

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	Año 1967

03.67.11

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS

Hidrometalurgia

RECUPERACION SELECTIVA DE COBRE POR EXTRACCION LIQUIDO-
LIQUIDO EN CONTRACORRIENTE A PARTIR DE SOLUCIONES
DILUIDAS.-

J.M.García Bourg - J.N.Gestoso

TRABAJO PRESENTADO EN LAS SEGUNDAS JORNADAS LATINO-
AMERICANAS EN MINERALURGIA

Universidad de México

Ciudad de México

1967

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS
Servicio Hidrometalurgia

RECUPERACION SELECTIVA DE COBRE POR EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO
EN CONTRACORRIENTE A PARTIR DE SOLUCIONES DILUIDAS

García Bourg, J.M.
Gestoso, J.N.

División Desarrollo de Procesos



XIIa. - SESIONES QUIMICAS ARGENTINAS

1967

- RESUMEN -

La moderna metodología de la metalurgia extractiva exige la adecuación de nuevas técnicas, con vistas a la explotación económica de distintos minerales de baja ley. La extracción líquido-líquido con contracorriente, exitosamente aplicada en la tecnología del uranio desde no hace muchos años, se va extendiendo día a día a nuevos campos de la hidrometalurgia, para facilitar el logro de dichas demandas.

Con tal intención en este trabajo se describen los resultados obtenidos en el transcurso de los ensayos de aplicación del "LIX 64" de General Mills a la recuperación de cobre, a partir de soluciones diluídas. Se muestran las isotermas de equilibrio, las curvas de porcentaje de equilibrio en función del tiempo de contacto, el poder resolutivo de separación de fases, etc, para soluciones sintéticas y líquidos de lixiviación sulfúrica de los minerales de la mena "Malargüe". Finalmente, se describen los resultados de experiencias en operación continua de este proceso.

RECUPERACION SELECTIVA DE COBRE POR EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO
EN CONTRACORRIENTE A PARTIR DE SOLUCIONES DILUIDAS

I. INTRODUCCION

- A. Objeto del estudio
- B. Consideraciones generales

II. CARACTERISTICAS DEL METODO

- A. Fundamento del proceso
- B. Obtención de reactivos
- C. Breve descripción del equipo empleado

III. ENSAYOS PREVIOS

- A. Isotermas de equilibrio
- B. Porcentaje de equilibrio en función del tiempo de contacto
- C. Separación de fases

IV. EXPERIENCIAS EN CONTINUO

- A. Programación de ensayos
- B. Condiciones de operación
- C. Resultados obtenidos
- D. Características del producto final

V. CONCLUSIONES

VI. BIBLIOGRAFIA

I. INTRODUCCION

A. Objeto del estudio

La moderna metodología de la metalurgia extractiva exige la adecuación de nuevas técnicas, con vistas a la explotación económica de distintos minerales de baja ley. La extracción líquido-líquido en contracorriente, exitosamente aplicada en la tecnología del uranio desde no hace muchos años, se va extendiendo día a día a nuevos campos de la hidrometalurgia, para facilitar el logro de dichas demandas.

En el caso particular de la Comisión Nacional de Energía Atómica, que cuenta con yacimientos donde el uranio se encuentra acompañado con cobre, y éste se recupera como subproducto de la explotación del primero, resulta de gran utilidad el dominio de esta tecnología que aquí se presenta, para poder así balancear económicamente una nueva posibilidad con el proceso que se aplica en la actualidad.

La gran industria del cobre, también se encuentra interesada en estas nuevas técnicas, como se puede observar en el trabajo "Chuquibambilla como futuro productor de cobre de minerales de baja ley" presentado por el Ing^o N. Tschischow en ocasión de las Primeras Jornadas Latinoamericanas de Mineralurgia. (Concepción, Chile, 1966), donde se dice: "... hemos observado con gran interés la "operación del solvente LIX 64 de General Mills, el cual permitiría extraer selectivamente el cobre de las soluciones diluídas, para obtener una solución relativamente pura de cobre, de una concentración adecuada para el proceso electrolítico de precipitación".

Cabe destacar que en el mismo trabajo se informa que la cantidad de cobre contenido en esos minerales de baja ley es de 2.000.000 de toneladas.

B. Consideraciones generales

Como ya se ha dicho en oportunidades anteriores [1] las principales ventajas de esta tecnología, consisten en:

1. SELECTIVIDAD, que permite en pocas operaciones obtener productos de mayor pureza.
2. ALTOS RENDIMIENTOS DE RECUPERACION, que superan fácilmente el 95% con el consiguiente beneficio económico.
3. OPERACION EN FASE LIQUIDA CONTINUA, que representa una gran facilidad de operación y bajo costo, con la consecuente reducción de mano de obra.

- 14/
4. AUMENTO DE CONCENTRACION DEL ELEMENTO RECUPERADO. El aumento de la concentración de cobre en las soluciones portantes produce, en la misma proporción, la correspondiente reducción del volumen de los líquidos en proceso.
 5. INDEPENDENCIA DEL PROCESO CON RESPECTO A CORTES. Por tratarse de una operación de transferencia de materia, la velocidad de transporte es función directa de la superficie de contacto, por lo tanto, no se vería afectado el proceso si se produjese una parada, pudiéndose continuar la marcha sin alteraciones en cualquier momento.
 6. AMPLIO RANGO DE APLICACION. Como toda operación de extracción líquido-líquido en contracorriente, este proceso se caracteriza por sus amplias posibilidades de aplicación, respecto de la concentración de las soluciones a procesar, otorgando de esta manera una interesante versatilidad a sus equipos.

Finalizada así, esta breve introducción, se inicia de inmediato la descripción de las características más específicas de este método.

II. CARACTERISTICAS DEL METODO

A. Fundamento del proceso

Según el equipo técnico de la firma proveedora [2] todavía no se ha determinado la estructura química del reactivo "LIX 64", pero no obstante y de acuerdo con lo expresado anteriormente [3] se empleará el mismo criterio del investigador C.F. Coleman: "La incertidumbre en el comportamiento del mecanismo y la falta de de terminación de los coeficientes de actividad en la fase orgánica, "no impide el empleo efectivo de la extracción..."

No obstante, resulta ventajoso emplear, a título convencional, la interpretación del proceso según las ecuaciones químicas que propone el equipo técnico recientemente mencionado:

EXTRACCION



REEXTRACCION



B. Obtención del reactivo

El reactivo que se emplea en el presente trabajo, es el producto comercial "LIX 64" con marca registrada por la firma GENERAL MILLS, INC. Kankakee, Illinois, USA.

La fase orgánica que se menciona durante la descripción del presente estudio, está constituida por "LIX 64" a distintas concentraciones en kerosene desodorizado que produce Shell Compañía Argentina de Petróleo S.A.

C. Breve descripción del equipo empleado

Las experiencias discontinuas se realizaron con el empleo de materiales convencionales para este tipo de estudio en escala de laboratorio.

Los ensayos en continuo o 'carreras', se efectuaron en una planta de mezcladores-decantadores -de tipo 'mezclador externo'- con cuatro etapas en extracción y tres en reextracción. Dicha instalación fue construida en vidrio tipo borosilicato.

La experiencia industrial en este tipo de proceso indica que, para sistemas con buenas propiedades físicas respecto al poder resolutorio de separación de fases, como es el caso que se describe, resulta más económico el empleo de diseño de plantas denominadas: tipo 'compacta'.

III. ESTUDIOS PRELIMINARES

Con el objeto de realizar en forma sistemática los cálculos necesarios para la diagramación de experiencias continuas, se presentan en los próximos ítems, los 'ensayos previos' correspondientes.

Cabe destacar que en los gráficos 1, 2 y 3 donde se presentan los datos obtenidos en estos ensayos preliminares, se adoptó el criterio uniforme de efectuar un estudio analógico entre soluciones sintéticas de sulfato de cobre puro y líquidos de lixiviación de la mena "Malargüe", llevan esta designación los lixiviados obtenidos en la Planta Malargüe, cita en la población homónima de la Provincia de Mendoza, por el procesamiento de las menas cupro-uraníferas de dicha zona, tanto en extracción, como en reextracción.

Salvo indicación en contrario, en todos los casos se trabajó a temperatura ambiente; con relación de fases dos volúmenes de orgánica, por cada uno de fase acuosa ($R_f: O/A \approx 2/1$) y F.e.m. ≈ 400 mV.

A. Isotermas de equilibrio

En el gráfico 1 se presentan siete isotermas de equilibrio, determinadas según el método clásico de contactos sucesivos en ampollas de decantación /1 y 3/.

1. EXTRACCION

a) Influencia de la concentración de reactivo

De las isotermas representadas en la fig. 1-1 se puede inferir la escasa influencia de concentración de reactivo respecto del coeficiente de extracción, si bien la carga máxima varía sensiblemente (sin llegar a ser lineal) con dicha concentración. Dadas las cargas máximas apuntadas en la fig. 1-1, se deduce la conveniencia de no sobrepasar la concentración de 10% de "LIX 64" en kerosene.

b) Influencia del pH de la solución de cobre

En la fig. 1-2 se representan dos isotermas de equilibrio de terminadas en las mismas condiciones, salvo el valor de su pH. A pesar del breve intervalo de variación estudiado, se puede ver su marcada influencia respecto a los coeficientes de extracción. Es decir, que a mayor pH se logrará una mayor extracción, con el mismo número de etapas.

2. REEXTRACCION

La representación de las isotermas de equilibrio en reextracción, tienen como único objeto, el permitir el cálculo gráfico del número teórico de etapas en esta sección de la instalación, para el procesamiento continuo de los líquidos de lixiviación de la mina de "Malargüe". Cabe consignar la estrecha similitud en el comportamiento del solvente en estudio, tanto para soluciones sintéticas como para los líquidos de producción industrial.

B. Porcentaje de equilibrio en función del tiempo de contacto

Para poder determinar el tiempo mínimo de contacto necesario para lograr el equilibrio, se debe conocer la cinética del proceso. A tal efecto se representan en el gráfico 2, seis curvas de este tipo.

1. EXTRACCION

En la fig. 2-1 y 2-2 se estudia la influencia de la concentración de reactivo, empleando solución sintética de cobre, respecto a la velocidad de reacción y así puede verse que se logra alcanzar el equilibrio más rápidamente con soluciones concentradas.

El análisis de los resultados obtenidos en la fig. 2-2, a partir de líquidos de lixiviación de "Malargüe", en cuanto a la variación del pH de la solución, indica la leve influencia positiva del aumento de pH.

2. REEXTRACCION

Nuevamente se compara el comportamiento del solvente entre soluciones sintéticas y el líquido de lixiviación en estudio, pero fundamentalmente se emplean las curvas de las figuras 2-2 y 2-4 para predecir el tiempo mínimo de mezclado en las experiencias continuas.

C. Separación de fases

En los gráficos 3 y 4 se presenta el estudio del poder resolutivo de separación de fases de este reactivo, en distintas condiciones.

1. EXTRACCION

En la fig. 3-1 se puede observar la favorable influencia de trabajar con soluciones diluídas de "LIX 64" (5% v/v), respecto del tiempo necesario para lograr la separación neta de ambas fases, previamente agitadas.

De acuerdo con los resultados apuntados en la fig. 3-2, donde se compara la separación de fases del sistema, con dos relaciones de fases, se puede ver la ventaja de emplear la relación 0/A-2/1.

En el gráfico 4, se estudia la separación de fases en función del número de contactos, es decir, la variación del poder resolutivo de separación en fases del sistema, con el aumento de la concentración de cobre en la fase orgánica, en el transcurso del proceso de carga de la misma.

2. REEXTRACCION

Como en los casos anteriores, para reextracción, se grafican los resultados con el solo objeto de calcular los tiempos mínimos de retención en los decantadores, para lograr una efectiva separación de fases.

IV. EXPERIENCIA EN CONTINUO

A. Programación de ensayos

Las experiencias en continuo fueron programadas con el criterio de observar el comportamiento del "LIX 64" a través de varios ciclos, por lo que se efectuaron cinco 'carreras' completas, es decir, cinco extracciones con sus correspondientes reextracciones.

En base a los resultados apuntados en el ítem III (ENSAYOS PREVIOS) se determinó tanto para extracción como para reextracción:

- número de etapas (gráfico 1)
- tiempo de retención de los mezcladores (gráfico 2)
- tiempo de retención en los decantadores (gráfico 3, 4)

Todas las 'carreras' se hicieron con líquido de lixiviación de la mena "Malargüe", para poder estudiar así el grado de selectividad del solvente empleado.

B. Condiciones de operación

Las experiencias fueron realizadas de acuerdo con las siguientes condiciones operacionales, fijadas a tal efecto.

1. EXTRACCION

Solución de cobre: líquido de lixiviación "Malargüe" (Ver Tabla 2).

Agente de extracción: "LIX 64" 10% en kerosene desodorizado.

Número de etapas: cuatro

Tiempo de retención en mezclador: 2 minutos

Tiempo de retención en decantador: 8 minutos

Carga prevista para fase orgánica: 2,4 g Cu/l

Carga de la fase acuosa: 5,4 g Cu/l

Relación de fases: O/A = 2,3/1

Caudal fase orgánica: 27,9 ml/min.

Caudal fase acuosa: 12,1 ml/min.

Duración de la experiencia: 6 horas 5 minutos

2. REEXTRACCION

Fase orgánica: procedente de extracción

Agente de reextracción: H_2SO_4 200 g/l

Número de etapas: tres

Tiempo de retención en mezclador: 4 minutos

Tiempo de retención en el decantador: 12 minutos

Carga prevista para fase acuosa: 60 g Cu/l

Carga de la fase orgánica: 1,8 g Cu/l

Relación de fases: O/A = 40/1

Caudal fase acuosa: 0,75 ml/min.

Caudal fase orgánica: 30,0 ml/min.

Duración de la experiencia: 5 horas 30 minutos

C. Resultados obtenidos

En los cuadros siguientes se tabulan los resultados obtenidos, discriminados por etapas, tanto para extracción como para reextracción.

TABLA 1
EXTRACCION

1er. Carrera. Rendimientos de extracción de la 6a. hora.

Etapas N°	Fase orgánica	Fase acuosa	$E_A^0 f(\text{Cu})$	Rendimiento acumulativo
1	2,0 g Cu/l	3,0 g Cu/l	0,66	44,5%
2	1,3 "	1,7 "	0,76	68,5"
3	0,7 "	0,95 "	0,74	82,5"
4	0,3 "	0,20 "	1,5	96,5"

Fase acuosa de alimentación: 5,4 g Cu/l; pH = 2,0

REEXTRACCION

5a. Carrera. Rendimiento de reextracción en la. 4a. hora.

Etapas N°	Fase acuosa	Fase orgánica	$E_A^0 f(\text{Cu})$	Rendimiento acumulativo
5	67 g Cu/l	0,83 g Cu/l	80	67 %
6	50,7 "	0,70 "	72	72"
7	29,8 "	0,36 "	83	85"

Fase orgánica de alimentación: 2,5 g Cu/l

Rendimiento promedio de recuperación en el proceso: superior al 95%

D. Características del producto final

A continuación se presenta una tabla con las principales impurezas contenidas en las soluciones de cobre al iniciarse el proceso y al final del mismo. También se señalan los coeficientes de purificación que se logró con el presente método de concentración selectiva.

TABLA 2

Elemento	Solución inicial	Solución obtenida	Coefficiente de Purificación (base cobre)
Cu	5,4 g/l	6 7,0 g/l	----
Fe	2,05 "	0,16 "	$1,6 \times 10^2$
Mn	0,017 "	0,002 "	$1,0 \times 10^2$
V	0,21 "	0,002 "	$13,0 \times 10^2$
Ca	160 ppm	50 ppm.	$0,4 \times 10^2$
Na	4,5 g/l	0,3 g/l	$1,8 \times 10^2$
K	12 ppm	4 ppm.	$0,4 \times 10^2$
SiO ₂	400 ppm.	24 ppm.	$2,1 \times 10^2$
R ₂ O ₃	7,8 g/l	0,37 g/l	$2,6 \times 10^2$

V.- CONCLUSIONES:

A través de las sesenta horas de trabajo en planta, realizadas en el transcurso de las cinco "carreras" descritas, se pudieron obtener las siguientes conclusiones:

- 1) La marcha física del sistema, resultó en todo momento sumamente satisfactoria, motivo por el cual se prescindió de aditivos en la fase orgánica.
- 2) Los rendimientos de recuperación con sólo 4 etapas en extracción, fueron superiores al 95% del cobre procesado, siendo este valor suficientemente aceptable.
- 3) Es necesario tener presente, la gran influencia del pH sobre los coeficientes de extracción.
- 4) La bondad del proceso respecto de su capacidad de concentración; selectiva, quedó demostrada en los datos de la TABLA 2.

- B I B L I O G R A F I A -

- /1/ GARCIA BOURG, J.M.: "Extracción selectiva de uranio por solventes aminados". C.N.E.A. Trabajo publicado en Primeras Jorn. Latinoamericanas en Mineralurgia. Concepción. Chile. 1966
- /2/ AGERS, D.W.; HOUSE, J.E.; SWANSON, R.R. y DROBNICK, J.J.: "Copper recovery from acid solutions using liquid ion exchange". General Mills. Chemical División Kankakee. Illinois. U.S.A.
- /3/ GARCIA BOURG, J.M. y WIEDMER, C.A.: "Stripping de uranio disuelto en solventes aminados. Estudio del proceso con CO_3Na_2 y con ClNa acidificada". C.N.E.A. Trabajos presentados a las XIa. Sesiones Químicas Argentinas. 1964

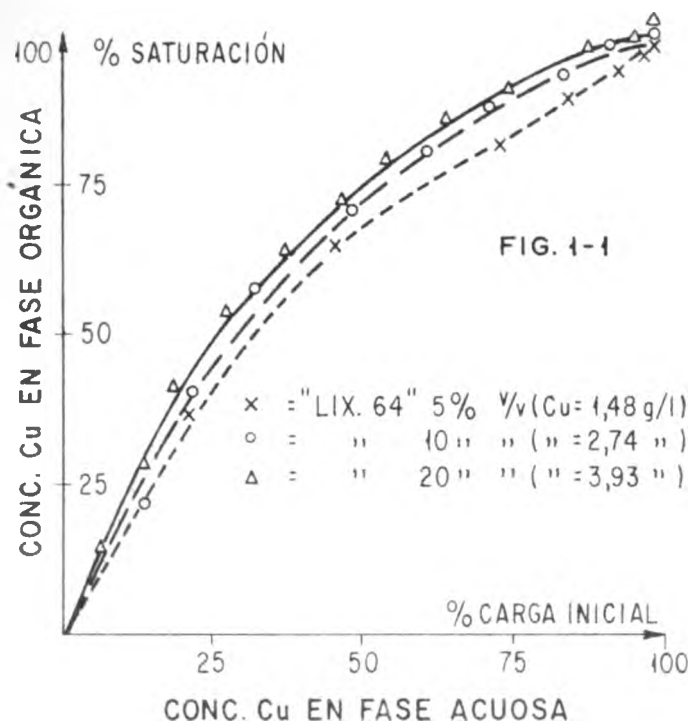
- A G R A D E C I M I E N T O -

Se deja expresa constancia del reconocimiento a las autoridades de la C.N.E.A., a la firma General Mills que facilitó las muestras, a las Divisiones Análisis Químicos y Cartografía de la Gerencia de Materias Primas, como así también al Dr. Carlos T. Soler, por el apoyo que en conjunto brindaron a la concreción de este trabajo.

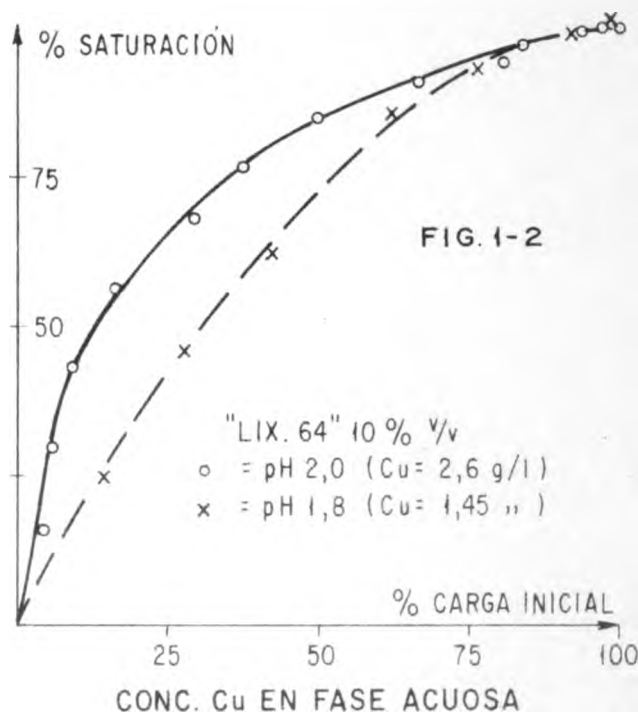
ISOTERMAS DE EQUILIBRIO

EXTRACCIÓN

SOLUCIÓN SINTÉTICA

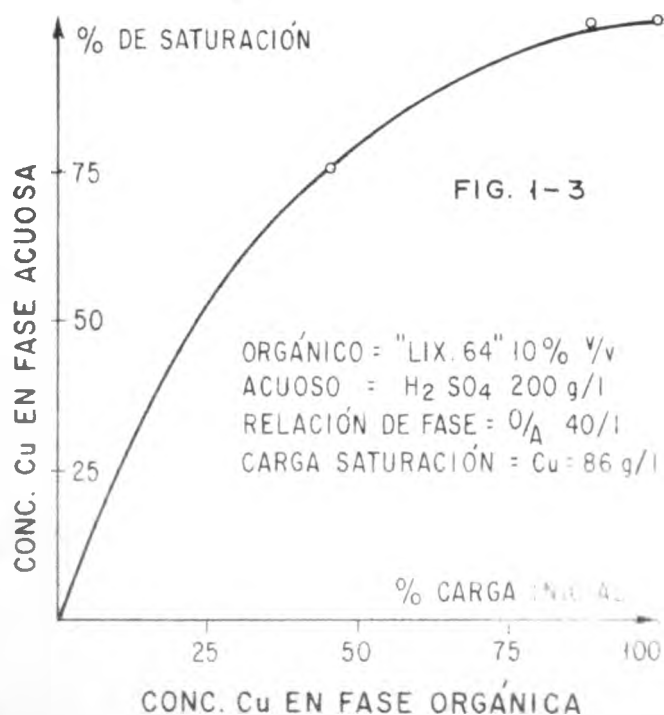


LIQ. LIXIV. "MALARGÜE"

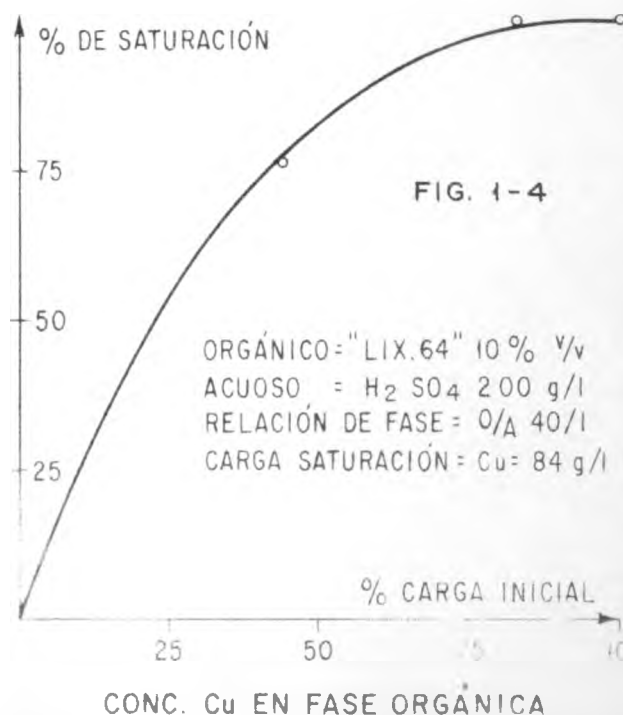


RE - EXTRACCIÓN

A PARTIR DE SOL. SINTÉTICA



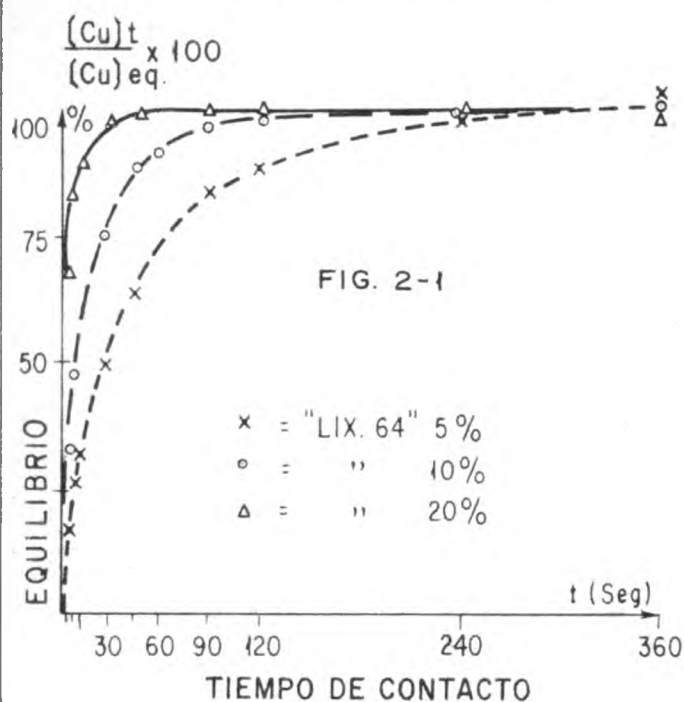
A PARTIR DE LIQ. LIXIV. "MALARGÜE"



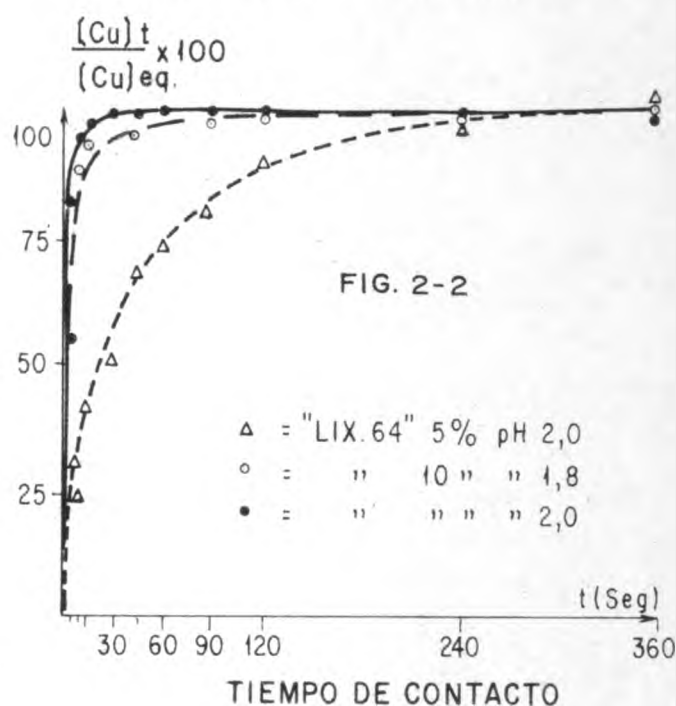
PORCENTAJE DE EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO

EXTRACCIÓN

SOLUCIÓN SINTÉTICA

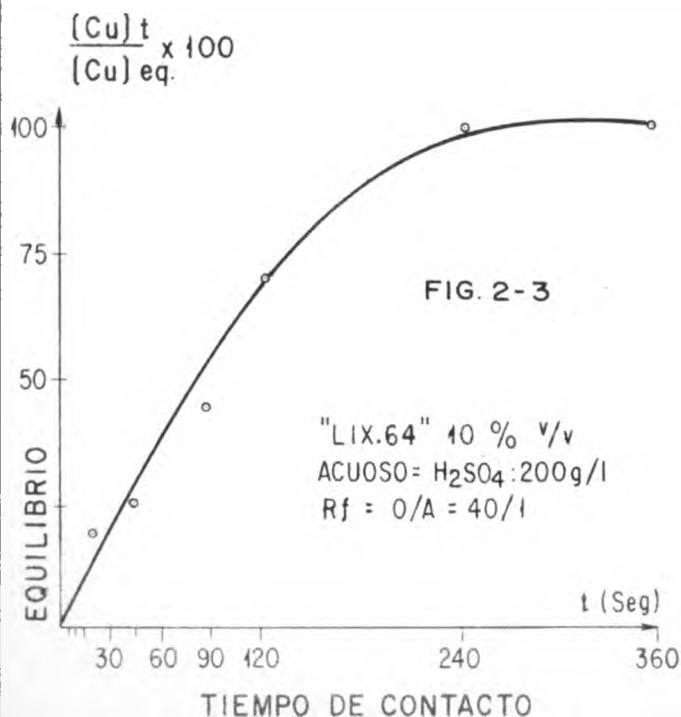


LIQ. LIXIV. "MALARGÜE"

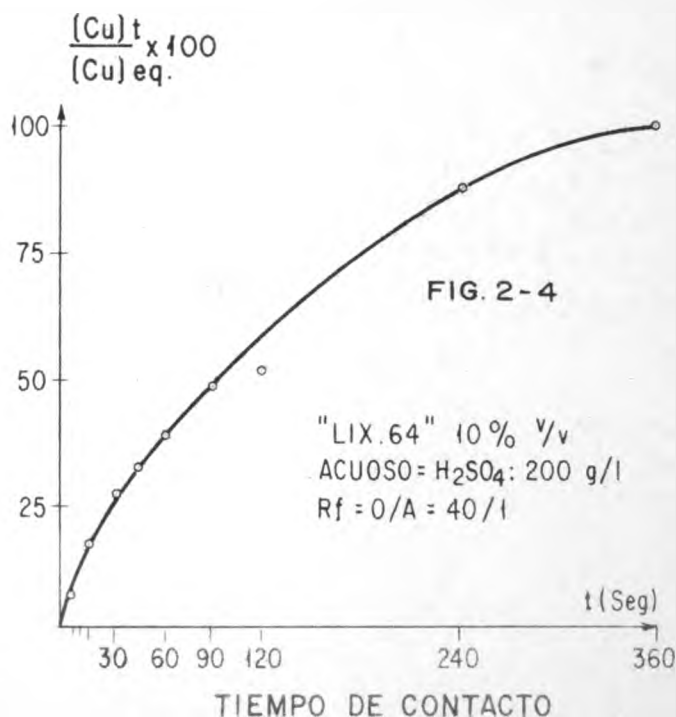


RE - EXTRACCIÓN

A PARTIR DE SOL. SINTÉTICA



A PARTIR DE LIQ. LIXIV. "MALARGÜE"

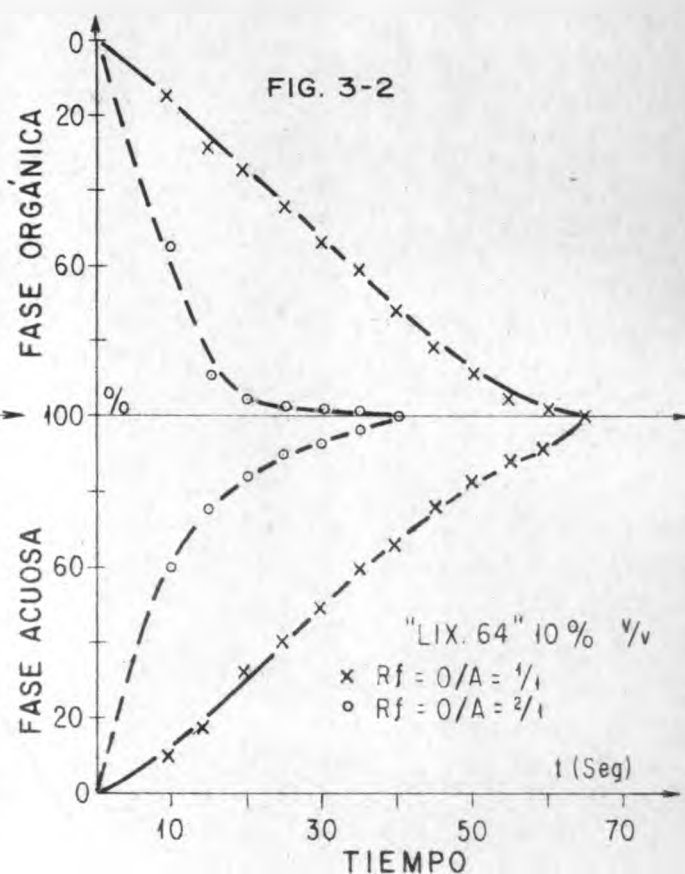
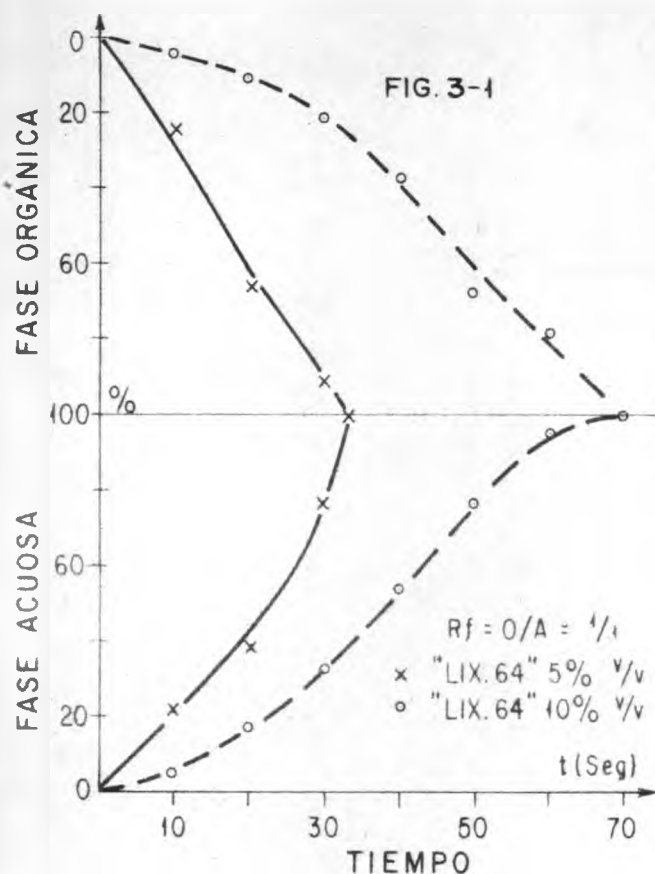


CURVAS DE SEPARACIÓN DE FASES

EXTRACCIÓN

SOLUCIÓN SINTÉTICA

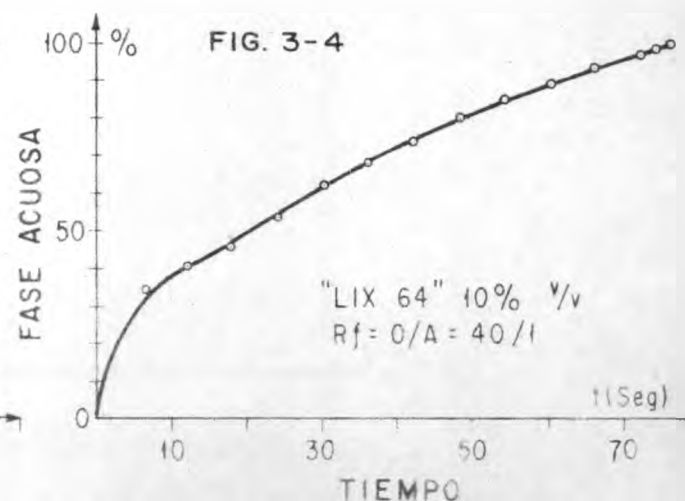
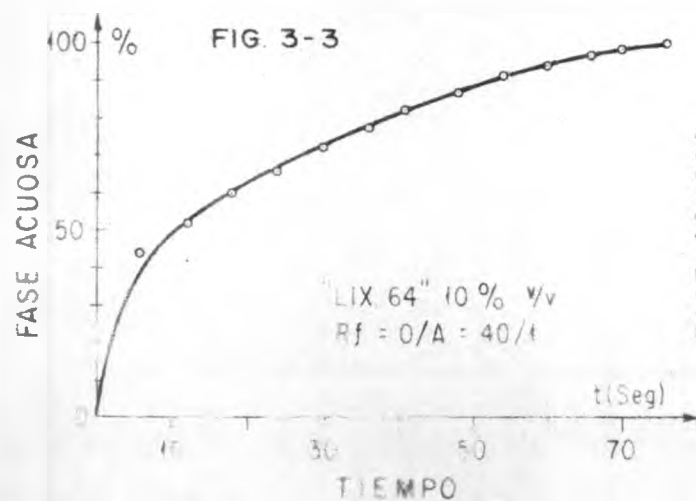
LIQ. LIXIV. "MALARGÜE"



RE - EXTRACCIÓN

A PARTIR DE SOL. SINTÉTICA

A PARTIR DE LIQ. LIXIV "MALARGÜE"



SEPARACIÓN DE FASES EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CONTACTOS

OPERACIÓN: EXTRACCIÓN

FASE ORGÁNICA: "LIX. 64" 10% v/v

FASE ACUOSA: LIQ. LIXIV "MALARGUE"

SUPERFICIE DE INTERFASE: 10,9 cm

TEMPERATURA: 20° C

RELACIÓN DE FASES: O/A = 2/1

