

04.70.23

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	NO 1970

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS

OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION PARA LA
PRODUCCION DE COBRE CEMENTO EN PLANTA MALARGUE

J.M. García Bourg, O. Valentinuzzi y R.A. Obermann

IV Jornadas Metalúrgicas
Sociedad Argentina de Metales
Córdoba, noviembre de 1970.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS

OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION PARA LA
PRODUCCION DE COBRE CEMENTO EN PLANTA MALARGUE

J.M. García Bourg, O. Valentinuzzi y R.A. Obermann

IV Jornadas Metalúrgicas
Sociedad Argentina de Metales
Córdoba, noviembre de 1970.

R E S U M E N

En el presente trabajo se describe el método empleado para optimizar las condiciones de operación de Planta Malargüe en cuanto a la producción de 'cobre cemento' que se lo obtiene como subproducto del uranio.-

Inicialmente se hace una breve introducción donde se señala el objeto del estudio y su aplicación. Luego se describe en forma sucinta, el fundamento del método, analizando las variables de mayor influencia tales como acidez libre, tiempo y superficie de contacto, hierro férrico, etc.-

Finalmente, se presentan curvas cinéticas del proceso, mediante las cuales se fijaron las condiciones finales, estimándose a la vez el consumo de reactivo y el rendimiento de recuperación.-

I N D I C E

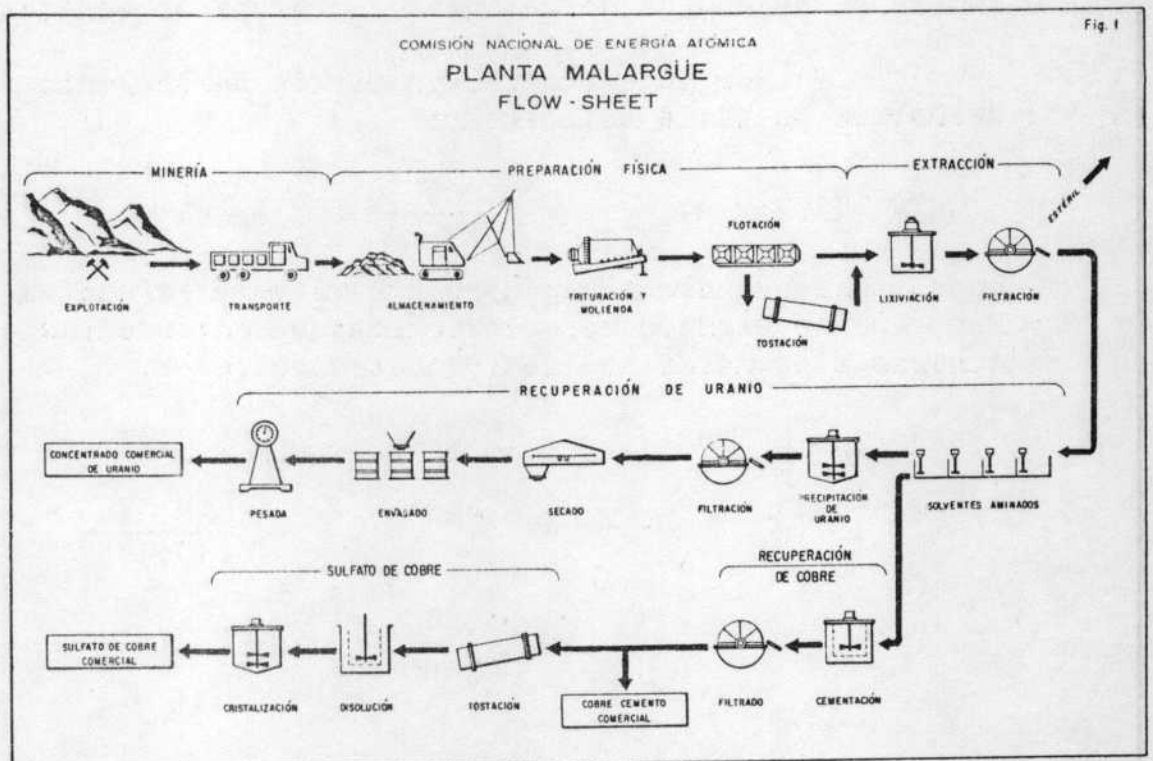
RESUMEN

- I.- INTRODUCCION
- II.- FUNDAMENTOS TECNICOS DEL METODO
 - A.- Factibilidad termodinámica
 - B.- Velocidad de la reacción
 - C.- Variables de mayor influencia
 - 1. Superficie de contacto
 - 2. Tiempo de contacto
 - 3. Agitación
 - 4. Acidez libre
 - 5. Hierro férrico
 - 6. Equipos
 - 7. Circuitos
- III.- DESCRIPCION DE ENSAYOS:
- IV.- DISCUSION DE RESULTADOS:
 - A.- Representaciones gráficas
 - B.- Recuperación de cobre
 - C.- Tiempo de contacto
 - D.- Consumo de hierro
 - E.- Consideraciones económicas
- V.- CONCLUSIONES:
- VI.- BIBLIOGRAFIA:

I.- INTRODUCCION:

Si bien el objetivo fundamental de Planta Malargüe es la producción de uranio, se ha puesto de manifiesto la necesidad de optimizar las condiciones de recuperación del cobre, que se presenta como acompañante de aquél, en los minerales que se procesan en dicha planta.- Este criterio se aplica con la intención de favorecer la economía del proceso y lograr así, la elaboración del uranio a menor costo.-

Con el objeto de facilitar la interpretación del funcionamiento de esta instalación industrial, se presenta una síntesis general del proceso, donde se pueden observar en forma esquemática todas las operaciones que involucra el tratamiento hidrometalúrgico de estas menas cupro-uraníferas.-



La elección del método de recuperación del cobre a partir de sus lixiviados, es decir la precipitación del mismo mediante hierro metálico, se ha realizado en base a consideraciones económicas sobre la comparación de las diversas técnicas estudiadas oportunamente [1] .

II.- FUNDAMENTO TECNICO DEL METODO:

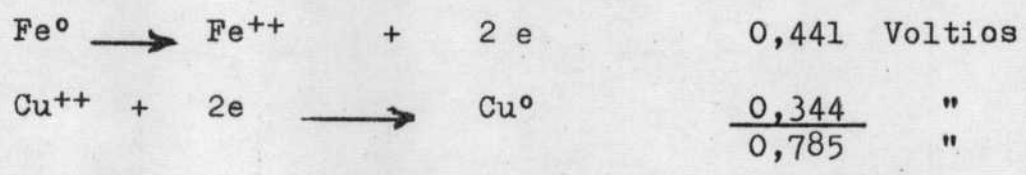
A.- Factibilidad termodinámica:

Como se sabe la presencia de hierro metálico en una solución de iones Fe⁺⁺ constituye un electrodo cuyo potencial se determina mediante la Ecuación de Nernst, en igual forma el cobre metálico en contacto con una solución de iones Cu⁺⁺ genera, a su vez, otro electrodo con su correspondiente potencial. Así se obtienen dos potenciales, cuya diferencia al ponerse en contacto produce una f.e.m. que es la responsable de la reacción química ('cementación'), que provoca la precipitación del cobre, en estado de metal, a partir de lixiviados que lo contienen en estado de solución a concentraciones bajas.-

Por lo expuesto y a partir de la Ecuación de Nernst se puede establecer:

$$E_M = E^{\circ}_{M^{++}/M^{\circ}} + \frac{0,0591}{2} \log (M^{++})$$

que para concentraciones donde (M⁺⁺) vale la unidad, se tendrán los siguientes valores correspondientes a los 'potenciales normales' de los dos electrodos [2] .



Dado que el valor de E se verá afectado según la ecuación de Nernst, por la concentración del ión metal en solución, es que se estima de utilidad su representación gráfica [3] (Ver figura 2). A partir de ella, se debe esperar una muy leve influencia de esta variable para las condiciones previstas de operación en planta.-

Una vez establecido el valor de la f.e.m. y su despreciable variación en el transcurso del proceso en las condiciones normales de operación en planta, se puede determinar la constante de equilibrio, a partir de este dato de f.e.m., llegando a valores del orden de

$$K = \frac{(\text{Fe}^{++}) (\text{Cu}^{\circ})}{(\text{Cu}^{++}) (\text{Fe}^{\circ})} = \sim 10^{26}$$

Por lo que se puede afirmar que la ecuación



es termodinámicamente factible y que su reacción será virtualmente completa.-

B.- Velocidad de la reacción:

La precipitación del cobre mediante hierro metálico determina una 'reacción heterogénea' por tal motivo la transferencia de masa tendrá lugar a través de una 'interfase' o 'superficie de contacto' y estará sujeta su cinética difusional a lo enunciado por la primera ley de Fick

$$\frac{dM}{dt} = k' A \frac{\Delta c}{b}$$

donde dM/dt es la intensidad de transporte de materia, k' el coeficiente de difusión para las condiciones en que se opere, A la superficie de contacto, Δc el gradiente de concentración y b el espesor de la película.-

Enunciados los fundamentos técnicos del método se deja establecida la factibilidad termodinámica de la reacción y quedan planteadas algunas de las principa-

les variables que determinarán la cinética del proceso.-

C.- Variables de mayor influencia:

A continuación se considerarán brevemente algunas de las variables de mayor influencia sobre el proceso de 'cementación'.-

1- Superficie de Contacto:

De acuerdo a la ley de Fick, la superficie de contacto incidirá en relación directa sobre el flujo en la operación de transferencia de masa, y dadas las características del sistema químico en que se realiza la precipitación del cobre, es conveniente tender a obtener la mayor velocidad posible de reacción con el objeto de evitar o minimizar dentro de lo posible, todos los indeseables efectos secundarios característicos de la 'cementación'.-

2- Tiempo de Contacto:

En esta operación se debe tomar mucho cuidado en el dimensionamiento de los equipos, pues a diferencia de ciertos procesos de equilibrio químico, donde se busca aumentar al máximo el tiempo de contacto con la sola limitación económica; en la precipitación del cobre mediante hierro metálico, se producen efectos secundarios, como consumo de hierro sin aumento de recuperación de cobre, consumo inútil de energía en la agitación, etc.-

3- Velocidad de Agitación:

Según lo puntualizado por la ley de Fick, se ve que al disminuir el valor de b , espesor de película, mediante un mayor movimiento relativo entre las fases sólida y líquida, se logrará una mayor velocidad de transferencia o flujo de transporte.-

4.- Acidez Libre:

Indudablemente la acidez libre en la solución portante del cobre, va a producir la reacción:



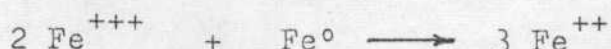
De tal manera, se aumentará el consumo de hierro metálico, se incrementará la concentración de Fe^{++} , disminuyendo el potencial según se muestra en la Figura 2, y se desprenderá hidrógeno con sus correspondientes riesgos contra la seguridad y corrosión de las instalaciones. Cabe destacar que el desprendimiento de hidrógeno en este tipo de operaciones industriales, lleva por arrastre una considerable niebla ácida, con una no despreciable capacidad corrosiva.-

5- Hierro Férrico:

Según la ecuación:



la presencia de hierro férrico ataca al cobre precipitado pasándolo a estado de solución, además, según la reacción:



actúa como consumidor de hierro metálico con el consecuente aumento de hierro ferroso, que como se vió, su presencia es perjudicial, en especial cuando mediante la aereación producida por la agitación, se oxida a hierro férrico, reiniciando el ciclo aquí descripto.-

6- Equipos:

En los estudios hechos entre los años 1960 y 1962 en escala de laboratorio [4] se estudiaron dos tipos de reactores químicos, uno del tipo 'super agitador' y otro tipo 'tambor rotativo', con resultados similares, si bien este último por el movimiento que le imprime a su carga de hierro metálico, libera con mayor eficiencia la superficie del metal con su paralelo aumento en la velocidad de la precipitación, contrariamente el reactor tipo 'super agitador' transporta las partículas de cobre precipitado mediante el movimiento de sus propias soluciones en proceso. Por todo esto se puede repetir lo dicho en el citado trabajo: "... su elección quedará condicionada a las facilidades con que se cuente en el momento y lugar de la

construcción del equipo ..." Debe interpretarse en el vocablo facilidades, no sólo la disponibilidad de elementos sino además su incidencia en el costo de instalación de la planta industrial.-

7- Circuitos:

Según dichos estudios de laboratorio [4] se lograron interesantes mejoras en cuanto a la pureza del producto final, mediante un nuevo contacto del 'cobre cemento' obtenido con nuevo líquido de lixiviación. Mediante este arbitrio se aumenta el contenido de cobre y disminuye el de hierro metálico, que suele arrastrarse u ocluirse en la producción del 'cobre cemento' mediante el circuito convencional.-

III.- DESCRIPCION DE ENSAYOS:

El desarrollo del trabajo de optimización de las condiciones de operación se realizó en planta y con el empleo de sus propias instalaciones ya existentes.-

En la consideración de dos variables de mayor influencia hecha en el punto II.C. se pudo ver la gran importancia del tiempo y superficie de contacto. Por tal motivo se convino en estudiar, fundamentalmente, estos dos parámetros.-

Para el estudio del tiempo de contacto se resolvió determinar las curvas que representarían la cinética del proceso, mediante ensayos discontinuos con controles analíticos a distintos tiempos de reacción y, con el objeto de observar la incidencia de la superficie de contacto, se fijó una cantidad de hierro presuntamente correcta y otra con gran exceso.-

Con este criterio se llevó el tiempo total de ensayo a dos horas, en la seguridad de superar con mucho el tiempo óptimo de contacto, que según los datos de laboratorio se había fijado entre 25-35 minutos [4] .-

Paralelamente se tomó que para 5.000 litros de líquido de lixiviación, volúmen empleado en cada ensayo, con un contenido de 1,8 g Cu/l y un consumo de 2,7

kg Fe/kg Cu precipitado y supuesta una recuperación del 95 %, se consumirían unos 23 kg Fe en la operación. Así resultó que los 40 kg de carga empleada en el ensayo 1, superaban en un 70 % al consumo calculado.-

Los ensayos 2, 3 y 4 se hicieron con cargas iniciales de 200 kg de hierro, es decir, 5 veces el valor del peso empleado en el primer ensayo.-

Las demás variables, como pH, f.e.m., contenido de hierro en solución, temperatura, etc., se mantuvieron en los niveles habituales con que llegan al 'reactor de cementación' los líquidos de lixiviación, producidos en las condiciones normales de operación por Fábrica Malargüe.-

Las tomas de muestras, se realizaron cada 15 minutos, con cuyos resultados se construyeron las curvas que se presentan en los cuatro gráficos de la Figura 3.-

Si bien, como se conoce, la acidez más conveniente para la precipitación del cobre con hierro, es a valores próximos al pH 3, en esta oportunidad (ver Figura 1) por tratarse de un sub-producto y excepcionalmente bajo costo del reactivo (chatarra de hierro) \$ ley 0,12 - / kg puesto en planta, es que no se acondicionan los líquidos por otra vía y se opera a pH 1,0 a 1,5 aproximadamente.-

A continuación se transcribe un resumen de los valores de concentración de cobre e hierro con que se operó en estas experiencias:

ENSAYO	Cu (g/l)		Fe (g/l)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
1	1,8	0,92	3,9	8,5
2	2,0	0,12	1,9	8,0
3	1,05	0,05	3,2	7,0
4	2,24	0,12	3,0	10,0

IV.- DISCUSION DE RESULTADOS:A.- Representaciones gráficas:

En la Figura 3 se han representado gráficamente los resultados obtenidos en el transcurso de los cuatro ensayos y allí se muestra:

1- Recuperación de Cobre por ciento:

Es decir, el porcentaje de cobre precipitado, con respecto a la totalidad del cobre presente al iniciarse la reacción, en función del tiempo de contacto.-

2- Consumo de Hierro por ciento:

Porcentaje de hierro consumido a los distintos tiempos del muestreo, con respecto al consumo total al final de la operación.-

3- Consumo de Hierro por unidad de Cobre recuperado:

La relación entre el consumo de reactivo y el cobre recuperado, tan importante para la evaluación económica del proceso, queda determinada, para cada tiempo de contacto, en esta curva.-

4- Consumo de Hierro por volumen unitario tratado:

En esta curva se representa el consumo de hierro por volumen unitario de líquido de lixiviación tratado, en función del tiempo de contacto.-

B.- Recuperación de Cobre:

A partir de la representación gráfica de los resultados expuestos en la Figura 4, se advierte que el ensayo 1 se aparta en forma definitiva de los demás, con una diferencia de unos 25 puntos menos de recuperación final de cobre, respecto al resto de las experiencias descritas. Dado que, salvo la carga de hierro, chatarra, todas las demás condiciones fueron similares para todos los ensayos, se manifiesta así claramente la marcada in-

fluencia de la cantidad de hierro agregada, y se fundamenta este comportamiento en base a los conceptos vertidos en el punto II.C.1., respecto a la importancia de disponer una suficiente superficie de contacto.-

Por lo expuesto, y dadas las próximas consideraciones, se prescindirá de los resultados del ensayo 1, por ser los mismos producto de condiciones de operación no recomendables.-

C.- Tiempo de Contacto:

En el punto II-C-2 se expresó la conveniencia de realizar la operación de 'cementación' en el menor tiempo posible, para evitar ciertos efectos secundarios que se apuntaron como indeseables, por ello se estima que el tiempo de contacto suficiente es de unos 30 minutos, pues más allá, las curvas de recuperación de cobre (ensayos 2, 3 y 4) se aplanan, lo que indica que no se logra precipitar, sensiblemente, más cobre a pesar de insistir en la reacción.-

D.- Consumo de Hierro:

La tangente de estas curvas para cada tiempo de contacto, indica la velocidad de la reacción en cada ensayo y para ese momento.-

Así se puede ver que, a partir de los treinta minutos aproximadamente, las curvas de consumo de hierro se rectifican, aunque conservan su pendiente positiva, es decir que, a pesar de no precipitar más cobre, se mantiene en relación lineal el consumo de hierro con el tiempo de contacto. Por tal motivo, es conveniente no aumentar excesivamente el tiempo de reacción requerido para la recuperación deseada de cobre.-

E.- Consideraciones Económicas:

De lo expuesto, se puede inferir la siguiente estimación para dos posibilidades respecto al tiempo de retención: la primera de los treinta minutos propuestos y la segunda de una hora.-

Por interpolación, a partir de las curvas de la Figura 3, se calcula un consumo promedio de hierro en esa media hora de diferencia, y se toman como datos

los demás valores:

Aumento consumo de hierro	0,78	kg/m ³
Caudal de líquidos a tratar	11	m ³ /h
Horas operación año (aprox.)	5.500	h/año

Con lo cual se llega a determinar que esa media hora de exceso en el tiempo de contacto, provocaría un aumento en el consumo de hierro de 47.190 kg/año.-

Cabe destacar que ese mayor tiempo de permanencia, también significa consumo de energía en agitación, mayores costos de mantenimiento, etc., sin lograr por ello mejoras de interés en la recuperación de cobre.-

V.- CONCLUSIONES:

La obtención de resultados coherentes, a partir de las experiencias programadas permitió, con un número pequeño de ensayos, obtener las siguientes conclusiones:

- 1.- El tiempo de retención aconsejable resulta ser aproximadamente 30 minutos.-
- 2.- El rango de recuperación que se propone, es del orden de 90-95% del cobre en solución, con un consumo de unos 2,4 kg de Fe/kg Cu.-
- 3.- La influencia de la cantidad de hierro como carga del reactor, queda determinada como variable de suma influencia, requiriéndose un gran exceso para una recuperación efectiva.-

VI.- BIBLIOGRAFIA

- 1 GARCIA BOURG, J.M. - GESTOSO, J.N. y SOLER, C.T.:
"Estudio sobre la recuperación de cobre como subproducto en la industria del uranio".
XIIIas. Sesiones Químicas Argentinas, San Luis, 1970.
- 2 LATIMER, W.
"The Oxidation states of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions"
Prentice Hall 2nd Ed. New York, 1952.-
- 3 BURKIN, A.R.
"The chemistry of hydrometallurgical processes"
E. and F.N. Spon Ltd., London 1966.-
- 4 GESTOSO, J.N. y GARCIA BOURG, J.M.
"Recuperación de cobre por precipitación con hierro a partir de líquidos de lixiviación de un mineral argentino"
XIas. Sesiones Químicas Argentinas, Bahía Blanca 1964.-

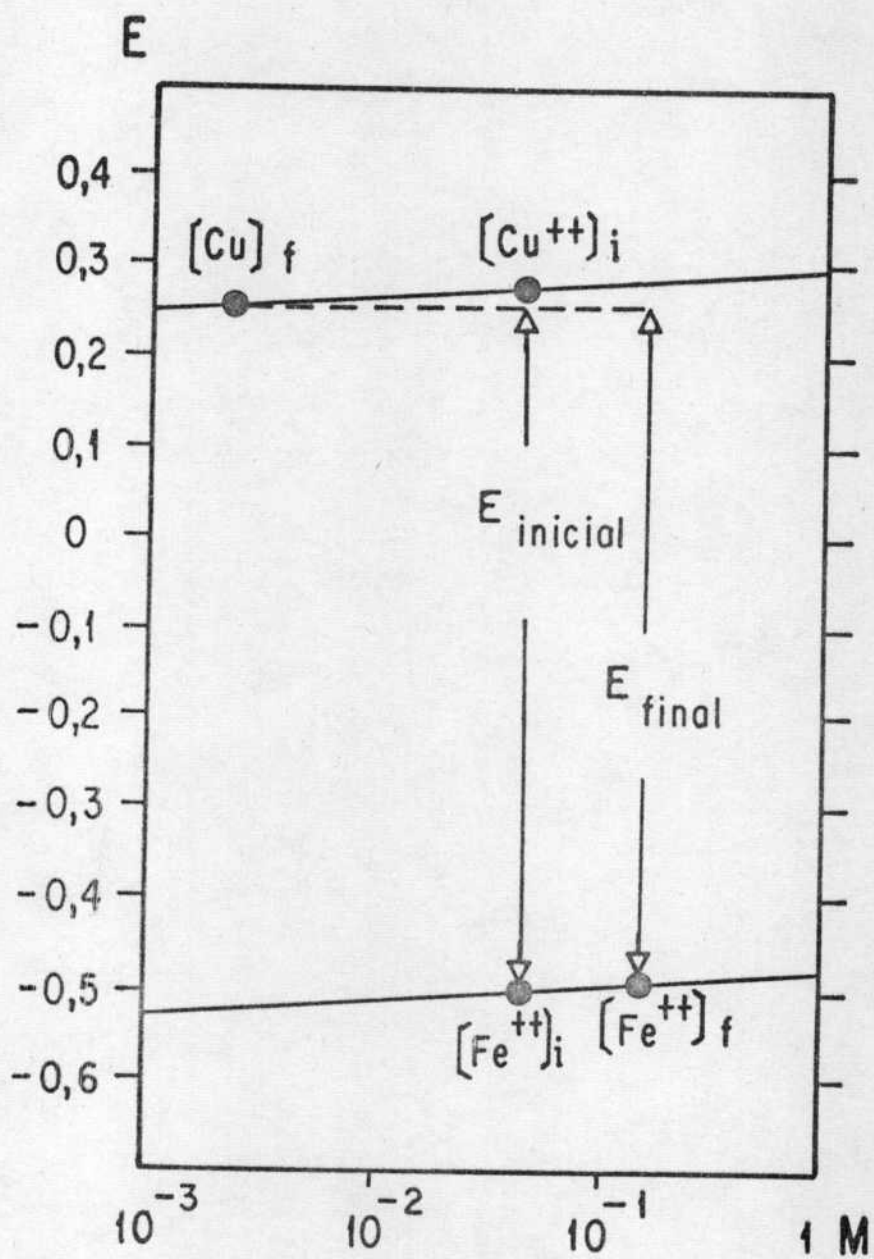
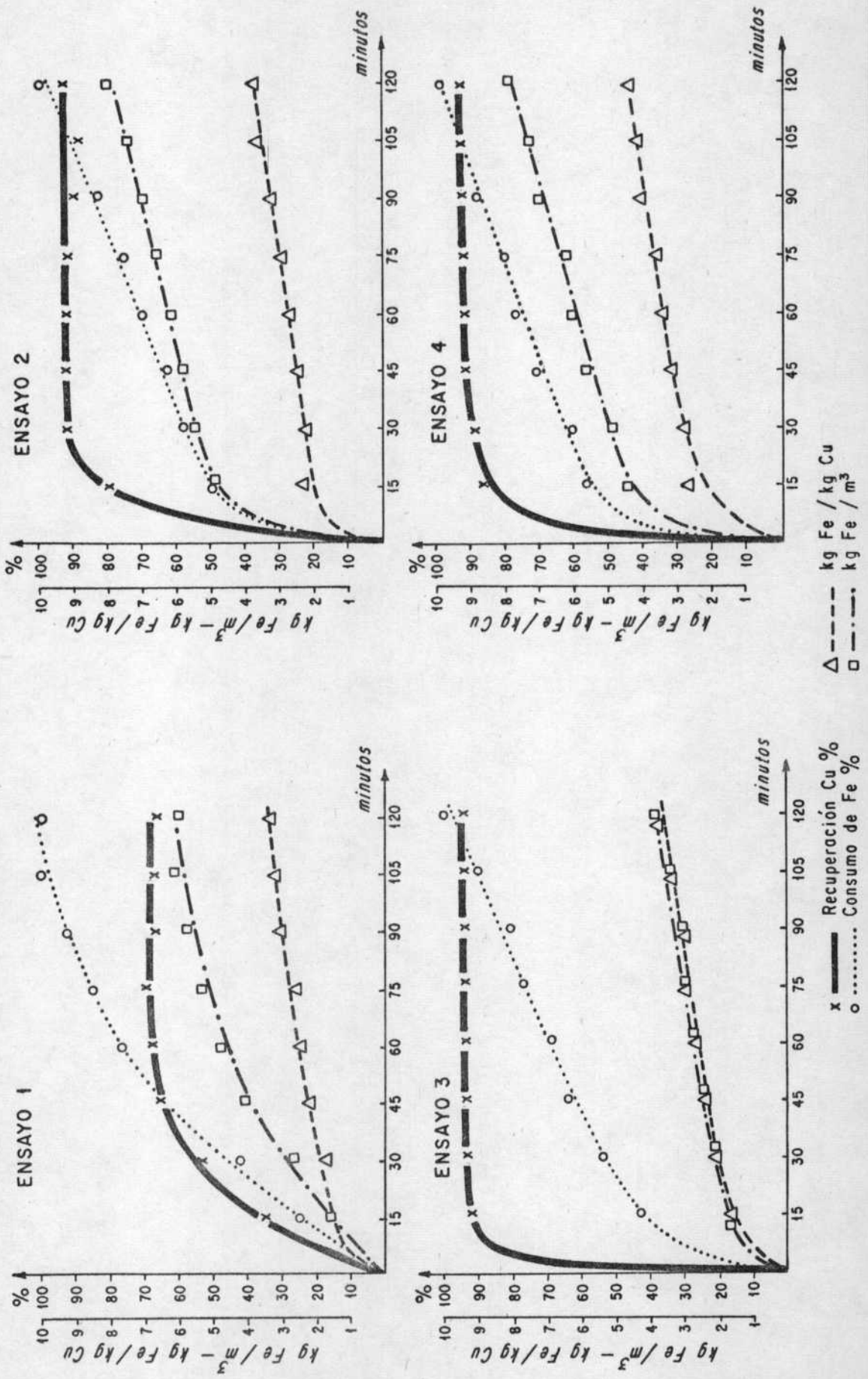


Fig. 2.- Potencial 'formal' en función de la concentración

Fig. 3

ENSAYOS DE 'CEMENTACIÓN' EN ESCALA INDUSTRIAL



INFLUENCIA DE LA CARGA DE HIERRO EN EL RENDIMIENTO DE RECUPERACIÓN

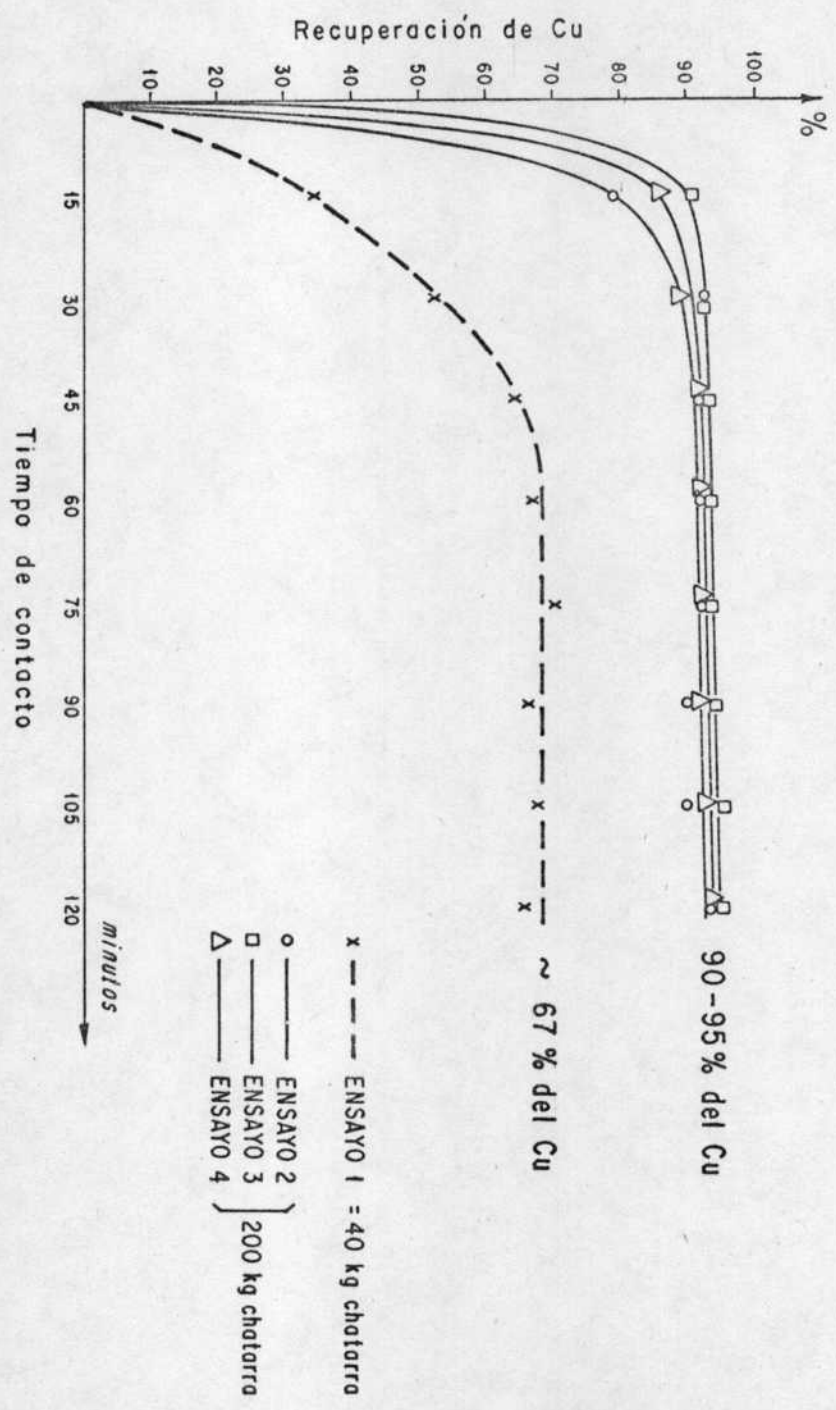


Fig. 4