

El refinado del oro^(*)

F.J. Alguacil^(*)

Resumen Hasta la introducción de los nuevos procesos para el refinado del oro, basados en circuitos de lixiviación de lodos auríferos o en la extracción con disolventes, la recuperación de este metal precioso ha permanecido sin alterar desde hace un siglo. El presente trabajo evalúa los procesos clásicos utilizados, así como las modernas propuestas en las que como objetivo principal se pretende la obtención de disoluciones libres de oro que facilitan su posterior tratamiento.

Palabras clave: **Oro. Recuperación. Refinado.**

The refining of gold

Abstract Since the introduction of the new processes for gold refining, based in gold mud leach or solvent extraction circuits, the recovery of this precious metal remained unaltered for close to a century. The present work discussed the classical procedures together with the newer proposals in which the main objective is the obtention of free gold solutions which facilitated its ulterior treatment.

Keywords: **Gold. Recovery. Refining.**

1. INTRODUCCIÓN

El oro es uno de los primeros elementos conocidos por el hombre y desde ese primer momento ha despertado un inusitado interés, tanto por su utilización como moneda, por sus usos decorativos o por su uso en otros campos. La figura 1 muestra como se ha utilizado este metal precioso en una fecha reciente. Por otra parte, incluso en el siglo XIX, el oro simplemente se recogía de sus yacimientos, y al ser lo suficientemente maleable se conformaba hasta obtener las joyas o el material pertinente, sin necesidad de ningún proceso de refinado.

Los primeros métodos que refinaban este metal eran procedimientos pirometalúrgicos, como la copelación, que aunque podían eliminar los metales menos valiosos, por ejemplo los metales base, no eran capaces de recuperar o eliminar a los otros metales preciosos, en particular la plata, por lo que el oro que se obtenía no presentaba una elevada pureza, valor que podía variar entre números tan dispares como 65 a 90 %.

Pese a todo, estos procesos considerados como clásicos se han venido utilizando con asiduidad por los principales países productores de este metal (Fig. 2), y no es hasta este último cuarto de siglo cuando se han desarrollado nuevos procesos. Estos han pretendido cambiar completamente la tecnología y los procedimientos para la recuperación de este metal precioso y estimado.

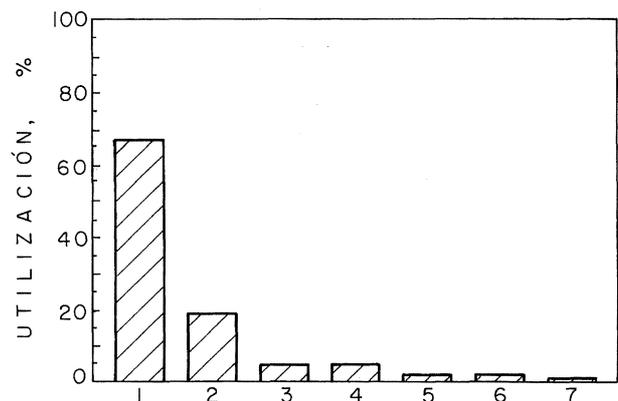


FIG. 1.— Utilización del oro en 1989: 1) Joyería. 2) Tesoro. 3) Monedas. 4) Electrónica. 5) Dentición. 6) Industria. 7) Medallas.

FIG. 1.— Gold usage in 1989: 1) Jewellery. 2) Bar hoarding. 3) Coins. 4) Electronic. 5) Dentistry. 6) Industrial. 7) Medals.

(*) Trabajo recibido el día 28 de octubre de 1994.
 (*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).

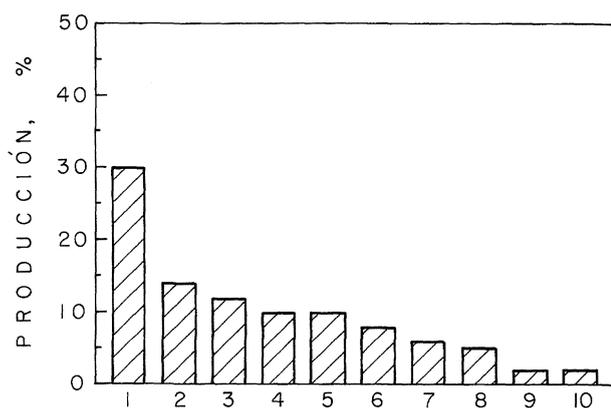


FIG. 2.— Producción de oro en 1990: 1) Sudáfrica. 2) URSS. 3) EE.UU. 4) Canadá. 5) Otros. 6) Australia. 7) Brasil. 8) China. 9) Papúa-Nueva Guinea. 10) Filipinas.

FIG. 2.— Gold production in 1990: 1) South Africa. 2) USSR. 3) USA. 4) Canada. 5) Others. 6) Australia. 7) Brazil. 8) China. 9) Papua-New Guinea. 10) Philippines.

2. CONSIDERACIONES A TENER EN CUENTA EN EL REFINO DEL ORO

Generalmente, se asume que los procesos de refinado de este metal empiezan cuando ya se tiene un material en el que el contenido de oro empieza a ser importante. Normalmente, y antes del proceso de refinado, no existe un control muy estricto respecto a las impurezas que acompañan al oro, y estas restricciones sólo conciernen al cobre y a los materiales carbonáceos, que consumen al agente de lixiviación, cianuro, y contribuyen a la propia destrucción del agente de lixiviación en exceso.

Por lo tanto, las restricciones en cuanto al control y eliminación de las impurezas sólo se empiezan a considerar cuando comienza el proceso de refinado del metal.

Las materias primas que alimentan estas plantas de refinado proceden entonces de:

- Operaciones de minería propias del metal.
- Lodos anódicos procedentes de la recuperación de otros metales.

En el primer caso, normalmente se emplea un proceso de cianuración, a partir del cual se cementa con cinc, el cemento obtenido se trata, en una primera operación con ácido sulfúrico de distintas concentraciones (10 a 70 %) con objeto de eliminar el cinc presente en el sólido. Si el contenido de cobre es importante también se adiciona MnO_2 . El producto obtenido se funde para dar lugar a un oro de primera fusión, que es el material al que se le hace el refinado final. Como ejemplo de esta operación, la tabla I muestra una carga típica de la misma.

TABLA I.— Composición de la carga para la obtención de oro fundido

TABLE I.— Charge composition for the smelting of gold

Compuesto	%
Na_2CO_3	5
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	6
CaF_2	5
SiO_2	3
Oro	resto

Si el precipitado aurífero que se obtiene está puro, especialmente si no contiene cobre, se puede mezclar directamente con el fundente en una proporción del 50 % de cada uno (1). En estos casos la composición del fundente es la que se muestra en la tabla II.

Se funde la mezcla formada por el fundente y el oro, se eliminan las escorias y el oro se obtiene como un botón. Este se vuelve a fundir y se elimina el plomo restante antes de darle un último tratamiento con bórax. Esta última etapa debe conducir a un producto que después de moldeado se lleva a la última fase de refinado.

Las plantas modernas que emplean tecnologías de carbón en pulpa y lixiviación-adsorción, CIP y CIL respectivamente, no producen el cemento de oro; en general, el oro se obtiene por electrólisis de las disoluciones auríferas procedentes de los procesos de elución del carbón. El oro se obtiene como cátodo, que es tratado, en cualquier caso, de una manera similar a la forma mencionada para el cemento y dando como producto final un oro listo para un último tratamiento de refinado. En algunos casos, el cátodo aurífero se lixivia con ácido sulfúrico con el fin de separar el hierro y los metales base; el producto final es un material en forma de

TABLA II.— Composición del fundente en el caso de operaciones de obtención de oro fundido a partir de materiales puros

TABLE II.— Flux composition for the obtention of gold smelt from pure materials

Compuesto	%
Na_2CO_3	10
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	35
CaF_2	3
SiO_2	12
KNO_3	20
MnO_2	20

arena, que se refina tal y como se obtiene, o se moldea como varilla antes de ser enviado a la refinera.

En el segundo de los casos mencionados, es decir, en el tratamiento de lodos anódicos procedentes de la recuperación de los metales base, como norma, se tratan los lodos de forma que se recuperan los productos secundarios. Estos tratamientos incluyen procesos de eliminación de cobre o níquel con ácido sulfúrico, la eliminación de selenio y telurio, elementos que complican la obtención de oro en los procesos de refinado, y en algunos casos, la eliminación del plomo. Posteriormente, el material resultante se trata en hornos con el fin de separar la plata, que se lingotea como ánodos. Este metal se recupera mediante electrólisis empleando nitrato de plata como electrólito. El procedimiento de obtención de plata hace que también se obtengan lodos anódicos que contienen oro y restos de los metales preciosos; estos lodos sirven para alimentar las refineras de obtención de oro.

3. LOS PRIMEROS PROCESOS PARA EL REFINO DEL ORO

3.1. El proceso con ácido nítrico

La figura 3 muestra un esquema de este proceso. El ácido nítrico es un reactivo eficiente para abordar la disolución de los metales base y la plata que puedan acompañar al oro; sin embargo, el oro contenido en el material de partida no debe exceder el 30 % para no perder eficiencia en el proceso (2).

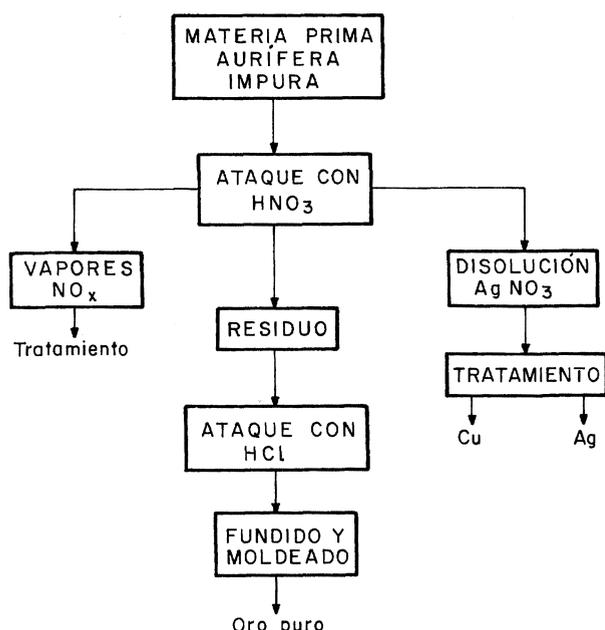


FIG. 3.— El proceso con ácido nítrico.

FIG. 3.— The nitric acid process.

De la disolución resultante, la plata se recupera mediante precipitación como cloruro de plata, seguido de una etapa de cementación del residuo clorurado con cinc o hierro. El residuo que queda después de la lixiviación con ácido nítrico se lava con ácido clorhídrico y se funde. Si el procedimiento se sigue con cuidado, se obtiene un oro de un 99,9 % de pureza.

Un proceso basado en el ácido nítrico se ha seguido en la compañía MHO (3), aunque no ha encontrado muchas más aplicaciones comerciales debido a varios factores como:

- Elevado precio del ácido.
- La formación de compuestos del tipo NO_x, que es necesario recuperarlos y reciclarlos.
- La aleación de la plata con el oro si el contenido de este último es superior al 30 %.
- La presencia de ciertas impurezas que como el arsénico, antimonio y estaño no se eliminan fácilmente con el ácido nítrico.

3.2. El proceso con ácido sulfúrico

Como en el caso del ácido nítrico, este procedimiento necesita de la aleación con plata o cobre del material aurífero para rebajar el contenido neto de este metal precioso y permitir la lixiviación con ácido sulfúrico, que en el caso de la plata, la relación óptima está comprendida entre 2-5 Ag:1 Au. La solubilización de la plata y todos los metales que forman sulfatos solubles dan lugar a un residuo en forma de arena aurífera que se funde y moldea. El proceso difícilmente obtiene un oro de gran pureza, pero encuentra aplicación en plantas de refinado de cobre y en otras con bajos costos y/o rendimientos. La figura 4 muestra un esquema del mismo (4-6).

La plata se recupera de la disolución de lixiviación mediante cristalización del sulfato de plata y cementación con hierro, cinc o bien directamente mediante cementación de la disolución con cobre.

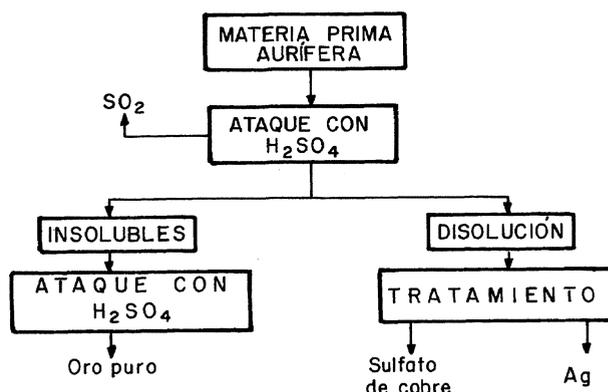


FIG. 4.— El proceso con ácido sulfúrico.

FIG. 4.— The sulphuric acid process.

En los tiempos de definición del proceso, una de las principales ventajas del mismo era la producción de sulfato de cobre, que por entonces era un valor económico para la industria. En cambio, la desventaja del proceso era que producía SO_2 y que el material de partida que contuviera plomo no se podía tratar debido a la formación del sulfato de plomo que acompañaba al oro en el resto del proceso.

3.3. El proceso con agua regia

La figura 5 muestra un esquema del proceso con agua regia, que sólo se puede aplicar a productos con un alto contenido de oro, normalmente el contenido de plata no debe sobrepasar el 10 %, o de materiales en los que el alto contenido de cobre permitiera el ataque ácido, incluso en presencia de la plata. La presencia de este metal no es recomendable debido a la tendencia del AgCl a formar, sobre el material, capas densas que no permiten el posterior ataque al oro.

El proceso difiere de los dos anteriores porque el oro pasa junto a los metales base a la disolución acuosa, mientras que la plata permanece en el residuo, del que se recupera mediante cementación.

La disolución acuosa que contiene al oro se evapora a sequedad con el fin de eliminar los nitratos que interfieren en las etapas posteriores, y el residuo se disuelve otra vez en ácido clorhídrico.

El oro se puede recuperar por varios procedimientos en los que se utilizan medios como SO_2 , FeCl_2 , FeSO_4 , ácido oxálico, sulfito sódico y peróxido de hidrógeno (4 y 7-10). Se obtiene un metal del 99,99 % de pureza. Las mayores desventajas del procedimiento son el elevado coste de los ácidos, el alto

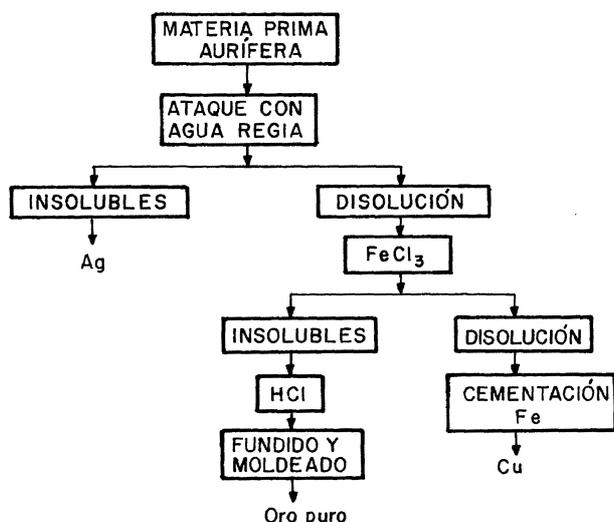


FIG. 5.— El proceso con agua regia.

Fig. 5.— The aqua regia process.

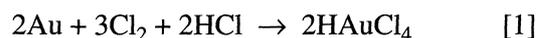
costo del equipo que se necesita, la producción de vapores de NO_x y que sólo se pueden tratar materiales de partida muy determinados. La mayor ventaja, y por eso es un proceso que se utiliza hoy en día, es que puede tratar materiales auríferos con un contenido importante de metales del grupo del platino.

4. LOS PROCESOS CLÁSICOS DE REFINO DEL ORO

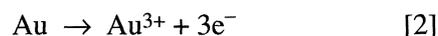
El refinado del oro a gran escala no se hace posible hasta el desarrollo de los procesos Wohlwill y Miller.

4.1. El proceso Wohlwill

Este proceso utiliza la electrólisis para el refinado del oro (11). El metal impuro se moldea en ánodos, mientras que los cátodos se preparan de titanio o de oro muy fino. El electrólito es una disolución acuosa del ácido tetracloroaurico (12):



Las reacciones en el ánodo son:



Mientras que las correspondientes al cátodo son:



La aplicación del proceso, cuyo esquema se muestra en la figura 6, se ve restringida a materiales con un contenido de plata inferior al 10 %. El principal problema se debe a la polarización que da lugar a la presencia de plata y a la obtención de cátodos cada vez más impuros, debido a la contaminación física por este metal contenido en el material de partida.

La polarización anódica se puede evitar:

- Introduciendo un componente de corriente alterna en el suministro de corriente continua.
- Sustituyendo parte del ácido clorhídrico por cloruro de sodio.
- Trabajando a elevada temperatura.

La impureza del cátodo se reduce mediante agitación con aire y utilizando sistemas que recojan el cloruro de plata que se forma en el proceso. Algunas de las impurezas como el cobre, el cinc, el platino y el paladio, tienden a disolverse, por lo que se acumulan en el electrólito, siendo necesario realizar periódicamente un tratamiento del mismo. En el

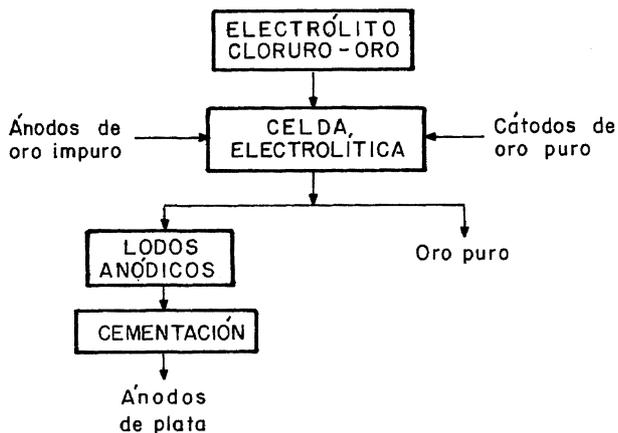


FIG. 6.— El proceso Wohlwill.
 FIG. 6.— The Wohlwill Process.

caso de impurezas insolubles (otros metales del grupo del platino y de la plata) que se forman en el fondo de la celda electrolítica, se hace necesario eliminarlas periódicamente, junto al oro también precipitado, para un reciclado o eventual tratamiento. Pese a todo, es difícil, mediante este procedimiento, obtener de forma continua un oro con una pureza superior al 99,99 %.

4.2. El proceso Miller

Desde principios de este siglo, el proceso Miller se ha usado, junto a la electrólisis, para el tratamiento de materiales que contienen oro (13 y 14). La figura 7 muestra un esquema del mismo.

El proceso se basa en el hecho de que el oro no forma rápidamente ningún cloruro volátil, mientras que en la mayoría de las impurezas que le acompañan sí lo hacen, por lo que se pueden eliminar mediante el burbujeo de cloro gas en el oro fundido. El punto final de la operación depende en gran medida del operario, ya que está marcado por la aparición de un color marrón al final de la punta del tubo de burbujeo; este color indica que se está empezando a formar el correspondiente compuesto clorurado de oro.

Las reacciones de formación de los cloruros son:

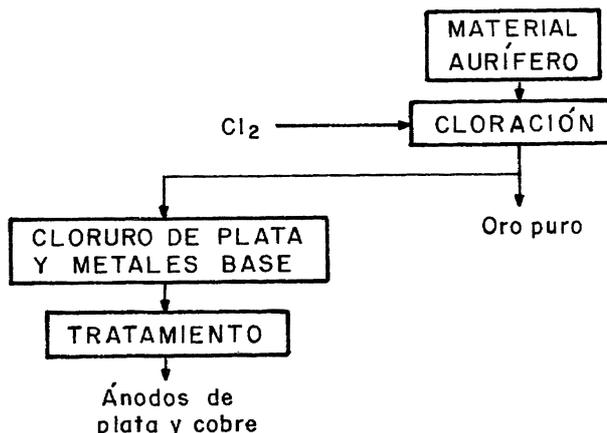
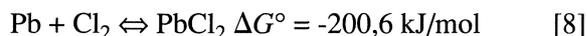
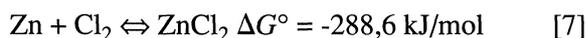
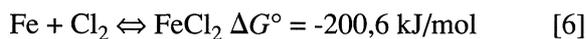


FIG. 7.— El proceso Miller.
 FIG. 7.— The Miller Process.

La figura 8 muestra la evolución con el tiempo de la formación de los cloruros (15); se observa que la secuencia es Fe > Zn > Pb > Cu > Ag. De una forma general se obtiene un oro de un 99,5 % de pureza que necesita de una posterior operación de purificación.

En el proceso de cloración, la presencia de hierro, plomo y cinc tienen una influencia en la velocidad y eficiencia de la eliminación de las impurezas (16). Aunque termodinámicamente no está más favorecida, se observa en la práctica que se elimina el hierro en primer lugar antes de que el cinc y el plomo se volatilicen. Además, si no hay hierro,

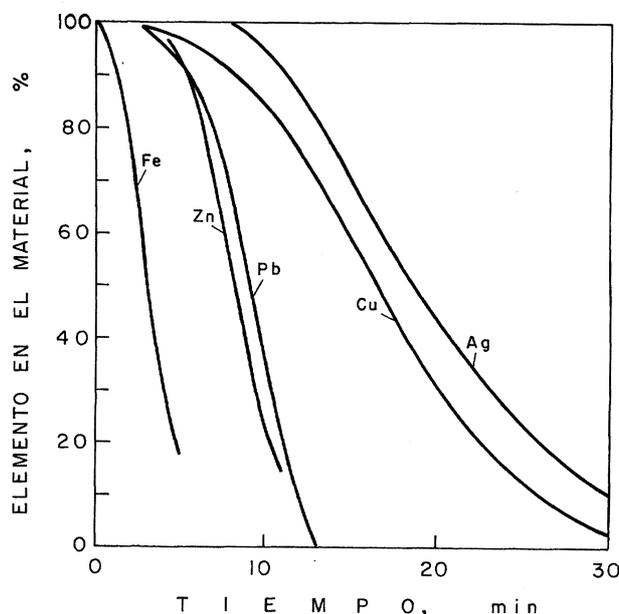


FIG. 8.— Efecto del tiempo en la eliminación de los metales por cloración. Concentración inicial: 9,0 % Ag; 4,0 % Cu; 0,7 % Pb; 0,2 % Fe; 0,1 Zn %.

FIG. 8.— The effect of chlorination time on metal removal. Initial concentration: 9.0 % Ag; 4.0 % Cu; 0.7 % Pb; 0.2 % Fe; 0.1 % Zn.

estos dos metales no forman fácilmente los correspondientes compuestos clorurados, lo que no deja de ser un comportamiento anómalo.

La temperatura del proceso de cloración del oro también ha sido objeto de estudio. Generalmente, dicha temperatura de trabajo es de 1.150 °C.

La electrólisis en el proceso Miller, que no es sino una aplicación del proceso Wohlwill, aunque da lugar a la obtención de un producto puro, también presenta problemas, siendo el proceso electrolítico más complejo de lo que pudiera parecer. Se observa que la disolución anódica del oro es en la forma de Au(III), pero en la práctica una parte de este metal pasa a la disolución como Au(I), lo que da lugar a la obtención de malos depósitos catódicos y a la formación de finos de oro en la celda electrolítica. Los finos se pueden eliminar si se emplea una densidad de corriente alta y un cátodo proporcionalmente más pequeño que el ánodo. Para que se forme un oro de la más alta pureza es mejor que el cátodo sea rugoso.

4.3. Proceso para la recuperación de oro de lodos anódicos

Una parte importante del oro que se produce se obtiene como producto secundario de las operaciones electrolíticas en las refinerías de cobre (16). En estos casos se eliminan, en primer lugar, determinadas impurezas como níquel, selenio, telurio y plomo; el producto obtenido, un concentrado de plata-oro, se trata a ebullición con ácido sulfúrico concentrado con el fin de eliminar la plata y el cobre. Se obtiene un oro en forma de arena que se refina electrolíticamente.

Los lodos anódicos también suelen contener metales del grupo del platino que pueden causar problemas en el circuito de refinado del oro. Este metal, producido a partir de estos materiales, contiene trazas de estos metales preciosos, que se separan, si es necesario, mediante tratamiento con ácido nítrico y/o ácido clorhídrico (17-20).

5. PROCEDIMIENTOS HIDROMETALÚRGICOS PARA EL REFINO DEL ORO

A mediados de este siglo hubo una tendencia hacia la recuperación del oro mediante procedimientos totalmente hidrometalúrgicos. Los procesos que se desarrollaron, cuyos esquemas se muestran en las figuras 9 y 10, pretendían evitar la utilización del proceso Miller, y desde el punto de vista metalúrgico eran un éxito. Pese a esto no se consiguió la implantación de ninguno de ellos, hecho que pudo ser debido a que:

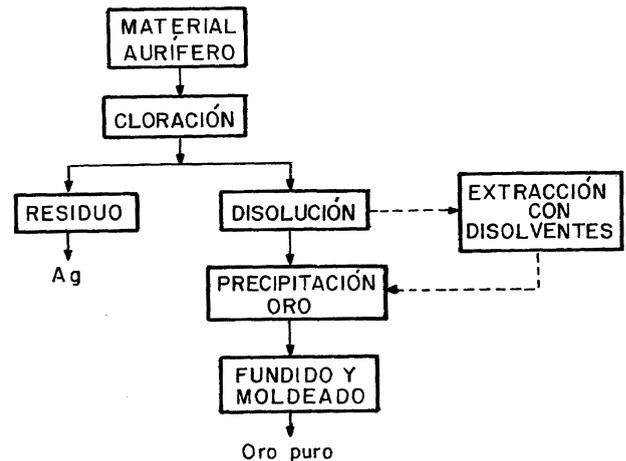


FIG. 9.— Proceso hidrometalúrgico para el refinado del oro (1).

FIG. 9.— Hydrometallurgical gold refining process (1)

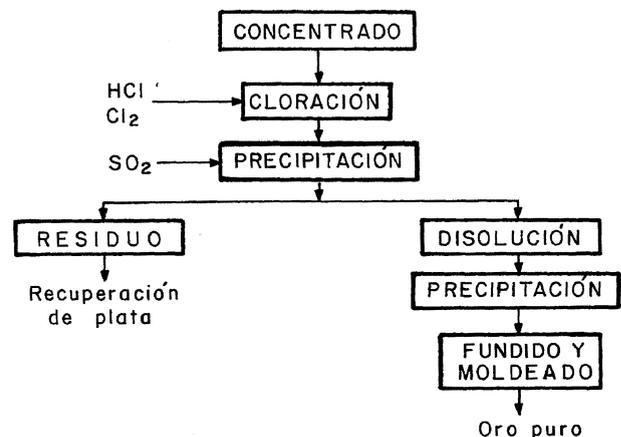


FIG. 10.— Proceso hidrometalúrgico para el refinado del oro (2).

FIG. 10.— Hydrometallurgical gold refining process (2)

- Las ventajas de costes operacionales no eran suficientes como para justificar los costes de capital.
- La utilización del medio cloruro, por aquel entonces, conllevaba problemas graves de corrosión en los materiales que se utilizaban.

Más tarde, en EE.UU. se desarrolló un proceso que permitía la obtención de oro del 99,7-99,9 % de pureza a partir de cementos de cinc, como los obtenidos en los procesos de cianuración o de cátodos de esponja de acero, utilizados en los procesos CIP y CIL (21). El esquema del proceso se muestra en la figura 11. Este proceso es muy similar en su concepción a otros ya descritos, en los que los metales base y la plata se eliminan en primer lugar, obteniéndose un sólido que se lixivia con agua regia. De esta disolución se recupera el oro mediante precipitación de una serie de agentes reductores como el ácido

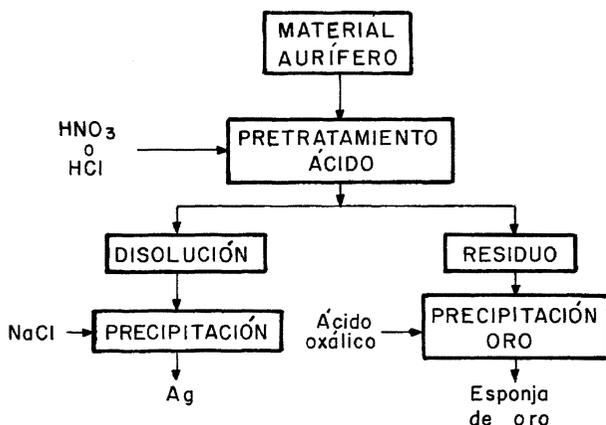


FIG. 11.— Proceso del U.S. Bureau of Mines para el refinado del oro.

FIG. 11.— U.S. Bureau of Mines Process for gold refining.

oxálico, el SO₂ o el bisulfito de sodio. Este proceso parece ser una alternativa de interés para pequeñas plantas que quieran producir oro sin tener que invertir en los métodos de refinado por vía pirometalúrgica.

6. NUEVOS PROCESOS COMERCIALES PARA EL REFINO DEL ORO

Los nuevos procesos para la recuperación del oro, se definen claramente por dos tendencias: o lo precipitan de la correspondiente disolución o bien emplean previamente la extracción con disolventes para separar y/o concentrar este metal precioso de otras impurezas. En este último caso, el agente de extracción más empleado es el dibutilcarbitol, aunque también se han propuesto otros, todos ellos considerados como agentes de extracción neutros o formadores de compuestos tipo quelato (22-27).

6.1. El proceso Outokumpu

El esquema de este proceso (9) se muestra en la figura 12. Este proceso trata lodos anódicos de modo que se facilite el procesado posterior de los metales del grupo del platino y a la vez que disminuya el contenido de oro en los circuitos electrolíticos, tal y como ocurre en el proceso Wohlwill.

Este proceso todavía emplea la lixiviación del residuo aurífero que se forma en las celdas de procesado de la plata. El agente de lixiviación que se utiliza es ácido sulfúrico concentrado. Sin embargo, el oro fino que se obtiene no se funde en ánodos, sino que se vuelve a tratar, esta vez con agua regia, de forma que se disuelve el oro, metal que se precipita de forma selectiva con sulfito sódico, bajo condiciones de estricto control del potencial redox.

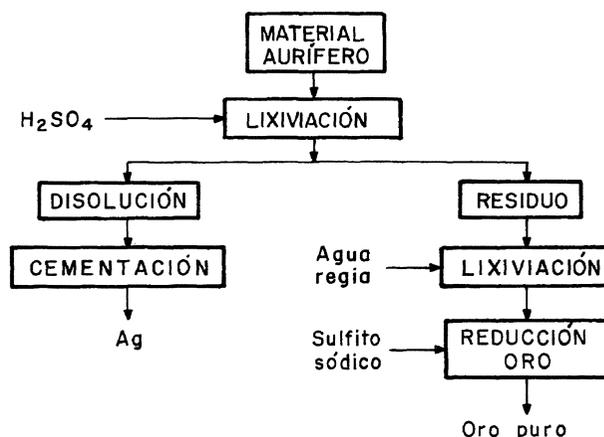


FIG. 12.— El proceso Outokumpu.

FIG. 12.— The Outokumpu Process.

El platino y el paladio contenidos en la disolución de lixiviación se recuperan mediante cementación con hierro.

6.2. El proceso Sumitomo

El esquema del proceso se muestra en la figura 13 (28). Los lodos anódicos de las refineras de cobre se tratan, en primer lugar, para eliminar el cobre y el selenio, después el producto resultante se digiere con ácido sulfúrico con el fin de eliminar la plata. Los sólidos que resultan de esta operación se lixivian con cloro gas, disolviéndose el oro, el platino y el paladio.

Se recupera el oro precipitándolo con peróxido de hidrógeno; se consumen cantidades que oscilan de 10 a 15 veces la concentración estequiométrica del reductor. El oro así precipitado necesita aún de una posterior lixiviación con ácido nítrico con el fin de conseguir la pureza necesaria para su comercialización.

El platino y el paladio se recuperan mediante precipitación con ácido fórmico en forma de un concentrado mixto.

6.3. El proceso INER

En este proceso (Fig. 14), se pretende el tratamiento global de los lodos que se producen en las plantas de electrorrefino de cobre. En primer lugar, se separan el cobre, el plomo, la plata y el selenio mediante una lixiviación selectiva; a continuación, y también de forma selectiva, el oro se recupera de la disolución de lixiviación mediante extracción con disolventes. Como agente de extracción se emplea el dibutilcarbitol. La fase orgánica cargada con el metal se lava dos veces con ácido clorhídrico diluido, recuperándose el oro, como una arena fina, mediante una disolución de ácido oxálico a 85 °C (29).

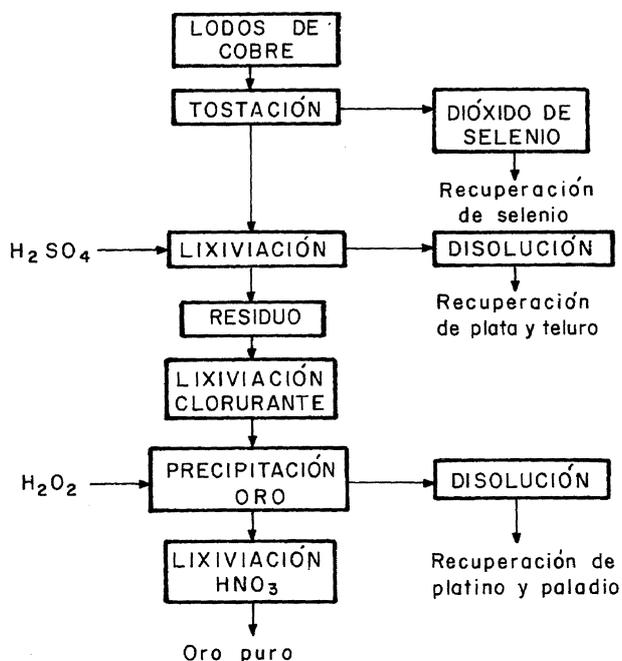


FIG. 13.— El proceso Sumitomo.
 FIG. 13.— The Sumitomo Process.

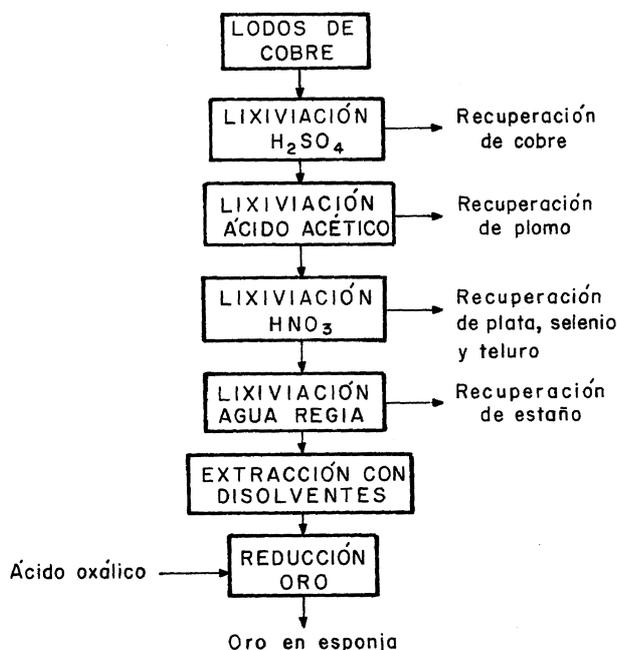


FIG. 14.— El proceso Iner.
 FIG. 14.— The Iner Process.

6.4. El proceso INCO

La figura 15 muestra un esquema del proceso INCO (30 y 31). En este proceso, originalmente se trataban, mediante una lixiviación con agua regia, los concentrados que contenían a los metales preciosos. La disolución resultante contenía de 4 a 5

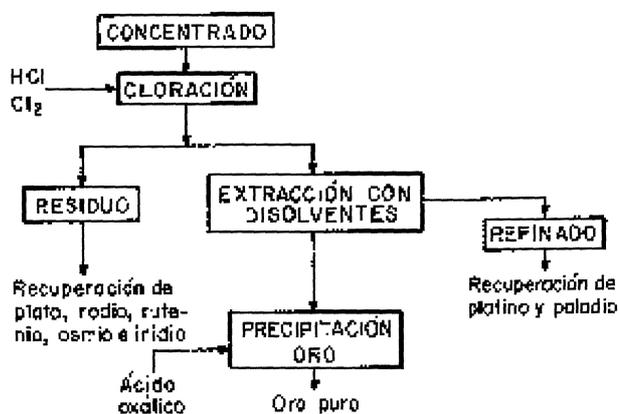


FIG. 15.— El proceso Inco.
 FIG. 15.— The Inco Process.

g/l Au, 25 g/l Pd, 25 g/l Pt y otros 20 g/l de elementos considerados como contaminantes.

Estos primeros resultados hicieron que el método de lixiviación se cambiara por un sistema de HCl/Cl_2 , de forma que todos los metales nobles permanecerían en la disolución y se pudiera emplear un circuito de extracción con disolventes para la recuperación de todos ellos. En el caso del oro, el cambio del sistema de lixiviación no influye en el proceso de extracción con disolventes, siempre que la acidez de la disolución final de lixiviación se mantenga entre 105 y 145 g/l HCl .

A la vez que se cambió el sistema de lixiviación, el circuito de extracción con disolventes también sufrió un cambio. Inicialmente, la extracción trabajaba en una etapa en discontinuo, cargándose la fase orgánica con 20-25 g/l Au y obteniéndose un refinado con más de 0,01 g/l del metal. Esta última concentración de oro, aunque aceptable en un proceso de refinado clásico, no lo es en el caso de las operaciones de refinado de los metales del grupo del platino, especialmente en el caso del paladio. La razón es que en la extracción con disolventes del paladio se emplean sulfuros de dialquilo como agentes de extracción que también extraen el oro, de forma que ambos metales se extraen conjuntamente. Además, y puesto que la etapa de reextracción se lleva a cabo en medio amoniacal, existe la posibilidad de que el oro coextraído forme fulminatos de oro, compuestos muy inestables y con el riesgo potencial de producir explosiones. Se hace necesario mantener la concentración de oro en el refinado por debajo de 0,001 g/l para evitar estas situaciones.

En el caso de la plata, las mezclas de este metal con amoníaco también tienen estas características, pero puesto que la plata no se extrae con estos sulfuros de alquilo, no existe la misma necesidad de eliminar este metal de las disoluciones acuosas.

Para mantener la concentración de oro en el orden de concentración mencionado anteriormente, se cambió el sistema de extracción a una operación en dos etapas en contracorriente. De esta forma, y dependiendo de la concentración de oro en el material inicial, se pueden conseguir fases orgánicas cargadas con hasta 30 g/l del metal. A continuación, el sistema opera con un lavado en tres etapas en contracorriente; como disolución acuosa se emplea HCl 1,5M con una relación O/A de 1, esta etapa de lavado elimina las impurezas que se pueden coextraer o arrastrar junto al oro. Este metal se recupera mediante una reextracción con ácido oxálico en caliente. Se ensayaron otros agentes reductores, pero el ácido oxálico es el que da lugar al producto de mayor pureza y más fácilmente manipulable (32).

La reacción de reducción es lenta, sobre 3 h, y se realiza a unos 90 °C. El oro precipitado se filtra, se lava y se funde para su posterior comercialización.

La mayor desventaja de este proceso es la gran solubilidad del dibutilcarbitol en las disoluciones acuosas, por lo que se ha incorporado al proceso una etapa de reextracción en fase vapor con el fin de recuperar el agente de reextracción.

El dibutilcarbitol extrae el oro como el complejo plano cuadrado $AuCl_4^-$, es decir, se mantiene en la fase orgánica la misma estructura que en la disolución acuosa. Se atribuye la gran selectividad de reactivo hacia el oro a que el complejo metálico presenta una carga baja en relación al tamaño del mismo, a diferencia de la que presentan otros complejos metálicos clorurados (33). La figura 16 muestra la extracción de diversos metales por el dibutilcarbitol (34).

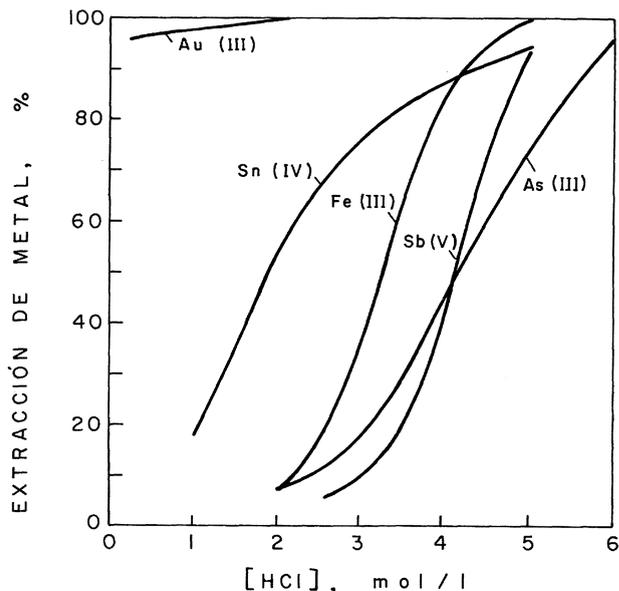


FIG. 16.— Extracción de metales por el dibutilcarbitol.

FIG. 16.— Metal extraction by dibutylcarbitol.

entre 100 y 300 g/l, para una concentración de 100 a 150 g/l HCl, y que una celda electrolítica Wohlwill tiene un volumen de unos 10 litros.

Todas estas consideraciones hicieron que Noranda desarrollara un nuevo proceso (4), cuyo esquema se muestra en la figura 17. En resumen, las etapas del mismo son:

- Cementación de la plata con el hierro. Se produce una plata que se puede refinar por el método más conveniente.

6.5. El proceso Noranda

Durante cerca de cincuenta años ha sido explotado, para el refinado de metales preciosos, un proceso Noranda que presentaba una serie de deficiencias que se podían resumir en que:

- Se trataban lodos anódicos de los procesos de refinado de la plata. Era necesario un buen lavado de los lodos para eliminar totalmente el nitrato de los mismos.
- En el proceso de electrorrefino del oro, tanto el paladio como el platino tenían una tendencia a disolverse. La concentración de estos en el electrolito aumentaba a la vez que disminuía el oro.
- El mal funcionamiento del proceso electrolítico conllevaba a un aumento del oro en el circuito con el consiguiente incremento en el coste de producción. Además, en algunas refinerías, la concentración de oro que se recirculaba podía ser muy considerable teniendo en cuenta que el oro en el electrolito debe presentar una concentración

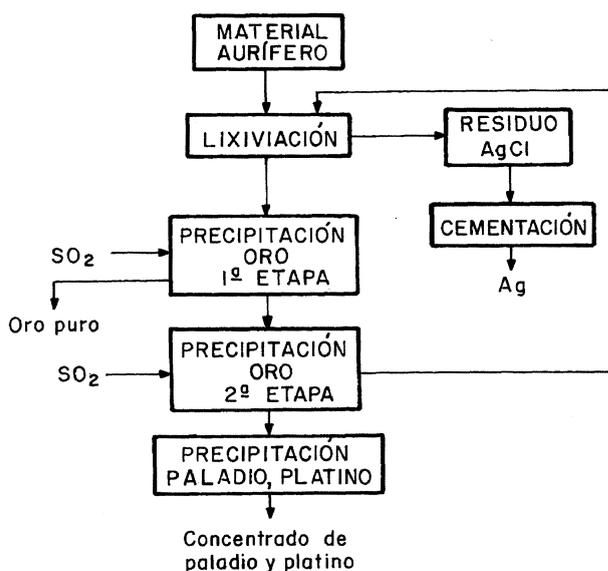


FIG. 17.— El nuevo proceso Noranda.

FIG. 17.— The new Noranda Process.

- Precipitación del oro a 95 °C con SO₂ en dos etapas. En la primera etapa se obtiene un oro con una pureza mayor del 99,99 %; en la segunda etapa se obtiene un oro impuro que se recicla a la etapa de lixiviación.
- Precipitación de un concentrado paladio-platino a 95 °C. Como agente precipitante se emplea formiato sódico a un pH de 3,5-4.
- Neutralización de los efluentes producidos en la cementación de la plata y la precipitación del platino-paladio, reciclando la pulpa para su posterior tratamiento.

7. CONCLUSIONES

Los procesos de refinado clásicos para el oro, aunque en funcionamiento durante muchos años, presentan una serie de desventajas. La más común a todos ellos es la cantidad de oro que normalmente recircula por los circuitos, especialmente en las celdas electrolíticas, y que puede suponer una cantidad importante en la economía de la planta.

Estos procesos, además, no solían ser muy efectivos en cuanto a la selectividad de los metales de interés, haciendo necesaria también la recirculación de los mismos. Además, algunos de estos procesos presentaban una fuerte tendencia a la producción de emisiones gaseosas, SO₂, NO_x entre otros, con el consiguiente peligro, tanto para el personal de la planta como para el medio ambiente.

Los nuevos procesos para el refinado del oro presentan claramente dos tendencias; por un lado, la extracción con disolventes como tecnología para la recuperación del oro y, por otro lado, la precipitación con este mismo fin.

La extracción con disolventes está favorecida cuando el proceso intenta, a su vez, recuperar otros metales preciosos mediante este mismo procedimiento. En este caso, se hace necesaria la eliminación del oro de los refinados hasta unos límites bajos de concentración, hecho que puede ser alcanzado mucho más eficientemente con la extracción con disolventes.

El proceso más efectivo para la recuperación de oro, sobre todo de disoluciones diluidas y complejas, es la extracción con disolventes; sin embargo, cuando el oro es el metal predominante en la disolución, la precipitación es el procedimiento más simple y eficaz.

REFERENCIAS

- (1) HINDS, H.L. y TRAUTMAN, L.L. *Min. Eng.*, nov., 1983: 1.545.
- (2) NADKARNI, R.M., KINNEBERG, D.J., MOOIMAN, M.B. y CETTON, P. *Precious Metals Recovery and Refining*, Ed. L. Manziak, IPMI, Nueva York, 1990.

- (3) TOUGARINOFF, B. y VAN GOETSENHOVEN, F. *Advances in Extractive Metallurgy*, Ed. M.J. Jones, IMM, Londres, 1968.
- (4) HARRIS, G.B. y STANLEY, R.W. *Precious Metals 1986*, Ed. U.V. Rao, IPMI, L. Tahoe, 1986.
- (5) MORRISON, B.H. *Extraction Metallurgy '85*, IMM, Londres, 1985.
- (6) LEIGH, A. *Recovery, Reclamation and Refining of Precious Metals*, Eds. G. Foo y M.E. Browning, IPMI, San Diego, 1981.
- (7) STERN, E. *Recovery and Refining of Precious Metals*, IPMI, Skytop Lodge, 1980.
- (8) ELKIN, E.M. y BENNETT, P.W. *Trans. TMS-AIME*, 233, 1965: 1.833.
- (9) HYVARINEN, O., ROSENBERG, E. y LINDROOS, L. *Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*, Eds. V. Kudryk, D.A. Corrigan y W. W. Liang, TMS-AIME, Warrendale, 1984.
- (10) IIO, T. y OKHUBO, T. Patente EE.UU. 4389248, 1983.
- (11) WISE, E.M. *Gold: Recovery, Properties and Applications*, D. Van Nostrand, Princeton, 1964.
- (12) YANNOPOULOS, J.C. *The Extractive Metallurgy of Gold*, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1991.
- (13) CLARK, J.G. *Electrometallurgical Plant Practice*. Pergamon Press, Nueva York, 1990.
- (14) MARSDEN, J. y HOUSE, I. *The Chemistry of Gold Extraction*, Ellis Horwood, Chichester, 1992.
- (15) FISHER, K.G. *The Extractive Metallurgy of Gold*, Ed. S. Afr. IMM, G.G. Stanley, Johannesburgo, 1987.
- (16) JAMES, S.E. y HAGER, J.P. *Met. Trans. B*, 9B, 1978: 501.
- (17) SCHALCH, E. y NICOL, M.J. *Gold Bulletin*, 11 (4), 1978: 117.
- (18) LENZ, J.G. y PAGEAU, J. *Precious Metals 1987*, Eds. G. Vermeyley y R. Verbeeck, IPMI, Bruselas, 1987.
- (19) MORRISON, B.H. *Precious Metals 1989*, Ed. B. Harrys, IPMI, Montreal, 1989.
- (20) REEVES, W.H. y READ, W.D. Patente EE.UU. 4722831, 1988.
- (21) MCCLELLAND, G.E., WROBLEWSKI, M.D. y EISELE, J.A., U.S. Bureau of Mines IC-9002, 1985.
- (22) AMER, S. *Rev. Metal.*, 19 (2), 1983: 96.
- (23) RITCEY, G.M. y ASHBROOK, A.W. *Solvent Extraction, Part I*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- (24) AVRAAMIDES, J. *Proceedings of First International Conference on Hydrometallurgy*, International Academic Publ., Pekín, 1988.
- (25) IGA, S. CA 110:216809h, 1987.
- (26) TEKULA, P., MITEKA, G. y VADASDI, K. CA 110:177037h, 1988.
- (27) MORI, H., SHIMBA, H., FUJIMARA, Y. y TAKEGAMI, Y. CA 112:81400m, 1989.
- (28) OKUBO, T., IIO, T. y SHUTO, M. *Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*, Eds. V. Kudryk, D.A. Corrigan y W.W. Liang, TMS-AIME, Warrendale, 1984.
- (29) HOH, Y. *et al. Hydrometallurgy: Research, Development and Plant Practice*, Eds. K. Osseo-Asare y J.D. Miller, TMS-AIME, Warrendale, 1983.
- (30) BARNES, J.E. y EDWARDS, J.D. *Chem. Ind.*, mar., 1982.
- (31) RIMMER, B.F. *Precious Metals 1989*, Ed. B. Harris, IPMI, Montreal, 1989.
- (32) REYNOLDS, G.F., BARANYI, S. y MOORE, L.O. *Precious Metals*, Eds. R.O. McGachie y A.G. Bradley, Pergamon Press, Londres, 1981.
- (33) SERGEANT, H.C. y RICE, N.M. *Chloride Hydrometallurgy*, Benelux Metallurgie, Bruselas, 1977.
- (34) RIMMER, B.F. *Chem. Ind.*, ene., 1974.