

OSCAR JAIME RESTREPO BAENA

# NOTAS DE CLASE METALURGIA EXTRACTIVA



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA  
SEDE MEDELLÍN  
COLECCIÓN FACULTAD DE MINAS

**NOTAS DE CLASE DE LA ASIGNATURA:  
METALURGIA EXTRACTIVA.**

**Profesor Titular:**

**Oscar Jaime Restrepo Baena I.M.M. MSc, PhD**

**Monitores:**

**Maria Alejandra Campos Arango & Samuel Escobar Gil**



**INSTITUTO DE MINERALES CIMEX**

**FACULTAD DE MINAS**

**ESCUELA DE MATERIALES**

**PROGRAMA CURRICULAR**

**INGENIERÍA DE MINAS Y METALURGIA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA.**

## CONTENIDO

CAPÍTULO 1 .....	6
INTRODUCCIÓN A LA METALURGIA EXTRACTIVA.....	6
OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – MENAS.....	7
OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL HIERRO.....	8
OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL ALUMINIO. ....	10
OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL COBRE. ....	13
OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL ZINC. ....	15
OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL PLOMO. ....	16
OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL NIQUEL.....	17
OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DE LA PLATA.....	19
CAPÍTULO 2 .....	21
BALANCES DE MASA Y ENERGÍA: REGLA GENERAL .....	21
BALANCES DE MASA Y ENERGÍA. EJERCICIOS PIROMETALÚRGIA. ....	21
BALANCES DE MASA Y ENERGÍA. EJERCICIOS HIDROMETALÚRGIA.....	29
CAPÍTULO 3 .....	39
HIDROMETALURGIA. CONCEPTOS, TERMODINAMICA, LIXIVIACIÓN Y PRECIPITACIÓN. ....	39
FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS.....	41
DIAGRAMAS EH- PH. CALCULO DEL POURBAIX .....	42
LIXIVIACIÓN.....	44
SEPARACIÓN SOLIDO – LIQUIDO.....	49
PRECIPITACIÓN / PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN. .....	50
HIDROMETALURGIA DEL ORO. ....	51
CAPÍTULO 4 .....	60
PROCESOS PIROMETALURGICOS.....	60
PRINCIPIOS Y LEYES TERMODINÁMICAS PARA PROCESOS DE ALTA TEMPERATURA.....	61

1. SECADO.....	65
2. CALCINACIÓN.....	66
3. TOSTACIÓN.....	68
4. REDUCCIÓN.....	69
5. FUSION.....	72
6. VOLATILIZACIÓN.....	73
CAPÍTULO 5 .....	75
ELECTROMETALURGIA .....	75
1. ELECTROOBTENCIÓN.....	78
2. ELECTORREFINAMIENTO.....	79
3. GALVANOPLASTIA.....	79
4. ELECTROFORMADO.....	80
BIOMETALURGIA.....	80
BIOLIXIVIACIÓN.....	80
BIOOXIDACIÓN.....	81
REFERENCIAS.....	82
ANEXO A.....	84
ANEXO B.....	89
ANEXO C .....	93

## TABLA DE ILUSTRACIONES

1. Obtención del acero esquemática. Obtenido de Departamento de Tecnología: Materiales Metálicos, tomada de <a href="https://slideplayer.es/slide/2988778/">https://slideplayer.es/slide/2988778/</a> .....	9
2. Operaciones en Alto Horno. Siderurgia, Enciclopedia Encarta. Tomado de <a href="http://quimica.cubaeduca.cu/aplicaciones-de-los-oxidos">http://quimica.cubaeduca.cu/aplicaciones-de-los-oxidos</a> .....	10
3. Proceso Bayer. Sistemas de Manufactura, tomado de <a href="http://andreacardenas2016.blogspot.com/2016/02/p-roceso-bayer-el-proceso-bayer.html">http://andreacardenas2016.blogspot.com/2016/02/p-roceso-bayer-el-proceso-bayer.html</a> .....	12
4. Celda en proceso Hall-Héroult. Hall y la producción electrolítica de Aluminio, tomado de <a href="https://educacionquimica.wordpress.com/2016/02/23/hall-y-la-produccion-electrolitica-de-aluminio/">https://educacionquimica.wordpress.com/2016/02/23/hall-y-la-produccion-electrolitica-de-aluminio/</a> .....	13
5. Electroobtención de cobre. Haldeman Mining Company, tomado de <a href="http://www.haldeman.cl/minerahmc/index.php/proceso-productivo">http://www.haldeman.cl/minerahmc/index.php/proceso-productivo</a> .....	14
6. Fundidora de Zinc. Tomada de <a href="https://www.bloombergquint.com/business/vedanta-mulls-800-million-zinc-smelter-for-south-african-mine">https://www.bloombergquint.com/business/vedanta-mulls-800-million-zinc-smelter-for-south-african-mine</a> .....	16
7. Planta de níquel Cerromatoso, Colombia. Tomada de <a href="https://www.elespectador.com/noticias/economia/fallo-favor-de-cerro-matoso-jornada-laboral-de-12-horas-articulo-668291">https://www.elespectador.com/noticias/economia/fallo-favor-de-cerro-matoso-jornada-laboral-de-12-horas-articulo-668291</a> .....	17
8. Flotación y Fundición de mineral Argentífero. Tomado de <a href="https://procesosmineros.weebly.com/plata.html">https://procesosmineros.weebly.com/plata.html</a> .....	20
9. Procedimientos Hidrometalúrgicos. Elaboración propia.....	39
10. Diagrama Eh-pH del Agua. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción. ....	44
11. Lixiviación In-Situ. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción. Tomado de Ruiz M. (2013).....	46
12. Lixiviación en Botaderos. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción. ....	47
13. Lixiviación en Pilas. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción. ....	47
14. Lixiviación en Batea. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción. ....	48
15. Lixiviación por Agitación. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción. ....	49
16. Esquema de Cianuración. Tomada de Castillo J. Fundamentos físicoquímicos de la cianuración. ....	56
17. Curva energética de dispersión atómica. Tomada de S. Villsreal, Estructura y propiedades de los materiales.....	62
18. Representación gráfica de evaporación. Tomado de M. A. Alegría Manani, Metalurgia Extractiva, 2013. ....	65
19. Grafico de PCO <sub>2</sub> vs 1/T. Tomado de O. J. Baena, M. O. Bustamante y A. C. Gaviria, Notas de clase Pirometalurgia, Medellín, Antioquia.....	67
20. Calcinación en laboratorio. Tomada de <a href="https://cosmogono.wordpress.com/2010/11/29/calcinatio/">https://cosmogono.wordpress.com/2010/11/29/calcinatio/</a> .....	67
21. Diagrama de estabilidad Me-O-S. Tomada de <a href="https://www.colorado.edu/engineering/MCEN/MCEN5024/Part%20two%20-">https://www.colorado.edu/engineering/MCEN/MCEN5024/Part%20two%20-</a> .....	68
22. Energía libre de formación de Óxidos. Tomada de <a href="http://eprints.uanl.mx/2566/1/1080221570.pdf">http://eprints.uanl.mx/2566/1/1080221570.pdf</a> .....	70

23. Fundición de Zinc. Tomado de <a href="https://www.ejemplode.com/37-fisica/4459-ejemplo_de_fusion.html">https://www.ejemplode.com/37-fisica/4459-ejemplo_de_fusion.html</a> .....	72
24. Diagrama de presiones de vapor en especies de metales puros. Tomada de O. J. Baena, M. O. Bustamante y A. C. Gaviria, Notas de clase Pirometalurgia .....	73
25. Semiceldas de Cu y Zn. Tomado de <a href="http://blog.utp.edu.co/docenciaedwin/files/2011/08/electroquimica-teoria.pdf">http://blog.utp.edu.co/docenciaedwin/files/2011/08/electroquimica-teoria.pdf</a> .....	76
26. Electroobtención de Cu, Codelco. Tomado de <a href="http://chile-hoy.blogspot.com/2014/09/codelco-ha-aportado-con-112-mil.html">http://chile-hoy.blogspot.com/2014/09/codelco-ha-aportado-con-112-mil.html</a> .....	78
27. Celda de electrorefinamiento. Tomado de <a href="https://electrorefinacion-de-metales.fandom.com/wiki/Electrorefinaci%C3%B3n">https://electrorefinacion-de-metales.fandom.com/wiki/Electrorefinaci%C3%B3n</a> .....	79
28. Galvanoplastia de plata. Tomado de <a href="http://www.cienciafacil.com/Galvanoplastia.html">http://www.cienciafacil.com/Galvanoplastia.html</a> .....	79
29. Modelo de Biolixiviación Bacteriana. Tomado de <a href="https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Modelo-propuesto-para-la-biolixiviacion-bacteriana-Ccitoplasma-CMMembrana_fig1_280720926">https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Modelo-propuesto-para-la-biolixiviacion-bacteriana-Ccitoplasma-CMMembrana_fig1_280720926</a> .....	81

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN A LA METALURGIA EXTRACTIVA.

El desarrollo económico genera una gran demanda de metales para el uso del ser humano, esta producción de metales ha determinado el poder de diferentes naciones a lo largo de la historia, siendo Europa el centro de producción de metales hasta la mitad del siglo XIX, la cual se vio opacada por la expansión de EE.UU. que se vio reflejada principalmente en la producción de acero y cobre. Durante el siglo XX centro gravitacional de la minería empezó a migrar hacia el sur del ecuador donde la producción de metales de América latina, Oceanía, África y Asia creció constantemente, y aunque la minería es una industria cíclica con alzas y bajas en los precios de los metales, esta industria ha tenido una demanda en constante crecimiento. Actualmente las economías emergentes y las potencias dependen en gran parte de la minería y producción de metales que se da en todo el mundo.

Los metales tienen propiedades particulares, las cuales les dan un rol central en el día a día y en el desarrollo económico particular, entre estas propiedades se pueden encontrar su alta resistencia, capacidad para conducir calor y energía eléctrica, y su apariencia estética para uso ornamental.

La metalurgia es la ciencia de extraer metales a partir de sus minerales, refinándolos y preparándolos para su uso. La obtención de estos se da con una secuencia de pasos o etapas tanto de carácter físico como químico. La metalurgia se separa en metalurgia extractiva, metalurgia de procesos, metalurgia adaptativa y metalurgia física.

La metalurgia extractiva corresponde al conjunto de procesos que se llevan a cabo para separar selectivamente las especies de interés de aquellas sin valor. Esta está dividida en piro, hidro y electrometalurgia.

- La pirometalurgia son aquellas técnicas de obtención de metales que se realizan a altas temperaturas, ya sea para la reducción de óxidos como para el tratamiento térmico de sulfuros.
- La hidrometalurgia es aquella que se encarga de la extracción de metales a bajas temperaturas. Es la obtención de compuestos por métodos desarrollados en medio acuoso.
- La electrometalurgia, es aquella parte de la metalurgia que trata de la extracción y refinación de metales por el uso de corriente eléctrica.

## OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – MENAS.

Para poder hacer uso y beneficio de los metales que se necesitan en el día a día, es muy importante saber cuáles son las menas minerales de las cuales se obtienen estos metales, entre estas se pueden encontrar:

- Hierro:
  - Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
  - Goethita ( $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ )
  - Pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ )
  - Siderita ( $\text{FeCO}_3$ )
- Cobre:
  - Cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )
  - Malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ )
  - Azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ )
  - Bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )
  - Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ )
- Níquel:
  - Goethita
  - Lateritas (Degradación)
- Aluminio:
  - Bauxita → Gibsita, Bohemita, Diásporo
- Oro:
  - Nativo
- Platino:
  - Nativo
- Cromo:
  - Cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ )
- Potasio:
  - Plagioclasas
- Bario:
  - Baritina ( $\text{BaSO}_4$ )
- Plata:
  - Nativo
- Litio:
  - Sales
- Estaño:
  - Casiterita ( $\text{SnO}_2$ )
- Vanadio
  - Vanadita ( $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ )
- Zinc:
  - Esfalerita ( $\text{ZnS}$ )
- Niobio:
  - Columbita ( $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ )
  - Tantalita ( $(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$ )

En la actualidad se puede hacer una clasificación por importancia de los metales que se han extraído dependiendo de la cantidad de estos que se extraen anualmente en el mundo.

1. Hierro: Extracción de ~1.800'000.000 Toneladas por año.
2. Aluminio: Extracción de ~50'000.000 Toneladas por año.
3. Cobre: Extracción de ~ 20'000.000 Toneladas por año.
4. Zinc: Extracción de ~ 12'000.000 Toneladas por año
5. Plomo: Extracción de ~ 10'000.000 Toneladas por año
6. Níquel: Extracción de ~2'100.000 Toneladas por año

Se puede notar que el Oro y la Plata aunque son metales preciosos no están incluidos en esta lista debido a que aunque su valor en el mercado es alto, estos no tienen una producción mundial muy alta 2.700 Ton/año y 21.400 Ton/año respectivamente



## OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL HIERRO

La siderurgia puede definirse como *la ciencia y técnica del beneficio, extracción y producción del hierro y del acero*.

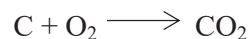
El hierro y el acero son términos muy relacionados con el desarrollo y progreso tecnológico y social de la humanidad. La Edad del Hierro se inició cuando el hombre descubre la *esponja* de Hierro al calentar menas del metal de fácil reducción. La siderurgia parte de un mineral de hierro y sigue un proceso pirometalurgico que se realiza en un alto horno. Se beneficia por este método debido a los volúmenes de Hierro que se tienen que procesar.

Para la industria siderúrgica se consideran de vital importancia 3 materias primas, las cuales a continuación se explicaran brevemente:

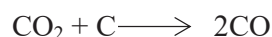
- Mineral de Hierro: Como mineral de Hierro podemos encontrar a la Hematita como principal mena, actualmente la industria está apuntando a utilizar un material con mayor pureza para maximizar el rendimiento operativo de la instalación. El 90% de la carga de mineral de Hierro que alimenta un alto horno es pretratada (sinterizado o peletizado) este pretratamiento ayuda a la reducción y fundición del material.
- Carbón coquizable: Para la industria siderúrgica es de vital importancia el abastecimiento de carbón coquizable para la producción de coque, este cumple 3 funciones en la producción de hierro, aporta la energía, el gas reductor y el soporte mecánico que necesita la carga férrica en el alto horno.
- Escorificantes y Fundentes: El CaO es un escorificante típico de la siderurgia y es utilizado para retirar las impurezas que pueden tener efectos adversos en la calidad de los metales, los fundentes son utilizados para bajar la temperatura durante la reacción de reducción y además facilitar la escorificación, entre los más comunes se encuentran el espato de Fluor.

Viendo esto se puede resaltar que para tener una industria siderúrgica en lo relacionado a las materias primas se tienen que tener disponibilidad o facilidad de compra de estos 3 materiales, de otro modo los costos de materia prima solamente pueden hacer inviable a un proyecto de siderurgia.

Una vez se cuente con la materia prima se dispone a realizar la reducción del hierro utilizando el alto horno. Estos trabajan de forma ininterrumpida solamente parando para realizar tareas de mantenimiento. Estos se calientan con carbón en tres etapas hasta llegar a un rojo vivo y una vez esto ocurra se introducen el mineral de hierro, el fundente y escorificante. Dentro del alto horno ocurren las siguientes reacciones:

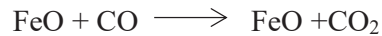


El CO<sub>2</sub> generado en la zona de entalajes del horno (parte baja), sube a la zona de fusión donde ocurre la siguiente reacción:



Una parte del monóxido de carbono obtenido se usa para la reducción del hierro, el resto se libera por la salida de gases.

A continuación se mostraran las dos reacciones de hierro que suceden en el alto horno:



Al alto horno se ingresan mineral de hierro con impurezas, fundente y carbón, y de este salen gases, escoria y el arrabio (hierro elemental). La conversión de arrabio en acero se realiza en un recipiente llamado convertidor, y se utiliza suministrando oxígeno al arrabio líquido, este proceso se llama afino.

En los convertidores ocurre un proceso de fusión, donde hay 3 materiales de entrada y hay 3 productos que salen del convertidor:

Input:

1. Arrabio liquido proveniente del alto horno.
2. Chatarra y fundentes.
3. Oxígeno, el cual reacciona con las impurezas y facilita la eliminación de escoria formada.

Output:

1. Acero Líquido, el cual se vierte en unos moldes dependiendo del uso que va a tener este en la industria.
2. Escoria.
3. Gases.

Luego de este paso ya se da por concluida la formación del acero a partir de mineral de Hierro, aunque esta es una industria muy amplia donde siempre hay estudios y técnicas nuevas para el beneficio de este metal de tanta importancia en el mundo.

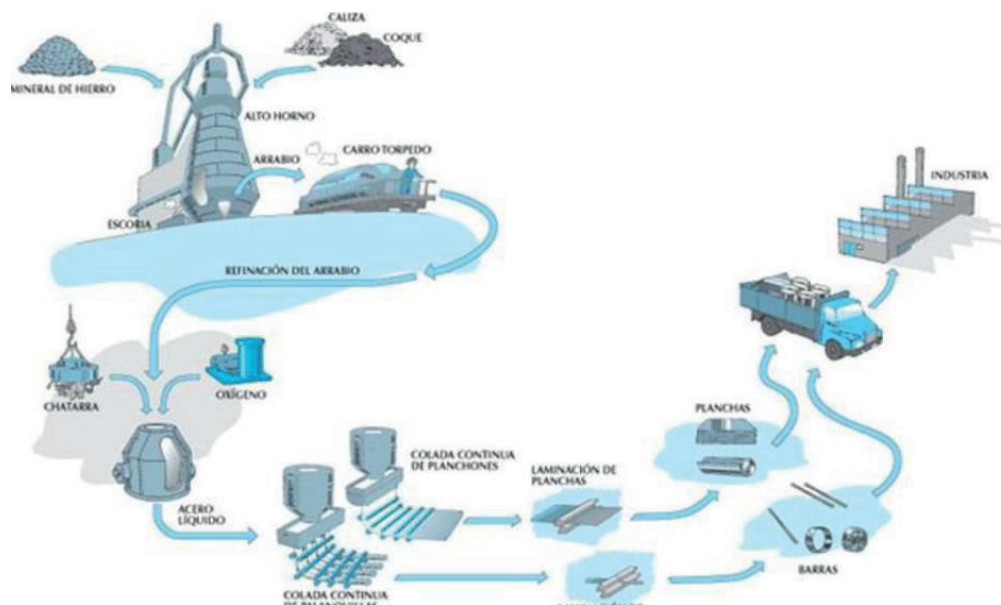


Ilustración 1. Obtención del acero esquemática. Obtenido de Departamento de Tecnología: Materiales Metálicos, tomada de <https://slideplayer.es/slide/2988778/>

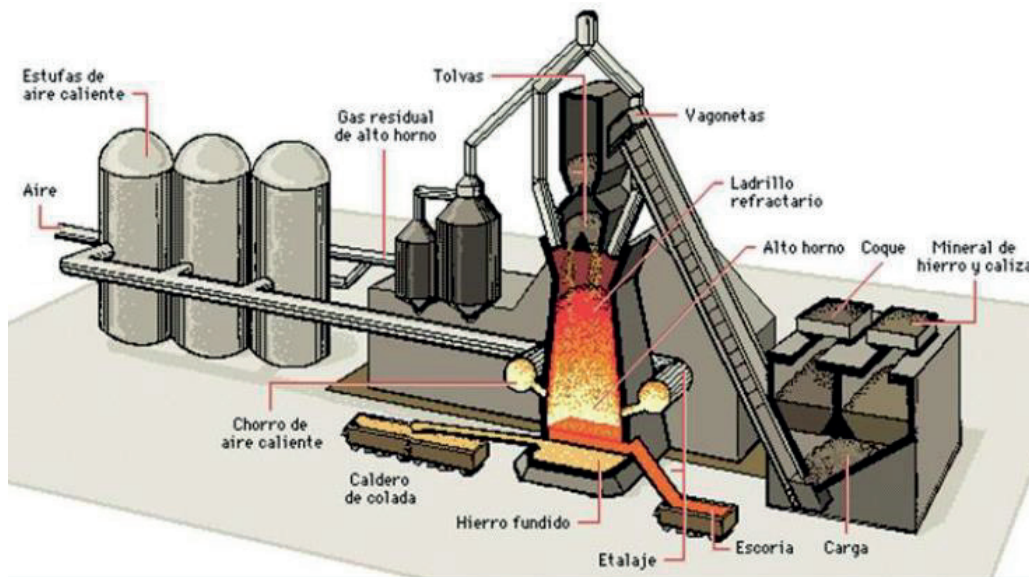


Ilustración 2. Operaciones en Alto Horno. Siderurgia, Enciclopedia Encarta. Tomado de <http://quimica.cubaeduca.cu/aplicaciones-de-los-oxidos>

## OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL ALUMINIO.

El Aluminio es el segundo metal en producción del mundo con una producción anual de aproximadamente 50.000.000 de toneladas. Es un metal moderno que reemplazó al cobre como segundo metal en producción en el mundo. Sus propiedades intrínsecas son que este tiene una baja densidad, una alta conductividad térmica y eléctrica, bajo punto de fusión y buenas propiedades mecánicas cuando es una aleación.

Para hablar de la producción de aluminio se tienen que tener en cuenta dos procesos o dos fases para su fabricación, la primera fase es convertir la Bauxita (mena de Al) en Alúmina en un proceso conocido como el proceso Bayer, la segunda fase es convertir la Alúmina en Aluminio en un proceso conocido como el proceso Hall-Héroult.

### El Proceso Bayer.

El proceso Bayer no es un proceso único, puesto que este depende del tipo de bauxita (alta o baja sílice) que se va a tratar. Los de baja temperatura se utilizan para bauxita gibbsítica y los procesos de alta temperatura se utilizan para bauxita con alto contenido de monohidratos.

Este proceso se lleva a cabo en 5 etapas diferentes:

1. **Molienda de Bauxita y preparación de la Pulpa:** Luego de realizar una homogenización de la bauxita después de que esta sale de la mina, se lleva a la bauxita a una trituración donde el producto es un material de tamaño  $< 1\text{cm}$ , este pasa luego a una molienda que se realiza en la presencia de un licor caliente, la pulpa que resulta de la molienda tiene tamaños entre  $2\text{mm}$  y  $300\mu\text{m}$ . Esta pulpa se lleva a unos tanques de retención donde se homogeniza y se mantiene caliente y en suspensión mediante la inyección de vapor, en esta etapa se elimina la Sílice soluble.
2. **Digestión de la Pulpa, aprovechamiento energético:** La pulpa se pone en contacto con el licor pobre procedente de precipitación. La temperatura y la presión del proceso lo marca si la bauxita es gibbsítica ( $145\text{ }^\circ\text{C}$  y  $4\text{ kg/cm}^2$ ) o monohidrato ( $250$

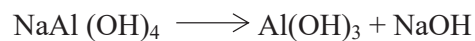
°C y 40 kg/cm<sup>2</sup>). Los tiempos varían en función de si las bauxitas están desilificadas (30 min) o si la desilificación se lleva a cabo en el propio digestor (superiores a 30 min). El licor que sale de los digestores pasa por varias etapas de descompresión y recuperación de calor en intercambiadores. Cuando la pulpa digerida y evaporada alcanza los 100 °C se transfiere a la separación de lodos (filtración).

- 3. Decantación y lavado de lodos rojos, clarificación del licor:** La pulpa proveniente de la digestión se somete a la separación de los lodos y las arenas que contiene. Las arenas se separan en un clasificador del tipo hidrociclón (estas arenas se pueden usar para filtros). Los limos (más finos) se sedimentan con floculantes en cantidades pequeñas.

Los lodos decantados (25% sólidos) se envían al circuito de lavado de lodos. Funciona a contracorriente, dejando unos lodos rojos que se envían al embalse de lodos rojos.

El licor que sobrenada tiene todavía 40-80 mg de sólidos por litro. Este licor se envía a un tanque de almacenamiento para su clarificación. La clarificación se realiza por filtros de gran superficie y filtros prensa hasta filtros de arena.

- 4. Precipitación del Hidrato:** La precipitación espontánea del hidrato es difícil. Lo que se hace es la SIEMBRA de cristales de hidrato, generalmente fino y en cantidad controlada, obteniéndose la granulometría deseada. La reacción de precipitación es la siguiente:



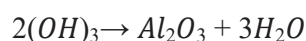
El equilibrio de la reacción tarda mucho en realizarse, y el rendimiento va a depender de las condiciones de operación. Se debe buscar:

- La mayor cantidad de hidrato de grano grueso.
- La mayor producción de hidrato.
- Una textura de grano adecuado.

La precipitación se lleva a cabo en forma discontinua, en doble paso, lo que supone dos tipos de germen: el grueso y el fino. El germen grueso se emplea para nuclear el producto final, mientras que el fino se emplea para producir germen grueso.

El hidrato se clasifica en los tanques de sedimentación en función de diámetro crecientes: grueso (producto al calcinador), medio (núcleos de germen grueso) y fino (germen finos).

- 5. Calcinación:** El hidrato se seca y se calcina. El secado se hace aprovechando los gases calientes del calcinador. Luego se envía a un horno donde se calcina a 900-1200 °C obteniéndose la ALÚMINA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



Si la temperatura es elevada (1200 °C) la alúmina obtenida es mayoritariamente  $\alpha$ .  
 Si la temperatura es baja (1000 °C) la alúmina obtenida es mayoritariamente  $\gamma$ .  
 Tradicionalmente se buscaba la  $\alpha$  porque tenía menos agua estructural y producía menos gases fluorados en los baños de electrolisis (agua se combina con fluoruros generando ácido fluorhídrico).

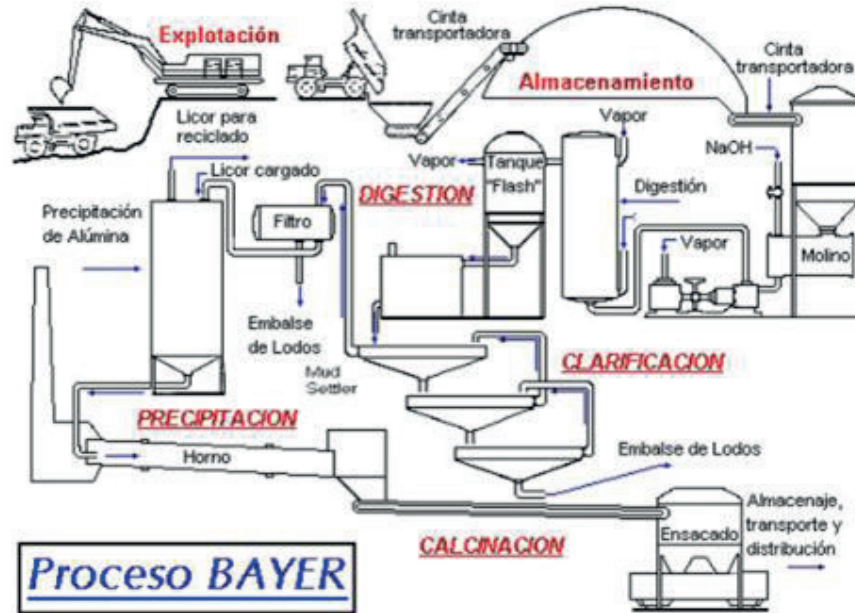


Ilustración 3. Proceso Bayer. Sistemas de Manufactura, tomado de <http://andreacardenas2016.blogspot.com/2016/02/p-roceso-bayer-el-proceso-bayer.html>

### El Proceso Hall-Héroult.

El proceso Hall-Héroult es el utilizado mundialmente en la producción de aluminio. Se trata de un procedimiento de reducción carbotérmica de la alúmina en un baño de criolita.

**EL ELECTROLITO:** Es el medio iónico en el que se produce la electrolisis de la alúmina. Se trata de una electrólisis ígnea o de sales fundidas (aluminio muy ávido por el oxígeno, la molécula de agua se descompondría en lugar de la sal de aluminio disuelta).

Propiedades del electrolito:

- Buena solubilidad de la alúmina.
- Temperatura de solidificación lo más baja posible.
- Menor densidad que el aluminio líquido.
- Buena conductividad eléctrica.
- Poca solubilidad del aluminio.
- Buena estabilidad termodinámica.
- Bajo precio.

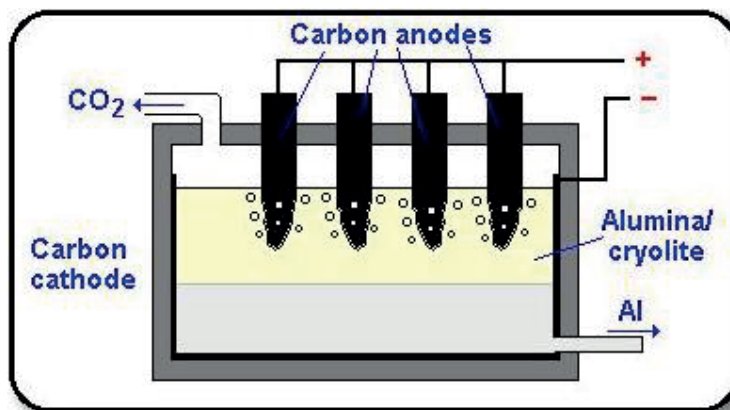
La sal empleada es la CRIOLITA ( $3\text{NaFAIF}_3$ ), aunque se adicionan fluoruro de aluminio, fluoruro de calcio y carbonato de litio (para satisfacer las propiedades indicadas), y otros. Por ejemplo, el  $\text{LiF}$  y  $\text{MgF}_2$  reducen la temperatura de fusión de la criolita pura.

Densidad del electrolito: Permite separar físicamente el electrolito del metal (diferencia de densidades máxima). La mejor manera de incrementar el rendimiento de corriente en las cubas de electrólisis es mediante aditivos, aunque algunos incrementan la densidad del electrolito. Si la diferencia de densidades baño-metal se reduce excesivamente, el transporte de aluminio disuelto al cátodo se dificulta y se produce una pérdida de rendimiento de corriente.

**DISOLUCIÓN DE LA ALÚMINA:** La electrólisis es un proceso continuo, pero no existe en la actualidad un sistema de alimentación constante. Tanto en las cubas Söderberg como en las precocidas la alimentación se realiza de forma discontinua con intervalos de horas entre ambas.

Parte de la alúmina se disuelve y otra se deposita sobre el talud y el cátodo o crisol de la cuba desde donde se disuelve progresivamente (dependiendo la velocidad de disolución de las características físicas de la alúmina utilizada, la concentración de alúmina disuelta en el electrolito, la temperatura y el gradiente de agitación del mismo).

Si se introducen dos electrodos en el baño y se aplica una diferencia de potencial, se producen una serie de reacciones tanto en el cátodo como en el ánodo que constituyen el proceso de electrólisis.



*Ilustración 4. Celda en proceso Hall-Héroult. Hall y la producción electrolítica de Aluminio, tomado de <https://educacionquimica.wordpress.com/2016/02/23/hall-y-la-produccion-electrolitica-de-aluminio/>*

## **OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL COBRE.**

El Cobre es el tercer metal en producción mundial con un estimado de 20 millones de toneladas anuales. El cobre tiene un valor muy alto en la historia de la humanidad puesto que desde se encontró en estado nativo es uno de los metales que se han usado con mayor frecuencia por el hombre. En sus inicios el hombre lo utilizó como materia prima para fabricar utensilios, adornos, herramientas y armas. Aunque desde el siglo XIX el



uso del cobre se intensificó por su uso en la electricidad. La mitad de la industria del cobre es para la industria eléctrica, y una cuarta parte para la industria de la construcción.

El cobre de alta pureza es un material extraordinariamente dúctil, el trabajo en frío incrementa la dureza y la resistencia a la tensión, trabajado en caliente no es frágil, pero la resistencia a altas temperaturas es baja. Tiene alta conductividad térmica y eléctrica, además de ser especial por su comportamiento plástico y su resistencia a la corrosión.

El contenido promedio de cobre en la corteza terrestre es de 40 ppm. Las principales menas de cobre son sulfuros siendo los más importantes la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), la bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) y la calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

La obtención del cobre se realiza industrialmente principalmente por procesos pirometalúrgicos donde el procedimiento estándar es una tostación – reducción, donde se busca eliminar el azufre que acompaña al cobre. Después de los procesos pirometalúrgicos se puede proceder a procesos hidro y electrometalúrgicos.

### ***Concentración de menas.***

La mayoría de las menas de sulfuro de cobre, al ser de baja ley, precisan una operación concentradora para incrementar su contenido en metal. Se emplea la flotación con espumas la cual se puede realizar de dos formas: la primera es una flotación masiva con el fin de concentrar todos los minerales que tengan un contenido metálico y la segunda, es cuando se requiere una flotación selectiva para separar distintos minerales.

### ***Tostación.***

La tostación se utiliza para oxidar los concentrados de sulfuros y para alcanzar así las condiciones que permitan su tratamiento en operaciones piro o hidrometalúrgicas. Para el procesamiento pirometalúrgico, la tostación tiene como fin disminuir el contenido de azufre hasta un valor óptimo para la “fusión de mata” de cobre. Para la extracción hidrometalúrgica, la tostación forma compuestos que después pueden lixivarse total o diferencialmente.



*Ilustración 5. Electroobtención de cobre. Haldeman Mining Company, tomado de <http://www.haldeman.cl/minerahmc/index.php/proceso-productivo>*

### **Fusión para mata.**

En general los procesos pirometalúrgicos de fusión del cobre se basan en el principio de oxidación parcial de los concentrados de sulfuro. Los métodos basados en la oxidación total de sulfuros con la posterior reducción del metal, evitando la formación de una mata de cobre, puesto que forman escorias ricas en cobre, tienen un alto consumo de combustible y el cobre curdo que se produce tiene un alto nivel de impurezas.

La fusión de concentrados de sulfuro, tostados parcialmente o sin tostar, con la adición de fundentes, produce dos fases fundidas inmiscibles: una más pesada que contiene mayoría de sulfuros conocida como *mata*, producto de concentración de cobre, y otra fase oxidada y ferrosa conocida como escoria.

### **Fusión tradicional.**

La forma más tradicional de obtención de cobre era fundir el producto tostado en un horno. De estos se obtenía una mata que se sometía, posteriormente, a oxidación en convertidores Pierce-Smith. De estos el cobre que se obtenía tenía una pureza de aproximadamente el 80 – 95% de Cu. Luego este pasaba a un afino térmico donde se trabaja a altas temperaturas y se extrae todo el material que no es cobre obteniendo un cobre del 99 – 99.5% de Cu. Para luego pasar a una electrolisis donde se tienen los cátodos de cobre y ánodos de acero donde se obtiene cobre al 99,99% de Cu.

## **OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL ZINC.**

El zinc es el cuarto metal en producción en el mundo con una producción anual de aproximadamente 11 millones de toneladas. El zinc metálico se ha encontrado en la humanidad desde la antigüedad, remontándose hallazgos de este en poblaciones romanas de 200 A.C.

El zinc es un metal plateado con bajos puntos de fusión (420°C) y ebullición (907°C), sin alear su resistencia y dureza es mayor a las del Sn y Pb, pero menor a las del Al y Cu. Además tiene una buena resistencia a la corrosión atmosférica.

Los usos del zinc son la galvanización y el recubrimiento de acero para el 50% de la producción de este. También es usado para la fabricación de aleaciones base zinc, fabricación de latones y bronces, después semimanufacturados y compuestos químicos y finalmente zinc en polvo.

La mena principal del zinc es un sulfuro de zinc conocido como Esfalerita (ZnS), también está la marmatita (Zn, Fe)S, y la Smithsonita (ZnCO<sub>3</sub>).

### ***Concentración de menas.***

La concentración por flotación es utilizada para menas mixtas, no obstante previamente se realiza un proceso de molienda para llevar el material hasta por debajo de 50µm. Para la flotación en menas mixtas es flotar primero los minerales de cobre, deprimiendo los de zinc y plomo. Después se flotan la galena y la esfalerita y finalmente la pirita.



### ***Tostación.***

En el proceso de tostación la esfalerita tiene que oxidarse y convertirse, progresivamente, en óxido a medida que el oxígeno penetra en las partículas sólidas y se evacua hacia su superficie el  $\text{SO}_2$ .

Esta conversión en óxido de la esfalerita se exige tanto para la vía pirometalúrgica de tratamiento como para la hidrometalúrgica, puesto que el sulfuro no se ataca con facilidad por ácidos o bases y, además es inerte a la reducción con carbón. La tostación debe efectuarse por encima de los  $700^\circ\text{C}$  con aire y con continua agitación.

Luego de la tostación este pasa a una sinterización a una lixiviación, para luego pasar a una purificación, electrolisis y finalmente a un fundición.



*Ilustración 6. Fundidora de Zinc. Tomada de <https://www.bloombergquint.com/business/vedanta-mulls-800-million-zinc-smelter-for-south-african-mine>*

### **OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL PLOMO.**

El plomo es el quinto metal en producción mundial con una producción de aproximadamente 10 millones de toneladas producidas anualmente. El plomo tiene un color gris metálico, su pasivación a la oxidación cuando se expone a un ambiente húmedo, recubriéndose de carbonato básico insoluble, lo hace ideal para conducir agua potable. Este tiene una alta densidad, bajo punto de fusión, y ser blando y maleable permite trabajarlo con facilidad.

Los usos del plomo principalmente se centran en baterías para automoción y para la iluminación. Además se utiliza en la industria de pinturas y de compuestos diversos. La principal mena de Plomo es la Glena ( $\text{PbS}$ ).

Los concentrados de plomo son fundamentalmente concentrados de galena y sulfatos de plomo. En la mayoría de los casos se realiza una molienda seguida de una flotación diferencial para obtener los concentrados de cada metal separado. Las leyes normales de los concentrados son cercanas al 60% de plomo.

La mena del plomo se somete a tostación moderada en hornos especiales y se transforma en una mezcla sólida de PbO y PbSO<sub>4</sub>, según la ecuación:



En seguida, al producto de tostación se adiciona a 2/5 partes restantes del mineral y el conjunto se calienta a altas temperaturas en un horno, obteniéndose finalmente el plomo metalúrgico impuro de 94 - 95% de pureza según la ecuación:



La refinación electrolítica del plomo metalúrgico permite obtener Pb con una pureza de 99,99%, el cual se deposita el cátodo, el iodo anódico está formado por bismuto, zinc, cobre.

### **OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DEL NIQUEL.**

El níquel es un elemento muy abundante en el planeta tierra, sin embargo, no lo es en la corteza terrestre ya que la concentración de níquel en ésta es de sólo 0.008% siendo el elemento que ocupa el puesto 24 en orden de abundancia. Este es un metal blanco-grisáceo, brillante, duro, maleable y dúctil, el cual presenta propiedades magnéticas hasta los 353°C.



*Ilustración 7. Planta de níquel Cerromatoso, Colombia. Tomada de <https://www.elespectador.com/noticias/economia/fallo-favor-de-cerro-matoso-jornada-laboral-de-12-horas-articulo-668291>*

1. **Trituración y Cribado:** Inicialmente se realiza una trituración primaria del mineral con una trituradora de mandíbulas, donde este pasa de un tamaño de 1200 mm de diámetro a uno de aproximadamente 300 mm de diámetro, luego pasa por una criba con tamaño de corte de 450 mm. Luego el mineral pasa a una trituradora de rodillos que deja el mineral en un tamaño máximo de 60 mm.
2. **Secado:** luego de la trituración se procede a realizar un secado preliminar para eliminar la humedad superficial del material. Esto se realiza en un horno de tambor rotatorio de entre unos 10 y 27 metros de longitud. El material resultante contiene azufre debido a que se reacciona con material que contiene azufre como sales calizas y sulfuros metálicos. Este mineral se seca hasta obtener entre un 15 y un 18% de humedad.
3. **Trituración Terciaria:** el material secado se criba y luego se pasa por una trituradora terciaria que tiene una descarga de material de aproximadamente 15 mm de diámetro máximo.
4. **Concentración de Mineral:** Se procede a una concentración en mata para poder obtener el níquel puro. El mineral finamente molido anteriormente se moldea en briquetas en una prensa de aglomerados con yeso, fluor y polvo de carbón.
5. **Reducción- Fundición:** Este paso se lleva a cabo en un horno de cuba, el yeso añadido se reduce produciendo CaS que se transforma con los silicatos de los metales dando a su vez sulfuros y escorificándose la cal. La escoria funde con dificultad por los altos contenidos de MgO, debido a esto se le añade CaF<sub>2</sub> lo que hace que esta se fluidice y se haga más pobre en níquel, esto se realiza en hornos de camisa de agua los cuales tienen una altura considerable para tener un mejor efecto reductor, además de tener una adición de 40% de volumen en coque para su combustión. Una vez realizada esta operación la mata contiene entre 30% - 40% de Ni y 40% - 50% de Fe, el resto es azufre.
6. **Insuflación:** El trabajo de concentración tradicional que se llevaba a cabo por tostación y fusión, ha sido sustituido por la insuflación en convertidores con revestimiento básico con una adición ácida. La mata fina obtenida por la insuflación contiene 76%-79% de Ni, 0.2%-0.1% de Fe y el resto azufre. La escoria que es rica en Ni contiene vuelve a la fundición del mineral.
7. **Tostación:** La mata fina es tostada por completo para eliminar el azufre, en hornos de reverbero a una temperatura superior a 885°C, en esta etapa se obtiene níquel bruto y escoria.
8. **Refinado:** El níquel bruto contiene todavía impurezas que lo hacen inapropiado para sus usos posteriores. Para efectuar el refinado generalmente se hace uso de hornos eléctricos con revestimiento básico de tipo Héroult y en cubas de Hybinette se utilizando como cátodos finas chapas de níquel electrolítico depositados en baños especiales sobre chapas de Al. Al terminar la refinación electrolítica de Ni, el producto contiene aproximadamente 95% de Ni.

## OPERACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA – METALURGIA DE LA PLATA.

Según el United States Geological Survey (USGS) la producción de plata en el mundo se estima para 21300 toneladas o 648,8 millones de onzas al año. Cabe resaltar que de la producción de plata solo un tercio corresponde a minas de plata, un tercio se produce como resultado de la explotación asociada al zinc, plomo y cobre, una cuarta parte como producto secundario de minas de oro. Se puede observar que las 15 primeras minas de plata del mundo, solo dos producen exclusivamente plata.

La plata es un metal blanco, blando, algo más denso que el cobre, la presencia de pequeñas cantidades de As, Sb, Bi y Pb hace que la plata sea quebradiza. Su temperatura de fusión es de 960,5°C y la de ebullición es de 1.955°C. Sin embargo, la plata empieza a desprender vapores a más baja temperatura, los que se hacen sensibles entre 1.200 a 1.500 °C. La plata es el conductor de la electricidad más perfecto comparada con otros metales.

Debido a sus diferentes orígenes y asociaciones la plata tiene diferentes métodos de explotación de acuerdo a sus asociaciones.

1. **Minerales que contienen Ag como metal secundario:** Para este caso se siguen los tratamientos metalúrgicos que corresponden al metal principal, para después proceder a la recuperación de Ag. Esto es muy común cuando la plata es un acompañante de minerales de cobre y plomo.

La plata contenida en los minerales de plomo sale de la fundición junto con el Pb para luego ser recuperado utilizando el proceso Parkes el cual consiste, en la extracción de plata a partir de un concentrado de plomo. Para ello se utiliza zinc añadiéndolo al plomo impuro, éste forma fases sólidas estables con la plata que sobre el punto de fusión del plomo pueden precipitar y ser retirados los compuestos insolubles formados que se encuentran en la parte superior de la mezcla. También por su afinidad en este proceso se puede extraer oro.

La plata contenida en minerales de cobre, no se separa en la fundición sino en el refinado electrolítico de este. Donde mientras se realiza el refinado electrolítico el metal precioso que originariamente se hallaba en el ánodo cae al fondo de los tanques durante la electrolisis, constituyendo algo llamado “barro anódico”, de donde la plata se recupera por fundición.

2. **Minerales de Plata propiamente:** El beneficio de estos minerales varía según su ganga y el contenido de plata. Cuando los minerales tienen una ganga terrosa y poco metálica, pueden ser tratados por cianuración.

Si la ganga es estéril muy metálica, no es aconsejable el tratamiento por cianuración, debido al consumo inútil de reactivos. En este caso lo más utilizado es la cloruración con sal común, o sea el tostado clorurante de la mena. El

cloruro de plata formado de esta manera puede ser lixiviado mediante los procedimientos: Patera, Kiss, Russel, Augustin y Holt- Dern.

El tratamiento corriente de sulfuros que contienen plata es casi enteramente por el proceso de flotación. Por ejemplo, las menas que contienen plomo-plata-cobre y zinc se someten a la flotación selectiva flotando juntos en una primera etapa Pb-Ag-Cu, depresando las piritas y el zinc. En una segunda etapa se activa y se flota el zinc depresando la pirita. Para la separación de plomo y cobre, el concentrado Pb-Ag-Cu se somete a la flotación diferencial, se depresna la galena con un oxidante como bicromato de potasio y se flota el cobre con los reactivos convencionales.

Cuando la ganga es muy estéril y metálica se aplican también procesos de volatilización que funda con la facilidad con la que se volatilizan ciertos cloruros metálicos por acción del cloro.



*Ilustración 8. Flotación y Fundición de mineral Argentífero. Tomado de <https://procesosmineros.weebly.com/plata.html>*

## CAPÍTULO 2

### BALANCES DE MASA Y ENERGÍA: REGLA GENERAL

En esta parte del curso se verá la realización de ejercicios de balance de masas en procesos piro e hidrometalúrgico, los cuales ayudaran a la comprensión de estos procesos para los diferentes tratamientos que se les realiza a los minerales en las diferentes plantas de tratamiento.

Este conocimiento es muy importante desde el punto de vista teórico puesto que ayuda a generar una idea o un pensamiento de cómo se tienen que calcular algunos de estos procesos en el tratamiento de minerales.

Para los balances de masa y energía, se tiene que considerar una regla de Oro fundamental la cual es, *TODO LO QUE ENTRA AL SISTEMA TIENE QUE SALIR*, También conocida como Ley de Lavoisier. Bajo esta regla de Oro se pueden desarrollar los diferentes procesos piro e hidrometalúrgicos. A continuación se mostrara un ejemplo de un ejercicio donde tanto para los balances de masa como los de energía que en este caso son los tenores del mineral.

### BALANCES DE MASA Y ENERGÍA. EJERCICIOS PIROMETALÚRGIA.

En esta parte del curso se continuara con las reglas de los balances de masa que se realizan para los procesos pirometalurgicos. A continuación se mostrarán unos pasos que se pueden seguir para el desarrollo de los ejercicios de pirometalurgia.

1. Realizar las reacciones químicas tanto para el mineral reaccionante como para el combustible, y realizar los respectivos balances en las reacciones.
2. Realizar los cálculos estequiometricos para las reacciones de acuerdo a los balances que se realizaron anteriormente.
3. Utilizar una base de datos para el cálculo de la cantidad de combustible que se utilizó en el proceso pirometalurgico, esto en caso de que no se tenga una base de cálculo sobre la cual trabajar en el proceso.
4. Realizar los cálculos para todos los componentes que están en el proceso, para hallar las cantidades reales de combustible y no las teóricas solamente.
5. Hallar la cantidad de aire en exceso que está saliendo por la chimenea de gases en el proceso.
6. Encontrar la composición de gases de la Chimenea de acuerdo a las reacciones que se dieron en el proceso y de acuerdo a la cantidad de material que se ingresó el cual debe ser el mismo que el material que salió.



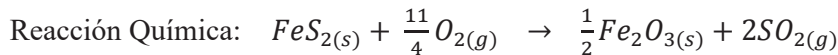
7. Realizar cálculos adicionales según ley de gases ideales.

**Ejemplo:**

1. Se tuesta pirita ( $FeS_2$ ) con un exceso de aire para producir  $Fe_2O_3$  y  $SO_2$ . El gas de tostación contiene 5.5% de  $SO_2$  y el resto  $N_2$  y  $O_2$ . Calcule según su propia base de cálculo:

- el requerimiento teórico de aire (en  $Nm^3$ ).
- el requerimiento real de aire.
- la composición del gas de chimenea en porcentaje de volumen.
- el volumen de gas de tostación a  $650^\circ C$ .

Solución:



Base de Datos escogida: 1 tonelada de Pirita.

$$1.000.000 \text{ g } FeS_2 \times \frac{1 \text{ mol } FeS_2}{119,8 \text{ g } FeS_2} = 8347,2 \text{ mol } FeS_2$$

$$a) - 8347,2 \text{ mol } FeS_2 \times \left( \frac{\frac{11}{4} \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } FeS_2} \right) = 22954,9 \text{ mol } O_2$$

$$- \text{ Para Aire: } 22954,9 \text{ mol } O_2 \times \frac{1 \text{ mol Aire}}{0,21 \text{ mol } O_2} = 109309,1 \text{ mol Aire}$$

$$- 109309,1 \text{ mol de aire} \times \frac{1 \text{ Nm}^3}{44,6 \text{ mol de aire}} = 2450,9 \text{ Nm}^3 \text{ Aire}$$

**Respuesta: El requerimiento de aire teórico es de 2450,9  $Nm^3$  Aire**

$$b) - \text{ Para } SO_2: 8347,2 \text{ mol } FeS_2 \times \left( \frac{2 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol } FeS_2} \right) = 16694,4 \text{ mol } SO_2$$

$$- \text{ Para gases totales: } 16694,4 \text{ mol } SO_2 \times \left( \frac{100\%}{5,5\%} \right) = 303534,5 \text{ moles gases}$$

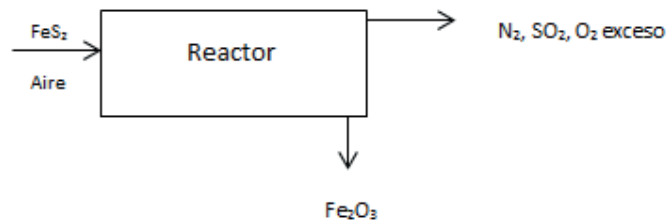
$$- \text{ Aire en exceso: } 303534,5 \text{ moles gases} - 16694,4 \text{ mol } SO_2 = 286840,1 \text{ mol aire}$$

$$- 286840,1 \text{ mol aire chimena} \times \frac{1 \text{ Nm}^3}{44,6 \text{ mol de aire}} = 6431,4 \text{ Nm}^3 \text{ Aire en chimenea}$$

$$- N_2 \text{ de aire estequiometrico: } 2450,9 \text{ Nm}^3 \times 0,79 = 1936,2 \text{ Nm}^3 N_2$$

- Aire en exceso:  $6431,4 \text{ Nm}^3 - 1936,2 \text{ Nm}^3 \text{ N}_2 = 4495,2 \text{ Nm}^3$  de aire en exceso
- Aire Real:  $4495,2 \text{ Nm}^3$  de aire en exceso +  $2450,9 \text{ Nm}^3$  aire estequiometrico =  $6946,1 \text{ Nm}^3$

**Respuesta: el Aire real es 6946,1 Nm<sup>3</sup>**



c) – Gases Totales:

$$303534,5 \text{ mol} \times \frac{1 \text{ Nm}^3}{44,6 \text{ mol de aire}} = 6805,7 \text{ Nm}^3 \text{ gases chimenea}$$

- Para SO<sub>2</sub>:  $16694,4 \text{ mol SO}_2 \times \frac{1 \text{ Nm}^3}{44,6 \text{ mol de aire}} = 374,3 \text{ Nm}^3 \text{ SO}_2 \text{ chimenea}$
- Para N<sub>2</sub>:  $4495,2 \text{ Nm}^3 \times 0,79 = 3551,2 \text{ Nm}^3 \text{ N}_2 \text{ exceso}$
- Para N<sub>2</sub>:  $2450,9 \text{ Nm}^3 \times 0,79 = 1936,2 \text{ Nm}^3 \text{ N}_2 \text{ estequiometrico}$
- Para O<sub>2</sub>:  $4495,2 \text{ Nm}^3 \times 0,21 = 943,9 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2$ .

Gas	Volumen (Nm <sup>3</sup> )	%
N <sub>2</sub>	5487,2	80,6
O <sub>2</sub> exceso	943,9	13,9
SO <sub>2</sub>	374,3	5,5
<b>TOTAL</b>	<b>6805,7</b>	<b>100</b>

d) PV=nRT

P: 1 atmosfera  
 R: 0,082 atmL/molK  
 n: 303534,5 moles  
 T: 923,15 K



$$V = \frac{0,082 \times 303534,5 \times 923,15}{1} = 22977Nm^3$$

2. Se realiza un proceso de tostación a 100 kilogramos de esfalerita (ZnS). El concentrado tiene la siguiente composición:

Elemento	Composición (%)
Zn	50
Fe	13
S	32
SiO <sub>2</sub>	5

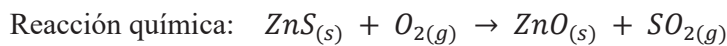
Al finalizar el proceso, se obtienen 85 kilos de tostado, los cuales tienen la siguiente composición:

Elemento	Composición (%)
Zn	54,5
Fe	14,1
S	2,7
SiO <sub>2</sub>	5,4
O <sub>2</sub>	23,3

El polvo que sale por la chimenea tiene la misma composición del tostado. El gas de tostación contiene 8% de SO<sub>2</sub>.

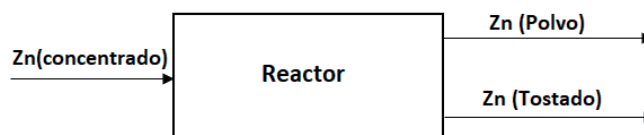
- Calcule la cantidad de polvo que sale por la chimenea
- Calcule el volumen en m<sup>3</sup> de los gases que salen de la chimenea y la composición de estos.
- ¿Cuánto aire se utilizo para realizar el proceso?

Solución:



Base de datos escogida: 100 Kg de esfalerita

- Para solucionar este problema debemos hacer el rastreo de cada uno de los elementos presentes en el proceso, en este caso haremos el rastreo del Zn:



$$C(\%Zn) = P(\%Zn) + T(\%Zn)$$

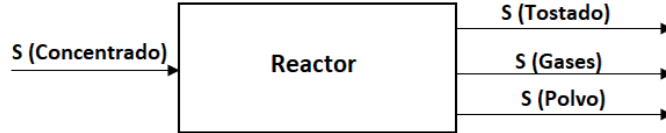
$$100 Kg (0,5) = P (0,545) + 85 Kg (0,545)$$

$$3,675 = P (0,545)$$

$$6,7 Kg = P$$

**Respuesta: La cantidad de polvo que sale por la chimenea es 6,7 kilogramos.**

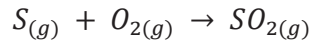
- b) Para solucionar este problema debemos hacer el rastreo de cada uno de los elementos presentes en el proceso, en este caso haremos el rastreo del S:



$$C (\%S) = T (\%S) + P (\%S) + G (\%S)$$

$$100 \text{ Kg } (0,32) = 85 \text{ Kg } (0,027) + 6,7 \text{ Kg } (0,027) + G (\%S)$$

$$G (\%S) = 29,8 \text{ Kg}$$



$$29,8 \text{ Kg de S} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} = 931,25 \text{ mol de S}$$

$$931,25 \text{ mol de S} \times \frac{1 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol S}} = 931,25 \text{ mol } SO_2 = 931,25 \text{ mol } O_2$$

Como el gas de tostación contiene un 8% de  $SO_2$

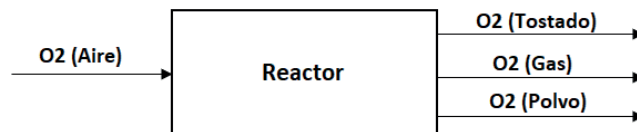
$$931,25 \text{ mol } SO_2 \times \frac{1 \text{ mol gas}}{0,08 \text{ mol } SO_2} = 11,641 \text{ mol gas}$$

Para calcular el volumen de los gases de chimenea:

$$11,641 \text{ mol} \times \frac{1 \text{ m}^3}{44,6 \text{ mol gas}} = 261 \text{ m}^3$$

**Respuesta: El volumen de los gases de chimenea es de 261 m<sup>3</sup>**

- c) Para solucionar este problema debemos hacer el rastreo de cada uno de los elementos presentes en el proceso, en este caso haremos el rastreo del  $O_2$ :



$$A (\%O_2) = T (\%O_2) + P (\%O_2) + G (\%O_2)$$

$$A (\%O_2) = 85 \text{ Kg } (0,233) + 6,7 \text{ Kg } (0,233) + G (\%O_2)$$

$$A (\%O_2) = 19,8 + 1,6 + 29,8 = 51,2 \text{ Kg de } O_2$$

$$51,2 \text{ Kg } O_2 \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} = 1600 \text{ mol } O_2$$

$$1600 \text{ mol } O_2 \times \frac{1 \text{ mol aire}}{0,21 \text{ mol } O_2} = 7619 \text{ mol aire}$$

$$7619 \text{ mol aire} \times \frac{0,78 \text{ mol } N_2}{1 \text{ mol aire}} = 5943 \text{ mol } N_2$$

$$\text{mol gas} = \text{mol } SO_2 + \text{mol } N_2 + \text{mol Aire en exceso}$$

$$11,641 - (931,25 + 5,943) = \text{mol Aire en exceso}$$

$$\text{mol Aire exceso} = 4767 \text{ mol}$$

$$\text{Aire Total} = \text{Aire Reacciona} + \text{Aire en exceso}$$

$$\text{Aire Total} = 7619 \text{ mol} + 4767 \text{ mol}$$

$$\text{Aire Total} = 12386 \text{ mol}$$

**Respuesta: Se utilizaron 12386 mol de Aire para realizar el proceso de tostación**

Compuesto	moles
SO <sub>2</sub>	931,25
N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> Exceso	5943 + (4767 x 0,79)
O <sub>2</sub> Exceso	4767 x 0,21

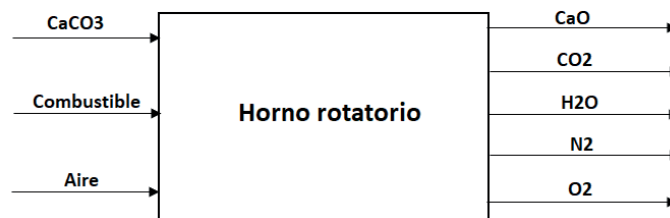
**Respuesta: La composición porcentual de los gases de chimenea se muestra en la siguiente tabla:**

Compuesto	Composición (%)
SO <sub>2</sub>	8%
N <sub>2</sub>	83,4%
O <sub>2</sub>	8,6%

3. Se realiza un proceso de calcinación de caliza en un horno rotatorio. Por cada kilo de caliza quemada se necesita 0,15 kilos de combustible, este combustible es un aceite que contiene 85% de carbono y 15% de hidrogeno. Cuando se quema el combustible se produce CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El volumen de los gases de chimenea es de 2,1 m<sup>3</sup> ¿Cuál es la composición de los gases de chimenea?



Base de datos escogida: 1 Kg de Caliza



a) De la calcinación:

$$1 \text{ Kg } CaCO_3 \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{100 \text{ g}} = 10 \text{ mol } CaCO_3$$

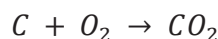
$$10 \text{ mol } CaCO_3 \times \frac{1 \text{ mol } CaO}{1 \text{ mol } CaCO_3} = 10 \text{ mol } CaO$$

$$10 \text{ mol } CaCO_3 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CaCO_3} = 10 \text{ mol } CO_2$$

b) De la quema de combustible

$$0,15 \text{ Kg} \times 0,85 = 0,13 \text{ Kg de C}$$

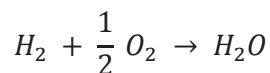
$$0,15 \text{ Kg} \times 0,15 = 0,02 \text{ Kg de H}_2$$



$$0,13 \text{ Kg de C} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} = 10,8 \text{ mol de C}$$

$$10,8 \text{ mol de C} \times \frac{1 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol C}} = 10,8 \text{ mol } O_2$$

$$10,8 \text{ mol de C} \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol C}} = 10,8 \text{ mol } CO_2$$



$$0,02 \text{ Kg de H}_2 \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ g}} = 10 \text{ mol de H}_2$$

$$10 \text{ mol H}_2 \times \frac{\frac{1}{2} \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol H}_2} = 5 \text{ mol } O_2$$

$$10 \text{ mol H}_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol H}_2} = 10 \text{ mol } H_2O$$

$$2,1 \text{ m}^3 \times \frac{44,6 \text{ mol gases}}{1 \text{ m}^3} = 93,7 \text{ moles de gases}$$

$$\text{mol de gases} = \text{mol CO}_2 + \text{mol N}_2 + \text{mol H}_2\text{O} + \text{mol Aire en exceso}$$

De la quema de Carbono se tiene:

$$10,8 \text{ mol O}_2 \times \frac{1 \text{ mol Aire}}{0,21 \text{ mol O}_2} = 51,4 \text{ mol Aire}$$

$$51,4 \text{ mol Aire} \times \frac{0,79 \text{ mol N}_2}{1 \text{ mol Aire}} = 40,6 \text{ mol N}_2$$

De la quema del Hidrogeno se tiene:

$$5 \text{ mol O}_2 \times \frac{1 \text{ mol Aire}}{0,21 \text{ mol O}_2} = 23,8 \text{ mol Aire}$$

$$23,8 \text{ mol Aire} \times \frac{0,79 \text{ mol N}_2}{1 \text{ mol Aire}} = 18,8 \text{ mol N}_2$$

$$\text{moles N}_2 = 40,6 \text{ mol} + 18,8 \text{ mol}$$

$$\text{moles N}_2 = 59,4 \text{ mol}$$

$$\text{mol Aire en exceso} = 93,7 - (10 + 59,4 + 10)$$

$$\text{mol Aire en exceso} = 14,3 \text{ moles}$$

$$14,3 \text{ moles Aire} \times \frac{0,21 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol Aire}} = 3 \text{ mol O}_2$$

$$14,3 \text{ moles Aire} \times \frac{0,79 \text{ mol N}_2}{1 \text{ mol Aire}} = 11,3 \text{ mol N}_2$$

Composición de los gases:

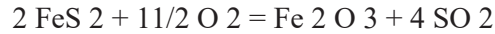
Compuesto	moles
CO <sub>2</sub>	10
H <sub>2</sub> O	10
N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> Exceso	59,4 + 11,3
O <sub>2</sub> Exceso	3

**Respuesta: La composición porcentual de los gases de chimenea se muestra en la siguiente tabla:**

Compuesto	Composición (%)
CO <sub>2</sub>	10,7
H <sub>2</sub> O	10,7
N <sub>2</sub>	75,4
O <sub>2</sub>	3,2

### Ejercicio propuesto:

Un mineral cuya composición es 53,9% FeCuS<sub>2</sub>, 35,2% FeS<sub>2</sub> y 10,9% de ganga, se trata por tostación a muerte, como indican las reacciones siguientes:



Para ello, se emplea un exceso de aire, sobre el teóricamente necesario, del 200%.

Calcular, por tonelada de mineral tratado:

- Volumen de SO<sub>2</sub> producido.
- Volumen de aire empleado.
- Composición centesimal volumétrica de los gases que se desprenden.
- Composición del material tostado.

Datos: P. atómico: Cu = 63,5; O = 16; S = 32; Fe = 56. Gramos / mol

P. molecular: FeS<sub>2</sub> = 120; FeCuS<sub>2</sub> = 183,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 160; CuO = 79,5

### BALANCES DE MASA Y ENERGÍA. EJERCICIOS HIDROMETALÚRGIA

En esta parte del curso se continuara con las reglas de los balances de masa que se realizan para los procesos hidrometalúrgicos. A continuación se mostrarán unos pasos que se pueden seguir para el desarrollo de circuitos hidrometalúrgicos:

- Realizar el balance de masas de los sólidos del circuito, sabiendo donde circulan sólidos y donde no, siempre teniendo en cuenta que todo lo que entra sale del sistema.
- Con la información brindada, realizar los cálculos de líquidos en el circuito para los equipos y los lugares donde se tenga esa información.
- Recrear un sistema de ecuaciones en el circuito para hallar las corrientes de líquidos que falten, separando cada ecuación para cada una de las etapas del circuito donde hayan incógnitas.
- Determinar dónde está la concentración mineral y saber cuál es el rendimiento del circuito.

### Ejemplo:

En una planta de extracción de Au, se procesan 100 Ton/día, a un tenor de 120 g/Ton. El circuito cuenta con una torre Merrill Crowe (MC), de donde salen 200 toneladas de

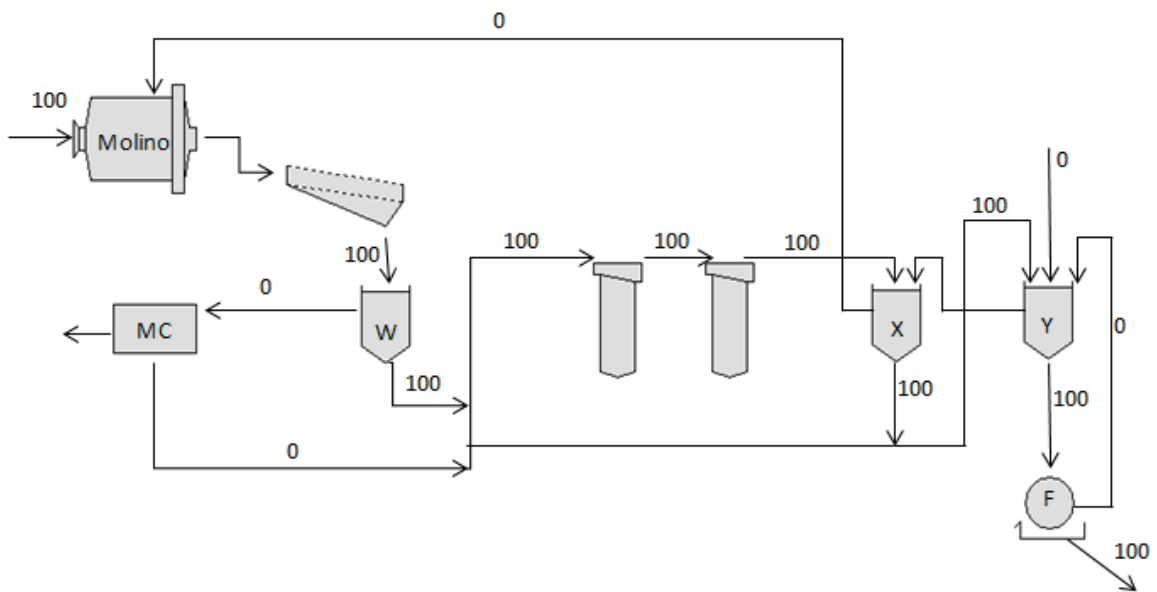
solución para los agitadores y 250 toneladas de solución para el espesador Y, el MC retiene el 10% de la solución. La descarga de los espesadores se realiza con un 50% de humedad. En los agitadores manejan una relación de l: s de 3:1. La torta de filtración descarga con un 30% de humedad.

La disolución de Au se da en un 40% en el molino y en un 60% en los agitadores. Las colas tienen un tenor de 10 g/Ton.

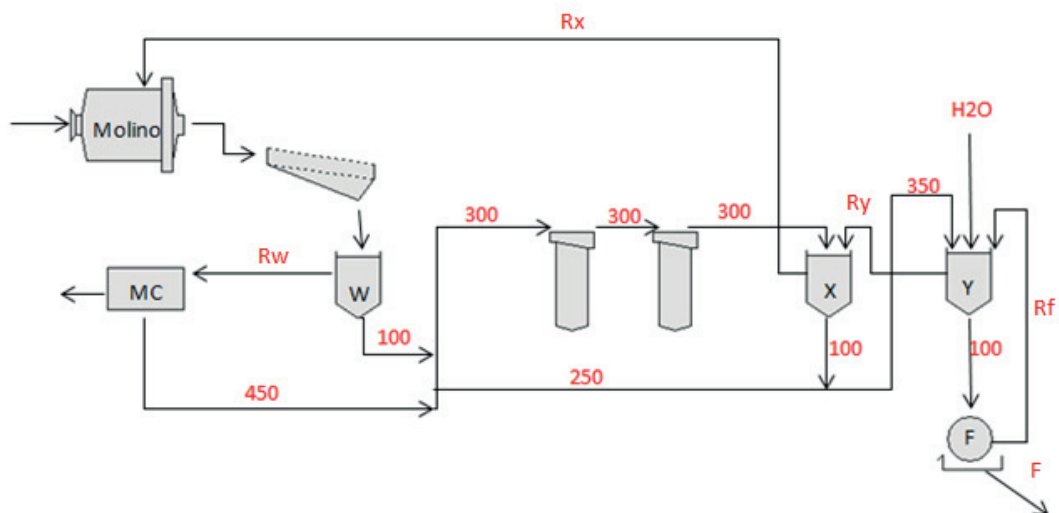
Hallar:

- Corriente de Sólidos
- Corriente de Líquidos
- Cuanto Au se recupera y Eficiencia del circuito.

Circuito de sólidos:



Circuito de Líquido, conocidos



Estos son los circuitos que conocemos debido a la información suministrada en el enunciado del circuito. Se puede ver que el circuito de sólidos se completó a cabalidad, pero el de líquidos faltan ciertas corrientes de las cuales no se tiene información explícita, pero para ello se pueden utilizar datos que se dieron en el enunciado, así como realizar un sistema de ecuaciones para saber las corrientes faltantes.

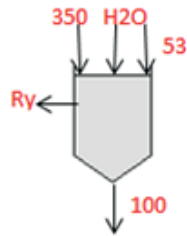
1. Se tiene la cantidad de sólidos que salen de F, y además se sabe que descarga al 30% de humedad, con esto se puede hallar cuanto líquido sale por F:

$$0,3 = \frac{ml}{ml + 100} \rightarrow ml = F = 43$$

Como se sabe que por la corriente F circulan 43 toneladas de líquido y a F entran 100 toneladas entonces por Rf pasan 53 Toneladas.

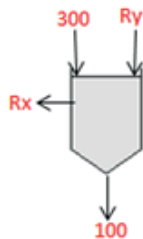
2. Se inicia un sistema de ecuaciones desde el final hasta el principio del circuito para saber todas las corrientes de los espesadores.

- Para Y:



$$\begin{aligned} H_2O + 350 + 57 &= Ry + 100 \\ H_2O + 357 &= Ry \quad (1) \end{aligned}$$

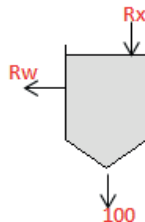
- Para X:



$$Ry + 300 = Rx + 100$$

$$Ry + 200 = Rx \quad (2)$$

- Para W:





Del MC se tiene que salen 450 toneladas de solución pero este retiene el 10%, esto quiere decir que al MC entran inicialmente 500 toneladas de solución.

Por consiguiente  $R_w = 500$

De W sale la ecuación:  $R_w + 100 = R_x$ , por consiguiente  $R_x = 600$ .

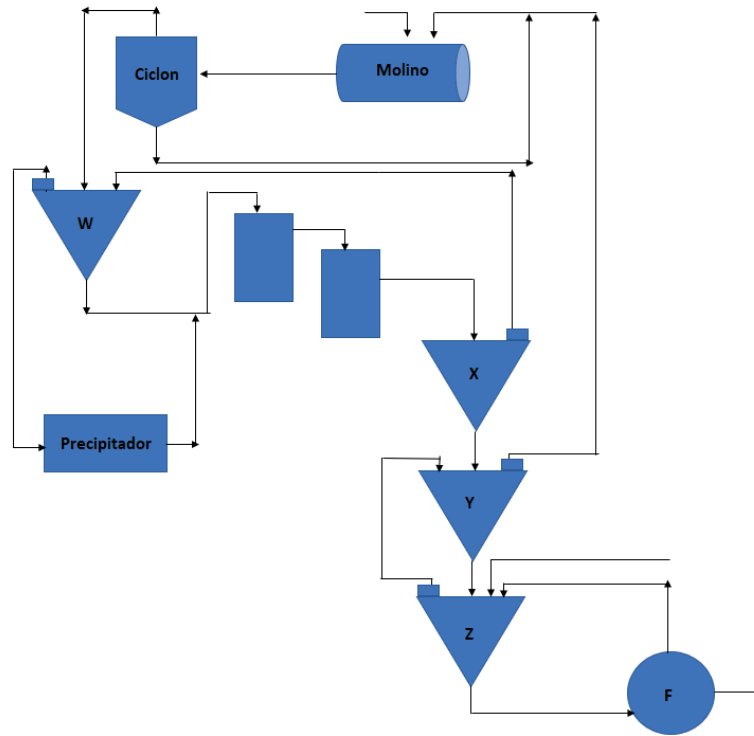
- Reemplazando  $R_x$  en (2),  $R_y = 400$ .
- Reemplazando  $R_y$  en (1),  $H_2O = 93$ .

Así se cierra el circuito para líquidos.

Para ver la eficiencia del sistema se tiene que  $\frac{12000 \text{ g Au} - 1000 \text{ g Au}}{12000 \text{ g Au}} \times 100\% = 92\%$

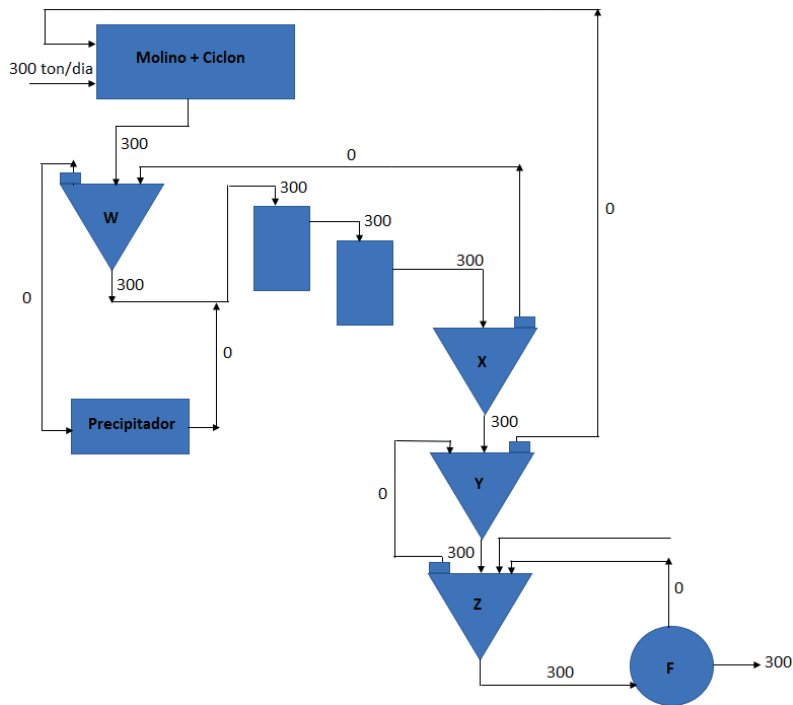
2. En una planta para la extracción de oro a partir de un mineral de sulfuros, ver figura, se procesan 300 toneladas por día de este mineral. El circuito de molienda está formado por un molino de bolas y un hidrociclón y el circuito de cianuración lo conforman 4 espesadores y 2 agitadores. El tenor del mineral de cabeza y de colas es 45 y 3 g Au/ton mineral, respectivamente. Datos: Porcentaje de humedad del mineral y torta de filtración: 5 y 25%, respectivamente. En el precipitado se retiene el 5% de la solución que alimenta al filtro. El primer espesador tiene en la descarga un porcentaje en peso de sólidos de 75%. Las descargas de los espesadores X, Y y Z tienen un porcentaje de sólidos en peso de 60%. Los agitadores tienen una relación en peso líquido: sólido de 3:1

- a) Realizar balance de sólidos y de solución en la planta
- b) Calcular el porcentaje de recuperación de oro
- c) Hallar el porcentaje de pérdidas de oro disuelto.



a) Para realizar este ejercicio, se tomará el ciclón y el molino como un solo proceso. El circuito quedara definido por la siguiente gráfica:

Circuito de Sólidos:



Circuito de líquidos:

En la entrada:

$$0,05 = \frac{m_L}{m_L + m_S}$$

$$P_L = \frac{0,05}{0,95} \times (300) = 15,78 \text{ ton de liquido}$$

En la salida:

$$0,25 = \frac{m_L}{m_L + m_S}$$

$$P_L = \frac{0,25}{0,75} \times (300) = 100 \text{ ton de liquido}$$

En la descarga de X, Y, Z:

$$0,6 = \frac{m_S}{m_L + m_S}$$

$$P_L = \frac{0,4}{0,6} \times (300) = 200 \text{ ton de liquido}$$

En la descarga de W:

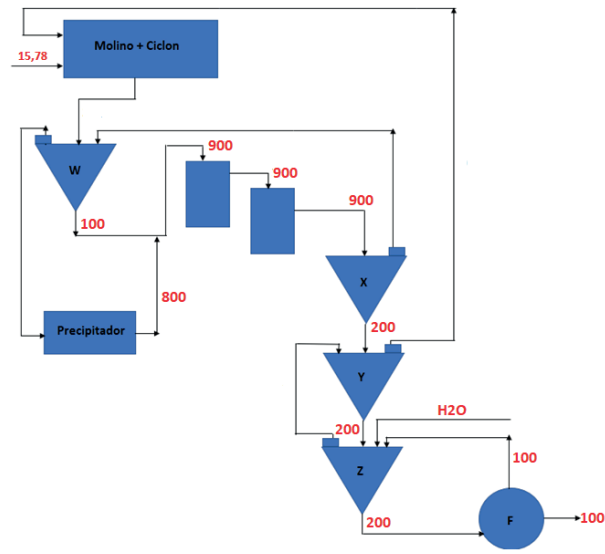
$$0,75 = \frac{m_S}{m_L + m_S}$$

$$P_L = \frac{0,25}{0,75} \times (300) = 100 \text{ ton de liquido}$$

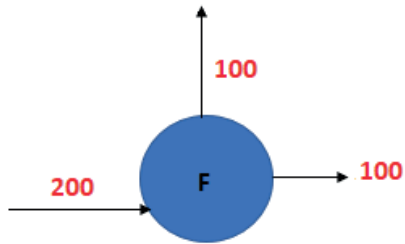
En los agitadores, se tiene una relación 3:1

$$m_L = 3 \times 300 \text{ ton} = 900 \text{ ton de liquido}$$

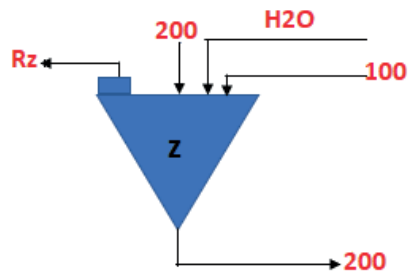
Circuito de líquidos conocido:



Para el Filtro:



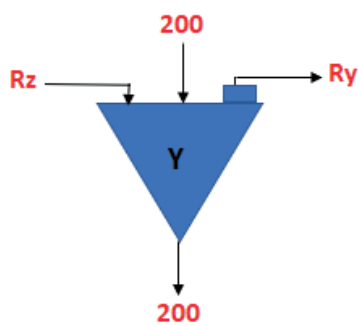
Para el espesador Z:



$$R_Z + 200 = H_2O + 300$$

$$R_Z = H_2O + 100 \quad (1)$$

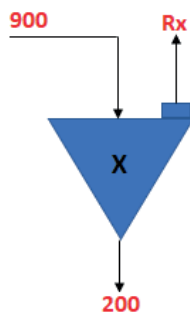
Para el espesador Y:



$$R_Z + 200 = R_Y + 200$$

$$R_Z = R_Y \quad (2)$$

Para el espesador X:

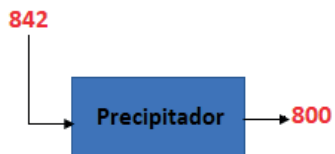


$$R_X + 200 = 900$$

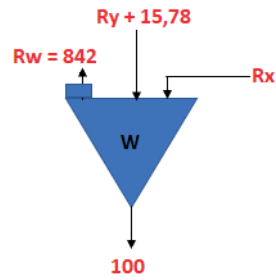
$$R_X = 700 \quad (3)$$

Para el precipitador:

\*En el precipitado se retiene el 5% de la solución que alimenta al filtro



Para el espesador W:



$$R_Y + 15,78 + R_X = 842 + 100$$

$$R_Y = 926,22 - R_X \quad (4)$$

Reemplazando (3) en (4)

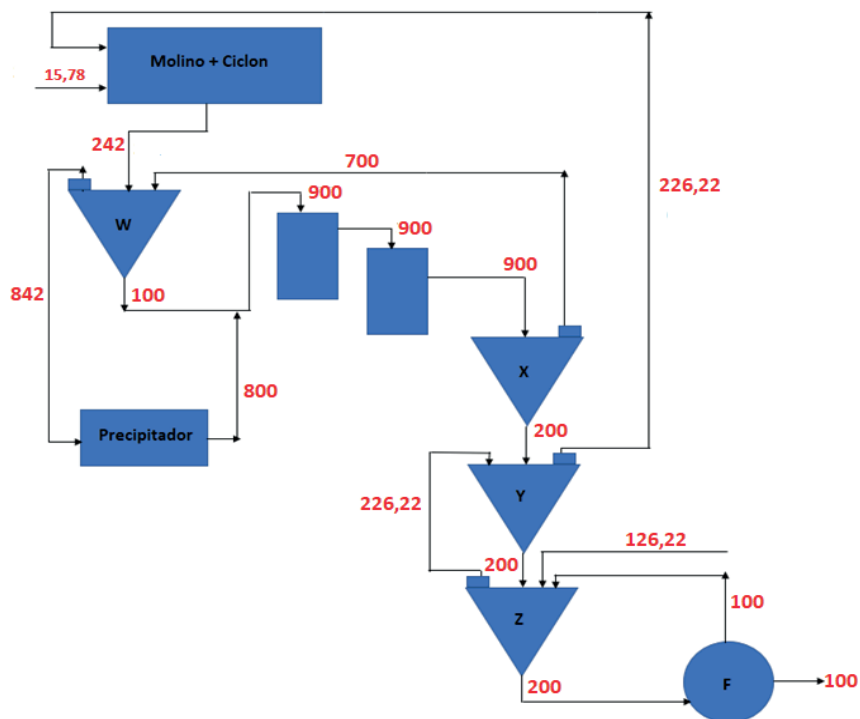
$$R_Y = 226,22$$

Reemplazando en (2)

$$R_Z = 226,22$$

Reemplazando en (1)

$$H_2O = 126,22$$



b) Para calcular la recuperación:

$$\%R = \frac{13500 \text{ g Au} - 900 \text{ g Au}}{13500 \text{ g Au}} \times 100\% = 93\%$$

c) Para calcular las pérdidas:

$$1 - R = P$$

$$P = 1 - 0,9333$$

$$P = 0,0667 = 6,67\%$$

## CAPÍTULO 3

### HIDROMETALURGIA. CONCEPTOS, TERMODINAMICA, LIXIVIACIÓN Y PRECIPITACIÓN.

En esta parte del curso se desarrollara la hidrometalurgia, abarcando conceptos y definiciones básicas de esta, como sus principios termodinámicos y procesos de lixiviación y precipitación.

Generalmente se entiende a la hidrometalurgia como la rama de la metalurgia extractiva en la cual se realiza la extracción de metales y/o compuestos por métodos desarrollados en medio acuoso.

En el desarrollo de la humanidad se pueden observar frecuentemente evidencias de la pirometalurgia técnica para la obtención de metales como se referencia a través de la historia y prehistoria en la Edad de los Metales, hacia los años 4000 a 3000 AC. En cambio la Hidrometalurgia solo aparece referenciada bastante después, por lo que puede ubicarse dentro de la historia de la humanidad como reciente. El mundo occidental solo presenta reportes asociados a los desarrollos hidrometalurgicos desde el siglo VII, cuando los alquimistas de la edad media, mostraron la transmutación de hierro en cobre al ponerlo en contacto con una solución de sulfato de cobre.

Los procesos hidrometalurgicos tienen 3 etapas físico-químicas distintas y secuenciales las cuales se mostraran en el siguiente diagrama y se explicaran brevemente.

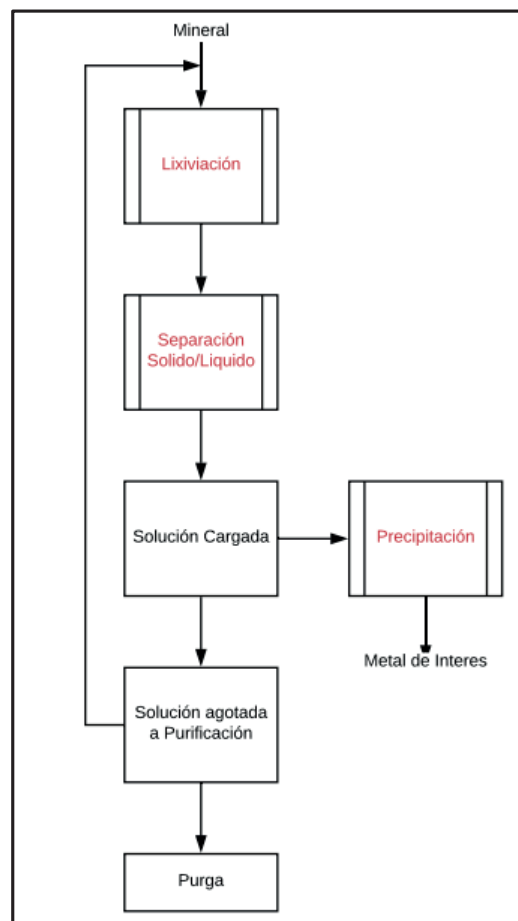


Ilustración 9. Procedimientos Hidrometalúrgicos. Elaboración propia



La primera etapa, lixiviación, corresponde a la disolución selectiva de los metales de interés, contenidos en los minerales hacia el medio acuoso, el cual porta los reactivos modificadores adecuados y claro, el agente lixivante encargado de realizar la disolución por reacciones de óxido / reducción.

La etapa de separación sólido/líquido se encarga de recoger adecuadamente, bien sea por decantación, sedimentación y/o filtración, la solución enriquecida con los metales disueltos, mientras que el sólido agotado es enviado para tratamiento y desecho, teniendo cuidado de neutralizar la acción de reactivos que puedan afectar el entorno.

La solución cargada con los metales disueltos, pasa a la tercera etapa de recuperación selectiva o precipitación de donde pasa a otros procesos metalúrgicos (pirometalúrgico o electrometalúrgicos), en donde se recupera el metal como un producto sólido.

### **Definiciones Básicas.**

- Compuesto: Sustancia formada por la unión de átomos diferentes. Es aquella sustancia pura que puede descomponerse en otras más sencillas por medio de cambios químicos.
- Elemento: Sustancia formada por átomos iguales. Es aquella sustancia pura que no puede descomponerse en otras más sencillas, ni siquiera utilizando cambios químicos.
- Mezcla: Consta de dos o más sustancias físicamente unidas.
- Mezcla Heterogénea: Es aquella cuyos componentes se observan a simple vista o con ayuda de un microscopio óptico. Tienen una composición no uniforme, La proporción de sus distintos componentes, puede variar de forma arbitraria.
- Mezcla Homogénea: Es aquella cuyos elementos no pueden distinguirse ni siquiera con ayuda de un microscopio óptico, Tiene una composición uniforme, incluso si se observa al microscopio.
- Disolución Una disolución es una mezcla homogénea de dos o más sustancias cuya composición es variable. Se llama disolvente o medio dispersante al componente que no cambia de estado al formarse la disolución, el resto de componentes se llaman solutos o sustancia dispersa.
- Solubilidad: Es la máxima cantidad de una sustancia que es posible disolver en una cantidad de disolvente dada, a una temperatura T. Una disolución se dice que está saturada cuando, a una determinada temperatura, contiene la máxima cantidad posible de soluto.

## FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS.

### 1. Reacción Química.

En la práctica se acostumbra a escribir una reacción química bajo la forma:



Donde a, b, c y d: Coeficientes estequiométricos.

A, B: Reactantes.

C, D: Productos.

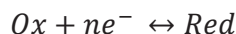
El valor de la energía libre estándar de la reacción ( $\Delta G^\circ$ ) puede determinarse conociendo los potenciales químicos estándares o las energías libres de formación de los reactantes y productos:

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^0$$

Donde  $v_i$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción,  $\mu_i^0$  son las energías libres estándar de formación (potencial químico) de los compuestos que participan en la reacción.

### 2. Reacción Electroquímica.

Por lo general, una reacción electroquímica (o semi-reacción), es decir en que participan además electrones, se escribe en el sentido de la reducción (captación de electrones):



Donde *Ox*, es la especie oxidante, *Red*, es la especie reductora y *n*, es el número de electrones que participan en la reacción.

La condición de equilibrio para un sistema electroquímico es:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \times \ln \left( \frac{|Ox|}{|Red|} \right) \text{ Ecuación de Nerst.}$$

Donde

- E: Potencial de la reacción electroquímica (V)
- R: Constante de los gases (1.987 cal/(mol.K))
- T: Temperatura (K)
- n: Número de electrones que participan en la reacción.
- F: Constante de Faraday (23060 cal/volt)..
- Ox: Actividad de Ox
- Red: Actividad de Red.
- $E^\circ$ : Potencial estándar de la reacción electroquímica (V).

$E^\circ$  es el potencial estándar de la reacción electroquímica, es decir cuando todos los compuestos que participan en la reacción están en su estado estándar (sólidos y líquidos puros, especies disueltas en una concentración de 1 mol/litro).

$$E^\circ = \frac{\sum v_i \mu_i^0(Oxidantes) - \sum v_i \mu_i^0(Reductores)}{nF}$$

Que también puede ser:  $E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF}$

### 3. Estructuras de Enlaces Solidos.

**3.1. Enlaces Iónicos:** Los enlaces iónicos son enlaces que se forman entre iones con cargas opuestas. Por ejemplo, los iones sodio cargados positivamente y los iones cloruro cargados negativamente se atraen entre sí para formar cloruro de sodio o sal de mesa. el enlace en el que uno o más electrones de un átomo es retirado y se une a otro átomo, resultando en iones positivos y negativos que se atraen entre sí.

**3.2. Enlaces Covalentes:** Los enlaces químicos covalentes, implican el intercambio de un par de electrones de valencia por dos átomos, en contraste con la transferencia de electrones en los enlaces iónicos. Tales enlaces si comparten electrones, conducen a moléculas estables de tal forma, como si se fuera a crear una configuración de gas noble para cada átomo.

El gas de hidrógeno forma el más simple enlace covalente en la molécula de hidrógeno diatómico. Los halógenos tales como el cloro, también existen como gases diatómicos mediante la formación de enlaces covalentes. El nitrógeno y el oxígeno que constituye el grueso de la atmósfera, también exhiben un enlace covalente, formando moléculas diatómicas.

**3.3. Enlace Metálico:** Las propiedades de los metales sugieren que sus átomos poseen enlaces fuertes, sin embargo, la facilidad de conducción del calor y la electricidad, sugieren que los electrones pueden moverse libremente en todas las direcciones del metal. Las observaciones generales para describir el enlace metálico, dan lugar a un cuadro de "iones positivos en un mar de electrones".

### DIAGRAMAS EH- PH. CALCULO DEL POURBAIX

La forma más conveniente de representar la termodinámica de sistemas acuosos es en forma gráfica en los diagramas de Pourbaix o diagramas potencial - pH. Estos diagramas son ampliamente utilizados por los hidrometalurgistas, por cuanto permiten visualizar posibilidades de reacciones sin tener que recurrir al cálculo termodinámico para los fenómenos que ocurren en medios acuosos.

Una importante restricción en la aplicación práctica de los diagramas termodinámicos, es que predicen tendencias a que ocurran fenómenos, pero no la velocidad con que éstos puedan ocurrir. En la práctica las velocidades de reacción pueden variar desde valores tan altos que son controlados por limitaciones en la transferencia de masa, a valores tan bajos que se requieren períodos geológicos para observar en forma directa el fenómeno. La cinética extremadamente lenta en algunas reacciones conduce a que algunas fases sólidas existan en condiciones fuera de su rango de estabilidad termodinámica o que fases sólidas no se formen en condiciones termodinámicas favorables y lo hagan otras en su lugar (fases meta-estables) (ejemplo: precipitación de hidróxido de hierro).

## Diagrama Eh – pH del agua.

Para la construcción de un Diagrama Eh-pH primero se tienen que desarrollar unas relaciones termodinámicas, las cuales se presentaran a continuación de forma ordenada.

Primero se mostraran los límites de estabilidad del agua que dentro de los Diagramas Eh-pH son el espectro de trabajo y de estudio.

En un medio ácido:

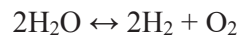
- Oxidación:  $2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ;  $E^\circ = 1.23 \text{V}$
- Reducción:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ ;  $E^\circ = 0.00 \text{V}$

En un medio básico:

- Oxidación:  $4 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$ ;  $E^\circ = 0.401 \text{V}$
- Reducción:  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ ;  $E^\circ = -0.83 \text{V}$

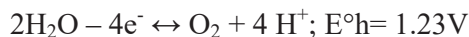
Para calcular un diagrama de Pourbaix, se utilizan las ecuaciones de medio ácido, debido a que estas son las que relacionan la concentración de los iones  $\text{H}^+$  y el pH.

La estabilidad del agua se puede expresar como función de las presiones parciales del hidrogeno y el oxígeno, para obtener la constante de equilibrio para la reacción:



- **Límite Superior de Estabilidad del Agua.**

Está determinado por el equilibrio  $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  (condiciones de fuerte oxidación). Donde la semirreacción de oxidación del agua sería:



Luego se puede utilizar la ecuación:  $Eh = E_h^0 + \frac{0.0591}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$

Donde a 1 atm, siendo la actividad del agua pura=1 y sustituyendo  $-\text{pH} = \text{Log} [\text{H}^+]$ , se obtiene que:

$$Eh = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$

Por consiguiente, el equilibrio entre el agua y el oxígeno a una presión parcial de 1 atm. Es una línea recta en un Diagrama Eh - pH con pendiente = -0.0591 y tiene una intersección con el eje Eh igual a  $E_h^0$ .

- **Límite Inferior de Estabilidad del Agua.**

Está determinado por la reacción de formación del  $\text{H}_2$ . La semirreacción para este caso sería:



Donde a 1 atm, siendo la actividad del agua pura=1 y sustituyendo  $-\text{pH} = \text{Log} [\text{H}^+]$  en la ecuación  $E^\circ_h$ , se obtiene que:

$$Eh = - 0.059 \text{ pH}$$

A partir de estos dos límites establecemos el área de trabajo para cada una de las especies que se necesiten analizar en un diagrama Eh-pH.

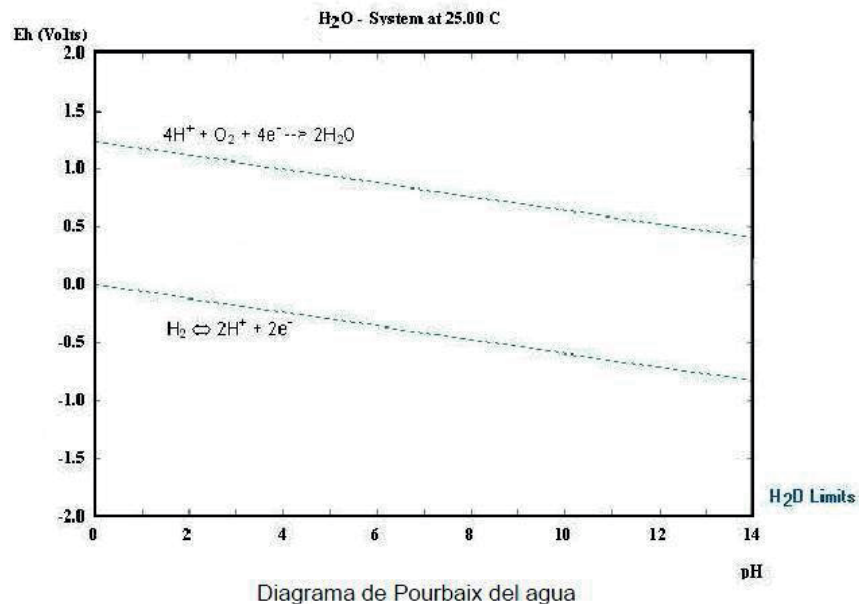


Ilustración 10. Diagrama Eh-pH del Agua. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción.

## LIXIVIACIÓN.

La palabra lixiviación viene del latín: “Lixivia, -ae” sustantivo femenino que significa lejía. Los romanos usaban este término para referirse a los jugos que destilan las uvas antes de pisarlas, o las aceitunas antes de molerlas. En la actualidad, se denomina lixiviación, al lavado de una sustancia pulverizada para extraer las partes solubles.

Una vez mediante la termodinámica se ve que una reacción es posible ( $\Delta G < 0$ ) se procede a realizar una disolución del material de interés dentro de un agente dispersante, cabe resaltar que esta reacción de disolución tiene que verse desde el ámbito cinético y termodinámico, no solamente desde un punto de vista termodinámico, puesto que se necesitan reacciones que pueden ocurrir en tiempos humanos.

La lixiviación de un metal entrega: una solución enriquecida con el ion de interés (metal) la cual es llamada licor, además entrega un sólido que no se disolvió.

La escogencia de un reactivo que actuó como agente lixivante, debe considerar varios factores tales como:

- Costo del reactivo
- Selectividad del agente lixivante
- Carácter físico / químico del elemento a lixiviar.
- Efecto del reactivo en el reactor de lixiviación.
- Capacidad para ser regenerado y reintegrado al proceso.

En este orden de apreciación se pueden clasificar los Agentes Lixivantes en los siguientes grupos:

- Agua
- Soluciones de sales acuosas
- Soluciones ácidas
- Soluciones básicas

La mayoría de reacciones que se presentan en Hidrometalurgia, son del tipo sólido / sólido, con excepciones, como la extracción por solventes en donde tenemos líquido / líquido, además puede darse el caso de una reacción gas / sólido, pero en este caso la fase gaseosa estará debidamente disuelta en la fase líquida. Debido a estas consideraciones es lógico entonces considerar que los procesos hidrometalúrgicos involucran reacciones heterogéneas.

### **Métodos de Lixiviación.**

Los diferentes métodos de lixiviación que trataremos a continuación, responden al objeto fundamental de todo proyecto metalúrgico es decir, alcanzar el máximo de beneficio económico con el mínimo de costos y procesos posibles. Por lo tanto, cada uno de estos métodos busca lograr el correcto balance entre los recursos aportados y el beneficio alcanzado al procesar estos recursos.

En esta búsqueda, es necesario involucrar operaciones unitarias cuyo carácter es fundamentalmente físico y solo en ocasiones (cuando se involucra la concentración por flotación o algún pretratamiento químico), físico – químico. Estas operaciones son

- Explotación minera y transporte del mineral útil.
- Procesos asociados al Beneficio del Mineral tales como: trituración, clasificación en seco, molienda o conminución y clasificación en húmedo.
- Procesos de Concentración empleando la propiedad preferencial más acorde a las características entre el mineral útil y la ganga. Susceptibilidad magnética y eléctrica y aspectos asociados a la química de superficie como la concentración por flotación.

#### • ***Lixiviación In-situ.***

La lixiviación “in situ”, es una técnica poco conocida en la recuperación de minerales y elementos metálicos de los yacimientos minerales. Comprende métodos de disolución en agua y lixiviación mediante compuestos químicos acuosos que se inyectan en los depósitos minerales.

Existe un gran número de minerales que pueden recuperarse por estos métodos: Por disolución aprovechando la solubilidad en agua y la forma masiva de ocurrencia geológica; por lixiviación en el propio emplazamiento mediante soluciones químicas similar a la lixiviación superficial. Por lixiviación in situ puede recuperarse metales de yacimientos minerales en los que no son aplicables métodos convencionales de la minería mecanizada debido a su baja ley, profundidad de emplazamiento, diseminación y que poseen alto grado de permeabilidad natural o creada artificialmente mediante técnicas como la hidrofracturación del yacimiento.

Dependiendo de la zona a lixiviar, que puede ser subterránea o superficial, se distinguen tres tipos de lixiviación in situ:

**Tipo I:** Se trata de la lixiviación de cuerpos mineralizados fracturados situados cerca de la superficie, sobre el nivel de las aguas subterráneas. Puede aplicarse a minas en desuso, en que se haya utilizado el "block caving", o que se hayan fracturado hidráulicamente o con explosivos (IN PLACE LEACHING).

**Tipo II:** Son lixiviaciones IN SITU aplicadas a yacimientos situados a cierta profundidad bajo el nivel de aguas subterráneas, pero a menos de 300 - 500 m de profundidad. Estos depósitos se fracturan en el lugar y las soluciones se inyectan y se extraen por bombeo.

**Tipo III:** Se aplica a depósitos profundos, situados a más de 500 m bajo el nivel de aguas subterráneas.

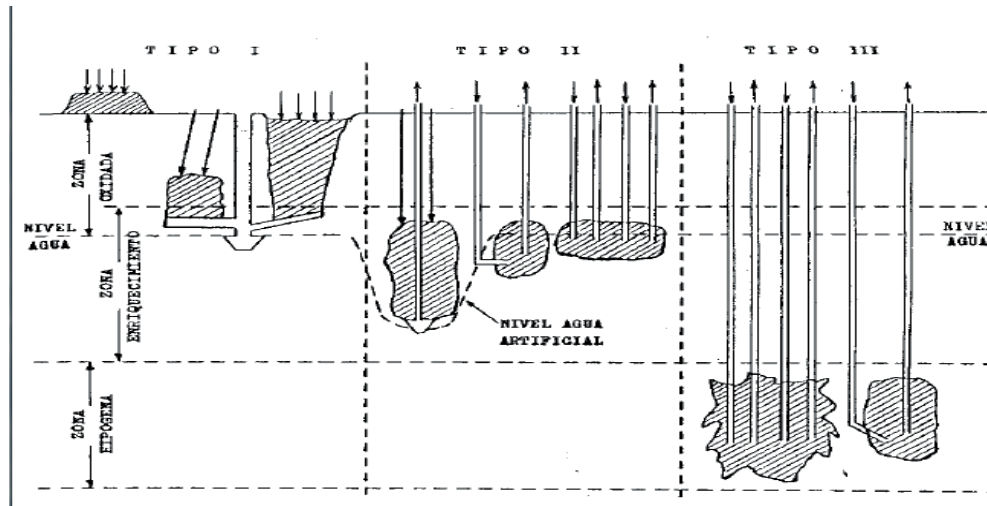


Ilustración 11. Lixiviación In-Situ. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción. Tomado de Ruiz M. (2013).

- **Lixiviación en Botaderos.**

Esta técnica consiste en lixiviar lastres, desmontes o sobrecarga de minas de tajo abierto, los que debido a sus bajas leyes (por ej.  $< 0.4\%$  Cu) no pueden ser tratados por métodos convencionales. Este material, generalmente al tamaño "run of mine" es depositado sobre superficies poco permeables y las soluciones percolan a través del lecho por gravedad. Normalmente, son de grandes dimensiones, se requiere de poca inversión y es económico de operar, pero la recuperación es baja (por ej. 40-60 % Cu) y necesita tiempos excesivos para extraer todo el metal. Las soluciones se alimentan generalmente por aspersión.

Normalmente la lixiviación en botaderos es una operación de bajo rendimiento (pero también de bajo costo). Entre las diferentes razones para ello se puede mencionar:

- Gran tamaño de algunas rocas ( $> 1$  m).
- Baja penetración de aire al interior del botadero.
- Compactación de la superficie por empleo de maquinaria pesada.
- Baja permeabilidad del lecho y formación de precipitados.
- Excesiva canalización de la solución favorecida por la heterogeneidad de tamaños del material en el botadero.



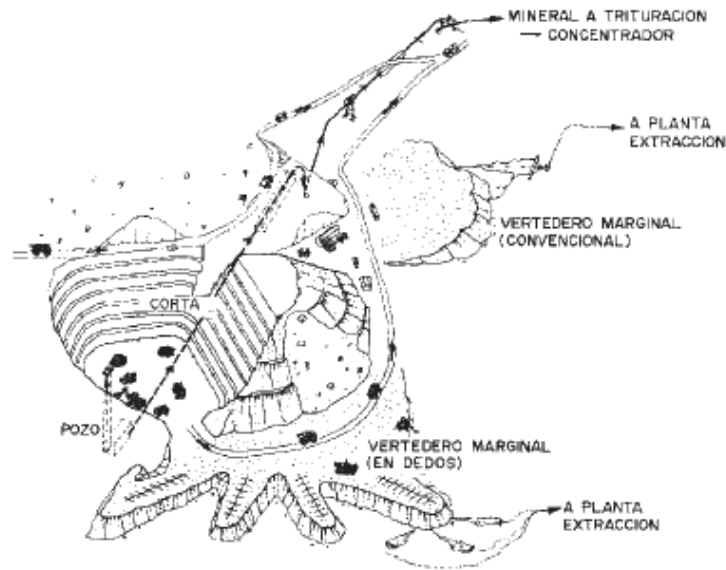


Ilustración 12. Lixiviación en Botaderos. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción.

- **Lixiviación en Pilas.**

El mineral proveniente de la explotación, a cielo abierto o subterránea, debe ser ligeramente preparado en una planta de chancado y/o aglomeración, para conseguir una granulometría controlada que permita un buen coeficiente de permeabilidad.

Una vez preparado el mineral, se coloca en montones de sección trapezoidal y altura calculada para proceder a su riego con la solución lixivante. Tras percolar a través de toda la pila, se recolectan los líquidos enriquecidos (solución rica) que se llevan a la planta de proceso de recuperación de la sustancia mineral (sal o metal). Las aguas sobrantes del proceso vuelven a ser acondicionadas para ser recicladas hacia las pilas. También en algunos casos es preciso añadir agua nueva, para reponer las fuertes pérdidas de evaporación del circuito.

Se denomina cancha de lixiviación a la superficie de apoyo de la pila donde se coloca la impermeabilización. Cuando la cancha es recuperada para reutilizarla con un nuevo mineral se trata de lixiviación en pilas dinámicas, mientras que si el terreno no es recuperado y, por lo tanto, el mineral agotado queda en el depósito como nueva base para otra pila, se está en la lixiviación en pilas estáticas o permanentes.

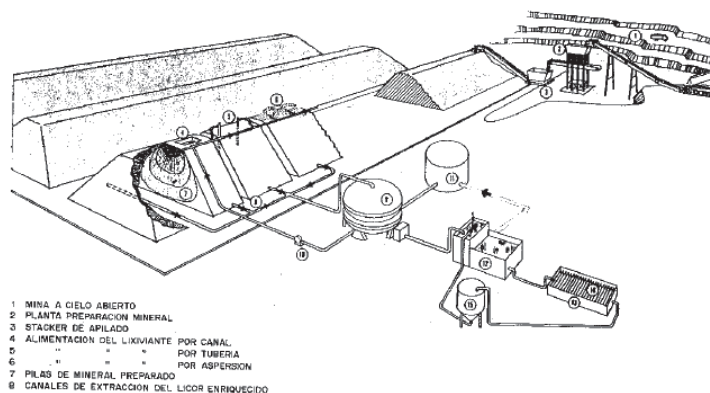


Ilustración 13. Lixiviación en Pilas. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción.

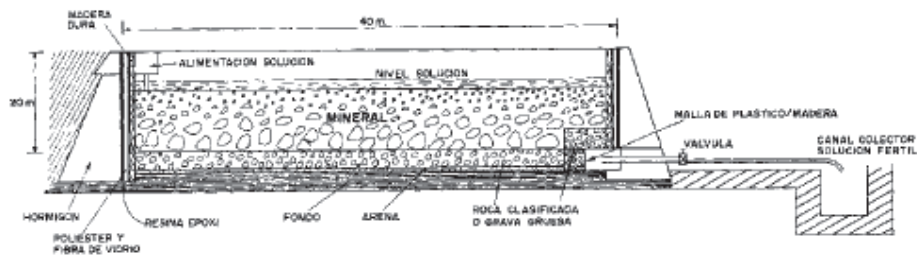


- **Lixiviación en Batea.**

Esta técnica consiste en contactar un lecho de mineral con una solución acuosa que percola e inunda la batea o estanque.

Los minerales a tratar por este método deben presentar contenidos metálicos altos o muy altos, debiendo ser posible lixiviar el mineral en un período razonable (3 a 14 días) y en trozos de tamaño medio con tonelajes suficientes de mineral percolable en el yacimiento que permitan amortizar la mayor inversión inicial que requiere este tipo de proceso.

Ya que esos minerales no existen más, es una tecnología antigua actualmente en desuso.



*Ilustración 14. Lixiviación en Batea. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción.*

- **Lixiviación por Agitación.**

La lixiviación por agitación se utiliza en los minerales de leyes más altas, cuando los minerales generan un alto contenido de finos en la etapa de chancado, o cuando el mineral deseado está tan bien diseminado que es necesario molerlo para liberar sus valores y exponerlos a la solución lixiviante. Es también el tipo de técnica que se emplea para lixiviar calcinas de tostación y concentrados.

Se recurre a la agitación mediante burbujeo o bien a la agitación mecánica para mantener la pulpa en suspensión hasta que se logra la disolución completa, siendo el tiempo de contacto de los sólidos con la solución del orden de horas comparado con el proceso de lixiviación en pilas que requiere meses.

Sus ventajas comparativas con otros métodos de lixiviación son:

- Alta extracción del elemento a recuperar.
- Tiempos cortos de procesamiento (horas).
- Proceso continuo que permite una gran automatización.
- Facilidad para tratar menas alteradas o generadoras de finos.

Sus desventajas son:

- Un mayor costo de inversión y operación.
- Necesita una etapa de molienda y una etapa de separación sólido líquido (espesamiento y filtración)

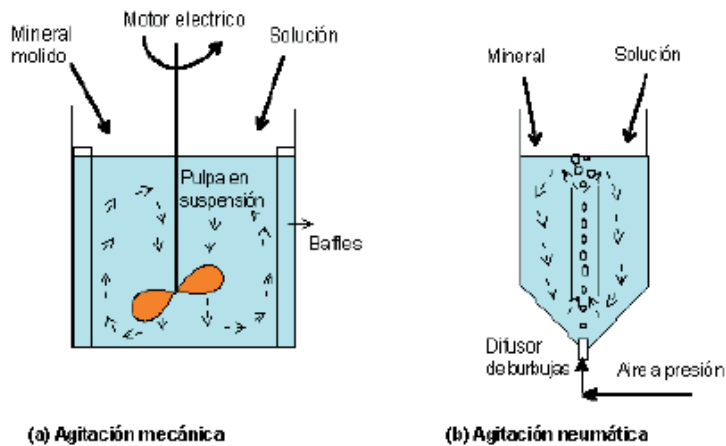
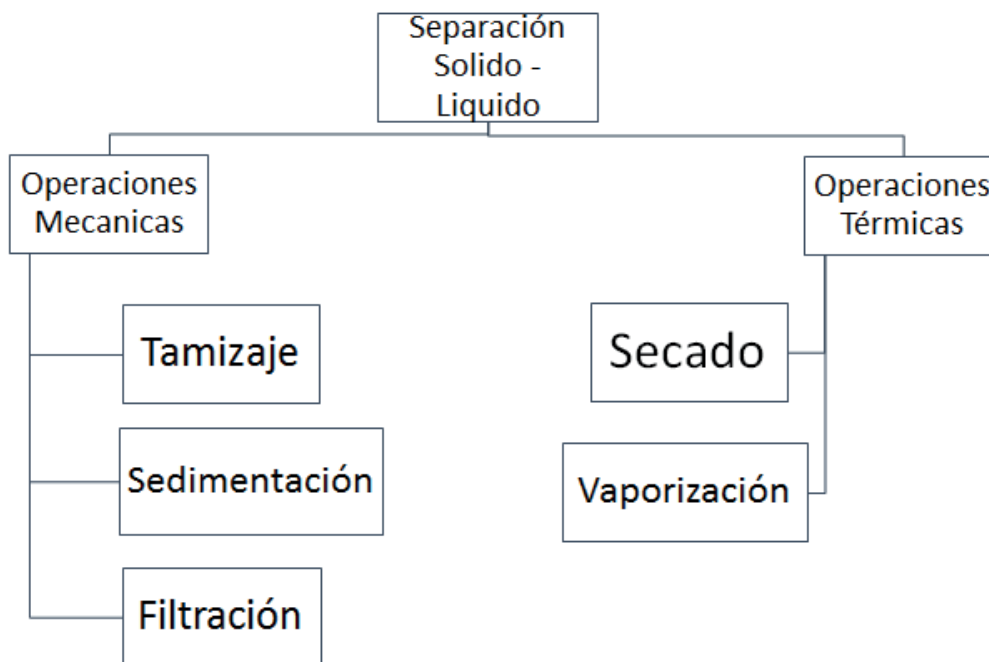


Ilustración 15. Lixiviación por Agitación. Tomado de Ruiz M. (2013). LIBRO HIDROMETALURGIA. Universidad de Concepción.

## SEPARACIÓN SÓLIDO – LÍQUIDO.

La hidrometalurgia u operaciones por vía húmeda se caracterizan por el empleo de reactivos que son líquidos y se utilizan a temperaturas próximas a la del ambiente. Como su fin es la obtención del metal, es preciso que se pueda extraer la mayor cantidad posible del mismo de la mena; la extracción es factible si el metal está en la mena en forma de compuesto soluble en el tipo de disolvente a emplear, que la disolución obtenida por el ataque del disolvente a la mena tenga una concentración metálica determinada y admita una separación fácil de la parte insoluble de la mena. Posteriormente esta disolución debe ceder fácilmente el metal con ayuda de precipitadores adecuados y buscar el medio para que el disolvente libre de metal se incorpore de nuevo al proceso.

La separación sólido-líquido es una parte fundamental en la mayoría de los procesos de tratamiento e hidrometalúrgicos, y de importancia especial después de procesos de lixiviación, clarificación antes de cambio iónico, extracción por solventes, precipitación, donde hay que recuperar los líquidos o soluciones portantes y en aquellos otros procesos donde se precise recuperar los sólidos de la mejor calidad posible, cristalización o precipitación.



La separación de sólido y líquidos de una mezcla se puede realizar mediante métodos puramente mecánicos y térmicos.

## **PRECIPITACIÓN / PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN.**

Después de la separación sólido-líquido las soluciones de lixiviación, conteniendo un mínimo de partículas sólidas, son purificadas y a veces concentradas antes de realizar la operación final de precipitación del metal de interés. La purificación se realiza para eliminar de la solución metales secundarios que hayan sido codisueltos en la lixiviación y que interfieren con la etapa de precipitación del metal y/o contaminan el producto final.

Dependiendo de la mena tratada, el tipo de reactivo de lixiviación y el método de lixiviación empleado, las soluciones generadas por el proceso de lixiviación pueden ser de varios tipos. Las soluciones que son más simples de tratar son aquellas que contienen el metal primario de interés en concentraciones adecuadas, junto con pequeñas cantidades de impurezas disueltas que no interfieren con la etapa posterior. La recuperación del metal de tales soluciones puede ser efectuada directamente o después de una precipitación química selectiva de las impurezas.

Existen varios métodos de tratar soluciones de lixiviación concentradas y diluidas. Las varias técnicas disponibles para recuperar el metal primario desde soluciones de lixiviación son:

### ***a. Precipitación de compuestos por cristalización.***

Cristalización es el proceso físico de separar una sal a la forma de cristales desde una solución acuosa por sobresaturación de la solución en la sal de interés. Este es un procedimiento común para la obtención de compuestos puros y es usado ocasionalmente para la recuperación de algunos metales. Diferencias en solubilidades son usadas ventajosamente para separar metales desde una solución de lixiviación.

### ***b. Precipitación de compuestos metálicos por precipitación iónica.***

La precipitación iónica se puede definir como un proceso en el cual el ion metálico presente en la solución se hace reaccionar con un agente apropiado para formar un compuesto metálico insoluble. La precipitación ocurre rápidamente porque el compuesto formado tiene baja solubilidad. Los metales pueden ser recuperados desde la solución por precipitación a la forma de un gran número de compuestos tales como: hidróxidos y otros compuestos básicos, sulfuros, carbonatos, haluros, peróxidos, fosfatos, etc., dependiendo de su uso final.

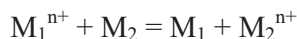
### ***c. Precipitación de metales o compuestos metálicos por reducción con gas.***

La reducción con gases como  $H_2$ ,  $SO_2$  o  $CO$  se utiliza para producir polvos de metales nobles y metales base desde sus soluciones acuosas. En el caso de metales

más reactivos como el U, V, Mo, y W, tales reducciones producirán sus respectivos óxidos

**d. *Precipitación de metales por reducción electroquímica (cementación).***

Cementación es un proceso para precipitar un metal, M<sub>1</sub>, de su solución acuosa por la adición de otro metal M<sub>2</sub> menos noble:



La reacción global mostrada aquí es la suma de numerosos micros celdas en cortocircuito. El metal M<sub>2</sub> se disuelve anódicamente y el ion metálico, M<sub>1</sub><sup>n+</sup> es descargado catódicamente. La transferencia de electrones ocurre a través del metal M<sub>2</sub> que es conductor. El proceso se denomina cementación porque M<sub>1</sub> generalmente se deposita o "cemento" sobre M<sub>2</sub>. La elección del metal M<sub>2</sub> apropiado para cementar a M<sub>1</sub> está dictada por las posiciones relativas de ambos metales en la serie de fuerza electromotriz o serie de potenciales estándar.

**e. *Precipitación de metales por reducción electrolítica (electro obtención).***

Proceso electrometalúrgico que se realiza en celdas electrolíticas, donde se disponen alternadamente un ánodo (placa de plomo o de acero inoxidable) y cátodos (placa de acero inoxidable) dentro de la solución electrolítica previamente concentrada. Las placas metálicas están conectadas formando un circuito en que la corriente entra por los ánodos (polo positivo), viaja a través del electrolito y sale por los cátodos. El proceso se realiza mediante la aplicación de una corriente eléctrica de baja intensidad.

## **HIDROMETALURGIA DEL ORO.**

En esta parte del curso se hablara específicamente sobre la metalurgia del Oro, la cual es una de las metalurgias más evidentes y comunes en un país como Colombia.

Los procesos hidrometalúrgicos son todas aquellas reacciones que se usan para extraer, purificar y recuperar minerales y metales en sistemas acuosos, la mayoría de los sistemas de recuperación de oro usan técnicas hidrometalúrgicas, de las cuales las más importantes son la lixiviación, las soluciones concentradoras y purificadoras, y la recuperación de oro. Dependiendo del tipo de mena, se pueden utilizar métodos como la cloración, oxidación a presión y oxidación biológica, con el fin de incrementar la cantidad de oro extraída en la etapa de la lixiviación, esto se logra liberando el oro contenido y transformando los constituyentes que interfieren en formas menos reactivas.

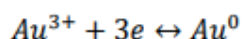
Las reacciones químicas más importantes en la extracción del oro son aquellas que están involucradas con el oro en sí, otros metales de valor y las reacciones que involucran minerales ganga. Estas reacciones de ganga pueden resultar en un incremento en el consumo de reactivo, la disolución de las especies puede tener un efecto negativo en el

proceso siguiente y la precipitación de especies a la solución, todo lo anterior puede afectar de manera general la eficiencia de la extracción de oro.

### Reacciones Químicas del Oro

El oro es muy estable, como lo indica su poca reactividad en el aire o en la mayoría de las soluciones acuosas, incluidos los ácidos fuertes. El oro solo se disuelve en soluciones oxidantes que contienen ciertos agentes ligantes complejos, por el ejemplo, cianuro, haluros, tiosulfatos, tiourea y tiocianato. Este comportamiento único permite que el oro sea extraído de una manera muy selectiva con referencia a otras menas, esto es necesario ya que las menas de oro son de bajo tenor.

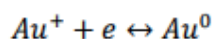
Gran parte de la química del oro y sus compuestos, especialmente el comportamiento en solución acuosa puede ser relacionado con su gran electronegatividad, que es, su tendencia a atraer electrones.



$$E = 1.52 + 0.0197 \log[Au^{3+}](V)$$

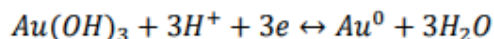
El oro no reacciona en agua pura y un amplio rango de pH. Con  $pH < 1$  y con condiciones oxidantes (potencial de la solución  $> 1.4V$ ), los iones de Au (III) se pueden formar en la solución, como se puede representar por la reacción:

El Au (I) es inestable en agua bajo todas las condiciones de potencial y de pH, esto se puede ver en la siguiente semi reacción:



$$E = 1.83 + 0.0591 \log[Au^+](V)$$

Esta reacción tiene un mayor valor de  $E_0$  que la de Au (III) en reducción, como consecuencia el oro se oxida a Au (III) sin que el Au (I) se forme a extensiones significativas. Entre pH de 1 a 13 y con altos potenciales, hidróxido de Au (III) insoluble se puede formar:



$$E = 1.457 - 0.0591 pH(V)$$

La estabilidad del oro se reduce en presencia de ciertos agentes ligantes complejos, tales como el cianuro, cloro, tiourea, tiocianato y iones de tiosulfato, esto ocurre con la formación de complejos estables, como resultado, el oro se puede disolver en soluciones ligeramente oxidantes, como por ejemplo soluciones acuosas de cianuro aireadas.

A pesar de que el oro forma complejos estables con el cloro, el ácido clorhídrico por sí solo no es un oxidante lo suficientemente fuerte para disolver al oro. Para alcanzar estas

fuerzas oxidantes se debe mezclar el ácido clorhídrico y el ácido nítrico para formar agua regia, o también ácido clorhídrico y cloro se requieren para alcanzar la fuerza oxidante.

Las especies que forman complejos estables de oro se listan en la siguiente tabla. Sus constantes de estabilidad muestran que algunos agentes ligantes complejos forman formas estables de complejos con Au (I) y otros con Au (III). Esta preferencia por los estados de oxidación está relacionada con la configuración electrónica del agente ligante. Los llamados agente ligantes donadores ligeros de electrones, como el cianuro, tiourea, tiocianato y tiosulfato, prefieren iones de metal de baja valencia, como el Au (I), por otra parte, los agente ligantes donadores fuertes de electrones, así como el cloro y otros haluros, prefieren los iones metales con alta valencia como el Au (III).

Agente ligante	Au(I), B2	Au(III), B3
CN-	$2 \times 10^{38}$	$10^{56}$
SCN-	$1.3 \times 10^{17}$	$10^{42}$
S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -3	$5 \times 10^{28}$	---
Cl-	$10^9$	$10^{26}$
Br-	$10^{12}$	$10^{32}$
I-	$4 \times 10^{19}$	$5 \times 10^{47}$
CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$2 \times 10^{23}$	---

Tabla 1. Agentes de Cianuración. Tomada de Castillo J. Fundamentos fisicoquímicos de la cianuración.

### Complejación con Cianuro.

Los complejos se forman por la asociación de dos o más especies simples, pueden ser catiónico, aniónicos o tener carga neutra, esto depende de la cantidad de carga que tengan los componentes, como ejemplo, el oro forma un complejo aniónico con el cianuro (Au (CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>) y un complejo catiónico con la tiorrea (Au [SC (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>).

En el contexto de la extracción del oro, la lixiviación es el proceso de disolución de un metal o mineral en un líquido. En lo que concierne al oro, la reacción ocurre en una solución acuosa, en este proceso se requiere de un complejante y un oxidante para llegar a tasas aceptables de lixiviación.

Solo un número de agentes ligantes pueden formar complejos lo suficientemente estables para ser usados en procesos de extracción aurífera. El cianuro se usa alrededor del mundo por su bajo costo, su gran efectividad en la disolución del oro (y la plata), y su selectividad al oro y la plata sobre otros metales. Además, y muy a pesar de las preocupaciones sobre su toxicidad, el cianuro se puede utilizar con un riesgo ambiental y a la salud bajo. El oxidante más usado en el proceso de lixiviación con cianuro es el oxígeno, proporcionado por el aire, que contribuye a que el proceso se realice de mejor forma, es decir facilita el proceso.

El proceso de lixiviación empleando cianuro en medio alcalino como agente lixivante, se ha constituido como la práctica universal para la extracción de los metales preciosos, desde que J.S. MacArthur y los hermanos R. y W. Forrest, patentaron la técnica en el año de 1889. El proceso consiste en la disolución selectiva de los metales preciosos en

soluciones de cianuro alcalino, para posteriormente precipitarlos a su estado puro, mediante las técnicas fisicoquímicas como la cementación, electrólisis, etc. Por esto se puede decir que el desarrollo de la hidrometalurgia moderna se atribuye a la aplicación de la cianuración para el tratamiento de minerales auroargentíferos.

Sales simples cianuradas, tales como cianuro de sodio, potasio o de calcio, se disuelven y se ionizan en agua para formar los respectivos cationes del metal y los iones de cianuro libre, como se puede observar con este ejemplo:



Los compuestos de cianuro de sodio y potasio son más fácilmente solubles que el cianuro de calcio y se encuentran disponibles de manera pura, esto tiene ventaja para el manejo y distribución en los sistemas de lixiviación.

Los iones de cianuro se hidrolizan en agua para formar cianuro de hidrogeno (HCN) e iones hidroxilos (OH), lo cual corresponderá a un incremento en el pH:

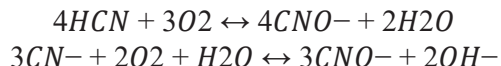


El cianuro de hidrogeno es un ácido débil, que se disocia de manera incompleta en agua de la siguiente forma:



Como resultado, los sistemas de cianuración se operan con pH que minimicen la pérdida de cianuro, generalmente con pH por encima de 10, aunque con pH muy altos se pueden tener efectos adversos.

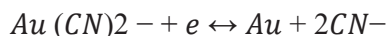
Tanto el cianuro de hidrogeno como el cianuro libre se puede oxidar a cianato en la presencia de oxígeno y bajo ciertas condiciones oxidantes, para un diagrama de Eh – pH para el sistema CN – H<sub>2</sub>O, las reacciones importantes para este sistema son:



Estas reacciones son indeseables durante la lixiviación, ya que reducen la concentración de cianuro libre, y las especies que de ella se forman (cianato) no tienen las propiedades necesarias para realizar el proceso de la disolución del oro.

### Reacción Anódica

En soluciones acuosas, alcalinas de cianuro, el oro se oxida y se disuelve para formar el complejo de cianuro con Au (I), Au (CN)<sub>2</sub>, como se muestra en el diagrama de eh- pH. El cianuro de complejo con Au (III), Au (CN)<sub>4</sub> también se forma, pero el complejo con el estado de oxidación Au (I) es más estable. La estequiometría de la reacción de la disolución se puede tener como:



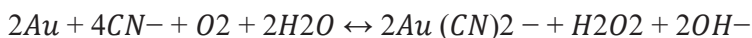
### Reacción Catódica

En soluciones de cianuro alcalinas aireadas, la reacción anódica viene acompañada por determinada reacción catódica, la cual sería la reducción del oxígeno. El mecanismo de dicha ecuación ha sido controversial y envuelve un número considerable de reacciones catódicas paralelas. Investigaciones experimentales de estequiometría de la disolución del oro han mostrado que la reacción mayor es la siguiente:

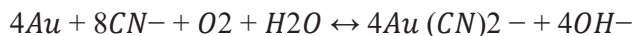


### **Reacción Completa**

La reacción completa de la disolución de oro en un sistema con una solución alcalina cianurada y aireada, y considerando las semi reacciones anódicas y catódicas, la manera más precisa de describir la ecuación de la reacción, que procede en paralelo sería:



La ecuación propuesta por Elsner fue:



Que, aunque es correcta en estequiometría no describe completamente las reacciones catódicas asociadas con la disolución.

### **Factores que Afectan la Cianuración.**

- 1. Cinética de la reacción:** Los factores que afectan la tasa de disolución del oro como el cianuro y la concentración de oxígeno, temperatura, pH, área superficial de oro expuesta, grado de agitación y transporte de masa, pureza del oro y la presencia de otros iones en la solución se discuten a continuación.
- 2. Cianuro y concentración de oxígeno en la disolución:** Considerando la reacción general de disolución de oro, podemos observar que una mol de oro requiere media mol de oxígeno y dos moles de cianuro para la disolución, dependiendo de la efectividad de la reducción del peróxido de hidrógeno, la reacción principal tiene un proceso de dos electrones. (Ver ilustración 9) Las condiciones limitantes ocurren cuando la tasa de difusión del cianuro y del oxígeno son iguales; esto quiere decir que cualquiera de las dos especies que tenga la tasa de difusión más lenta será el factor limitante.
- 3. Temperatura:** Como resultado del incremento de actividad y tasa de difusión de las especies que reaccionan, la disolución de oro aumenta con la temperatura, hasta un máximo de 85°C, por encima de esta temperatura la disminución de la solubilidad de oxígeno iguala los beneficios de la aumentada actividad iónica y de las tasas de difusión.



4. **pH:** Los diagramas de Eh- pH para el sistema de oro- cianuro, indican la fuerza electroquímica hacia la disolución, esto es la diferencia de potencial entre las líneas que representan las reacciones de oxidación del oro y de reducción de oxígeno, estas se maximizan con valores de pH entre 9 y 9.5 usualmente la cianuración se realiza con pH superiores a 9.4 para prevenir la pérdida de cianuro por hidrólisis.
5. **Área superficial:** la tasa de disolución es directamente proporcional con el área superficial disponible y otros factores de partícula. El área superficial disponible está relacionada con el tamaño de partícula.
6. **Agitación:** La disolución de oro esta usualmente controlada por condiciones de transporte de masa (en condiciones normalmente aplicada para la cianuración) por esto la velocidad de disolución depende en el grosor de la capa de difusión y las características de la mezcla de la solución en general, incrementar la agitación incrementa la velocidad de disolución al máximo, por encima del cual la agitación tiene poco o ningún beneficio adicional, el espesor de la capa de difusión se minimiza maximizando los índices de flujo de la solución más allá de las partículas sólidas, en los sistemas de lixiviación de lechada, esto se logra mezclando sólidos y solución con aire o con agitación mecánica.

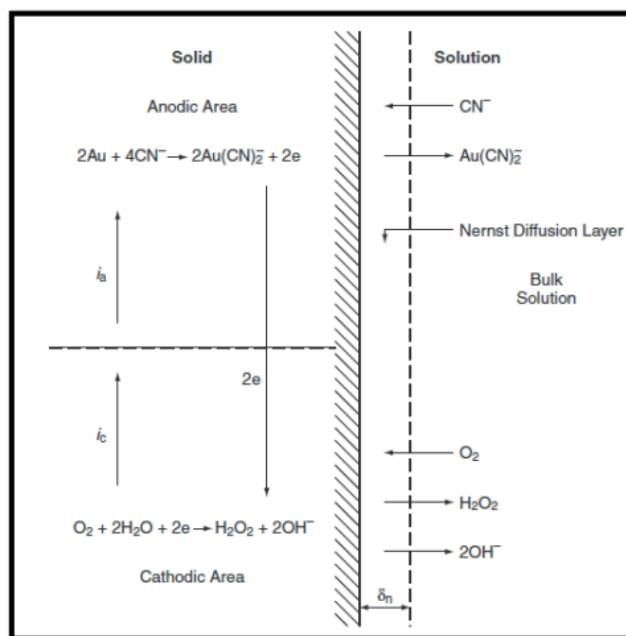
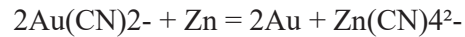


Ilustración 16. Esquema de Cianuración. Tomada de Castillo J. Fundamentos fisicoquímicos de la cianuración.

Para ver de una manera más clara la cianuración del Oro se Adjunta una Guía de Laboratorio con la metodología y cálculos necesarios para poder llevar a cabo una Cianuración a escala de laboratorio. Ver ANEXO A..

## Precipitación con Zinc.

La química de precipitación con zinc depende principalmente en el hecho que el oro y la plata son más nobles que zinc. Lo que esto quiere decir es que son más apropiados para reducirse a sus estados nativos ( $\text{Au}^0$  y  $\text{Ag}^0$ ) a partir de la solución de cianuro. Una reacción generalizada de cementación puede estar escrita de la siguiente manera:



Como el oro es precipitado, el zinc se combina con el cianuro para formar un complejo de cianuro de zinc. Para un pH elevado (10) está obligado a precipitar metales preciosos y minimizar la precipitación del cobre que está presente en solución.

El proceso de precipitación con zinc es el más comúnmente usado para la recuperación de oro y consiste de cuatro etapas:

- Clarificación de la solución.
- Eliminación del oxígeno de la solución.
- Adición de zinc y sales de plomo.
- Recuperación del precipitado de oro.

Tres tipos de componentes de solución pueden tener un efecto principal en la eficiencia del proceso de precipitación de zinc: Los sólidos suspendidos, el oxígeno disuelto, y los Iones metálicos interferentes.

Los sólidos suspendidos pueden reducir la eficiencia, así haciendo la clarificación, el proceso de mover los sólidos suspendidos de una solución, el factor más importante para obtener una precipitación eficiente. Se ha demostrado que una pre-capa filtrante en el proceso de clarificación genera los mejores resultados operacionales. Cuando este método de clarificación es seguido por la remoción parcial de oxígeno disuelto (lograda cuando la solución entra a la torre de vacío), la desoxigenación es completada. Por una clarificación y deaeración simultánea, el vacío disponible está usado más eficazmente.

La precipitación eficiente y completa de metales de las soluciones del proceso de cianuración requiere que después de la clarificación, esta sea acondicionada para remover el oxígeno disuelto. Aun las trazas de oxígeno disuelto tienen un efecto negativo en la precipitación completa por la pasivación de la superficie de zinc. La deaeración por vacío remueve oxígeno disuelto de solución y parece ser el mejor proceso porque que también quita el dióxido de carbono. El dióxido de carbono puede reaccionar formando carbonato de calcio y obstruir los filtros con los precipitados.

Cuando el zinc metálico se disuelve en soluciones alcalinas de cianuro, el hidrógeno se forma. Siempre y cuando el oxígeno disuelto ha sido sustancialmente removido, el hidrógeno se combinará y anulará el efecto de cualquier oxígeno quedándose en solución. El consumo de zinc y de cianuro luego decrece y la formación de subproductos problemáticos es minimizada

Se sabe que varios iones metálicos tienen diferentes efectos perjudiciales en la cementación de zinc. Los iones más problemáticos son los de antimonio y arsénico. Las concentraciones de estos iones tan bajas como 1 ppm pueden reducir la tasa de cementación por 20 por ciento. Los valores altos de estos iones pueden reducirse tratándose la solución sulfuro sódico y una filtración, resultando los sulfuros de antimonio y arsénico insolubles. Sin embargo, toda plata en la solución se pierde cuando este proceso es usado.

La presencia de cobre en soluciones de cianuro usualmente causa consumo alto de cianuro, y también disminuye eficiencia de precipitación por la pasivación del zinc si es permitida acumularse más allá de ciertos límites. Sin embargo, con el uso de zinc en polvo, la superficie reciente está al descubierto en forma continua, y por lo tanto el oro y la precipitación de plata es usualmente completa. Manteniendo una concentración más alta de cianuro libre en el circuito de precipitación, normalmente se reduce la precipitación de cobre, por consiguiente, reduciendo pasivación de la superficie de zinc.

### **Precipitación con carbón activado.**

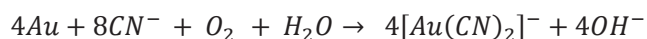
El carbón activado es un material poroso preparado por la carbonización y activación de materiales orgánicos, especialmente de origen vegetal, hullas, lignitos y turbas, con el fin de obtener un alto grado de porosidad y una importante superficie intraparticular. La elevada superficie específica facilita la adsorción física de gases y vapores de mezclas gaseosas o sustancias dispersas en líquidos.

La primera mención del carbón activado para adsorber metales preciosos se hizo en 1847. Y fue en 1894 cuando se utilizó por primera vez para obtener oro de soluciones cianuradas. El método de carbón en pulpa (CIP) es popular a nivel mundial y en el caso del cianuro se trata más de un problema químico que físico, a grosso modo los pasos para obtener oro por este método son la lixiviación, la adsorción, la desorción y para este caso de estudio en particular la electro-obtención.

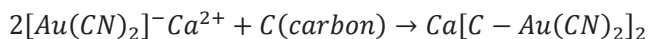
A continuación, se presentarán las reacciones químicas básicas que intervienen en cada proceso:

#### **- Lixiviación**

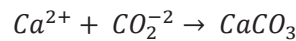
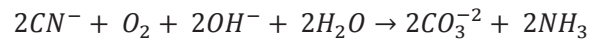
La lixiviación es la disolución de un metal en un líquido. La reacción principal es la disolución de oro en una solución acuosa, que requiere un complejante y un oxidante para lograr tasas de lixiviación aceptables. La estabilidad del oro es reducida solo en presencia de un número limitado de ligandos, tales como cianuro, cloruro, tiourea e iones tiosulfato.



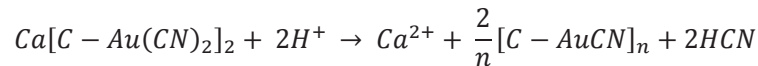
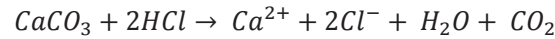
#### **- Adsorción**



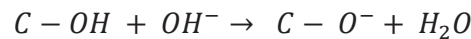
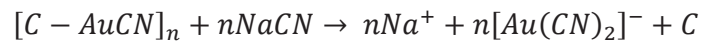
- Bloqueo de carbón



- Lavado ácido



- Elución



El método CIP posee grandes ventajas sobre la tradicional precipitación con cinc

- Menores costos de capital y operación
- El uso de carbón evita la necesidad de filtrado y clarificación
- Las pérdidas de oro son menores
- Las menas con material carbonoso no afectan la extracción de oro.

El procedimiento estándar que se utiliza para recuperar el oro de la pulpa cianurada es el CIL (Carbón In Leach), es decir carbón en lixiviación, y se diferencia del CIP en que el carbón activado se añade directamente al tanque lixiviador, haciendo que mientras se disuelve el oro, este se adsorbe en la superficie del carbón. Este método es el que será presentado en este trabajo y los detalles experimentales de este serán expuestos más adelante.

Para ver de una manera más clara la precipitación con carbón activado, se adjunta una Guía de Laboratorio con la metodología propuesta para poder llevar a cabo dicha precipitación en una planta piloto diseñada para el laboratorio CIMEX. Ver ANEXO C

## CAPÍTULO 4

### PROCESOS PIROMETALURGICOS.

En esta parte del curso se verán generalidades de la Pirometalurgia como una contextualización breve de diferentes procesos de altas temperaturas utilizados en la industria. Al igual se presentaran brevemente fundamentos termodinámicos para tener un mayor entendimiento de estos procesos.

El proceso de alta temperatura es muy usado en la producción de metales y materiales. Existen varias razones para usarlo:

- La estabilidad relativa de los metales y sus componentes cambian considerablemente con la temperatura haciendo posible que se logren cambios químicos y estructurales en las diferentes fases presentes en el sistema.
- Las velocidades de transporte de masa y reacciones químicas se incrementaron con la energía térmica incrementada permitiendo lograr cambios en menor tiempo.
- El proceso de la fase líquida y gaseosa el cual es posible a altas temperaturas no sólo permite que se realicen reacciones a mayor velocidad sino que también permite que la separación de las fases se logre con relativa facilidad.

No existen límites convencionales para las temperaturas que se utilizan en el proceso de alta temperatura.

En el caso del proceso de los metales y materiales, no obstante, por las razones mencionadas anteriormente, la mayoría de los procesos son efectuados entre 300 y 2000°C de temperatura. El término *proceso pirometalúrgico* es usado con frecuencia para describir los procesos de alta temperatura relacionados con la producción de metales. Sin embargo, los principios básicos que sustentan el uso de altas temperaturas son comunes en el proceso de todos los materiales. Los siguientes ejemplos ilustran el rango de aplicaciones del proceso de alta temperatura en las industrias de metales y materiales.

El ejemplo más sencillo de tratamiento térmico es quizá el *secado*. Las técnicas de proceso físico no pueden eliminar los últimos restos de agua absorbida e incorporada físicamente a partir de materiales finamente divididos y el calor se usa para eliminar el agua restante de la fase gaseosa como vapor. Sin embargo, el calentamiento rápido de componentes cerámicos inacabados causaría una severa deformación y fractura, por consiguiente, el secado debe efectuarse bajo condiciones controladas para evitar pérdidas de producto.

La descomposición térmica de compuestos inorgánicos, por ejemplo, la calcinación de piedra caliza,  $\text{CaCO}_3$ , es una práctica muy común. La caliza es un almacenaje de alimentación en varios procesos químicos importantes en la industria y durante el calentamiento se separa en cal,  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ . Hidróxidos de metal, sulfatos y carbonatos, obtenidos por medio de precipitación química a partir de soluciones acuosas, se usan en la producción de materiales cerámicos. A altas temperaturas, estos materiales se separan en sus respectivos óxidos. Los componentes que se forman y sus propiedades físicas

pueden ser alteradas controlando la composición de la materia inicial, las temperaturas de tratamiento y la atmósfera, en las cuales el proceso de alta temperatura se efectúa.

Los óxidos de metal, el sulfuro y los haluros son las mayores fuentes de metales y en el proceso pirometalúrgico de alta temperatura está disponible una gran variedad de opciones para el tratamiento de estos materiales.

Otro punto interesante para resaltar, es que con frecuencia se usan combinaciones de alta temperatura, solución orgánica/acuosa y técnicas electroquímicas para obtener los productos esperados. Donde se obtengan nuevos componentes entonces el lector debe remitirse a las alternativas para procesar el nuevo componente, en el caso que se considere un procesamiento adicional, por ejemplo, si el material original es un metal de sulfuro y éste se transforma en un óxido, entonces, las opciones de procesamiento para los óxidos de metal deben examinarse.

## **PRINCIPIOS Y LEYES TERMODINÁMICAS PARA PROCESOS DE ALTA TEMPERATURA.**

### **Energía de enlace**

Es la energía desprendida de la formación de una mol de enlaces químicos a partir de sus fragmentos constituyentes. En otras palabras es la energía necesaria para romper los enlaces de un mol de enlaces dados.

Los enlaces más fuertes o estables son aquellos que presentan grandes energías de enlace. Los tipos de enlace existentes son metálicos (electrones se mueven entre los átomos), iónicos (hay cedencia de electrones de un átomo a otro), enlace covalente (hay compartimiento de electrones entre los átomos) y puentes de hidrogeno (enlaces débiles dipolares).

“Dos átomos que se acercan a menos de algunas decenas de amstrongs ejercen fuerzas uno sobre otro que pueden ser la interacción entre las fuerzas de repulsión o atracción” la relación entre la energía de unión y la fuerza que se ejerce entre dichos átomos está dada por la *ecuación (1)* donde U es la energía de unión presente entre dos átomos.

A su vez, la energía de unión está dada por la distancia que hay entre átomos como muestra la *ecuación (2)*, donde el coeficiente *a* describe el potencial atractivo y *b* el potencial repulsivo, los exponentes *m* y *n* son característicos del tipo de enlace y la estructura electrónica. Por ejemplo, para la unión de iones  $m = 1$ , mientras que para el enlace covalente  $m = 6$ , *n* también es llamada la constante de Born y varía para diferentes configuraciones electrónicas.

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r} \quad (1)$$

$$U(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (2)$$

De la ecuación se puede definir que la atracción ocurre solo cuando  $m$  es mayor que  $n$ , en otro caso las fuerzas repulsivas son las dominantes.

$M$  = Valor relacionado al tipo de enlace químico

$N$  = Valor relacionado con la interacción mecánico-cuántica

$R$  = Distancia entre átomos

La estructura cristalina de un material describe la cantidad de energía requerida para la obtención del metal, dado que hay que romper estas estructuras para buscar su reacomodación y remplazo de algunos elementos.

Existen 7 sistemas cristalinos.

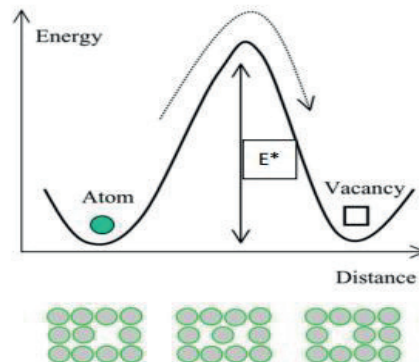
- Cubico
- Tetragonal
- Romboédrico
- Monoclínico
- Triclínico
- Trigonal
- Hexagonal

También existen algunos defectos cristalinos que son de relevancia para dichas estructuras debido a que describen su comportamiento y posible reacomodación. Estas pueden ser categorizadas dependiendo si son intrínsecas o extrínsecas, además de poseer clasificación también por su tamaño.

- Electronegatividad: Es la capacidad que presenta un átomo para atraer electrones hacia sí mismo cuando se combina con otro átomo en un enlace químico.
- Valencia: Es el número asignado a la cantidad de enlaces químicos formados por los átomos de un elemento dispuestos en su último nivel de energía.

### Difusión Atómica.

La difusión atómica de un sólido se puede definir como el transporte de materia sólida a través del movimiento atómico por etapas. En sólidos a temperaturas suficientemente elevadas, sus átomos se mueven y la estructura puede cambiar. La dirección de los cambios o transformaciones se define por consideraciones de equilibrio. Como ejemplo, los tratamientos térmicos de los aceros que se realizan para mejorar algunas propiedades tienen por propósito modificar la estructura del material, de esta manera las propiedades de este último, lo cual obviamente requiere que los átomos se desplacen desde sus posiciones iniciales.



*Ilustración 17. Curva energética de dispersión atómica. Tomada de S. Villsreal, Estructura y propiedades de los materiales.*

## Lev de Fick.

Cuando en un sistema termodinámico de múltiples componentes existe un gradiente de concentraciones, se origina un flujo irreversible de materia desde las altas concentraciones a las bajas, este flujo es la llama difusión.

La difusión tiende a devolver un sistema a su estado de equilibrio, de concentración constante, la ley de Fick indica que el flujo difusivo que atraviesa una superficie ( $J$  en  $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) es directamente proporcional al gradiente de concentración en el compuesto. El coeficiente de proporcionalidad se llama coeficiente de difusión  $D$  (en  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right)$$

Donde  $dC$  es la diferencia de concentraciones molares y  $dX$  el espesor de la membrana, el coeficiente de difusión  $D$  es característico tanto del soluto como del medio en el que se disuelve. La ecuación 5, es la ecuación diferencial en derivadas parciales la cual describe el fenómeno de difusión si el coeficiente  $D$  no depende de la concentración.

## Tipos de Reactores.

### *1. Reacción Gas-Gas.*

Este tipo de reacciones son poco tradicionales en procesos metalúrgicos, debido a que las temperaturas para lograr vapores de algunos compuestos son excesivamente altas y generalmente los vapores de estos reaccionan con el aire generando óxidos y nitruros que no son los resultados a esperar. Adicional a esto, es sumamente complejo que en una reacción gas/gas homogénea dos moléculas de gas libre colisiones en la velocidad y dirección pertinente para generar la reestructuración o intercambio de átomos requerido.

Estos procesos normalmente son realizados por medio de catalizadores y al vacío para favorecer sus resultados, como se mencionaba anteriormente no son típicos en metalurgia estos procesos además que al momento de ofrecer una superficie sólida o líquida con la cual interactúen los gases, las partículas que colisionan sobre estas superficies pueden despasarse con facilidad sobre la misma y a través de ella generando una correcta reestructuración que es lo esperado del sistema.

### *2. Reacción Gas – Líquido.*

Estas reacciones consisten en la inyección de gas en un medio fluido, controlando la velocidad de reacción por medio de la agitación que genera el gas, la velocidad de inyección y tipo de flujo aplicado. Es usual que en estos procesos se requiera la generación de vacío para eliminar impurezas generadas por la suspensión de partículas sólidas ya sean provenientes de la reacción del gas inyectado con el metal fluido o de aire presente en el reactor.



### 3. *Reacción Gas – Sólido.*

Al igual que los procesos anteriores este consta de la interacción de un gas a través de las partículas sólidas introducidas en un reactor mientras se realiza el aumento de temperatura para lograr la destrucción y reemplazamiento de partículas dentro de la estructura cristalina del metal.

Existen diversos reactores utilizados en estos procesos pero los de mayor relevancia son los hornos de cuba o alto horno, hornos rotatorios, lecho fluidizado y reactores instantáneos.

### 4. *Reacción Líquido –Líquido.*

En este tipo de reacciones normalmente se realizan separaciones por medio de fases líquidas inmiscibles, aunque en el proceso preliminar de las fusiones se realiza una agitación violenta que aumente la superficie de contacto interfacial de las etapas y así causar transferencia de elementos menores. En la etapa de separación para estos reactores es usual las bajas turbulencias y largos tiempos de residencia para permitir la separación completa de los elementos en el reactor.

### Principios de Aglomeración.

Es normal que existan casos en los cuales se requiere aumentar el tamaño del material con el fin de mejorar sus propiedades como área superficial y porosidad para uso en distintos procesos industriales. Los procesos más conocidos para la aglomeración en sistemas sólidos son Briquetización, sinterización, nodularización y peletización.

- ***Briquetización:*** Consiste en la compresión de partículas finas aglutinadas para producir paquetes de partículas compuestas de grandes tamaños, es un proceso que se lleva a cabo sin reacción química. Los aglutinantes más utilizados en la industria suelen ser inorgánicos como cal, cemento y arcilla u orgánicos como alquitrán y brea.
- ***Peletización:*** Este proceso consiste en hacer circular partículas finas en presencia de agua y agente aglutinante que normalmente es una arcilla dentro de un disco o barril, que permitan la formación de partículas de diámetro significativo entre 10 y 30 mm. Estas partículas porosas son sostenibles sin disgregación pero para mejorar la resistencia de los pellets se hace necesario someterlas a incremento de temperatura con el fin de formar enlaces de las partículas en estado sólido. Inicialmente las partículas se aglutinan por el principio de fuerzas capilares en los poros presentes de los pellets.
- ***Sinterización:*** Es un proceso que permite la fabricación de piezas sólidas moldeadas haciendo uso de la variación de temperatura y presión en la mezcla. Es un proceso en el cual se usa el principio de difusión y no fusión, durante la consolidación de partículas finas de metales y cerámicos por medio de la variación de temperaturas oscilantes entre los puntos de fusión de las partículas para así permitir la difusión entre partículas vecinas generando así en conjunto una entidad.

- **Nodulización:** Este proceso es definido como un método de aceleración en la solidificación de cargas explosivas fundidas mediante la mezcla de nódulos. Sigue el mismo principio de la peletización pero se realiza a altas temperaturas.

## 1. SECADO.

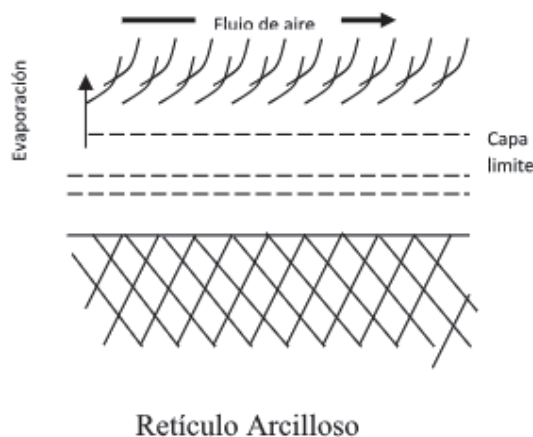
El secado de sólidos consiste en la separación o eliminación de partículas de agua u otros líquidos presentes en una porción de sólido con el fin de obtener una reducción del contenido líquido. Es importante entender que no elimina el agua presente de la estructura cristalina de las moléculas sólidas.

En pirometalurgia el proceso de secado puede realizarse por evaporación cuando la presión de vapor del agua puede ser alcanzada a condiciones de ambiente, en otros casos se realiza por medio de un flujo de gases calientes o microondas que permitan superar dicha presión de vapor del agua presente.

El proceso de secado industrial es muy útil en cuestión de que permite una utilización satisfactoria del producto final, reduce las alteraciones durante almacenamiento y transporte, facilita el manejo del mismo, reduce costos de transporte, aumenta la capacidad de carga de los equipos en procesamientos posteriores y genera un mejor aprovechamiento y disposición de los residuos.

Como factores que intervienen en el proceso de secado se presentan la forma y tamaño de las partículas, la cantidad de humedad del mineral, tomados de los espacios libres de las partículas estas en cuanto al material y presiones de vapor. Para el caso del ambiente de secado se debe tener presente la humedad relativa del aire y la velocidad del aire.

La notación utilizada para este proceso se define como velocidad de secado ( $w$ ) contenido de humedad ( $x$ ) y tiempo de secado ( $t$ ), vale aclarar que este es un proceso uniforme y no controla un solo mecanismo.



*Ilustración 18. Representación gráfica de evaporación. Tomado de M. A. Alegría Manani, Metalurgia Extractiva, 2013.*

En la anterior ilustración se muestra el fenómeno que ocurre en el proceso, mediante el cual el agua es transportada hasta la superficie del material con el fin de ser evaporada. A medida que el agua asciende se van dejando espacios vacíos (poros) la suma de estos con la suma del sólido serán el volumen final de la pieza.

Para el análisis de la evolución de este proceso se hace uso de las curvas de Bigot, confrontando la contracción de la pieza en función de pérdida de humedad.

## 2. CALCINACIÓN.

La calcinación es una reacción química durante la cual se tiene lugar a la descomposición de carbonatos o eliminación de agua ligada a la estructura interna de un sólido (arcillas, hidratos de aluminio, etc.) la descomposición de los carbonatos para un metal divalente se puede expresar como:



La reacción presente en la descomposición de un carbonato se analiza por medio del modelo de núcleo sin reaccionar, suponiendo la variación de los radios decrecientes en un tiempo específico para el ejercicio.

Los aspectos más importantes bajo los cuales se puede analizar la velocidad de descomposición del carbonato son:

- El aporte de calor al frente de reacción para sostener la reacción endotérmica
- Velocidad con la que se elimina el CO<sub>2</sub> del frente de reacción.
- Velocidad propia de la reacción química.
- Porosidad de la partícula ya que esto permite generar varios frentes de reacción.
- Aparición de roturas de sinterización.

Para el análisis de la presión de descomposición junto con el inverso de la temperatura se hace uso de las siguientes ecuaciones.

$$G = G^{\circ} + RT \ln Kp$$

$$Kp = \frac{P_{CO_2} \cdot a_{MeO}}{a_{Me.CO_3}}$$

Donde,  $a_{meo} = a_{me.CO_3} = 1$  y  $Kp = P_{CO_2}$

En el equilibrio  $G = 0$   $G^{\circ} = - RT \ln Kp$

$$G^{\circ} = - RT \ln P_{CO_2}$$

$$G^{\circ} = - 4.575 T \log P_{CO_2}$$

La ecuación de Gibbs se expresa también como:

$$G^{\circ} = A + BT \quad (17)$$

Entonces,

$$A + BT = - 4.575 T \log P_{CO_2}$$
$$\log P_{CO_2} = A + BT / - 4.575 T$$
$$\log P_{CO_2} = - A / 4.575 T - B / 4.575$$

Graficando  $\log P_{CO_2}$  vs  $1/T$  se obtiene una línea recta la cual se muestra en la ilustración, estas rectas definen la zona de estabilidad para cada especie y las condiciones bajo las cuales se forman.

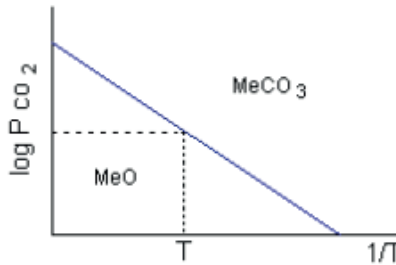


Ilustración 19. Gráfico de  $P_{CO_2}$  vs  $1/T$ . Tomado de O. J. Baena, M. O. Bustamante y A. C. Gaviria, Notas de clase Pirometalurgia, Medellín, Antioquia

Donde la línea azul representa la reacción:



A continuación, se presentarán algunas reacciones de calcinación y minerales susceptibles a ser calcinados.

- $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O = Al_2O_3 + 3 H_2O$  en la fabricación de aluminio
- $FeCO_3 = FeO + CO_2$
- $CaCO_3 = CaO + CO_2$
- $2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$
- Malaquita:  $CuCO_3$  Ca (OH)<sub>2</sub> Azurita:  $Cu (OH)_2 \cdot (CO_3)_2$  Zinc = Smithsonita: carbonato Calamina: silicato



Ilustración 20. Calcinación en laboratorio. Tomada de <https://cosmogono.wordpress.com/2010/11/29/calcinatio/>

### 3. TOSTACIÓN.

La tostación es un proceso pirometalúrgico muy común, por medio del cual se realiza el cambio de la naturaleza de las menas minerales, no por descomposición sino haciendo reaccionar con la atmosfera de un horno a temperaturas tales que el mineral siga bajo de su punto de fusión.

La tostación puede ser clorurante, magnetizaste, carburizante, volatilizante y reductora. Pero sin duda las más importantes son la sulfatante y reductora de concentrados de sulfuros. Esto debido a que la mayoría de las menas industriales de metales no ferrosos importantes como Pb, Cu.... son sulfuro, ya que estos sulfuros no son reductibles ni lixiviantes fácilmente se hace imprescindible pasarlos inicialmente por una tostación oxidante y/o sulfatante llamada también tostación a muerta y parcial respectivamente.

La especie que se genere después del proceso depende de la termodinámica de las reacciones de tostación.

Una característica importante de la oxidación de sulfuros es que las reacciones son exotérmicas lo que para este caso podría servir para un diseño de reactor que no requiera fuente de calor externa. Las reacciones de tostación son normalmente efectuadas en lechos fluidizados o reactores instantáneos.

#### *Tostación de metálicos*

El tipo de tostación lo determina la termodinámica de las reacciones de formación del sistema Me – O – S. Por lo cual se tienen 3 componentes.

$$F + L = C + 2 \text{ si se trabaja a } T \text{ constante } F + L = C + 1$$

El máximo equilibrio que se puede tener es 5 fases, 4 condensadas y 1 gaseosa.

Fase condensada: MeS, MeO, MeSO<sub>4</sub>, MeO.MeSO<sub>4</sub>

Fase gaseosa: SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>.

Con el fin de analizar las regiones de estabilidad para cada especie se utilizan los diagramas tridimensionales T, P<sub>SO<sub>2</sub></sub>, P<sub>O<sub>2</sub></sub> ( log ) como se muestra en la siguiente ilustración.

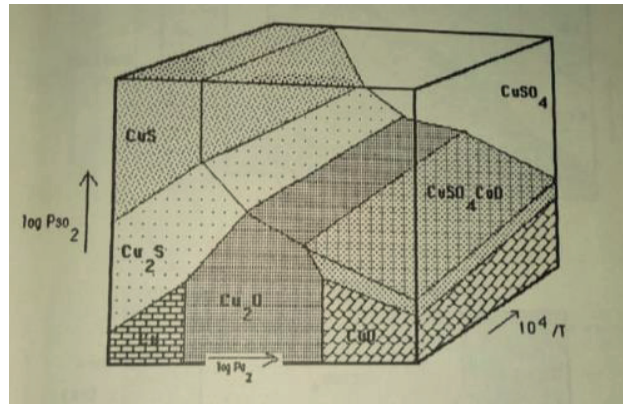


Ilustración 21. Diagrama de estabilidad Me-O-S. Tomada de <https://www.colorado.edu/engineering/MCEN/MCEN5024/Part%20two%20->

Si en un sistema de este tipo se mantiene la temperatura constante solo se tendrá un sólido y un gas bivariante, esto se puede analizar por los diagramas de Kellog. A partir de dichos diagramas es posible obtener información como la pendiente de las rectas del diagrama, el área predominante y zonas de estabilidad de especies.

- **Tostación Oxidante.**  
Es utilizada para remover el azufre ligado a los compuestos sulfurados y reemplazarlos total o parcialmente por oxígeno.
- **Tostación Sulfatante.**  
Este tipo de tostación se utiliza para convertir los sulfuros metálicos a sulfatos, generalmente se realiza con el objetivo de realizar una posterior lixiviación del mineral o del concentrado.
- **Tostación Clorurante.**  
Esta es usada para convertir algunos metales a sus cloruros volátiles, tanto bajo condiciones reductoras como oxidantes.
- **Tostación Segregante.**  
Es utilizada para extraer las partículas metálicas desde una matriz mineral, precipitándolas sobre una superficie reductora. Esta variante es utilizada particularmente para el tratamiento de minerales oxidados de cobre y cobreníquel, mediante la volatilización de sus cloruros, seguida de la deposición al estado metálico sobre un sustrato de carbón.
- **Tostación Volatizante.**  
Esta tostación es utilizada para eliminar otros metales del metal principal, en forma de óxidos volátiles, los cuales pueden ser condensados en los efluentes gaseosos.
- **Tostación Sinterizante.**  
Es utilizada al operar a temperaturas próximas al punto de fusión de los sulfuros y óxidos metálicos del material. Los productos generalmente tienen un alto rendimiento mecánico.

Normalmente, los procesos de tostación oxidante y sulfatante se llevan a cabo a temperaturas por debajo de las de fusión de óxidos y sulfuros metálicos involucrados en el proceso (<1000 °C).

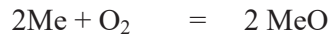
#### 4. REDUCCIÓN.

La reducción en general se define como aquella reacción química en la cual uno o más electrones se transfieren entre los reactivos provocando de esta manera un cambio en sus estados de oxidación, por ende, si hay reducción en un proceso también se encuentra implícita la oxidación.

En la naturaleza los estados oxidados de los metales son de relevancia ya que dan paso a las reacciones de tipo Solido-Gas o Solido-Solido. En cuestión de cinética se debe tener presente el límite difusional y la reactividad.

La reducción se realiza normalmente bajo la presencia de gases como C y H<sub>2</sub> entre otros.

La G y la K tienen un papel importante en la generación de óxidos los cuales se representan en la siguiente ecuación:



Donde se puede apreciar que:

$$G = G^{\circ} + RT \ln K = Q_{meo} / Q_{me PO_2}$$

$$K = 1 / P_{O_2}$$

$$G = G^{\circ} + RT \ln (1 / P_{O_2})$$

$$G = H - TS \quad P: 1 \text{ atm.}$$

Las últimas condiciones dadas se conocen como condiciones de estabilidad. Para el estudio de fases de los elementos, se requiere el uso de los diagramas de Ellingham los cuales relacionan las energías libres de las especies y las temperaturas bajo las cuales se someten.

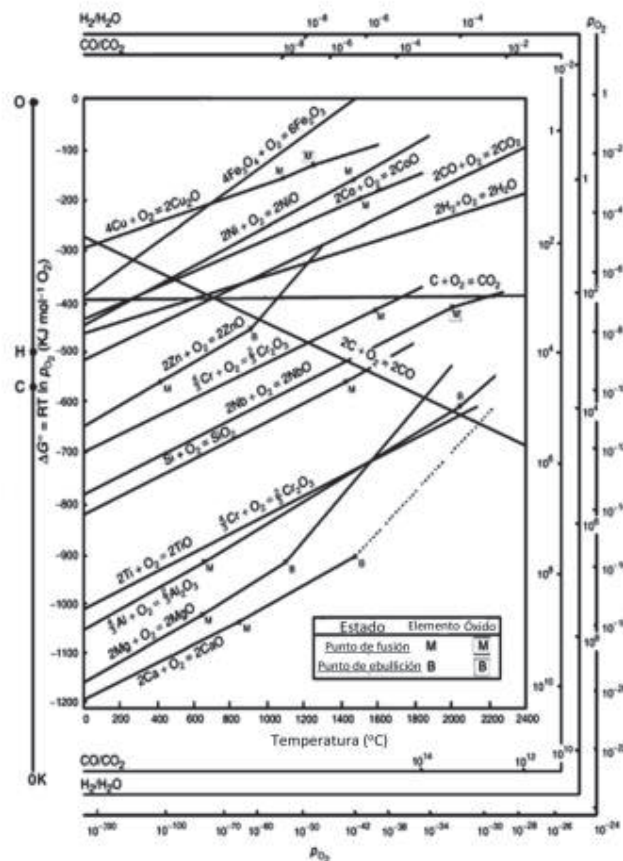


Ilustración 22. Energía libre de formación de Óxidos. Tomada de <http://eprints.uanl.mx/2566/1/1080221570.pdf>

Estos diagramas exhiben la energía presente en cada especie para una temperatura determinada, es decir nos permiten identificar las condiciones a las cuales debemos sostener la reacción para la generación de la especie deseada, para la creación de estos



diagramas se hace uso las ecuaciones G y su relación directa con la temperatura como se mostró anteriormente. Adicionalmente se pueden extraer características del proceso como lo son la temperatura de inversión o descomposición, el poder reductor de un metal con respecto a otro y la temperatura a la cual se produce el poder del cambio reductor.

Para la correcta selección de un reductor se debe tener presente dos características en particular, la primera es que la reacción sea posible termodinámicamente y la segunda es que permita la generación de carburos en la reacción.

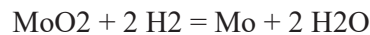
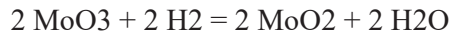
Clasificación de óxidos:

- Fácilmente reducibles  $0 < G_o < \text{Kcal / mol}$
- Óxidos estables  $-100 < G_o < \text{Kcal / mol}$
- Óxidos refractarios  $-225 \text{ Kcal / mol}$

- **Reducción de Óxidos:** Gas reductor, C, metal, electrolisis en un medio fundido o en solución acuosa Gas reductor: H<sub>2</sub>, CO, mezcla de ambos



Mediante craking para evitar concentración H<sub>2</sub>: electrolisis de agua muy caro, casos muy especiales.



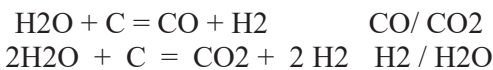
IO, H<sub>2</sub>, fuentes de obtener C, CH<sub>4</sub>, alquitrán, etc.



$$\Delta G = 40500 - 41.7T$$

2 grados de libertad

Representación CO / CO + CO<sub>2</sub> vs. T curva de Bouduend En presencia de C Reemplazando CO<sub>2</sub> por H<sub>2</sub>O En presencia de carbono



- **Reducción con CO – H<sub>2</sub>O:**

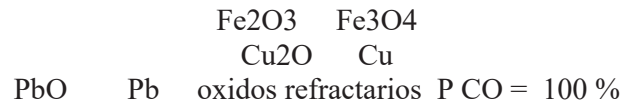
$$\begin{array}{l} \text{Grados de libertad} = 2 \quad \text{F} + \text{L} = \text{C} + 2 \\ \text{Me} + \text{O}_2 = \text{MO} \\ 2\text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2 \end{array}$$

Se fijan T y P total F = 3 C = 3 L = 2  
Quedan listos P<sub>CO</sub>, P<sub>CO2</sub>

$$\begin{array}{l} \text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO} \quad \text{H} = -41.25 \text{ Kcal / mol} \\ \text{MeO} + \text{CO} = \text{Me} + \text{CO}_2 \quad \text{P}_{\text{CO}} + \text{P}_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm} \\ \text{K} = \text{P}_{\text{CO}_2} / \text{P}_{\text{CO}} \end{array}$$

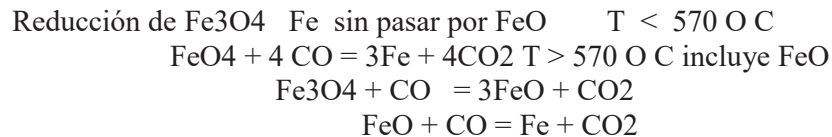


Las curvas bajas se confunden con el eje, se reducen muy fácilmente y requieren poco gas



Cruce de curvas de la T teórica para  $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$

Fijando una P parcial se determina el área de validez de una fase



## 5. FUSION.

La fusión es en general, un proceso mediante el cual se realiza el cambio de estado de la materia de sólido a líquido. En metalurgia este proceso consiste en llevar las materias primas a márgenes de temperaturas elevadas que permitan la fusión de esta con la finalidad de realizar aleaciones y mejorar algunas de las propiedades fisicoquímicas de un material.

Para este proceso se tiene en cuenta aspecto como las sales fundidas, las propiedades de la escoria presente y la presencia de sulfuros en la reacción. Esto debido a que las sales fundidas funcionan como medio de transmisión de calor que evita la oxidación y las impurezas idealmente se deben separar encontrándose en estado sólido.

También es de importancia tener presente que el proceso de fusión es un proceso endotérmico de altos consumos energéticos en cuestión de lograr las temperaturas de fusión de los elementos.



Ilustración 23. Fundición de Zinc. Tomado de [https://www.ejemplode.com/37-fisica/4459-ejemplo\\_de\\_fusion.html](https://www.ejemplode.com/37-fisica/4459-ejemplo_de_fusion.html)

## 6. VOLATILIZACIÓN.

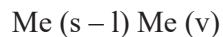
Químicamente la volatilización es definida como el proceso mediante el cual se realiza el paso de estado sólido a gaseoso de la materia. Un ejemplo no metalúrgico común de separación por medio de la fase de vapor es la destilación de alcohol. El alcohol posee una presión de vapor más alta que el agua a cualquier temperatura. Al calentar mezclas agua/alcohol con bajo contenido de alcohol, debajo del punto de ebullición el alcohol preferiblemente se remueve de la cámara de calentamiento en la fase de vapor y se recondensa en una cámara de refrigeración. El contenido de alcohol del condensado es mayor que en la solución original, y por tanto, el contenido de alcohol del líquido sobrante en la cámara de calentamiento se reduce progresivamente.

Para los metales pueden utilizarse procesos similares que permitan la separación de metales de interés o de contaminantes metálicos no deseados que involucren la formación de especies de vapor de metales o compuestos que ya existen en el sistema y nuevas especies de vapor creadas con una mezcla de gas reactivo.

Los siguientes puntos deben examinarse en detalle, al considerar el uso de un proceso de separación en la fase de vapor:

- Características de los materiales como lo son las especies de productos no deseados, las presiones de vapor en el equilibrio de la especie y la sensibilidad de las especies de vapor a las temperaturas de reacción y cambios de presión.
- Características del reactor como el mecanismo de remoción de vapor, el suministro de especies reactantes, área superficial de la fase sólida o líquida y la presión total ejercida dentro del reactor.

La separación de metales en fase gaseosa a partir de fase líquida  $P = atm$ ,  $P_p Me$  Muy baja por lo tanto la fase gaseosa se comporta idealmente excepciones Zn, Hg PV metal es muy elevado y el metal se obtiene como gas.



$$G_v = H_v - T S_v = - RT \ln (P_o Me (v) / Me (s - l))$$

$$\ln P Me (v) = - A / T + B$$

La temperatura de volatilización

$$T = \text{constante } G = 0$$

$$T_v = S_v = 220.25 \text{ cal / K}$$

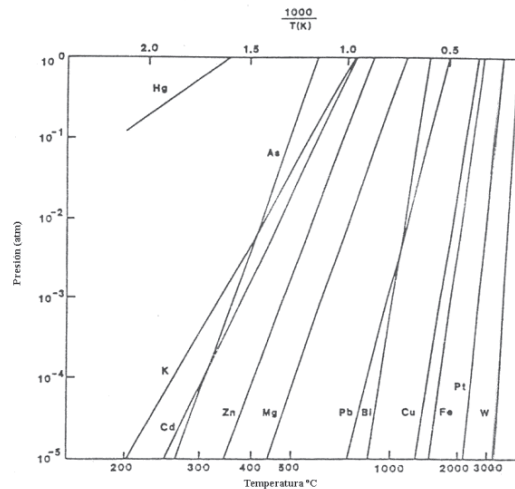


Ilustración 24. Diagrama de presiones de vapor en especies de metales puros. Tomada de O. J. Baena, M. O. Bustamante y A. C. Gaviria, Notas de clase Pirometalurgia

### **Elección de Reactores.**

En el diseño o en la elección de un reactor para un proceso de alta temperatura es importante considerar la fuente de energía a usar para calentar los reactantes y la manera en que la energía se introduce dentro del reactor. Las fuentes de energía pueden ubicarse de forma adecuada en cuatro categorías:

- Energía química
- Combustión de combustibles de hidrocarburo,
- Energía eléctrica, y
- Energía conservada, o calor sensible

Asociado con cualquier cambio de estado en un material, por ejemplo, fusión, vaporización o una reacción química, está un cambio en el contenido de calor del sistema. Las reacciones que absorben calor son conocidas como reacciones endotérmicas y aquellas que consumen calor son reacciones exotérmicas. En el caso de las reacciones endotérmicas este calor adicional debe ser introducido en el sistema antes que la temperatura se eleve nuevamente. Al utilizar el calor que proporciona una reacción exotérmica en la carga, la energía que otras fuentes deben proporcionar puede reducirse o incluso eliminarse completamente. Otra ventaja del uso de energía generada en una reacción química es que no se presenta problema en la transferencia de calor puesto que el calor es proporcionado dentro del material mismo.

Para ver de una manera más clara diferentes procesos Pirometalúrgico, se adjunta una guía de laboratorio del Ensayo al Fuego, donde se utilizan técnicas como tostación, copelación y fundición para conocer el tenor de un metal en un material.

Ver ANEXO B.

## CAPÍTULO 5

### ELECTROMETALURGIA

En esta parte del curso se desarrollaran conceptos básicos, principios, leyes y diferentes técnicas y especificaciones sobre aquella parte de la metalurgia que trata sobre la extracción y refinación de metales con el uso de corriente eléctrica.

El procesamiento electrometalúrgico puede ser usado tanto para la extracción primaria de un metal de su mena (electroobtención) como para su posterior refinamiento para obtención de metales de alta pureza (electrorefinación). Ambas operaciones se llevan a cabo utilizando una celda electrolítica, un dispositivo que permite a la energía eléctrica realizar trabajo químico. Esto ocurre debido a la transferencia de carga eléctrica entre dos electrodos inmersos en un líquido de conducción iónica (electrolito) el cual contiene metales disueltos como iones positivos.

En el cátodo cargado negativamente los cationes metálicos adquieren electrones (se reduce) y se depositan como átomos de metal neutros. En el ánodo cargado positivamente existen dos posibles reacciones, si es una celda de electroobtención los aniones no metálicos generalmente se someten a una oxidación en el ánodo para dar un producto gaseoso. En el caso de una electrorefinación se da la disolución del mismo ánodo metálico. A esto se le conoce como electrolisis.

#### Mecanismos de Electrolisis.

1. La electrolisis consiste en dos reacciones separadas En el cátodo una reducción (capta electrones) y en ánodo una oxidación (cede electrones).
2. La corriente eléctrica en el electrolito es conducida por el movimiento de los iones por la difusión y la migración que permiten el intercambio continuo de electrones.
3. El cambio en el cátodo debe involucrar la transferencia del mismo número de electrones que en ánodo.
4. La reacción en el ánodo y cátodo resultan en una reacción neta involucrando un cambio de composición en el electrolito (caso de la electroobtención), o las reacciones catódicas y anódicas se balancean uno con la otra de modo que no hay variación neta (suponiendo eficiencias del 100% en el cátodo y el ánodo respectivamente) caso de la electrorefinación.

#### LEY DE FARADAY.

“Un gramo electroquímico equivalente de material reacciona químicamente en cada electrodo por cada 96.500 Coulombios (o 1 Faraday) de corriente que pasan por la celda electrolítica”.

Gramo electroquímico equivalente: es el peso atómico en gramos dividido por la valencia.

Ley de Faraday:

$$M = \frac{PM \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

M = Material que reacciona (gramos)

PM = Peso Molecular de la especie

I = Corriente que circula (Ampere)

t = Tiempo que la corriente circula (segundos)

n = Electrones transferidos

F = Constante de Faraday (96.500 coulombios)

### SEMICELDAS ELECTROQUIMICAS.

Una semicelda electroquímica es aquella constituida por una lámina metálica llamada electrodo, sumergida en una solución acuosa de sus iones, llamada electrólito.

Cuando se tiene un metal en contacto con una solución 1 M de sus iones a 25° C y 1 atm, constituye una semicelda normal o patrón. A continuación se mostrara un ejemplo real de una semicelda para una reacción entre ZnSO<sub>4</sub> y CuSO<sub>4</sub>.

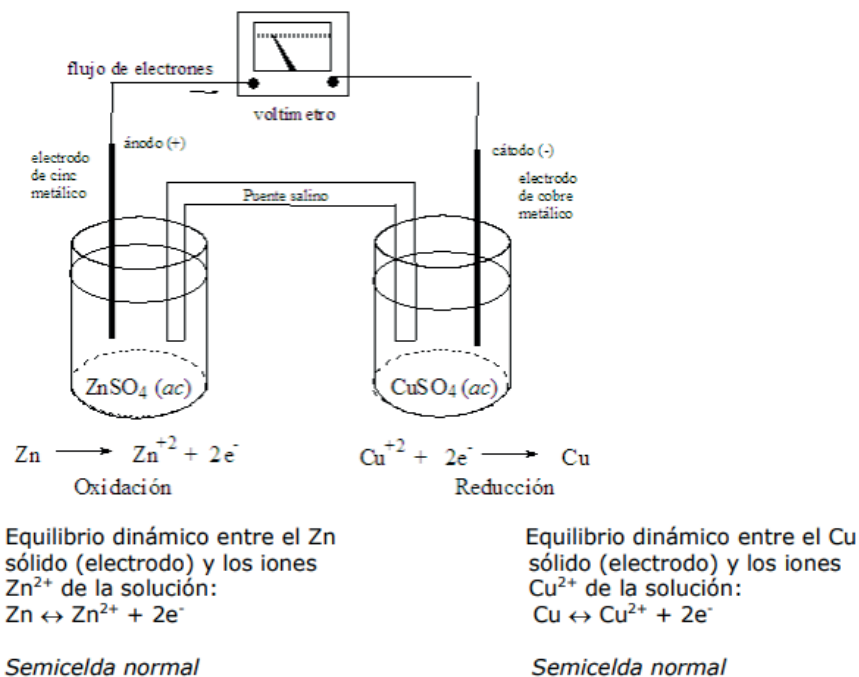
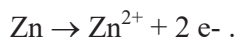


Ilustración 25. Semiceldas de Cu y Zn. Tomado de <http://blog.utp.edu.co/docenciaedwin/files/2011/08/electroquimica-teoria.pdf>

En este caso el puente salino que une las dos semiceldas es un tubo de vidrio con una solución de sal apropiada, taponado en los extremos con un material poroso. Para el ejemplo anteriormente mostrado este puente comunica eléctricamente las dos semiceldas ya que los iones  $K^+$  y  $NO_3^-$  pueden migrar de un lado a otro, pero al mismo tiempo evita que se mezclen los iones  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

El circuito externo consta de un conductor metálico (alambre de cobre) y un voltímetro par medir la diferencia de potencial. El flujo de corriente lo ocasiona la reacción que sucede en la semicelda de Zn donde éste se disuelve (se oxida) por pérdida de electrones:



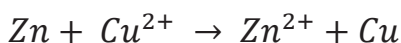
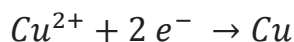
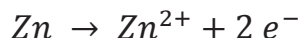
Esta es la denominada Semirreacción de Oxidación.

Los electrones cedidos por el electrodo de Zn fluyen por el alambre metálico externo hacia el electrodo de Cu donde se deposita cobre metálico pues los iones  $Cu^{2+}$  de la solución de la semicelda de Cu ganan electrones:



Esta es la denominada Semirreacción de Reducción.

A partir de esto la reacción neta sería:



A medida que la reacción avanza la concentración de iones  $Zn^{2+}$  aumenta en las cercanías del electrodo de cinc y disminuye la concentración de iones  $Cu^{2+}$  en las cercanías del electrodo de cobre. Entonces, para evitar el desbalance de carga eléctrica los iones  $NO_3^-$  del puente salino fluyen hacia la semicelda de cinc neutralizando el exceso de iones  $Zn^{2+}$  y los iones  $K^+$  del puente salino migran hacia la semicelda de cobre neutralizando el exceso de iones  $SO_4^{2-}$ . Por tanto, el puente salino sirve para que las soluciones no se mezclen y para mantener la neutralidad eléctrica.

ECUACION DE NERST.

La ecuación de Nerst es utilizada para hallar el potencial de reducción de los electrodos en condiciones diferentes a las normales (Concentración 1M, Presión 1 atm, Temperatura 25°C). Los potenciales normales son indicadores de cambios en condiciones estándar. Pero si se quiere estudiar la tendencia de una reacción es preciso conocer el signo y el valor de  $\Delta G$  en dichas condiciones. Para obtener dicha información se utiliza la siguiente expresión:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

Si  $\Delta G < 0$  la reacción será espontánea, en este caso asociamos el  $\Delta G$  con la ecuación de Faraday donde tenemos que  $\Delta G = -nFE$ , lo que transforma la expresión de la siguiente manera:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln Q$$

La anterior es conocida como la Ecuación de Nerst.

El potencial de una reacción redox espontánea es positivo,  $E > 0$ , y su  $\Delta G < 0$ . Para una reacción en equilibrio  $E = 0$  ( $\Delta G = 0$ ) y su cociente de reacción,  $Q$ , es igual a la constante de equilibrio,  $K$ :

$$E = 0 = E^{\circ} - (RT/nF) \ln K$$
$$E^{\circ} = (RT/nF) \ln K \quad (\Delta G^{\circ} = -RT \ln K)$$

Una vez se exponen los principios y aspectos termodinámicos de La electrometalurgia, se procede a hablar brevemente de 4 de las técnicas mas conocidas y aplicadas de esta las cuales son:

- Electroobtención.
- Electrorrefinamiento.
- Galvanoplastia.
- Electroformado.

## 1. ELECTROOBTENCIÓN.

Proceso electrometalúrgico que se realiza en celdas electrolíticas, donde se disponen alternadamente un ánodo (placa de plomo o de acero inoxidable) y cátodos (placa de acero inoxidable) dentro de la solución electrolítica previamente concentrada. Las placas metálicas están conectadas formando un circuito en que la corriente entra por los ánodos (polo positivo), viaja a través del electrolito y sale por los cátodos. El proceso se realiza mediante la aplicación de una corriente eléctrica de baja intensidad.

Las Sales Fundidas en este proceso (Solución) pueden ser de materiales como Al, Mg, Li, K, Na, etc.

Los Electrolitos pueden ser de materiales como Cu, Zn, Cd, Ni, Co, etc.



*Ilustración 26. Electroobtención de Cu, Codelco. Tomado de <http://chile-hoy.blogspot.com/2014/09/codelco-ha-aportado-con-112-mil.html>*



## 2. ELECTORREFINAMIENTO.

La Electrorefinación es un método para purificar un metal mediante electrólisis. Una corriente eléctrica se pasa entre una muestra del metal impuro y un cátodo cuando ambos se ven inmersos en una solución que contiene los cationes del metal. Metal es despojado de la muestra impura y depositado en forma pura en el cátodo.

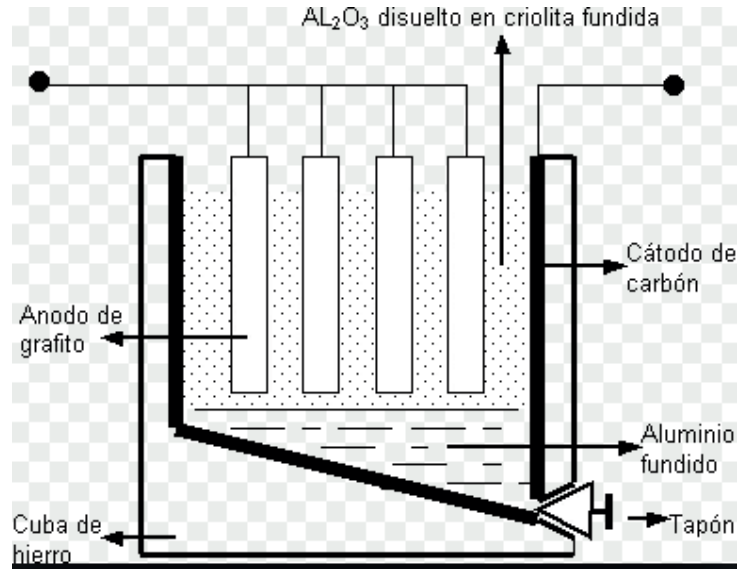


Ilustración 27. Celda de electrorefinamiento. Tomado de <https://electrorefinacion-de-metales.fandom.com/wiki/Electrorefinaci%C3%B3n>

## 3. GALVANOPLASTIA.

La galvanoplastia es una técnica que usa la electrodeposición de metales en el revestimiento de un electrodo, para crear sobre este una superficie con características distintas a las del metal en su estado puro. En la galvanoplastia también se usan procesos de enchapado e inmersión, que no involucran el uso de una corriente eléctrica.

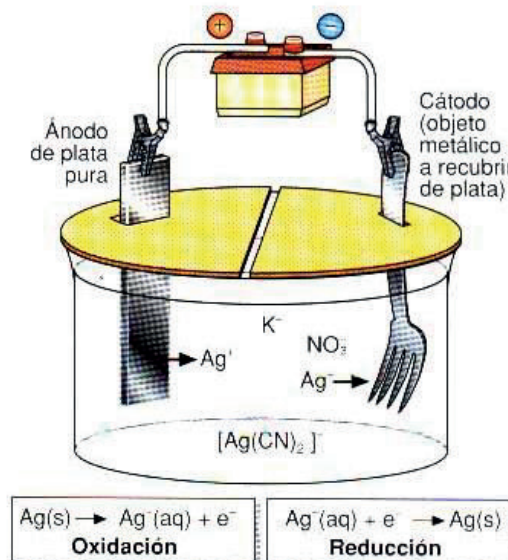


Ilustración 28. Galvanoplastia de plata. Tomado de <http://www.cienciafacil.com/Galvanoplastia.html>



#### **4. ELECTROFORMADO.**

El electro formado es un proceso altamente especializado para la fabricación de una pieza de metal por electro-posición de un baño de metalizado sobre una forma de base o mandril que se retira posteriormente.

El electro-formado es el proceso por el cual los artículos son fabricados por la acumulación de metal a través del electro-deposición también llamada:

- Galvanizado.
- Enchapado.
- Recubrimiento metálico.

Este se diferencia de la Galvanoplastia debido a que el Electroformado se realiza con el uso de un molde a diferencia de la Galvanoplastia.

#### **BIOMETALURGIA.**

En esta parte final del curso se dará una breve iniciación al tema de la biometalurgia, esto con el fin de abrir las puertas de la metalurgia extractiva a todos los procesos y métodos que esta abarca.

La biohidrometalurgia consiste en la extracción de metales a partir de minerales utilizando componentes que se encuentran en nuestro medio ambiente, como son: el agua, el aire y la presencia de microorganismos.

Hay que hacer hincapié en dos términos: biolixiviación y biooxidación, los cuales muchas veces se emplean indistintamente, a pesar de que representan conceptos diferentes. La biolixiviación se refiere al uso de bacterias principalmente la Thiobacillus Ferrooxidans, Leptospirillum Ferrooxidans ó especies termófilas como la Sulfobacillus, para lixiviar metales tales como el hierro, el zinc ó el níquel, partiendo de metales sulfurados y poniendo en solución al metal durante la oxidación. Por el contrario, la biooxidación se refiere a un tratamiento en donde las bacterias son utilizadas para catalizar la degradación de minerales sulfurados (usualmente pirita y arsenopirita), que encapsulan al oro ó a la plata, en este caso el metal valioso se encuentra en la fase sólida siendo la solución eliminada.

#### **BIOLIXIVIACIÓN.**

La biolixiviación es una tecnología simple y efectiva para la extracción de metales de minerales de baja ley y concentrados minerales. La recuperación de metales a partir de minerales de sulfuro se basa en la actividad de las bacterias quimiolitotróficas, principalmente Thiobacillus ferrooxidans y T. thiooxidans, que convierten los sulfuros metálicos insolubles en sulfatos metálicos solubles.

En términos químicos, el proceso de biolixiviación puede describirse como el ataque y solubilización de un mineral, teniendo a la bacteria como catalizador, la cual actuará directa o indirectamente sobre el mineral. Como sub-producto de la lixiviación se formarán azufre elemental e iones ferrosos que la bacteria oxidará a ácido sulfúrico o a iones férricos respectivamente.

Cuando la superficie del mineral donde reside la bacteria se humedece, ésta desarrolla toda su actividad produciéndose la oxidación espontánea de la piritita y de otros sulfuros metálicos, generándose Fe (III), sulfatos solubles y ácido sulfúrico.

La biolixiviación también tiene cierto potencial para la recuperación y desintoxicación de metales de desechos industriales, lodos de depuradora y suelos contaminados con metales pesados.

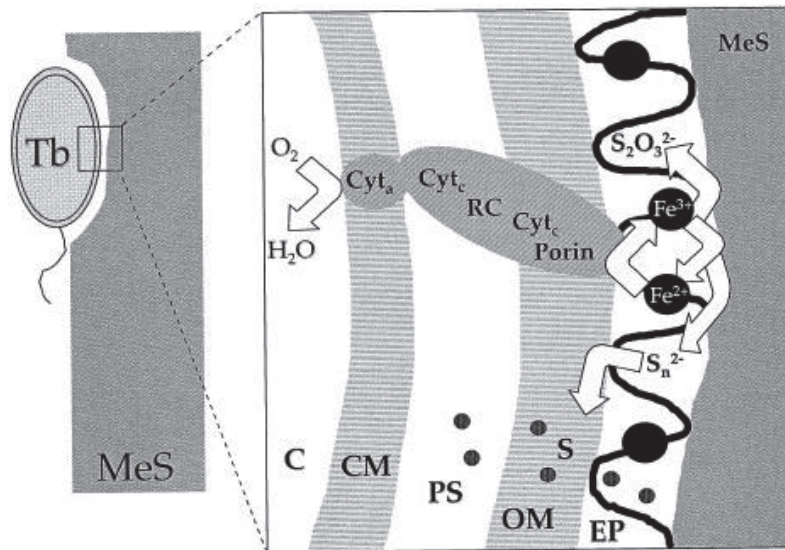


Ilustración 29. Modelo de Biolixiviación Bacteriana. Tomado de [https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Modelo-propuesto-para-la-biolixiviacion-bacteriana-Citoplasma-CMMembrana\\_fig1\\_280720926](https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Modelo-propuesto-para-la-biolixiviacion-bacteriana-Citoplasma-CMMembrana_fig1_280720926)

## BIOOXIDACIÓN.

El oro presente en algunos minerales puede ser recuperado en un circuito gravimétrico ó directamente por cianuración, pudiéndose alcanzar hasta un 90% de recuperación de oro.

En cambio, los minerales refractarios de oro, en donde el oro y la plata están encapsulados dentro de minerales sulfurados tales como la piritita y la arsenopiritita, no pueden ser recuperados gravimétricamente y responden muy pobremente al proceso de cianuración.

Los métodos tradicionales de tratamiento previo para liberar el oro como son la oxidación por medio de la tostación (conversión de sulfuros en sulfatos solubles) y la lixiviación a presión, no son satisfactorios, no sólo por consideraciones económicas sino más aún por consideraciones ambientales.

La biooxidación resulta ser una de las alternativas utilizadas a nivel industrial en el pre-tratamiento de minerales refractarios sulfurados que contienen oro. La biooxidación del mineral provoca la liberación del oro de la matriz sulfurada, pone en solución al mineral sulfurado, dejando al oro expuesto en la fase sólida, para posteriormente ser recuperado mediante métodos convencionales tales como la cianuración.

## REFERENCIAS.

- [1] Sancho J., Verdeja L. & Ballester A. (2000) *Metalurgia Extractiva Vol. II. Procesos de Obtención*. Ciencias Químicas: Química Básica. Editorial Síntesis.
- [2] Cáceres G. *Hidrometalurgia y Electrometalurgia*. Curso de capacitación, Universidad de Atacama, Copiapó, 1992.
- [3] Habashi F. *A Textbook of Hydrometallurgy*. Metallurgie Extractive Quebec. 1993.
- [4] Gaviria A., Restrepo O. & Bustamante O. (2007) *PROGRAMA DE LA ASIGNATURA: HIDROMETALURGIA APLICADA LINEA DE METALES PRECIOSOS*. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia.
- [5] Ruiz M. (2013). *LIBRO HIDROMETALURGIA*. Universidad de Concepción.
- [6] Moreno A. (2014) *Separación Sólido – Líquido en Hidrometalurgia (Espesadores y Filtros)*. Curso Metalurgia del Zinc.
- [7] Castillo J. *Fundamentos fisicoquímicos de la cianuración*. Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero de minas y metalurgia.
- [8] Castilla A. (2018). *Programa Académico Especial Pirometalurgia*. Universidad Nacional de Colombia.
- [9] Restrepo O. (2008). *NOTAS DE CLASE DE LA ASIGNATURA: PIROMETALURGIA*. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia.
- [10] Garcés A. (2017) *Electrometalurgia: Metalurgia Extractiva*. Diapositivas de Clase. Universidad Nacional de Colombia.
- [11] Ho Lock D. *Introducción a la Biometalurgia*. Sección Ingeniería de Minas, Departamento de Ingeniería. Pontificia Universidad Católica de Perú.
- [12] *Notas de Clase Metalurgia Extractiva*. Universidad Nacional de Colombia.
- [13] Mantell C.L. (1960) *Electrochemical Engineering*. McGraw-Hill, New York.
- [14] Paunovic P. (2011) *ELECTROMETALLURGY: ELECTROCHEMICAL, ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL (3E) ASPECTS*. Faculty of Technology and Metallurgy University Ss. Cyril and Methodius. Skopje, Republic of Macedonia.
- [15] Schulz B. et Al. (2003) *LIBRO INTRODUCCION A LA METALURGIA*. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Santiago de Chile.
- [16] Bosecker K. (1997) *Biorecovery: metal solubilization by microorganisms*. FEMS Microbiology Reviews, Volume 20, Issue 3-4, 1 July 1997, Pages 591–604.
- [17] AccessScience.com sitio web. *Silver Metallurgy*. Disponible en <https://www.accessscience.com/content/624200>
- [18] Ortiz S. (2012) *Tratamiento de Minerales de Níquel*. Operaciones con Sólidos. Universidad de América. Bogotá, Colombia.
- [19] Marcela T. (2015) *FORMACION DE COSTRAS EN LA TOSTACION DE SULFUROS DE ZINC*. Tesis Doctoral, Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de Oviedo.
- [20] Alegría M. (2013) *Metalurgia Extractiva*.
- [21] E. Gálvez, (2003) *Pirometalurgia I*, Antofagasta, Chile: Facultad de Ingeniería y Ciencias Geológicas Universidad Católica del Norte.

- [22] Mesa, Luis A. (1989) *Procesos Unitarios en Hidrometalurgia*, Capitulo 5, texto en proceso.
- [23] Habashi, F. (1970). “*Principles of Extractive Metallurgy*” vol.2: *Hidrometallurgy*. Gordon and Breach, New York.
- [24] Suttor. *Essais de Cyanuration en Laboratoire pour les Minerais auriferes*. Tome XI, Janvier 61 No. 222.
- [25] Gaviria, Ana C. (1985). *Traitement D’ un Mineral D’ or par Cyanuration et posterieur adsorption sur carbone actif*. Capitulo 1.
- [26] Lorenzen, L. “*Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment*”. *Minerals Engineering*, Vol 8. No 3. Pag. 247-256.1995.

## ANEXO A.

### **Metalurgia Extractiva Prueba de Cianuración convencional por agitación**

#### **OBJETIVOS:**

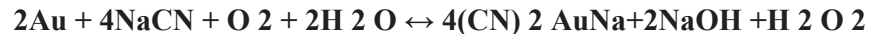
- Familiarizar al estudiante con la técnica convencional de lixiviación empleando cianuro de sodio como agente lixivante.
- Estudiar la extracción de elementos valiosos y su variación en el tiempo mediante la construcción de graficas de extracción y consumo de reactivo.
- Evaluar el efecto en la variación de la concentración del agente lixivante en la extracción de valioso, como variable determinante estudiada en el proceso.

#### **FUNDAMENTOS TEORICOS:**

##### **1. Definición:**

La cianuración es un caso particular o de aplicación de la lixiviación, la cual consiste en un proceso hidrometalúrgico de disolución selectiva de uno o varios elementos de interés de una muestra sólida, en una solución cianuro alcalino (agente lixivante), para posteriormente recuperarlos mediante cementación, electrólisis, entre otros.

El oro se disuelve en el cianuro según la reacción: (F. Habashi)



##### **2. Generalidades:**

La lixiviación del oro y la plata, se lleva a cabo mediante la técnica de agitación, percolación, o lixiviación en pilas. La técnica de agitación puede ser mecánica, neumática o mixta. La mecánica es muy eficiente con materiales de alto tenor y granulometrías finas, con un tiempo de lixiviación entre 6 - 24 horas se pueden alcanzar eficiencias del 95%, la concentración del agente lixivante en la solución debe ser entre medio y alto. En cuanto a la recuperación de valiosos, se puede hacer por cementación usando polvo de Zn (proceso conocido como Merrill - Crowe) o por adsorción usando carbón activado.

El proceso como tal consiste en atacar los minerales auro - argéntíferos con una solución diluida de cianuro de calcio, sodio o potasio, (siendo más estables el de sodio y el de potasio, además que son más reactivos con el Au-Ag). El cianuro disuelve el oro y la plata formando complejos, con una cinética de reacción que se ve afectada principalmente por el tamaño de partícula, la cantidad de oxígeno presente, la composición del mineral, la composición del agua empleada, el tiempo y tipo de contacto, entre otros

- Tamaño de Partícula: Entre más fino sea el material, más área superficial se tiene, entonces es más fácil que el agente lixivante llegue hacia el material y realice su trabajo, tampoco debe ser muy pequeño pues aumenta la viscosidad de

la pulpa y la velocidad de reacción se vuelve lenta, se rechaza el oxígeno y la extracción se dificulta.

- La cantidad de Oxígeno: Es el reactivo límite, no forma complejos, pero sin él no es posible la formación de ningún complejo (en este caso se toma como una variable constante).
- La composición del mineral: Es muy común encontrar el oro en menas conocidas como “menas refractarias”, o sea, que tienen minerales que impiden la cianuración eficiente, pues consumen el cianuro o el oxígeno necesario para la recuperación del oro.

Los principales consumidores de cianuro o “cianicidas” son los minerales de cobre, la pirita, pirrotina, etc. Estas menas se pueden tratar con procesos previos, como por ejemplo adicionar pequeñas cantidades de permanganato de potasio para minimizar el efecto de la pirrotina y la pirita, o realizar una tostación oxidante si la cantidad de estos minerales es grande; para los minerales de alto contenido de cobre, se puede hacer una extracción preliminar con ácido sulfúrico, o realizar una tostación y posteriormente lixiviar con ácido sulfúrico.

También están los consumidores de oxígeno, donde los principales son los minerales de arsénico y de antimonio. Estas menas se pueden tratar por disolución del As O Sb en soluciones básicas de sulfuro e hidróxido de sodio o hidróxido de amonio, o tostación oxidante.

La composición del agua: Esto debido a que la lixiviación con cianuro de sodio debe realizarse con un pH básico, para evitar la descomposición del cianuro en HCN gaseoso el cual es letal y se forma por la hidrólisis del NaCN a condiciones de pH neutro o ácido. Se recomienda que sea entre 9 y 12 según el mineral (preferiblemente valores de 10,5 a 11,5).

En cuanto a la recuperación de los metales mediante la cementación con polvo de zinc, sigue la siguiente ecuación:



La eficacia de la precipitación de los preciosos requiere la evacuación preliminar del oxígeno disuelto, ya que, de cualquier otra manera, el metal precipitado sería disuelto. Otras alternativas de recuperación de preciosos son la cementación con aluminio en polvo, el cual tiene limitaciones en su aplicación debido a que necesita exceso de plata e hidróxido de sodio; y la adsorción sobre carbón activado, desorción de los valores y posterior electrolisis. Este método ha sido desarrollado junto con la cianuración en pila de menas de bajo tenor. El método ha demostrado eficiencia y es de amplia aplicabilidad actualmente en instalaciones de cianuración en pila.

## PROCEDIMIENTO

### 1. Caracterización del material:

La caracterización comprende varias etapas a saber:

- • Análisis químico: insolubles, Fe, Cu, Ni, Ca, Mg, Na, K, Au, Ag.
- • Análisis granulométrico

### 2. Preparación de la pulpa:

Prepare la pulpa mineral de acuerdo a las especificaciones que se le entreguen, adicionando el agua al mineral en el reactor suministrado. Lleve la pulpa resultante a los agitadores y verifique que la agitación sea suficiente para mantener todos los sólidos en suspensión. Determine el pH natural de la muestra. Posteriormente, lleve la pulpa al pH de trabajo (10,5 a 11,5) adicionando cal y midiendo con la cinta de pH. Recuerde llevar el registro de cal gastada.

### 3. Desarrollo de la Prueba:

Cuando el sistema se haya estabilizado al pH de trabajo, se adiciona la cantidad de cianuro adecuada para tener la pulpa con la cantidad de NaCN que se le haya asignado. Una vez realizado esto empiece a contabilizar el tiempo para realizar la primera titulación para calcular la cantidad de NaCN presente y la cantidad de Au extraído. Las titulaciones se realizarán cada 1h, 2h, 3h, 6h, 10h, 24h.

La muestra de licor (alícuota), se toma de la zona clara que queda después de haber apagado el sistema y dejar que la muestra se sedimente un poco. Se extraen 30 ml de alícuota, se repone esta misma cantidad con agua para garantizar un sistema constante, también se debe medir el pH de la pulpa y verificar que se encuentre en los límites del pH de trabajo. La cantidad de alícuota tomada se filtra y de ahí se toman 5ml en un beaker para realizar la titulación.

### 4. Titulación del NaCN:

Esta titulación se realiza de manera inversa en el punto final. Para titular se usa como agente Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ) estándar preparado a una concentración de 0,01N (1ml de  $\text{AgNO}_3$  equivale a 0,00098015g de NaCN puro). El indicador será el Yoduro de Potasio (KI).

A los 5ml de alícuota (NOTA: es posible adicionar agua para facilitar la visibilidad en el cambio de color), se le adicionan 3-4 gotas de KI, agite la solución y adicione lentamente el  $\text{AgNO}_3$  hasta alcanzar el punto final, el cual se presenta cuando el  $\text{AgNO}_3$  reacciona con el I y forma AgI que genera un color amarillo opaco a la solución. La reacción que se presenta es la siguiente:



Después calcule la cantidad de NaCN presente en la pulpa y adicione lo que le haga falta para mantener constante la concentración de NaCN empleado. Los 25ml restantes de alícuota serán debidamente rotulados y guardados para posteriormente realizar las lecturas de cantidad de Au presente en cada muestra mediante espectrofotometría.



Terminada la prueba, deje decantar la pulpa y proceda a separar el sólido de licor. El licor debe ser almacenado en botellas plásticas, se debe determinar su volumen y mantener el nivel de pH, para realizar la precipitación con polvo de Zinc. Para esto se debe adicionar de 1 a 5ml de solución de acetato de plomo al 10%.

#### **5. Precipitación en Frío.**

Adicionar el Zn en polvo, cerrar la botella y agitar fuertemente hasta generar vacío, para generar la precipitación del Au. (NOTA: al segundo día de la prueba cada grupo deberá llevar una botella plástica de 2 Lt con tapa).

#### **6. Precipitado en Caliente.**

Calentar la solución, cerca del punto de ebullición adicionar Zn, esto genera una precipitación súbita de un sólido oscuro. En ambos procesos el sólido debe ser lavado para realizar un posterior ensaye al fuego y reconstruir el tenor de Au en cabeza.

#### **NORMAS DE SEGURIDAD:**

1. Recuerde que en todo momento está trabajando con un reactivo altamente toxico, por lo tanto no se aceptan errores, descuidos o bromas de ningún tipo.
2. No se permite la ingestión de alimentos en el área de trabajo.
3. Es necesario llevar bata de laboratorio y zapatos cerrados.
4. Todos los implementos contaminados con NaCN deben estar separados, y marcados.
5. Nunca adicione cianuro a la pulpa sin antes haber verificado el nivel de pH, recuerde que siempre debe estar de carácter básico para evitar la hidrólisis del cianuro.
6. Utilice la perilla de seguridad para extraer el cianuro, nunca pipetee con la boca.
7. Evite que a la perilla de seguridad le ingrese cualquier tipo de líquido.
8. No deseche ninguna solución con contenido de cianuro a la alcantarilla.

#### **INFORME TÉCNICO:**

1. Resultados de caracterización química
2. Resultados de caracterización física
3. Gráfico de Au extraído vs Tiempo
4. Gráfico de NaCN consumido vs Tiempo
5. Reconstrucción de tenor de cabeza.
6. Determinar la eficiencia del proceso y las causas de error.
7. Discusión de resultados
8. Conclusiones y Recomendaciones.
9. Bibliografía. n de tenor de cabeza.



6. Determinar la eficiencia del proceso y las causas de error.
7. Discusión de resultados
8. Conclusiones y Recomendaciones.
9. Bibliografía.

## **ANEXO B.**

### **Metalurgia Extractiva**

#### **Laboratorio del Ensayo al Fuego**

### **INTRODUCCIÓN**

El principio fundamental que se busca con el ensayo al fuego es coleccionar Au y Ag por plomo en estado líquido. Los ensayos al fuego son la determinación cuantitativa en la que se separan un metal o no metales a partir de las impurezas por procesos de fusión y se pesa para determinar la cantidad presente en la muestra original. El método de ensayo al fuego tiene siglos de antigüedad, pero sigue siendo uno de los métodos más confiables para la realización de ensayos de los minerales que contienen preciosos y oro, plata y, a veces, platino.

El método de Ensayo al fuego consiste en producir una fusión de la muestra usando reactivos y fundentes adecuados para obtener dos fases líquidas: una escoria constituida principalmente por silicatos complejos y una fase metálica constituida por plomo, el cual colecciona los metales de interés (Oro y Plata); que posteriormente serán sometidos a análisis químico o determinación gravimétrica, según condiciones finales de la muestra.

El ensayo al fuego es uno de los procesos más eficientes que, a pesar de ser tan antiguo, aún es utilizado para obtención de oro y plata a partir de una mezcla de fundentes que son llevados a altas temperaturas para que, de estas reacciones, se puedan extraer los minerales de valor.

### **OBJETIVOS.**

- Fortalecer los conocimientos obtenidos en clase relacionados con el ensayo al fuego.
- Realizar un ensayo al fuego.
- Entender los fenómenos y el procedimiento en la tostación, fundición y copelación.
- Identificar los factores que influyen en el ensayo y determinar las mejores condiciones para realizarlo.

### **MARCO TEORICO.**

El método del ensayo al fuego se usa para valorar el contenido en oro de menas, rocas, minerales, aleaciones, chatarras, lodos, etc. Es un método que se basa en la pulverización de la muestra y su posterior fundición en un crisol junto con óxido de plomo (litargirio) y otras sustancias fundentes, que formarán la escoria. Su objetivo es recoger oro metálico presente en el mineral o en la roca que se pretenda analizar, junto con el plomo en estado líquido a unas temperaturas que oscilan entre 900 y 1000 °C.

Se pesa el botón metálico que ya sólo contiene oro y se calcula la concentración que tiene la muestra de roca. Si la muestra de roca contuviera otros metales preciosos como platino o paladio, lo que se hace es disolver el botón metálico en agua regia.

Luego de determinar los valores presentes de oro, se podrá saber con garantía, si es rentable o no la explotación de un yacimiento aurífero en función del contenido en oro de los agregados minerales que lo componen.

Las etapas que se enuncian a continuación describen aproximadamente el mecanismo del ensaye al fuego:

- Homogenización del material
- Tostación
- Mezcla del material con aditivos
- Fundición
- Copelación
- Análisis químico

Las variables que pueden intervenir para la variación de los resultados son:

- Temperatura del horno de fusión. (Controlable)
- Temperatura del horno de copelación. (Controlable)
- Masa de Pb. (Controlable)
- Tiempo del proceso. (Controlable)

## MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS

MATERIALES	ADITIVOS
Míneral	Harina
Alto Horno	Silice
Recipientes	Litargirio
Balanza Electronica	Bórax
Copelas	Carbonato de Sodio
Crisoles	
Payosera	

## METODOLOGIA

El laboratorio de ensayo al fuego consta de 3 partes. La primera es la tostación (en caso de que haya presencia de sulfuros, carbón o arsenopirita), la segunda es la fundición y finalmente esta la copelación.

### **Tostación:**

- Se pesan 25g de mineral pasante malla #100-150 en la balanza electrónica.
- Se vierte el material en la tostadora y se introduce al horno.
- Se retira el material y se deja enfriando.

### **Fundición:**

<b>MATERIAL</b>	<b>CANTIDAD (g)</b>	<b>PROPORCIÓN DE LA MUESTRA (%)</b>
Óxido de Plomo	40	26
Bórax	20	13
Harina	6	3,8
Silice	20	13
Carbonato	55	35
Litargirio	15	9,2
<b>TOTAL</b>	<b>156</b>	<b>100</b>

- Se homogeniza la carga con los 25g de mineral tostado y se vierte en el crisol.
- Se introduce el crisol al horno a 1050°C y se deja fundiendo durante 20 minutos.
- Durante el proceso de fundición se pone a calentar la payonera para evitar un choque térmico.
- Se le aplica cera a las payoneras.
- Se baja el crisol fundido con las pinzas y se vierte el fluido en las payoneras.
- Se deja enfriar la fundición hasta que cristalice totalmente.
- Se martilla el material cristalizado para extraer el botón de plomo.
- Se martilla el botón en forma de cubo y se verifica que esté libre de escoria.

### **Copelación:**

- Se pone a calentar la copela en la mufla a 920°C por 10 minutos.
- Con la mufla a temperatura, se introduce el botón de plomo en la copela.
- El proceso de copelación dura aproximadamente de 30 a 40 minutos a 920°C.

- Transcurrido el tiempo se extrae la copela y se deja enfriando.
- Se extrae el botón de oro y plata y se martilla para aumentar su área.
- Posteriormente se pasa para el laboratorio de análisis químico.

## **RESULTADOS.**

Los resultados que se tienen que entregar en este laboratorio son encontrar los tenores de Oro y de Plata presentes en el material.

Para el Trabajo del Laboratorio del Ensaye al Fuego, se van a trabajar en diferentes equipos realizando ensayos al fuego a diferentes materiales con los cuales se trabajaron en la planta de beneficio de Oro de Yalí la cual se visitó en la salida de campo. La distribución será la siguiente:

- Tenor de Cabeza de proceso de Cianuración a pequeña escala
- Tenor de Cabeza de Flotación.
- Tenor de Colas de Cianuración a escala Industrial
- Tenor de Material de Relaveras 1 y 2.

## **MEDIDAS DE SEGURIDAD.**

Cuando trabaje con la mufla tenga cuidado y emplee todos los implementos necesarios y que además posee el laboratorio para que no corra ningún riesgo.

## ANEXO C

### METALURGIA EXTRACTIVA

#### LABORATORIO PRECIPITACION DE ORO POR MEDIO DE CARBON ACTIVADO

##### OBJETIVOS

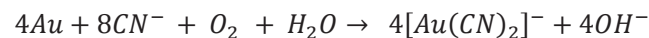
- Observar el tratamiento y precipitación de materiales auríferos mediante el uso de la planta piloto de carbón activado del instituto de minerales CIMEX.
- Familiarizar al estudiante con la técnica de adsorción y elución con carbón activado.
- Comparar el porcentaje de recuperación de valiosos en la precipitación con polvo de zinc y en la precipitación con carbón activado.

##### FUNDAMENTOS TEORICOS

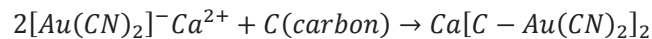
###### 1. Definiciones

El carbón activado es un material poroso preparado por la carbonización y activación de materiales orgánicos, especialmente de origen vegetal, hullas, lignitos y turbas, con el fin de obtener un alto grado de porosidad y una importante superficie intraparticular. La elevada superficie específica facilita la adsorción física de gases y vapores de mezclas gaseosas o sustancias dispersas en líquidos. El método de carbón en pulpa (CIP) es popular a nivel mundial, a grosso modo los pasos para obtener oro por este método son la lixiviación, la adsorción, la desorción y para este caso de estudio en particular la electro obtención. A continuación, se presentan las reacciones básicas que intervienen en cada proceso:

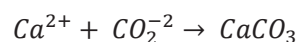
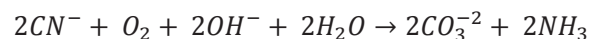
- **Lixiviación**



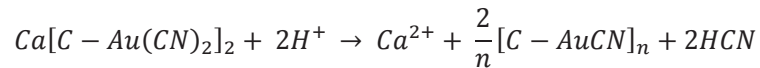
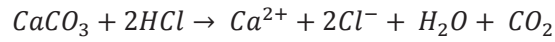
- **Adsorción**



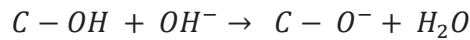
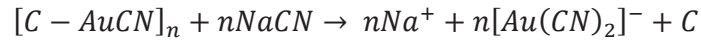
- **Bloqueo de carbón**



- **Lavado acido**



- **Elución**



El método CIP posee grandes ventajas sobre la tradicional precipitación con zinc debido a sus menores costos de capital y operación, evita la necesidad de filtrado y clarificación, Las pérdidas de oro son menores y las menas con material carbonoso no afectan la extracción de oro. El procedimiento estándar que se utiliza para recuperar el oro de la pulpa cianurada es el CIL (Carbón In Leach), es decir carbón en lixiviación, y se diferencia del CIP en que el carbón activado se añade directamente al tanque lixiviador, haciendo que mientras se disuelve el oro, este se adsorbe en la superficie del carbón.

## 2. Generalidades

**Sistema de recirculación:** El sistema de recirculación del mineral se compone de 2 tubos de acrílico de 5 cm de diámetro y 80 cm de largo. Uno de ellos cuenta con una tapa hermética con un orificio, en el cual se inserta una válvula conectada a una manguera que lleva al segundo recipiente. Se conecta la manguera a la bomba sumergible tipo pecera que se encuentra en el segundo recipiente. Una vez listo el montaje se prueba su funcionamiento con agua para verificar que el flujo a contracorriente sea el necesario para el proceso.



Fig.1. Sistema de recirculación, CIMEX.

**Preparación del carbón activado:** Se debe realizar un lavado del carbón con agua con el fin de eliminar impurezas. Este carbón debe tener un tamaño de partícula entre 2-3mm, esto con el objetivo de asegurar la porosidad suficiente para la adsorción de los minerales auro-argentíferos.

**Lixiviación del material aurífero:** El carbón activado se debe agregar en el proceso de cianuración. En cada uno de los agitadores se mantendrá una relación líquido a sólido de 3:1 y una relación 2:1 entre el material aurífero y el carbón activado.

**Lavado químico del carbón activado:** Para realizar el proceso de desorción del oro se debe realizar un lavado químico del carbón por medio de una solución eluente. La solución eluente debe mantenerse entre 80° a 90°C.

<b>Composición solución eluente</b>	
<b>Agua limpia</b>	<b>78,1%</b>
<b>Cianuro de sodio (NaCN)</b>	<b>0,1%</b>
<b>Alcohol industrial</b>	<b>20%</b>
<b>Soda caustica (NaOH)</b>	<b>1%</b>

Tabla 1. Composición solución eluente

**Electro obtención de oro:** Como electrodos de trabajo se toman dos placas de acero inoxidable conectadas a una fuente de corriente directa. Para hacer la electrodeposición el cátodo es envuelto por una lana de acero inoxidable en la cual se deposita el oro. Al tener la lana cargada se disuelve con ácido nítrico al 50% de concentración. La solución se filtra utilizando un embudo y papel filtro. Los sólidos retenidos se pasan a un proceso de copelación con el fin de recuperar el oro y la plata.

## PROCEDIMIENTO

**1. Cianuración:** Realizar el proceso de cianuración convencional por agitación. Agregar la cantidad requerida de carbón activado, controlando que el pH se mantenga en un rango de 10,5 a 11,5. Realizar las titulaciones cada 1h, 2h, 3h, 6h, 10 h, 24h.

**2. Proceso de elución:** El estudiante debe sacar el carbón activado de los agitadores y lavarlo con agua, para esto se puede utilizar un colador o un tamiz. Posterior al lavado del carbón se procede a realizar la siguiente serie de pasos para realizar el montaje:

- Preparar la solución eluente
- Añadir el carbón a la columna vertical y revisar el sellamiento de la torre con el objetivo de evitar fugas
- Instalar una bomba sumergible de pecera en la torre secundaria y conectar las mangueras de recirculación
- Agregar la solución eluente y encender la bomba para revisar la óptima recirculación de la solución
- Sumergir la resistencia y encenderla y apagarla por intervalos de 15 minutos y 5 minutos respectivamente con el objetivo de generar un calentamiento constante y no quemar la resistencia.



- Controlar que la temperatura se mantenga en un intervalo de 80-85°C durante dos horas (utilizar termómetro)
- El proceso de recirculación se debe realizar durante 6 horas aproximadamente. Se deben tomar alícuotas de 25 ml cada 30 minutos para verificar la eficiencia de la desorción del oro.

**3. Electro obtención:** Se utiliza una celda electrolítica la cual se monta con dos placas de acero inoxidable como electrodos, pero el cátodo se recubre con una lana de acero para atrapar el oro. Se deben tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

- Corriente de 3,87 A y voltaje de 3,1 V durante 3 horas
- Los electrodos deben estar lo más cerca posible, pero sin tocarse

**4. Recuperación:** Pasado el tiempo de electro obtención se procede a retirar la lana de acero y con ayuda de personal capacitado del laboratorio se procede a añadirle ácido nítrico al 50 % mezclado con agua (relación 2:1) para la completa dilución de esta. Completado este proceso, se procede a filtrar la dilución con el objetivo de obtener el precipitado y llevarlo a copelar.

## **NORMAS DE SEGURIDAD**

1. Recuerde que en todo momento está trabajando con reactivos altamente tóxicos y peligrosos, por lo tanto, no se aceptan errores, descuidos o bromas de ningún tipo.
2. No se permite la ingestión de alimentos en el área de trabajo.
3. Es necesario llevar bata de laboratorio y zapatos cerrados.
4. Todos los implementos contaminados con NaCN deben estar separados, y marcados.
5. Nunca adicione cianuro a la pulpa sin antes haber verificado el nivel de pH, recuerde que siempre debe estar de carácter básico para evitar la hidrólisis del cianuro.
6. Utilice la perilla de seguridad para extraer el cianuro, nunca pipetee con la boca.
7. Evite que a la perilla de seguridad le ingrese cualquier tipo de líquido.
8. No deseche ninguna solución con contenido de cianuro a la alcantarilla.

## **INFORME TECNICO**

1. Resultados caracterización química
2. Resultados caracterización física
3. Gráfico de Au Vs Tiempo (Durante cianuración)
4. Gráfico de NaCN consumido Vs Tiempo
5. Reconstrucción del tenor de cabeza
6. Comparar la cantidad de oro de la elución y de la electrodeposición.

7. Determinar la eficiencia del proceso y posibles errores
8. Discusión de resultados (Comparar los resultados obtenidos en la precipitación con zinc y en la precipitación con carbón activado)
9. Conclusiones y recomendaciones