



## **CAPÍTULO 14: HIDROMETALURGIA**

### **14.1. INTRODUCCIÓN**

La hidrometalurgia es la rama de la Metalurgia Extractiva que estudia todos los procesos extractivos que ocurren en medios acuosos, que permiten la extracción y obtención de metales y/o compuestos desde sus minerales o materiales de reciclaje (chatarras, escorias, cementos metálicos, barras anódicas, etc). La hidrometalurgia se subdivide en tres ramas importantes, las cuales son:

- a.- Lixiviación
- b.- Concentración y Purificación
- c.- Precipitación

En líneas generales las principales ventajas de los procesos hidrometalúrgicos son:

- Sus procesos tienen un menor impacto ambiental en comparación a otros procesos extractivos.
- Bajos costos de inversión para un tamaño de planta dado, en comparación a otros procesos extractivos.
- Posibilidad de expansión desde una operación pequeña a otra de tamaño mediano, conservando siempre la economía de una operación en gran escala. Esto es debido al carácter modular de las plantas hidrometalúrgicas.
- Algunos procesos hidrometalúrgicos permiten un ahorro considerable de combustible, como es el caso de tratar los minerales directamente en sus yacimientos o los que evitan el proceso de molienda. Estos ahorros de energía representan una fracción apreciable del consumo total de un proceso convencional.
- Existe un gran control sobre las reacciones, debido a las condiciones cinéticas en que se desarrollan los procesos.
- Es posible una gran automatización.
- Las operaciones hidrometalúrgicas son muy selectivas, en lixiviación por ejemplo, sólo parte de la mena se disuelve dejando el resto sin reaccionar, permitiendo su eliminación en una etapa inicial del proceso. La selectividad de la extracción por solventes es raramente obtenida por otros procesos no hidrometalúrgicos.
- Gran flexibilidad para combinar operaciones unitarias con el objeto de lograr un proceso óptimo.

### **14.2. LIXIVIACIÓN**

#### **14.2.1. GENERALIDADES**

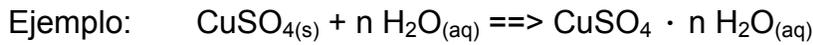
La Lixiviación es la operación unitaria fundamental de la hidrometalurgia y su objetivo es disolver en forma parcial o total un sólido con el fin de recuperar algunas especies metálicas contenidas en él.

A continuación se detallan las ecuaciones químicas correspondientes a diferentes tipos de lixiviación:



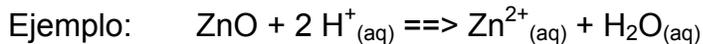
- **Disolución de Sales**

Se aplica principalmente a Sales Minerales que se disuelven fácilmente en agua. En la naturaleza es difícil encontrar yacimientos con minerales de este tipo, pero, la mena puede ser sometida a algún proceso previo que transforme los minerales a sales solubles en agua (Productos de tostación por ejemplo).



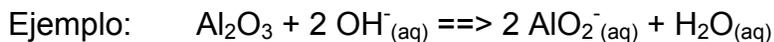
- **Disolución Ácida**

Se aplica a gran parte de los óxidos metálicos existentes en la naturaleza. Generalmente se utiliza ácido sulfúrico por su bajo costo, disponibilidad, fácil manipulación y características químicas. También se utiliza ácido clorhídrico, ácido nítrico y mezclas entre ellos.



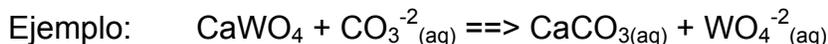
- **Disolución Alcalina**

Se aplica a menas consumidoras de ácido sulfúrico, como por ejemplo menas con carbonatos de calcio.



- **Intercambio Básico**

Este tipo de reacciones produce un nuevo sólido insoluble en los residuos.



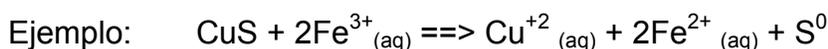
- **Disolución Con Formación de Iones Complejos**

La formación de iones complejos aumenta la solubilidad de sales poco solubles con una gran selectividad. Se aplica industrialmente en la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados.



- **Lixiviación con Oxidación**

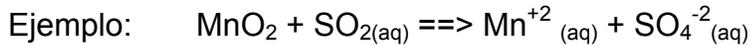
Los agentes oxidantes más empleados son  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{O}_2$ , empleándose para la lixiviación de sulfuros y algunos metales.





## • Lixiviación con Reducción

Este tipo de lixiviación puede usarse con minerales que son más solubles en sus estados de valencia inferiores.



En el caso del cobre se utiliza el ácido sulfúrico para la lixiviación de minerales oxidados, siendo más fácil de disolver los sulfatos (chalcantita) y sulfatos básicos (antlerita y brochantita), luego los carbonatos (malaquita y azurita), la atacamita y la tenorita. La cuprita en cambio, necesita la presencia de un oxidante para disolverse completamente; los silicatos de cobre son los que tienen una cinética de lixiviación más lenta. La química asociada a los minerales sulfurados de cobre es más compleja que la de los óxidos, ya que se trata de reacciones de óxido-reducción, que requieren la presencia de agentes oxidantes para que la reacción ocurra. Sin embargo, la problemática más grave es la cinética o velocidad de reacción, que es extremadamente lenta.

En cualquier sistema de lixiviación es inevitable la co-disolución de otros elementos e impurezas, generándose soluciones poli-iónicas que deben ser purificadas antes de recuperar el cobre desde las soluciones.

### **14.2.2. ASPECTOS CINÉTICOS**

Es de vital importancia conocer la velocidad o cinética de los procesos, pues la idea es lograr un rendimiento óptimo en el menor tiempo posible. La información que entrega la cinética permite conocer mecanismos de reacción y, diseñar equipos y procesos. En la hidrometalurgia el estudio cinético es imprescindible, pues generalmente los procesos aplicados son lentos ya que se trabaja a temperatura ambiente o algo poco superior, y las reacciones son de carácter heterogéneo.

El mecanismo de reacción entre un líquido y un sólido involucra las siguientes etapas consecutivas:

- i) Transporte forzado de los reactantes en el líquido hacia la capa límite.
- ii) Difusión de los reactantes a través de la capa límite.
- iii) Difusión de los reactantes a través de los poros de las partículas hacia el centro de reacción
- iv) Difusión de los reactantes a través de la capa de producto sólido (si es que existe) hacia la superficie de reacción.
- v) Reacción química de los reactantes con el mineral.
- vi) Difusión de los productos disueltos a través de la capa de producto sólido.
- vii) Difusión de los productos a través de la capa de producto sólido (si es que existe) hacia la superficie de la partícula.
- viii) Difusión de los productos a través de la capa límite.



ix) Transporte forzado de los productos solubles al seno de la solución.

La cinética de reacción de los óxidos de cobre es dependiente de la actividad de los iones hidrógeno en el sistema acuoso, del área de la superficie de reacción, de la geometría, tamaño, flujo específico, etc.

### **14.2.3. MÉTODOS DE LIXIVIACIÓN**

Los métodos de lixiviación corresponde a la forma en que se contactan las soluciones lixiviantes con las menas con contenidos metálicos de interés. Los métodos más conocidos son:

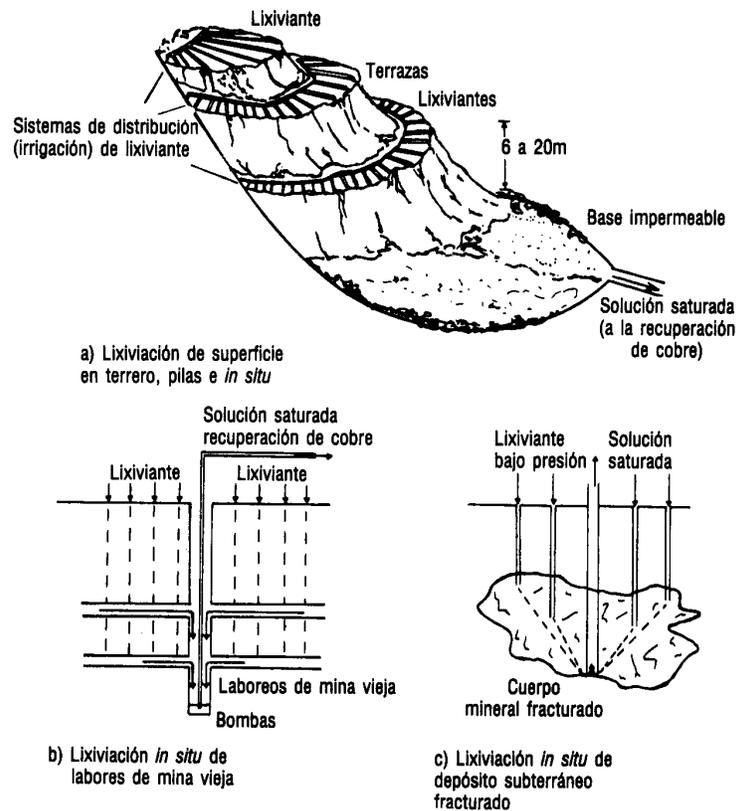
- 1.- Lixiviación In Situ, lixiviación en botaderos (dump leaching), lixiviación en pilas (heap leaching).
- 2.- Lixiviación por percolación o en Bateas (vat leaching)
- 3.- Lixiviación por agitación
- 4.- Lixiviación a presión.

Aunque estos tipos de lixiviación se puede aplicar en forma muy eficiente a la mayoría de los metales que están contenidos en menas apropiadas para este proceso, tales como cobre (minerales sulfurados y oxidados), oro (nativo), plata (nativa), aluminio (óxidos), zinc (óxidos y sulfuros), níquel (sulfuros y óxidos) y las formas minerales de los metales cobalto, zirconio, hafnio, etc; en esta oportunidad se hará referencia solamente al caso del cobre.

#### **14.2.3.1. LIXIVIACIÓN IN SITU**

Es la lixiviación de residuos fragmentados en minas abandonadas (In Place Leaching) o a la lixiviación de yacimientos que no se pueden explotar en forma convencional, ya sea por motivos técnicos y/o económicos, en este caso se riega el yacimiento “en el mismo lugar“, evitándose costos de extracción mina y de transporte. Este tipo de lixiviación se caracteriza por bajos costos de inversión y de operación. En la figura 1, se puede observar un esquema de este tipo de procesos.

Para aplicar este tipo de procesos se requiere efectuar estudios geológicos, hidrológicos y metalúrgicos. Para el caso del cobre, este método se justifica con reservas por sobre 100 millones de toneladas, con una ley de 0.5%, obteniéndose una producción aproximada a 20000 t de cátodos/año, con una recuperación de 50% en 12 años.

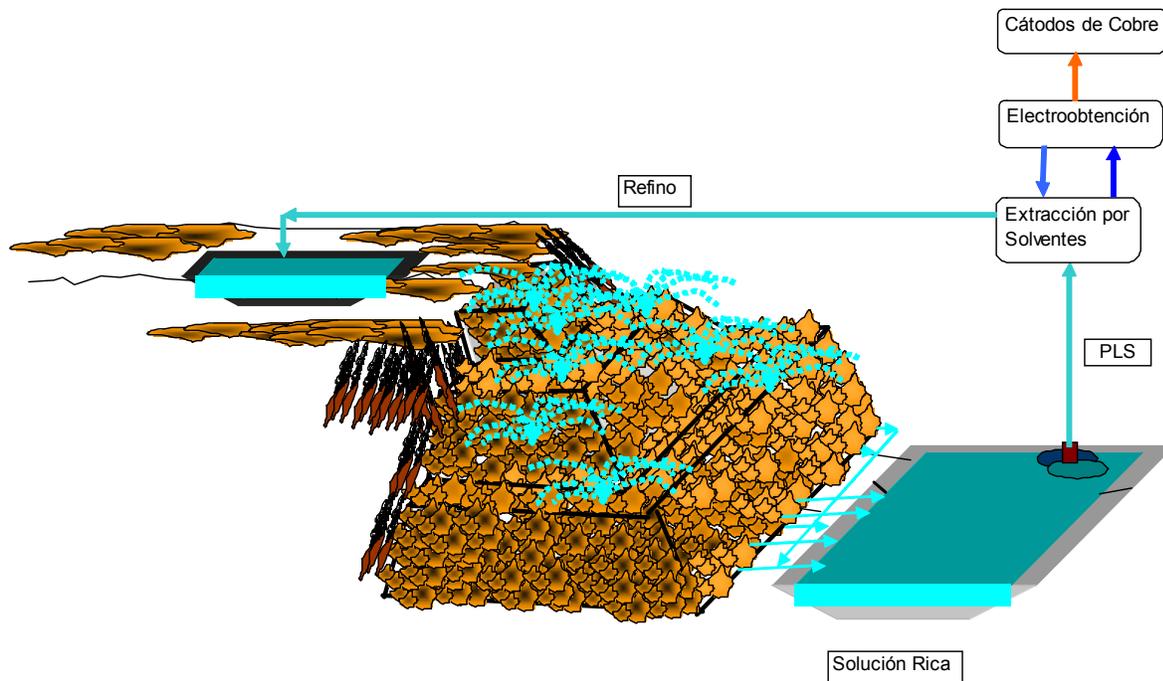


**Figura 1: Lixiviación In Situ**

### 14.2.3.2. LIXIVIACIÓN EN BOTADEROS

La lixiviación en Botaderos consiste en lixiviar desmontes o sobrecarga de minas de tajo abierto, los que debido a sus bajas leyes (menores de 0.4%) no pueden tratarse por métodos convencionales. Estos materiales se han ido acumulando a través de los años a un ritmo que en algunos casos pueden ser de varios cientos de miles de toneladas al día. La mayoría de los botaderos se construyen en áreas adecuadas cerca de la mina.

Este tipo de procesos no requiere inversión en Mina ni tiene costos asociados a transporte, lo que los hace ser proyectos atractivos del punto de vista económico. En el caso del cobre las recuperaciones fluctúan entre 40 a 60% en alrededor de 3 años de operación. En la figura 2, se muestra un esquema típico de este tipo de procesos.



**Figura 2:** Lixiviación en Botaderos

### 14.2.3.3. LIXIVIACIÓN EN PILAS

Este método se aplica a minerales de cobre oxidados y a minerales mixtos de cobre de baja ley. Desde la década de los ochenta se ha incorporado un proceso de aglomeración y curado con el objetivo de mejorar las cualidades físicas del lecho poroso y producir la sulfatación del cobre presente en la mena. La aglomeración de partículas finas y gruesas con la adición de agua y ácido concentrado pasó a constituir una operación unitaria de gran importancia en la lixiviación en pilas, pues, como pre-tratamiento previo a la lixiviación en lecho irrigado tiene los siguientes objetivos:

- Uniformar el tamaño de partículas, ligando los finos a los gruesos, evitando el comportamiento indeseable de un amplio rango de distribución de tamaños.
- Homogenizar la porosidad de un lecho de partículas e incrementarla.
- Optimizar la permeabilidad de un lecho y la consiguiente operación de lixiviación mediante la aglomeración.
- Facilitar el tratamiento por lixiviación, con los propósitos de disminuir los costos de inversión y operación del proceso extractivo.

En el caso del cobre la aglomeración se realiza agregando solamente la fase líquida humectante ya sea:

- Agua.
- Soluciones diluidas.



- Agua-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.

Los factores que afectan la calidad del aglomerado son numerosos, pero, se destacan los siguientes:

- Distribución de tamaños de partícula.
- Composición química del sólido.
- Cantidad de arcillas y sales solubles.
- Porosidad de los sólidos.
- Tensión superficial y viscosidad del humectante.
- Reactividad del humectante frente al sólido.
- Cantidad de humectante agregado (humedad)
- Forma de mezclado.
- Tiempo de curado.

La aglomeración con presencia del agente lixiviante, como pueden ser el ácido sulfúrico, soluciones ácidas con sulfato férrico etc., provocan el inicio del ataque químico sobre la mena en la etapa de pretratamiento. Los objetivos de aglomerar con el humectante altamente rico en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son:

- Acondicionar la mena para lograr mejores aptitudes a la disolución.
- Aprovechar las condiciones químicas de los extractantes en mayor concentración que cuando están diluidos.
- Agilizar la cinética de lixiviación de los minerales.
- Flexibilizar la concentración de las soluciones obtenidas en lixiviación y su calidad.
- Mejorar la calidad de los aglomerados.

Lo característico, de este ataque o digestión es la concentración elevada del ácido impregnante, la concentración del ácido oscila entre 200 a 1000 gpl con dosificaciones en el rango de 30 a 80 Kg ácido/TM de mineral. El ácido agregado, desempeña varias funciones:

- Sulfatar los minerales de cobre y permitir su afloramiento por capilaridad inversa.



- Fracturar químicamente la roca matriz creando mayores vías de ataque y penetración.
- Reaccionar inevitablemente con la ganga disolviendo ciertas sustancias no útiles.
- Generar calor en el aglomerado, por reacciones exotérmicas y calor desprendido por dilución del ácido concentrado.
- Exhibir en el humectante un mayor potencial oxidante.

Existen diferentes formas y equipos para efectuar la aglomeración, y dentro de los más utilizados se puede mencionar: tambor rotatorio, disco peletizador, correa transportadora y aglomerado manual. La manera más eficiente de hacerlo es usando un tambor rotatorio con una inclinación adecuada en el sentido del flujo de sólidos. El mineral se carga en forma continua por la parte posterior del tambor, que está más alto. El agua y el ácido sulfúrico se agregan mediante duchas o chorros, también en la parte posterior del tambor. Guías longitudinales evitan el resbalamiento del mineral y éste es elevado produciéndose luego una caída en la cual las partículas adquieren un movimiento rotatorio. El porcentaje de humedad y la inclinación del tambor son factores muy importantes en la calidad del aglomerado. Un 7 a un 10% de humedad puede lograr un excelente aglomerado, así como un tiempo de residencia del mineral en el tambor, del orden de uno a tres minutos. Con este método se logra una adherencia de la mayoría de los finos sobre las partículas gruesas.

Cuando no se realiza una aglomeración o en su defecto, se efectúa una mala operación de aglomeración, se producen los siguientes problemas operacionales en las pilas:

- Existencias de caminos preferenciales del fluido a través del reactor, es decir la solución puede pasar a través del lecho sin llegar a tener contacto con la mena.
- Existencias de zonas muertas en el interior del reactor, éstas son regiones del reactor que no son aprovechadas por la solución lixivante.
- Compactaciones del lecho, posible segregación de tamaños (cuando se erosionan los aglomerados, se rompen los puentes líquidos o precipitan sales finas) y acumulación preferencial de finos que provocan impermeabilizaciones.

Es necesario minimizar estos problemas para optimizar el proceso, ya sea generando menos finos o aglomerando adecuadamente antes de la lixiviación. También debe mejorarse los aspectos de carguío de la pila (operación de formación del lecho), utilizar un flujo y una distribución adecuada de soluciones de lixiviación y las concentraciones de reactivos deben ser las precisas para minimizar la molienda química. Una vez que se ha aglomerado y construido la pila de mineral, el lecho se deja en reposo durante el tiempo de “curado” establecido. Al completar este tiempo, se comienza a regar la pila de mineral con una solución diluida en ácido sulfúrico, obteniendo una solución rica en cobre y con un alto contenido de impurezas. Las variables que afectan la lixiviación en pilas son:



-Condiciones de Aglomeración y Curado, cada una de las variables que influye en el curado, repercute en la lixiviación. Por ejemplo, a menor granulometría, mayor y más rápida será la extracción de cobre en esta etapa.

-Altura del lecho, está determinada por la permeabilidad del producto después del curado y por la velocidad en que se disuelve el metal de interés. Según esto, siempre es posible encontrar un óptimo de concentración de ácido inicial y flujo alimentado para una altura dada, pero en realidad la altura tiene restricciones de carácter práctico y de inversión. Si se aumenta la altura, dejando constante las demás variables de operación, el líquido que desliza tiene un mayor tiempo de residencia dentro del reactor, por lo que tendrá mayor concentración de cobre instantánea en la solución efluente, sin embargo, en contraposición a esto, aumentan las canalizaciones y compactaciones que restan eficiencia al proceso. Además, al trabajar con alturas más grandes existe mayor posibilidad de disolver la ganga, repercutiendo en un mayor consumo de reactivo.

-Flujo Específico, es la velocidad a que se desplaza la solución lixivante, a través, de un lecho poroso. Se expresa en litros por unidad de tiempo y unidad de área transversal de la pila. El flujo específico depende de las cualidades físico-químicas del lecho aglomerado y está ligado con la concentración de ácido sulfúrico en la alimentación. Cuando el flujo aumenta, disminuye el tiempo de residencia en el reactor y el líquido deslizante tiene menor contacto con los aglomerados. Cuando el flujo disminuye, aumenta el tiempo de residencia en el reactor y el líquido deslizante tiene mayor tiempo de contacto con el sólido. Su influencia es notoria en los primeros días de lixiviación.

- Concentración y Dosificación de ácido sulfúrico, la concentración de ácido sulfúrico es el que otorga la capacidad de carga a la solución lixivante. En efecto, a mayor concentración de ácido sulfúrico, disminuye el pH y aumenta la disolución del sulfato de cobre y se sulfata el cobre remanente. Este ácido inyectado en la alimentación se va consumiendo en el recorrido a través del reactor, éste consumo de ácido se debe a reacciones químicas tanto con la ganga como con restos de cobre que no reaccionaron en la etapa de curado, provocando un aumento del pH, que a su vez puede provocar la precipitación de sales. La dosificación de ácido en esta etapa queda determinada por la combinación óptima del flujo y la concentración alimentada.

- Presencia de Agentes Oxidantes, provoca el aumento del potencial de óxido-reducción del sistema que al aumentar, provoca una mayor disolución de cobre. Para la lixiviación en pilas de minerales oxidados de cobre, en general no se requiere la presencia de estos agentes oxidantes.

- Tiempo de Lixiviación, queda determinado por la extracción que se desea y la cinética de extracción. En la figura 3 y figura 4, se observa un diagrama de flujos típico de este proceso.

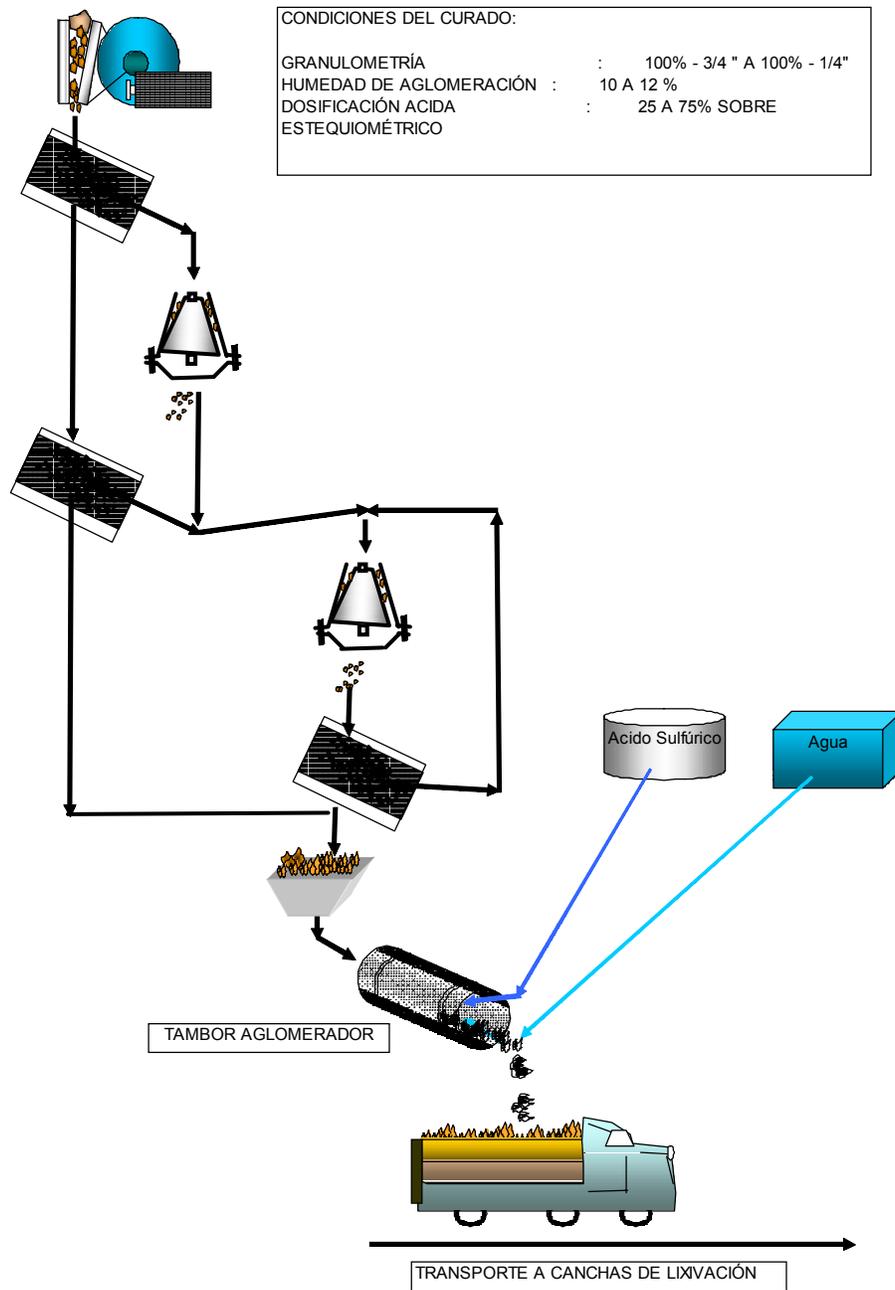
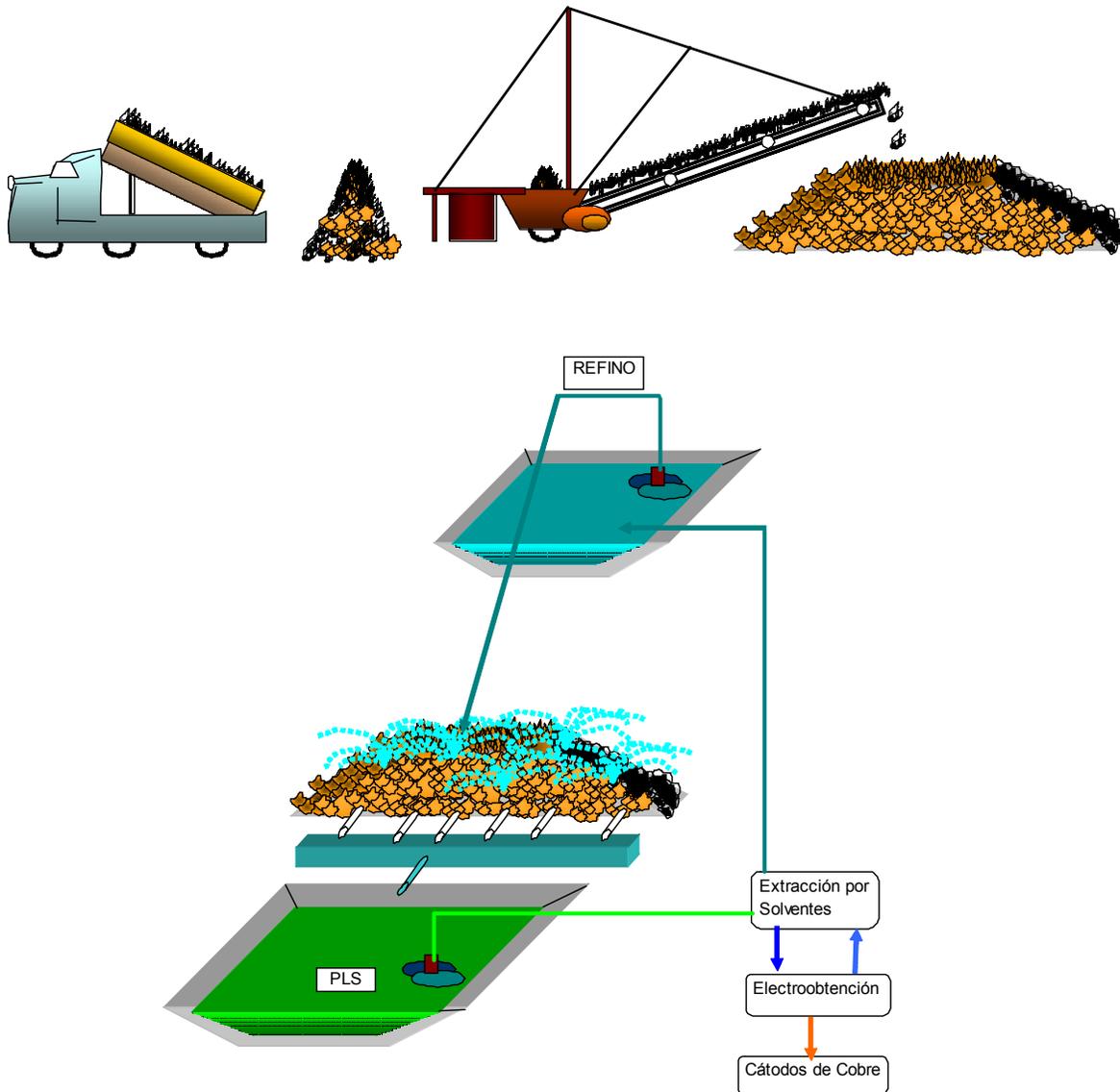


Figura 3: Operación de Aglomeración y Curado.



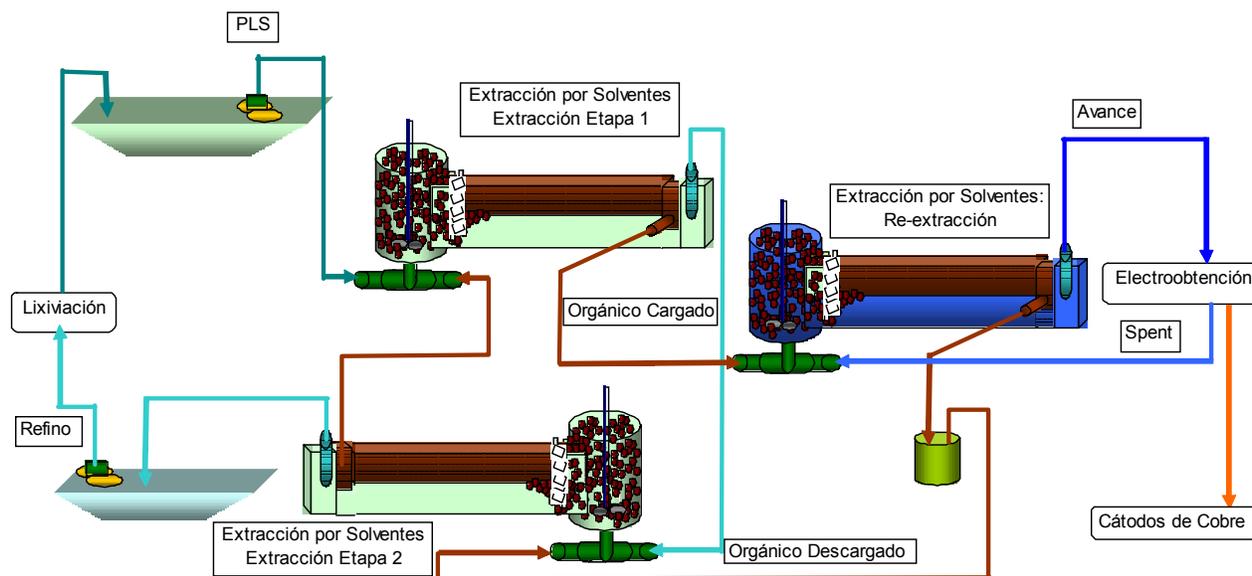
**Figura 4:** Operación de Lixiviación en Pilas

### **14.3. CONCENTRACIÓN Y PURIFICACIÓN DE SOLUCIONES**

Una de las técnicas más utilizadas en la actualidad corresponde a la extracción por solventes. La extracción líquido-líquido o extracción por solventes es un proceso que implica el paso de una serie de metales disueltos en forma de iones en una fase acuosa a otra fase líquida, inmiscible con ella, conocida como fase orgánica. Durante el contacto líquido-líquido se produce un equilibrio en el cual las especies en solución se distribuyen en las fases acuosas y orgánicas de acuerdo a sus respectivas solubilidades.

Esta técnica se emplea en metalurgia con tres fines fundamentales: concentrar, purificar y separar los elementos o metales disueltos. Normalmente estas funciones son inseparables para el predominio que una ejerce sobre la otra, hace que la extracción con solventes tenga una función específica que se intercala en distinto lugar del diagrama de flujo de un proceso metalúrgico. Por ejemplo, cuando predomina la acción de concentrar, su aplicación está íntimamente ligada con la recuperación de cationes de menas pobres en minerales de interés. Con fines de purificación se emplea en aquellos casos en que el precio y la utilización de un metal crecen significativamente con la pureza; la aplicación más inmediata está relacionada con los materiales nucleares, aunque en éstos también se usa con fines de concentración. Con fines de separación puede ser rentable el uso de esta técnica, en la separación de elementos de ciertas menas en que de todos los elementos presentes solo algunos son valiosos. Un ejemplo de esta aplicación es la separación por extracción con solventes de Uranio, Molibdeno y Vanadio.

En la extracción líquido-líquido se ponen en contacto dos fases líquidas inmiscibles de forma tal que los componentes del sistema se distribuyen entre ambas fases, y aprovechando estas propiedades de distribución se logran los objetivos perseguidos de purificación, concentración y separación. Un proceso de extracción por solventes tiene el esquema general que se indica en la Figura 5; en el que puede apreciarse que consta esencialmente de dos etapas: extracción y reextracción.



**Figura 5:** Diagrama General de Extracción por Solventes

Los procesos de extracción por solventes se llevan a cabo con dos soluciones inmiscible entre sí la fase acuosa y la fase orgánica. La fase acuosa es una solución proveniente de lixiviación, concentrada en cobre y con un alto nivel de impurezas, que imposibilita su tratamiento de precipitación de cobre, sin antes remover las impurezas presentes o separar el cobre de esta solución y de alguna manera, traspasarlo a otra



solución acuosa libre de impurezas; que es lo que se realiza en extracción por solventes. La fase orgánica a una solución en la cual generalmente se tienen los siguientes componentes:

- Extractante (también llamado reactivo orgánico o simplemente orgánico), es un compuesto que contiene un grupo funcional que es capaz de reaccionar químicamente con una especie particular en la fase acuosa.
- Diluyente, es el material orgánico que se usa para diluir el extractante. Originalmente se consideraba inerte, pero últimamente se ha reconocido que tiene importante influencia en el proceso general de extracción, mejorando la velocidad de separación de fases.

Las propiedades que debe cumplir un extractante ideal, son las siguientes (no necesariamente en orden de importancia):

- Un elevado coeficiente de distribución, con el fin de extraer el máximo del elemento de interés y minimizar la cantidad a usar.
- Elevada Capacidad de Saturación, la capacidad de saturación es la máxima concentración de especies valiosas que puede retener.
- Propiedades físicas adecuadas para la transferencia de masa y separación de fases, tales como: densidad, viscosidad, etc.
- Selectividad, esta es una propiedad que mide la extracción de determinadas especies en relación con la extracción de otras. Esta es una importante característica del extractante, debido a que una baja selectividad produce una mayor purificación y además sitios activos del extractante estarán ocupados por otros elementos no deseados luego la capacidad de carga disminuirá.
- Fácil extracción, para que un extractante sea adecuado metalúrgicamente, debe existir un método sencillo y barato para recuperar las especies extraídas. La habilidad de reextracción de una solución se mide por el coeficiente de reextracción que es el recíproco del coeficiente de extracción.
- Seguridad (bajo punto de inflamación, baja toxicidad, etc.,)
- Disponibilidad y costo, además de medios baratos de regeneración.
- Estabilidad química bajo las condiciones de uso, un extractante debe ser relativamente estable, de tal modo que pueda ser usado en muchos ciclos de extracción.

Una manera de clasificar los extractantes orgánicos está basada en el tipo de reacción de extracción, al respecto se pueden distinguir extractantes ácidos, aniónicos y solvatantes. El proceso de SX cobre se basa en la siguiente reacción reversible de intercambio iónico:



en la cual el sentido de reacción está controlado por la acidez de la solución acuosa,  $Cu^{++}$  representa los iones de cobre disueltos en la fase acuosa y  $CuR_2$  el complejo metálico disuelto en la fase orgánica una vez alcanzado el equilibrio. En Extracción, la solución impura de lixiviación, de alta acidez (pH entre 1.5 y 2.5) se contacta con una fase orgánica inmiscible que contiene un extractante de Cobre selectivo frente a los



otros elementos codisueltos como son:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Debido al nivel de acidez de la solución acuosa, la reacción se desplaza hacia la derecha, obteniéndose finalmente una fase orgánica cargada en Cobre y una solución acuosa que contiene la mayor parte de las impurezas (refino), la cual es retornada a lixiviación. También se puede apreciar de la ecuación anterior que por cada mol de Cobre extraído que se transfiere a la fase orgánica, se está regenerando 1 mol de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en la fase acuosa. Posteriormente en la etapa de Reextracción, el orgánico cargado se contacta con una solución de alta acidez 150-200 gpl  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que retorna a Electroobtención como un electrolito de alta pureza (Avance), depositando el Cobre extraído y resultando por otra parte una fase orgánica regenerada que se recircula a Extracción.

Una alternativa diferente a la extracción por solventes la constituye la precipitación selectiva de impurezas, que se realiza mediante la adición de modificadores de pH, la adición de agentes reductores, seguido posteriormente de un proceso de cementación de cobre. Los métodos de precipitación de metales se analizan en la sección de electrometalurgia.