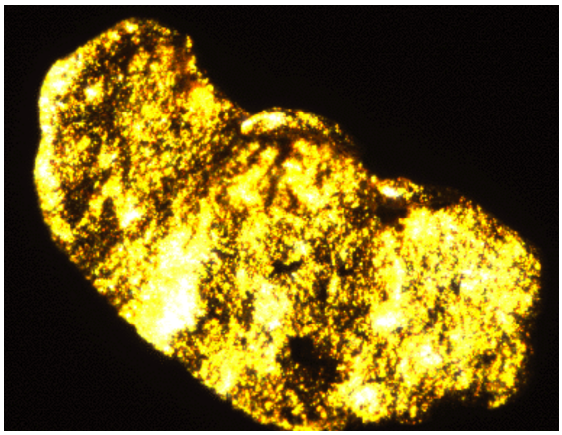
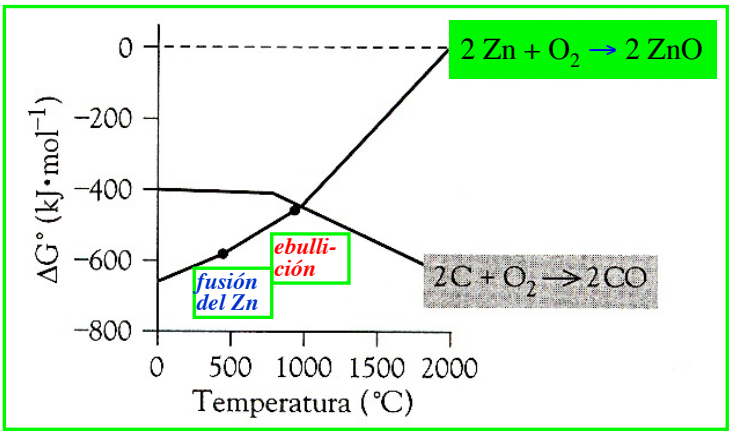
Facultat de Química

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Tema 1A. Obtención de Metales: Métodos generales





(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

Prof. Responsable: **José María Moratal Mascarell.** *Catedràtic de Química Inorgànica* (**jose.m.moratal@uv.es**)

Facultat de Química

Tema 1. Obtención de Metales

Indice

- **1. Introducción**
- **2. Etapas de la Metalurgia Extractiva**
- **3. Procesos Pirometalúrgicos**
  - *1.- Pirometalurgia de óxidos*
    - *– diagramas de Ellingham*
  - *2.- Pirometalurgia de sulfuros y de haluros*
- **4. Procesos hidrometalúrgicos**
  - *etapas en la hidrometalurgia*
  - *agentes lixiviantes*
  - *hidrometalurgia del cobre*
- **5. Ventajas e inconvenientes**
- **6. Caso de estudio:**
  - *el desastre de Aznalcollar (Sevilla, 1998) y Hungría (2010)*

1. Mineral, mena, ganga

- **¿cómo se presentan los elementos metálicos en la Naturaleza?**
  - estado *nativo* → sólo los metales poco reactivos (*difíciles* de oxidar por O_2 atmosférico)
    - p. ej: Ag, Au, Pt
  - formando compuestos → *mena*
- **¿a qué se llama *ganga*?** materiales térreos que acompañan a la *mena*
- ***¿mineral*?** mezcla de *mena* + *ganga* (***argot***)

2. Menas metálicas en la Naturaleza

- **Tipos de combinaciones**
  - **metales nativos → Au y grupo del Platino (también Ag, Cu y raramente Hg*)**
  - **óxidos binarios y mixtos**
  - **sulfuros**
  - **haluros**
  - **oxisales**

(*) Hg nativo es raro; (**) hay depósitos de Cu nativo en Michigan y en Bolivia

2. Menas metálicas en la Naturaleza

Tipo de combinación	Ejemplo	Observaciones
Oxidos	Magnetita Fe_3O_4; **Hematites Fe_2O_3** Ilmenita $FeTiO_3$; **Rutilo TiO_2** **Casiterita SnO_2**; Periclasa MgO Cuarzo SiO_2 ; **Bauxita Al_2O_3**	Menas típicas de Fe, Al, Ti, Cr, Mn, W, Nb, Ta, Sn, Si, U, Th, Lantánidos
Sulfuros	**Calcopirita $Cu^{I}Fe^{III}S_2$; Calcosina Cu_2S** Pirita FeS_2; Esfalerita/**blenda ZnS** **Galena PbS**; **Cinabrio HgS** Molibdenita MoS_2; Antimonita Sb_2S_3	
Haluros	**Alcalinos y alcalinotérreos** **(depósitos salinos y aguas marinas)** sal gema NaCl; silvina KCl; carnalita $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$; Fluorita CaF_2; Criolita $AlF_3{\cdot}3NaF$	Importancia en la metalurgia del Mg

2. Menas metálicas en la Naturaleza

Tipo de combinación		Ejemplo	Observaciones
Oxisales	***Silicatos*:**	berilo $Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Metalurgia del Be, Li,
		caolinita $Al_2(Si_2O_8)(OH)_4$	Zr y lantánidos
		espodumeno $LiAlSi_2O_6$;	
		Zircón $ZrSiO_4$	
	***Carbonatos*:**	caliza $CaCO_3$; cerusita $PbCO_3$	
		smithsonita $ZnCO_3$; magnesita $MgCO_3$	
		siderita $FeCO_3$;	
		malaquita $Cu_2CO_3(OH)_2$	
		dolomita $MgCO_3 \cdot CaCO_3$	
	***Sulfatos*:**	yeso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; barita $BaSO_4$	
		epsomita $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;	
		anglesita $PbSO_4$	

Metalurgia extractiva

- **1.- Generalidades**
  - **¿Qué se entiende por *Metalurgia extractiva?***
    - **– conjunto de operaciones que se realizan para obtener metales**
      - **» desde enriquecimiento de menas a refinado o purificación del metal**
  - **¿Qué es la *ley del mineral?***
    - **– % de mena que contiene**
  - **<u>procedimientos metalúrgicos</u>:**
    - ***– pirometalúrgicos* (o vía seca)**
      - **» utilizan reacciones a alta t[a] para concentrar/separar el metal de interés**
    - ***– hidrometalúrgicos***
      - **» utilizan reacciones en fase líquida y temperaturas moderadas**

2. Etapas de la Metalurgia Extractiva

- **2.- Etapas de la Metalurgia extractiva**
  - **1) tratamiento del mineral**
    - **a) enriquecimiento de la *mena***
    - **b) conversión química de la mena**
      - » **en el compuesto adecuado para la extracción del metal**
  - **2) reducción del catión metálico a metal**
  - **3) refinado o purificación del metal**
- **3.- *Etapa 1*: Tratamiento del mineral**
  - **a) enriquecimiento de la *mena***
    - **¿objetivo del enriquecimiento de la *mena*?**
      - » **eliminación del material sin valor → evita consumo inútil de energía/reactivos**
    - **¿en qué se basa el procedimiento?**
      - » **diferencias en propiedades químicas y físicas mena/ganga**
    - ***¿procesos?***
      - » ***procesos de digestión / lixiviación, de flotación (argot)***

2. Etapas de la Metalurgia ...

- **3.- Etapa 1: Tratamiento del mineral**
  - **a) enriquecimiento de la *mena***
  - ***Ejemplo 1*: *digestión***
    - **caso del Aluminio (proceso Bayer) (*)**
      - » **principal mineral de Aluminio → bauxita Al_2O_3**
      - » **asociado con óxidos de Fe (Fe_2O_3) y Ti (TiO_2)**
    - ***¿fundamento químico del procedimiento? ¿propiedades ácido-base?***
    - **Procedimiento:**
      - » **calentar a 190ºC bauxita con disolución NaOH 30% (presión 8 atm)**

$$Al_2O_3\,(s) + 3\,H_2O\,(l) + 2\,OH^-\,(ac) \xrightarrow{\Delta} 2\,Al(OH)_4^-\,(ac)$$

      - » **Fe_2O_3 y TiO_2 no se disuelven → lodos rojos**
    - **¿cómo se recristaliza el $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ puro?**
      - » **enfriar, bajar pH mediante CO_2 (g) y**
      - » **provocar cristalización añadiendo cristales del compuesto**

$$2\,Al(OH)_4^-\,(ac) \rightarrow Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O\,(s) + 2\,OH^-\,(ac)$$

(*) el ejemplo más importante de *lixiviación alcalina*

Catástrofe química en Hungría

(El Pais, 6-Octubre-2010)

La rotura de una balsa de residuos de una empresa minera causa cuatro muertos y más de 120 heridos (y ***6 desaparecidos)***

El vertido anega tres condados y amenaza al Danubio

2. Etapas de la Metalurgia Extractiva

Metalurgia extractiva

- **3.- Etapa 1: Tratamiento del mineral**
  - **a) enriquecimiento de la *mena:* método de *flotación***
    - **– *Ejemplo 2:* caso del Cobre**
    - **– se extrae de minerales con bajo contenido en Cu < 1%**
    - **– minerales de Cu → suele presentarse como sulfuro Cu(I), Cu_2S**
    - **– *fundamento* → utilizar detergentes orgánicos que contengan aniones básicos blandos**
      - » ***humedecen*** **al Cu_2S pero no a la roca de silicato**
    - **– agitación vigorosa → sulfuro retenido en la espuma que flota**
    - **– recoger la espuma (contiene el Cu_2S)**

2. Etapas de la Metalurgia Extractiva

- **3.- Etapa 1: Tratamiento del mineral**
  - **b) conversión química de la mena ya enriquecida**
    - **– la conversión a otro compuesto del metal puede ser necesaria para su posterior procesado**
    - **– *Ejemplo 1:* conversión de sulfuro en óxido mediante *tostación* con aire**
      - **» sulfuros metálicos más difíciles de procesar que los óxidos**

$$2\ MS\ (s) + 3\ O_2\ (g) \xrightarrow{\Delta} 2\ MO\ (s) + 2\ SO_2\ (g)$$

    - **– *Ejemplo 2*: caso del Titanio (*proceso Kroll*)**
      - **» no viable reducción de TiO_2 con C → <u>Ti forma carburo muy estable</u>**
      - **» tratar el rutilo con cloro y carbón**

$$TiO_2\ (s) + 2\ C\ (s) + 2\ Cl_2\ (g) \xrightarrow{900\ ºC} TiCl_4\ (g) + 2\ CO\ (g)$$

      - » $TiCl_4$: p.e.= 140 ºC ; p.f.= - 24,1 ºC
      - » *¿tipo de sustancia?*

2. Etapas de la Metalurgia Extractiva

- **3.- Etapa 1: Tratamiento del mineral**
  - **b) conversión química de la mena**
    - **– *Ejemplo 3*: *enriquecimiento y conversión* de la mena en una etapa**
      - **» *"modernos"* procesos hidrometalúrgicos del cobre**
      - **» tratar el mineral de sulfuro de Cu^I con aire y ácido**

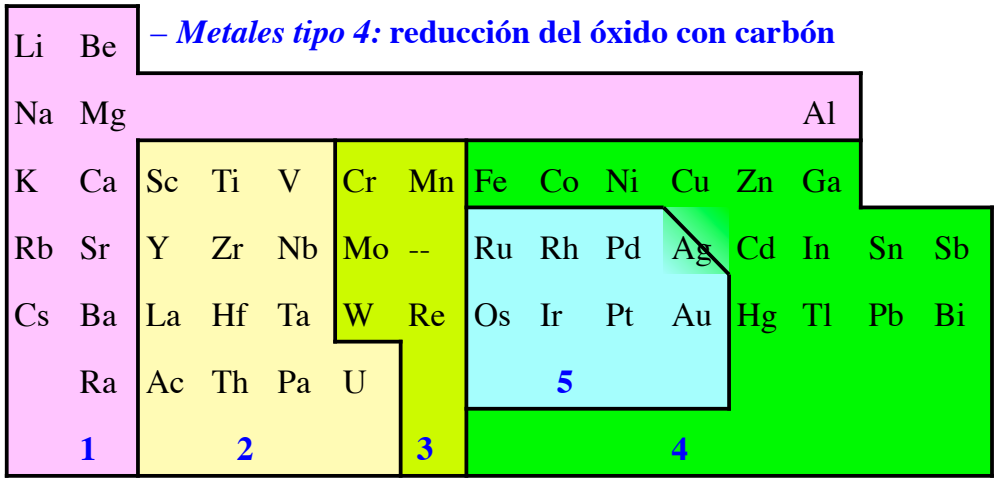
$$2\ Cu_2S\ (s) + 5\ O_2\ (g) + 4\ H^+\ (ac) \rightarrow 4\ Cu^{2+}\ (ac) + 2\ SO_4^{2-}\ (ac) + 2\ H_2O\ (l)\ \ (*)$$

- **4.- Etapa 2: reducción del ión metálico**
  - **en la mena el elemento metálico está oxidado**
    - **– hay que reducir el ión metálico a estado elemental**
  - **¿agente reductor?**
    - **– más activo que metal a reducir**
    - **– de los posibles agentes → elegir el más barato**

(*) ejemplo de *lixiviación ácida*

Metalurgia extractiva

- **4.- Etapa 2: Reducción del ión metálico**
  - **Métodos de extracción según posición del elemento en Tabla Periódica**
    - **– *Metales tipo 1*: muy "electropositivos"**
      - **» electrolisis de sales fundidas (particularmente haluros fundidos)**
    - **– *Metales tipo 2*: reducción de haluro con Mg o Ca**
    - **– *Metales tipo 3*: reducción del óxido con Al o H_2**
    - **– *Metales tipo 4:* reducción del óxido con carbón**



(adaptada de: G.F. Liptrot, ***Química Inorgánica Moderna***, CECSA, México, 1977)

- **– *Metales tipo 5*:**
  - **muy inactivos**
  - **suelen encontrarse libres o como compuestos fácilmente reducibles**
- **– *Nota*: los límites entre los diversos tipos no son rígidos**

1. Pirometalurgia de óxidos

3. Procesos Pirometalúrgicos

- **1.- Introducción**
  - **muchos metales suelen presentarse en la Naturaleza en forma de óxidos**
    - **– o de compuestos que se pueden transformar en óxidos**
  - **método general de obtención de metales → reducción de óxidos metálicos**
    - **– reacción redox en fase sólida, líquida o gaseosa**
  - **casi todos los óxidos metálicos son más estables, termoquímicamente, que los propios metales**
  - ***Estudio del Cinc***
    - **– Zn (s) se oxida, lentamente, a t^a ambiente**

$$2\ Zn\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ ZnO\ (s)\ ; \qquad \Delta G_r^o\ (298\ K) = -\ 640\ kJ$$

  - **¿qué factor/es determinan la espontaneidad de esta oxidación?**
    - **– ¿ΔS_r^o? → ¿favorable/desfavorable?**
    - **– ¿determinante espontaneidad?**

- *Estudio del Cinc*

2 Zn (s) + O_2 (g) → 2 ZnO (s) ; ΔG_r^o (298 K) = - 640 kJ

- *Ejercicio*: **Calcula ΔG_r^o para la reacción 2 Zn (s) + O_2 (g) → 2 ZnO (s)**

Datos: ΔH_f^o(ZnO) = - 350 kJ·mol^{-1};

S^o (J·mol^{-1}·K^{-1}): ZnO(s) = 44; Zn(s) = 42, O_2(g) = 205.

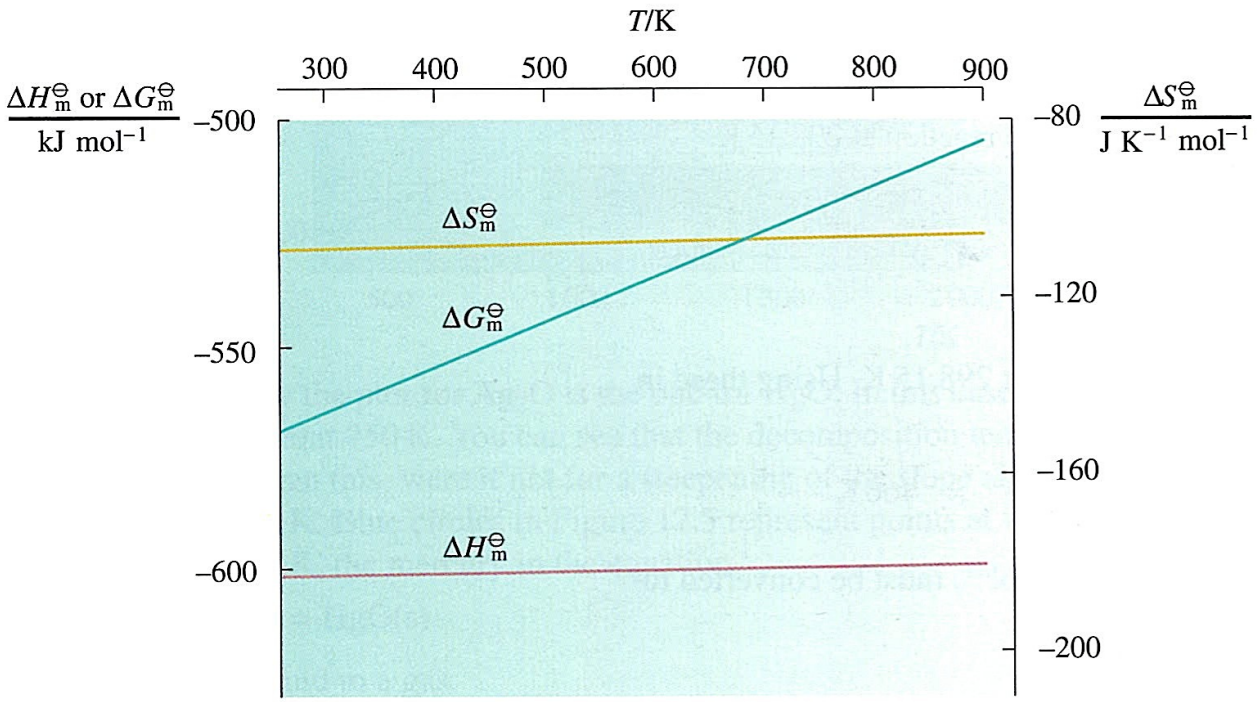
Solución: ΔS_r^o= - 201 J·K^{-1} ; **ΔG_r^o = - 700 + 59,9 = - 640 kJ**

- **¿se podría obtener el Zn por descomposición térmica del ZnO?**
- **¿a qué temperatura será desfavorable la formación del ZnO?**
  - **1ª aproximación, supuesto ΔH_r^o y $\Delta S_r^o \simeq$ cte**
    - » **suposición, $\Delta S_r^o \simeq$ cte → la más débil ¿por qué?***
  - *Solución:* *para* **ΔG_r^o = 0 ; T = ΔH_r^o / ΔS_r^o = -700/-0,201= 3482,6 K**
    - **T > 3483 K (*)**
  - *predicción:* **descomposición térmica del ZnO espontánea a muy alta T**
    - **no viable económicamente**

(*) predicción bastante inexacta ya que ocurren cambios de fase, por lo que $\Delta S_r \neq$ cte

1. Pirometalurgia de óxidos

- **2.- Fundamentos termoquímicos**
  - *a) ¿Cómo varia ΔG con la temperatura?*
    - **$[\delta(\Delta G)/\delta T]_{P=cte} = - \Delta S$ (Gibbs-Hemholtz)**
    - **datos ΔS → tabulados sólo a 298 K**
    - **determinar como varía ΔG con T → requiere cálculos laboriosos**
    - ***afortunadamente* las representaciones ΔG *vs.* T → *casi lineales***
      - » ***si no ocurren cambios de fase*, ΔH_r y ΔS_r *varían poco al aumentar T***
      - » **desviaciones de la linealidad → del mismo orden que la incertidumbre experimental**
    - **los cálculos corresponden para las condiciones**
      - » ***fases condensadas* → sustancias puras (a_i = 1)**
      - » ***sustancias gaseosas* → p_i = 1 atmósfera**



Variación con la temperatura de ΔG_r, ΔH_r y ΔS_r (por ½ mol de O_2 consumido) para la reacción : $Mg\,(s) + ½\,O_2\,(g) \rightarrow MgO\,(s)$

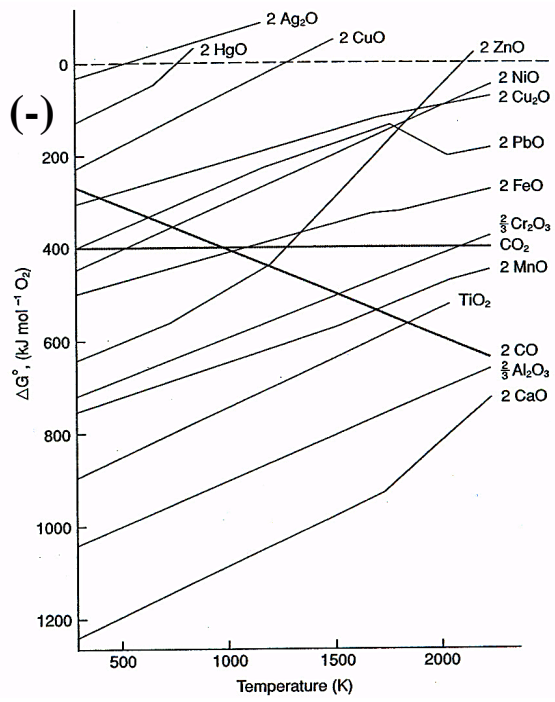
(Ref: *David Johnson*, **Metals and Chemical Change**, *RSC The Open University*, 2002)

1. Pirometalurgia de óxidos

- **2.- Fundamentos termoquímicos**
  - **b) *Diagramas de Ellingham:***
    - **representación de ΔG^o *vs.* T, para *formación* óxido metálico**
      - » **en kJ por *mol de O_2 consumido***
    - **dependencia prácticamente lineal**

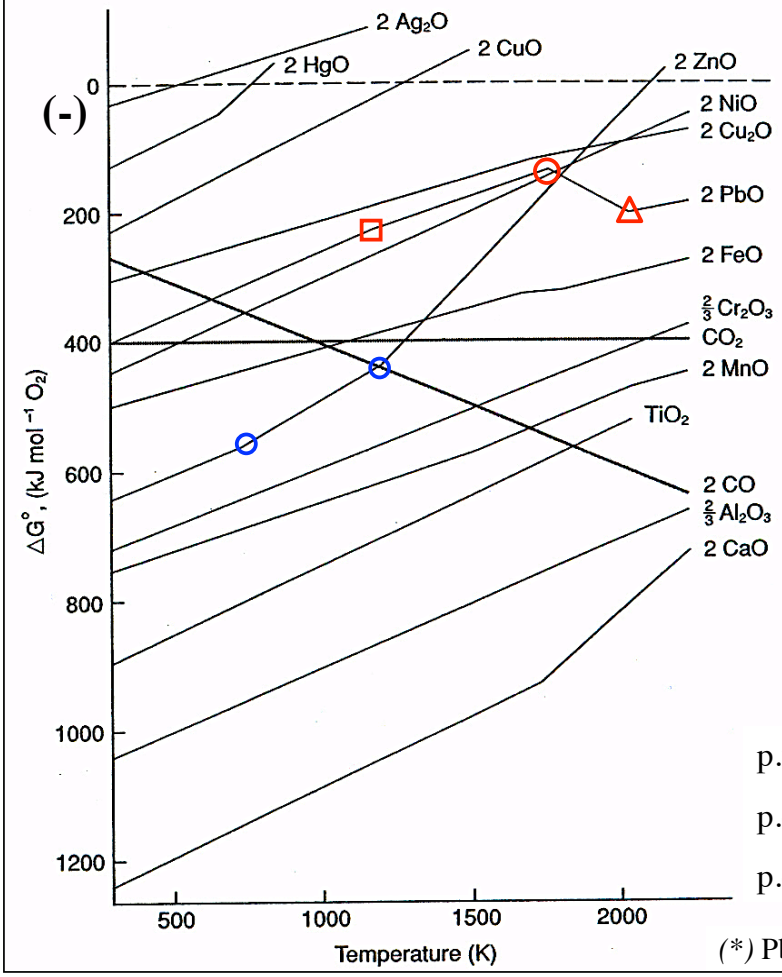
      $\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T \cdot \Delta S_r^o = \Delta H_r^o + (-\Delta S_r^o) \cdot T$
    - **¿pendiente de la recta?**
  - **¿signo de $(-\Delta S_r^o)$ para formación óxido metálico?**

    $2\,M\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,MO\,(s)$



(adaptada de: G. Wulfsberg, ***Inorganic Chemistry***, University Science Books, 2000)

- **M(s) y MO(s) → típicamente sólidos en amplio intervalo de T**
- **formación MO → ¿ΔS_r^o? → pendiente de la recta $\Delta G^o = f(T)$ ¿+/-?**



Formación de óxido metálico:

2 M (s) + O_2 (g) → 2 MO (s)

Diagrama de Ellingham:

Ordenada: ΔG^o (en kJ por mol O_2 consumido)

Abcisa: T (en ºC o K)

– ¿por qué a tª moderada las pendientes suelen ser parecidas?

– a tª moderadas, $S^o_{M(s)} \cong S^o_{MO(s)}$, por lo tanto, $\Delta S_r^o \cong -S^o_{O2(g)}$

p.f.(PbO) = 1160 K

p.e.(PbO) = 1750 K

p.e.(Pb) = 2022 K

p.f. (Zn) = 692 K

p.e. (Zn) = 1180 K

(*) Pb p.f.= 600K, no se nota en el diagrama

- ***c) Estudio del Cinc: mejorando la predicción***

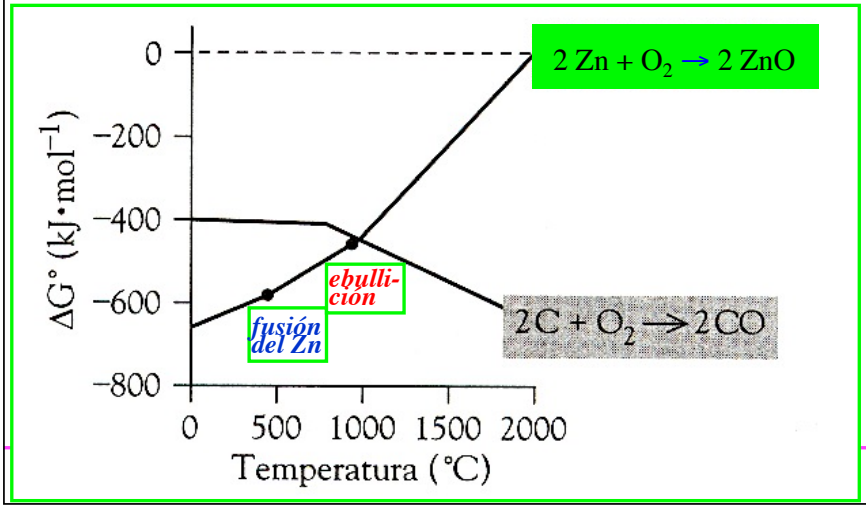
– *diagrama de Ellingham*, ΔG^o *vs.* T → 3 segmentos rectilíneos

– ¿por qué hay cambios de pendiente a 419ºC y 907ºC?

» **corresponden a p.f. y p.e. del cinc**

– por encima del p.f. (419ºC) → ¿por qué aumenta la pendiente?

2 Zn (*l*) + O_2 (g) → 2 ZnO (s) ;



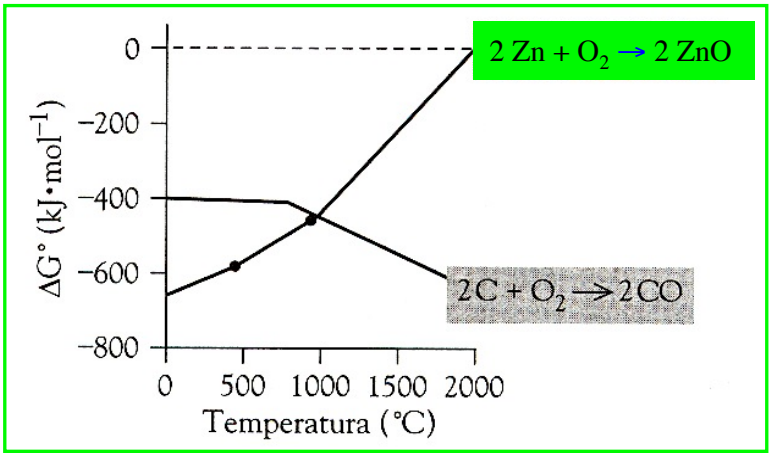
p.f. (Zn) = 419 ºC

p.e. (Zn) = 907 ºC

ΔG^o (por mol de O_2) *vs* T (ºC).
(adaptada de: G. Rayner-Canham, ***Química Inorgánica Descriptiva***, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

- *c) Estudio del Cinc:*
  - **pendiente aún mayor para t^a > 907ºC (p.e. del Zn):**

    2 Zn (*g*) + O_2 (g) → 2 ZnO (s) ;
  - **¿por qué aumenta la pendiente?**



ΔG^o (por mol de O_2) *vs* T (ºC)

- **Con todo, el término TΔS sólo excede a ΔH para T ≃ 2000 ºC**
  - **la descomposición térmica del ZnO no es un método práctico de obtener el metal Zn**
    - » **T ↑↑**
    - » **¿por qué habría que separar Zn(g) de O_2(g) antes de enfriar? (*)**

¿Cómo resolvemos éste problema?

(*) en cuanto bajemos la temperatura, la formación de ZnO volverá a ser espontánea

¿Cómo resolvemos este problema?

acoplando la descomposición del ZnO con otra reacción con $\Delta G < 0$ suficiente para que la $\Delta G_{global} < 0$.

- **reducción ZnO → con carbón o monóxido de carbono**
  - **método de obtención muy común → *por ser económico*.**
- **reacción de oxidación del carbono**
  - **tiene las características termoquímicas adecuadas**
  - **es un reactivo industrial de bajo costo**
- **diagramas de Ellingham**
  - **ayudan a visualizar si será posible o no esta reducción**
  - **y a qué temperatura debemos trabajar para lograrla**

Pirometalurgia:

- **En principio la obtención de los metales del diagrama se puede realizar calentando a t^a suficientemente elevada el óxido con un agente reductor**
  - ***método pirometalúrgico***

- *d) Carbono como reductor: procesos de oxidación de Carbono*

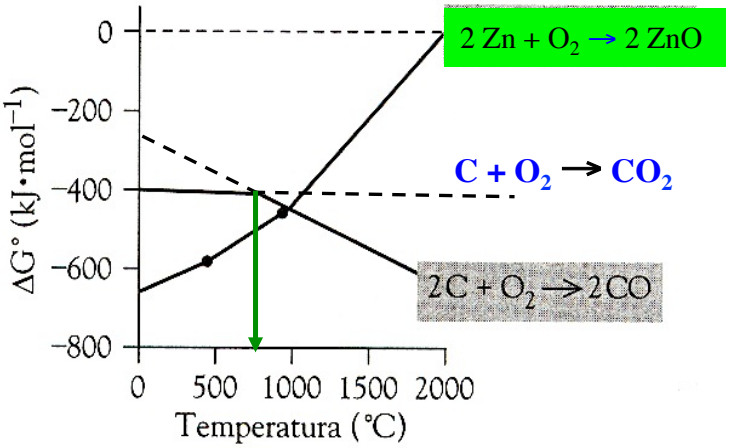
  – **oxidación del C → CO_2/CO**

  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$; $\Delta H^o = -409$ kJ , ¿ΔS^o? ≈ 0

  $2\,C(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO(g)$; $\Delta H^o = -247{,}7$ kJ , ¿ΔS^o? > 0

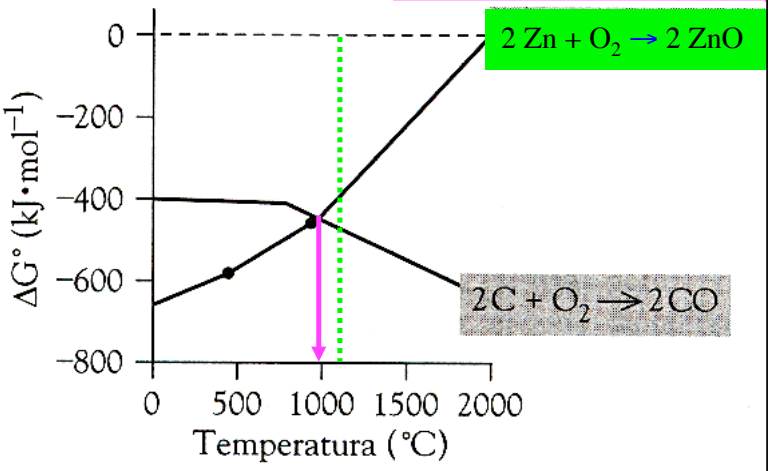
  » **ambas reacciones → cinéticamente rápidas**

  » **¿son espontáneas?**



- **ambas líneas se cruzan a 710ºC**
  - **¿que reacción es más favorable?**
    - **para $t^a < 710$ ºC,**
    - **¿y a $t^a > 710$ ºC?**

- *3.- Utilización de los diagramas de Ellingham:*
  - *a) Caso del Zn*
  - **líneas ΔG^o-T**
    - **se cruzan ~ 1000 ºC**
  - **para $t^a > 1000$ ºC**
    - **ΔG formación de CO más negativa que la oxidación de Zn a ZnO**



- **A $t^a > 1000$ ºC**
  - **oxidación C a CO puede causar reducción ZnO**

$2\,C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$; ΔG_1^o

$2\,Zn(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,ZnO(s)$; ΔG_2^o

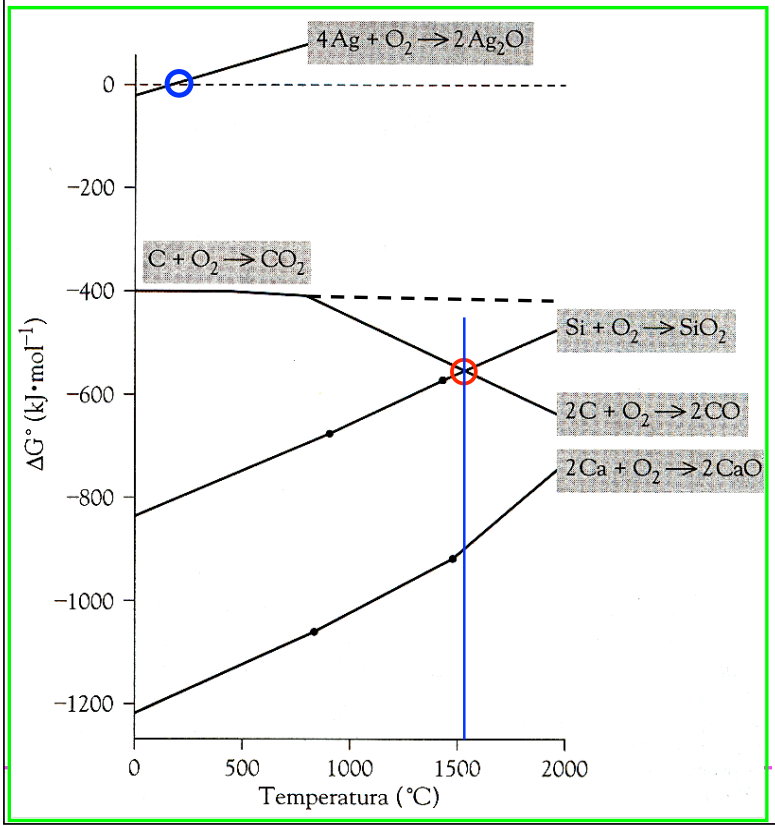
$t^a > 1000$ ºC: $2\,ZnO(s) + 2\,C(s) \rightarrow 2\,Zn(g) + 2\,CO(g)$

- **ΔG_r^o (1100 ºC) = $\Delta G_1^o - \Delta G_2^o \approx -470 - (-390) \approx -80$ kJ**

Comentario: *Los cálculos corresponden a condiciones estándar*

- **fundición industrial → condiciones no son estándar**
- **los cálculos son una guía para la temperatura mínima real del proceso.**

- *3.- Utilización de los diagramas de Ellingham:*
  - *b) reducción por descomposición térmica:*



– **obtención de plata metálica**

» **¿a qué tª deja de ser espontánea la formación de Ag_2O?**

- **c) *reducción de óxidos con C:***

– **¿se podría reducir el SiO_2 con C?**

» ***línea* de SiO_2 → cruza la de CO a ~ 1500 ºC**

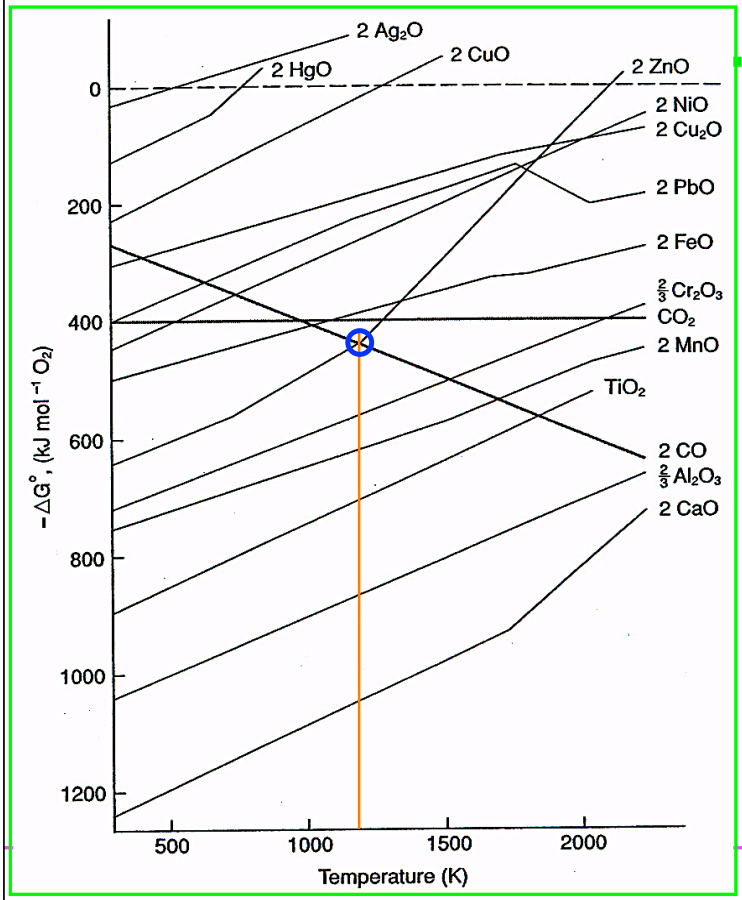
– ***¿a qué tª la línea* del Ca cruza a la del C?**

» **¿es una tª de trabajo en una fundición convencional?**

» además a **~2000ºC** se puede formar CaC_2

(adaptada de: G. Rayner-Canham, ***Química Inorgánica Descriptiva***, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

- *3.- Utilización de los diagramas de Ellingham:*



- *d) Conclusiones:*

– **metal que forma un óxido más estable es, *potencialmente*,**

» **un agente reductor de cualquier óxido menos estable**

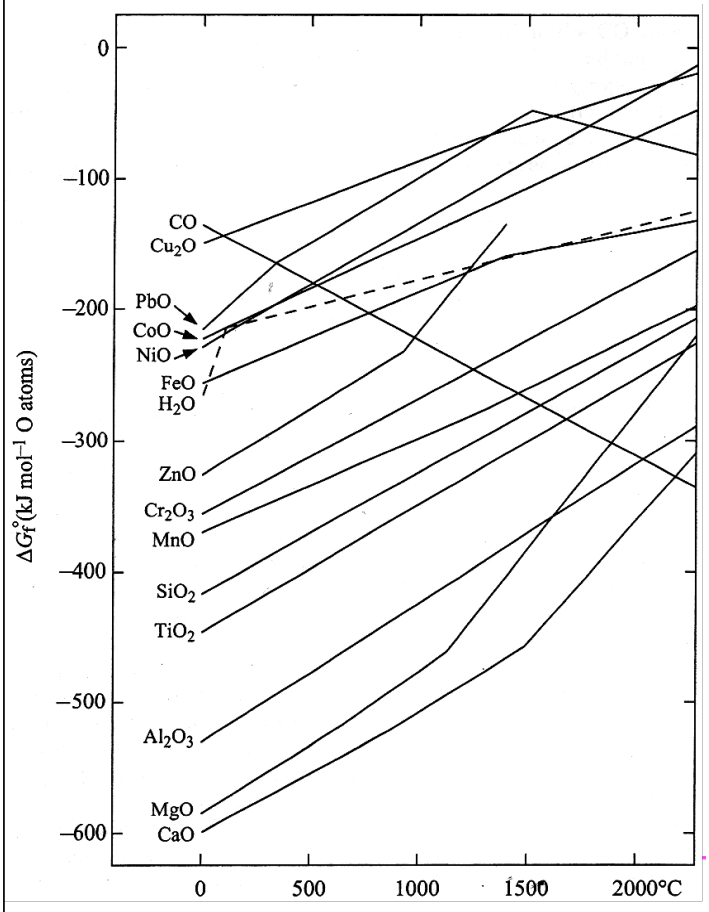
– **cualquier óxido será reducido por un metal cuya línea ΔG^o-T esté situada más abajo en el diagrama**

» **supuesto que no haya barrera cinética**

» **a temperatura elevada, *no "cabría esperar" barrera cinética***

– **ΔG^o para la reducción se puede obtener como diferencia de ordenadas**

- *3.- Utilización de los diagramas de Ellingham:*



- *e) Limitaciones al uso del C: reducción de óxidos con otros elementos*
  - **algunos metales poco electropositivos (Mn, Ti, ...) forman compuestos con C que contaminan al metal**
    - **Ti forma el carburo de titanio TiC, muy estable.**
  - **en algunos casos se puede utilizar hidrógeno H_2 (g)**
    - **puede ser un reductor efectivo de Cu_2O, PbO, NiO y CoO**
    - **¿y para FeO?**
  - **se pueden usar metales muy reductores como Al (aluminotermias), Ca o Mg**

(ref: T. W. Swaddle, ***Inorganic Chemistry***, Academic Press, 1997)

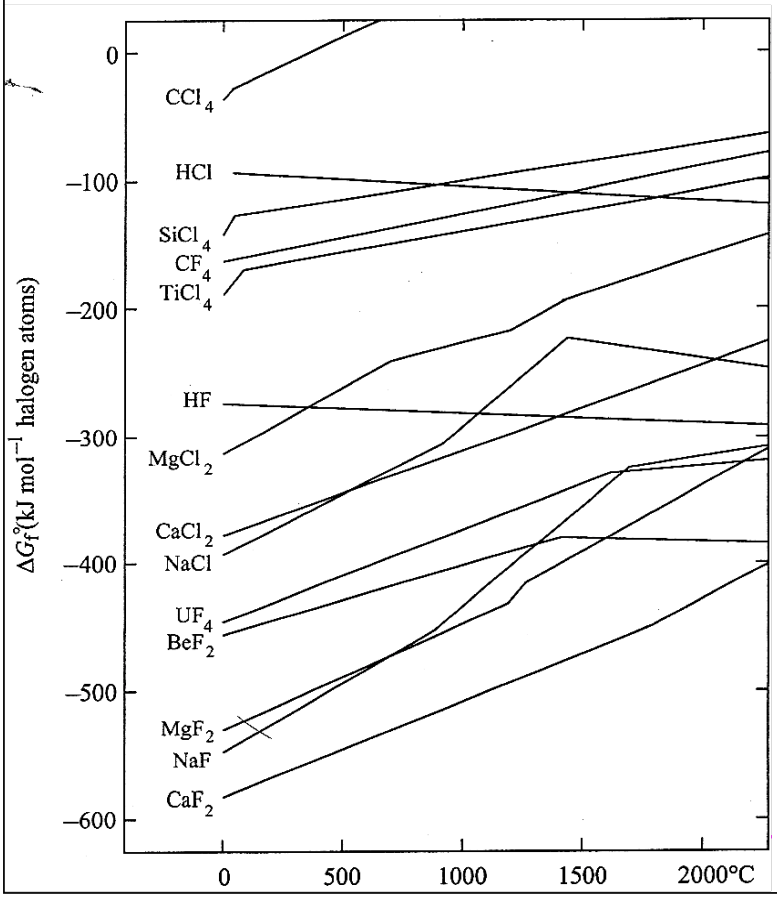
- *3.- Utilización de los diagramas de Ellingham:*
  - *e) Limitaciones al uso del C: reducción de óxidos con otros elementos*
    - **se pueden usar metales muy reductores como Al, Ca o Mg**
    - **se pueden reducir óxidos metálicos con Al *(reacción termita):***

$$Cr_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 2\,Cr + Al_2O_3$$

» **Cr suele obtenerse por reducción de cromita ($FeCr_2O_4$) con coque en horno eléctrico (se obtiene ferricromo → aleación Fe-Cr)**

- *4.- Conclusiones*
  - **existen diagramas de Ellingham para la reducción de casi todos los oxidos, sulfuros y cloruros.**
  - **permiten analizar la viabilidad de los procesos de extracción metálica**
    - **sin necesidad de pruebas de laboratorio iniciales**
    - **ahorro económico y de tiempo**
  - **en la práctica los métodos pirometalúrgicos de óxidos se aplican a la obtención industrial de:**
    - **Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Pb y algunas aleaciones**

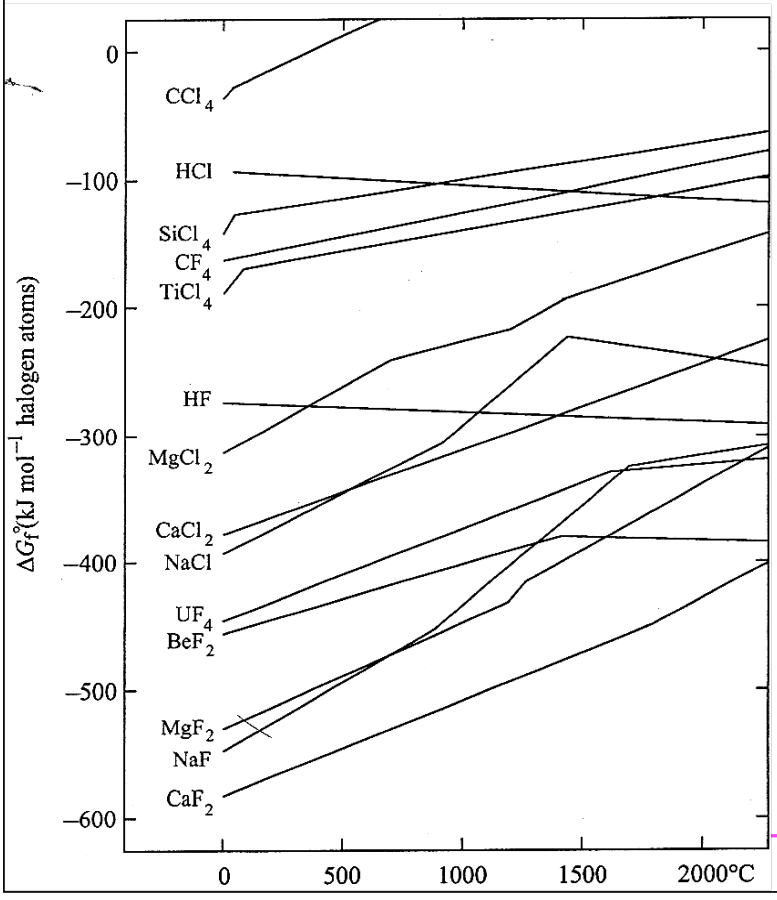
2. Pirometalurgia de haluros



- **1.-Introducción**
  - **diagrama semejante a óxidos**
    - **ΔG^o → por mol de átomos de halógeno**
  - **líneas ΔG^o *vs.* T parte inferior diagrama**
    - **metales más "electropositivos" con X más electronegativo**
- **2.- C, H_2 (reductores bajo costo)**
  - **a) C poco útil como reductor de cloruros o de fluoruros**
    - **CCl_4 es poco estable y pendiente positiva**
      - » **a $t^a > 475^oC$, $\Delta G^o > 0$**

(ref: T. W. Swaddle, ***Inorganic Chemistry***, Academic Press, 1997)

2. Pirometalurgia de haluros



- **2.- C, H_2 (reductores bajo costo)**
  - **a) C poco útil como reductor de cloruros o de fluoruros**
    - **CF_4 es el fluoruro menos estable y pendiente positiva**
      - » **C no puede reducir los fluoruros**
  - **b) H_2 (g)**
    - **aplicaciones limitadas**

1/2 H_2(g) + 1/2 Cl_2(g) → HCl(g)

- **ΔS débilmente +**
  - » **pendiente negativa**
  - » **poder reductor del H_2(g) aumenta con la t^a**
- **podría reducir $TiCl_4$ *pero ...***
  - » **¡¡ se forman hidruros !!**

- **3.- ¿reductores satisfactorios de haluros metálicos?**
  - **esencialmente Mg**
    - **– en menor medida Ca o Na (por su extremada reactividad)**
  - **reducción de $TiCl_4$ con Mg**
    - **– industrialmente el Ti se obtiene por el *proceso Kroll***
    - **– *Etapa 1*: conversión de TiO_2 en $TiCl_4$ con C en presencia de Cl_2**

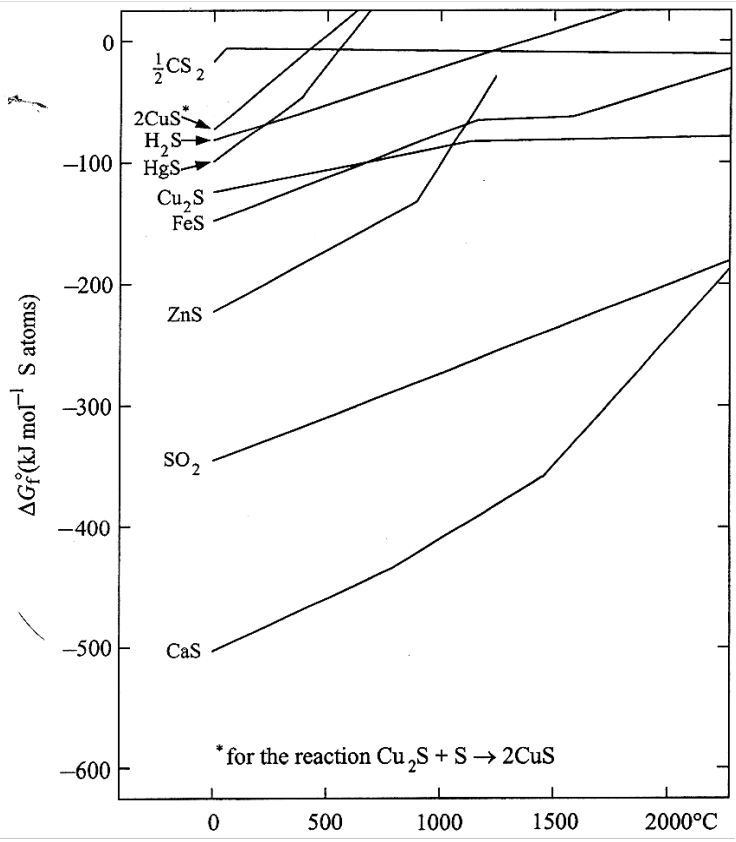
$$TiO_2\,(s) + 2\,C\,(s) + 2\,Cl_2\,(g) \xrightarrow{900^oC} TiCl_4\,(g) + 2\,CO\,(g)$$

» **$TiCl_4$: p. e. = 140ºC; purificar por destilación fraccionada**

- **– *Etapa 2*: reducción de $TiCl_4$ con Mg fundido, en atmósfera de Ar**

$$TiCl_4\,(g) + 2\,Mg\,(l) \xrightarrow[Ar]{850^oC} Ti\,(s) + 2\,MgCl_2\,(l)$$

» ***¿se podría utilizar atmósfera de N_2 (g)?*** **Ti reacciona con N_2 → nitruro**



- **su aplicación se limitaría a metales que, en la Naturaleza, se encuentren como sulfuros**
  - **p. ej. Zn, Fe, Pb, Cu, Hg, ...**
- **1) C, H_2 (reductores bajo costo)**
  - **de poca utilidad para extraer S**
    - **– sus líneas ΔG_f^o *vs.* T en la parte superior del diagrama**
- **2) línea ΔG_f^o *vs.* T del SO_2**
  - **ΔG_f^o del SO_2 bastante negativa**
  - **O_2 debería extraer el S de muchos sulfuros metálicos**

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2\,(g);$$

(ref: T. W. Swaddle, ***Inorganic Chemistry***, Academic Press, 1997)

3. Pirometalurgia de Sulfuros

- **2) línea ΔG_f^o *vs.* T del SO_2**
  - **pero no suele obtenerse el metal sino el óxido**
  - **pero es útil ya que muchos óxidos son reducibles con coque**
  - ***Procedimiento:***
  - **a) *tostación total* con exceso de aire**

$$MS + 3/2\ O_2 \rightarrow MO + SO_2\ (g)$$

$$2\ ZnS + 3\ O_2 \xrightarrow{800\text{-}900^oC} 2\ ZnO + 2\ SO_2\ (g)$$

  - **reducción de MO con C**
  - **b) *tostación parcial* controlada de 2/3 de MS y reacción de MO con MS**

$$2\ MS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ MO + 2\ SO_2\ (g)$$

$$MS + 2\ MO \rightarrow 3\ M + SO_2\ (g)$$

1.- G. Rayner-Canham, ***Química Inorgánica Descriptiva***, 2ª edición, Pearson Educación, 2000.

2.- T. W. Swaddle, ***Inorganic Chemistry*****,** Academic Press, 1997.

3.- G. Wulfsberg, ***Inorganic Chemistry*****,** University Science Books, 2000.

4.- E. Gutiérrez Ríos, ***Química Inorgánica***, Reverté, 1994.

5.- D. F. Shriver, P. W. Atkins y C. H. Langford, ***Química Inorgánica*****,** 2ª edición, Reverté, 1998.

6.- Kirk-Othmer, ***Encyclopedia of Chemical Technology***, Vol. 16, 5th ed, John Wiley, 2004-2007.