

# PROCESOS HIDROMETALURGICOS EN LA MINERIA DE ORO, PLATA, COBRE Y URANIO.



## 1. ANTECEDENTES

---

La propia naturaleza ha llevado a cabo el proceso de disolver algunas sustancias mineras, transportarlas y precipitarlas en depósitos de otro tipo. Una buena parte de los yacimientos sedimentarios han sufrido en mayor o menor grado un proceso químico de disolución y depreciación en su génesis.

Cabe por tanto pensar, que el hombre en su búsqueda y aprovechamiento de sustancias minerales, haya imitado a la propia naturaleza para la extracción de aquellas sustancias solubles que necesitaba. Por ello, la más antigua minería química podría ser la extracción de sal común a partir del agua del mar, por un enriquecimiento natural a base de evaporación y una precipitación a través de desecación por energía solar.

Así mismo, los antiguos mineros onubenses imitaban a la propia naturaleza de sus ríos para recuperar el cobre y los sulfatos de sus enriquecidos caudales de agua, e incluso para disolver algunos vertederos o explotaciones antiguas. No había más que comprobar cuál era el agente precipitante, que en este caso no sería difícil, a partir de la era de hierro.

Mucho mayor avance fue el descubrimiento en el siglo XVI por el minero químico onubense Alonso Barba de la técnica de la amalgamación de los metales preciosos, que permitió el fuerte desarrollo minero español de la época de Felipe II, tanto en la propia península como todo los países americanos que en aquella época constituían el imperio español, así como el control de la producción de oro y plata del Nuevo mundo, a través de la producción y venta de mercurio.

Aunque durante la revolución industrial del siglo XIX el método de lixiviación pudo sufrir un menor desarrollo que otras técnicas mineras, no puede olvidarse su fuerte contribución en la producción de sales y cobre.

A finales del siglo XIX y comienzos del XX, nuevas técnicas de disolución revolucionan el mundo minero y otorgan prioridad a la minería sajona sobre las demás. Son el desarrollo del proceso de cianuración para la recuperación del oro y plata, la extracción del azufre por disolución a través del proceso Flach, así como la producción de aluminio a partir de la bauxita por el proceso Bayer.

Ya en este siglo, la aparición de una demanda de minerales de uranio ha producido una nueva aplicación de la técnica de disolución, para recuperar los bajos contenidos que en general tienen los yacimientos sedimentarios u otros recursos interesantes, como ciertos depósitos residuales de oro, rocas fosfáticas y lignitos.

Por último, el extraordinario valor adquirido por el oro, ha impulsado el desarrollo de la minería química para el tratamiento de depósitos pequeños o con bajos contenidos en metales preciosos.

Los procesos de lixiviación son de mucha importancia en el beneficio de minerales metálicos.

Para que un mineral metálico sea económico obtenido por el proceso de lixiviación, es necesario que haya un solvente económico que tenga las características de que sea selectivo, es decir que disuelva de una manera particular al metal o metales que se pretende recuperar y no se combine químicamente con la ganga o parte no valiosa de la roca mineral.

Las roca minerales que contienen el metal o metales por recuperar, tienen diferentes especies mineralógicas desde metales nativos, sulfuros, sulfosales, óxidos, carbonatos y otros compuestos metálicos que deben tener las características de poder ser atacados por el solvente, disolviendo éste a los metales, los que pasan de una fase sólida a una líquida, soluble en agua, la cual, separada del mineral por asentamiento o filtración, es posteriormente sometida a la acción de un precipitante que hace que los contenidos metálicos pasen a la fase

sólida, con una concentración de los metales por recuperar, siendo esta mucho mayor que la que tiene originalmente el mineral por tratar.

Estos precipitados son posteriormente tratados para obtener metales refinados. En algunos casos las soluciones líquidas son sometidas a electrólisis precipitándose los contenidos metálicos en los cátodos.

Los procesos de lixiviación son de muy antiguo conocidos. El proceso de amalgamación, conocido desde el siglo XV, es en cierto modo una lixiviación en la que los valores de oro y plata se disuelven en mercurio metálico, pero con la variable de que la amalgama, combinación de oro y plata con el mercurio, no queda en fase líquida sino sólida y es posteriormente separada del mineral molido por concentración gravimétrica. Este proceso lo trataremos más adelante en estos apuntes.

El proceso de lixiviación de minerales de cobre es muy antiguo. Desde mediados de siglo XVIII se usa en Río Tinto en España y se dice que en Croacia desde el siglo XVII.

Actualmente el proceso de lixiviación es muy usado y tiene tendencia de mayores aplicaciones, por ser más económico, y en general, menos contaminante que en los casos que tiene que usarse la fundición.



Los principales metales que se obtienen actualmente por lixiviación son:

Oro y plata	Usando como solvente (cianuro de sodio principalmente), pero también se pueden usar otros solventes como tiosulfato de sodio, tiourea, bromuros, etc.
Cobre	Usando como solvente aguas aciduladas con $H_2SO_4$ o sulfato férrico.
Cobre, níquel, cobalto y uranio	Usando como solventes sosa cáustica y carbonatos de sodio cuando los depósitos minerales contienen abundante $CaCO_3$ y $MgCO_3$ .
Zinc, contenido en concentrados tostados	Usando $H_2SO_4$ como solvente con ayuda de calor.
Bauxitas para obtener alúmina	Usando como solvente sosa cáustica en caliente.
En concentrados de tungsteno y molibdeno	Usando como solvente sosa cáustica en caliente.
Titanio y manganeso	Con gas de cloro formando cloratos solubles con ayuda de calor.
Sales de sodio, nitratos, carbonatos, sulfatos	Usando como solvente agua
Azufre	Usando como solvente vapor de agua que licua y arrastra el S (proceso Frach)



Se está experimentando la dilución de minerales de plomo con hipoclorito de calcio pero resulta incosteable cuando hay valores de plata que no se disuelven. Trataremos cada caso por separado.

### **1.1 Fundamentos Básicos de la Minería Química:**

---

En la Minería Química o Minería por Disolución, el proceso básico es Hidrometalúrgico por lixiviación estática, en el cual los reactivos o agentes lixiviantes, simples o combinados, se ponen en contacto a través de un lecho estático con la mena a tratar.

El alcance general de este método de minería abarca una serie de ciencias y tecnologías interdisciplinarias que requieren la aplicación de principios y conocimientos geológicos, químicos, físicos, bioquímicos, mineros, mineralurgicos, económicos y en general de ingeniería de procesos básicos.

Bajo otro punto de vista, los conceptos fundamentales y puntos de partida para la realización de un proceso de Minería Química son:

- Geología, mineralogía y características físicas de los componentes del yacimiento a explotar.
- Agentes lixiviantes.
- Cinética de las reacciones químicas de la mena con el agente o agentes lixiviantes seleccionados.

El pobre conocimiento de estos tres conceptos, por una investigación inadecuada, conduce en la mayoría de los casos a escasas recuperaciones de los metales o minerales, altos costos y como consecuencia al posible cierre de la mina.

Dependiendo de la complejidad de la mena y según la evaluación de recursos y reservas del yacimiento, esta investigación puede realizarse con mayor o menor extensión y rigor, aceptando un razonable riesgo.

### 1.1.2 Geología y Mineralogía

Desde un punto de vista conceptual, es interesante indicar que la tecnología del proceso químico de disolución consiste, en convertir los metales o sales valiables a recuperar de una mena solida, en un estado movil en condiciones similares a aquellas por las que se depositaron originalmente. Es decir, debe existir una relación entre la génesis del yacimiento y el proceso químico a seleccionar.

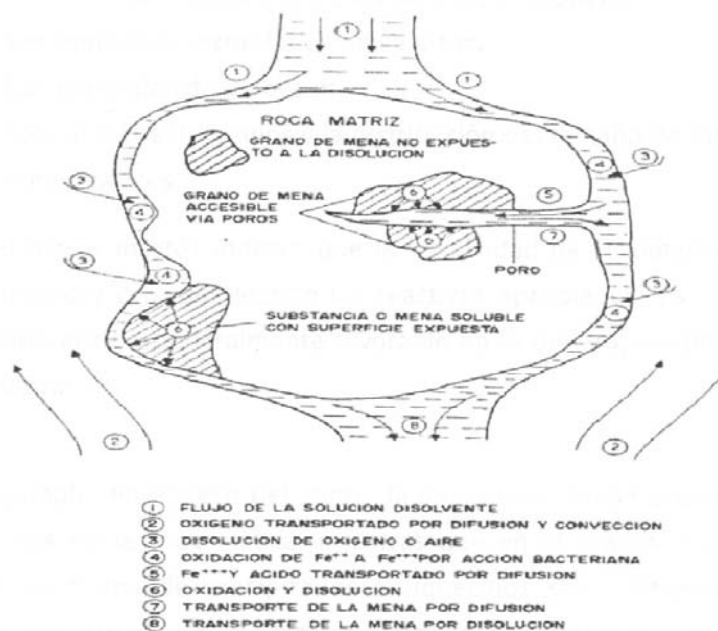


Figura 1.1. Proceso típico del sistema de lixiviación.  
(Fuente: Warren Spring Laboratory. Estudio para CEE. 1981)

Por consiguiente es de gran ayuda e imprescindible en ciertos casos como en la minería en sitio, el conocimiento de la geología del yacimiento, desde el punto de vista de la posible minería por disolución.

Por otro lado, en las investigaciones mineras efectuadas hasta la fecha, es lógico pensar que se haya prestado poca atención a las leyes bajas, depósitos pequeños o de minerales complejos, pudiendo haber pasado inadvertidos ciertos recursos potenciales para la Minería Química. Por ello, la investigación minera debe prever la posibilidad de este proceso de explotación.

En cuanto a la mineralogía, esencial para cualquier proceso de tratamiento de menas, no lo es menos para la Minería Química y como datos prácticos deben llegar a conocerse.

1. Los minerales portantes de los metales a recuperar.
2. Los minerales secundarios no valiosos.
3. Los minerales de la roca matriz.
4. Los tamaños de granos y la distribución del tamaño de todos los componentes.

Es del mayor interés indicar, que la efectividad de la minería por disolución del cobre, uranio y oro, empleando los reactivos apropiados, es económicamente factible debido al tipo generalmente favorable de la mineralización de los metales en la roca matriz.

Por ejemplo, en el caso del cobre, la mineralización se presenta en macro y micro fracturas de la roca matriz, mientras que en el uranio, los valores suelen presentarse en forma de precipitados enriquecidos secundariamente cubriendo los granos de arena en la matriz. Otro caso típico es la lixiviación de minerales de oro, oxidados, en el que la mena contiene partículas de oro en tamaños de submicras depositadas en las cavidades y fracturas de la roca matriz, consistente en sedimentos silíceos, arcillosos o dolomíticos.

En todos los casos, las rocas matrices deben ser lo más porosas posible y permanecer permeables durante los ciclos de lixiviación.



### ***1.1.3 Agentes Lixiviantes***

---

Los reactivos, en este caso agentes lixiviantes, constituyen uno de los apartados más importantes de cualquier proceso de tratamiento de minerales, en el orden técnico y económico.

La obtención de nuevos reactivos más selectivos y más baratos pueden contribuir significativamente a las mejoras de los procesos actuales o al desarrollo de nuevos procesos en vías de experimentación. Su preparación, concentración, formas de adición y control a lo largo de los sistemas de tratamiento son vitales, con objeto de reducir su consumo (con o sin recuperación) con el máximo rendimiento del proceso.

La importancia de los reactivos hizo que en 1984 tuvieran lugar por primera vez unas conferencias, en Roma, dedicadas exclusivamente a "Reactivos en la Industria Minera". Fueron organizadas por "The Institution of Mining and Metallurgy" en asociación con el "Institut per ir Tratamiento del Mineral"

Los métodos comunes analíticos sobre muestras del proceso en la operación industrial, suministran resultados periódicos sobre los que actúan con cierto retraso los operadores, a veces con pérdidas significativas de producción. Por ello hoy día, como en otros tipos de procesos, se tiende al análisis continuo de los flujos ("on-stream solution analysis") tomando muestras automáticamente y analizándolas en una cabina central, o al análisis directo en los mismos flujos ("in stream solution analysis") empleando técnicas instrumentales.

En una reacción química simple, con un solo reactivo, el grado de lixiviación puede ser proporcional a la concentración del reactivo, hasta un valor máximo con una cierta concentración.

Sin embargo, los sistemas de lixiviación son más complejos y pueden intervenir dos o más reactivos, dependiendo la actividad de uno de la concentración del otro; es el caso de la lixiviación de minerales de oro con cianuro que requiere la presencia de oxígeno.

Los sólidos y líquidos se preparan normalmente por disolución en agua a diversas concentraciones, dependientes de su solubilidad, estabilidad (hidrólisis) y consumo en la planta. Son los casos del cianuro, sosa caustica, cloruro sódico, ácido sulfúrico, etc.

Un caso especial lo constituye la cal viva o hidratada como regulador del pH, siendo el reactivo de mayor consumo en minería. Normalmente se suele preparar una lechada, lo cual conlleva una planta de preparación con o sin molienda, según el tamaño de grano de suministro. Hoy en día se emplea la cal micronizada fácilmente soluble en agua y que se puede añadir incluso en forma sólida al sistema, sin necesidad de preparación.

Con los reactivos gaseosos, como por ejemplo el  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ , etc, su concentración viene limitada por las solubilidades en agua. El oxígeno en condiciones normales de presión y temperatura, solo es soluble de 4 a 10 ppm, dependiendo de la altitud de la localidad.

Para mayores concentraciones hay que recurrir a la lixiviación a presión, como es el caso de la lixiviación de los concentrados de sulfuros de níquel a presiones de 10,5 kg/ m<sup>2</sup> .La mayoría de las veces se suele emplear aire, en lugar de oxígeno. Cuando se emplea anhídrido sulfuroso o amoníaco, los tanques deben ser cerrados para evitar la inhalación por el personal.

En sistemas, donde se necesita una oxidación intensa, se emplean agentes oxidantes. También se puede realizar una lixiviación en condiciones reductoras, o se empleando agentes reductores.

El control de estos agentes reductores oxidantes se efectúa midiendo el potencial "redox", en las soluciones en voltios o mili voltios, es decir, la tensión que se establece, sin corriente, entre un electrodo de platino bañado por el oxidante o reductor a concentración normal y un electrodo normal de hidrógeno.

Son ejemplos de lixiviación oxidante las lixivitaciones ácidas de sulfuros de cobre y de minerales de uranio, en las cuales la oxidación con oxígeno es muy lenta y se añaden oxidantes como  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{MnO}_2$  o  $\text{NaClO}_3$ . Su adición se controla manteniendo el potencial Eh de la pulpa con valores apropiados.

Como agentes lixiviantes se incluyen también las bacterias o microorganismos, por su acción en la lixiviación estática tradicional de minerales de cobre y uranio. Hoy en día han adquirido un gran desarrollo en el tratamiento de otros minerales, por ejemplo de oro y zinc. Su control se basa principalmente en el mantenimiento de unas condiciones apropiadas de temperatura, acidez y aireación.

Conviene aclarar, que la acción de las bacterias más conocidas actualmente, como son los Thiobacillus ferrooxidans y thiooxidans, son realmente reactivos vivos oxidantes de hierro y azufre en condiciones acidas, pero no disolventes del cobre o uranio. Su crecimiento y acción a temperaturas moderadas, hacen que no sean aptas para temperaturas superiores a los 35 °C.

Un avance en este campo de la lixiviación con bacterias, lo constituye el descubrimiento de nuevos microorganismos, termofilicos, como por ejemplo las especies Sulfolobus, que se desarrollan a temperaturas más altas entre 50° y 80 °C.

Sin embargo, el futuro de la lixiviación bacteriana, dependerá del descubrimiento de nuevos reactivos vivos (bacterias, algas, hongos, etc.), que no se alimenten exclusivamente de hierro y azufre, sino de otros minerales. Es decir, nuevos microorganismos más selectivos. El gran avance de la flotación se debió principalmente al desarrollo de reactivos más específicos y más baratos; igual puede ser el caso de la lixiviación bacteriana y de la Biolixiviación en general.

#### ***1.1.4 Reacciones Químicas***

---

La lixiviación estática o dinámica de los minerales o metales componentes de una mena, se efectúa siempre por la reacción química con un agente o agentes lixiviantes en medio acuoso, pasando a disolución.

Es pues una reacción química por disolución, cuyo equilibrio nos dará la solubilidad de cada componente.

Al mismo tiempo, los minerales o componentes estériles deben tener una solubilidad lo suficientemente baja para no disolverse y ser rechazados. A partir de la solución, con una aceptable concentración y grado de pureza, se recuperará el mineral o metal valioso.

Básicamente, se deben conocer las reacciones químicas de los diferentes componentes de la mena con el reactivo seleccionado, así como las variables más sensibles del sistema, tales como tamaño de grano o liberación, temperatura, pH, concentración del reactivo, etc.

Desde un punto de vista práctico, aplicable a la Minería Química, vamos a describir algunos tipos de reacciones en función de la mineralogía de la mena, agente lixivante y compuestos solubles formados, con mención de algunos principios químicos básicos.

## Disolución de sales en agua FOR 1317

Es la reacción química más simple, ya que el agente lixiviante es el agua

Existen minerales, principalmente sales, (cloruros, sulfatos y nitratos) que se disuelven y disocian en agua según la ecuación:



Los minerales pueden ser solubles, poco solubles o insolubles. Si el mineral es soluble, la solubilidad  $S$  se expresa, a temperatura constante, por la cantidad de sólido en una disolución saturada de agua pura y en equilibrio con el sólido. Se mide en gramos por 100 cc de agua, gramos por 100 g de solución saturada o gramos por litro.

Para sustancias poco solubles, la solubilidad se expresa según una constante, llamada producto de solubilidad  $K_{ps}$  igual al producto de las concentraciones de iones disociados, elevados a sus coeficientes correspondientes.

$$K_{ps} = (A)^m \cdot (B)^n$$

Existen en la literatura muchas tablas sobre solubilidades de compuestos en agua, para sustancias puras, con referencia solo a la temperatura, cuyos datos a veces no concuerdan. Ello es debido a que existen una serie de factores, como veremos más adelante, que afectan al proceso de disolución, lo cual tiene mayor influencia cuando se trata de sustancias impuras como son los minerales que tratamos. Por ello dichas tablas solo pueden tomarse como referencias, a efectos cualitativos. En este sentido, en las tablas de solubilidades, aunque a veces no se indica, se suele emplear agua destilada. En la práctica industrial, el agua de tratamiento puede tener influencia en el proceso de disolución como en otros muchos procesos, por ejemplo en flotación. Es conveniente tener análisis del agua, respecto a su alcalinidad o acidez, dureza y sales disueltas, que pueden interferir o impurificar la disolución.