

Obtención de cobre mediante extracción con lix 64N

El informe que sigue es un extracto de las memorias de trabajo que verifican la ejecución de la Meta 5 del Subproyecto No. 2 del Proyecto Especial de Desarrollo Tecnológico en el Sector del Cobre (Programa de Colombia), desarrollada en el CENTRO DE INVESTIGACION DEL COBRE de la Facultad Nal. de Minas de la Universidad Nacional de Colombia Seccional Medellín, bajo el auspicio del PROYECTO ESPECIAL DE TECNOLOGIAS METALURGICAS DE LA OEA (Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico) y COLCIENCIAS.



Por

Olga Cecilia Rico¹, e Hilda María Pérez¹

RESUMEN

Dados los altos contenidos de hierro de los minerales de cobre colombiano, particularmente aquellos de tipo masivo, los licores de lixiviación que se obtienen, cuando la tostación precedente se efectúa en hornos de lecho fijo, muestran contenidos en dicho elemento que hacen necesaria su purificación previa, ya sea que la solución se dirija a electro-obtención o a cristalización.

Se presentan aquí los resultados alcanzados en la purificación de cobre con Lix 64N, a partir de licores de lixiviación de 3,59 g/l de cobre y 1,14 g/l de hierro, obtenidos mediante dilución de licores ricos (30 g/l de Cu y 10 g/l de hierro), en lo que se relaciona con el efecto de algunas variables como el pH, concentración del extractante, relación de fases, agitación y concentración de ácido sulfúrico.

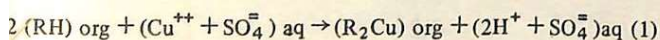
Se concluye que el Lix 64N es un extractante efectivo de alta selectividad, y que las variables más significativas son el pH y la relación de fases (en la extracción), y la concentración de ácido sulfúrico y la relación de fases (en el despojamiento).

INTRODUCCION

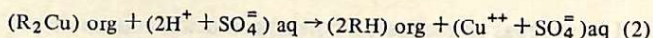
El tipo de solvente escogido para la realización de las pruebas fue el Lix 64N ya que es muy selectivo para cobre respecto a otros metales en solución, en nuestro caso respecto al hierro que siempre se encuentra presente en los licores de lixiviación.

Las reacciones principales que ocurren durante el proceso son:

Para extracción:



Para despojamiento:



En estas dos ecuaciones RH representa al Lix 64N o más concretamente una mezcla entre el Lix 65N y el Lix 63, el segundo mejora la cinética de reacción del primero. Para explicar este efecto catalítico del Lix 63 se han postulado varios mecanismos^{1, 2}, siendo el más aceptable el propuesto por Ronald Swanson, según el cual el Lix 63 actúa como captador y portador inicial del cobre, al formar un complejo con el ion Cu^{++} , con expulsión de un protón de la oxima. Este complejo es transportado hacia la región rica en orgánico de la zona interfacial donde reacciona con el Lix 65N formándose el complejo $CuR_{63}R_{65N}$ que se difunde hacia la fase orgánica, mientras que el protón liberado, el ion SO_4^{--} y el H_2O de hidratación lo hacen hacia la fase acuosa. Ya en la fase orgánica la molécula de Lix 63 es desplazada por la de Lix 65N formándose el complejo estable y el ciclo se repite.

MATERIALES Y EQUIPOS

Para la extracción y el despojamiento se usó el mismo equipo, el cual consta básicamente de un motor que suministra la energía para la agitación y un cilindro que actúa como recipiente para la mezcla y la separación. El motor tiene un mecanismo que permite variar la velocidad. El cilindro se seleccionó de vidrio por ser éste un material no reactivo y que además permite ver fácilmente la separación de las fases. Su capacidad es de 250 ml. provisto de una llave para separación de las fases.

Como agitador se utilizó una varilla de vidrio, con tres series de aletas de nylon y de hoja plana. La Figura 1 muestra el esquema del equipo.

Para la extracción se utilizó como alimento una solución de cobre de las siguientes características: concentración de cobre 3,59 g/l, concentración de hierro 1,14 g/l, pH inicial 0,61, densidad a 25°C 1,0082 g/ml, viscosidad a 25°C 1,005 Cp. La fase orgánica fue una solución de Lix 64N en Kerosene como diluyente.

¹ Inga. Química

Para el despojamiento se usaron soluciones de ácido sulfúrico de diferente concentración de un 98% de pureza y densidad a 25°C igual a 1,84 g/ml.

PROCEDIMIENTO

Inicialmente se llevaron a cabo ensayos preliminares con el objeto de determinar el tiempo necesario para las pruebas de extracción y despojamiento. Se realizaron en las condiciones más desfavorables de cada variable, con el fin de garantizar que todas las pruebas que se realizaran posteriormente tuviesen un tiempo suficiente.

Tiempo de extracción

Las pruebas se realizaron con una solución acuosa de pH 0,75, concentración de Lix 64N: 10%, y relación de fases A/O = 1. De acuerdo con los resultados se eligió un tiempo para extracción de 45 minutos.

Tiempo para despojamiento

Después de realizadas las pruebas de la etapa de extracción, se utilizó el orgánico cargado con cobre con la concentración óptima obtenida en la extracción. La solución despojadora fue ácido sulfúrico con una concentración de 66 g/l, una relación de fases O/A = 6 y una velocidad de agita-

ción de 600 rpm. Después de analizar los resultados obtenidos se eligió un tiempo de 60 minutos para despojamiento.

Los rangos elegidos para los ensayos preliminares se eligieron con base en una revisión de las referencias^{3, 4, 5}.

Con base en los resultados preliminares se llevaron a cabo 2 bloques de experimentos para extracción bajo las siguientes condiciones: Se parte de una solución de 40 ml de licor de lixiviación, el pH se ajusta en cada caso con acetato de sodio y la velocidad de agitación se varía moviendo el tornillo del sistema reductor del motor.

En el despojamiento se partió de una cantidad fija de 10 ml de ácido sulfúrico de diferentes concentraciones con la cantidad de orgánico cargado necesario para obtener una relación de fases 4,32 y 7,68.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se diseñaron dos bloques de experimentos según un modelo central rotacional compuesto*, de cuatro variables para la extracción y de tres variables para el despojamiento. (Ver Tablas 1 y 5).

* Ver Anexo al final

TABLA 1. Diseño de experimentos para la extracción.

Prueba	pH: X ₁	(Lix 64 N): X ₂	A/O: X ₃	rpm: X ₄
1	1,5	15	0,5	800
2	3,0	15	0,5	800
3	1,5	25	0,5	800
4	3,0	25	0,5	800
5	1,5	15	1,0	800
6	3,0	15	1,0	800
7	1,5	25	1,0	800
8	3,0	25	1,0	800
9	1,5	15	0,5	1.000
10	3,0	15	0,5	1.000
11	1,5	25	0,5	1.000
12	3,0	25	0,5	1.000
13	1,5	15	1,0	1.000
14	3,0	15	1,0	1.000
15	1,5	25	1,0	1.000
16	3,0	25	1,0	1.000
17	0,75	20	0,75	900
18	3,75	20	0,75	900
19	2,25	10	0,75	900
20	2,25	30	0,75	900
21	2,25	20	0,25	900
22	2,25	20	1,25	900
23	2,25	20	0,75	700
24	2,25	20	0,75	1.100
25	2,25	20	0,75	900

Las variables estudiadas para la etapa de extracción son: pH de la solución de alimentación (X_1), concentración de Lix 64N en el diluyente, % en volumen (X_2), relación de las fases acuoso-orgánico (X_3), velocidad de agitación (X_4).

La ecuación mediante la cual se relacionaron las variables estudiadas es de la siguiente forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{44} X_4^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{34} X_3 X_4 + E \quad (3)$$

En esta ecuación Y es la variable dependiente y X_1 , X_2 , X_3 y X_4 son las variables independientes transformadas, E es el error experimental.

Las variables estudiadas para la etapa de despojamiento fueron: concentración de ácido sulfúrico en la solución des-

pojadora en g/l (X_1), relación de fases orgánico-acuoso (X_2), velocidad de agitación (X_3).

La ecuación que relaciona las variables estudiadas tiene la siguiente forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + E \quad (4)$$

La temperatura para las pruebas de extracción y despojamiento fue la del ambiente (25°C), a la cual trabajan la mayoría de las plantas del mundo. En las Tablas 1, 3, 5 y 7 se muestra el arreglo de los ensayos ejecutados.

RESULTADOS

Los resultados de las pruebas de extracción y despojamiento se evaluaron haciendo controles químicos tanto

TABLA 2. Resultados primer bloque de experimentos para extracción

Prueba No.	{Cu} Acuoso g/l	Extracción Cu (%)	{Fe} Acuoso g/l	Extracción de Fe (%)
1	0,650	81,89	1,117	1,96
2	0,027	99,25	0,932	18,13
3	0,440	87,80	1,100	3,43
4	0,023	99,37	0,938	17,6
5	1,350	62,40	1,105	2,94
6	0,091	97,46	1,016	10,78
7	0,888	75,26	1,105	2,94
8	0,050	98,61	0,938	17,6
9	0,688	80,83	1,222	1,47
10	0,035	99,02	0,960	15,68
11	0,375	89,55	1,072	5,8
12	0,016	99,54	0,932	18,13
13	1,125	68,66	1,105	2,94
14	0,104	97,10	0,997	8,16
15	0,700	80,50	1,222	1,47
16	0,036	99,00	0,972	14,7
17	0,252	92,98	1,140	0
18	0	100	0,754	33,8
19	0,913	74,56	1,100	3,43
20	0,175	95,12	1,001	6,8
21	0,063	98,24	1,040	8,8
22	0,663	81,53	1,090	4,4
23	0,213	94,06	1,078	5,39
24	0,211	94,12	1,078	5,39
25-1	0,266	92,59	1,117	1,96
25-2	0,259	92,78	1,117	1,96
25-3	0,252	92,98	1,105	2,94
25-4	0,245	93,18	1,090	4,4
25-5	0,266	92,59	1,072	5,8
25-6	0,259	92,78	1,095	3,92
25-7	0,59	92,78	1,105	2,94

para cobre como para hierro. En la extracción se midió la cantidad de cobre e hierro que queda en el acuoso (refinado) después de realizada la prueba. La diferencia entre ésta y los valores iniciales da las cantidades de cobre e hierro transferidas al orgánico. El porcentaje de extracción se evalúa como la relación entre las cantidades de cobre e hierro transferidas al orgánico y el cobre y el hierro inicial multiplicado por 100. Los resultados se dan en la Tabla 2.

Con estos datos se llevó a cabo un análisis estadístico

TABLA 3. Segundo bloque de experimentos para extracción

Prueba No.	Experimento		pH	A/O
1	0	1,4	2,48	0,980
2	0	-1,4	2,48	0,357
3	+1	+1	2,63	0,900
4	+1	-1	2,63	0,500
5	1,4	0	2,69	0,700
6	-1	+1	2,33	0,900
7	-1	-1	2,33	0,500
8	-1,4	0	2,27	0,700
9	0	0	2,48	0,700

TABLA 4. Resultados segundo bloque de experimentos para extracción

Prueba No.	{Cu} Acuoso g/l	Extracción {Cu} (%)	{Fe} Acuoso g/l	Extracción de Fe (%)
1	0,314	91,25	1,14	0
2	0,066	98,16	1,05	7,8
3	0,207	94,23	1,072	5,8
4	0,096	97,32	1,117	1,9
5	0,127	94,46	1,106	2,9
6	0,332	90,75	1,083	4,9
7	0,149	95,84	1,039	8,8
8	0,252	92,98	1,072	5,8
9	0,110	94,96	0,994	12,74

TABLA 5. Diseño de experimentos para despojamiento

Prueba	X ₁ : {H ₂ SO ₄ }	O/A: X ₂	rpm: X ₃
1	100	5	700
2	100	5	1.000
3	100	7	700
4	100	7	1.000
5	200	7	1.000
6	200	5	1.000
7	200	7	700
8	200	5	700
9	66	6	850
10	234	6	850
11	150	4,32	850
12	150	7,68	850
13	150	6	600
14	150	6	1.100
15	150	6	850

que permitió correlacionar las variables que intervienen en el proceso. El análisis de la variancia mostró que los resultados experimentales se ajustan al modelo propuesto. Además, indicó que el pH y la relación de fases son las variables más importantes. Con el fin de lograr un buen ajuste a la región donde se dan las mejores condiciones se hizo un segundo bloque de experimentos para extracción. En la Tabla 3 se muestran las variables codificadas y los niveles de pH y la relación de fases correspondiente, y en la Tabla 4 se dan los resultados.

El análisis estadístico de los datos de la Tabla 4 da las siguientes ecuaciones de correlación.

Sea \hat{Y} : porcentaje de extracción de cobre.

$$\hat{Y} = 96,94 + 1,23X_1 - 2,23X_2 - 1,15X_1^2 - 1,16X_2^2 + 0,5X_1X_2 \quad (5)$$

Sea \hat{Y} : porcentaje de extracción de hierro

$$\hat{Y} = 12,74 - 1,25X_1 - 1,37X_2 - 3,89X_1^2 - 4,11X_2^2 + 1,95X_1X_2 \quad (6)$$

En el despojamiento se evaluó la cantidad de cobre en el acuoso, después de poner en contacto la fase orgánica con el ácido sulfúrico concentrado.

La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos con un primer bloque de experimentos.

Con estos datos se correlacionaron las variables velocidad

de agitación, concentración de ácido sulfúrico y relación de fases orgánico-acuoso. El análisis de la variancia mostró que los resultados experimentales se ajustan al modelo propuesto, además indica que la velocidad de agitación no era una variable muy importante. Como en la etapa anterior, se llevó a cabo un segundo bloque de experimentos en la región donde se obtienen las mejores condiciones, según indicó el bloque anterior. La Tabla 7 indica los niveles y la codificación de las variables para estas pruebas. La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos.

Para este bloque se planteó una regresión de segundo orden en 2 variables: $X_1 = \{H_2SO_4\}$ y $X_2 =$ relación de fases O/A. Se obtuvo la siguiente expresión:

$$\hat{Y} = 87,3 + 2,23X_1 + 1,13X_2 - 0,55X_1^2 + 1,92X_2^2 + 0,51X_1X_2 \quad (7)$$

TABLA 6. Resultados primer bloque de experimentos para despojamiento

Prueba No.	(Cu) Acuoso (g/l)	(%) Despojamiento
1	9,996	86,17
2	9,59	82,67
3	12,13	74,69
4	12,00	73,89
5	14,83	91,31
6	11,14	96,04
7	15,12	93,10
8	10,80	93,10
9	9,24	66,42
10	10,96	78,74
11	9,21	91,89
12	14,29	80,24
13	11,79	84,70
14	11,69	71,98
15-1	13,03	93,61
15-2	11,69	71,98
15-3	12,36	88,79
15-4	11,82	84,91
15-5	12,04	86,49
15-6	12,33	88,58

TABLA 7. Segundo bloque de experimentos para despojamiento

Prueba No.	Experimento	$\{H_2SO_4\}$ g/l	O/A
1	+1 +1	200	10
2	+1 -1	200	9
3	-1 1	150	10
4	-1 -1	150	9
5	0 1,4	175	10,2
6	0 -1,4	175	8,8
7	1,4 0	210	9,5
8	-1,4 0	140	9,5
9	0 0	175	9,5

TABLA 8. Resultados segundo bloque de experimentos para despojamiento

Prueba No	(Cu) Acuoso (g/l)	(%) Despojamiento
1	18,808	95,09
2	16,139	90,66
3	17,696	89,46
4	15,504	87,08
5	18,617	92,28
6	15,790	90,71
7	16,854	89,69
8	15,690	83,52
9	16,620	88,42

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Con el primer bloque de experimentos de la etapa de extracción, cuyos resultados se muestran en la Tabla 1, se llevó a cabo un análisis estadístico que permitió correlacionar las variables: pH, relación de fases, velocidad de agitación y concentración de Lix 64N. Las respuestas obtenidas para cobre e hierro son las siguientes:

$$\begin{aligned} \hat{Y}_{Cu} = & 92,81 + 7,36X_1 + 3,51X_2 - 3,82X_3 + 0,51X_4 + 0,45X_1^2 - \\ & 2,46X_2^2 - 1,20X_3^2 - 0,15X_4^2 - 2,23X_1X_2 + 3,01X_1X_3 - \\ & 0,76X_1X_4 + 0,78X_2X_3 + 0,18X_2X_4 + 0,68X_3X_4 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \hat{Y}_{Fe} = & 3,42 + 6,89X_1 + 1,10X_2 - 1,23X_3 - 0,29X_4 + 3,45X_1^2 + \\ & 0,50X_2^2 + 0,88X_3^2 + 0,57X_4^2 + 0,68X_1X_2 - 0,99X_1X_3 + 0,49X_1X_4 \\ & + 0,26X_2X_3 + 0,26X_2X_4 + 0,43X_3X_4 \end{aligned} \quad (9)$$

A partir de estas ecuaciones se determinaron los mejores rangos que permiten porcentajes altos de extracción de cobre y bajos para hierro. La Tabla 9 muestra regiones donde se pueden obtener extracciones de cobre mayores que el 95% y extracciones de hierro menores que el 6%.

De acuerdo con estos datos y teniendo en cuenta que se deben buscar relaciones de fases altas que impliquen un mejor consumo de solvente y demás valores de pH altos que favorecen la extracción, se eligió un rango de pH de 2,33 a 2,63 y de relaciones de fases 0,5 a 0,9 para realizar las pruebas adicionales.

El análisis de variancia mostró que las variables más importantes son el pH y la relación de fases. Teniendo en cuenta las relaciones anteriores se realizó un segundo bloque de experimentos que pretendía obtener extracciones de cobre más altas y más bajas en hierro.

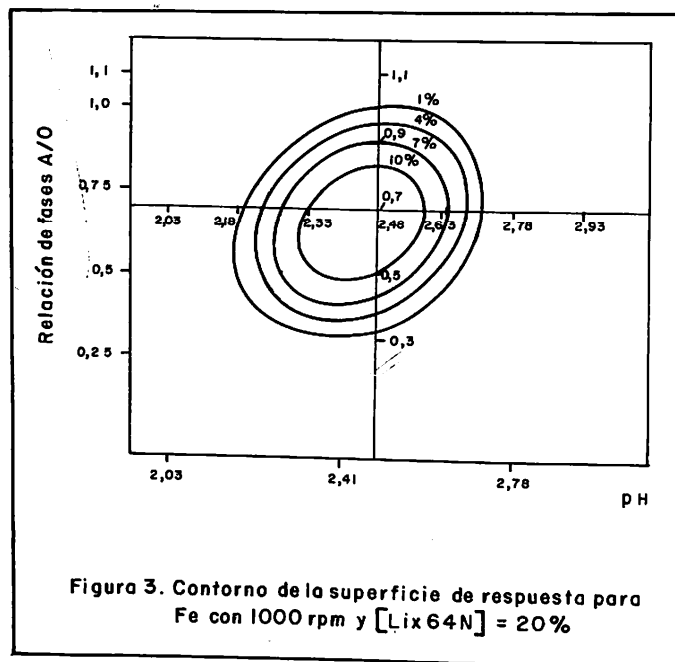
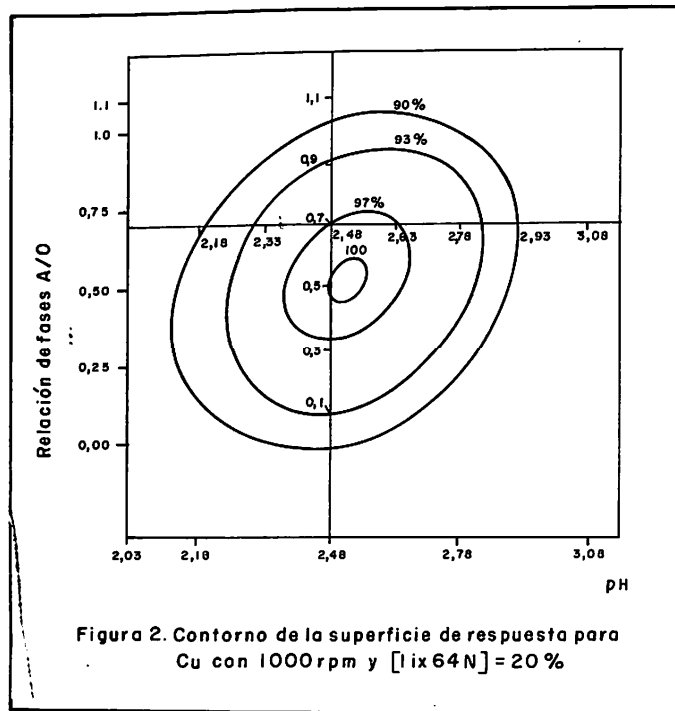
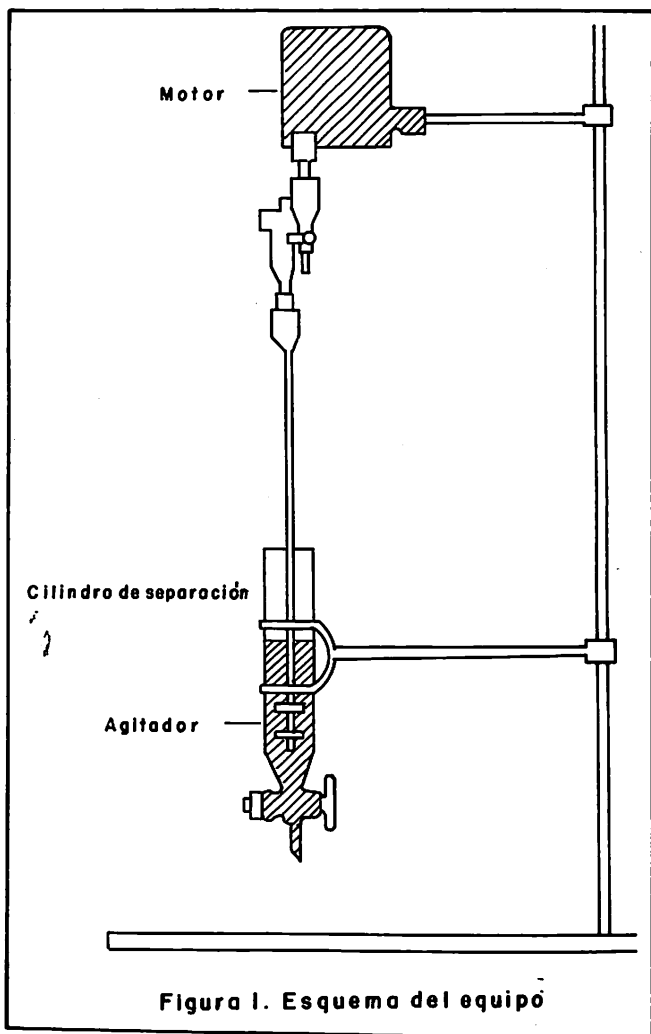
Un análisis gráfico de las figuras 2 y 3 permitió observar que las condiciones bajo las cuales se obtiene 97% de ex-

TABLA 9. Condiciones para 95% de extracción de cobre y 6% de hierro

[Lix 64N]	rpm	Rango de pH	Rango de A/O
20%	700	1,13 - 2,48	0,16 - 0,69
20%	900	2,48 - 3,38	0,21 - 0,75
20%	1100	2,33 - 2,63	0,57 - 0,88
30%	700	0,68 - 1,2	0,25 - 0,44
30%	900	0,75 - 1,13	0,16 - 0,25
30%	1100	0,53 - 0,83	0,25 - 0,13

tracción de cobre y 4% de extracción de hierro son: pH entre 2,5 y 2,8, relación de fases A/O entre 0,6 y 0,7, concentración de Lix 64N de 20% y velocidad de agitación 1.000 rpm.

Para la etapa de despojamiento se muestran los resultados en la Tabla 4. El análisis estadístico da la siguiente ecuación que correlaciona las variables: velocidad de agitación, concentración de ácido sulfúrico, relación de fases.



$$\hat{Y}_{Cu} = 85,79 + 5,63X_1 - 3,26X_2 - 1,8X_3 - 3,05X_1^2 + 1,72X_2^2 - 1,35X_3^2 + 1,94X_1X_2 + 0,68X_1X_3 - 0,25X_2X_3 \quad (10)$$

El análisis de la variancia mostró que las variables más significativas son la concentración del ácido sulfúrico y la relación de fases. El estudio de la ecuación 10 indicó que los mejores niveles son: para ácido sulfúrico entre 150 y 200 g/l, relación de fases orgánico-acuoso entre 9 y 10, y una velocidad de agitación de 850 rpm. Con estos valores se obtienen porcentajes de despojamiento mayores que el 95%.

Con las condiciones anteriores se realizó un segundo bloque de experimentos con el objeto de lograr porcentajes de despojamiento entre 95 y 100%. De la Figura 4 se obser-

va que para obtener estos resultados se debe trabajar con una solución de ácido sulfúrico de 200 g/l, una relación orgánico-acuoso entre 10,5 y 11,5, a una velocidad de agitación de 850 rpm.

CONCLUSIONES

El Lix 64N es un extractante efectivo para cobre, obteniéndose porcentajes altos de extracción y alta selectividad con respecto al hierro.

El proceso de extracción por solventes, aplicado a las soluciones de lixiviación, se justifica no sólo por los buenos resultados obtenidos sino por la economía desde el punto de vista energético, además no produce contaminación, lo que no ocurre con los métodos pirometalúrgicos tradicionales.

Una de las mayores ventajas del proceso es la recuperación del solvente con pérdidas mínimas debido a la reversibilidad de la reacción química.

Como un paso siguiente en el estudio se deben verificar los resultados y hacer los ajustes necesarios para la operación continua, además de un estudio de costos con el fin de determinar la factibilidad económica del proceso.

REFERENCIAS

1. SWANSON, RONALD R. Liquid ion exchange: Organic molecules for hydrometallurgy. Documento de General Mills Chemicals, Inc.
2. RICE, NEVIL M. and NEDUED, Milos. On the mechanism of metal extraction by didroxyoximes. *Hidrometallurgy* (Amsterdam), 2: 361-370.
3. MURRAY, K. J., BOUBUOLIS, C.J. How to select organic carriers for optimum copper recoveries. *Engineering and mining journal*, 174(7): 74-75.
4. PEREZ de ORTIZ, E. Susana et al. The effect copper extraction by Lix 64N. Documento de Mineral Industry Research Organization (Miro).
5. ASHBROOK A. W. Commercial chelating solvent extraction reagents. *Hidrometallurgy*, 1:5 - 24.

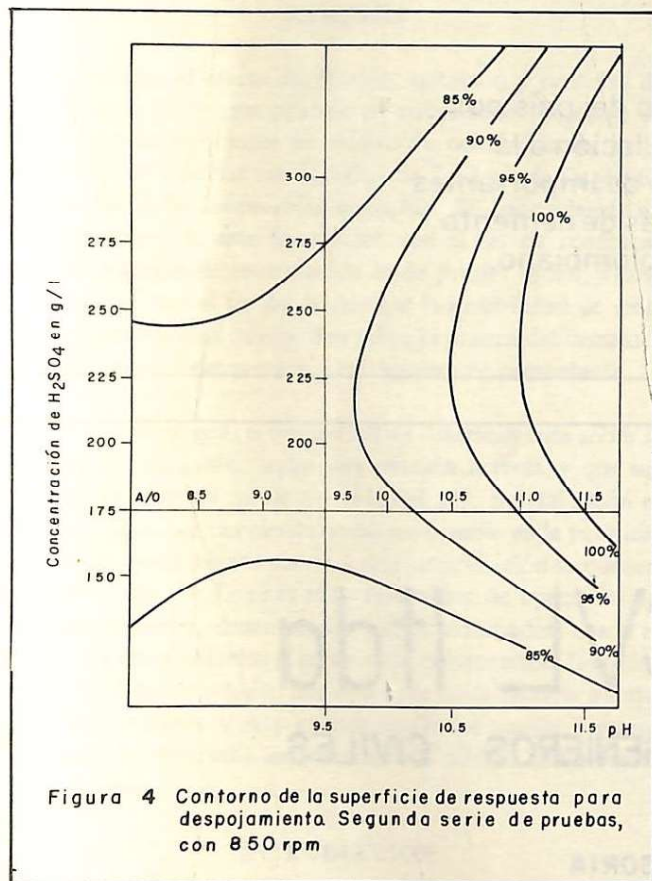


Figura 4 Contorno de la superficie de respuesta para despojamientos. Segunda serie de pruebas, con 850 rpm