
- Ligera inclinación del terreno (entre 1-8°)
- Capa de arena de río, 10-15 cm.
- Lamina de polietileno o material similar
- Sobre ésta van las tuberías de drenaje perforadas para recoger los líquidos
- Nueva capa de arena ,sobre la lamina y tu para protegerla
- Mineral o mena



Preparación de la pila



Lixiviación estática en montones, eras o pilas: a) Lixiviación en vertedero (lixiviación *dump*); b) Lixiviación *heap* (según VVAA, 1991).

Bloque 2. Procesos Metalúrgico Unitarios



Dique de lixiviación en la Mina Veladero (San Juan - Argentina)

Autor: Antonio Gritta. Licencia: [CC BY](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Bloque 2. Procesos Metalúrgico Unitarios

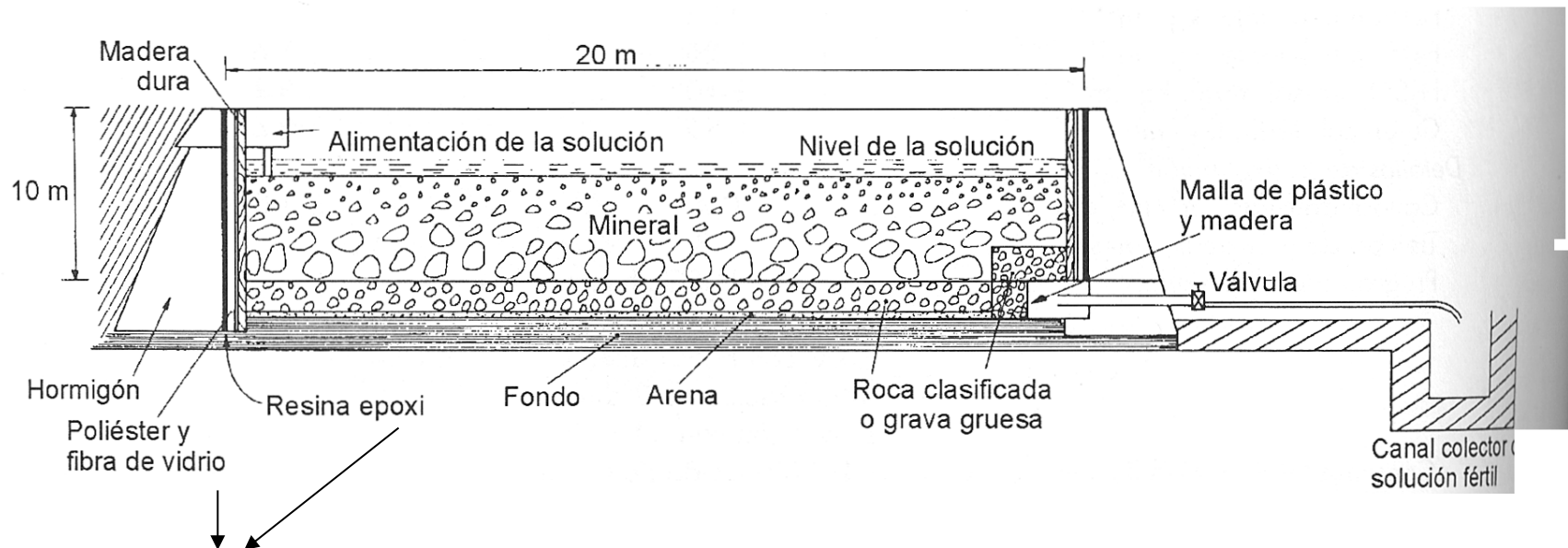
Parámetros de funcionamiento de dos operaciones de lixiviación heap sobre minerales de cobre

	<i>Magma Copper Co. San Manuel, AZ, EE UU</i>	<i>Chino Mines Co. Santa Rita, NM, EE UU</i>
<i>Composición del mineral</i>	Crisocola	Calcosina
% de Cu soluble	0,45	0,3
<i>Tamaño del mineral</i>		
Todo uno	90% – 10 cm	60% – 15 cm
<i>Detalles del montón</i>		
Base	Polietileno de alta densidad	Suelo o arcilla
Altura de módulo, m	3	9
No. máximo de módulos	25	
Área por montón, m ²	12.000	30.000
Área total bajo lixiviación, m ²	200.000	400.000
Vel. de construcción, t · día ⁻¹	27.000	100.000
<i>Detalles de la disolución</i>		
Flujo total lixivante, m ³ · min ⁻¹	60	50
H ₂ SO ₄ en lixivante, kg · m ⁻³	15	7
Cu en lixivante, kg · m ⁻³	0,1	1
Fe ²⁺ en lixivante, kg · m ⁻³	0,25	
Fe ³⁺ en lixivante, kg · m ⁻³	2,25	1,6
H ₂ SO ₄ en sol. fértil, kg · m ⁻³	8-10	3-4
Cu en sol. fértil, kg · m ⁻³	1,5-2	2-4
<i>Detalles de la lixiviación</i>		
Caudal de riego, m ³ /m ² /día	0,4	0,1-0,3
Tiempo de lixiviación, meses	1,3	4
Programa de lixiviación	Lixiv. con H ₂ SO ₄ fuerte Maduración de 4 días	
	Lixiv. con H ₂ SO ₄ fuerte Maduración de 3 días	
	Lixiviación con refinado	
Consumo total de H ₂ SO ₄	1,7 l/t cátodo de Cu	

Fuente: Biwas, 1994.

Lixiviación estática en estanques

- Se utiliza para minerales de Cu oxidados (1-2 %) y se ataca con ácido sulfúrico (50-100gr/l)
- **Etapas**
 - Llenado del estanque con la disolución
 - empapado del sólido durante un tiempo
 - Vaciado del estanque
- La solución drenada avanza al próximo estanque, donde se repite
- A una sola carga se la puede someter a varias lixiviaciones con concentraciones crecientes de lixivante
- Si para una extracción óptima de metal, se necesitan seis ciclos de lixiviación, se debería estar tratando simultáneamente seis cargas distintas en seis estanques diferentes



La solución de lixiviación corroe el hormigón

Lixiviación estática: factores generales

- Es fundamental elegir las condiciones de operación (reactivo, concentración, tiempo) para evitar se disuelvan componentes de la ganga
- Al llegar a un cierto rendimiento mínimo se sustituye el mineral
- Se utiliza principalmente:
 - Óxidos de cobre con ácido sulfúrico en estanques o montones heap
 - Minerales pobres de Cu como sulfuros con ácido sulfúrico diluido en dump
 - Minerales de oro con cianuro (CN^-) en montones heap
 - Minerales de uranio con soluciones ácidas o básicas dependiendo del tipo de montones heap o in situ.

Lixiviación estática: factores químicos

- Las reacciones que pueden tener lugar en los montones pueden ser:
 - Reductoras, si el líquido inunda todo el lecho de mineral
 - Oxidantes, si el mineral queda por encima de la fase acuosa
 - De precipitación de compuestos insolubles en el reactivo (alunitas, jarositas) que pueden obstruir la percolación

Lixiviación estática: factores físicos

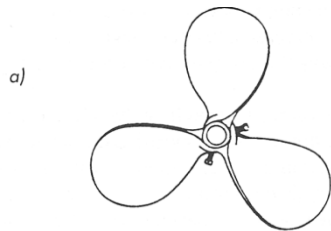
- Forma de presentación del mineral: mineral fracturado en la explotación minera, residuo o mineral marginal trasladado a vertedero , mineral trasladado desde la explotación a pilas head o estanques y mineral triturado y clasificado para Lixiviación en head o estanque
- Compactación de las capas inferiores por el peso del mineral y de la maquinaria
- Permeabilidad de las pilas
- Accesibilidad del reactivo a la mena en los fragmentos que dependen también de las características mineralógicas de la mena y de la ganga

Lixiviación dinámica o con agitación

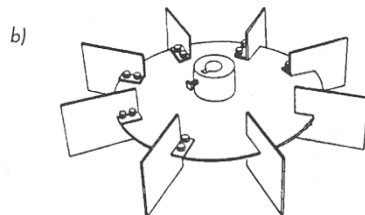
- El mineral y la disolución están en movimiento relativo lo que determina:
 - Mejores condiciones de contacto
 - Mayor velocidad de reacción
 - Mayor eficiencia en el rendimiento
 - Posibilidad de tratar menas más ricas
 - Necesidad de menas de fino tamaño de partícula
- Se efectúa en series de 3-4 tanques
- El buen rendimiento económico del proceso permite trabajar con temperaturas de 60-70°C o a presión, para aumentar el rendimiento o para tratar menas más difíciles

Lixiviación: Agitación

- La lixiviación a presión atmosférica es el procedimiento más utilizado a nivel industrial
- Es necesaria para evitar que el sólido se sedimente, dando al fluido una velocidad mínima llamada velocidad crítica de agitación
- Se puede conseguir con agitación mecánica por un eje que rota con hélice o turbina y por medios neumáticos por inyección de aire (tanque Pachuca)



➡ Solo laboratorio



➡ Resto de procesos

. Distintos tipos de agitadores: a) de hélice;
y b) de paleta plana.

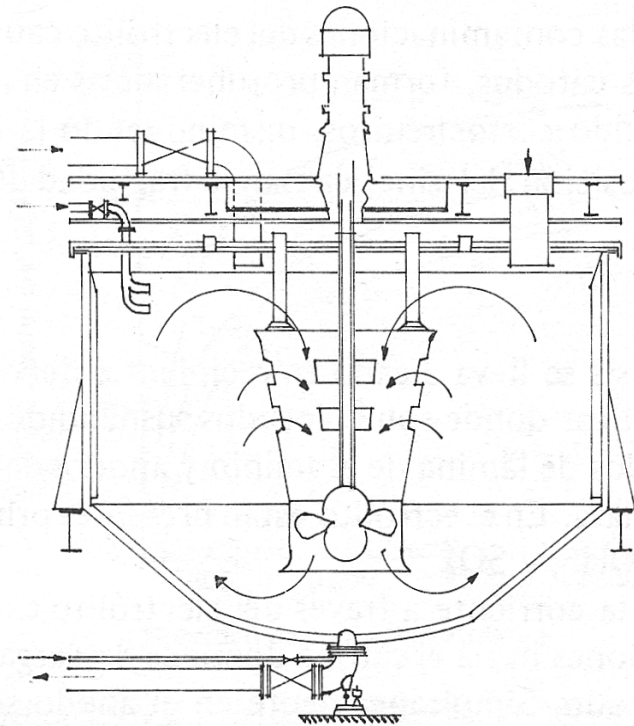
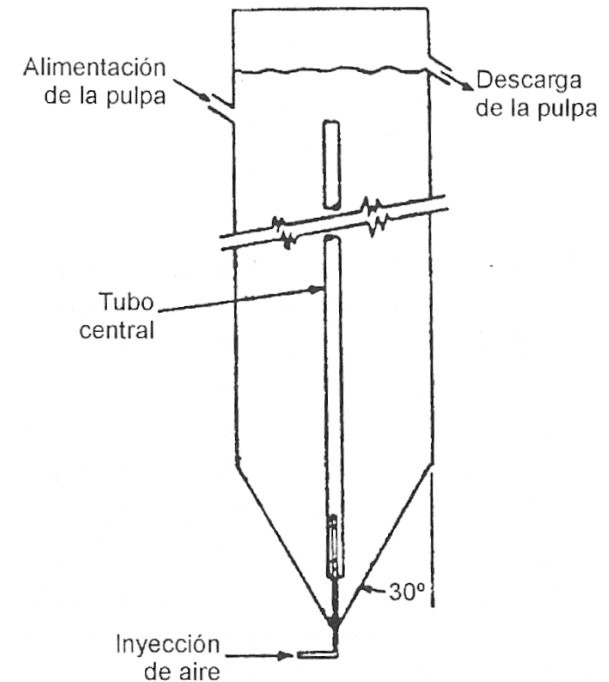
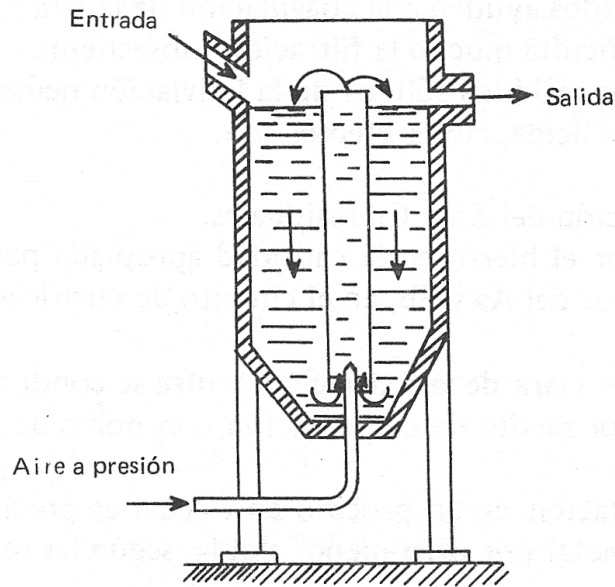


Diagrama esquemático de un tanque reactor Pachuca con agitación neumática

La densidad de la pulpa en el interior del tubo es inferior a la que tiene en el exterior, lo que provoca una diferencia de presión que fuerza a la pulpa a ascender dentro del tubo y rebosar en su parte superior, haciendo circular toda la carga del reactor



Bloque 2. Procesos Metalúrgico Unitarios

Comparación de los distintos métodos de lixiviación aplicados al tratamiento de las distintas materias primas del cobre

Método de lixiviación	Montones Heap	Montones Dump	In situ	Estanques	Agitación
Mineralización	Sulfuros secundarios	Esencialmente calcopirita	Todos	Minerales oxidados	Minerales oxidados
% Cu en el mineral	0,2 - 1	menos de 0,2	más de 0,5	1 - 2	20 - 40 (concentrados)
H ₂ SO ₄ en lixivante (g · L ⁻¹)	5 - 15	30	pH=2	50	50 - 100
Cu en disolución fértil (g · L ⁻¹)	1 - 5	0,2	5	20 - 40	30 - 50
Tiempo de lixiviación	Desde varios meses a varios años	Hasta décadas	Hasta décadas	5 - 10 días	2 - 5 horas
Tamaño representativo de la operación	Módulos de 3 a 9 m, 10 ⁵ -10 ⁶ m ² de superficie total de lixiviación	10 ⁵ -10 ⁶ m ² Montones de hasta 100 m	200 m ³ de lixivante por hora	6 - 12 estanques	500 t de concentrado por día
Cu lixiviado (t · día ⁻¹)	10 - 200	20	20	50	100-200
Producción mundial de Cu a través del método (t/año)	0,7 · 10 ⁶	0,05 · 10 ⁶	0,05 · 10 ⁶	0,05 · 10 ⁶	0,2 · 10 ⁶

QUÍMICA BÁSICA DE LA LIXIVIACIÓN

- Tipos de reacción

- Procesos físicos: disolución sin transformación química
- Procesos químicos reacciones ácido-base
 - Minerales oxidados de Cu con ácido sulfúrico
 - Calcinados oxidados de Zn con ácido sulfúrico
- Procesos electroquímicos: reacciones red-ox
 - Lixiviación cianurante de minerales de oro y plata
 - Lixiviación oxidante de minerales de uranio con ganga básica
 - Lixiviación oxidante de minerales de uranio con ganga acida
 - Lixiviación con cloruro férrico (Fe Cl_3) o cloruro de cobre (Cu Cl_2) de minerales sulfurados
 - Lixiviación con cloro gaseoso

- Tipos de reactivos

- Ácidos: $\text{H}_2 \text{SO}_4$, H Cl , H NO_3
 - Básicos : N H_3 , Na OH , $\text{Na}_2 \text{CO}_3$
 - Salinos: CN Na , CNK
 - Gaseosos: O_2 , Cl_2
- } en función del tipo de ganga que tenga el mineral

LIXIVIACIÓN BACTERIANA

- La lixiviación bacteriana o biolixiviación: el ataque y solubilización de un mineral mediante la acción directa o indirecta de microorganismos
- Fundamento: bacterias como la *Tiobacillus Ferroxidans* capaces de captar electrones para sus necesidades energéticas metabólicas oxidando a compuestos como azufre libre, piritas, hierro ferroso, sulfuros de cobre
- Son los causantes de la acidez de aguas de minas abandonadas o de escombreras
- Factores influyentes:
 - Presencia de aniones o cationes tóxicos (que pueden disminuir o paralizarla actividad de las bacterias)
 - pH
 - Nutrientes que necesitan para construir su tejido celular (N, P, S, Mg)
 - Atmósfera
 - Temperatura
 - Tamaño de particular
 - Formación de precipitados

BIOLIXIVIACIÓN

- **Ventajas**
 - Sin emisiones de SO_2
 - Bajo consumo de reactivos
 - Bajo consumo energético
 - Tratamiento de minerales pobres
 - Fácil separación de subproductos
- **Desventajas**
 - Reacciones muy lentas
 - Disoluciones demasiado diluidas
- **Aplicaciones industriales**
 - Minerales de Cu muy pobres (0,25-0,50 Cu)
 - Minerales de uranio
 - Minerales con menas refractarias de oro y plata

PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN

- Es una operación posterior al ataque de la materia prima y anterior a la precipitación
- Su tratamiento viene determinado por las características del licor de lixiviación:
 - Que sea pobre con respecto al metal principal
 - Si existen varios metales de interés
 - Si están presentes dos metales de comportamiento químico similar para modificar su fórmula química y permitir separarlos
 - Si existen impurezas que pueden contaminar al metal de interés o dificultar su obtención
- Posibles procesos:
 - Precipitación de un compuesto
 - Extracción con disolventes orgánicos
 - Intercambio iónico
 - Adsorción con carbón activo

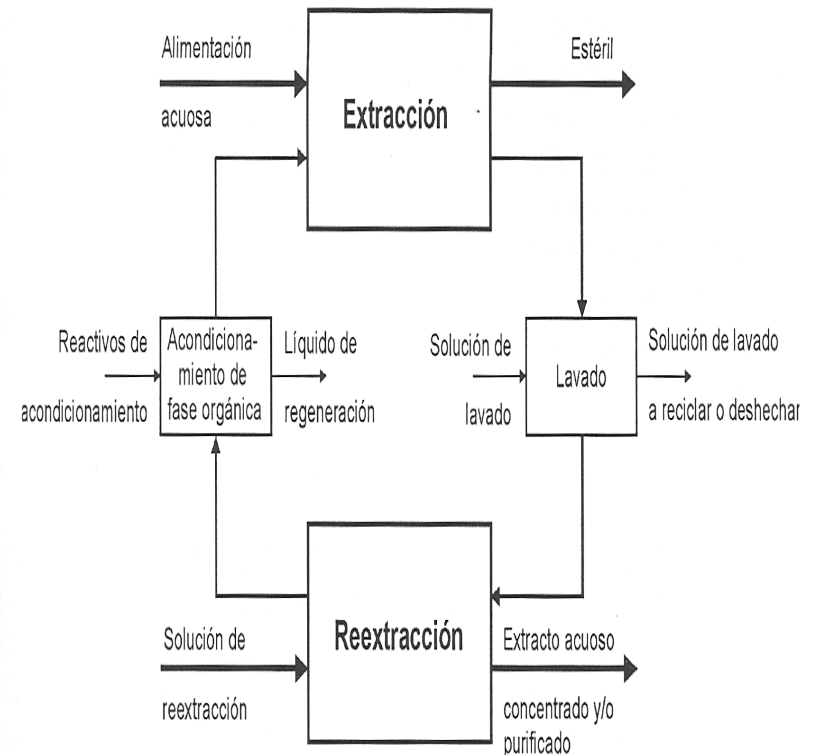
PRECIPITACION QUÍMICA

- Consiste en la formación de un compuesto, del elemento a concentrar/separar, que sea insoluble.
- Precipitación de sulfuros metálicos con ácido sulfhídrico $H_2 S$
 - Transferencia de $H_2 S$ desde la fase gaseosa para su disolución en la fase acuosa
 - $H_2 S$ (gas) \rightleftharpoons $H_2 S$ (acuoso)
 - disociación del $H_2 S$ para dar iones sulfuro
 - $H_2 S \rightleftharpoons H^+ + SH^-$
 - $H_2 S \rightleftharpoons S^{2-} + 2H^+$
 - Reacción entre ~~en un sulfuro~~ S^{2-} y los cationes metálicos en disolución para precipitación del sulfuro
 - $S^{2-} + Me^{2+} \rightleftharpoons S Me (s)$.
 - Actuando sobre el pH se puede variar la concentración de azufre y precipitar selectivamente los sulfuros de diferentes metales

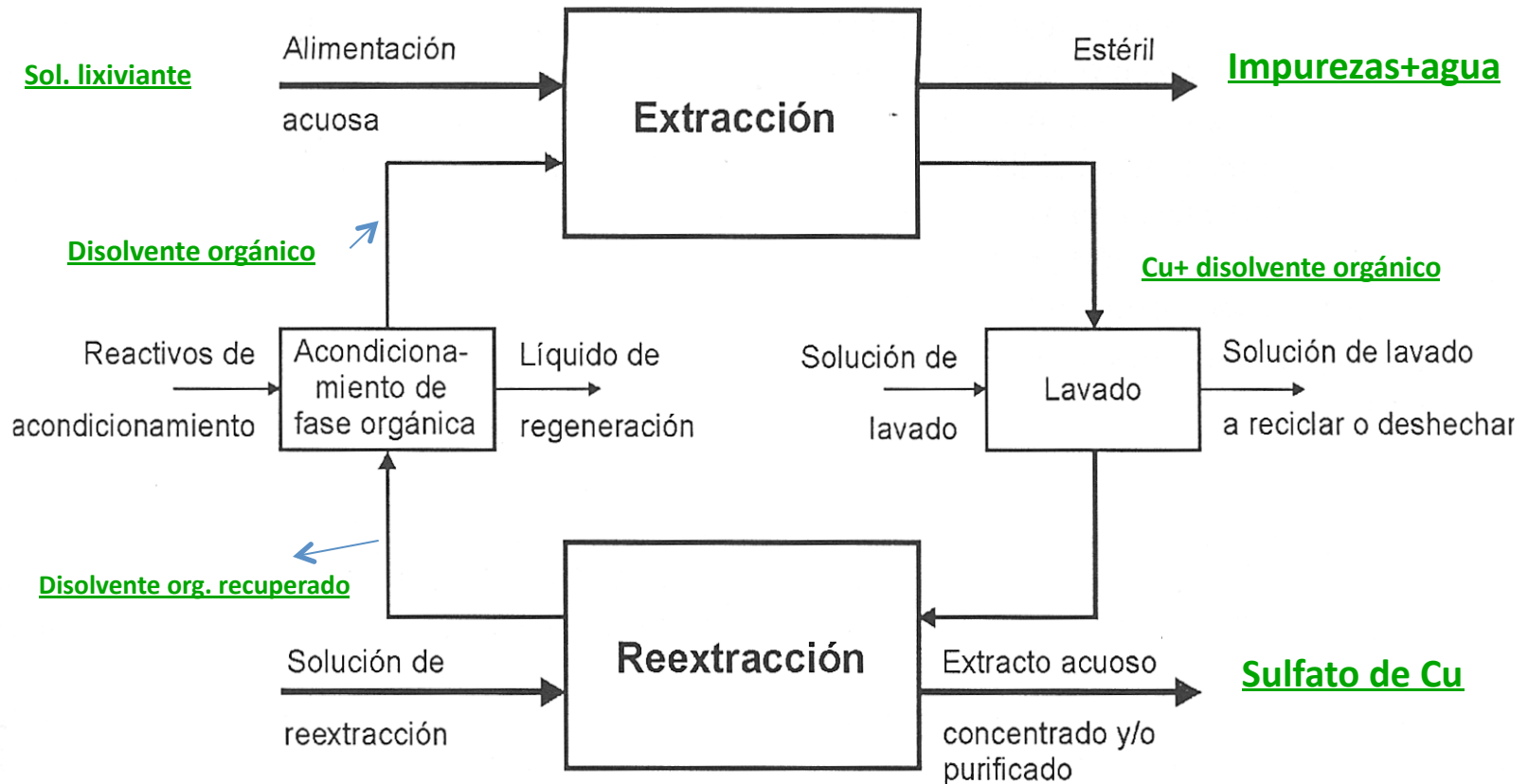
- Precipitación de hidróxidos metálicos:
- Muchos iones metálicos pueden ser hidrolizados para formar hidróxidos muy poco solubles según la siguiente reacción
 - $\text{Me}^{n+} + n \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Me}_{n(s)}(\text{OH}) + n \text{H}^+$
 - El pH regula el intervalo en que un determinado Me puede precipitarse como hidróxido

Extracción con disolventes orgánicos

- Se produce una transferencia de masa de la solución fértil (metal de interés) a una fase orgánica (reactivo de extracción) concentrándose el metal en este (extracto orgánico) y quedando la solución acuosa con una baja concentración del metal (refinado).
- Esta es la etapa de extracción
- Se completa con la etapa de reextracción o elución en la que el metal concentrado se extrae del extracto orgánico, y el reactivo de reextracción se recircula



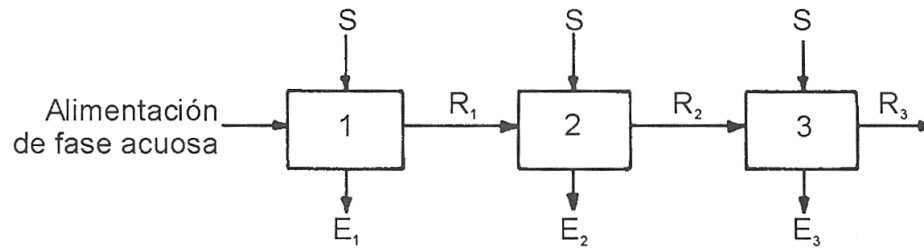
Extracción con disolventes orgánicos



EXTRACCIÓN: técnicas

Múltiple en discontinuo

- Se pone en contacto un volumen de disolvente orgánico con el líquido lixiviante

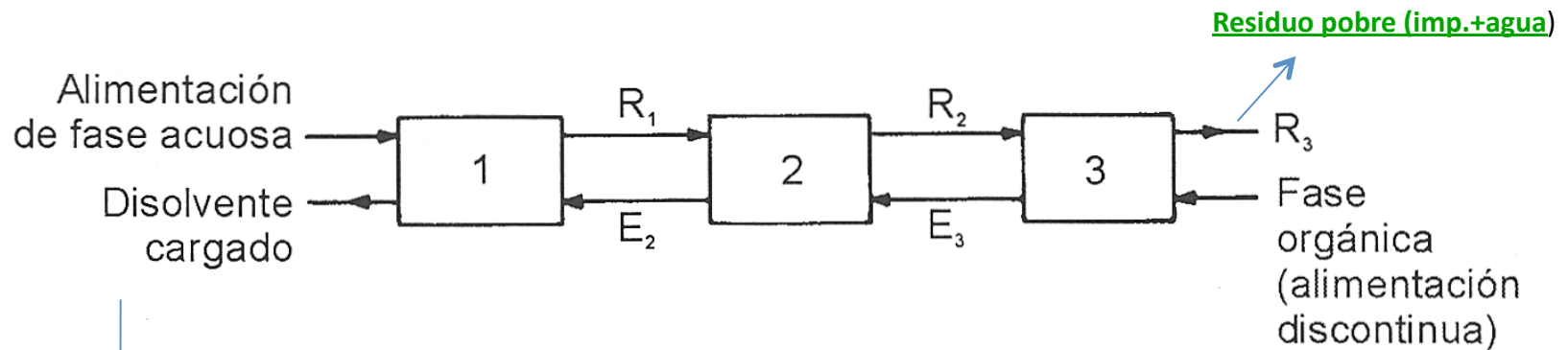


Residuo o refino
(disolución acuosa)

Extracto

- El refino de la etapa 1 es la solución fértil de la 2 y sucesivamente
- Se puede calcular la concentración del metal que queda en la fase acuosa después de n puestas en contacto

Discontinua en contracorriente

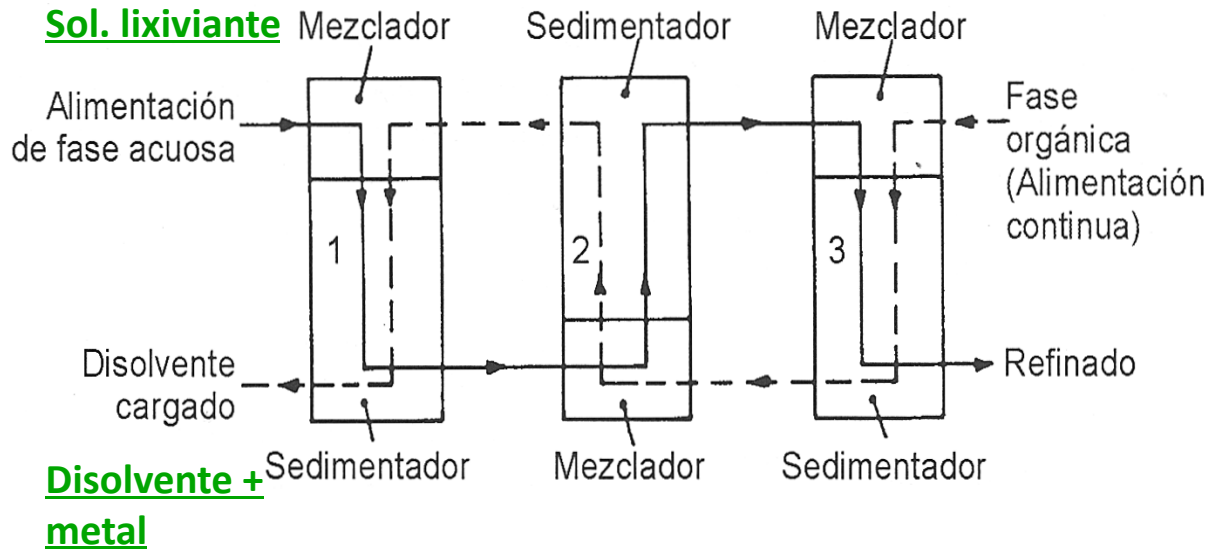


La fase org.más cargada, con la fase acuosa fresca

Extracción discontinua en contracorriente (E = extracto; y R = refinado). Se hace hincapié en que la entrada de fase orgánica se produce de forma discontinua, por cargas (según Jackson, 1986).

Continua en contracorriente

Se ponen en contacto las
fases: disolvente + residuo



Contactor continuo múltiple, con reactores trabajando en discontinuo, en contracorriente utilizando mezcladores-sedimentadores (según Jackson, 1986).

EXTRACCIÓN: composición fase orgánica

- Está constituida por agente extractante, diluyente y modificador
- El agente extractante debe de tener estas características:
 - Capacidad selectiva de extraer el metal de interés
 - No miscible con fase acuosa
 - De fácil reextracción del metal
 - Estable para usarle varias veces
 - No tóxico
 - Económico
 - El diluyente sirve para disolver el agente extractante (para no utilizar gran cantidad de extractante, por economía y para hacerlo menos viscoso y que se mezcle mejor) y debe de:
 - Ser miscible con el extractante e inmisible con la fase acuosa
 - No inflamable, ni tóxico
 - Estable
 - Económico
 - El modificador mejora capacidad y selectividad del agente extractante

EXTRACIÓN por intercambio iónico

- El objetivo del proceso es extraer el metal de una disolución muy diluida mediante su retención selectiva en la superficie activa de una resina intercambiadora
- Se emplea en disoluciones de uranio y en efluentes y residuos metalúrgicos
- Están compuestos de una matriz copolímero, un agente reticulante que le da la estructura tridimensional y el grupo funcional que puede ser catiónico o aniónico
- El proceso tiene como etapas:
 - Absorción hasta que todos los grupos funcionales quedan saturados por las moléculas de metal
 - Elución o regeneración en la que con un volumen mínimo de líquido eluyente se produce el proceso inverso obteniendo una disolución mas concentrada del metal y se regenera la resina.

EXTRACION: absorción con carbón activo

- Proceso: una solución fértil se pone en contacto con carbón activo cuya gran área superficial permite la retención selectiva del metal
- Como en el caso anterior se diferencia la etapa de absorción y la de elución o regeneración
- Se emplea en la metalurgia del oro, plata, molibdeno y metales del grupo del platino
- Los factores que favorecen el proceso son:
 - Pequeño tamaño de partícula del carbón activo
 - Baja temperatura
 - Bajo pH
- Principales métodos operativos:
 - El carbón activo se dispone en una columna a través de la cual circula la solución fértil
 - El carbón se mezcla con la pulpa de lixiviación, se criba y se regenera