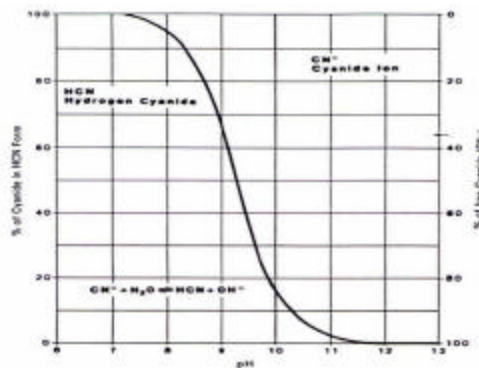


Ejemplos de Procesos de Separación en Metalurgia

SEPARACIÓN Y DESTRUCCIÓN DEL CIANURO EN EFLUENTES DE PROCESOS DE CIANURACIÓN

Solución de cianuración: $[\text{NaOH}] = 2\% \text{ p/p}$ y $[\text{NaCN}] = 15\text{-}25\% \text{ p/p}$

Soluciones de descarte de plantas de lixiviación de minerales de oro y plata:
pH alcalino; especies: H_2O , CN^- , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$,
 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (ferricianuro), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (ferrocianuro),
 SCN^- (tiocianuro).



Especiación del cianuro en soluciones acuosas a 25°C (Van Zyl *et al.*, 1988).

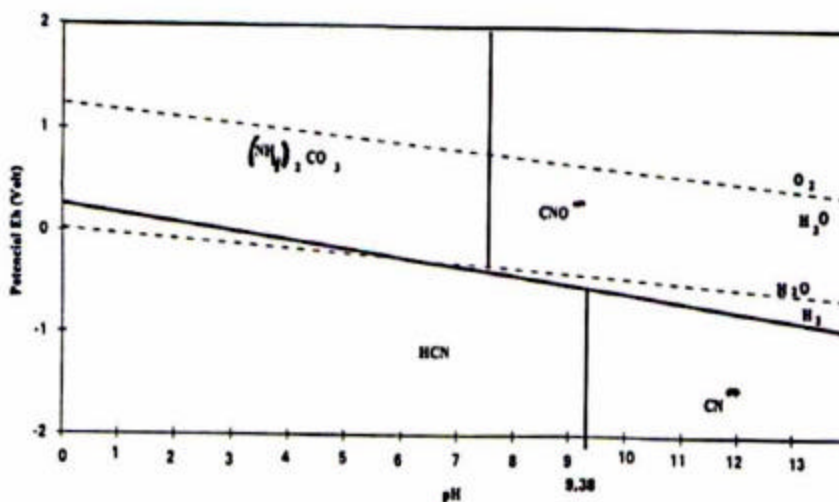
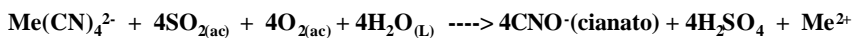
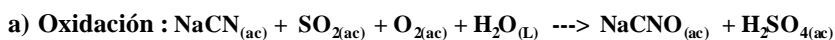


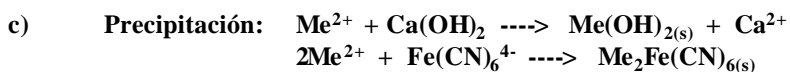
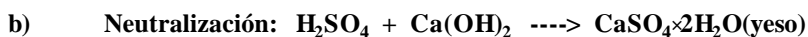
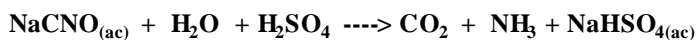
Diagrama de Eh vs. pH a 25°C para el sistema H₂O-CN.

Procesos

1) Oxidación con Aire y SO₂ (Proceso INCO)



Donde: Me = Au, Ag, Zn, Cu, Fe, Ni, Cd, etc.

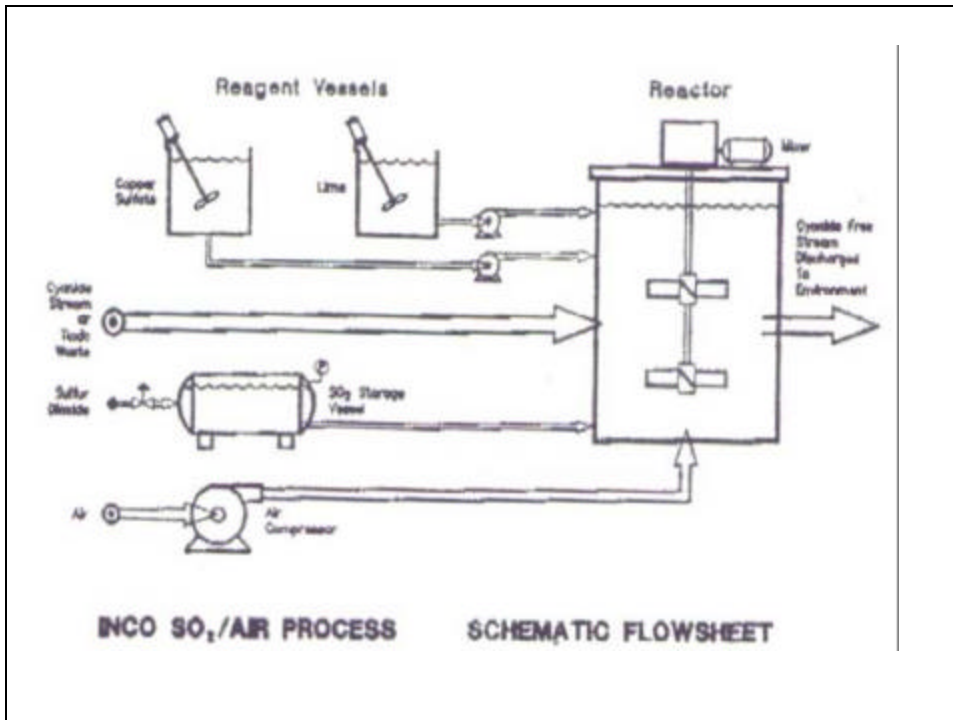


Razón SO₂/CN = 2.46 kg/kg;

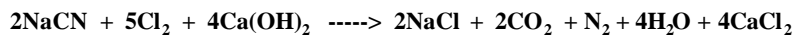
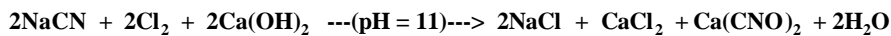
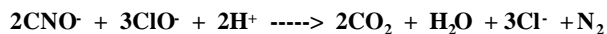
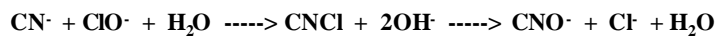
[SO₂]_(g) = 5%

Alimentación : [CN] = 250-400 ppm.

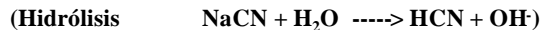
Efluente : [CN] = 0.2-5 ppm.



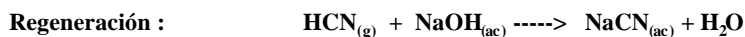
2) Clorinación Alcalina



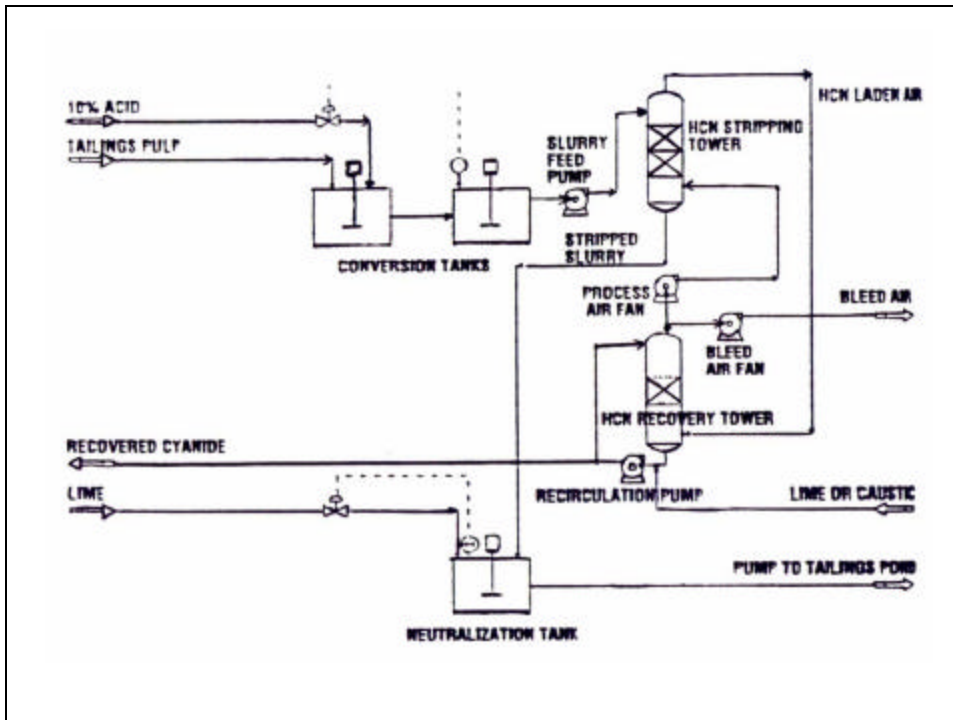
3) Acidificación/Neutralización



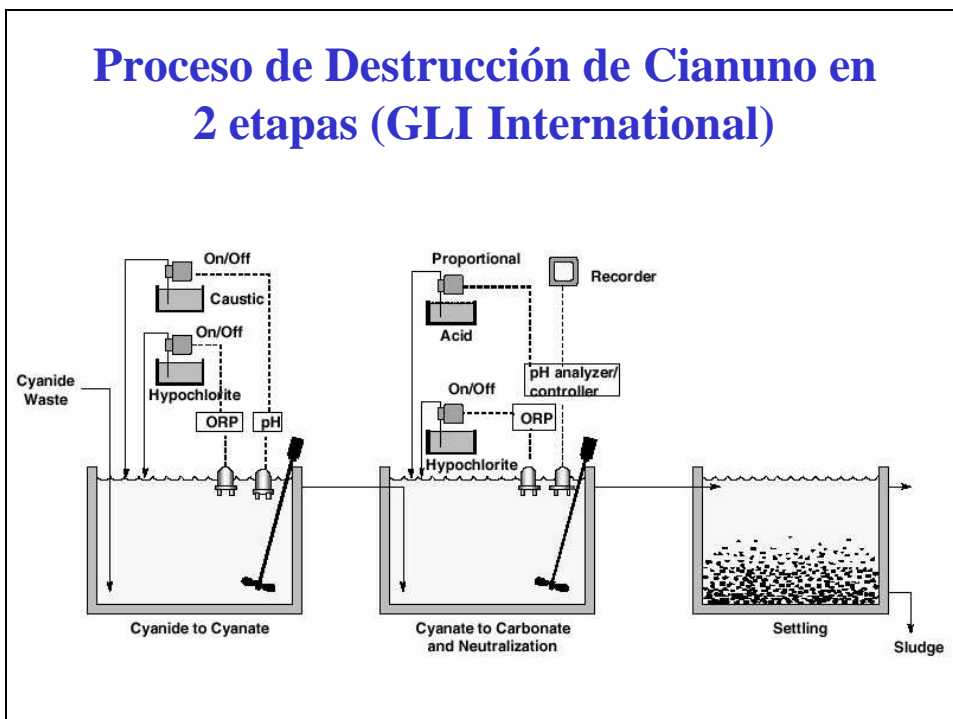
Neutralización con cal de la solución sin cianuro para precipitar los metales



Solución Efluente: $[\text{CN}] = 0.1\text{-}25 \text{ ppm}$, libre de: metales, ferrocianuro y tiocianato



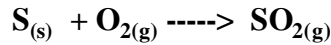
Proceso de Destrucción de Cianuro en 2 etapas (GLI International)



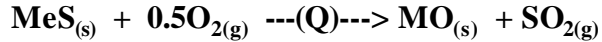
REMOCIÓN DE SO₂ DESDE EFLUENTES GASEOSOS

Origen del SO₂ :

- Combustión de carbón, petróleo, con alto azufre ([S]= 1-3%)



- Fusión de minerales sulfurados (FeS₂, CuFeS₂, ZnS, NiS, FeS)



- Gases de fundición, refinerías, gas natural, síntesis química.



Producción:

1 ton de cobre/2.5-4 ton de ácido sulfúrico.

Termoeléctrica (1000 MW) ==> 600 ton de ácido/día

Calderas: 1-3 g de SO₂/ MBtu generada.

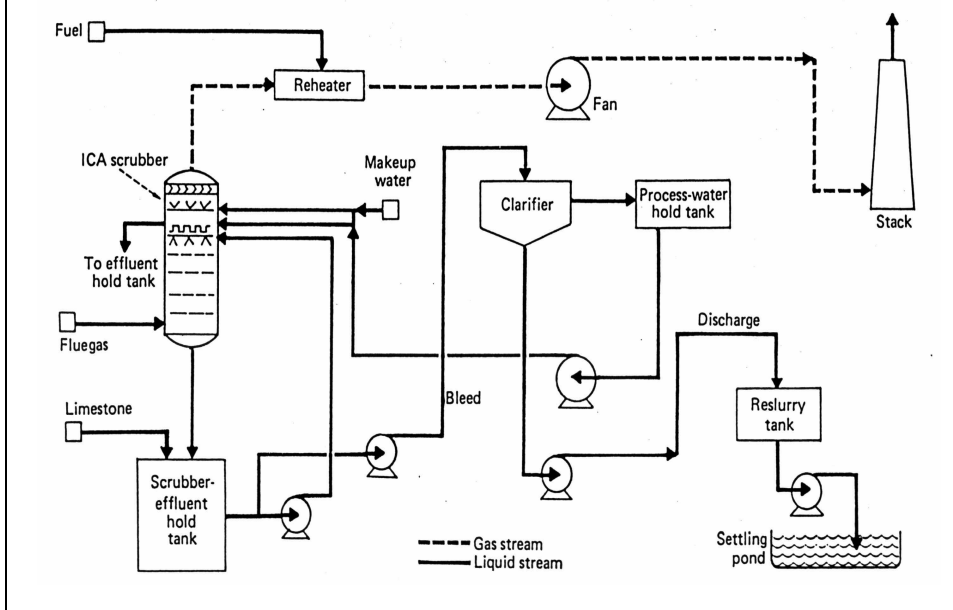
Norma: [SO₂] = 80-365 µg/m³ (0.03-0.14 ppm).

[SO ₂] en el gas efluente < 4% (gas de horno reverbero gas efluente planta de ácido gas efluente de calderas)	Proceso Lavado y Neutralización Producción de sulfato de calcio, yeso
4-10% (gas de horno flash)	Producción de Acido $SO_2 + 0.5O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
10-80%	Producción de Azufre $C + SO_2 \xrightarrow{(1250^\circ F)} CO_2 + S$
> 80%	Producción de SO ₂ líquido

Los gases de fundición tienen una temperatura de > 400°C y se deben enfriar debido a que la absorción con agua se realiza a 30-60°C.

Hay un gran costo en enfriamiento del gas.

Proceso de Lavado de Gases con Lechada de CaCO_3



1)- Lavado y Neutralización con Cal

- Lavadores venturi-scrubber y ciclónico-scrubber
- pH = 8-9 para precipitar hidróxidos metálicos
- Absorción del SO_2 a 10-30°C
- Eficiencia : 70-85%

Neutralizantes: caliza (CaCO_3) ; cal viva (CaO) ; cal apagada (Ca(OH)_2), soda cáustica (NaOH), sosa cáustica (Na_2CO_3), hidróxidos Mg(OH)_2 , KOH , óxido de magnesio (MgO), magnesita (MgCO_3)

Productos:

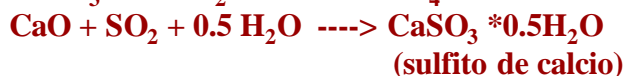
- $[\text{SO}_2]$ efluente < 50 mg/Nm³
- sólidos (lodos)

(sulfato de calcio, hidróxidos metálicos y aluminosilicatos de hierro y de calcio)

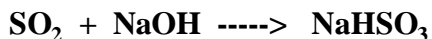
a) Neutralización con caliza



b) Neutralización con cal



c) Neutralización con soda cáustica



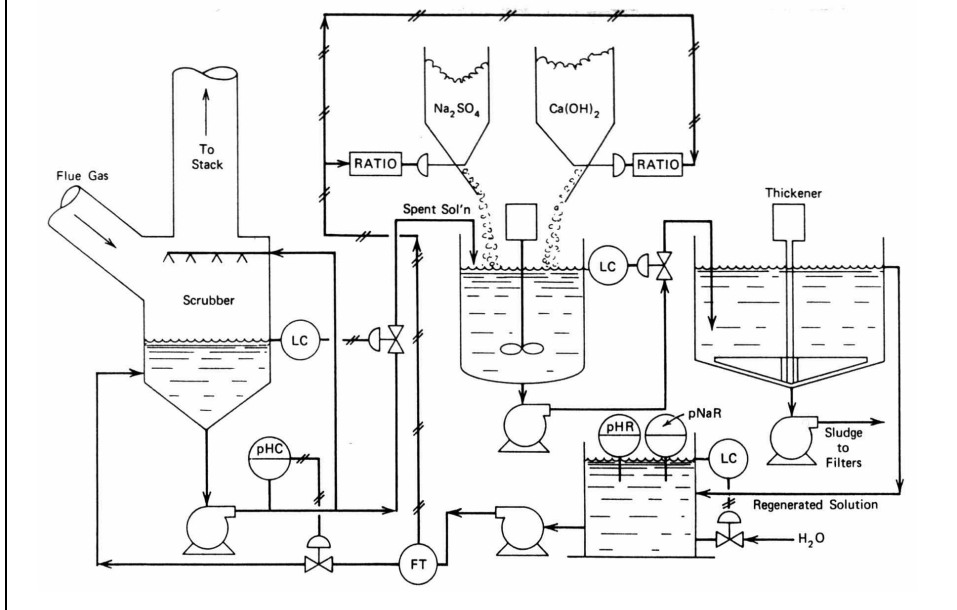
d) Neutralización con carbonato de sodio



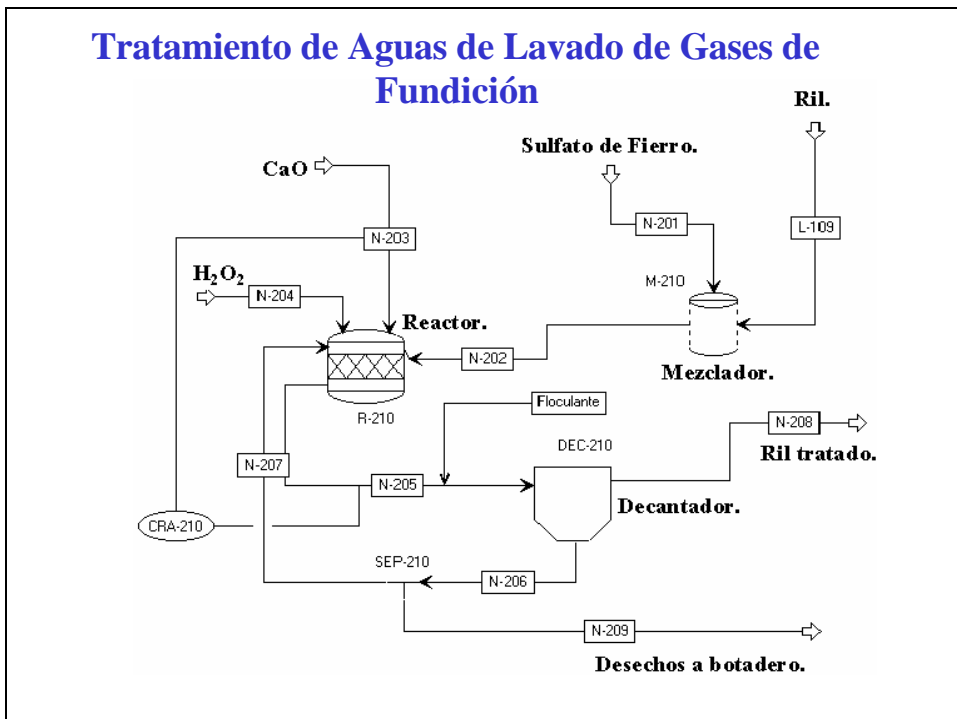
e) Neutralización con hidróxido y formiato de calcio



Proceso de Lavado de Gases con Lechada de Cal



Tratamiento de Aguas de Lavado de Gases de Fundición



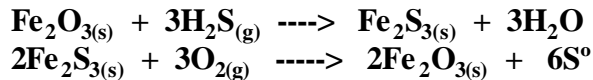
REMOCIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO DESDE EFLUENTES GASEOSOS

ORIGEN : Gas Natural, Gas de ciudad
 Petroquímica (91% de H₂S, metano, etano , agua)
 Gases de refinería de zinc (CO₂ + H₂S + CH₄)

Procesos: Reacción, Absorción, Adsorción, Membranas, etc.

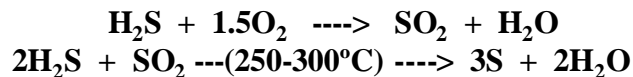
1) Reacción

a) Reducción con óxidos de hierro:



b) Proceso Hysulf: H₂S --(Q)---> S⁰ + H₂

c) Proceso Claus ([H₂S]> 30%):

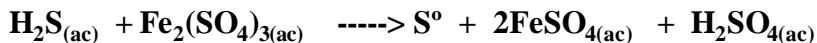


d) Reducción de iones metálicos



e) Proceso Bio-SR (Japón)

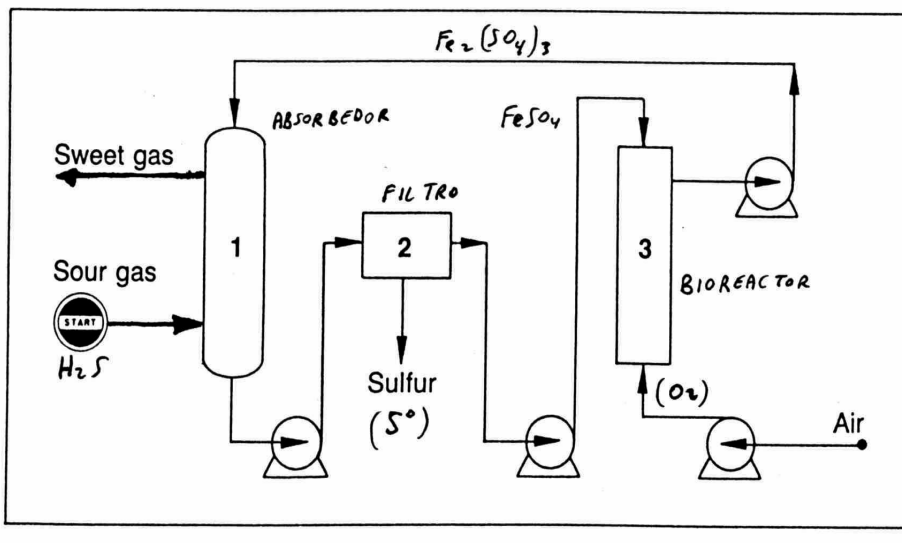
• Absorción con reacción:



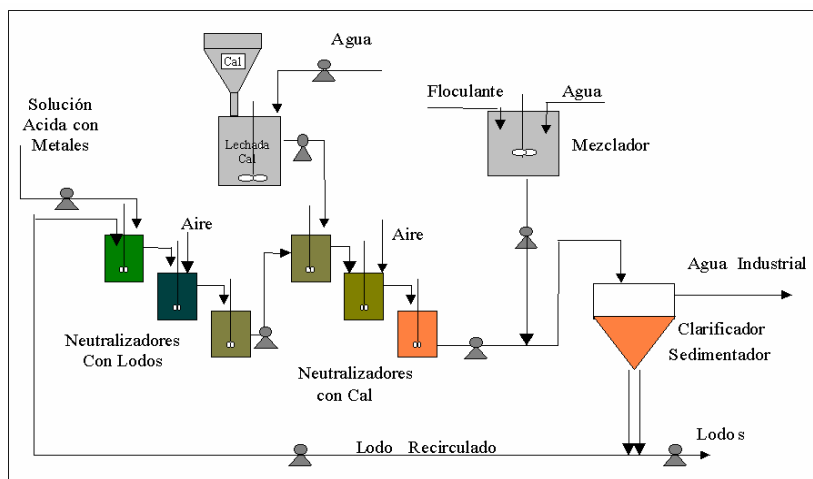
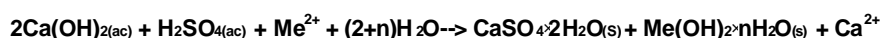
• Biooxidación:



Proceso BIO-SR de Remoción de H_2S en Efluentes Gaseosos



Neutralización de DAR con Lechada de Cal

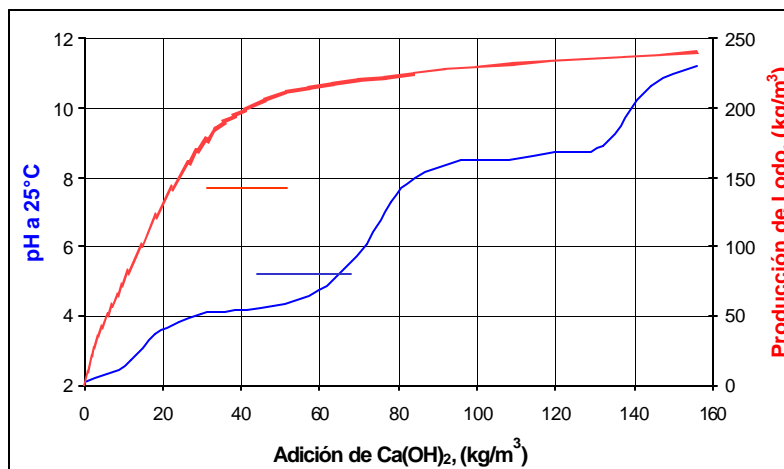


Consumo de cal requerido para neutralizar una solución de refino industrial

Variable	Concentración (g/L) / valor
Al	3.90
Mg	6.01
Fe(total)	1.50
Fe(II)	0.11
Zn	2.60
Cu	0.60
Ca	0.50
Cloruro total	0.90
Sulfato total	63.50
Acidez libre como H ₂ SO ₄	10.10
Acidez total como H ₂ SO ₄	37.52
pH a 25°C	1.26
Eh a 25°C, (mV)	716
Conductividad a 25°C, (mS/cm)	50.10

- Disolución $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$
- Disociación $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- Neutralización $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
- Hidrólisis $\text{Me}^{n+} + (n+m)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me(OH)}_n\text{mH}_2\text{O(s)} + n\text{H}^+$
- Oxidación $\text{Fe}^{2+} + 0.25\text{O}_{2(\text{ac})} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 0.5\text{H}_2\text{O}$
- Precipitación $\text{Fe}^{3+} + (2+n)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O(s)} + 3\text{H}^+$
- Precipitación $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$

Neutralización de una Solución de Refino Industrial con Cal



PROCESOS DE REDUCCIÓN DE SULFATO (Proceso SRB)

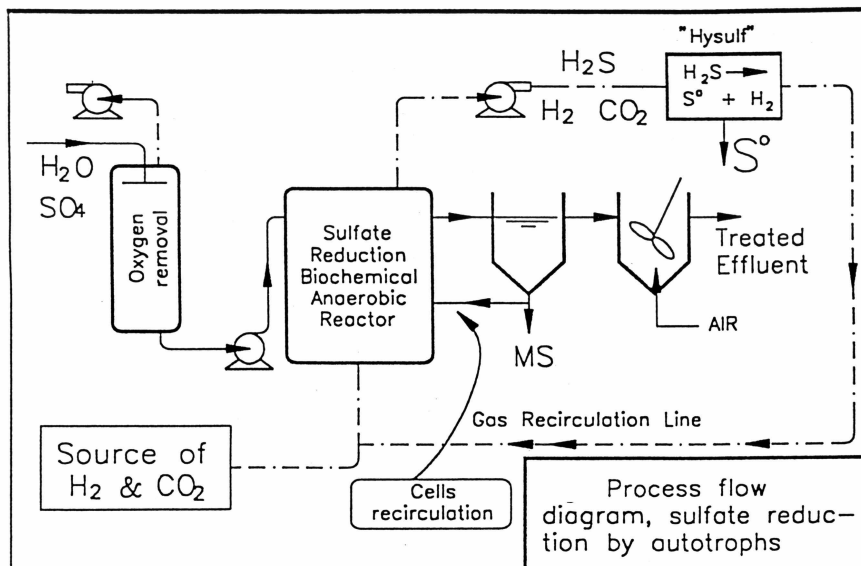
1)- Sulfato metálico + C_{orgánico}(etanol, lactato) ----(bacteria)--->
Sulfuro metálico + CO₂ + H₂O + biomasa

2)- $4\text{H}_{2(\text{ac})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + \text{CO}_{2(\text{ac})} \text{ --- (bacterias) --> } \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{biomasa}$

CO₂ : Fuente de carbono para las bacterias

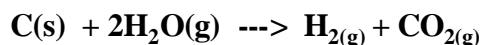
H₂ : Fuente de energía para las bacterias

PROCESO DE REDUCCIÓN DE SULFATO (prof. Leandro Herrera)



Producción de H₂

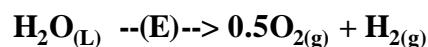
- Reacción shift con vapor de agua



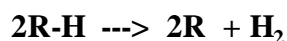
- A partir de gas natural



- Electrólisis del agua



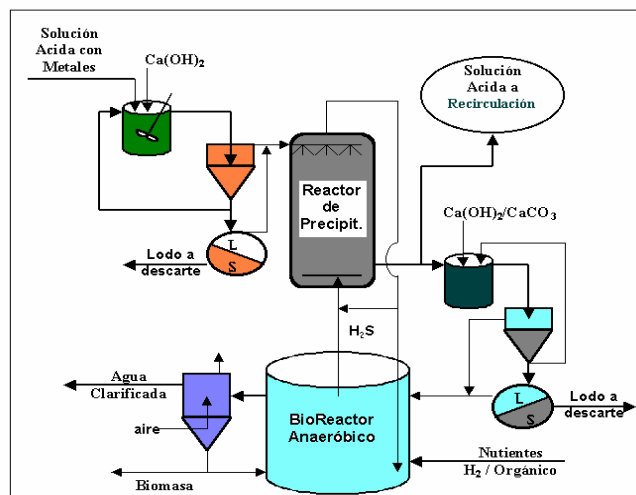
- Deshidrogenación de hidrocarburos y compuestos orgánicos



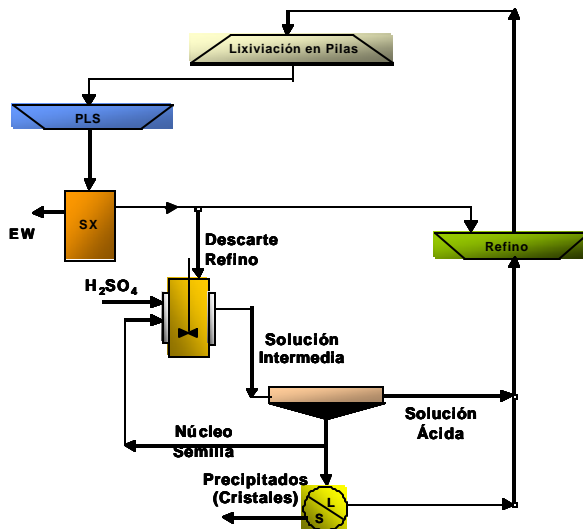
Precipitación de Sulfuros Metálicos y Reducción Bacteriana del Sulfato

Precipitación de sulfuros metálicos: $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})} + \text{Me}^{n+} \rightleftharpoons \text{MeS}_{(\text{s})} + n\text{H}^+$

Reducción bacteriana del sulfato: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 4\text{H}_{2(\text{ac})} \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O}$



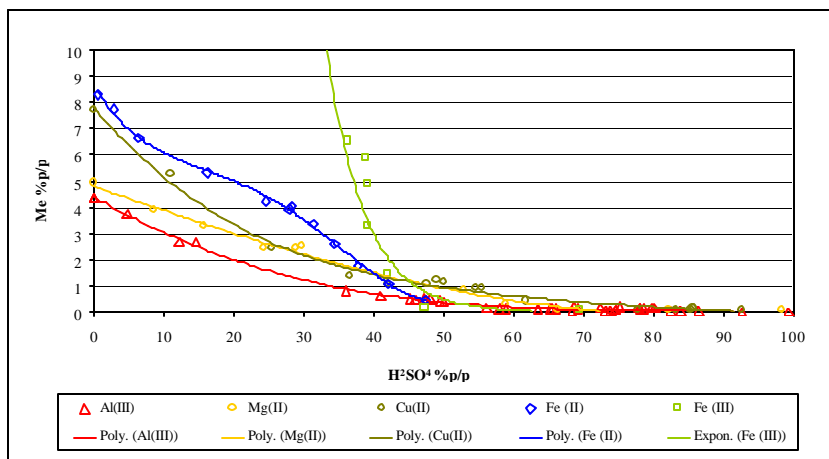
DISEÑO CONCEPTUAL DE UN PROCESO DE TRATAMIENTO DE SOLUCIONES METALÚRGICAS DE DESCARTE



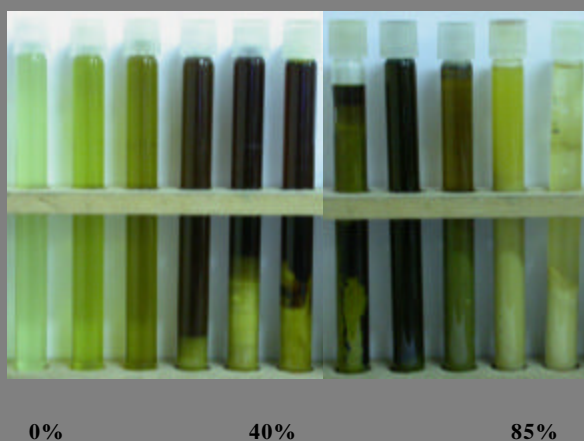
Composición de la Solución de Refino Industrial

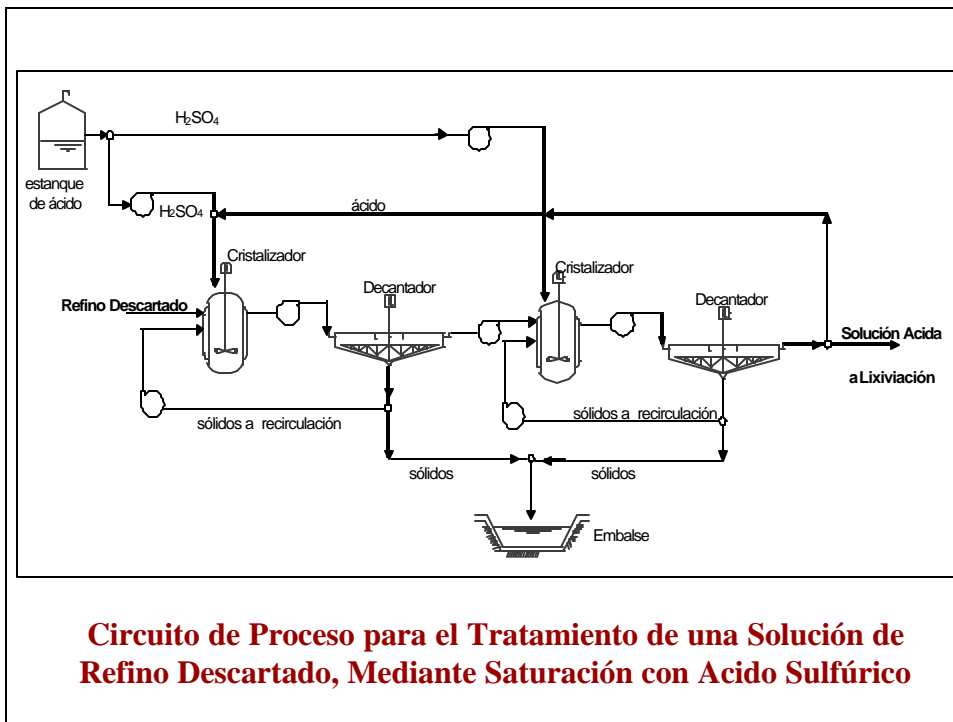
Variable	Unidad	Valor
Cu	g/L	0,58
H ₂ SO ₄	g/L	14,50
Cloruro	g/L	40,83
Na	g/L	19,05
Fe(tot)	g/L	14,25
Fe(II)	g/L	8,61
Sulfato	g/L	178,00
Mg	g/L	20,80
Mn	g/L	1,73
Al	g/L	10,20
Ca	g/L	0,10
pH	---	0,90
Temperatura	°C	25-27
Viscosidad	cp	5,7
Densidad	g/cm ³	1,25

Solubilidad de los Sulfatos Metálicos en $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, 25°C



Resultados de Laboratorio





Circuito de Proceso para el Tratamiento de una Solución de Refino Descartado, Mediante Saturación con Acido Sulfúrico

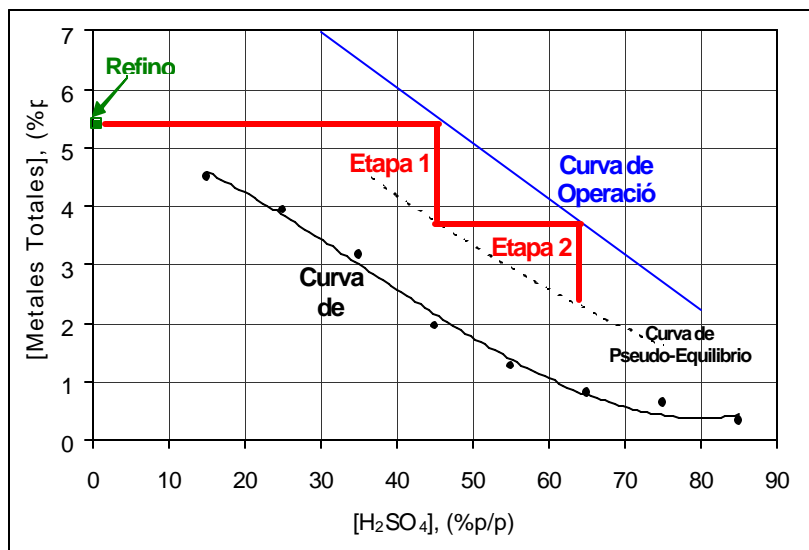
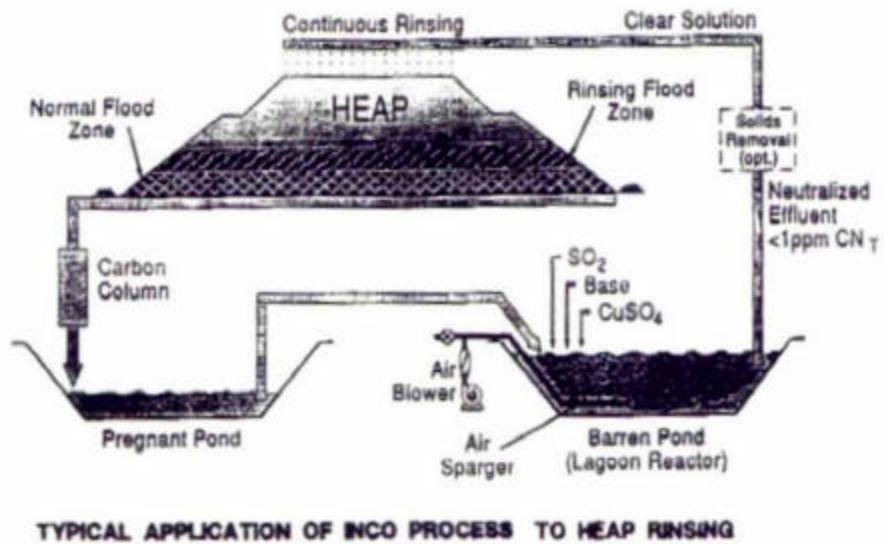


Diagrama de Operación para un Proceso de Cristalización de Solución Refino en 2 Etapas

Comparación de Costos para Distintas Tecnologías de Tratamiento

Sistema de Tratamiento	Inversión Específica, (US\$/m ³)	Costo Total Específico de Tratamiento, (US\$/m ³)
Empresa de Tratamiento de RILes	0.1	75
Neutralización con Caliza	2.7	20
Evaporación Solar	1.0	13
Saturación con Acido Sulfúrico	1.8	10



Remoción de Impurezas de la Solución de una Planta de Electrorefinación de Cobre

Impurezas: As, Bi, Co, Fe, Ni y Sb

El nivel de impurezas se controla descartando una parte de la solución (sangría, purga).

Se purga y purifica entre de 0.1-0.2 m³ de electrólito/ton de cobre catódico producido en el electrorefino (Biswas y Davenport, 1994).

Remoción de Cobre: por electroobtención (EO) en 2 o tres etapas

Remoción de Arsénico: 1) electroobtención en la 2^a y 3^a etapa ER del cobre, cátodo de sacrificio
2) Remoción por extracción por solventes.

Remoción de Antimonio: 1) electroobtención en la 2^a y 3^a etapa ER del cobre, cátodo de sacrificio
2) resinas quelantes.
3) carbón activado.

Remoción de Bismuto: 1) electroobtención en la 2^a y 3^a etapa EO del cobre, cátodo de sacrificio
2) remoción parcial con resinas quelantes.

Remoción de Ni, Co, Fe: Cristalización por evaporación del agua a partir de un efluente previamente decobrizado y purificado. Los cristales impuro de sulfato de níquel y cobalto se pueden vender o purificar.