

METALURGIA EXTRACTIVA, J. D. Gilchrist

3ª Edición en inglés, 1989, Pergamon Press.

Capítulo 13

PROCESOS DE EXTRACCION

Traducción y adaptación: Ing. Juan Eduardo Joffré Encinas,
Area de Metalurgia y Materiales,
Facultad de Ingeniería,
Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

En este capítulo se da una breve descripción de los procesos de extracción para treinta elementos, que actualmente se producen en grandes y pequeñas cantidades. Los metales comunes de altos volúmenes de producción, Al, Cu, Fe, Ni y Zn se discuten en mayor detalle que los demás. Son posiblemente de mayor interés para el estudiante promedio y en ellos se hacen referencias al amplio rango de principios y procesos considerados en capítulos anteriores. Los procesos que se describen son “típicos”, pero en algún grado “sintéticos” y en algunos casos puede no haber una planta que use la secuencia de procesos que se menciona. La alternativa de describir cómo una planta en particular resolvió sus problemas, conduce a descripciones atípicas que también pueden ser desorientadoras para el estudiante. En general los procedimientos son más complejos que los que se indican, en muchos casos debido a la gran cantidad de recirculación de productos intermedios, que es normalmente necesaria para mantener altas recuperaciones y trabajar subproductos valiosos en drosses, escorias, gases y humos, lodos y licores. El impacto de los procesos “subsidiarios” involucrados se toca muy superficialmente en estas descripciones.

No se ha hecho ningún intento de analizar los aspectos económicos de estos procesos. Son muy complicados y difieren de un país a otro, e inclusive de una mina a otra en el mismo campo mineralizado y cambian año tras año. Los metales comunes generalmente se producen por métodos simples y tradicionales que involucran bajos costos de capital y de reactivos, pero altos costos de energía y mucha mano de obra. Cuando la extracción se practica en países industrializados avanzados, o en una escala muy grande, los costos de capital suben a medida que la tecnología de punta conduce a más eficientes usos de energía y de mano de obra. La extracción de los metales nuevos o raros, involucra a las técnicas más sofisticadas en las que los costos de reactivos son a menudo muy altos, los costos de capital altos y los costos de mano de obra bajos. Estos metales son por lo general producidos por procedimientos no tradicionales, principalmente porque los métodos tradicionales son inadecuados para lidiar con metales muy reactivos. Sin embargo, los métodos nuevos pueden encontrar algunas aplicaciones hacia la optimización de las técnicas empleadas para los “viejos” metales a medida que las condiciones económicas cambian y a medida que los minerales disponibles bajan sus contenidos valiosos. En particular, se pueden desarrollar métodos “mojados” de pre-refinación porque podrían requerir plantas

simples más baratas y restringir las operaciones pirometalúrgicas aparentemente caras, para las últimas etapas. Si se considera solamente el consumo de energía, esto podría parecer muy razonable, pero la experiencia demuestra que la refinación electrolítica frecuentemente sigue a procesos de extracción energéticamente intensivos y una comparación reciente de los requerimientos de energía de los procesos electrolítico y de alto horno para la producción de zinc, mostró que la ruta pirometalúrgica era la más económica por un margen considerable. Esto era bajo la consideración de que la energía eléctrica para la electrólisis derivaría de una termoeléctrica, pero en Zambia que posiblemente tiene la energía eléctrica más barata del mundo, zinc se funde en un horno de soplo, al contrario que las tendencias mundiales. Los requerimientos energéticos no son los únicos factores a considerar. Algo muy similar ocurre en la metalurgia extractiva de sulfuros de cobre por ejemplo, los procesos pirometalúrgicos son económicamente más ventajosos que los hidrometalúrgicos.

La escala de las operaciones puede ser de importancia y los tonelajes involucrados varían enormemente de metal a metal – de cientos de millones de toneladas por año en el caso de hierro con muchos millones provenientes de una sola planta, hasta unos cuantos cientos de toneladas por año en otros casos, en los que toda una nación se congratula de producir un par de toneladas. En unos pocos casos, la producción de la mena es alta, pero la cantidad real de metal producido es modesta, porque los minerales tienen otros usos en refractarios y productos químicos.

La recuperación de valores en chatarra de metales y aleaciones se está llevando a cabo en grandes y crecientes escalas y a partir de un amplio y creciente rango de materiales. El reciclaje de chatarra de acero está bien establecido en la economía mundial y en el caso de cobre, plomo y metales preciosos, cuando estos están disponibles en cantidades masivas y en formas relativamente fáciles de identificar, estos metales también han encontrado su camino de regreso hacia varias ollas de fusión, por lo general en las etapas de refinación, mezclándose con los respectivos metales primarios. Actualmente hay empresas que funden mezclas seleccionadas, pero muy variadas de aleaciones o materiales de reciclaje, para producir bullones, matas, speisses y escorias, a los que luego les aplican sus habilidades para separar los valores que tienen y refinarlos a calidades comerciales. Los métodos usados se basan exactamente en los mismos principios que se aplican en los procesos extractivos primarios, pero las asociaciones son diferentes a las encontradas en los minerales. Particularmente no existe ganga y la necesidad de emplear procesos de concentración de minerales es muy pequeña, a no ser que se requiera alguna separación de plásticos y de cerámicos. Algunos de los procesos usados son verdaderamente diferentes, con diseños para realizar separaciones que simplemente no se usan en los procesos metalúrgicos clásicos con materiales primarios. Las operaciones que se realizan en las plantas de reprocesamiento de combustibles atómicos caen en esta categoría, con la complicación adicional de que la mayoría de los metales son radiactivos, algunos muy raros e inclusive transuránicos. Sin embargo, aparte de uranio y plutonio que deben ser reciclados, la mayoría de las otras especies no tienen que ser separadas y refinadas, sino solamente preparados adecuadamente para su confinamiento seguro. La hidrometalurgia ahora juega un importante papel en este campo. No se harán mayores

consideraciones en este trabajo sobre los procesos de recuperación de chatarra y de reprocesamiento de combustibles.

ALUMINIO

Minerales: Bauxita es el único mineral importante, una mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con 50 – 60% Al_2O_3 y Fe_2O_3 como la impureza principal, típicamente 10% SiO_2 y con preferencia contenidos más bajos en lo posible.

Reservas: Hay buenas reservas de bauxita en grandes depósitos aislados. Estas son controladas de alguna manera por la Asociación Internacional de Bauxita. Muchas arcillas y rocas, como el mineral alunita ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pueden usarse como otras fuentes de Al y se conocen sus métodos de extracción, pero al presente no son económicamente viables.

Ocurrencia: Grandes depósitos aislados residuales, principalmente en regiones tropicales, como en Queensland, Australia, con el 30% de la producción mundial de bauxita. Jamaica y Brasil producen cerca del 10% cada uno, otros productores importantes son Rusia, Yugoslavia, Hungría, Grecia, Surinam, Francia, India y China. También hay depósitos importantes en Indonesia y Malasia, en Africa occidental y en el Caribe.

Concentración: En el pasado se calcinaba el mineral antes de su embarque. En la actualidad, usualmente se concentra el mineral quebrado a – 500 micras, en plantas cercanas a la mina.

Pre refinación: El mineral triturado se trata mediante el proceso Bayer para producir Al_2O_3 pura. El mineral es digerido por una solución de aproximadamente 30% NaOH a una temperatura entre 150 y 230°C en grandes reactores a presión suficiente como para suprimir la ebullición. Esta presión es de alrededor de 4 atm a la temperatura mas baja y hasta de 30 atm a la temperatura más alta. La razón por el rango de temperaturas está asociada con las proporciones entre monohidrato y trihidrato en la mena. El trihidrato se disuelve con facilidad a 120°C pero el monohidrato requiere mayor temperatura o mayor concentración de NaOH, o ambos. Al subir la temperatura, se incrementa la velocidad a la que la sílice entra en solución y a medida que se incrementa la concentración de NaOH, la subsecuente precipitación de hidróxido de aluminio se hace mas difícil y costosa. En el pasado las menas contenían principalmente al trihidrato y solamente parte del monohidrato se disolvía y colectaba. Hoy muchas bauxitas contienen una alta proporción del monohidrato y debe colectarse todo. El proceso Bayer original ha sido modificado para manejar esta situación. Sílice se disuelve en NaOH como silicato de sodio, pero éste se combina con aluminato de sodio para formar un alúmino silicato insoluble que forma parte del “lodo rojo” de material insoluble, que es principalmente óxido de fierro. Obviamente se pierde alúmina equivalente a la sílice que va a la solución. La solución de NaAlO_2 con NaOH en exceso, se separa del lodo insoluble por asentamiento y filtración. Se puede tratar el

lodo para recuperar la alúmina contenida, si su valor es suficientemente alto. La solución es hidrolizada por dilución en presencia de semillas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ recientemente precipitado, para nuclear la reacción:

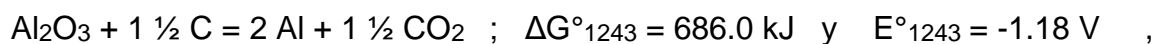


El precipitado se asienta y se filtra, se calcina a $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ a $1200 - 1350^\circ\text{C}$ y embarcado a la fundición que esté cercana a una fuente barata de energía. La alúmina debe estar casi libre de Si y de Fe, porque ambos aparecerían como impurezas en el aluminio después de la reducción. La solución clarificada debe estar concentrada con respecto a su contenido de NaOH para volver a ser usada en los digestores. Esto se logra por evaporación del agua usada para diluir la solución para la hidrólisis. La energía requerida para esta evaporación es un concepto importante de costos y el diseño del proceso debe ser tal que disminuya estos costos. Podría ser preferible perder algo de Al en el lodo rojo, que incurrir en costos crecientes en la evaporación.

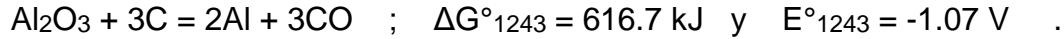
Extracción: Al_2O_3 se reduce electrolíticamente mediante el proceso Hall – Heroult. Se disuelve en una mezcla fundida de criolita sintética (Na_3AlF_6), AlF_3 y CaF_2 (alrededor de 87:5:8) a 970°C y electrolizada entre un ánodo consumible de carbón y un cátodo de carbón que es el recubrimiento de la celda. En las celdas el electrolito fundido está cubierto con una costra y una capa profunda de alúmina fina, que actúa como un recipiente de la alimentación y como aislante sobre el baño. Los gases que ascienden deben ser extraídos, lavados para remover compuestos de fluor y completamente oxidados a CO_2 antes de su contacto con la atmósfera. La alúmina disuelta en el baño varía entre 8% y 1.5% (ver Fig. 93). Cuando es muy baja su disolución, se desarrolla una alta resistencia en el ánodo y debe incrementarse el contenido de Al_2O_3 en solución, rompiendo la costra sobre la celda e introduciendo mediante agitación calcina fresca. El ánodo de carbón reacciona con oxígeno y se consume. El metal se colecta al fondo de la celda y es extraído a intervalos por succión. La preparación de los ánodos es una parte importante del proceso. Se usan coques especiales con bajo contenido de cenizas, porque la ceniza contribuye con la mayoría de impurezas en el metal. El proceso es continuo en baterías de celdas conectadas en serie. Celdas individuales pueden sacarse para restaurar su recubrimiento, según se requiera. Las celdas operan con $6 - 7 \text{ V}$ y las densidades de corriente son hasta de $10,000 \text{ A/m}^2$ de superficie de cátodo, con corriente total de cerca de 10^5 A . La eficiencia de corriente es cerca del 90%.

Si la reacción de celda fuera: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + 1 \frac{1}{2} \text{O}_2$ a 970°C ,

Como $\Delta G^\circ_{1243} = 1279 \text{ kJ}$, el potencial reversible de la celda necesario para disociar la alúmina sería $E^\circ_{1243} = -2.21 \text{ V}$. Si se incluye la combinación de oxígeno con carbón en el ánodo en la reacción electroquímica, la energía libre es mucho más pequeña. Para:



y para:



Sujetos a pequeños ajustes por desviaciones de las actividades y fugacidades respecto a la unidad. En la práctica, los gases que salen de las celdas contienen entre 30% y 50% de CO, pero ahora se piensa que CO₂ es el principal producto de la reacción anódica. Y que la mayor parte del CO que se produce por reacciones laterales entre CO₂ y Al y Na metálicos disueltos en el electrolito. Esto disminuiría la eficiencia de corriente dado que el Al así oxidado, tendría que ser reducido por una segunda vez. Cualesquiera que sean los mecanismos involucrados, se verá que casi la mitad de la energía requerida para descomponer a la Al₂O₃, está provista por la oxidación de carbón y el resto por electricidad. En la práctica la caída de potencial por celda es de 6 V, siendo la diferencia debida a sobrepotenciales en el ánodo y en el cátodo y al potencial necesario para impulsar la muy elevada corriente contra las resistencias de las barras conductoras y del electrolito. Esto último es muy importante porque la energía (I²R) que allí se disipa, es requerida para mantener la temperatura del electrolito. Como la corriente está determinada por la resistencia total de la línea de celdas en serie, es esencial que la resistencia en cualquier celda unitaria no se desvíe mucho de su valor preestablecido, de lo contrario su temperatura fluctuará. La resistencia del electrolito está determinada por su composición y temperatura, así como de la geometría de la celda. Los sobrepotenciales dependen de la magnitud de la corriente, subiendo si se incrementa la velocidad de producción.

La energía mínima requerida para producir 1 kg de Al a partir de Al₂O₃ puede calcularse del valor de la energía libre dado arriba y es de 6.70 kWh. Si la mitad de ésta es proporcionada por la oxidación del carbón del ánodo, cerca de 3.35 kWh tiene que proporcionarse por medio de energía eléctrica, y si el voltaje de celda es 5 veces el potencial reversible para la reacción efectiva, la demanda total de energía eléctrica es 16.75 kWh por kg de Al, sujeta a alguna variación en la práctica. Además se consumen alrededor de 0.5 kg de carbón del ánodo. Obviamente es una ventaja si se dispone de una fuente barata de electricidad para este proceso y muchas fundiciones están cerca a las estaciones hidroeléctricas. En años recientes han habido algunos casos de fundiciones construidas en las proximidades de estaciones convencionales y nucleares de energía. Si una estación termonuclear a base de carbón tiene una eficiencia de conversión de 30%, quemará cerca de 7.5 kg de carbón para dar 16.75 kWh de energía eléctrica. Solo en circunstancias especiales puede el precio de este carbón ser suficientemente bajo como para permitir que el proceso se lleve a cabo en forma rentable.

Procesos alternativos para el tratamiento de minerales diferentes a la bauxita, han estado bajo consideración por muchos años. De alguna importancia es el proceso Alcoa de fusión, del que se dice requiere solo cerca de 10 kWh de energía eléctrica por kg de Al. La alúmina se convierte a AlCl₃ que es electrolizado. El cloro recircula. Además del ahorro en energía este nuevo proceso evita los problemas asociados con las emisiones de fluor que dan muchos problemas en el proceso Hall – Heroult.

Refinación: El producto del proceso Hall – Heroult es suficientemente puro para la mayoría de los propósitos, pero el metal más puro proviene de celdas recientemente recubiertas con carbón. Los metales menos puros de celdas más usadas se dirigen a aplicaciones de aleaciones, lingotes de fundición o desoxidantes. Una pequeña porción puede refinarse por otros métodos pirometalúrgicos.

ANTIMONIO

Minerales: Antimonita o estibina (Sb_2S_3) es el principal mineral. Un sulfuro complejo llamado tetrahedrita se halla en minerales de Cu, Pb y Ag y una buena proporción de Sb se obtiene como subproducto de estas menas.

Reservas: Aparentemente adecuadas.

Ocurrencia: Ampliamente esparcida en pequeñas cantidades, pero la producción se concentra en China (25% del total), Bolivia, Africa del Sur, México y Tailandia, Rusia también tiene una elevada producción, cerca a la mitad de la de China. Otras fuentes que suman un 15% son esencialmente como subproductos de otras metalurgias, del plomo por ejemplo.

Concentración: Se usan diversos métodos gravimétricos y de flotación en minerales pobres. Menas ricas y concentrados son sometidos a “licuación” por calentamiento en crisoles con fondos perforados. A través de estos puede chorrear el sulfuro fundido y así liberarse de la ganga aproximadamente a $550^{\circ}C$. También se puede efectuar esta operación en un horno de solera inclinada, pero ocurre mucha oxidación y volatilización.

Extracción: Una tostación oxidante convierte al antimonio en óxido volátil Sb_2O_3 a $450^{\circ}C$ en ambiente cuyo ingreso de aire sea restringido. O bien, a mayor temperatura, $550^{\circ}C$, se convierte en óxido no volátil, Sb_2O_4 , cuando se tiene que efectuar una separación de la ganga. La tostación oxidante a $450^{\circ}C$ para producir Sb_2O_3 volátil se llama proceso “fuming” o de volatilización. El óxido recuperado se somete a reducción con carbón y con fundente apropiado, Na_2CO_3 en crisoles, hornos de reverbero, rotatorios o en hornos de soplo. También se puede usar fierro como agente reductor para una reducción directa de sulfuros pobres de antimonio en un pequeño horno de soplo. De esta manera se forma una mata con el FeS producido y otras impurezas sulfuradas que se escorifican con Na_2S que proviene de sales de sodio que se añaden a la carga. Este constituyente reduce la gravedad específica de la mata y así facilita la separación de las fases metal y mata. El antimonio crudo producido de esta manera tiene un alto contenido de Fe, que se tiene que remover por licuación antes de los otros procesos de refinación. En todas las etapas de estos procesos, se forma Sb_2O_3 volátil y debe ser recuperado en cajas de humos para recircular al sistema y evitar pérdidas de Sb.

Refinación: Se emplea refinación pirometalúrgica clásica añadiendo azufre para remover Cu y Fe, seguida de oxidación de arsénico y empleo de gas natural bajo la acción de un escorificante apropiado. El aspecto estrellado del metal se logra por congelamiento lento bajo una capa especial de fundentes, los que se mantienen fluidos hasta que solidifica el metal. Este antiguo indicador de calidad ya no tiene significado actualmente. Plomo es difícil de separar y si está presente, se acostumbra dejarlo para fabricar plomo antimonial.

ARSENICO

Minerales: Oropimente (As_2S_3) y rejalgar (AsS) se usan desde hace siglos como pigmentos amarillo y rojo. Actualmente todo el As proviene de los polvillos (humos) de las plantas pirometalúrgicas de Pb, Cu, Zn, Sn, Au, etc. porque el elemento está comúnmente asociado con todas las menas sulfurosas.

Reservas: El problema es cómo deshacerse del As, y no dónde encontrarlo.

Ocurrencia: En asociación con minerales sulfurosos de toda clase en todo el mundo.

Concentración: Los polvillos o humos generalmente recirculan a través de plantas de sinterización de tal manera que mientras el metal de importancia está siendo recuperado, los elementos menores como As, se están concentrando en los gases y humos. Cuando han llegado a una concentración adecuada, los polvillos se retiran de la circulación y se los envía a procesos de separación para la comercialización de As, o en su defecto para su confinamiento.

Extracción: As_2O_3 sublima o volatiliza a unos 1100°C a partir de los polvillos en cualquier tipo de horno y es purificado mediante una serie de sublimaciones fraccionadas y condensaciones en cámaras de ladrillo, llamadas "cocinas". Solo se producen pequeñas cantidades de As elemental, As_2O_3 se reduce con carbón en retortas de fierro, el elemento sublima a 616°C y es recolectado ya sea como amorfo o en forma metálica en un condensador refrigerado por agua. As se comercializa principalmente como As_2O_3 o después de convertirse en otro compuesto.

BERILIO

Minerales: La única fuente de berilio es el mineral Berilo ($3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) que ocurre en pegmatitas graníticas. En 1985 la ex Unión Soviética fue el primer productor mundial (1900 t), seguida de Brasil (900 t) y Madagascar (130 t), con pequeñas cantidades de Zimbabwe, Rwanda y Argentina.

Concentración: Principalmente por concentración manual de los cristales más grandes entre la mena triturada.

Extracción: Pre refinación o concentración química a BeO o a BeF₂ puros. El mineral es sinterizado con materiales alcalinos o fundido para obtenerse Be soluble y precipitar otros elementos por métodos “húmedos” estándar. El hidróxido o el cloruro puro es convertido a (NH₄)₂BeF₄ que cristaliza de la solución y se quema a BeF₂. Este se reduce con Mg bajo una escoria que contiene exceso de BeF₂ a 1300°C. En esta etapa, Mg es la principal impureza. Una ruta alternativa es produciendo BeCl₂ puro por destilación fraccionada y electrodeposición de Be a partir de una solución fundida de su cloruro en NaCl. Fusión por arco al vacío es una etapa final necesaria.

BISMUTO

Minerales: Bismuto nativo ocurre en cantidades apreciables y como bismutinita (Bi₂S₃) y ocre de bismuto (Bi₂O₃), generalmente asociados con otros depósitos sulfurados.

Reservas: Actualmente la producción de bismuto probablemente está atada a la producción de plomo.

Ocurrencia: Ampliamente diseminado, pero buenos minerales de bismuto están restringidos a muy pocas áreas. Los principales productores son Australia, México, Perú y Japón. Pequeñas producciones provienen de USA, China, Bolivia, Canadá y Sur Corea.

Concentración: Por técnicas estándar para menas pobres. Mineral rico nativo puede licuarse como en el caso de Sb. Se puede efectuar una tostación volatilizante a una temperatura cuidadosamente controlada para eliminar As y Sb como óxidos.

Extracción: Similar a la de Sb. Una oxidación (tostación) puede anteceder a la fusión reductora, o el sulfuro de Bi puede fundirse con carbón y Fe. El Fe sirve para atrapar al S y formar una mata, liberando a Bi. El principal fundente es Na₂CO₃. Bi se recupera como subproducto de los lodos anódicos de la refinación electrolítica de Pb y de Cu. El proceso es complicado y depende de la cantidad de Bi presente. Una oxidación controlada de los lodos fundidos elimina la mayor cantidad presente de Pb, Sb y As por drosseo o por volatilización. Luego, a mayor temperatura se continúa la oxidación de Cu y Bi que van a formar escoria, dejando los metales preciosos intactos. Esta escoria de Cu y Bi puede reducirse para dar Bi metálico impuro que puede purificarse electrolíticamente. Tantos pasos que se tienen que seguir son justificados por el hecho de que se pueden recuperar en el proceso, otros metales más valiosos.

CADMIO

Minerales: El único mineral importante, grenokita (CdS), ocurre solo como un constituyente menor en minerales de Zn, Pb o Cu. Cd siempre se recupera como subproducto de la extracción de uno de estos metales, de los polvillos que se colectan

en las cajas de humos o precipitadores electrostáticos, o de soluciones de lixiviación o destilados.

Reservas: La disponibilidad está limitada aproximadamente al 0.3% de la producción de Zn.

Ocurrencia: Ampliamente disperso como el Zn. Una gran proporción de la producción de Cd se da en Europa, Japón y USA, principalmente a partir de minerales de Zn importados de diversas partes del mundo. La producción de Cd en México proviene también de la producción de Zn.

Extracción 1: *A partir de polvillos pirometalúrgicos* – El polvillo puede recircular a través de un horno de soplo de plomo o de una planta de sinterización de concentrados de Zn, hasta que la concentración de Cd garantice su posterior tratamiento. El polvillo es lixiviado con ácido sulfúrico bajo condiciones diseñadas para mantener al Pb insoluble como PbSO₄. La solución es purificada de As, Sn y Cu en una serie de tratamientos químicos y luego se deposita el Cd ya sea por electrólisis o por desplazamiento de la solución por Zn. En este caso, forma una esponja que debe ser fundida y podría requerir refinación para eliminar Zn por electrólisis.

Extracción 2: *A partir de soluciones de lixiviación* – Cd en los licores de la lixiviación de concentrados de Zn, precipita con polvo de Zn y el precipitado lodoso contiene Zn, Cu, Pb y otras impurezas. Debe volver a llevarse a solución y de ésta se eliminan los metales indeseables. Luego el Cd puede recuperarse como se mencionó líneas arriba.

Extracción 3: *De destilados* – Cd se concentra en los primeros vapores que salen de las retortas de Zn. De lo contrario, podría aparecer como impureza en lingotes crudos de Zn. En cualquier caso Cd es recuperado por destilación fraccionada. También puede presentarse Cd en los destilados de las retortas verticales y de los hornos de soplo de Zn, y se recupera de estos de la misma manera.

COBALTO

Minerales: Sulfuros, arseniuros, y arsenosulfuros, tales como la cobaltita (CoAsS) y la esmaltita (CoAs₂), se encuentran en menas de Cu y Ni con piritas o en menas de Pb. Cuando Co es el principal metal presente, también está presente con frecuencia Ag u Au. Algunos depósitos ya están oxidados y en Nueva Caledonia ocurre un óxido hidratado de Cr y Mn, asbolita, como residuo de la misma serpentina que dio origen al famoso yacimiento de Ni en ese lugar.

Reservas: Pocas reservas. La producción es altamente dependiente de Zaire.

Ocurrencia: La principal fuente de aprovisionamiento es Zaire. También se produce en Zambia, Australia, Canadá, Cuba, nueva Caledonia y algunos países de la ex Unión Soviética.

Extracción: Un amplio rango de técnicas. La escala de producción es usualmente pequeña y el método a menudo está impuesto por el principal proceso de extracción a partir del que se produce Co como subproducto. Algunos minerales oxidados en Shaba son suficientemente ricos para justificar un proceso primario para Co. Concentración por flotación hasta cerca de 8% Co, seguida de electrofusión para obtener una aleación Fe – Cu – Co que se embarca para posterior tratamiento por lixiviación y deposición electrolítica de Co. Mas a menudo Co se concentra en una mata o speiss que posteriormente es concentrado por cuidadosos métodos de fusión para producir un speiss rico en Co, el que es llevado a solución por lixiviación con ácido y tratado química o electrolíticamente para la máxima recuperación de valores. Alternativamente, el speiss puede tostarse a óxido o sulfato, que puede ser lixiviado para después pasar a electrólisis. En Zambia se tuesta un concentrado de 9% Cu y 3%Co a 700°C en un reactor de lecho fluidizado, para producir sulfatos solubles de Cu y Co, mientras se retiene a Fe y a otros metales pesados como óxidos insolubles. El Cu se remueve de la solución en forma electrolítica en dos etapas. Fe y otros metales pesados se remueven químicamente en una secuencia elaborada de precipitaciones con cal y redisolviendo con ácido sulfúrico bajo estricto control de pH. Un tratamiento final con carbón activado para eliminar orgánicos e iones sulfuro, produce una solución clara, prerrefinada de CoSO_4 a pH 6.2 de la que Co puede depositarse por electrólisis en cátodos de acero inoxidable. Los cátodos se trituran, se desgasan al vacío y se trabajan y pulen para el mercado. La única impureza importante es Ni, cerca de 0.2%, una concentración significativa solo en caso de argumentos sobre la suposición de que más de 0.1% Ni es peligroso para la salud.

COBRE

Minerales: Sulfuros primarios y secundarios – calcosita (Cu_2S), calcopirita (FeCuS_2), bornita ($\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{CuS}\cdot\text{FeS}$) y otros de menor importancia. Minerales oxidados secundarios – cuprita (Cu_2O), brochantita ($\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$), azurita ($(2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2)$) y crisocola ($\text{CuSiO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). También Cu nativo pero ya muy escaso. Asociado con Fe y a menudo con Ni, Au, Ag, Pt y trazas de Se, Te, Zn, Mo, As, Sb, etc. Cu, usualmente en el rango de 0.5% a 2% con cuarzo, ganga de granito o de piedra caliza y a menudo altamente diseminado. Los minerales de muy baja ley generalmente se explotan a cielo abierto.

Reservas: A pesar del elevado ritmo de extracción, las reservas aún son buenas pero la ley de cabeza está continuamente disminuyendo. Una gran cantidad de Cu podría finalmente provenir del suelo oceánico en forma de nódulos.

Ocurrencia: Ampliamente diseminado en América desde Chile, pasando por Perú y Centroamérica, hasta México, USA y Canadá. También en Zaire, Zambia, Africa del Sur, Australia, Filipinas, China, Europa Oriental y Japón. Inclusive Irán puede probablemente satisfacer sus necesidades domésticas de Cu con su propia producción. El reciclaje de chatarra de Cu está muy bien organizado. Costos de producción tienden

a ser altos en relación a los precios mundiales del metal, de modo que la rentabilidad es baja. Los costos de producción de Chile son bajos, lo que hace que Chile domine el mercado de Cu.

Concentración: Esencial, excepto cuando se aplica lixiviación in situ o en montones. Compleja según los minerales mezclados respondan a los diferentes reactivos y procesos. Por flotación pueden alcanzarse concentraciones mayores a 25%Cu.

Extracción 1: Más del 80% del cobre primario se produce por vías pirometalúrgicas. La ruta estándar se basa en desarrollos modernos del viejo proceso Welsh – tostación parcial del concentrado remueve algo del azufre para preparar la carga y alimentarla al horno de reverbero donde todo el Cu va a formar mata con algo de Fe. Mientras el resto de Fe, como FeO ayuda a escorificar la ganga produciendo una escoria baja en Cu, que se descarta. Desde hace ya mas de 30 años no se realiza tostación por cuestiones energéticas que ayudan a la fusión directa de los concentrados sulfurados. La fusión matificante puede realizarse en hornos de reverbero, de soplo, o eléctricos, siendo todos estos considerados clásicos, convencionales o antiguos y prácticamente obsoletos. Los procesos de fusión relámpago, instantánea o flash, que se utilizan ya por mas de cincuenta años, tienen altas productividades y son térmicamente muy eficientes, pero tienen la desventaja de que las pérdidas de cobre a la escoria son altas y es necesario un tratamiento para su recuperación.

La mata, que puede contener entre 20 y 65% Cu como Cu_2S , siendo el resto principalmente FeS, es transferida en estado fundido a un convertidor Peirce – Smith que está recubierto con ladrillos de cromo – magnesita, que en su superficie interior van recubiertos a su vez con una capa de magnetita fundida in situ para su mayor protección y duración. La mata se convierte a “cobre blanco” (Cu_2S) por oxidación con aire, se saca la escoria producida y se rellena con mata fresca, se sopla y se continúa el ciclo hasta que el reactor está lleno de cobre blanco. Finalmente se sopla para convertirlo en cobre blister o ampollado, que es moldeado en grandes lingotes. El óxido de hierro formado es escorificado con sílice y desnatado en cada etapa. La escoria contiene entre 4 y 10% Cu, principalmente como glóbulos incrustados de mata o de metal en la etapa final de soplado y algo como óxido, también es rica en magnetita (alta relación O/Fe). Como la escoria por lo general retorna al horno de fusión para la recuperación de Cu, y como es posible que este horno tenga sus propios problemas de magnetita, se tiene especial cuidado en mantener los niveles de magnetita lo más bajos posibles en cada etapa del proceso. En algunas plantas se realiza la recuperación de escorias por molienda y flotación. Una alternativa menos costosa sería para el soplo a cada etapa intermedia un poco antes de que se complete y vaciar la escoria formada, antes de que la relación O/Fe llegue a los valores de magnetita. También se forma magnetita alrededor de las toberas y debe removerse forzosamente de tiempo en tiempo. El cobre blister producido contiene alrededor de 98 a 99.5% Cu, Au y Ag que son de mayor importancia, metales del grupo de Pt y algo de S siempre presente, así como Fe, Ni, Co, Se, Te, As y Sb. Cobre blister es comercial internacionalmente, pero requiere de refinación antes de su uso.

Los avances recientes en la extracción pirometalúrgica de Cu incluyen varios intentos de desarrollar un proceso continuo en el que la mata producida es oxidada a blister en el mismo reactor. Las pérdidas de cobre a la escoria son mayores que en los procesos convencionales y las impurezas en el blister también son mayores, pero los desarrollos de Canadá, Japón y Australia se están aproximando a la viabilidad comercial. Así mismo, continuamente se están examinando métodos para recuperar cobre de las escorias de fusión flash, por asentamiento, lixiviación y flotación. Es de gran importancia el creciente uso de oxígeno de grado industrial tanto en fusión como en conversión, que entre otras ventajas, disminuye el uso de combustibles adicionales. Las temperaturas más elevadas que se alcanzan en las zonas de asentamiento de estos nuevos hornos o procesos, conducen a mejores separaciones de mata y escoria y retrasan la formación de incrustaciones de magnetita en el refractario. Los gases arrastran menos finos y polvillo y son más ricos en SO_2 , lo que hace que la fijación de S sea más económica. El soplo de aire enriquecido de oxígeno en los convertidores, permite agregar cantidades controladas de concentrados verdes directamente al convertidor.

Un interesante desarrollo es la separación de las dos etapas de conversión; en la primera etapa, el reactor más grande se mantiene lleno de mata de alto grado, siendo rellenado continuamente con mata de otros hornos y continuamente soplado para reducir el contenido de Fe. La escoria también se remueve continuamente y periódicamente se pica cobre blanco para convertirlo a blister en otro reactor más chico. Este desarrollo chileno de la década de 1980 está siendo adoptado en varias fundiciones y podría bien convertirse en estándar.

El proceso TORCO (Treatment of refractory copper ores) utiliza una sofisticada técnica pirometalúrgica, que se aplica a algunos minerales oxidados o silicatos que no responden ni a flotación ni a lixiviación. Mineral finamente molido es precalentado en un horno de lecho fluidizado con carbón pulverizado. Luego pasa a un reactor con carbón vegetal y NaCl a 900°C , en el que se produce Cu_2Cl_2 gas, mismo que se reduce mediante H_2 del carbón vegetal con la deposición de partículas de Cu metálico sobre la superficie del carbón vegetal. El carbón metalizado es separado de la ganga por flotación y se funde para producir cobre líquido. Este es un proceso costoso que se usaría solo para minerales refractarios y solo si contienen suficientes valores que justifiquen el costo adicional.

Extracción 2: Solo menos del 20% del cobre primario se extrae por métodos hidrometalúrgicos. La lixiviación se usa con los minerales oxidados de cobre. Los minerales sulfuros pueden lixiviarse con reactivos oxidantes, pero lentamente y a presión. También podrían lixiviarse los minerales sulfurosos, después de una tostación a óxidos o preferentemente a sulfatos, pero sería un contrasentido dado que la energía generada en la oxidación se perdería. Además si hay metales preciosos con los minerales de cobre, tendrían que realizarse varios pasos adicionales para poder recuperar esos valores más importantes que el mismo Cu. Los metales nobles se colectan con excelente facilidad en una mata de cobre. Las técnicas de lixiviación frecuentemente se aplican in situ a los tiraderos o diques de colas, durante años, para

recuperar el poco cobre descartado por los procesos convencionales de concentración. El licor de lixiviación finalmente puede ser ajustado a contenidos de baja acidez y baja concentración de Fe^{3+} por contacto prolongado con mineral fresco. El cloruro tendría que ser reducido con cemento de cobre para precipitar Cu_2Cl_2 . Si hay Mo, debe ser eliminado con SO_2 antes de enviar la solución a electrólisis con ánodos de Pb – Te. Níquel y otros valores deben removerse del electrolito que después recircula a la planta de lixiviación. En Zambia se minan hidráulicamente enormes diques de colas con hasta 1% Cu y se lixivian con agitación para recuperar los valores. El lixiviante está muy diluido y debe ser clarificado y concentrado por extracción solvente antes de la electro obtención. Los cátodos producidos por electro obtención son también otra forma internacionalmente comercial, pero también en este caso se requiere refinación para su uso. Un producto menos puro, obtenido por cementación con chatarra de Fe requiere mayor refinación.

Refinación: Se espera que el cobre blister sea impuro, pero las impurezas generalmente incluyen a los metales preciosos. Los cátodos, ya sea obtenidos por refinación electrolítica o por electro obtención, serán mucho más puros y no contiene metales preciosos. Cobre blister debe refinado pirometalúrgicamente para oxidar a la mayoría de las impurezas no nobles hasta concentraciones muy bajas. En ausencia de metales preciosos, esto puede realizarse hasta que el metal sea lo suficientemente puro para uso en aleaciones y para propósitos no eléctricos. Después se deberá ajustar el oxígeno mediante inyección de gas natural hasta que la muestra de metal fundido solidifique en un botón nivelado, sin ampollas. En efecto el H_2 del gas natural reduce el contenido de oxígeno en exceso. El botón de muestra debe mostrar mínima evolución de H_2O al solidificar, indicando que se alcanzó un contenido de oxígeno suficientemente bajo. El cobre es luego moldeado en ánodos para la refinación electrolítica, especialmente si el Cu contiene metales preciosos. En la refinación electrolítica el Cu se deposita en delgadas láminas iniciales de Cu que actúan como cátodos. Los metales preciosos van a los lodos anódicos, ya sea para ser colectados en una tela que envuelve al ánodo o caen hasta el fondo de la celda. Otras impurezas presentes en el ánodo, se disuelven en el electrolito (ácido sulfúrico), de donde deben ser removidos químicamente en un circuito secundario continuo. Los cátodos, especialmente los de electro obtención, deben ser refinados para remover hidrógeno y para reducir más las trazas de cualquier metal todavía presente, mediante un tratamiento final de oxidación, antes de ser ajustados por oxígeno y moldeados para fabricar barras para alambre.

Los principales grados de cobre son granalla dura de cobre (tough pitch copper) , cobre desoxidado con fósforo y cobre de alta conductividad libre de oxígeno. El cobre para granalla dura es desoxidado por poling o mediante gas natural hasta que al moldearse solidifica con una superficie uniforme. Esto significa un contenido de oxígeno de 0.015 – 0.04% con solo trazas de hidrógeno y menos de 0.001% azufre. Tiene una buena conductividad eléctrica porque el oxígeno precipita trazas de Fe y otras impurezas del cobre. El cobre granalla dura no puede ser fácilmente soldado con gas, de modo que el cobre que se requiere soldar, debe ser desoxidado con 0.01 – 0.05% de fósforo. Esto desiguala la conductividad eléctrica. Si se requiere conductividad y soldabilidad, se necesita un tratamiento especial con carbón para producir el grado libre de oxígeno con

menos de 0.001% O. Solo se fabrica una pequeña cantidad de esta calidad. Actualmente la prueba de la superficie uniforme es reemplazada por mediciones continuas de la concentración de oxígeno, por medio de un electrodo en estado sólido muy sensible al oxígeno.

CROMO

Minerales: El único mineral importante de Cr es la cromita espinela ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), que siempre está diluida con otras espinelas. Pueden presentarse minerales ricos con 30% Cr. Los minerales buenos, con la composición adecuada, van a la fabricación de refractarios.

Reservas: Aún se dispone de minerales de alto grado.

Ocurrencia: Africa del Sur y la ex Unión Soviética producen cerca del 30% de la producción mundial de cromita, cada uno, y juntos poseen casi el 80% de las reservas mundiales conocidas, aparentemente la mayoría de estas en Africa del Sur. El resto de la producción de este material altamente estratégico proviene de Turquía, Zimbabwe, Brasil, Chipre, Filipinas, Albania y Nueva Caledonia.

Concentración: Generalmente muy poca o ninguna, aparte de concentración manual, excepto cuando se maneja mineral de muy baja ley.

Extracción 1: *Para ferroaleaciones* – Mineral de cromita finamente molido se funde en un horno eléctrico de arco con antracita más que suficiente para reducir Cr y Fe. El contenido de Cr de la aleación es cerca de 60%, dependiendo del grado del mineral. El contenido de carbón será del rango de 1 a 8%, dependiendo del exceso utilizado; menores contenidos de carbón significan menores producciones de metal. Ferrocromo de bajo carbón puede producirse usando ferro silicio como agente reductor en lugar de antracita, o por oxidación de ferroaleaciones de alto carbón con mineral de cromita en una segunda operación de fusión (como en la fabricación de acero). El principal desarrollo en años recientes, es la aplicación del calentamiento por arco de plasma a la fusión de mineral fino.

Extracción 2: *Para Cr puro* – Se necesita un extenso proceso de pre refinación. Se forma cromato de sodio en una tostación sinterizante con Na_2CO_3 , se lixivia el producto sinterizado y la solución se purifica con respecto a Cr. Se obtiene $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ puro por cristalización y se convierte a Cr_2O_3 puro por reacción con azufre,



El óxido puede ser reducido con carbón vegetal, o con Al en un proceso térmico. Es necesario un precalentamiento de la carga para asegurar una completa fusión. También es posible la extracción electrolítica de una solución de cloruros.

ESTAÑO

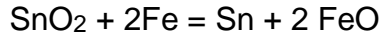
Minerales: Casiterita (SnO_2) es el único mineral importante. Ocurre en depósitos filonianos, pero la mayor parte se obtiene de yacimientos aluviales (veneros y placeres). Estanita (SnS_2 con Cu_2S y FeS) ocasionalmente atrae alguna atención.

Reservas: Una creciente demanda no podría ser rápidamente satisfecha, pero probablemente hay una gran reserva en lodos profundos no atractivos, en las cumbres elevadas sobre los placeres. Su explotación está afectada por las fluctuaciones de los precios, que siguen a los amplios ciclos de oferta/demanda, a pesar de los arreglos entre países productores y consumidores. Los elevados precios en la década de 1970 causaron sobreproducción y un colapso en los precios a mediados de los años de 1980. Esto a su vez causó el cierre de varias operaciones marginales, incluyendo algunas que habían reanudado operaciones en Inglaterra y en Bolivia.

Ocurrencia: La distribución geográfica es muy dispareja. Grandes reservas se tienen solo en Malasia, China, Tailandia, Indonesia, Brasil, Bolivia, la ex URSS, Australia y los países del sur de África; pero Nigeria e Inglaterra actualmente producen muy poco estaño. Cerca de dos tercios de todo el estaño es minado por dragas. Los placeres pueden tener valores más bajos que 0.02% Sn y todavía ser trabajables, porque los granos de SnO_2 son mucho más densos que la ganga. Depósitos no profundos de lodos, a menudo se explotan mediante minado hidráulico (usando jets de agua a alta presión). La minería profunda es relativamente muy costosa e inatractiva a menos que estén presentes otros valores.

Concentración: La grava es clasificada y todo el estaño se concentra en la fracción fina. Mayor clasificación y concentración gravimétrica con jiggs y mesas para las fracciones más densas de los finos, producen con facilidad un concentrado de 50% Sn. El tratamiento de minerales de yacimientos muy profundos es más complejo y a veces se utilizan etapas separadas solo para eliminar impurezas individuales, por ejemplo separación magnética de la wolframita ($(\text{FeMn})\text{WO}_4$); flotación para eliminar sulfuros, tostación clorurante seguida de lixiviación para separar Fe, Cu, Zn, etc. SnO_2 es muy frágil y no debe ser sobremolido. Químicamente es muy refractario y normalmente se queda en el residuo después de cada tratamiento. La flotación de casiterita usando ácido oleico como colector es posible y se practica en Bolivia; esto elimina las etapas de cloruración y lixiviación.

Extracción: Una primera fusión con carbón en un horno adecuado (puede ser reverbero, rotatorio, eléctrico, de lanza, etc.), produce estaño casi puro y una escoria rica en estaño (entre 10 y 30% Sn). Se requiere una temperatura de 1250°C para asegurar la reducción del Sn de esta escoria. La escoria se vuelve a fundir, o líquida se vuelve a tratar, con carbón y piedra caliza a una temperatura más elevada para producir “cabezas duras” – aleaciones de 95% Sn – 5% Fe – y una escoria baja que podría requerir otra etapa de tratamiento. Las cabezas duras se funden con concentrados frescos y escorificantes silíceos para que ocurra la reacción:



escarificándose el FeO con SiO₂.

Debido al valor de Sn, que todavía es apreciable (cerca de \$U.S. 2.50/libra fina), se utiliza la volatilización de Sn de las escorias de fusión, para descartar escorias finales con 0.2% Sn. **Esto es pirometalurgia típica.** La escala de las operaciones es frecuentemente pequeña o mediana. El tratamiento de minerales sulfurosos puede iniciarse con una volatilización cuyo producto típico sería un concentrado de polvillos de SnO₂ con 50%Sn.

Refinación: El estaño de los concentrados aluviales requiere muy poca refinación, principalmente por licuación para remover Fe como FeSn₂ y finalmente inyectando aire o vapor al metal líquido. La licuación consiste en fundir los lingotes de metal crudo en un pequeño reverbero inclinado que permite al estaño líquido fluir libremente a una temperatura justo por encima de su punto de fusión, dejando sólidos a los residuos de “cabeza dura”. Aleaciones menos ricas en Sn pueden licuarse a temperaturas mayores. El estaño de menas complejas, filonianas, también debe ser licuado, pero además requiere otras etapas de refinación para remover otras impurezas. Mediante drossing (drossing – enfriamiento lento para producir sólidos insolubles) se eliminan Fe y Zn por oxidación, Cu se elimina con adición de azufre y agitación, adición de Al elimina As y Sb, Pb se elimina por cloruración o por refinación al vacío, en este caso también se eliminan Bi, y parcialmente As y Sb; si no se cuenta con refinación al vacío, Bi puede eliminarse con adición de Ca y Mg. Bi se elimina fácilmente mediante cristalización controlada, con la utilización de un “cristalizador chino” de uso relativamente simple y efectivo. **Todos estos procesos también son pirometalurgia típica.** Puede usarse electrólisis para eliminar Fe, Pb, Bi, Sb, As y Cu, pero es un proceso lento y caro.

FIERRO

Minerales: Las principales fuentes de hierro en la actualidad son minerales ricos de hematita (Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄), con pequeñas cantidades de ganga de sílice. Limonita (Fe₂O₃ 3H₂O) y siderita (FeCO₃), ambos de bajas leyes, con ganga silíceo arcillosa y alto contenido de P, todavía se explotan en algunos lugares como en Inglaterra y Europa. Pero el bajo costo del transporte masivo de minerales ricos hace que su importación por mar para su fundición en lugares costeros, sea mucho más atractivo. El contenido de Fe está normalmente en el rango de 50 – 70%, pero se han fundido también minerales de 20%Fe cuando contenían los fundentes necesarios en la misma mena.

Reservas: Inmensas. Especialmente si se incluyen las taconitas pobres que yacen debajo de las hematitas ricas.

Ocurrencia: Muy amplia, pero en muchos países en los que se desarrollaron inicialmente las industrias siderúrgicas, las reservas minerales ya están agotadas. USA,

Europa y Japón importan muy altas proporciones de sus requerimientos, pero China, India, Corea y los países que formaban la Unión Soviética, son probablemente autosuficientes. Los principales exportadores de minerales de hierro son Australia y Brasil, con pequeñas cantidades que salen de Chile y Venezuela, Liberia y Mauritania, Canadá y Suecia. Los países mencionados dan cuenta del 94% de la producción mundial, que es alrededor de los 480 millones de toneladas anuales.

Concentración: El mineral grueso es triturado a unos 30 mm y la fracción – 10 mm se separa para sinterización. Ocasionalmente se practican separaciones magnética y en medios pesados, con minerales en los que Fe está distribuido en nódulos o como partículas. Antes de la separación magnética, puede hacerse una tostación magnetizante. Es práctica común preparar “camas” de mezclas de diferentes minerales, antes de alimentarlos a peletización y/o a sinterización con el propósito de tener una alimentación física y químicamente uniforme para el alto horno para mejorar la uniformidad de operación y del producto. Todos los finos, todos los minerales blandos, y algunos minerales que son difíciles de reducir, se convierten a sinter o a pellets, dependiendo de su naturaleza, para mejorar su reducibilidad y sus características de flujo a través del alto horno. Estas etapas costosas se vuelven necesarias a medida que se incrementa el tamaño del alto horno.

Extracción: Pirometalurgia típica. El mineral se funde en altos hornos de gran capacidad, con coque duro y piedra caliza para producir hierro impuro llamado arrabio que contiene alrededor de 4%C y escoria con una relación CaO/SiO_2 entre 1.2 y 1.4, alrededor de 5%MgO y 12% Al_2O_3 . Con temperatura de 1550°C en el crisol. Con un potencial de oxígeno determinado por un exceso de carbón ($p_{\text{O}_2} \approx 10\text{-}16$ atm) todo el P_2O_5 y la mayor parte de MnO se reducen y disuelven en el metal. Algo de SiO_2 también se reduce, pero afortunadamente las cinéticas de reducción son lentas y esas reacciones no se aproximan a completarse. Típicamente, hierro contiene 0.5%P y 1%Mn, lo que depende de la constitución de la carga, y cerca de 0.8%Si, lo que está determinado por la composición de la escoria (a_{SiO_2}), temperatura del crisol y tiempo de contacto entre escoria y metal. Minerales con altos contenidos de fósforo al fundirse dan concentraciones aproximadas a 2%P. Es deseable que el contenido de S sea bajo ($\approx 0.03\%$), pero no siempre se puede lograr sin elevar el Si por la cinética de las reacciones involucradas. Generalmente se considera que es mejor mantener constante al Si y controlar el S por desulfuración externa en las ollas o en el convertidor. Esto se realiza tratando con ceniza de soda NaOH o con Mg metálico incorporado en una preparación conocida como “coque magnésico”, o inyectado en estado gaseoso. En todos los casos se debe remover cuidadosamente la escoria resultante.

La eficiencia del proceso generalmente se mide en términos del consumo de carbón (kg de carbón por kg de Fe producido), lo que depende de la riqueza del mineral, la composición del arrabio, la reducibilidad del óxido en la forma en la que es alimentado, de la reactividad del coque, la productividad del horno, y de la eficiencia con la que interactúan los flujos de sólidos y gases a contra corriente dentro del alto horno. Idealmente los sólidos deben bajar suavemente por el tragante del horno, con pequeñas diferencias de velocidad en diferentes puntos a través de su sección y deben

ofrecer resistencias bajas y uniformes al flujo de los gases que suben. Cada partícula en cualquier nivel debe haber llegado a la misma temperatura y debe haber sido reducida en la misma proporción que las demás. En la práctica esto no es posible. Los gases forman sendas de subida al salir de cada tobera y el flujo de sólidos está dirigido hacia esas áreas en las que el coque se gasifica y por tanto los sólidos se funden con mayor rapidez. Arriba en el tubo del horno, la segregación por tamaños de la carga ofrece rutas preferenciales a los gases a través de los materiales más gruesos, donde la carga se calienta más eficientemente y se reduce más rápidamente que el promedio de otros materiales menos calientes y mal reducidos. Los cambios en las tendencias de flujos pueden causar que se enfríe la carga parcialmente fundida, la que forma acreciones y no pueden fluir propiamente y se adhieren a las paredes y finalmente forman como plataformas. Colapsos periodos de estas “plataformas” causan que caiga material frío hacia el hogar y hacia el crisol en donde entonces debe fundirse y reducirse sin el beneficio del procesamiento en contracorriente, es decir en reacciones termodinámicamente irreversibles y térmicamente ineficientes. El proceso en el alto horno es en efecto muy eficiente, comparado con otras alternativas, pero sigue siendo susceptible de optimización. Mayor elaboración en la preparación de la carga en los últimos años, provoca mejoría en la eficiencia de interacción entre sólidos y gases. El uso de mayores presiones a la salida del horno, también sirve a este fin. El gas de salida se recibe a 1 atm mayor que la atmosférica, de modo que la presión en todos los niveles del horno ha sido elevada en la misma proporción frente a la convencional. Así se pueden aplicar mayores velocidades de flujo de masa sin incrementar la velocidad de flujo del volumen, o la velocidad de los gases. Recientes desarrollos incluyen la inyección de carbón, gas o combustible líquido por las toberas, por economía y por mayor flexibilidad y control sobre el balance de calor. También puede inyectarse vapor y oxígeno por las toberas, por varias razones, entre las que el control sobre las diferencias de temperatura gas – sólido y por tanto de la distribución de temperatura dentro del horno deben ser las más importantes.

El desarrollo más obvio de la siderurgia en los últimos años ha sido en el tamaño de los hornos que se construyen. Estos hornos ahora tienen una capacidad de 10,000 toneladas por día y diámetros de crisoles de 14 metros. En estos hornos se produce hierro más barato que en los hornos pequeños, si trabajan en el límite de capacidad, pero son menos flexibles en operación y es difícil organizar su revestimiento cuando solo se tiene una unidad en la planta. Un desarrollo menos obvio ha sido el incremento gradual de la temperatura de soplo, durante 3 décadas desde 700°C hasta 1350°C, lo que ha requerido un rediseño completo de los equipos de precalentamiento. Estos se construyen ahora con cámaras externas de combustión, abandonando la geometría asimétrica de las “cocinas” tradicionales Cowper. Otro cambio ingenioso de 1980s ha sido el análisis del hierro “básico” hecho para la refinación del proceso BOS. Ya no es arrabio, sino metal caliente o metal del alto horno, y en lugar de tener la composición señalada líneas arriba como típica, éste puede contener tanto o menos que 0.25%Si, 0.3%Mn, 0.08%P y 4.8%C. Este hierro se produce con un consumo más bajo de coque, porque se requiere menos energía para la reducción de los metaloides y posiblemente también porque la temperatura del crisol es mas baja, pero correspondientemente, se dispone de menor energía de la oxidación de los metaloides en el convertidor BOS. Sin embargo, el BOS necesitaría menos fundentes y permitiría una menor proporción de

chatarra en su carga. El acero moderno genera menos chatarra doméstica que en el pasado y chatarra comprada podría alterar la calidad del acero. También podría argüirse que es más económico fundir chatarra en hornos eléctricos que en el BOS usando hierro del alto horno como combustible. Se transforma en un problema económico. Mientras haya abundante mineral bajo en fósforo, la práctica descrita es una de las opciones. Nótese que debe considerarse la economía de todo el proceso de fabricación de acero, no solo sus partes constituyentes. El contenido de S es usualmente bajo porque la velocidad de consumo de coque es baja, pero normalmente se reduce a cerca de 0.015% en la etapa de desulfuración, en camino a la planta BOS.

Refinación 1: Fabricar acero es remover C, Mn, Si, y P por oxidación seguida de desoxidación y ajuste de la composición a la requerida por el mercado. Normalmente se moldea acero en lingotes para rolado y forjado. La mayor parte del acero que se fabrica es por oxidación de arrabio con oxígeno gas en convertidores de soplado por arriba mediante los procesos L–D o BOS (basic oxygen steelmaking), o por alguna modificación de estos. El viejo proceso de crisol abierto ahora está obsoleto. Una pequeña cantidad se fabrica por el nuevo proceso Q-BOP que muestra grandes perspectivas y podría reemplazar o conducir a modificaciones del BOS con el tiempo. La carga al convertidor BOS es aproximadamente de 70% hierro desulfurizado y 30% chatarra, con cal como fundente. Se sopla oxígeno al metal hasta que el carbón y particularmente el fósforo bajan suficientemente su concentración en el metal. Esto se logra usando una escoria hecha con los óxidos de todo el Si y todo el Mn cargados, junto con algo de óxido de hierro y suficiente cal, no solo para balancear el P_2O_5 formado, sino para saturar la escoria. En contacto con tal escoria y a la elevada presión de oxígeno impuesta, se puede bajar el contenido de fósforo hasta 0.01% mientras el de carbón bajará a 0.1% o inclusive a un valor más bajo. Solo quedan trazas de Si y Mn, S sube un poquito y sube la concentración de oxígeno en el baño a cerca de 0.05%O. Cuando se está refinando hierro alto en P, es necesario un proceso modificado de dos escorias. La primera escoria remueve la mayor parte de P y la segunda tiene que remover P hasta una concentración baja. Esta segunda escoria es retenida en el convertidor para su uso en la próxima refinación. Para acelerar la remoción de P, puede inyectarse cal con el oxígeno de acuerdo a lo que se llama el proceso LD/AC.

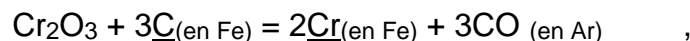
Cuando se ha completado la oxidación, debe ajustarse la temperatura y subirse el carbón al valor requerido, si es necesario con adición de arrabio o ferro aleaciones. Esto ocasiona alguna desoxidación. Mayor desoxidación se logra usando ferro manganeso y ferro silicio en la olla y posiblemente usando aluminio en la olla o en los moldes. La práctica varía ampliamente, dependiendo del tipo de acero requerido. Acero fundido puede requerir una operación de desgasado; puede ser moldeado a acero en lingotes o en otras formas requeridas por el siguiente proceso de manufactura.

Refinación 2: Una gran proporción de acero se fabrica usando solamente chatarra como materia prima. Para este propósito los hornos de solera o crisol abierto han sido reemplazados por grandes hornos eléctricos de arco en base a sus altas eficiencias de producción y capacidad para producir calidades altas de acero. La chatarra cargada requiere solo oxidación limitada, pero se añade una cantidad de arrabio para generar

una “ebullición” de carbón, que es la evolución de burbujas de CO y ésta agita el baño y ayuda a acelerar las reacciones. La oxidación se efectúa mediante lanzas de oxígeno o por adiciones de mineral y se continúa hasta que el nivel de P es suficientemente bajo. La escoria es de cal y puede ser más básica en el horno de arco eléctrico que en otros procesos porque la viscosidad puede mantenerse baja a las altas temperaturas que se pueden alcanzar. Una ventaja del proceso eléctrico es que la escoria de oxidación puede ser removida y reemplazada con una escoria reductora, hecha con CaO, CaF₂ y C que forma CaC₂. Bajo esta escoria, se puede desulfurizar el acero muy efectivamente, puede ser desoxidado y se pueden hacer adiciones de aleantes sin pérdidas a la escoria, inclusive de elementos muy oxidables como Cr, Mo y V.

En general es fácil fabricar acero de muy alta calidad con este proceso, pero los costos son más elevados. Para algunos aceros de muy alta calidad, el horno de arco eléctrico se usa solo para fundir chatarra seleccionada. Luego se transfiere al acero fundido a una olla con calentamiento, situada en una fosa evacuable, en la que se le da una refinación sofisticada, usando al final tratamientos al vacío y argón, y posiblemente empleo de calcio para reducir azufre, oxígeno e hidrógeno a niveles sumamente bajos. Adiciones de elementos aleantes se pueden hacer al vacío y con agitación mediante argón. La olla debe estar recubierta con magnesita para mantener suficientemente bajo al potencial oxígeno. Los alúmino-silicatos se disociarán bajo las condiciones existentes impidiendo así que se alcancen las bajas concentraciones de oxígeno deseadas.

La producción de aceros inoxidables de alto Cr y bajo C presenta problemas en cuanto a que la oxidación necesaria para disminuir el contenido de C conduce a grandes pérdidas de Cr que satura a la escoria y en exceso la hace extremadamente viscosa. En el proceso tradicional se fundía chatarra de acero inoxidable y ferro cromo en un horno de arco eléctrico y se lanceaba oxígeno para elevar la temperatura a 1800°C mientras que se bajaba el contenido de C a valores tan bajos como fuera posible. A esa elevada temperatura, de alguna manera se reducían las pérdidas de Cr por oxidación, pero tenían que compensarse con ferro cromo de bajo carbón, que es muy caro. En el proceso AOD, se funden chatarra y ferro cromo en un horno de arco y se transfiere el metal a un convertidor en el que se soplan juntos Ar y O₂ a través de toberas ubicadas en la parte baja de la pared del reactor. El Ar inerte diluye al gas producido por la reacción:



y lo saca a una baja presión efectiva que impulsa a la reacción hacia la derecha. Gradualmente se va disminuyendo el ingreso de O₂, de 50% a cero a medida que el carbón llega a su nivel requerido, que podría ser hasta de 0.02%. Luego se vuelve a reducir el nivel de Cr con ferro silicio bajo inyección de Ar y se ajusta con ferro cromo bajo en C si es necesario.

Residuos: Algunas impurezas no pueden eliminarse del Fe por oxidación. Estas son Cu, Ni, Sn, As y Sb. Podrían estar presentes en los minerales, en cuyo caso se reportarían en el arrabio y seguirían en el acero. Cuando el acero recircula como chatarra, aparecerán de nuevo en el producto en forma repetitiva y con efecto acumulativo. La chatarra también puede llevar consigo elementos que pudieron haber

sido añadidos como aleaciones o como recubrimientos (Ni, Sn) o como metales asociados con la chatarra cuando ésta estaba en uso, como componentes de latón o bronce. La acumulación de estos elementos en aceros modernos se está convirtiendo en un problema creciente. La chatarra siempre debe ser cuidadosamente seleccionada, pero éste es obviamente un proceso caro. Finalmente Cu y Sn pueden ser removidos por tratamiento al vacío, pero la remoción de Ni sería más difícil. Estos son problemas actuales.

Procesos alternativos: Se han hecho muchas sugerencias para mejorar los procedimientos de producción de acero. Algunos de estos apuntan a hacerlo mediante procesos continuos en vez de procesos por lotes. De estos probablemente la fabricación de acero “por aspersion” (spray steelmaking) aparecía como muy prometedora – es un proceso en el que hierro del alto horno se vaciaba hacia un canal angosto a través de un anillo de chorros jet de O₂, que lo oxidaba y dispersaba en una lluvia de gotitas que caían a través de una capa de escoria para colectarse en una olla. Junto con O₂ se soplabla cal y así se alcanzaban bajas concentraciones de P, pero la experimentación ya no se continuó. Otros desarrollos posibles están dirigidos a encontrar una alternativa al uso de coque, para países que no cuentan con ese recurso o que se les está acabando. Desafortunadamente no es probable que las fuentes alternativas de energía estén disponibles por más tiempo que el coque – excepto aquellos coques que pueden ser gasificados. Muchos de estos procesos son de reducción directa en la que el mineral se reduce sin fundirse. Si esta reducción directa se realiza a bajas temperaturas, es probable que el producto sea pirofórico, pero a altas temperaturas tiende a sinterizarse haciendo difícil la separación del Fe. La única aplicación realmente prometedora en el presente es la producción de pellets de mineral reducido, para usarse como alimentación a hornos de arco eléctrico para fabricar acero, como un reemplazo parcial de acero proveniente de chatarra. Esto solo puede hacerse económico si la obtención de estos pellets fuera mas barata que la chatarra. Sería muy exitoso si los minerales con los que se hacen los pellets, fueran de muy alta pureza en Fe, de tal manera que la ganga del Fe esponja sea tan pequeña que no signifique una carga metalúrgica apreciable para el proceso. Pellets con alrededor de 90% Fe pueden producirse por métodos convencionales de aglomeración, posteriormente “curados” o cocidos y luego reducidos directamente en hornos rotatorios o tipo cuba. Pellets similares se han sugerido para alimentar a los altos hornos en los que sería aceptable un contenido mas bajo de Fe. En el plazo largo, cuando ya no se cuente con coque, los minerales de hierro se fundirán probablemente con arcos de plasma, la energía proveniente de estaciones de energía nuclear y con carbón vegetal usado como reductor.

MANGANESO

Minerales: Todos los minerales de interés son del tipo oxidado, siendo pirolusita (MnO₂) el más importante. Minerales muy ricos van a la manufactura de baterías secas. Los minerales menos ricos se funden con los minerales de hierro para proporcionar el contenido de Mn en la carga del alto horno. Minerales intermedios se usan para fabricar

ferro manganeso (70 – 80% Mn), “fierro espejo” (spiegelisen) con solo 20% Mn o silicio manganeso (70% Mn – 20% Si – 10% Fe).

Reservas: Aparentemente altas, pero es un metal estratégico. Siendo esencial una fuente alta y continua de aprovisionamiento para todas las naciones industrializadas. Es uno de los principales constituyentes de los nódulos marinos.

Ocurrencia: Amplia. Asociada con Fe, pero los depósitos más importantes se encuentran solo en ciertas regiones. La república de Sur Africa y la ex Unión Soviética producen cada uno el 30% de las necesidades mundiales y entre ellos poseen el 87% de las reservas conocidas (excluyendo nódulos). La mayor parte del resto proviene de Brasil, Gabón, Australia, India y China. Pequeñas fuentes se encuentran en USA, Ghana, Marruecos y Egipto.

Concentración: Una concentración del mineral de baja ley es obviamente deseable, especialmente en un país como USA en el que la mayor parte de sus minerales de Mn son de baja ley. El tratamiento debe ser lo más simple posible, pero a veces se ha usado flotación seguida de aglomeración.

Extracción: La reducción en hornos de sople como en el caso de fierro, es comúnmente usada para producir fierro espejo y ferro manganeso ordinario. Los hornos son más pequeños y operan a mayores temperaturas que los altos hornos de fierro y con escorias más calizas que aseguran altas recuperaciones de Mn. La elevada temperatura es necesaria porque la reducción de MnO comienza solo a unos 1400°C y el elevado contenido de CaO eleva el coeficiente de actividad de MnO en la escoria. Enriquecimiento del sople con oxígeno eleva la temperatura del crisol, lo que permite el empleo de una escoria más básica. El producto tiene alrededor de 6%C. Se puede fabricar ferro manganeso con bajo carbón (1% o menos) por fusión en horno eléctrico, en cuyo caso las pérdidas de Mn por volatilización y hacia la escoria son considerablemente más bajas (aproximadamente 20%). La extremadamente alta temperatura en el arco y el bajo contenido de carbón en el fundido, parecería que es termodinámicamente compatible con mayores pérdidas en el estado gaseoso, pero con la elevada temperatura, la productividad es mayor y el tiempo de residencia es mas corto. A la vez que no hay una succión vigorosa que arrastre al vapor metálico fuera del horno, de tal manera que el efecto neto se traduce en menores pérdidas.

Refinación: Manganeso puro se prepara electrolíticamente a partir de un licor de lixiviación con ácido sulfúrico y después de complicada purificación por vía húmeda. Se requiere una celda de diafragma. También se puede usar un proceso térmico, pero éste deja un poco de Al en el metal.

MERCURIO

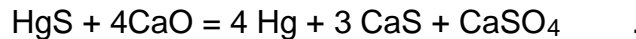
Minerales: Cinabrio (HgS) es el único mineral útil, generalmente se encuentra en estado altamente diseminado en ganga de arenas o piedra caliza y usualmente con menos de 1% Hg.

Reservas: Aparentemente son abundantes, pero restringidas a un pequeño número de lugares. Una expansión grande en el ritmo de producción, probablemente no podría mantenerse por mucho tiempo.

Ocurrencia: La ex Unión Soviética y España producen cada uno el 25% de la capacidad anual mundial, que es de unas 6000 t. USA, México, Argelia y China producen el resto. Turquía, Checoslovaquia y Yugoslavia producen un poco.

Concentración: Rara vez se practica la concentración del mineral, porque la extracción es un proceso a baja temperatura que no involucra fusión ni escorificación. Trituración se usa rara vez porque que el mineral es frágil, pero es muy común la separación por fracciones gruesas de las finas, para su tratamiento en diferentes hornos.

Extracción: El mineral se calcina en aire a 600°C para efectuar la descomposición del sulfuro. El Hg se recupera de los gases del proceso en grandes condensadores refrigerados por agua. Los hornos pueden ser simples hornos de tubo, o de cuba, para los minerales gruesos; o pueden ser hornos de diseño especial para facilitar el flujo de mineral de grano fino y el flujo en contracorriente de los gases de combustión. Se han usado pequeños hornos de hogar múltiple del tipo Wedge y también hornos rotatorios de tambor largo. Mineral rico, o concentrado, a veces se trata en retortas con cal, que le quita el azufre al cinabrio, de acuerdo a la reacción:



Este proceso hace que la condensación sea más fácil, pero no puede ser aplicado económicamente a grandes volúmenes de mineral pobre.

Refinación: Los condensadores colectan al Hg líquido y éste puede ser filtrado a través de telas para ser comercializado. También se colectan sólidos condensados que se pegan a las paredes de los ductos de enfriamiento; este material debe ser licuado o tratado en retorta con cal para recuperar al Hg atrapado. Si se requiere mayor refinación antes de su uso, se somete el líquido a doble o triple destilación a baja presión, así solamente se produce un tercio de Hg refinado por cada lote.

MOLIBDENO

Minerales: Molibdenita (MoS_2) es el principal mineral. Los minerales son muy pobres – menos a 1% Mo. Por esa razón la producción ha sido principalmente como subproducto de la extracción de cobre de sus minerales porfíricos.

Ocurrencia: Un pequeño número de grandes depósitos. Chile, Perú, México, USA y Canadá contribuyen con el 75% de la producción mundial. Los países de la ex Unión Soviética y China tienen una pequeña producción.

Concentración: La molibdenita es de muy fácil concentración por flotación, porque tiene propiedades físicas parecidas a las del grafito.

Extracción 1: *Para ferro aleaciones.* Se tuesta la molibdenita a óxido y éste se reduce en un horno de arco eléctrico con carbón en presencia de chatarra de hierro. La aleación producida contiene cerca de 2% C. Si se requiere una aleación de bajo carbón, se debe reducir con aluminio en una fusión tipo “thermit”. El Al reducirá algo del Fe de su óxido además del Mo, para permitir que el calor de la reacción sea lo suficientemente grande como para fundir la carga.

Extracción 2: *Para Mo puro.* MoO_3 puede ser purificado por sublimación y luego reducido con H_2 para producir Mo en polvo, que puede ser consolidado por fusión de arco al vacío o por presión y sinterización.

NIQUEL

Minerales: Varios sulfuros y arseniuros, pero particularmente pirrotita o pentlandita niquelífera ((NiFe)S), asociada con calcopirita (CuFeS_2) y pequeñas cantidades de Co, Ag y Pt como sulfuros y arseniuros con ganga silíceas. Garnierita es un silicato hidratado mixto de Mg y Ni que se encuentra como un depósito residual de la exposición de serpentina de níquel.

Reservas: Como la demanda de Ni ha crecido en los últimos 30 años, se han encontrado nuevas fuentes de este metal en todo el mundo, siendo algunos muy grandes, pero los depósitos de Sudburi en Ontario siguen siendo los mayores. Sin duda habrá más que descubrir cuando se requiera.

Ocurrencia: Canadá produce cerca del 25% de todo el Ni, la ex Unión soviética también. Nuevos depósitos de Australia llegan al 10% y Nueva Caledonia e Indonesia también son productores importantes. En el Caribe, Cuba y República Dominicana y en sur América, Brasil y Colombia tienen producciones apreciables. Sur Africa, Botswana y Zimbabwe también tienen su industria minera de Ni. China, Filipinas, Grecia, Albania y USA producen Ni en pequeñas proporciones.

Concentración: (Sulfuros) Mineral con 1 – 2% Ni y Cu se concentra por flotación a fracciones ricas en Cu y en Ni, los concentrados ricos en Ni se tuestan parcialmente en hornos Wedge o de lecho fluidizado.

Extracción 1: (Sulfuros) La calcina (producto de la tostación parcial de concentrados de Ni-Cu) se somete a fusión matificante en horno de reverbero y la mata es parcialmente convertida para oxidar Fe y obtener una mata 50%Ni – 25%Cu. Para el tratamiento de esta mata se dispone de varios métodos:

- a) El obsoleto proceso Orford de “topes y fondos” en el que se fundía la mata con Na_2SO_4 en un horno tubular. El producto se vaciaba en ollas en las que por solubilidades, asentamiento y diferencia de pesos específicos, se separaban dos

fases; una de Cu_2S en el tope y otra de Ni_3S_2 en el fondo. Un tratamiento doble reducía el contenido de Cu en los fondos a menos de 1%.

- b) La mata se enfría lentamente en el rango de solidificación ($875 - 593^\circ\text{C}$) para producir cristales primarios gruesos de Cu_2S y un eutéctico degradado con Ni_3S_2 . Durante mayor enfriamiento lento a 510°C y durante una transformación de $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-}\beta$ a $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-}\alpha$ se rechaza más Cu_2S de la fase rica en Ni y se difunde hacia los cristales primarios ricos en Cu. La estructura debe ser suficientemente gruesa como para permitir la separación de fases por trituración, molienda y flotación. Antes de la flotación el material se pasa por un separador magnético de una aleación metálica magnética de Ni que contiene a los metales preciosos (que se forma durante la conversión). La mata rica en Ni puede ser sinterizada a óxido y éste fundido a Ni metálico crudo en un horno de crisol con coque y se moldea el producto en ánodos que se refinarán electrolíticamente para separar a los metales nobles en el lodo anódico.
- c) Alternativamente, la mata de Ni puede ser moldeada a ánodos y directamente electrolizada. En cualquier caso los electrodos están en compartimientos separados, el catolito es el anolito químicamente purificado y ambos están separados por una tela o diafragma a través de la que pasa la solución solo desde el lado del cátodo, para prevenir contaminación de la solución purificada. Los cátodos solo requieren ser fundidos y moldeados a una forma apropiada.
- d) El otro proceso importante de extracción, el proceso Carbonyl, produce metal casi puro. La mata es triturada, molida y tostada a óxido, éste es luego sometido a tostación reductora en un horno rotatorio con gas reductor a 400°C . Níquel volatiliza como $\text{Ni}(\text{CO})_4$ por la acción de CO a 50°C y este gas se descompone pasando a través de una torre de pellets de Ni que van creciendo a 180°C . Los pellets crecen muy lentamente. Circulan continuamente y son clasificados y salen del sistema cuando alcanzan un diámetro de 10 mm. Cobre y los metales preciosos se quedan en el volatilizador como residuos. El carbonilo de Ni también puede ser descompuesto para producir Ni en forma de polvo y si existe Fe en la mata al principio del proceso, también puede recuperarse como subproducto en polvo. Carbonilo de Fe también se produce con el carbonilo de Ni y puede ser separado de éste por destilación.

Extracción 2: Garnierita se concentra y se somete a tostación reductora en hornos rotatorios de tambor largo a 850°C para producir una esponja de Ni – Fe, que se separa de la ganga asociada por electro fusión. El producto es ferro – níquel crudo que se refina a varios grados por desulfuración y soplando aire para eliminar C y Si en un convertidor de soplado lateral. Una parte de la producción de Nueva Caledonia, que no puede venderse como ferro – níquel, es sulfurada en un proceso muy inusual, simultáneamente soplando aire e inyectando azufre líquido en la aleación fundida en un convertidor tipo Peirce – Smith. El Fe se oxida y se escorifica mientras que el Ni se convierte en Ni_3S_2 . La mata es posteriormente refinada en otro convertidor y enviada a Europa.

Extracción 3: Particularmente cuando Co y Cu están presentes en proporciones apreciables, Ni, Co y Cu se disuelven como amins por lixiviación a presión con aire y

amoníaco. A este proceso le puede seguir una separación completamente hidrometalúrgica de estos tres metales con sulfato de amonio como un subproducto importante. La extracción de Ni se completa con reducción mediante H_2 a Ni en polvo (proceso Sherritt – Gordon).

Níquel es un metal que no requiere ser totalmente reducido al estado metálico, porque una proporción de la producción es requerida como sales de níquel para la industria de electro deposición, más conocida como niquelado.

NIOBIO Y TANTALIO

Minerales: Estos elementos generalmente se encuentran juntos. Los minerales más importantes se presentan mezclados como niobiotantalatos de hierro y manganeso, niobita y tantalita, que comparten la fórmula $(FeMn)(NbTa)_5O_6$. Niobita puede contener hasta 35% Ta_2O_5 y tantalita hasta 27% de Nb_2O_5 . La mayoría de los otros minerales son igualmente mezclados y complejos, siendo los próximos en importancia una serie entre pirocloro $((NaCa)Nb_2O_6F)$ y microlita $((NaCa)Ta_2O_6(O,OH,F))$. La distribución es amplia en regiones mineralizadas pero muy esparcida. Niobita se encuentra a menudo con estaño, tanto en veneros – Nigeria y Malasia – como en venas pegmatíticas en pequeños depósitos en muchos lugares, principalmente en Africa. Tantalita también se encuentra en arenas y gravas, pero los principales yacimientos están en depósitos pegmatíticos en Zaire y Brasil, asociados con estaño y berilio respectivamente.

Ocurrencia: Brasil domina el mercado con una producción de 32,000 toneladas de concentrados por año (aproximadamente 50% Nb), Canadá es segundo con 5000 toneladas. Malasia, Australia, Tailandia, Zaire y Nigeria producen cada uno entre 100 y 300 toneladas e inclusive hay toneladas menores reportados por España, Mozambique, Rwanda y Zimbabwe. A pesar de la creciente demanda, solo Brasil puede responder a ella. En las menas, la relación Nb/Ta es típicamente 50/1.

Concentración: Puede ser extensa para separar a los minerales de otros valores. Algunos grados de niobita son magnéticos y estos métodos son apropiados para los depósitos aluviales. Métodos gravimétricos y especialmente mesas se utilizan para estas menas. Se ha usado flotación pero más en menas de yacimiento masivos que tienen que ser finamente molidas.

Extracción 1: Para ferro aleaciones. Ferro niobio se fabrica de concentrados ricos de Nb por reducción con Al en un proceso “thermit”, que requiere un precalentamiento. La ferro aleación contiene 50% Nb y tal vez 20% Ta. También puede fabricarse en hornos de arco por reducción con Si.

Extracción 2: Para metal puro. Los concentrados deben ser atacados con HF o mediante fusión alcalina. La fusión con alcalinos hace que SiO_2 , Al_2O_3 , Sn, W y V sean solubles en agua; y Fe, Ti, Ca, etc. solubles en HCl, dejando a Nb y Ta insolubles y altamente concentrados. Estos se disuelven luego en HF y pueden ser separados por repetidas cristalizaciones preferenciales de K_2TaF_7 del más soluble K_2NbF_7 , o por

extracción líquido – líquido. Hay varios métodos posibles; uno que ha sido usado emplea metil isobutil ketona que absorbe selectivamente Ta en forma eficiente de soluciones ácidas (HF) débiles, arrastrando muy poco o casi nada de Nb; y posteriormente absorbe al Nb en una segunda operación a partir de una solución ácida más fuerte. La ketona es fácilmente despojada de Ta y Nb con agua pura. De los muchos métodos posibles de reducción, la reducción con carbón es la más común. Se preparan carburos y óxidos y se mezclan para dar proporciones atómicas iguales de C y O. Los materiales compactados se calientan en vacío por encima de los 2000°C para eliminar CO y el producto es posteriormente refinado al vacío por fusión mediante bombardeo electrónico. También es posible la extracción electrolítica.

ORO

Minerales: Oro ocurre nativo en vetas y depósitos aluviales derivados de las vetas. Los profundos depósitos Rand son gravas consolidadas en las que el oro está en el cemento cuarcífero que liga a los guijarros. Algo de Ag está usualmente aleada con Au. Pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS), etc. están comúnmente asociadas con Au en vetas con cuarzo. Los únicos compuestos encontrados son telururos mezclados con Ag. En todos los casos Au está extremadamente diseminado y fino, siendo las “pepitas” una ocurrencia ya muy rara.

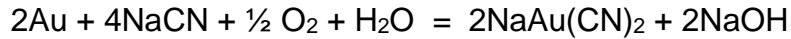
Reservas: Aparentemente grandes en relación a la demanda. Hay abundante Au en la tierra a muy bajas concentraciones, pero la factibilidad de trabajarlo económicamente es muy sensible al precio, que se determina en forma independiente de los costos de producción. Cuando el precio es suficientemente alto, puede extraerse Au de minerales con solo unas cuantas ppm.

Ocurrencia: Muy diseminado en pequeñas cantidades, pero los depósitos dignos de explotación solo están en muy pequeñas y determinadas regiones. Sur Africa produce tanto como el resto del mundo y la ex Unión Soviética casi el 20%. Otras naciones favorecidas son Canadá, USA, China Brasil, Australia y Filipinas. Colombia, Papua nueva Guinea, Ghana, Zimbabwe, Chile, Perú, Bolivia también producen unas cuantas toneladas por año. Se recircula una gran cantidad de chatarra de oro.

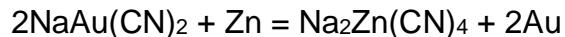
Concentración: Durante algún tiempo, la concentración en platos era el único proceso de beneficio y de extracción. A gran escala, la concentración gravimétrica en bateas, jigs y mesas produce un concentrado que puede ser amalgamado con mercurio. Menas pobres de vetas muy profundas, deben ser trituradas y molidas finamente a menos de 75 micras (o convertidas a “lamas”) en molinos de bolas. Los granos más grandes de oro pueden ser segregados por flujo de la pulpa a través de una mesa inclinada con riffles, recubierta con corderoy (género).

Extracción: Oro en concentrados puede ser amalgamado por flujo de la pulpa, con un espesor de pulpa equivalente al diámetro medio de partículas, a través de una placa de cobre cargada con mercurio, o mediante rotación con mercurio en un tambor. Au se

disuelve en Hg y la amalgama es removida periódicamente, ésta se prensa y finalmente se recupera Au por destilación de Hg. Las pulpas de minerales pobres finamente molidos pasan a un espesador y son lixiviadas con NaCN y agitación que asegura aereación para promover la reacción:



Un ajuste del pH con CaO precipita a los metales pesados y ayuda al asentamiento de sólidos. Después la solución debe ser completamente purificada por filtración, o mejor por decantación a contracorriente (DCC). Luego es desaerada al vacío y el Au precipita con polvo de Zn de acuerdo a:



Se recupera un lodo de Au y Zn, se calcina para oxidar el Zn y se funde con un fundente de bórax y sílice para producir bullón y una escoria limpia.

Refinación: Gas cloro, burbujeado a través de Au fundido forma una escoria de AgCl (en bórax) y volatiliza a los cloruros de los metales básicos excepto las últimas trazas de Cu. También se usa a veces un método electrolítico.

PLATA

Minerales: Los principales minerales contienen plata nativa o argentita (Ag_2S). Cerargirita (AgCl) ocurre con minerales oxidados. Una variedad de sulfuros, arseniuros y antimoniuros mezclados, menos comunes, son importantes porque son difíciles de tratar. La mayoría de la plata se obtiene como subproducto de las metalurgias de Pb, Cu, Zn y Au.

Reservas: Aparentemente adecuadas.

Ocurrencia: Muy diseminada, con 32 países en la lista de productores. La producción está fuertemente concentrada en las Americas con la mitad de la producción mundial proviniendo de México, Perú, USA y Canadá, sin contar las contribuciones más pequeñas de Bolivia y Chile. La ex Unión soviética y Polonia producen un 20% y Australia un 5% del total. El resto proviene principalmente del sur de Africa y del sur de Europa.

Concentración: Se requiere molienda fina en molinos de bolas antes de la cianuración. Los minerales ricos podrían necesitar menor molienda si la amalgamación es practicable. Una tostación clorurante podría hacer más fácil a la cianuración posterior.

Extracción: a) El proceso de cianuración es tan similar al que se usa para Au, que no se describirá de nuevo.

b) La amalgamación de Ag es similar a la de Au.

- c) La costra de Ag – Zn – Pb del proceso Parkes de desplatación de Pb pasa a una retorta para la destilación del Zn y la aleación Pb – Ag que queda, pasa a una copela para recuperar la Ag. El doré de Ag – Au después pasa al proceso electrolítico de “apartado” que se describe abajo.
- d) Los lodos anódicos se lixivian y se lavan para liberarlos de metales como Cu y Ni y se tuestan para eliminar o recuperar Se y Te. El residuo se funde para producir una aleación de Ag y Au con otros metales preciosos (doré). El doré puede pasar a electrólisis en electrolito de nitrato, siendo la Ag transferida al cátodo, en el que se deposita como cristales sueltos, mientras que Au y los MGP quedan retenidos en el ánodo, en una bolsa de tela, o en una charola especialmente colocada. Estos lodos pasan a los procesos de recuperación de Au y de los MGP.

Refinación: La Ag catódica se funde con carbón vegetal y se moldea a lingotes de plata muy fina.

METALES DEL GRUPO DEL PLATINO

Minerales: Los metales del grupo del platino (MGP); platino, paladio, rodio, indio, rutenio y osmio, invariablemente ocurren juntos. Ocurren nativos en depósitos aluviales (placeres), a menudo con oro, como aleaciones que varían ampliamente en sus composiciones. Pt predomina con 70 – 80%, pero puede caer a 30% a favor de Pd. Los otros cuatro casi siempre están presentes en concentraciones menores al 2%. El principal compuesto es sperilita, $PtAs_2$. Se encuentra altamente diseminado y con muy baja concentración en rocas ígneas muy básicas – como intrusiones magmáticas. Casi siempre asociado con sulfuros de Cu y Ni y gran parte de los MGP se recuperan como subproductos de la refinación de estos metales. En Sur Africa el valor de los MGP excede a los valores de Cu y Ni, los que en ese caso son considerados los subproductos. En circunstancias favorables, solo unas cuantas ppm de MGP hacen viable a un mineral.

Reservas: Actualmente unas 23,000 toneladas, contra una producción anual de 250. Sin embargo, la demanda está subiendo, particularmente para uso como catalizadores. El reciclaje de chatarra está bien organizado.

Ocurrencia: Sur Africa tiene el 70% de todas las reservas conocidas y la ex Unión Soviética cerca del 30% pero en la última predomina el Pd (67%). Cada uno de estos produce actualmente un 47% del total mundial. el otro 6% proviene principalmente de Canadá (minerales níquelíferos de Sudbury) con 4.2%, Japón con 0.8% y el resto de una variedad de fuentes, incluyendo depósitos aluviales en Australia, Colombia, USA y Yugoslavia. Este panorama cambia rápidamente.

Extracción: El proceso inicial depende del tipo de mineral. La asociación con Cu o con Ni sugiere flotación espumante para concentrar los sulfuros y arseniuros. En algunos casos este concentrado puede dar una buena fracción con Pt si se pasa por mesas. El resto será sometido a fusión matificante y seguirá la metalurgia extractiva de Cu y/o de

Ni. El Pt se separa ya sea como una fase magnética durante un enfriamiento lento controlado de la mata, o de los lodos anódicos de las refinaciones electrolíticas de Cu o Ni. La parte más importante de la operación es la separación de los seis metales, que debe ser cuidadosamente llevada a cabo. Platino es el más abundante y el más útil, los otros juntos solo cuentan unas pocas unidades porcentuales. La mayoría de los metales básicos son fácilmente eliminados por fusión del metal crudo con plomo para producir un bullón que puede ser copelado hasta dejar solamente los metales nobles. Estos se separan mediante las reacciones de la química clásica inorgánica. En cada caso, el objetivo es producir un cloruro que puede ser térmicamente descompuesto para producir el meta. Rh, Ru, Ir y Os son difíciles de clorurar y deben ser protegidos con hidrógeno en las etapas finales de producción porque todos tienden a oxidarse a temperaturas elevadas. Os, si está presente, será oxidado por cloro, junto con Ru, para producir un óxido volátil OsO_4 que no es retenido con HCl pero puede ser colectado en soluciones alcalinas. El óxido puede ser precipitado con alcohol y ácido sulfúrico para después ser reducido con hidrógeno a metal. En años recientes, se han aplicado métodos de extracción solvente para la separación de Rh, Ru e Ir, pero no se cuenta con los detalles. La refinación de chatarra de MGP está bien organizada.

PLOMO

Minerales: Principalmente galena (PbS), menos importantes cerucita (PbCO_3) y anglesita (PbSO_4), usualmente en zonas superficiales. Galena es el más común, asociado con FeS_2 , Ag_2S , ZnS y muchos otros sulfuros en menores proporciones.

Reservas: Satisfactorias.

Ocurrencia: Ampliamente distribuido. Los productores más grandes son la ex Unión Soviética, Australia, USA, Canadá, México y Perú. Hay muchas fundiciones de secundarios, particularmente reciclando baterías.

Preparación del mineral: Extensa. Flotación diferencial de blenda de Zn produce un concentrado con cerca de 70% Pb. Se sigue con tostación a PbO , usualmente en un sinterizador Dwight-Lloyd (variante de soplo hacia arriba) que además prepara una carga apropiada para el horno de soplo.

Extracción: Pirometalurgia típica. El proceso clásico de reducción en horno de soplo, de 7 m de altura, 7 m de longitud y 1.5 m de ancho en la zona de las toberas, siendo la mayor parte del tragante y placas terminales de acero refrigerado mediante chaquetas de agua. La carga está compuesta por sinter, fundentes y coque, el producto fundido es bullón de Pb y una escoria de FeO , CaO , SiO_2 , con 15 a 20% ZnO , 1% PbO . Los requerimientos de combustible son bajos y mas o menos la mitad del carbón que se carga, reacciona con PbO para formar CO_2 y no CO de tal manera que se mantiene una atmósfera oxidante para el Fe a FeO y para Zn a ZnO . La relación del gas a la salida del horno, $\text{CO}/\text{CO}_2 \approx 1$. Se pica Pb continuamente por medio de un sifón. Escoria, mata y speiss se pican a un nivel mas alto sobre la piquera de Pb, y todos estos materiales

se trabajan para recuperar sus valores metalúrgicos. La reducción del sulfuro en el crisol Newman, mecánicamente agitado, es un proceso obsoleto. El proceso Imperial Smelting produce bullón de Pb además de recuperar Zn líquido de la corriente gaseosa. Muchas técnicas novedosas han sido desarrolladas en los últimos 25 años, todas eliminando la etapa de tostación – sinterización, fundiendo directamente los concentrados sulfurados por fusión oxidante, seguida de reducción del Pb de la escoria líquida con carbón. Desafortunadamente en algunos procesos se obtiene una escoria con apreciable cantidad de Pb, que debe ser tratada para su recuperación en una etapa adicional, tal como inyección de carbón por la parte superior del reactor.

Refinación: Pirometalurgia típica. Drosses – Descobrización. El bullón caliente es enfriado lentamente hasta casi el punto de solidificación del Pb (327°C) y así, con una agitación, las impurezas se separan por disminución de solubilidades en Pb a menores temperaturas, formando un dross semi oxidado con As, Sb, Sn, Cu y Fe (con bastante Pb por mojadura). Después de remover este dross se agrega S sólido con agitación para eliminar Cu.

Suavización – A 750°C en un ancho horno de crisol abierto, o en un reverbero, o en las ollas de refinación, que presentan una gran superficie para oxidación, As, Sn y Sb se oxidan lentamente con aire o con litargirio formando una serie de escorias o natas de antimoniatos, estannatos o arseniatos de plomo. Un proceso alternativo muy selectivo (proceso Harris) emplea NaNO_3 y NaOH como agentes oxidantes para formar antimoniatos, estannatos o arseniatos de sodio a temperaturas mas bajas. De estos materiales se recuperan As, Sb, Sn y Te.

Desplatación (Proceso Parkes) – Ag se distribuye entre Pb y Zn a 480°C. Se agrega Zn al bullón suavizado para coleccionar Ag como Ag_2Zn_3 y Au en una costra, la que es extraída a unos 420°C. Un segundo tratamiento con Zn baja la plata a 0.0001% y produce la primera carga de Zn para la siguiente desplatación. También existe en Australia un proceso continuo de desplatación.

Dezincado – De la anterior operación, queda aproximadamente un 0.5% Zn, que debe ser eliminado, por oxidación como en la suavización, por cloruración a ZnCl_2 con inyección de gas Cl_2 y bombeo del metal a través de una cámara, o por destilación al vacío que recupera Zn para su reciclaje en desplatación.

Refinación alternativa: Proceso Betts. Cuando se tiene Bi, el bullón suavizado es moldeado en ánodos y estos se refinan electrolíticamente usando soluciones de fluosilicato ácido de plomo. Las impurezas se adhieren como lodos al ánodo y estas incluyen al Bi. Este es un proceso caro. Por lo general Bi se remueve con adiciones de Ca y Mg. El Bi forma soluciones con Ca y Mg, formando una costra de la que posteriormente se recupera Bi.

Las operaciones para tratar los diferentes drosses, las costras y las escorias de refinación de plomo, para recuperar sus valores metálicos (Cu, As, Sn, Sb, Se, Te, Bi, Au, Ag) son importantes y constituyen una parte muy interesante de las operaciones de una refinería de plomo.

SILICIO

Minerales: Arenas, cuarcita o cualquier forma conveniente de SiO_2 razonablemente pura.

Reservas y ocurrencia: Ilimitadas y accesibles.

Concentración: Podría ser necesaria una trituración al tamaño conveniente.

Extracción 1: *Para ferro silicio.* Proporciones calculadas de roca silicea, antracita y espirales de acero se funden juntas en un horno de arco eléctrico. El carbón reduce a la SiO_2 y el Fe disuelve al Si. El carbón en la aleación no debe exceder de 0.3%. La elevada temperatura obtenible en el horno de arco, es necesaria para asegurar una rápida reducción. Con una carga apropiada, se puede fabricar sílico – manganeso (70% Mn, 20% Si, 10% Fe).

Extracción 2: *Para Si puro.* Sílice pura es reducida con carbón vegetal en un horno y se moldea del mismo como los metales. Funde a 1440°C y es requerido para aleaciones con Cu, Al, etc.

TANTALIO

Ver Niobio.

TITANIO

Minerales: Los minerales principales son illmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) y rutilo (TiO_2) que se encuentran en formaciones rocosas, o concentrados en arenas de playas con otros minerales pesados (arenas de monasita y arenas negras).

Reservas: La cantidad disponible de arenas es muy grande y adecuada para cubrir los requerimientos previsibles sin tener que recurrir a fuentes alternativas de más bajas leyes.

Ocurrencia: Arenas titaníferas ocurren en India, Australia y Brasil. Otros minerales son abundantes en USA, ex URRS, Canadá y Noruega.

Concentración: La separación magnética es útil, particularmente con las arenas. Es deseable producir una fracción con bajo Fe y de ésta extraer al Ti, y de la fracción de bajo Ti, extraer al Fe, evitando una fracción de medios. Puede ser necesaria una molienda muy fina para tener éxito en esta separación.

Extracción 1: *Para ferro aleación.* Puede reducirse el concentrado con carbón en un horno de arco para producir ferro titanio con alto carbón; o con aluminio mediante un

proceso “thermit” modificado para hacer una aleación con bajo carbón. Silicio no reducirá a TiO_2 .

Extracción 2: *Para Ti puro.* Se debe realizar alguna pre refinación a TiO_2 puro o $TiCl_4$ puro. Los concentrados pueden reducirse a carburos en un horno de arco y después ser sometidos a tostación clorurante para producir $TiCl_4$ que es líquido a temperaturas ordinarias. En el proceso Kroll de reducción, este cloruro reacciona con Mg fundido a $750^\circ C$ en un reactor previamente purgado de todos los gases reactivos. $MgCl_2$ y el exceso de Mg son lixiviados y removidos por destilación, y la esponja de titanio es consolidada por fusión de arco al vacío. en una variante del proceso Kroll, se usa Na líquido como agente reductor en lugar de Mg. Puede realizarse mayor refinación usando el proceso van Arkel si fuera necesario. En todo momento debe evitarse estrictamente la posibilidad de que reaccione el metal con O_2 , N_2 , H_2 o C.

TORIO

Minerales: Torio se obtiene de la monazita, un fosfato mezclado de Th y tierras raras, que está regularmente distribuido en USA, la ex URRS, Asia, Africa, Europa y Australia. Está asociada con placeres y depósitos de oro, estaño y titanio en playas.

Concentración: Se emplean métodos magnéticos y gravimétricos, como con otros minerales que se encuentran en arenas.

Extracción: Lixiviación con H_2SO_4 concentrado y caliente, seguida de la eliminación de otros metales presentes por métodos húmedos en multi etapas. La reducción puede ser por reacción de Ca sobre el óxido o el haluro en una “bomba” sellada, o por electrólisis de una solución de sales fundidas. Estos procesos deben ser seguidos por un proceso de refinación en horno de arco al vacío.

TUNGSTENO

Minerales: Los minerales importantes son wolframita ($FeWO_4$) y scheelita ($CaWO_4$), que con frecuencia acompañan a los minerales de estaño.

Reservas: Aparentemente no hay grandes reservas de W. Se conocen pocos depósitos grandes y la mayoría de las operaciones se realizan en pequeña escala o se trabaja el metal como subproducto.

Ocurrencia: Probablemente China tiene la mayor parte del W del mundo. Actualmente los principales productores son China y la ex URRS, juntos producen la mitad del W del mundo. Otros productores de importancia son Bolivia, Corea, Australia, Canadá, Portugal, Brasil.

Concentración: Como el contenido de W en la mayoría de los minerales solo es alrededor de 1%, la concentración es necesaria. La alta densidad de los minerales de W hace que las separaciones dependan grandemente de la gravimetría. Sin embargo, siendo la casiterita (SnO_2) similarmente densa, puede removerse de la wolframita por separación magnética. La Scheelita no es magnética y puede tratarse exitosamente por flotación. Las secuencias de concentración para los minerales de tungsteno, son generalmente muy complejas y pueden involucrar tostaciones y lixiviaciones intermedias.

Extracción 1: Para ferro aleación. El proceso es muy parecido al de ferro cromo. El concentrado se funde en un horno de arco eléctrico con una carga calculada de carbón, fundente y posiblemente espirales de fierro para producir la ferro aleación y escorificar la ganga. el punto de fusión es alto y el metal debe usualmente enfriarse en el crisol y extraerse cuando está frío. El ferro tungsteno ordinario puede contener aproximadamente 70% W y 3% C, que debe reducirse a un valor bajo por refusión bajo una escoria oxidante.

Extracción 2: Para W puro. Los minerales de scheelita se lixivian con HCl para formar ácido wolfrámico o tungstico, que se descompone a WO_3 soluble en amoniaco. Wólfraam se lixivia con soda cáustica a elevada temperatura bajo presión, para producir wolframato de sodio en solución. La solución es purificada usando extracción solvente y finalmente W precipita como WO_3 puro. Este se reduce a W en polvo con H_2 . El metal es consolidado por fusión de arco al vacío o por la técnica de sinterización en metalurgia de polvos.

Menos del 10% del W se produce como ferro tungsteno para la siderurgia. Algo se procesa como alambre, particularmente para lámparas de filamento de tungsteno. Una gran proporción de la producción va para herramientas de corte de carburo de tungsteno. Estas también se fabrican por presión y sinterización (metalurgia de polvos).

URANIO

Minerales: Las menas de uranio son mezclas minerales complejas. En el mineral mas importante, pitchblenda, U está presente como U_3O_8 en asociación con muchos otros minerales, principalmente sulfuros de metales base y plata.

Reservas: Hay pocos depósitos grandes, muchos cuerpos mineralizados importantes han sido encontrados desde que U se volvió económicamente importante, mayormente en áreas ya identificadas como altamente mineralizadas. En Sur Africa ha sido rentable tratar colas de minerales de Au después de la lixiviación con cianuro. Aparentemente las reservas conocidas están manteniendo el paso con la demanda creciente, pero es difícil predecir si esto va a continuar, a medida que la energía nuclear está reemplazando a los combustibles fósiles en el siglo XXI. Si los reactores rápidos (fast breeder reactors) se vuelven la norma, habrá aprovisionamiento de U probablemente

por cientos de años. Posiblemente una proporción de la producción anual está siendo almacenada por razones estratégicas.

Ocurrencia: La producción mundial anual está alrededor de las 35,000 toneladas (excluyendo el bloque de los países de la ex URSS), siendo Canadá el país que producen el 30%. El resto es producido por USA, Sur Africa, Australia, Namibia, Nigeria, Francia y Gabón.

Concentración: La alta densidad de los minerales de uranio hace que la clasificación y la concentración en jiggs y mesas, sean los métodos apropiados de concentración. En menas complejas, también se producen concentrados de otros minerales en lo posible. Los minerales de uranio son frágiles y no deben ser sobremolidos.

Extracción: El concentrado se lixivia con H_2SO_4 o Na_2CO_3 y se refina con métodos húmedos. La concentración de uranio en el licor de lixiviación se realiza mediante resinas de intercambio iónico o por extracción solvente. Esto se espera normalmente que siga a un espesamiento y clarificación, pero se han reportados métodos en la misma pulpa. El uranio precipita en esta etapa con amoníaco, es filtrado y calcinado a UO_3 . Luego es redisoluelto en HNO_3 , como nitrato de uranio, que es purificado por extracción con éter antes de ser finalmente precipitado como UO_3 , que se reduce a UO_2 con hidrógeno a $400^\circ C$. Para la reducción final a metal, este óxido se trata con HF anhidro y se produce UF_4 , que se reduce con Mg mediante una reacción del tipo "thermit" en una "bomba" de acero calentada a unos $600^\circ C$. Existen variaciones de este proceso.

VANADIO

Minerales: Vanadio es muy escaso y se presenta en las cenizas de muchos aceites, pozos de petróleo y arenas (tar sands); ha sido explotado en Perú (patronita, V_2O_5) y con uranio en USA (carnotita, $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$); en Alemania ha sido recuperado como subproducto de la siderurgia; en Zambia se ha encontrado asociado con Pb y Zn y actualmente está provocando interés en las arenas de playa de Nueva Zelandia. Hay cinco fuentes importantes: sur Africa, ex URSS, USA, China y Finlandia. Sur Africa y Rusia producen 2/3 del total y controlan casi todas las reservas y podrían dominar el mercado por muchos años. La mayor cantidad de vanadio actualmente se obtiene de titanio – magnetitas o de minerales titaníferos de hierro

Extracción: Los minerales son pobres y deben ser concentrados tanto como sea posible, usando métodos de flotación o de separación magnética según se requiera. Titanio – magnetitas se funden en hornos eléctricos para producir hierro crudo, que es lanceado con O_2 para producir una escoria que contiene V como V_2O_5 . Este óxido es un punto común por el que se atraviesa en cualquier proceso. Se extrae con álcalis para obtener vanadato de sodio, éste puede ser separado, purificado y reconvertido a V_2O_5 comercial.

Para fabricar ferro – vanadio, el óxido se funde con chatarra de acero y carbón o silicio como agente reductor en un horno eléctrico. Para hacer un “endurecedor” de Al – V, el óxido será fundido al estilo “thermit” con exceso de Al. Para fabricar V puro, el óxido deberá ser purificado usando hidrometalurgia o usando destilación fraccional de haluros para eliminar a los metales asociados. La reducción final será utilizando Ca en una bomba sellada y en atmósfera inerte.

ZINC

Minerales: Esfalerita, blenda de zinc (ZnS) y marmatita (ZnFe)S son los minerales primarios principales que se explotan actualmente. Zincsita oxidada (ZnO) y calamina o smithsonita (ZnCO₃) secundarias, son de poca importancia. Más de la mitad de todo el zinc proviene de mezclas mineralizadas de Zn – Pb en las que Ag y ocasionalmente Au están asociadas con Pb. Los minerales de Zn siempre van acompañados por Cd. Algunos tienen Zn y Cu en proporciones similares.

Reservas: Satisfactorias y ampliamente distribuidas.

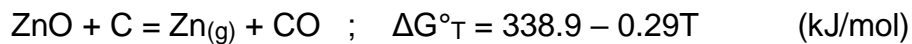
Ocurrencia: Los principales productores son Canadá, ex URRS, Australia y Perú, que participan con la mitad de la producción mundial total, que es de 7 millones de toneladas anuales. el resto proviene de muchos países que incluyen USA, México, Nor Corea, China, Japón, Eire, Polonia, España, Suecia. Grandes cantidades de concentrados se envían a Europa para su tratamiento, parcialmente debido a que envían azufre barato (H₂SO₄) a regiones altamente industrializadas.

Concentración: Conminución seguida de flotación para separar Zn de Pb, Cu y Fe tanto como sea posible. Testación a ZnO es esencial para cualquier propósito. Esto se realiza en hornos tipo Wedge, por tostación en suspensión, en hornos de lecho fluidizado o por sinterización, dependiendo del proceso posterior. La calcina, si será lixiviada para electro obtención, será parcialmente sulfatada. Si tiene que ser reducida por carbón, se requiere una conversión total a ZnO. La calcina puede ser briquetada con coque para las retortas (proceso obsoleto).

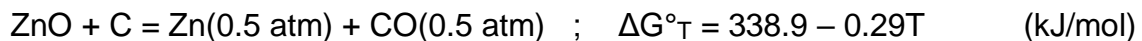
Extracción 1: Cerca del 80% del zinc se extrae por lixiviación y electrodeposición. La calcina se lixivia con H₂SO₄ para disolver todo el Zn, Las condiciones de tostación deben ser tales que la formación de ZnO•Fe₂O₃ sea mínima o nula para facilitar la solución de ZnO. La solución se neutraliza con ZnO para precipitar Fe, Al, Sb, etc., los que se remueven en espesadores. Cu y Cd precipitan por cementación con polvo de Zn. Si está presente Co, precipita con nitroso β- naphthol. La solución clarificada es acidificada y electrolizada entre ánodos de Pb-25%Ag (que son menos solubles que Pb) y cátodos de Al. El Zn catódico requiere solamente ser arrancado del cátodo de Al, fundido y moldeado. Si el electrolito ha sido eficientemente purificado, deberá tener una pureza de 99.99%. La pureza del electrolito es esencial porque el potencial estándar de electrodo de Zn es tan negativo (-0.76V) que la mayoría de los metales comunes se

depositarían con el Zn, si están presentes en solución. Además algunas impurezas potenciales, incluyendo a Co, pueden bajar el sobrevoltaje de hidrógeno, permitiendo algunas co-deposiciones de H₂ en el cátodo, causando que baje la eficiencia de corriente.

Extracción 2: Calcina de ZnO es reducida en retortas verticales u horizontales con carbón (procesos obsoletos, intensivos en energía y mano de obra). Las retortas se cargan con una mezcla de calcina o sinter y carbónbajo en volátiles o “brisa” de coque; se calientan a 1100 – 1200°C y se evapora el Zn. El vapor de Zn producido se recupera como metal líquido en condensadores refrigerados por aire y parte se oxida a polvo azul (ZnO) en las prolongaciones de acero de los condensadores. Los residuos que quedan en las retortas deben ser removidos manual o mecánicamente. El CO producido se quema con aire en aberturas pequeñas que se hacen en las puntas de las prolongaciones (o condensadores). La intersección de las líneas C – CO y Zn – ZnO en el diagrama de Ellingham, ambas a 1 atm de presión, indican que la reducción de ZnO con C no puede ocurrir excepto por encima del punto de ebullición de Zn (907°C), de modo que la reacción neta puede ser representada así:



$\Delta G^{\circ}_T = 0$ cuando $T = 1210 \text{ K}$ o 937°C , de modo que esta temperatura debe superarse para que la reacción proceda cuando los reactivos y los productos están en sus estados estándar. Sin embargo, en la práctica la presión total es 1 atm, de modo que $p_{\text{Zn}} = p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ no es posible. La situación real es próxima a $p_{\text{Zn}} = p_{\text{CO}} = 0.5 \text{ atm}$ y si se hacen los ajustes apropiados, la reacción será:



Bajo estas condiciones, $\Delta G^{\circ}_T = 0$ cuando $T = 1162 \text{ K}$ u 889°C . La temperatura de ebullición disminuida cuando la presión parcial de Zn es 0.5 atm es solo 842°C , de modo que la reducción solo puede producir Zn en estado gaseoso y esto se cumple para cualquier valor de $p_{\text{Zn}} < 1.0 \text{ atm}$ (el punto de ebullición puede calcularse de la ecuación de la presión de vapor: $\log p_{\text{Zn}} = 6670/T - 9.12 + 1.26 \log T$). el mecanismo de la reacción debe involucrar a la fase gaseosa y procede en dos etapas:



La atmósfera en la retorta se mantendrá predominante como CO si esta última reacción es suficientemente rápida para consumir el CO₂ formado en la reacción de reducción de Zn. Esto requiere que la temperatura esté entre 1050 y 1100°C y de que se tenga disponible un exceso de carbón, de tal manera que inclusive cuando ZnO ya esté casi consumido, la relación CO/CO₂ en el gas de retorta continúe estando en equilibrio con carbón y no con ZnO. Se necesita una relación CO/CO₂ de por lo menos 200 para evitar la oxidación hacia el punto de rocío a 842°C . Esto puede estar provisto por la

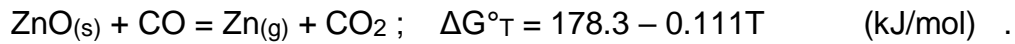
mezcla gaseosa en equilibrio con carbón a 1100°C, pero protección total a través del condensador y su prolongación, requerirá una relación CO/CO₂ mucho más grande de la que se pueda dar, de modo que en la práctica ocurre alguna oxidación a polvo azul. este polvillo se deposita en la prolongación del condensador y debe recircular a la retorta con otras cargas.

En retortas verticales la química es similar. Las retortas se cargan con briquetas calientes, parcialmente carbonizadas, fabricadas con calcina y carbón. La temperatura se mantiene a 1200°C para asegurar que la relación CO/CO₂ en el gas sea grande. Los productos se desplazan hacia los condensadores con algo del gas de flujo, de modo que el calor total a disipar por el condensador es mayor que en el caso de las retortas horizontales. Se requiere un condensador más complicado, como el de salpicaduras de Zn líquido que trabaja a 500°C que recupera cerca del 95% del Zn. Algo de Zn se deposita como polvo azul y el 1 a 2% final es atrapado en un lavador de aspersion de agua diseñado para servir también como eyector para sacar a los gases del sistema. Las briquetas agotadas de Zn, se descargan en forma sólida. El óxido de hierro de la carga inevitablemente se reduce consumiendo carbón, razón por la que se debe alimentar considerable exceso de carbón. Ninguno de estos procesos de retorta es particularmente eficiente en su uso de energía, por eso ambos son considerados obsoletos.

Extracción 3: El horno Imperial Smelting es un horno de soplo similar al que se usa para Pb. Se carga con sinter caliente de concentrados de Zn – Pb y coque precalentado a 800°C y un fundente básico. Se sopla aire a 500°C a través de toberas refrigeradas con agua. Todo el plomo se reduce y se acumula en el crisol con una escoria básica que contiene alrededor de 5% Zn. La mayor parte del Zn se reduce del sinter a Zn gas, que sale del horno por la parte superior y condensa rápidamente en un condensador de salpicaduras de Pb líquido, antes de oxidarse. El condensador es una cámara que contiene un baño de plomo a 550°C, con agitadores cuyas aspas están justo en la superficie del líquido, lo que hace que arrojen cortinas de gotitas de plomo a lo largo y ancho del ducto de gases cargados de Zn(g). El Zn se disuelve en el Pb y esta solución circula continuamente por canales refrigerados con agua a 450°C, a esta temperatura el Zn se separa del Pb y flota sobre éste. El plomo recircula al condensador. Pb disuelve 2% Zn a 450°C y 2.25% a 550°C.

La química es similar a la descrita arriba, pero las condiciones en todas las partes del sistema son mucho más críticas que para las retortas. La relación CO/CO₂ en la garganta y en el crisol del horno debe ser suficientemente alta como para reducir PbO a Pb(l) y ZnO a Zn(g) sin reducir al FeO. PbO es fácil de reducir (ver diagrama de Ellingham) pero si la relación CO/CO₂ sube por encima de 2.5/1 en el crisol donde la temperatura es alrededor de 1300°C, el FeO de la escoria se reduciría a Fe sólido, el que no siendo soluble en Pb, sería muy difícil de sacar del crisol. En la práctica la actividad de FeO se mantiene baja usando una escoria muy caliza para evitar su reducción. La escoria contiene aproximadamente 6% ZnO. La mayor parte del zinc se reduce a gas del estado sólido, pero la baja relación CO/CO₂ en los gases del horno limita a las velocidades de reacción. Obviamente es una necesidad contar con sinter

poroso. Los gases salen del horno a unos 1000°C y naturalmente deben mantenerse reductores para el ZnO para evitar reoxidación del vapor de Zn a polvo azul. La ecuación característica para la reacción de reducción es:



A 1000°C $\Delta G^\circ_T = 37 \text{ kJ}$ y $K_T = p_{\text{Zn}} (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) = 0.03$.

Entonces, en los gases de salida hay aproximadamente 5% Zn, o sea $p_{\text{Zn}} = 0.05 \text{ atm}$. La relación CO/CO₂ de equilibrio será por tanto $0.05/0.03 = 1.6$ que es el mínimo valor permisible para que el Zn de salida no se reoxide a ZnO. Este gas de salida típicamente tiene un 20% CO y 10% CO₂, lo que deja un pequeño margen de error. Si el gas se enfría a 900°C, la relación CO/CO₂ crítica sube a 6.7 y al punto de rocío deprimido a unos 670°C, correspondiente a $p_{\text{Zn}} = 0.05 \text{ atm}$, la razón crítica CO/CO₂ sube a casi 600. Es obvio que no se puede dar protección contra esa atmósfera y por esa razón se tuvo que desarrollar el condensador de salpicaduras de plomo. Si el gas de salida es insuficientemente reductor, es a veces fácil retornar a condiciones satisfactorias inyectando oxígeno para quemar algo del CO en exceso para subir la temperatura. A 1100°C la relación CO/CO₂ crítica es solo de 0.54/1, de modo que un cuarto o un tercio del CO puede ser convertido a CO₂ para este propósito, pero el balance es muy fino.

El Zn producido contiene 1.2% Pb con muy poco Fe y As y todo el Cd que ingresó con el sinter. El proceso es flexible y se utiliza también para recuperar Zn de chatarra y residuos de otros procesos. Se puede producir mata y speiss si los concentrados a tratar tienen apreciables cantidades de Cu y As como impurezas.

Refinación: Si el proceso utilizado para extraer Zn es el hidrometalúrgico, la electro obtención es el método para recuperarlo con alta pureza. Si los procesos utilizados son pirometalúrgicos, el Zn puede contener Pb, Cd y Fe. Por licuación se puede remover la mayor parte de Pb y Fe, pero Pb no puede removerse a menos de 1.2% por este método. Alta pureza en Zn y la remoción de Cd, pueden alcanzarse solo por destilación fraccionada. Un tratamiento adicional con Na metálico podría ser necesario para controlar As a un nivel aceptable.

ZIRCONIO

Minerales: Zircón (ZrO₂•SiO₂) es un constituyente de las arenas de playa como el rutilo (TiO₂). Estos minerales se separan entre sí por métodos magnéticos o electrostáticos. Badeleyita (ZrO₂) es un mineral menos importante que se encuentra en gravas en Brasil. Zr siempre está asociado con cerca de 1% de hafnio y es difícil su separación. Zircón se utiliza como refractario.

Ocurrencia: Las arenas de playa de Australia proveen más de la mitad de las necesidades mundiales de Zr. Otros productores principales son Sur Africa, ex URSS y USA; otros productores menores son China, India, Malasia, y Sri Lanka.

Concentración: Las finas arenas son susceptibles de separación de acuerdo a sus densidades mediante los clasificadores espirales Humphrey así como por métodos magnéticos y electrostáticos.

Extracción: Zircón se tuesta carburo en un horno de arco eléctrico con grafito. La mayor parte del SiO_2 volatiliza como SiO . El carburo es luego clorurado en horno de tubo (cubilote) en condiciones reductoras y el ZrCl_4 se condensa separadamente de SiCl_4 y TiCl_4 más volátiles. La difícil separación de hafnio (Hf) puede cumplirse mediante varios procesos tediosos tales como sublimación fraccionada de los cloruros, o cristalización fraccionada de K_2ZrF_6 y K_2HfF_6 . También se ha intentado la separación por extracción solvente. Esta separación es necesaria solo cuando el Zr tiene que usarse en reactores nucleares en los que la alta absorción de Hf para los neutrones térmicos hace inaceptable su presencia.

El ZrCl_4 purificado sublima en contacto con Mg fundido a 825°C en una retorta cuidadosamente purgada de reactivos gaseosos (proceso Kroll). Después de la reducción, la esponja de Zr se libera de MgCl_2 por lixiviación, y del exceso de Mg por destilación en vacío (igual que la metalurgia de Ti). Se puede refinar más por reacción de la esponja con vapor de yodo y descomponiendo el ZrI_4 formado en un filamento caliente de puro Zr colocado a corta distancia en el mismo reactor (proceso van Arkel). Esponja o metal refinado deben ser consolidados por fusión al vacío en horno de arco o de inducción. En el último caso se usa un crisol de carbón y es inevitable que el Zr tenga un 0.2% C (que considerando la elevada temperatura, 1900°C , es muy bajo contenido).

OTROS METALES

Los pocos metales que se han omitido en este capítulo son de poca importancia económica (aunque muchos de ellos tienen sus aplicaciones) y no involucran ningún procedimiento novedoso. En la mayoría de los casos se usan intrincados métodos húmedos para purificar productos intermedios de otros procesos. Los metales alcalinos son diferentes, porque sus minerales son sales y ciertamente excepto Na, la ocurrencia de estos en concentraciones razonables es muy rara, siendo la fuente principal los depósitos de Stassfurt en Alemania. Na y K tienen demanda para proveer metales líquidos refrigerantes para los intercambiadores de calor en la industria de la energía nuclear. Na y Ca se utilizan en cantidad como agentes reductores en varios procesos de extracción. Los tres, Na, K, Ca se preparan por electrólisis de cloruros o hidróxidos puros fundidos. Las tierras raras se obtienen de las arenas monazíticas. El concentrado se extrae con H_2SO_4 y los elementos individuales se separan tanto como sea necesario

por métodos mojados que incluyen complejas cristalizaciones fraccionadas. La reducción es por electrólisis de las sales fundidas.

Nota Final.

Hay que hacer notar con mucho énfasis que la elección del procedimiento a adoptarse en cualquier caso, depende tanto de consideraciones tecnológicas, como económicas. Es de primordial importancia para el éxito de la empresa, que la suma de todos los costos de producción por tonelada de metal, no deba exceder al precio por tonelada de metal en el mercado – una cifra casi totalmente más allá del control de cualquier operador individual. Por su habilidad en manejar su planta día a día, el metalurgista siempre ha tenido la tarea de mantener bajos a los costos de producción, pero él también comparte con otros la responsabilidad de desarrollar, seleccionar e introducir nuevos procedimientos, cuando se consideren apropiados. En esto el metalurgista debe colaborar particularmente con los contadores, dándoles las mejores estimaciones posibles de requerimientos de energía, materiales y mano de obra, así como las estimaciones de producción de procesos alternativos, de modo que los contadores puedan calcular con precisión razonable los costos comparativos, en base a los cuales se puedan hacer las principales decisiones de políticas de desarrollo y operación. De esta manera se puede minimizar, o si es posible eliminar, la parte que juega en el trabajo la adivinanza y la intuición.

Se recomienda enfáticamente al lector que complemente esta lectura haciendo dos cosas importantes:

- 1. Intentando dibujar los diagramas de flujo – flujogramas – de los procesos que aquí se discuten o se resumen. Obtener de otras referencias los flujogramas generales y detallados para analizarlos y estudiarlos detenidamente.**
- 2. Obteniendo de otras referencias los dibujos, esquemas o fotografías de los hornos, reactores, ollas, tanques, autoclaves y otros equipos que se describen o mencionan en estos resúmenes.**