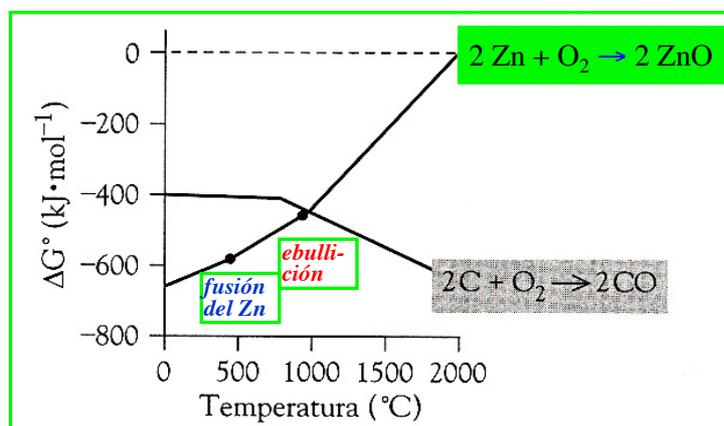
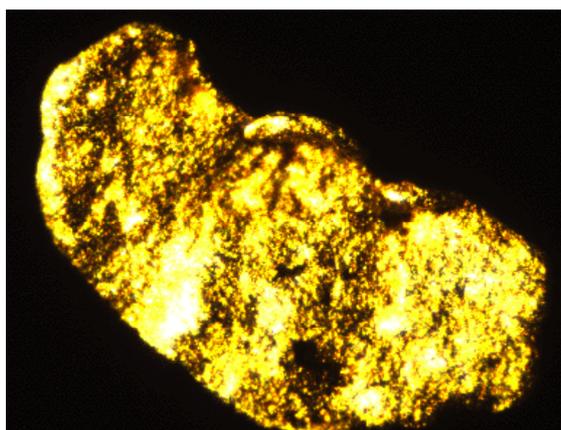




Facultat
de Química

Tema 1B. Obtención de Metales: Métodos generales



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

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 1. Obtención de Metales

Índice

- 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. Introducción

4. Procesos Hidrometalúrgicos

• Hidrometalurgia

- extracción de metales con agua y disolventes inorgánicos a t^a moderada
- sólo se utilizaba para la extracción de Au y Ag de sus fuentes naturales
- adquiere protagonismo a partir segunda mitad siglo XX

2. Etapas de los procesos hidrometalúrgicos

• Etapas: 1) Lixiviación, 2) purificación y concentración, 3) recuperación del metal

• 1) lixiviación

- extracción con un disolvente de los iones metálicos de interés, presentes en el mineral, y separación de la ganga
 - pueden ocurrir reacciones redox y/o formación de complejos
- (Ver enriquecimiento y conversión de la mena en una etapa)
 - tratar el mineral de sulfuro de Cu(I) con aire y ácido



3

4. Procesos Hidrometalúrgicos

2. Etapas de los procesos hidrometalúrgicos

- 2) purificación y concentración
 - purificar disolución diluída del ión metálico/separar impurezas y concentrar
- 3) recuperación del metal (y purificación)
 - precipitación ión/es metálico/s deseado/s
 - reducción del ión metálico a metal
 - » habitualmente → proceso electroquímico
 - » en ciertos casos → reducción química (ver caso del Au)

3. Agentes lixiviantes

- 1) Características básicas
 - bajo costo y fácil recuperación
 - selectivos frente a determinados compuestos

4

3. Agentes lixiviantes

4. Procesos Hidrometalúrgicos

- 2) Agentes lixiviantes usuales
 - agua, ácidos, bases, disoluciones salinas y agentes complejantes
 - en ciertos casos se usan suspensiones de la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*
 - » en presencia de O₂, la bacteria cataliza la oxidación del azufre del sulfuro metálico (insoluble) a sulfato (soluble)
 - a) agua:
 - » mayoría de cloruros o sulfatos metálicos son solubles en agua
 - b) ácido sulfúrico diluído:
 - » disolvente más importante para óxidos metálicos
 - » raramente se usan HCl o HNO₃ → mayor costo/problemas corrosión
 - c) disoluciones alcalinas
 - » digestión de bauxita con NaOH(ac) (proceso Bayer) → lixiviación alcalina más importante

5

3. Agentes lixiviantes

4. Procesos Hidrometalúrgicos

- 2) Agentes lixiviantes usuales
 - d) disolución con agentes complejantes
 - » lixiviación de Au o Ag por oxidación con aire en presencia de cianuro
 - » mena de oro a procesar puede tener sólo 10 g de Au/T de mineral (~ 10 ppm)
 - » las partículas de oro se encuentran en la roca pulverizada (oro en polvo)
 - » i) oxidación con aire y cianuración:
$$4 \text{ Au (s)} + 8 \text{ CN}^- (\text{ac}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O (l)} \rightarrow 4 [\text{Au}(\text{CN})_2]^- (\text{ac}) + 4 \text{ OH}^- (\text{ac})$$
 - » aluminosilicatos → no se disuelven
 - » la reacción es bastante lenta (varios días)
 - » nombra la especie compleja $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
 - » $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightarrow$ anión dicianoaurato(I)
 - » ii) filtrar, concentrar y desoxigenar la disolución de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- (\text{ac})$

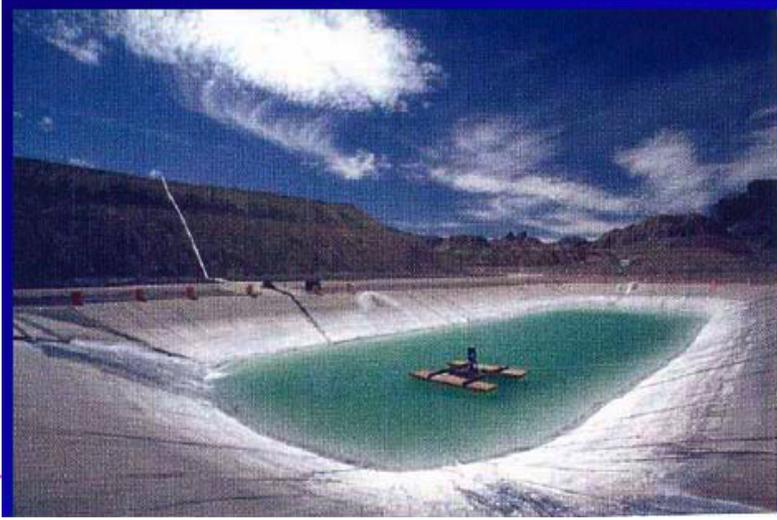
6

3. Agentes lixiviantes

- *iii) cementación* (desplazamiento del ión metálico por un metal activo):



- $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightarrow$ anión tetracianocincato(II)
- desoxigenar previamente la disolución cianurada de oro ¿por qué?
 - para evitar que el O_2 oxide el Zn a $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$



Waste solution generated from the leaching operation at a gold-mining facility, and the pond must be protected from entering groundwater and wildlife must be kept away

NOTA: observar que la balsa está excavada a nivel inferior al suelo. En el caso de Aznalcollar está más elevada que el entorno

(adaptada de: 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.)

7

4. Procesos Hidrometalúrgicos

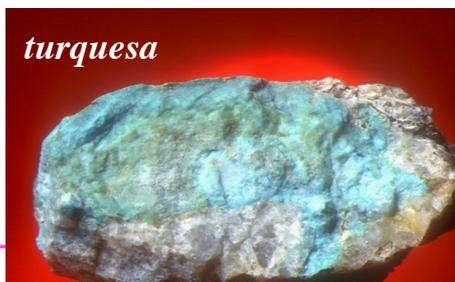
4. Hidrometalurgia del cobre

- 1.- ¿Cómo se encuentra el cobre en la Naturaleza?

- posición 25; 68 ppm en la corteza
- muchas menas contienen cobre
- mena más común $\rightarrow \text{CuFeS}_2$
 - sulfuro de ¿Cu(I) y Fe(III)? (*)
 - *calcopirita* o *pirita de cobre*
 - sólido de aspecto metálico
- menos común la gema azul (*turquesa*)
 - $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$



calcopirita: CuFeS_2



turquesa

(*) C.I. Pearce et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70** (2006), 4635-4642

8

• 2.- ¿Cómo se extrae el cobre de la calcopirita?

▪ 1) *lixiviación*

– mineral triturado se trata con ácido sulfúrico y se oxida con aire ¿controlar pH?



▪ pH final debe ser ácido ¿por qué?

▪ 2) *filtrar, concentrar disolución de sulfato de cobre (II) adecuadamente para electrolisis*

▪ 3) *obtención de cobre por electrolisis*

– *ánodo*: aleación de plomo con antimonio

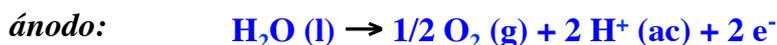
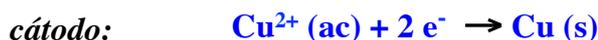
– *cátodo*: placa de cobre metálico

– *electrolito*: la disolución de sulfato de cobre (II) en ácido sulfúrico

» 25-35 g de Cu^{2+}/L

» 160 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$

▪ 3) *obtención de cobre por electrolisis*



– $\text{O}_2(\text{g})$ obtenido → reciclar para la lixiviación

▪ 4) *refinado electrolítico del cobre*

– ¿objetivo? → obtener cobre de pureza 99,95%

» para cumplir especificaciones de la industria eléctrica

» pequeñas cantidades de impurezas reducen acentuadamente la conductividad del cobre

– *ánodo*: placa de cobre impuro (anterior cátodo etapa 3)

– *cátodo*: placa de cobre de alta pureza

– *electrolito*: disolución de sulfato de cobre (II) en ácido sulfúrico

» 45 g de Cu^{2+}/L ; 200 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$

4. Hidrometalurgia del cobre

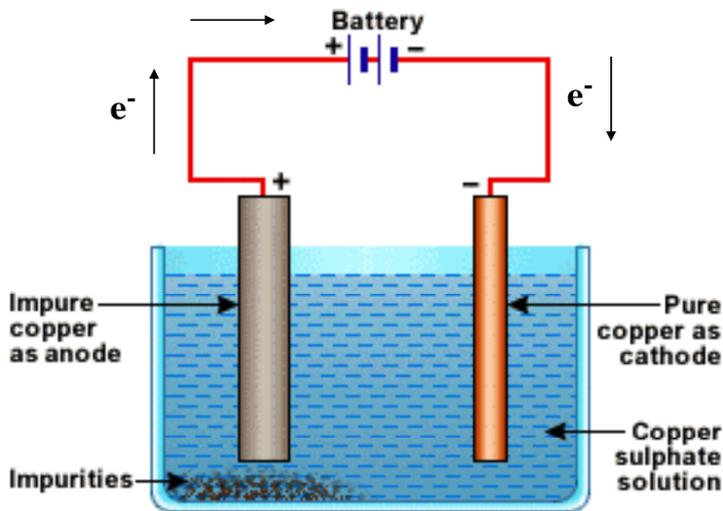
4. Procesos Hidrometalúrgicos

4) refinado electrolítico del cobre

– *Proceso:*

» $t^a \simeq 55^{\circ}\text{C}$ (para disminuir resistencia electrolito)

» ¿qué ocurre durante la electrolisis?



Experimental set up for the electrolytic refining of copper.

ánodo: $\text{Cu (s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{e}^-$

cátodo: $\text{Cu}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$

• no hay reacción electroquímica neta

▪ voltaje requerido mínimo ($\sim 0,2 \text{ V}$)

– muy bajo consumo energético

11

PIROMETALURGIA

Ventajas

- Química y tecnología bien conocidas
- altas velocidades de reacción
- alta producción en reactores relativamente pequeños

Inconvenientes

- no adecuada para procesar minerales pobres
- elevado consumo energético
- control de emisiones contaminantes
 - *emisiones gaseosas, p. ej. SO_2 ,*
 - *eliminación de escorias, ...*

5. Ventajas/inconvenientes

HIDROMETALURGIA

Ventajas

- se pueden procesar menas de bajo grado
- menor consumo energético
- alta pureza de los productos
- ausencia de emisiones contaminantes gaseosas

Inconvenientes

- velocidades de reacción lentas
- baja producción por reactor
- control de emisiones contaminantes
 - *¡¡ eliminación/almacenamiento de residuos sólidos y disoluciones !!*
- *Caso de estudio: Aznalcollar y Hungría*

12

El desastre de Aznalcollar (Sevilla)

6. Caso de Estudio

- explotación minera de un depósito → Zn, Cu, Pb, Ag
- compañía propietaria → Swedish Canadian Co Boliden
- extracción 1997 → 4 millones de toneladas de mineral
 - el mineral era triturado y los metales se separaban en una planta de tratamiento próxima



- *residuos*
 - almacenados en 2 balsas inmensas
 - con presa artificial

13

AZNALCOLLAR

- 25 Abril 1998 → *la catástrofe*

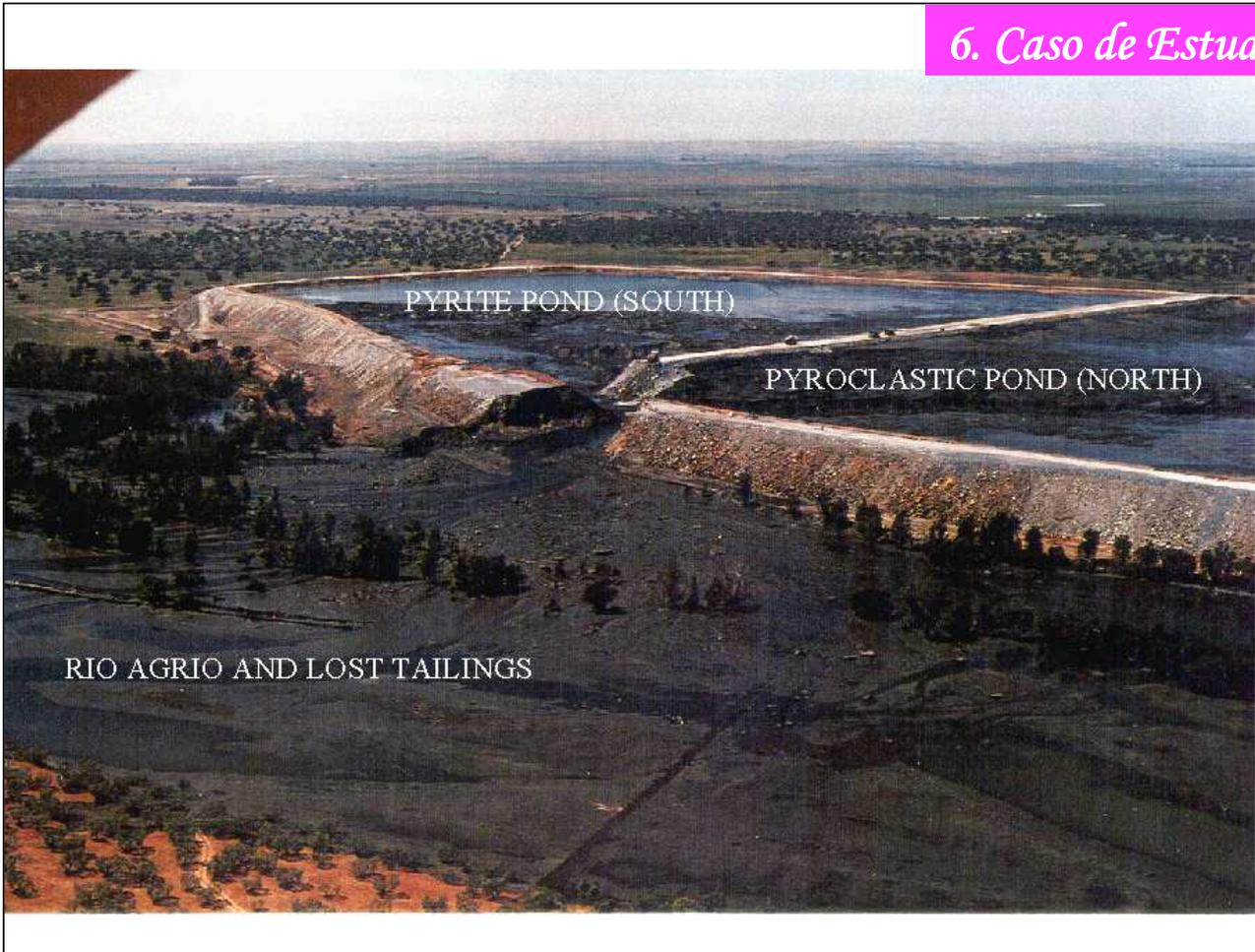
- rotura del dique
- se vertieron ~ 6 millones de m³
 - aguas con residuos tóxicos y lodos contaminados
 - entraron en cuenca río Guadiamar
 - alcanzaron el Parque Nacional de Doñana



6. *Caso de Estudio*

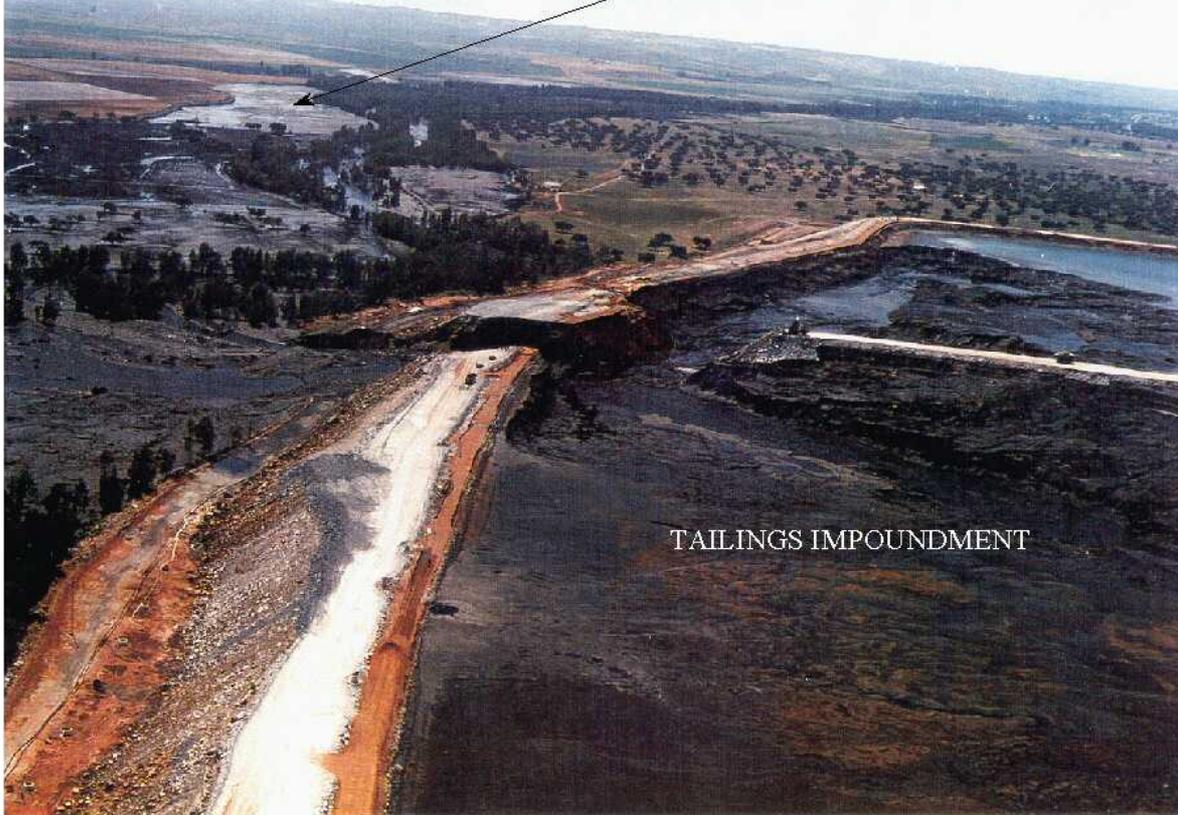


6. *Caso de Estudio*



6. Caso de Estudio

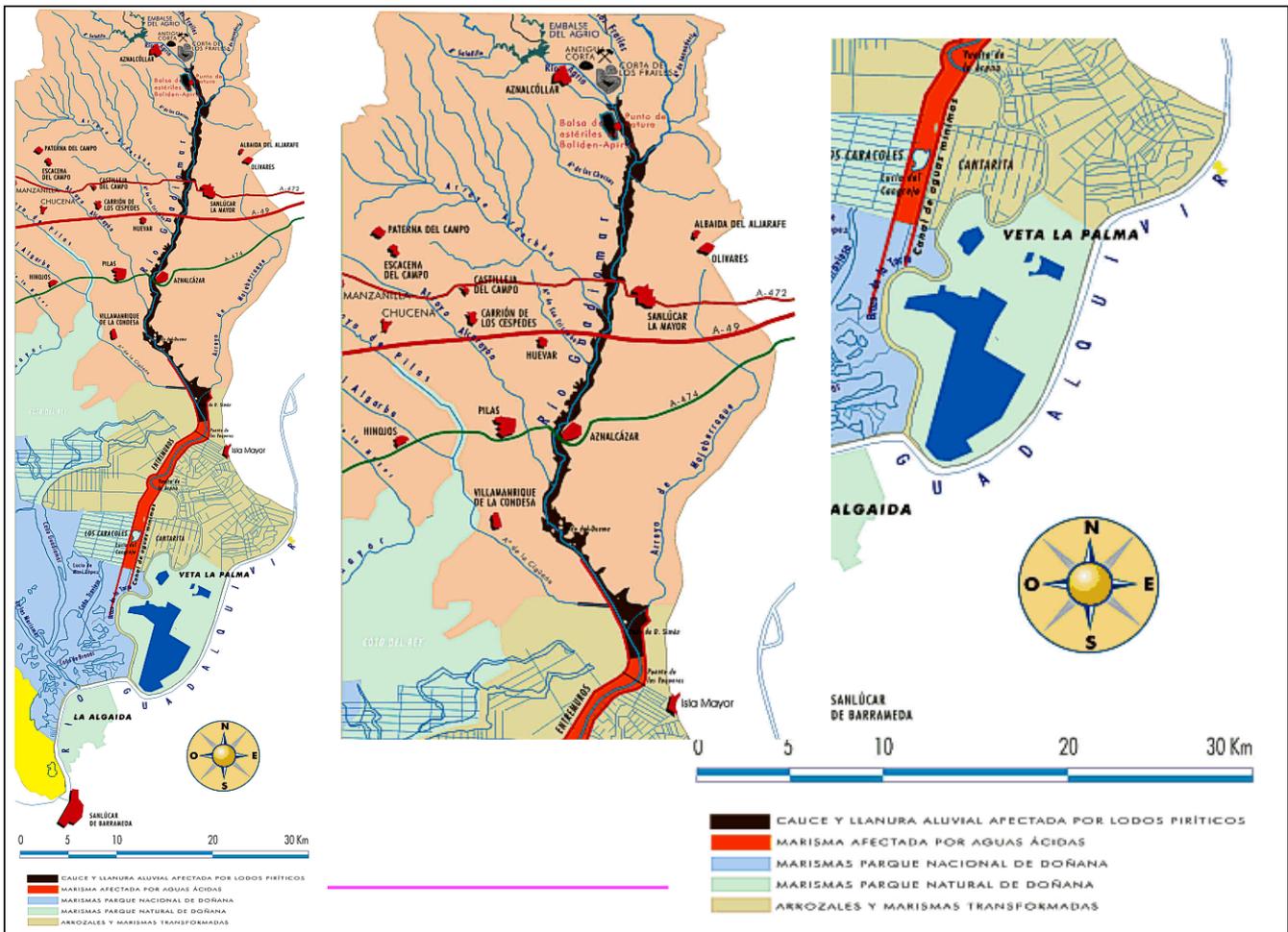
RIO AGRIO AND LOST TAILINGS



TAILINGS IMPOUNDMENT

FIGURE 5. Photograph of Dam Breach Looking South (from Eptisa, 1998).

17





NOTA: observar que la balsa está excavada a nivel inferior al suelo.

A leachate evaporation pond in a landfill site located in Cancún, Mexico.
(<https://en.wikipedia.org/wiki/Leachate>)

Bibliografía

- 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.

Catástrofe química en Hungría

(El País, 6-October-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

Una marea de barro rojo, tóxico y corrosivo, anega el oeste de Hungría en lo que el secretario de Estado de Medio Ambiente, Zoltan Illés, ha considerado "la catástrofe química más grave de la historia del país".

La rotura de una balsa con residuos obtenidos del proceso de obtención de aluminio ha afectado a un área de 40 kilómetros cuadrados entre tres condados (Veszprém, Győr-Moson-Sopron y Vas) y se ha cobrado, por lo menos, cuatro víctimas mortales, seis desaparecidos y 120 heridos, según datos oficiales.

El torrente de lodo ha arrastrado coches y destruido carreteras y puentes y amenaza tres ríos, entre ellos el Danubio. Todas las víctimas son vecinos de los pueblos afectados por el siniestro, y, en el caso de los fallecidos, fueron arrastrados por el vertido de un millón de metros cúbicos. Unas 400 personas han tenido que ser evacuadas, y no se descarta que haya que hacerlo con más según avance el vertido.





Vista de la localidad de Kolontar (Hungría) con las calles y campos inundados por los lodos rojos del vertido de la fábrica de aluminio. AP



La fuga se ha originado en una fábrica de Ajka, una población de unos 30.000 habitantes a 165 kilómetros al oeste de Budapest, cerca del lago Balatón. No se descarta que se haya debido a un error humano, aunque en la región ha llovido mucho en los últimos días, lo que podía haber aumentado la cantidad de líquido embalsado (estos depósitos están al aire libre).

En la relación de damnificados hay que distinguir dos causas. Las víctimas mortales parece que lo han sido por ahogamiento. Las otras pudieron resultar afectadas por el contacto con el contenido del depósito.

El profesor de investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) José Luis García Fierro explica que estas balsas contienen las impurezas que se han eliminado de la bauxita en su proceso para extraer el aluminio. "Son unos lodos rojos que contienen hierro, manganeso, sílice y otros minerales en pequeñas concentraciones", indica el experto. Pero, al contrario de lo que pasó en 1998 en Aznalcóllar, cerca de Doñana, el peligro esta vez no viene de la concentración de metales pesados, sino por la alcalinidad del medio.

Como explica García Fierro, la obtención del aluminio se realiza usando sosa cáustica (NaOH) para obtener un compuesto soluble que se pueda separar del resto de los componentes. Esta solución tiene un pH (el índice del grado de acidez o causticidad de una disolución) de 14, es decir, que está en el máximo posible en la naturaleza.

Para comparar con un producto básico, es unas 100 veces más corrosivo que la lejía, cuyo pH ronda los 12. Como la vida se desarrolla en condiciones naturales (con excepciones como en las cercanías de volcanes submarinos) a un pH que ronda el 7, un grado de 12 puede arrasar todo lo que encuentre. También en esto el vertido se diferencia del de Aznalcóllar, que era ácido, pero con un pH 5, unas 100 veces menos que el zumo de limón, por ejemplo. En cambio, el volumen de lodos que se han escapado de la balsa es inferior al de Aznalcóllar, que fue de seis millones metros cúbicos.

El daño de estos barro rojos para las personas es grave y muchas veces irreversible, indica García Fierro. Si sólo se produce una salpicadura, se puede evitar lavando la zona afectada. Pero, si no, las consecuencias pueden ser muy graves. El Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo indica que la sosa es corrosiva tanto por inhalación como por contacto con ojos y piel o por ingestión. Puede producir sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria, enrojecimiento, graves quemaduras cutáneas, dolor en la piel y abdominal, diarrea, vómitos y colapso. El caso más frecuente, el contacto con la piel, tiene la característica de que produce graves quemaduras que en un momento pueden parecer controladas para empeorar después. Por eso las autoridades húngaras temen que algunos de los afectados fallezcan y elevan la previsión de víctimas mortales.

Y si estos son los efectos ya estudiados en seres humanos, con las plantas o los animales ocurre algo similar.

Además, este tipo de vertidos tiene el inconveniente de que son muy fluidos, por lo que el líquido empapa los suelos, afecta a las raíces y es más difícil de combatir y de retirar con medios mecánicos.

La solución en estos casos es neutralizar la fuga echando compuestos que reaccionen con la sosa y reduzcan el pH hasta límites tolerables. Por eso las autoridades húngaras han empezado a esparcir yeso (sulfato cálcico) desde helicópteros sobre la zona afectada, de unos 40 kilómetros cuadrados.

Pero el caudal de lodos ya ha llegado al río Marcal, con lo que puede fluir hasta el Raba y el Danubio. Sandor Toth, director de la compañía que gestiona el agua en el oeste de Hungría, calcula que podría llegar al Danubio en cuatro o cinco días. Aunque lo haría más diluido, "sería una catástrofe", ha dicho.

La compañía propietaria de la fábrica de aluminio, Hungarian Aluminium Production and Trade Company (MAL por sus siglas en húngaro) estudia si la causa de la rotura de la balsa fue debida a un error humano, aparte de a un aumento de la cantidad de líquidos retenida por las lluvias recientes. Ayer mismo, dijo que ya había empezado a reparar el almacenamiento en superficie para evitar futuras fugas. Porque hay riesgo de una catástrofe mucho mayor, ya que se calcula que el millón de metros cúbicos que se ha extravasado es tan solo el 2% del contenido de la balsa. Quedan, por tanto, otros 49 millones que, en caso de un desastre total, podrían escapar.

El debate acerca de las causas de la catástrofe y del reparto de responsabilidades ya ha empezado. Las autoridades han ordenado a la empresa que detenga la producción de aluminio. El secretario de Estado para el Medio Ambiente, Zoltan Illés, aseguró que tenía sospechas de que la empresa no lo había hecho en un primer momento, y que incluso había seguido arrojando lodos a las balsas después del escape, aunque otra posibilidad que estudia es que los compartimentos del almacén de residuos no estuvieran bien sellados. El ministro del Interior, Sandor Pinter, que ha visitado la zona, ha declarado que no parece que haya riesgo de nuevos escapes.

Por su parte, el presidente de la compañía, Zoltan Bakonyi, ha dicho que la inspección efectuada a la balsa ayer no mostraba signos de que fuera a haber una fuga, y que, "de acuerdo con los controles anuales y diarios, todo estaba funcionando bien". "Por eso esperaremos a los resultados de la investigación", añadió.

Claves para entender el mayor desastre químico en la historia de Hungría

EXPANSION
EN ALIANZA CON CNN

Una marea roja con óxido de hierro pone en riesgo a tres pueblos ubicados a 150 kilómetros al suroeste de Budapest

octubre 07, 2010 10:12 AM

Danubio, Hungría derrame tóxico ...

Reuters

Una [marea roja de lodo tóxico](#) rompió las paredes de una gran reserva de almacenaje en la **refinería de aluminio Ajkai Timfoldgyar** a las afueras de Akja, un pequeño poblado en Veszprem, Hungría, el lunes 4 de octubre.

Hasta ahora se sabe que cuatro personas han muerto por el torrente, seis personas están desaparecidas y más de 120 personas tienen heridas por [el vertido de lodo que inundó](#) los pueblos de **Kolontar**, **Devecser** y **Somlovasarhely**, alrededor de 150 kilómetros al suroeste de la capital, Budapest.

Según Zoltan Illes, el secretario de **Asuntos Ambientales de Hungría**, cerca de un millón de metros cúbicos de lodo han salido de la reserva cubriendo más de 40 kilómetros cuadrados de tierra.

29

Illes describió la inundación como [el peor accidente químico de Hungría](#), una "catástrofe ecológica".

¿Por qué se rompió el muro de la reserva?

No hay respuestas definitivas a esta pregunta aún, pero el debate está llenando el vacío.

Las fuertes lluvias en la región en las recientes semanas pudieron haber causado que las bases de la pared de concreto de la reserva se hundieran, debilitándose y eventualmente causando que una sección colapsara.

Pero el primer ministro húngaro, Viktor Orban, le dijo a la agencia Reuters el miércoles que un error humano y no una inundación era la causa probable del derrame.

El artículo *Hungarian sludge flood*, publicado el miércoles en el sitio web Nature.com, cuestiona si la reserva era "lo suficientemente grande para retener el lodo que almacenaba".

El especialista húngaro de alúmina, Geroge Bancolgyi, le dijo a CNN que lo que él sabía era que la reserva tenía una capacidad de "entre tres a cinco millones de metros cúbicos".

Banvolgyi dijo que el hecho de que se rompiera un muro en esa reserva era algo sin precedentes.

"He estado involucrado en esta industria por 38 años y he hablado con colegas aquí y en el extranjero y **nadie nunca ha visto que una presa se rompa así**", le dijo a CNN.

... / ...

30

La Jornada, 6 de octubre 2010

Cuatro muertos, tres desaparecidos y 123 heridos

Catástrofe ecológica por minera de aluminio en Hungría

Poblados afectados por lodo con bauxita; 4 muertos y un centenar de heridos

Cerca de 40 kilómetros cuadrados cubrió el lodo rojizo altamente contaminante

La sustancia, necesaria para fabricar aluminio, amenaza con contaminar el Danubio

El fango contiene metales pesados y es ligeramente radiactivo: Unidad de Desastres Naturales

*El pueblo de Kolontar, a unos 160 kilómetros de Budapest, Hungría, alberga depósitos de bauxita de la fábrica de aluminio **MALAG**, donde ocurrió una fuga de este material al estallar un contenedor de reserva. El derrame inundó casas, cultivos y amenaza varios ríos. Fue decretado el estado de emergencia.*

Dpa y Reuters

Periódico La Jornada

.../...

31

Budapest, 5 de octubre. Un vertido de bauxita (principal material para la fabricación de aluminio) en el oeste de Hungría provocó la muerte de al menos cuatro personas y más de cien resultaron heridas. Varios pueblos fueron afectados en la peor catástrofe ecológica en el país centro europeo, que obligó al gobierno a decretar el estado de emergencia en varios condados, y amenaza con contaminar una superficie de 40 mil kilómetros cuadrados y el río Danubio. *.../...*



32