

03.76.11

1 1976

Recuperación de Cobre por Precipitación con Hierro a partir de Líquidos de Lixiviación de un Mineral Argentino

J. N. Gestoso

J. M. García Bourg

DIVISION DESARROLLO DE PROCESOS

XIa. SESIONES QUIMICAS ARGENTINAS
1964

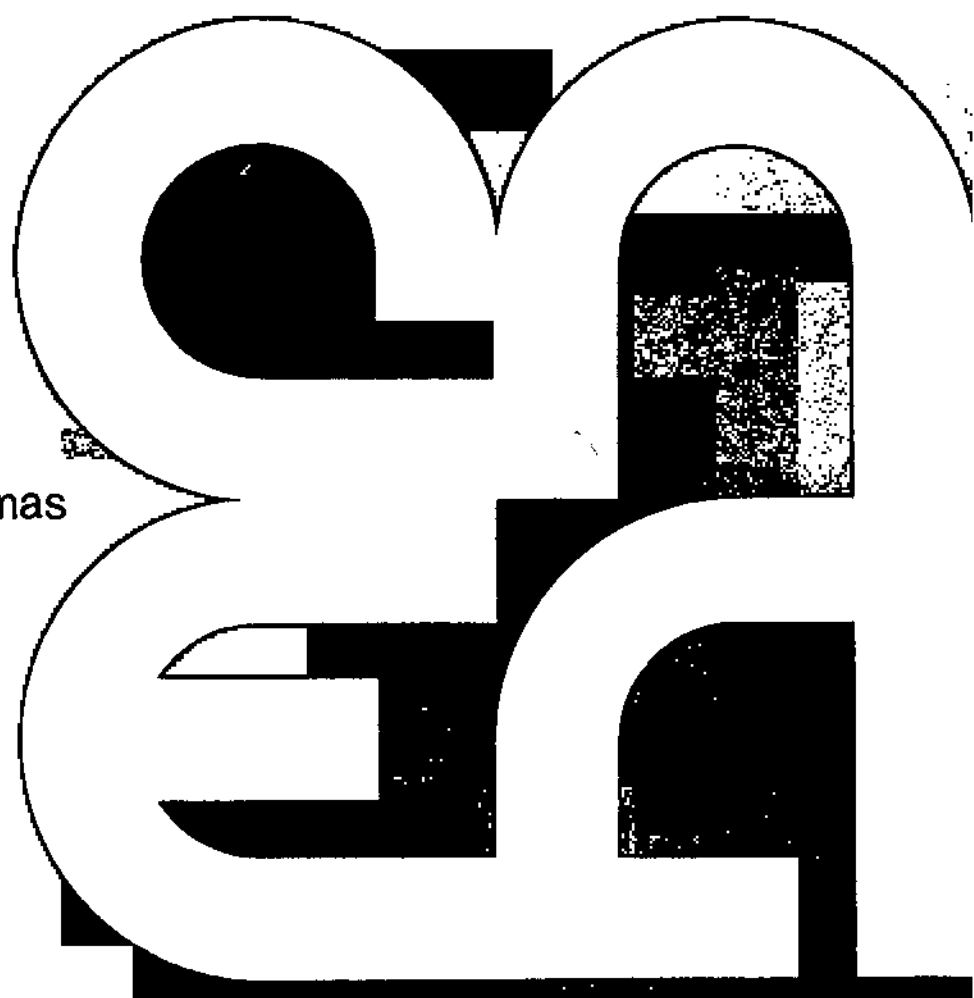
Comisión
Nacional
de
Energía
Atómica

Area
Materias Primas

Servicio
Hidrometalurgia

República
Argentina

Buenos Aires,
Enero 1976



Recuperación de Cobre por Precipitación con Hierro a partir de Líquidos de Lixiviación de un Mineral Argentino

J. N. Gestoso

J. M. García Bourg

DIVISION DESARROLLO DE PROCESOS

XIa. SESIONES QUIMICAS ARGENTINAS
1964

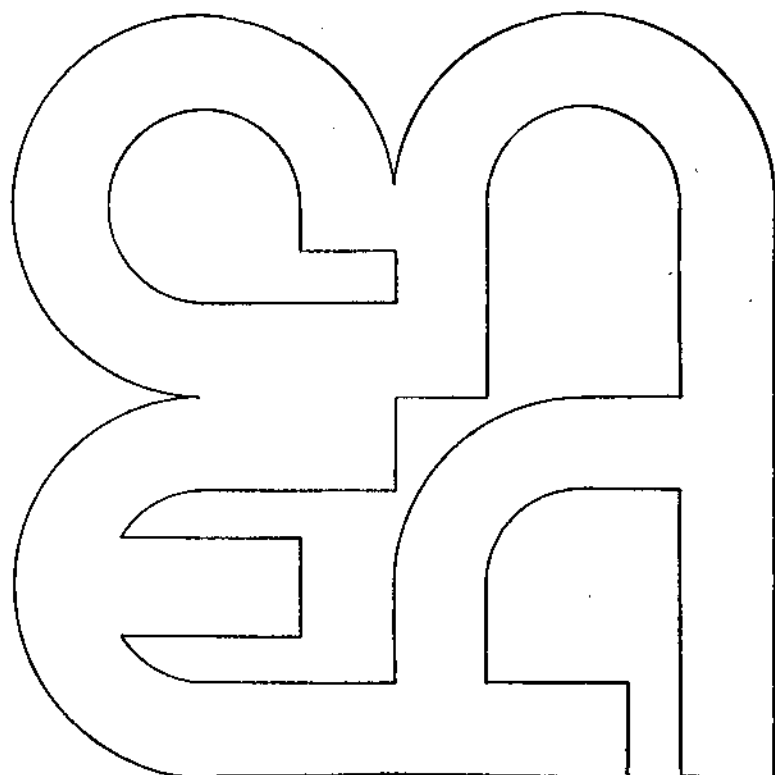
Comisión
Nacional
de Energía
Atómica

Area
Materias Primas

Servicio Hidrometalurgia

República Argentina

Buenos Aires, Enero 1976



RESUMEN

Dentro del programado esquema de procesamiento de los minerales "Cerro Huemul" y "Agua Bñtada" (Malargñe, Prov. de Mendoza), se estudió la recuperación del cobre como subproducto, a partir de los líquidos de lixiviación, agotados en uranio. A tal efecto se hizo una valorización comparativa de los distintos métodos de recuperación del citado metal, cuyos resultados se describen en el presente trabajo.-

Luego de la elección del método ("cementación") se describen las condiciones de operación más convenientes para este caso.-

Concluye el estudio fijando las condiciones óptimas de tostación y disolución del "cobre cemento" obtenido a partir de los resultados de las experiencias sistemáticas realizadas.

RECUPERACION DE COBRE POR PRECIPITACION CON HIERRO A PARTIR
DE LIQUIDOS DE LIXIVIACION DE UN MINERAL ARGENTINO

I.- INTRODUCCION

- A. Objeto del estudio
- B. Elección del proceso
- C. Características de la cementación

II.- OBTENCION DEL COBRE CEMENTO

- A. Condiciones de operación
- B. Resultados

III.- PROCESAMIENTO INDUSTRIAL DEL COBRE CEMENTO

- A. Tostación del cobre cemento
 - A.1. Consideraciones Generales
 - A.2. Condiciones de Tostación
- B. Disolución del cobre cemento
 - B.1. Aplicaciones
 - B.2. Estudio sistemático
 - B.3. Discusión de resultados

IV.- CONCLUSIONES

V.- BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION:

I.-

A. OBJETO DEL ESTUDIO

En el presente trabajo se analizan comparativamente las posibles líneas de recuperación de cobre como subproducto de la producción de uranio, a partir de los líquidos de lixiviación ácida de los minerales "Cerro Huemul"-"Agua Botada", Malargüe (Prov. de Mendoza).-

Dicho objetivo fué fijado por las autoridades de esta Institución, en la intención de bajar los costos de producción del uranio de los citados yacimientos, tendiendo al logro de precios competitivos internacionalmente.-

B. ELECCION DEL PROCESO (1)

La composición química de los líquidos de lixiviación, agotados en uranio, es la siguiente:

Cu	...	5,02 g/l	V ₂ O ₅	...	0,12 g/l
Mn	...	1,30 "	PO ₄ ⁼	...	0,22 "
SiO ₂	...	0,44 "	Al	...	2,9 "
Fe	...	2,55 "	Ca	...	0,04 "
Cl	...	0,02 "	Mg	...	0,09 "
Mo	...	0,01 "	SO ₄ ⁼	...	54,9 "
Ti	...	0,1 "	pH	...	1,2

Tomando en especial consideración la concentración de cobre en los líquidos, se analizarán brevemente los posibles métodos de recuperación de este metal por las vías convencionales que se enumeran a continuación: (2)

- Electrodeposición
- Solventes
- Resinas
- Precipitación química
 - con SH_2 ó $\text{SNa}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 - por soluciones amoniacaes
 - con Ca(OH)_2 ó NaOH
 - por hierro ("cementación")

1 Electrodeposición:

La aplicación de este procedimiento en condiciones normales de trabajo, dieron resultados negativos, debido a la baja ley de los líquidos a tratar electrolíticamente. Se conoce la existencia de investigaciones en este campo (3) pero no aplicaciones industriales.-

2.- Solventes (4)

Se ensayaron distintos tipos de ácidos nafténicos, como extractantes selectivos del cobre, pero debido a la formación de emulsiones estables se desechó la posibilidad de su aplicación. El comportamiento de estos solventes con soluciones sintéticas fué satisfactorio. Además se debe tener en cuenta, que para este caso particular, resultaría muy elevado el consumo de reactivos.-

3.- Resinas:

De acuerdo con lo informado por casas especializadas (5), no es éste un caso adecuado de aplicación, puesto que para estas concentraciones de cobre hay métodos más económicos (3, 6).-

4.- Precipitación química:

a) Recuperación como sulfuro:

Debido al elevado costo de los reactivos, resulta un método antieconómico, además de las dificultades de la toxicidad del ácido sulfhídrico. Paralelamente se debe hacer notar que mundialmente no se lo considera un proceso de aplicación industrial (2).-

b) Empleo de soluciones amoniacaes:

Por tratarse de líquidos provenientes de lixiviación ácida, es que se desecha este procedimiento por sus costos elevados.-

c) Precipitación con Ca(OH)_2 ó NaOH :

Se realizaron experiencias completas sobre estas dos posibles líneas.-

El empleo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (7) presentó dificultades en distintas etapas de filtración (8) como así también con NaOH . Los ensayos complementarios destinados al diseño de los equipos de filtración, dieron como resultado, valores muy elevados para las superficies filtrantes, llevando el proceso a costos fuera de competencia.-

d) Precipitación por hierro ("cementación"):

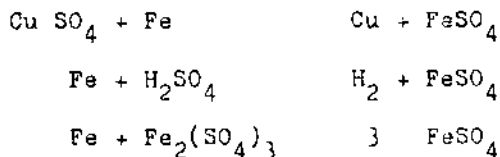
Hecha la comparación económica de este proceso con todas las posibilidades anteriores se pudo definir claramente la conveniencia de este método (9). Las condiciones de operación elegidas se describen en el próximo punto.-

C.- CARACTERISTICAS DE LA CEMENTACION:

1. Generalidades:

La cementación es uno de los procesos de obtención del cobre más antiguos y mejor conocido (10), empleándose actualmente en forma casi exclusiva en líquidos de baja ley y en las sangrías de electrólisis.-

La precipitación se realiza de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Teóricamente se necesita 0,878 kg de hierro para depositar 1 kg de cobre, pero prácticamente el consumo suele llegar hasta tres veces este valor.-

2. Factores que afectan la cementación:

a. Acidez libre de la solución:

Con baja acidez libre, la pureza del cobre precipitado disminuye notablemente por la coprecipitación de sales básicas y óxido hidratado de hierro. En caso inverso, aumenta el consumo de hierro.-

En soluciones casi neutras y con considerable cantidad de hierro y poco cobre, éste no precipita.-

b. Hierro Férrico:

Es uno de los factores que contribuyen a aumentar el consumo de hierro, por ser la reducción del hierro férrico a ferroso más rápida que la reducción del cobre a cobre metálico. (11).

c. Superficie y tiempo de contacto:

Cada operación de transferencia se realiza a través de una "frontera" o superficie de contacto, y la velocidad de transporte será función directa de esta superficie, suponiendo una fuerza impulsora y resistencia constantes.-

De lo dicho se ve claramente la necesidad de mantener una agitación vigorosa para evitar los empobrecimientos de las concentraciones en las zonas próximas a las superficies de contacto, que darán otra cinética al proceso retrasando la precipitación del cobre. Una forma de compensar esta disminución dinámica, consiste en aumentar el tiempo de retención con el consecuente superdimensionamiento del equipo.-

II.- OBTENCION DEL COBRE CEMENTO:

A.- CONDICIONES DE OPERACION:

Se ensayaron distintas formas de poner en contacto la solución portante de cobre con el hierro ("Chatarra").-

Si bien los procesos convencionales de la gran industria del cobre se reducen a sólo dos tipos, conocidos como "zig-zag" y "cascada", en el presente trabajo se debieron tomar en cuenta otros factores, tales como producción, inversiones para equipos, amortizaciones, etc.-

Por estas razones y teniendo en cuenta las características de la cementación y las del líquido portante del cobre, se estudiaron otros diseños.-

Primero, un "super-agitador", que impulsa el líquido sobre la chatarra, depositándose el cobre. El vigoroso flujo que produce este dispositivo, hace desprender el cobre cemento apenas formado, quedando siempre libre la superficie del hierro.-

Este procedimiento es una adaptación del clásico sistema empleado en Stadtberge (10).-

Se estudió un segundo sistema, reciclando el lixiviado a través de un tambor giratorio, perforado en una mitad, dentro del cual opera la chatarra.-

En este caso, el cobre cemento es desprendido por el rozamiento de los recortes y arrastrado fuera del sistema por el líquido. (11).

El empleo de ambos métodos produce resultados similares, por lo que su elección quedará condicionada a las facilidades con que se cuente en el momento y lugar de la construcción del equipo.-

Debido al valor elevado de la acidez libre (pH: 1,2) y con el objeto de no disminuir la pureza del cobre cemento, las recuperaciones oscilaron entre el 92-94% y los tiempos de contacto entre 25 a 35 minutos.-

Para reducir el contenido de hierro, el cobre cemento se preataca con líquidos a cementar.-

B. RESULTADOS:

a. Características del cobre cemento obtenido:

El cobre cemento obtenido de acuerdo a las técnicas recientemente descriptas, presenta la siguiente composición:

Análisis químico:

Cu : 95 %
Fe : 1,0 %

Análisis espectrográfico:

Si : 0,1	Ti: 0,01
Fe : 1,0	Ca: 0,01
Al : 0,1	Pb : 0,1
Mg : 0,001	V : 0,01
Mn : 0,1	Md : 0,01-0,001
Ni : 1-0,1	Cu : 10

Pre-atacando este cobre cemento con líquido de lixviación a cementar, se obtiene:

Cu : 96,4 %
Fe : 0,18 %

b. Rendimientos:

El rendimiento de recuperación fué del 93 % del cobre contenido, con un consumo de 1,2 kg de Fe por kilogramo de cobre recuperado, empleando 35 minutos como tiempo de retención de los líquidos en el equipo de cementación.-

III.- PROCESAMIENTO INDUSTRIAL DEL COBRE CEMENTO:

El mercado mundial del cobre opera principalmente con lingotes de este metal refinados a fuego, cátodos electrolíticos, y en menor escala con $\text{SO}_4\text{Cu.SH}_2\text{O}$.-

El cobre cemento ofrece una gran versatilidad industrial pues permite a costos competitivos, la obtención de cualquiera de los productos mencionados.-

Los procedimientos pirometalúrgicos se aplican económicamente sólo en grandes producciones, los procesos químicos presentan mayor amplitud y son el camino obligado en los casos de recuperación de metales preciosos y eliminación de ciertas impurezas que limitarían sus propiedades de comercialización.-

A.- TOSTACION DEL COBRE CEMENTO:

1. Consideraciones generales:

La disolución del cobre cemento puede realizarse directamente a 90-100 °C con SO_4H_2 concentrado, al 50 % ó con soluciones diluidas.-

En los dos primeros casos la oxidación se consigue a expensas de una parte del SO_4H_2 .-



Con SO_4H_2 diluido, se emplea circulación de corriente de aire.-

Estos métodos presentan el inconveniente de un exceso en el consumo de ácido, lentitud en la disolución y bajos rendimientos.-

Con la intención de mejorar estos rendimientos y simplificar los tratamientos posteriores, se ensayó la tostación del cobre cemento para obtenerlo como óxido de cobre, a pesar de introducir así una nueva operación en el proceso.-

2. Condiciones de tostación:

La tostación del cobre cemento, se realizó en un horno rotativo a 8 revoluciones por minuto, con circulación inducida de aire.-

Se colocaron dentro del mismo, seis barras de acero inoxidable con el objeto de aumentar la superficie de contacto cobre cemento-aire, facilitando así la oxidación del material en tostación.-

Se realizaron tostaciones a 200-300-400-500 y 600 °C con tiempos de retención de 30-60-90-120 y 180 minutos dentro del horno.-

El control de temperatura se efectuó por medio de termocuplas de cobre-constantán.-

B. DISOLUCION DEL COBRE CEMENTO TOSTADO:

1. Aplicaciones:

a. Obtención de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

La cristalización del sulfato de cobre es uno de los casos típicos en los que se consigue buen rendimiento por enfriamiento de las soluciones saturadas. El óxido de cobre se atacó en caliente, mediante agitación en una solución de sulfúrico.-

Por enfriamiento en temperatura ambiente cristaliza el $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, el cual se separa por centrifugación, obteniéndose con una pureza del 99%. Las aguas madres, saturadas, se reciclan. (Ver gráfico 5).-

b. Recuperación electrolítica:

Para una recuperación electrolítica (13), el cobre cemento tostado fué disuelto de acuerdo a una composición de electrolito fijada previamente. (Ver gráfico 4).-

La ventaja de este método consiste en que la calidad del cobre obtenido es generalmente similar a la del refinado (13, 14).-

2. Estudio sistemático:

Los ensayos de disolución, se realizaron en forma sistemática para fijar las condiciones óptimas de tiempo y temperatura para oxidación. (Ver foto 1).-

Se realizaron a 22 °C y 60 °C con tiempos de ataque de 5 a 60 minutos.-

Se graficaron los resultados obtenidos (Ver gráficos 1- 2 y 3), pudiendo en base a ellos obtener las condiciones de trabajo para cada caso particular y poder realizar los balances económicos respectivos.-

3. Discusión de resultados:

En el gráfico 1 se representan los resultados de los ensayos de disolución del óxido de cobre (cobre cemento tostado) en función del tiempo y temperatura de tostación, atacado a 60°C con una solución ácida proveniente de electrólisis (Ver gráfico 4).-

El ataque ácido hecho en las condiciones que figuran en el gráfico 1 da como resultado evidente, la inutilidad de tostar durante una hora a más de 400 °C y además la posibilidad de lograr efectos comparables tostando 3 horas a 200 °C.-

Al tomar en cuenta la magnitud de las masas en proceso se estudió la posibilidad de bajar la temperatura de disolución del óxido de cobre y los resultados de estos ensayos se presentan en el gráfico 2. Aquí se puede ver que tostando a más de 400°C no sólo no mejora como en el caso anterior sino que dificulta el ataque.-

Finalmente en el gráfico 3, se estudia la influencia del tiempo y temperatura de ataque, sobre la disolución del óxido de cobre, donde se puede observar que atacando el cobre cemento tostado a 60 °C se puede disminuir cuatro veces el tiempo de retención en la disolución, o lo que resulta igual, manteniendo la producción constante, reducir a la cuarta parte la capacidad de los tanques de lixiviación del óxido de cobre.-

IV.- CONCLUSIONES:

1. La "cementación" resulta el proceso más conveniente para la recuperación del cobre presente en los líquidos de lixiviación en estudio.-
2. Se propone un método de "preataque" del cobre cemento, que aumenta su ley en cobre y reduce notablemente el hierro contenido.-
3. Se fija en 400°C la temperatura de tostación, durante una hora, con circulación de aire.-
4. Se sugiere la conveniencia de lixiviar el óxido de cobre a 60 °C durante 15-20 minutos para las condiciones estudiadas.-

El balance económico realizado en base a los datos determinados en el transcurso del presente trabajo, dará la palabra definitiva, tomando en cuenta, mercado del momento y lugar de aplicación del proceso.-

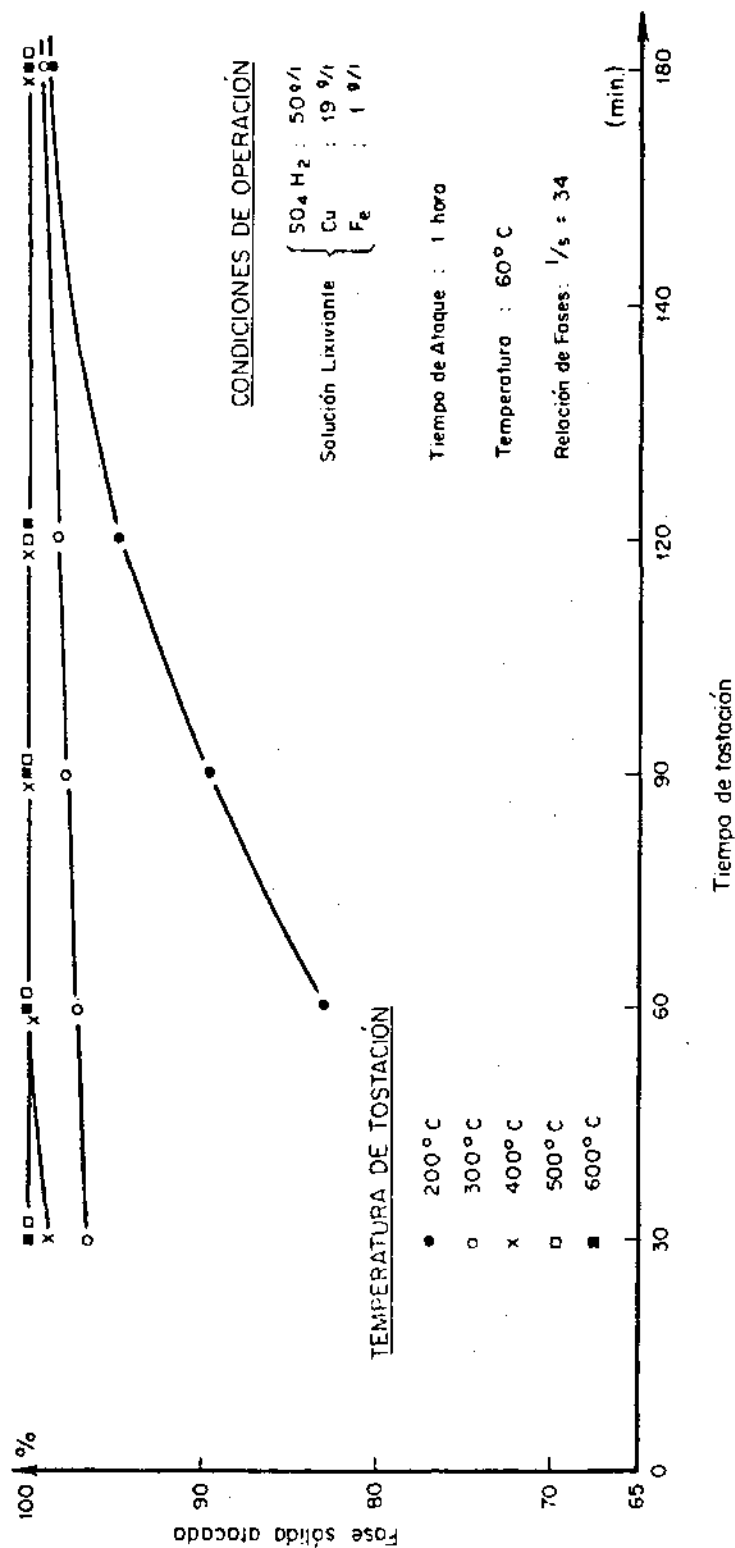
BIBLIOGRAFIA:

V.-

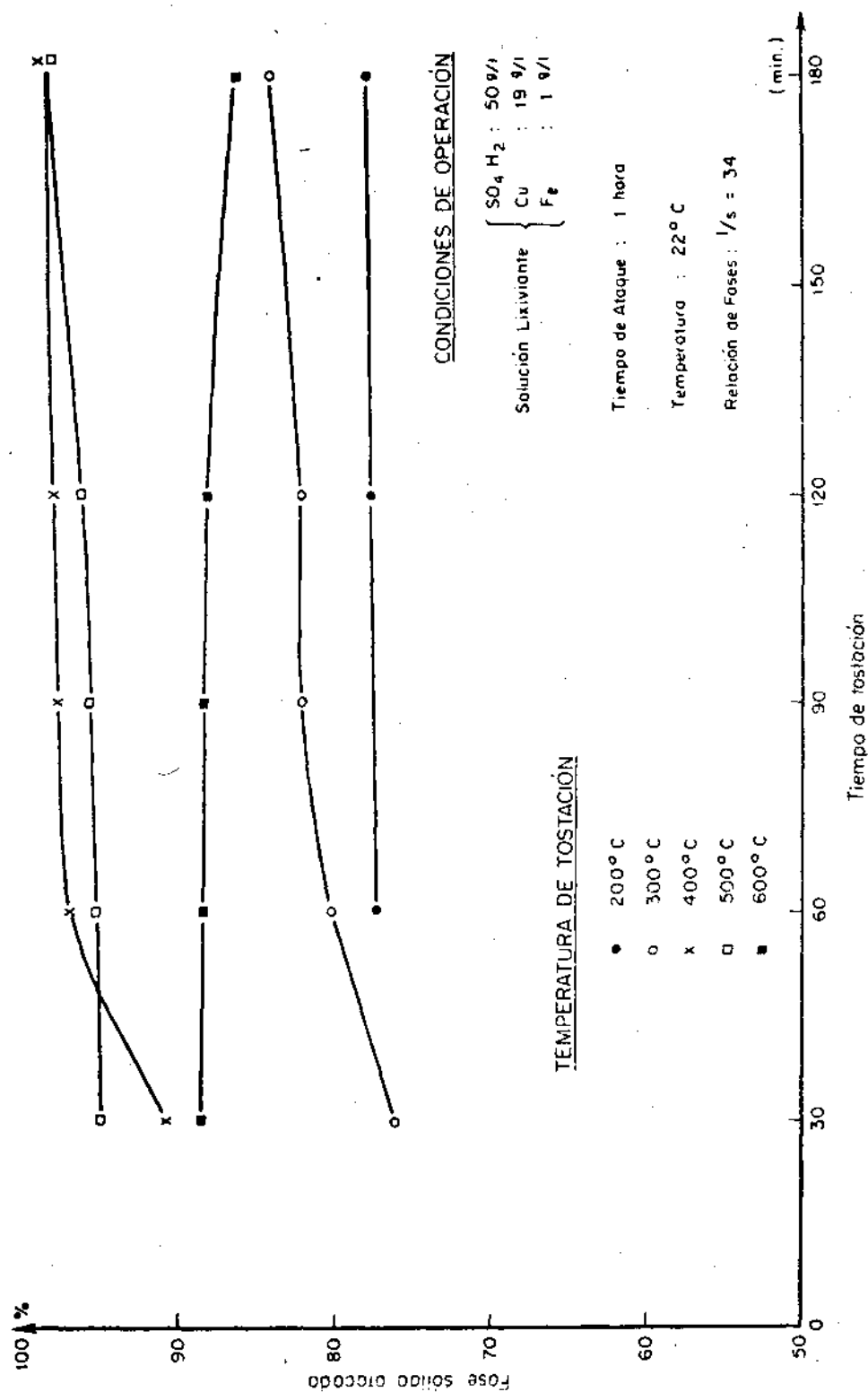
1. GESTOSO, J.N. y CADIROLA, R.J.C.
"Recuperación del cobre contenido en los líquidos de lixiviación de los minerales Cerro Huemul-Agua Botada, Malargüe (Provincia de Mendoza)".-
C.N.E.A. - Gerencia de Materias Primas, 1962
2. VAN ARSDALE, G.D.
"Hydrometallurgy of Base Metals"
3. JACOBI, J.S.
"The Recovery of copper from Dilute Process Streams"
Mining Eng. Sep. 1963 p. 36-62.
4. FLETCHER, A.W. y WILSON, J.C.
"Emploi de l'acide Naphténique comme reactif d'extraction liquide-liquide pour les métaux".-
5. ROHM and HAAS Co.
"Amber-Hi-Lites" N° 24 y "Copper Recovery"
6. MACCHIAVERNA, E.G. y PINGRAY, J.S.
"Recuperación de cobre con resinas de intercambio iónico".
C.N.E.A. - Gerencia de Materias Primas, EB.3, 1963.-
7. SIALINO, A.
"Avant Projet de L'Usine Malargüe"
C.E.A. (France) C.M.C. ES/SB 8-XI-1962.-
8. GARCIA BOURG, J.M y GESTOSO, J.N.
"Recuperación de cobre a partir de los minerales Cerro Huemul-Agua Botada, Malargüe (Provincia de Mendoza)".-
C.N.E.A. - Gerencia de Materias Primas, Octubre 1963.-
9. GARCIA BOURG, J. M.
"Informe sobre la modificación propuesta al Circuito Malargüe"
C.N.E.A - Gerencia de Materias Primas, Octubre 1963.-

10. ULLMAN
"Enciclopedia Industrial"
11. ARGALL, G.O. Jr.
"Leaching Dumps to recover more Southwest Copper
at lower cost".
Mining World, Octubre 1965
12. GESTOSO, J.N.
"Informe sobre la visita a la Fábrica A. Rossi"
C.N.E.A. - Gerencia de Materias Primas, Julio 1963
13. SUÑER, A., GARCIA BOURG, J.M., GESTOSO, J.M y
LOPEZ PARDO, J.E.
"Recuperación por electrólisis del cobre de los lí-
quidos de lixiviación de la mena de Malargüe (Men-
doza)".-
C.N.E.A. - Gerencia de Materias Primas -
XII. Sesiones Químicas Argentinas, 1964.-
14. NEWTON, J. y WILSON, L.C.
"Metallurgy of copper".-

DISOLUCIÓN DE ÓXIDO DE COBRE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DE TOSTACIÓN

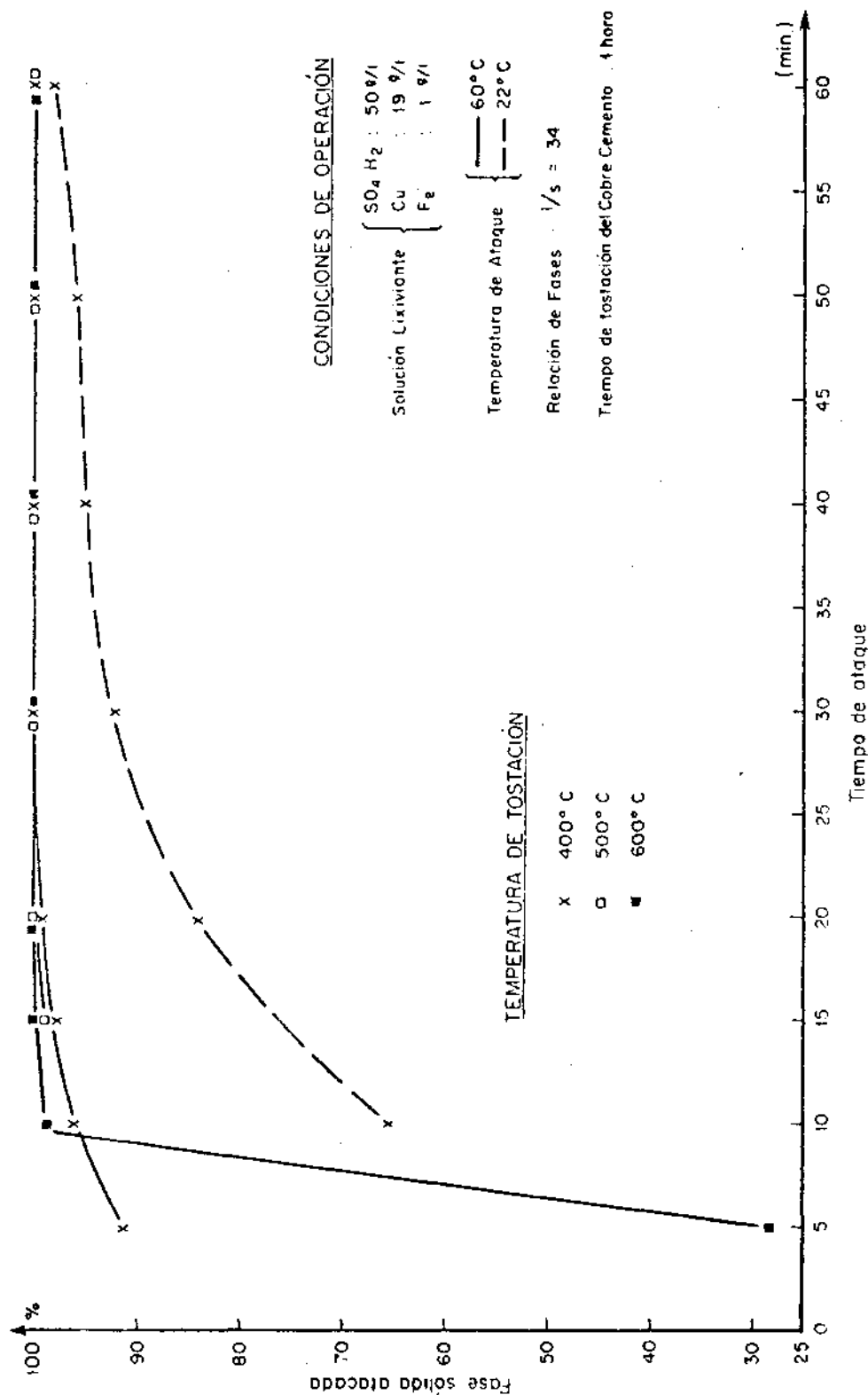


DISOLUCIÓN DE ÓXIDO DE COBRE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DE TOSTACIÓN



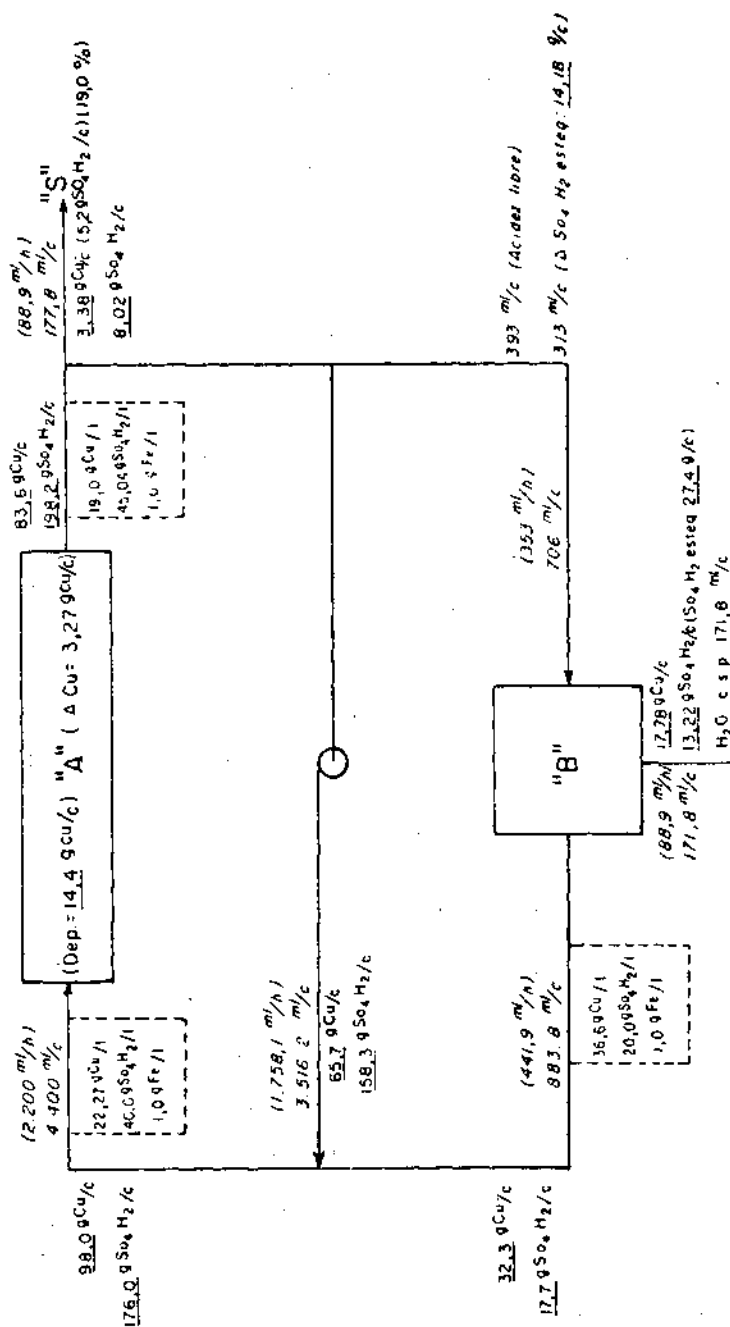
DISOLUCIÓN DE OXIDO DE COBRE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DE ATAQUE

GRÁFICO 3



FLOW-SHEET IV - ELECTROLISIS DE COBRE PARA FABRICA "MALARGÜE"

EQUIPO DE LABORATORIO



"A" Electrólisis
 "B" Disolución cobre - cemento
 "S" Sangría

Densidad de corriente: 1.5 Amp/dm²
 Tiempo de retención: 2 horas

GRÁFICO 4

AGRADECIMIENTO

Se desea dejar expreso reconocimiento a la División Análisis Químicos de la Gerencia de Materias Primas, como así también al Sector Espectrografía de la División Química Analítica de la Dirección de Investigaciones Científicas, por su amplio espíritu de colaboración, demostrado en el transcurso del presente estudio.-

