

# Purificación de cobre mediante cementación sobre hierro a partir de soluciones de sulfato de cobre con hierro como impureza

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

Antonio Salinas<sup>1</sup>, Jorge Iván Londoño<sup>2</sup> y José Vicente Rincón<sup>3</sup>

## RESUMEN

Se estudia el efecto del tiempo, agitación y cantidad de cementante en la precipitación de cobre sobre limadura de hierro desde soluciones de sulfato de cobre (licores de lixiviación de calcinas con  $H_2SO_4$ ) de 7,83 g/l de Cu y 5,66 g/l de Fe, a la temperatura ambiente. Se hace además un seguimiento a la rata de reacción con el fin de confirmar que la reacción de cementación es de primer orden, y también al pH con el fin de determinar la posibilidad de reacciones secundarias que inciden sobre la pureza del cemento, la recuperación del proceso y el consumo de cementante.

Se concluye que: el tiempo incide drásticamente sobre la pureza del cemento, según una relación inversa, y que sus efectos se pueden medir a través del pH, por tal razón el proceso debe ser tan rápido como sea posible en la práctica; cementos de excelente pureza y alta recuperación se pueden obtener bajo condiciones muy favorables de operación de las tres variables, dentro de los rangos estudiados; desde el punto de vista práctico el proceso de cementación desde los licores señalados admite una operación muy flexible puesto que unos mismos y muy buenos resultados pueden lograrse con base en diversas combinaciones de niveles de los factores evaluados.

## INTRODUCCION

La cementación es un fenómeno electroquímico en el cual se precipita un metal desde una solución que lo contiene, generalmente de una solución acuosa de sus sales, por un metal más electropositivo. Es aplicada ampliamente para propósitos como<sup>1</sup>: recuperación de un metal a partir de soluciones de lixiviación, recuperación de un metal a partir de

una suspensión acuosa de una de sus sales insolubles, purificación de una solución de lixiviación con recuperación de las impurezas, separación de dos metales en una solución de lixiviación. Se ha propuesto que la cementación sucede según un mecanismo de cinco etapas, ocurriendo en el siguiente orden<sup>2</sup>:

- Difusión del reactante a la superficie.
- Adsorción del reactante por la superficie.
- Reacción química en la superficie.
- Desorción del producto de la superficie.
- Difusión del producto desde la superficie.

El control del proceso es difusional, excepto bajo condiciones extremas de operación como concentración de cobre en la solución y temperatura relativamente altas, en cuyo caso el control es químico.

Se ha establecido que la rata de cementación es función de: La concentración inicial de los iones  $Cu^{2+}$ , la concentración inicial de los iones  $H^+$ , la temperatura, la agitación, el área específica del hierro, el factor de forma de la superficie cementante, el orden de reacción.

Otros estudios han fijado entre 0–14 g/l la concentración de cobre en la solución como la más adecuada para cementación. En el presente estudio se fijó en 7,9 g/l. Una concentración de la solución más alta que 14 g/l ha de inhibir la cementación al formar una costra sobre la chatarra que no se desprende, impidiendo así la difusión iónica hacia la superficie y la consecuente reacción sobre ella.

El pH adecuado para la cementación de cobre sobre hierro se ha establecido que está por los alrededores de 2,0. Un pH alto produce la coprecipitación de sales básicas e hidratos de hierro, y un pH bajo produce consumos innecesarios de metal cementante.

Obedeciendo a la tendencia general en hidrometalurgia de evitar gastos energéticos en operaciones de calentamiento

<sup>1</sup> Ing. de Minas y Metalurgia, Inv. Asociado al CENTRO DEL COBRE, Fac. Nal. de Minas.

<sup>2</sup> Tec. Químico, Inv. Asociado al CENTRO DEL COBRE, Fac. Nal. de Minas.

<sup>3</sup> Ing. de Minas y Metalurgia, Director CENTRO DEL COBRE, Fac. Nal. de Minas.



to, los ensayos, en este estudio, se efectuaron a la temperatura ambiente (21°C). Se consideró, además que el proceso se desarrolló bajo condiciones isotérmicas dadas las fluctuaciones mínimas de temperatura observadas (2°C en 40 min); de otro lado, tales cambios térmicos, en un proceso bajo control difusional, no tienen influencia significativa.

En cuanto a la reacción de cementación, se asume que es de primer orden<sup>3</sup>; presupuesto que fue confirmado con base en un seguimiento de la rata de reacción a través de las variables agitación y área cementante disponible.

No se consideró el factor de forma del cementante, como factor de estudio, optándose por un material de usual producción en nuestro medio (limaduras de hierro), quedando así el factor de forma determinado.

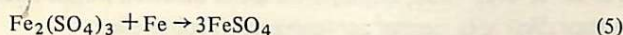
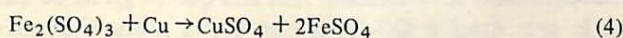
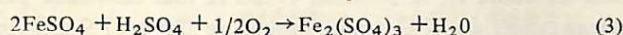
Las variables objeto de estudio fueron por lo tanto, el área inicial de cementante (limaduras de hierro) y el nivel de agitación. Se evaluó además el efecto del tiempo. El pH inicial de trabajo se fijó en 1,95, efectuándose un seguimiento para determinar sus variaciones.

El rango de ensayo del peso de cementante se seleccionó con base en el estequiométrico necesario para la reacción de cementación más un exceso para garantizar suficiente superficie expuesta. El rango de agitación se asumió con base en los niveles usuales para este tipo de pruebas y con base en algunos ensayos preliminares efectuados.

Simultáneamente a la reacción de cementación se presentan otras reacciones que pueden provocar ineficiencias en el proceso<sup>4</sup>. La reacción propia de la cementación de cobre sobre hierro a partir de una solución de lixiviación de sulfato de cobre está dada por:



Las reacciones secundarias de posible ocurrencia son<sup>2, 4</sup>:



La estequiometría propia de la reacción de cementación indica que hay un gasto de 0,88 partes de hierro por parte de cobre producido. Generalmente, a causa de las reacciones secundarias que acompañan la cementación, el consumo de hierro está en un rango de 1,2 a 2,6 partes de hierro por parte de cobre<sup>4</sup>.

Se ha reportado que las reacciones 1 y 5 ocurren aproxi-

madamente a la misma velocidad. La reacción 2 tiene una velocidad menor<sup>4</sup>.

Se hizo un análisis termodinámico y éste señala la factibilidad de todas las reacciones antes propuestas, las cuales son prácticamente irreversibles.

El sulfato férrico es la especie más perjudicial entre las que se pueden presentar durante el proceso. Consume hierro por reacción directa, además de frenar eventualmente la velocidad de cementación, al convertir el cobre metálico precipitado en  $\text{CuSO}_4$ , nuevamente.

El objeto de este trabajo consiste en estudiar el comportamiento de la cementación de cobre sobre limadura de hierro, a partir de un licor obtenido mediante lixiviación en ácido sulfúrico de un concentrado de calcopirita, previamente sometido a tostación en horno monosolera batch, en presencia de aire, bajo condiciones variables de área de cementación, velocidad de agitación y tiempo de proceso, con un doble interés: demostrar la fabricación de cementos adecuados para su refinación posterior al fuego, y como etapa de purificación del licor de lixiviación con el fin de hacerlo apto a la cristalización.

## MATERIALES Y EQUIPO

### Materiales

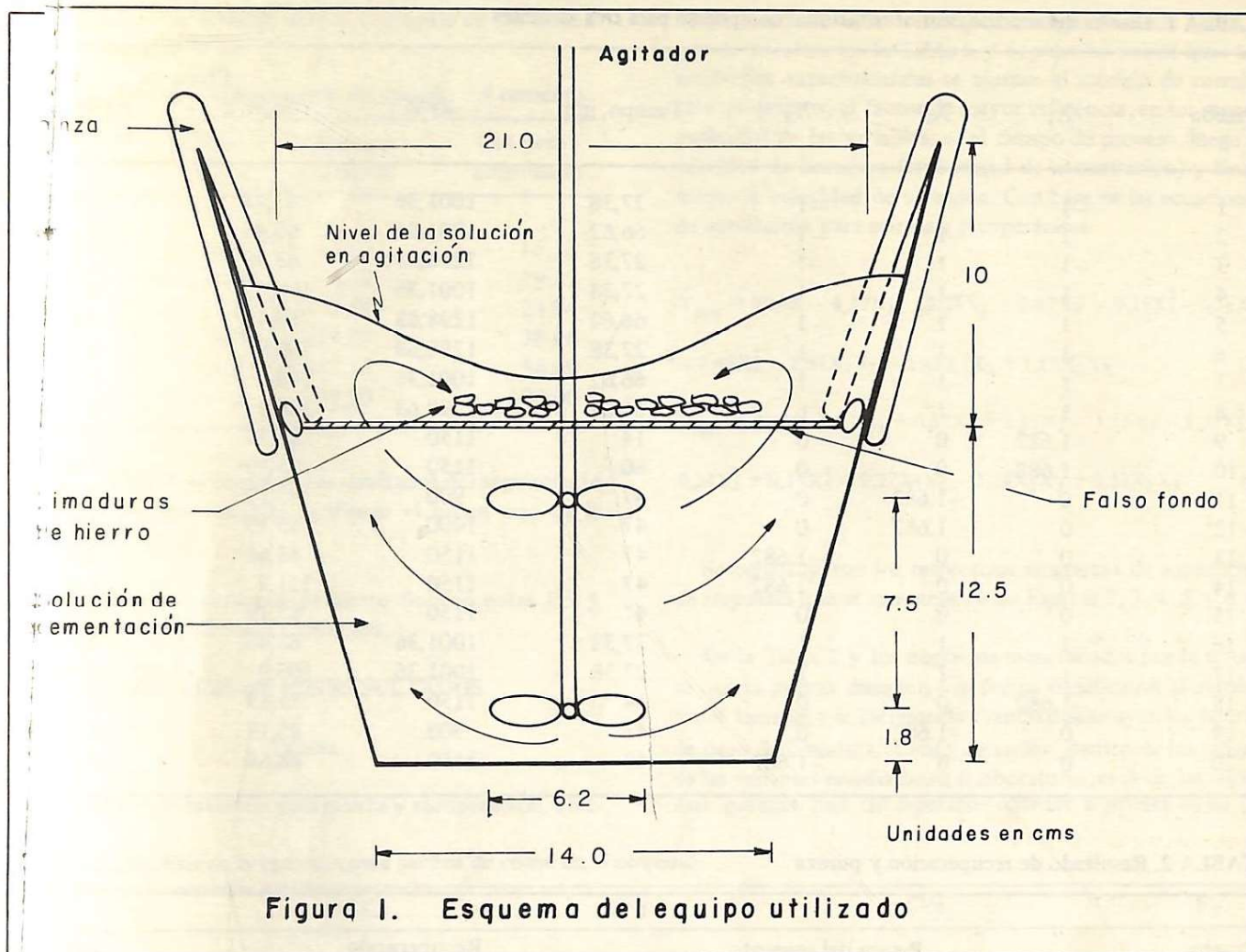
El Cementante. Se utilizó limadura de hierro, de 1 mm x 2,5 mm en promedio, del 83% de hierro, 1,9% de aluminio, carbón, oxígeno e insolubles y un área específica de 10,4  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Se eliminó la grasa impregnada mediante lavados sucesivos con jabón y evaporación final. Los posibles óxidos se eliminaron con ácido sulfúrico diluido.

Solución Portadora del Cobre. Se empleó una solución de sulfato de cobre, proveniente de una lixiviación con ácido sulfúrico diluido, de 7,83 g/l de cobre, 5,66 g/l de hierro y pH 1,95.

### Equipo

La unidad experimental consistió en un recipiente plástico en forma de tronco de cilindro invertido de 14 cm de diámetro inferior y 21 cm de diámetro superior, con una capacidad de cuatro litros. Se acopló un falso fondo, elevado 12,5 cm de la base del recipiente, hecho de nylon y sostenido con pinzas de material sintético apoyadas en las paredes del mismo, como soporte para la chatarra. Se utilizó un mecanismo de agitación aportado por una máquina Denver modelo D-12, utilizando un sistema de dos álabes tipo hélice de 6,2 cm trabajando en *Push-Pull*<sup>5</sup>. El primer álabe se instaló a 1,8 cm del fondo y el segundo a 9,3 cm, con una distancia de separación entre ambos de 7,5 cm. El sistema se muestra en la Figura 1.





## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Las pruebas fueron diseñadas bajo un modelo central compuesto rotacional\* para tres variables, tiempo ( $X_1$ ), velocidad de agitación ( $X_2$ ), peso de chatarra alimentada ( $X_3$ ), el cual se evaluó por el método de superficies de respuestas. Proponiéndose como ecuación de correlación de la respuesta  $\hat{Y}$  (pureza y recuperación):

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + E \quad (1)$$

El diseño del modelo se muestra en la Tabla 1. La evaluación se hizo con base en dos respuestas: Pureza y recuperación. La recuperación en cada ensayo se determinó con base en análisis colorimétricos de las soluciones residuales. La pureza se determinó por medio de un análisis volumétrico de una muestra representativa del cemento producido, previamente filtrado y secado.

Se hizo un seguimiento de la cinética del proceso tomando muestras periódicas de la solución problema y determinando con ellas la disminución, con el tiempo, de la concentración de cobre.

La descripción de un ensayo puede esquematizarse de la siguiente manera: alimentación de la limadura ya acondicionada sobre el falso fondo, alimentación de la solución de sulfato de cobre, instalación del falso fondo y del mecanismo de agitación dentro del recipiente, encendido, toma periódica de muestras, suspensión del proceso y limpieza, análisis químicos.

## ENSAYOS

En la Tabla 1 se muestran las condiciones de las 20 pruebas efectuadas, con tres litros de solución como volumen de trabajo.

## RESULTADOS

La recuperación y pureza del cemento obtenido en cada ensayo, y el pH final de las soluciones se muestran en la Tabla 2.

\* Ver Anexo al final de la edición.



**TABLA 1. Diseño del modelo central rotacional compuesto para tres variables**

| Prueba | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | Tiempo, min | RPM     | Chatarra |                          |
|--------|----------------|----------------|----------------|-------------|---------|----------|--------------------------|
|        |                |                |                |             |         | Total, g | g/g de cobre en solución |
| 1      | -1             | -1             | -1             | 27,38       | 1001,36 | 63,48    | 2,68                     |
| 2      | 1              | -1             | -1             | 66,62       | 1001,36 | 63,48    | 2,68                     |
| 3      | -1             | 1              | -1             | 27,38       | 1298,63 | 63,48    | 2,68                     |
| 4      | -1             | -1             | 1              | 27,38       | 1001,36 | 106,9    | 4,51                     |
| 5      | 1              | 1              | -1             | 66,62       | 1298,63 | 63,48    | 2,68                     |
| 6      | -1             | 1              | 1              | 27,38       | 1298,63 | 106,9    | 4,51                     |
| 7      | 1              | -1             | 1              | 66,62       | 1001,36 | 106,9    | 4,51                     |
| 8      | 1              | 1              | 1              | 66,62       | 1298,63 | 106,9    | 4,51                     |
| 9      | -1.682         | 0              | 0              | 14          | 1150    | 85,19    | 3,59                     |
| 10     | 1.682          | 0              | 0              | 80          | 1150    | 85,19    | 3,59                     |
| 11     | 0              | -1.682         | 0              | 47          | 900     | 85,19    | 3,59                     |
| 12     | 0              | 1.682          | 0              | 47          | 1400    | 85,19    | 3,59                     |
| 13     | 0              | 0              | -1.682         | 47          | 1150    | 48,68    | 2,05                     |
| 14     | 0              | 0              | 1.682          | 47          | 1150    | 121,7    | 5,14                     |
| 15     | 0              | 0              | 0              | 47          | 1150    | 85,19    | 3,59                     |
| 16     | -1             | -1             | -1             | 27,38       | 1001,36 | 63,48    | 2,68                     |
| 17     | -1             | -1             | 1              | 27,38       | 1001,36 | 106,9    | 4,51                     |
| 18     | -1.682         | 0              | 0              | 14          | 1150    | 85,19    | 3,59                     |
| 19     | 0              | -1.682         | 0              | 47          | 900     | 85,19    | 3,59                     |
| 20     | 0              | 0              | -1.682         | 47          | 1150    | 48,68    | 2,05                     |

**TABLA 2. Resultado de recuperación y pureza**

| Prueba | Pureza del cemento<br>% | Recuperación<br>% | pH Final |
|--------|-------------------------|-------------------|----------|
| 1      | 97,06                   | 93,34             | 1,97     |
| 2      | 94,04                   | 99,50             | 2,32     |
| 3      | 94,36                   | 94,89             | 2,10     |
| 4      | 90,54                   | 98,37             | 2,00     |
| 5      | 82,60                   | 98,45             | 4,67     |
| 6      | 80,38                   | 98,45             | 2,50     |
| 7      | 90,86                   | 99,30             | 2,40     |
| 8      | 74,98                   | 99,82             | 4,66     |
| 9      | 93,40                   | 83,44             | 2,04     |
| 10     | 72,75                   | 99,36             | 4,64     |
| 11     | 90,86                   | 95,93             | 4,37     |
| 12     | 74,34                   | 99,01             | 4,65     |
| 13     | 76,25                   | 95,49             | 4,44     |
| 14     | 82,60                   | 98,92             | 4,67     |
| 15     | 76,25                   | 98,56             | 4,45     |
| 16     | 92,58                   | 99,90             |          |
| 17     | 85,30                   | 99,14             |          |
| 18     | 97,50                   | 94,58             |          |
| 19     | 87,02                   | 98,61             |          |
| 20     | 89,34                   | 99,32             |          |



La distribución granulométrica promedia de los cementos se consigna en la Tabla 3.

**TABLA 3. Distribución promedia del tamaño del cemento**

| Malla   | Peso<br>g | % en peso<br>retenido | % en peso<br>acumulado |
|---------|-----------|-----------------------|------------------------|
| +70     | 36,7      | 15,13                 | 15,13                  |
| 70/100  | 10,0      | 4,12                  | 19,25                  |
| 100/150 | 13,8      | 5,69                  | 24,94                  |
| 150/230 | 34,0      | 14,02                 | 38,96                  |
| 230/325 | 36,7      | 15,13                 | 54,09                  |
| -325    | 111,3     | 45,90                 | 100,00                 |

En la Tabla 4 se muestran los resultados del seguimiento de la rata de reacción para confirmar el orden uno de la reacción.

En general, el consumo de hierro fluctuó entre 0,9 y 1,25 g de hierro/g de cobre producido.

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

### Pureza

Un análisis de variancia para pureza y recuperación, efec-

tuado con base en los resultados consignados en la Tabla 2, que se muestra en la Tabla 5 y 6, permite inferir que: los resultados experimentales se ajustan al modelo de correlación propuesto; el factor de mayor influencia, en los rangos evaluados de las variables, es el tiempo de proceso, luego la cantidad de limadura (área inicial de cementación) y finalmente la velocidad de agitación. Con base en las ecuaciones de correlación para pureza y recuperación:

$$\hat{Y}_{\text{pur}} = 87,46 - 4,37X_1 - 2,28X_2 - 2,67X_3 - 0,19X_1^2 - 0,36X_2^2 - 1,48X_3^2 - 1,81X_1X_2 - 1,41X_1X_3 + 1,13X_2X_3 \quad (2)$$

$$\hat{Y}_{\text{rec.}} = 98,28 + 2,7X_1 + 0,57X_2 + 1,15X_3 - 1,15X_1^2 - 1,91X_2^2 + 0,24X_3^2 + 0,14X_1X_2 - 0,27X_1X_3 - 1,14X_2X_3 \quad (3)$$

Se construyeron los respectivos isogramas de superficies de respuesta que se muestran en las Figuras 2, 3, 4, 5, y 6.

De la Tabla 2 y los isogramas mencionados puede notarse que la pureza disminuye en forma significativa al aumentar el tiempo, y se incrementa cuando disminuyen los valores de peso de limadura inicial y agitación, dentro de los rangos de las variables estudiadas en el laboratorio; es decir, las máximas purezas han de esperarse obtener a niveles bajos de

**TABLA 5. Análisis de la variancia para pureza de cobre en el cemento.**

| Fuente                   | S.C       | g.l | C.M.   | F <sub>0</sub> |
|--------------------------|-----------|-----|--------|----------------|
| SC Total                 | 149262,43 | 20  |        |                |
| debido a b <sub>0</sub>  | 148102,38 | 1   |        |                |
| debido a b <sub>1</sub>  | 260,71    | 1   | 260,71 | 20,82          |
| debido a b <sub>2</sub>  | 70,91     | 1   | 70,91  | 5,66           |
| debido a b <sub>3</sub>  | 97,55     | 1   | 97,55  | 7,79           |
| debido a b <sub>11</sub> | 0,01      | 1   | 0,01   | 0,0008         |
| debido a b <sub>22</sub> | 0,69      | 1   | 0,69   | 0,06           |
| debido a b <sub>33</sub> | 31,94     | 1   | 31,94  | 2,55           |
| debido a b <sub>12</sub> | 26,14     | 1   | 26,14  | 2,09           |
| debido a b <sub>13</sub> | 15,85     | 1   | 15,85  | 1,27           |
| debido a b <sub>23</sub> | 10,26     | 1   | 10,26  | 0,82           |
| Residual                 | 645,99    | 10  |        |                |
| Falta de ajuste          | 583,38    | 5   | 116,68 | 9,32           |
| error                    | 62,61     | 5   | 12,52  |                |
| F 0,05, 5, 5 = 5,05      |           |     |        |                |
| F 0,01, 5, 5 = 10,97     |           |     |        |                |

S.C. = suma de cuadrados

g.l. = grados de libertad

C.M. = cuadrado medio = S.C/g.l

F<sub>0</sub> = C.M./error



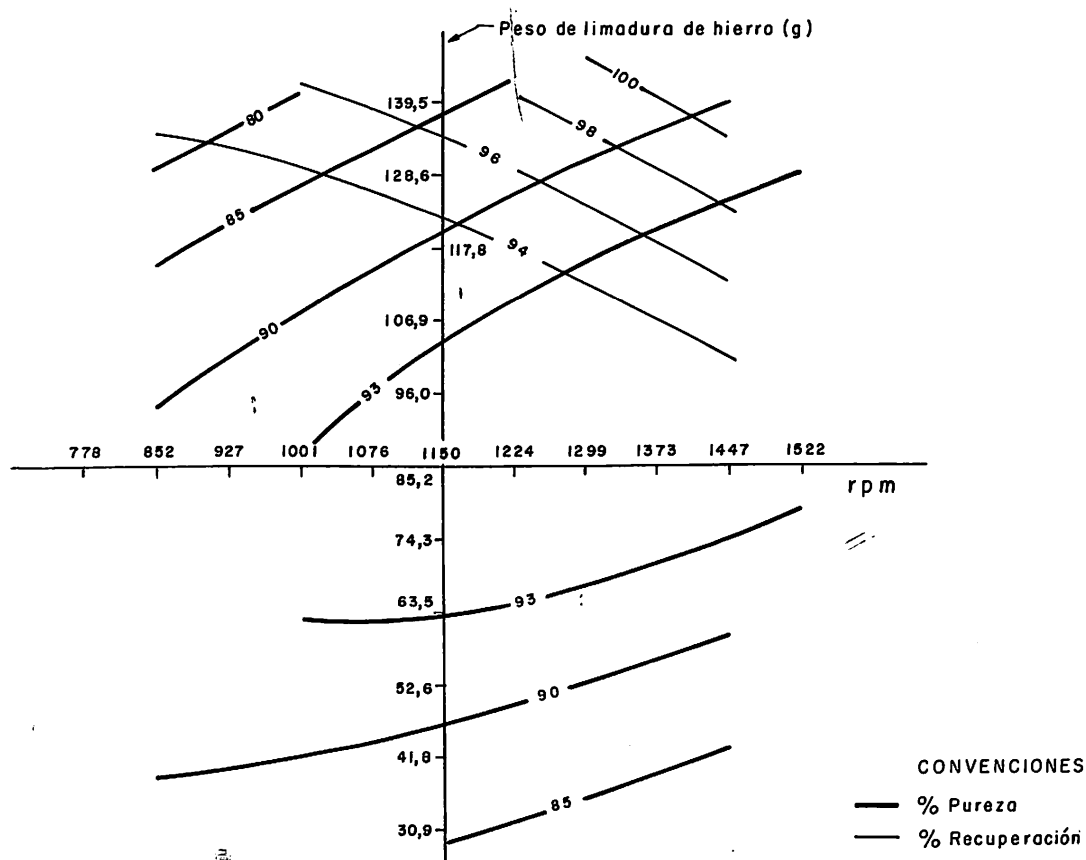
TABLA 4. Seguimiento de la rata de reacción

| Prueba | Tiempo minutos | Concentración de la solución mol/l | Constante de equilibrio k (min <sup>-1</sup> ) | Ajuste |
|--------|----------------|------------------------------------|--|--------|
| 1,1    | 2,00           | 0,1122                             | 0,08   | 0,99   |
| 1,2    | 5,00           | 0,0957                             |  |        |
| 1,3    | 8,00           | 0,0762                             |  |        |
| 1,4    | 15,00          | 0,0404                             |  |        |
| 1,5    | 25,63          | 0,0093                             |  |        |
| 3,1    | 2,00           | 0,1113                             | 0,11   | 0,99   |
| 3,2    | 5,50           | 0,0915                             |  |        |
| 3,3    | 8,00           | 0,0679                             |  |        |
| 3,4    | 15,00          | 0,0336                             |  |        |
| 3,5    | 67,00          | 0,0028                             |  |        |
| 4,1    | 2,00           | 0,1132                             | 0,15   | 0,88   |
| 4,2    | 5,00           | 0,0490                             |  |        |
| 4,3    | 8,00           | 0,0194                             |  |        |
| 4,4    | 15,00          | 0,0040                             |  |        |
| 4,5    | 27,33          | 0,0022                             |  |        |
| 8,1    | 2,17           | 0,0990                             | 0,25   | 0,94   |
| 8,2    | 5,00           | 0,0621                             |  |        |
| 8,3    | 8,17           | 0,0283                             |  |        |
| 8,4    | 15,00          | 0,0064                             |  |        |
| 8,5    | 27,63          | 0,0024                             |  |        |
| 9,1    | 2,00           | 0,1130                             | 0,14   | 0,98   |
| 9,2    | 5,00           | 0,0890                             |  |        |
| 9,3    | 8,00           | 0,0600                             |  |        |
| 9,4    | 14,18          | 0,0224                             |  |        |
| 11,1   | 2,00           | 0,1160                             | 0,07   | 1,00   |
| 11,2   | 5,00           | 0,0990                             |  |        |
| 11,3   | 8,00           | 0,0830                             |  |        |
| 11,4   | 16,42          | 0,0496                             |  |        |
| 11,5   | 47,00          | 0,0055                             |  |        |
| 12,1   | 2,00           | 0,1070                             | 0,24   | 0,97   |
| 12,2   | 5,00           | 0,0737                             |  |        |
| 12,3   | 8,00           | 0,0430                             |  |        |
| 12,4   | 15,00          | 0,0051                             |  |        |
| 12,5   | 47,00          | 0,0031                             |  |        |
| 13,1   | 3,43           | 0,1070                             | 0,07   | 1,00   |
| 13,2   | 6,00           | 0,0970                             |  |        |
| 13,3   | 9,00           | 0,0840                             |  |        |
| 13,4   | 15,00          | 0,0021                             |  |        |
| 13,5   | 47,43          | 0,0061                             |  |        |
| 14,1   | 2,00           | 0,1000                             | 0,26   | 1,00   |
| 14,2   | 5,00           | 0,0520                             |  |        |
| 14,3   | 8,00           | 0,0190                             |  |        |
| 14,4   | 15,00          | 0,0035                             |  |        |
| 14,5   | 47,00          | 0,0035                             |  |        |
| 15,1   | 2,00           | 0,1020                             | 0,14   | 0,99   |
| 15,2   | 5,00           | 0,0720                             |  |        |
| 15,3   | 8,17           | 0,0440                             |  |        |
| 15,4   | 15,00          | 0,0110                             |  |        |
| 15,5   | 47,00          | 0,0036                             |  |        |

**TABLA 6. Análisis de variancia para recuperación de cobre en el cemento**

| Fuente                   | S.C.      | g.l. | C.M.  | F <sub>0</sub> |
|--------------------------|-----------|------|-------|----------------|
| SC total                 | 189302,99 | 20   |       |                |
| debido a b <sub>0</sub>  | 189030,60 | 1    |       |                |
| debido a b <sub>1</sub>  | 99,86     | 1    | 99,86 | 10,96          |
| debido a b <sub>2</sub>  | 4,48      | 1    | 4,48  | 0,49           |
| debido a b <sub>3</sub>  | 18,03     | 1    | 18,03 | 1,98           |
| debido a b <sub>11</sub> | 55,54     | 1    | 55,54 | 6,10           |
| debido a b <sub>22</sub> | 0,71      | 1    | 0,71  | 0,08           |
| debido a b <sub>33</sub> | 0,29      | 1    | 0,29  | 0,03           |
| debido a b <sub>12</sub> | 0,58      | 1    | 0,58  | 0,06           |
| debido a b <sub>13</sub> | 10,40     | 1    | 10,40 | 1,14           |
| debido a b <sub>23</sub> | 0,41      | 1    | 0,41  | 0,04           |
| Residual                 | 82,01     | 10   |       |                |
| Falta de ajuste          | 36,45     | 5    | 7,29  | 0,80           |
| error                    | 45,56     | 5    | 9,11  |                |

F 0,05, 5, 5 = 5,05



**Figura 2. Contorno de las superficies de respuesta para pureza y recuperación de cobre en porcentaje para  $t = 14$  minutos**



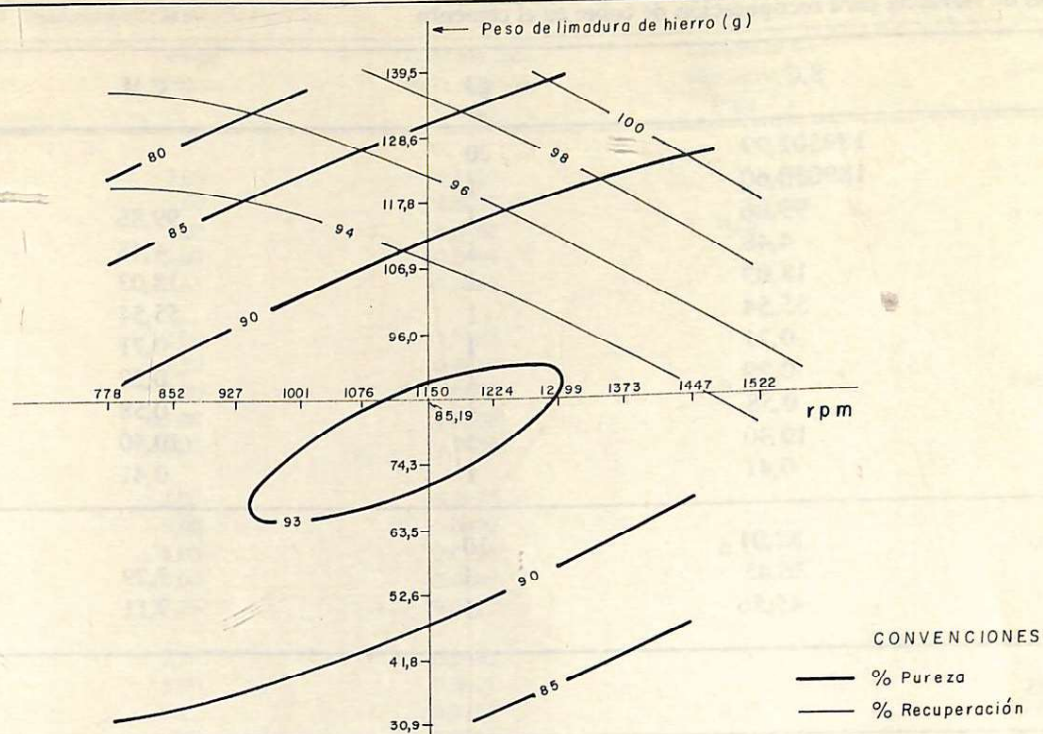


Figura 3. Contorno de las superficies de respuesta para pureza y recuperación de cobre en porcentaje para  $t = 20$  minutos

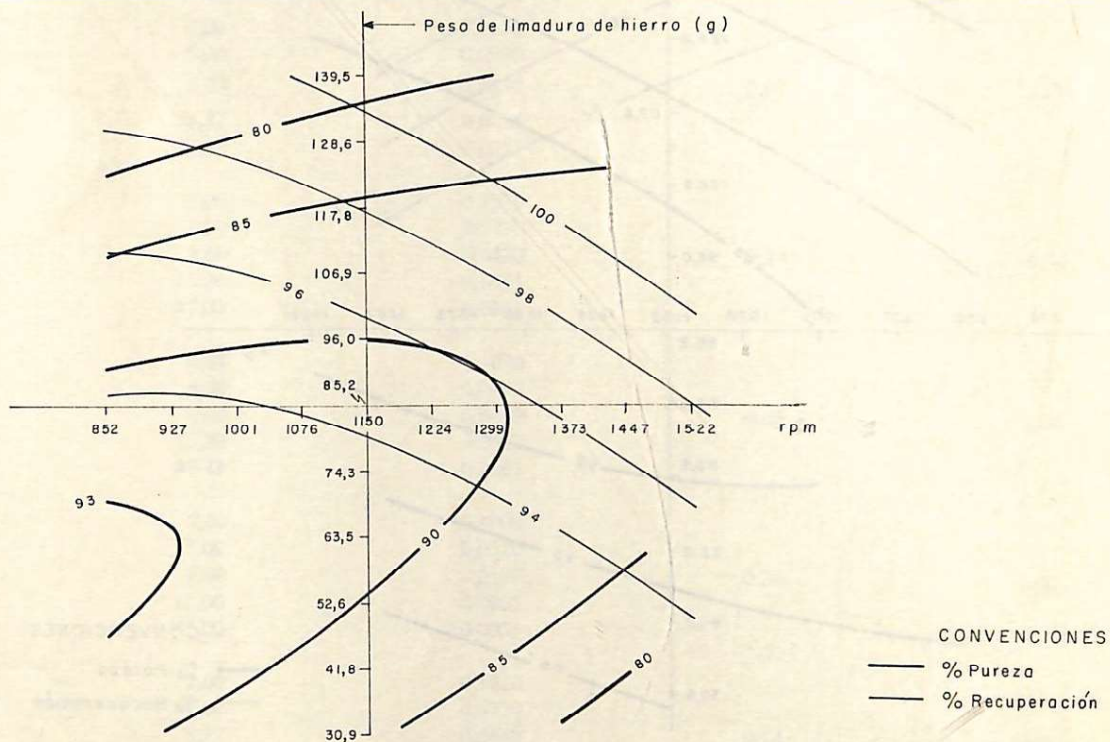


Figura 4. Contorno de las superficies de respuesta para pureza y recuperación de cobre en porcentaje para  $t = 30$  minutos



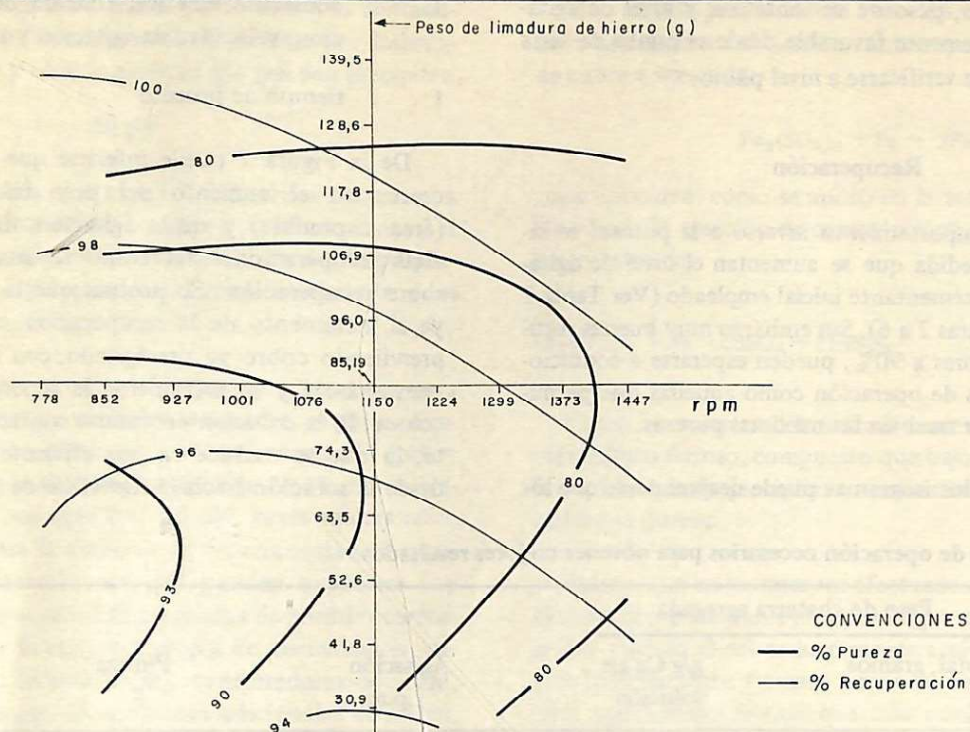


Figura 5. Contorno de las superficies de respuesta para pureza y recuperación de cobre en porcentaje para  $t = 40$  minutos

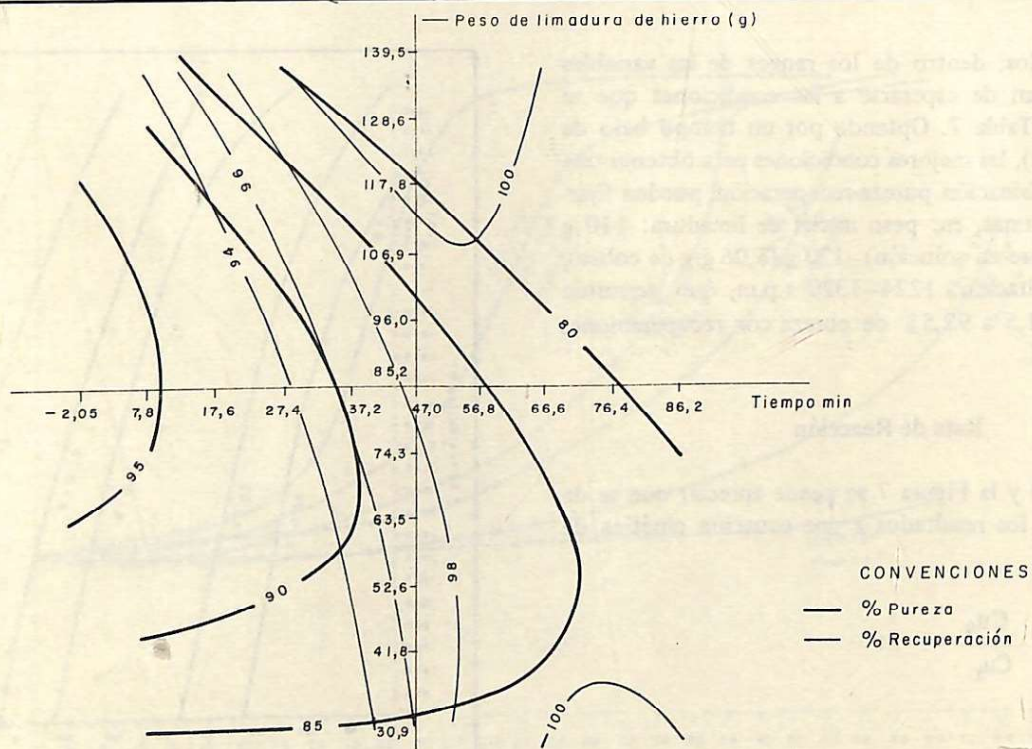


Figura 6. Contorno de las superficies de respuesta para pureza y recuperación de cobre en porcentaje para 1.150 rpm



tiempo de proceso, peso de cementación y nivel de agitación, situación altamente favorable desde el punto de vista económico, si logra verificarse a nivel piloto.

### Recuperación

Muestra un comportamiento inverso a la pureza: se incrementa en la medida que se aumentan el nivel de agitación y el peso de cementante inicial empleado (Ver Tabla 2 e isograma de Figuras 2 a 6). Sin embargo muy buenas recuperaciones, superiores a 90%, pueden esperarse a condiciones más favorables de operación como aquellas que permiten incluso obtener también las máximas purezas.

Del estudio de los isogramas puede desprenderse que los

$k$  : constante cinética, función del área de cementación, velocidad de agitación y temperatura.

$t$  : tiempo de proceso

De la Figura 7 puede inferirse que la rata de reacción crece con el aumento del peso inicial de cementante (área disponible) y de la agitación, lo que se traduce en altas recuperaciones tal como se anotó en la discusión sobre recuperación. Se postula que la agitación contribuye al incremento de la recuperación, en dos formas: desprendiendo cobre ya precipitado, con lo que se descubren nuevas áreas y se incrementa la superficie de reacción, y colocando la solución en íntimo contacto con el cementante, lo que se traduce en una eficiente difusión del cobre desde la solución hacia la superficie de reacción. Sin embar-

TABLA 7. Rangos de operación necesarios para obtener mejores resultados

| Tiempo<br>min | Peso de chatarra agregada |                       | Agitación<br>r.p.m. | Pureza<br>% | Recuperación<br>% |
|---------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|-------------|-------------------|
|               | Total, gramos             | g/g Cu en<br>solución |                     |             |                   |
| 20            | 106,9–123,2               | 4,51–5,20             | 1224–1354           | 88–91,5     | 95,5–98,5         |
| 30            | 85,2–101                  | 3,59–4,26             | 1187–1336           | 88–91       | 95 –98            |
| 40            | 74,3–96                   | 3,14–4,05             | 1035–1260           | 86–91       | 96 –98,5          |

mejores resultados, dentro de los rangos de las variables considerados, han de esperarse a las condiciones que se muestran en la Tabla 7. Optando por un tiempo bajo de proceso (14 min), las mejores condiciones para obtener una muy buena combinación pureza-recuperación, pueden fijarse, de los isogramas, en: peso inicial de limadura: 110 g (4,64 g/g de cobre en solución)–120 g (5,06 g/g de cobre), velocidad de agitación: 1224–1320 r.p.m, que permiten cementos del 91,5 a 92,5% de pureza con recuperaciones entre 93 a 96,5%.

### Rata de Reacción

De la Tabla 4 y la Figura 7 se puede apreciar que se da un buen ajuste los resultados a una ecuación cinética de primer orden:

$$\ln \frac{Cu_0}{Cu_t} = kt$$

En donde:

$Cu_0$  : concentración de cobre de la solución a  $t = 0$

$Cu_t$  : concentración de cobre de la solución al tiempo  $t$

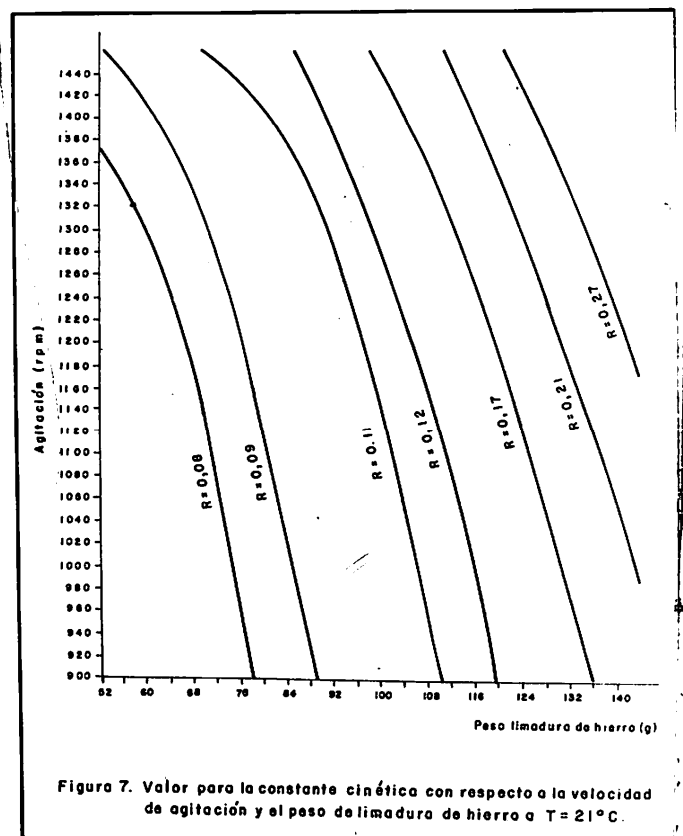


Figura 7. Valor para la constante cinética con respecto a la velocidad de agitación y el peso de limadura de hierro a  $T = 21^\circ C$ .

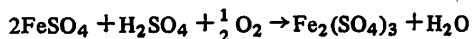
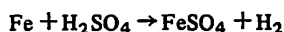


go una muy alta agitación puede coadyuvar a la contaminación del cemento, disminuyendo su pureza, por desprendimiento de hierro y otras impurezas que pueden precipitar.

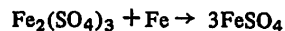
### El pH

La Figura 8 indica que existe una correlación estrecha entre el pH, el nivel de agitación, el peso de cementante y el tiempo de proceso. La correlación es directamente proporcional para tiempo-pH, pero no es clara para los otros dos factores.

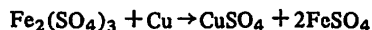
Durante los primeros 10 a 14 minutos del proceso, para todas las condiciones de variables ensayadas, el pH es estable no sobrepasando nunca el nivel recomendable (pH = 2,0); incrementos de tiempo por encima de 14 min se traducen en incrementos drásticos del pH, hasta valores entre cuatro y cinco, para la mayoría de las circunstancias estudiadas. Estos incrementos del pH pueden explicarse con base en las reacciones secundarias (todas de posible ocurrencia paralelamente a la reacción propia de cementación como se anotó en la introducción), consumidoras de ácido, una de ellas a expensas de consumos adicionales de hierro, que reducen el nivel de hidrogeniones del sistema:



Uno de los productos de reacción es el sulfato férrico, cuya presencia en el sistema contribuye a nuevos consumos de cobre a través de:



cuya velocidad, como se anotó en la introducción, es similar a la de la reacción de cementación; y a consumos de cobre a través de:



Como se ve estas dos últimas reacciones producen además sulfato ferroso, compuesto que bajo ciertas condiciones favorables puede precipitar y contaminar el cemento reduciendo su pureza.

Puesto que en los ensayos efectuados se dieron recuperaciones muy altas, aun a tiempos largos de proceso, se postula que cuando el pH se incrementa a niveles del orden de 4 y 5 (precisamente tiempos largos de cementación) la reacción con sulfato férrico que más posiblemente ocurre es aquella que significa consumos secundarios de hierro, cuya cinética es además muy similar a la reacción propia de cementación. De otro lado, las bajas purezas que se observan en todos los ensayos de tiempo largo, pueden ser en parte explicadas por la precipitación de sulfato ferroso.

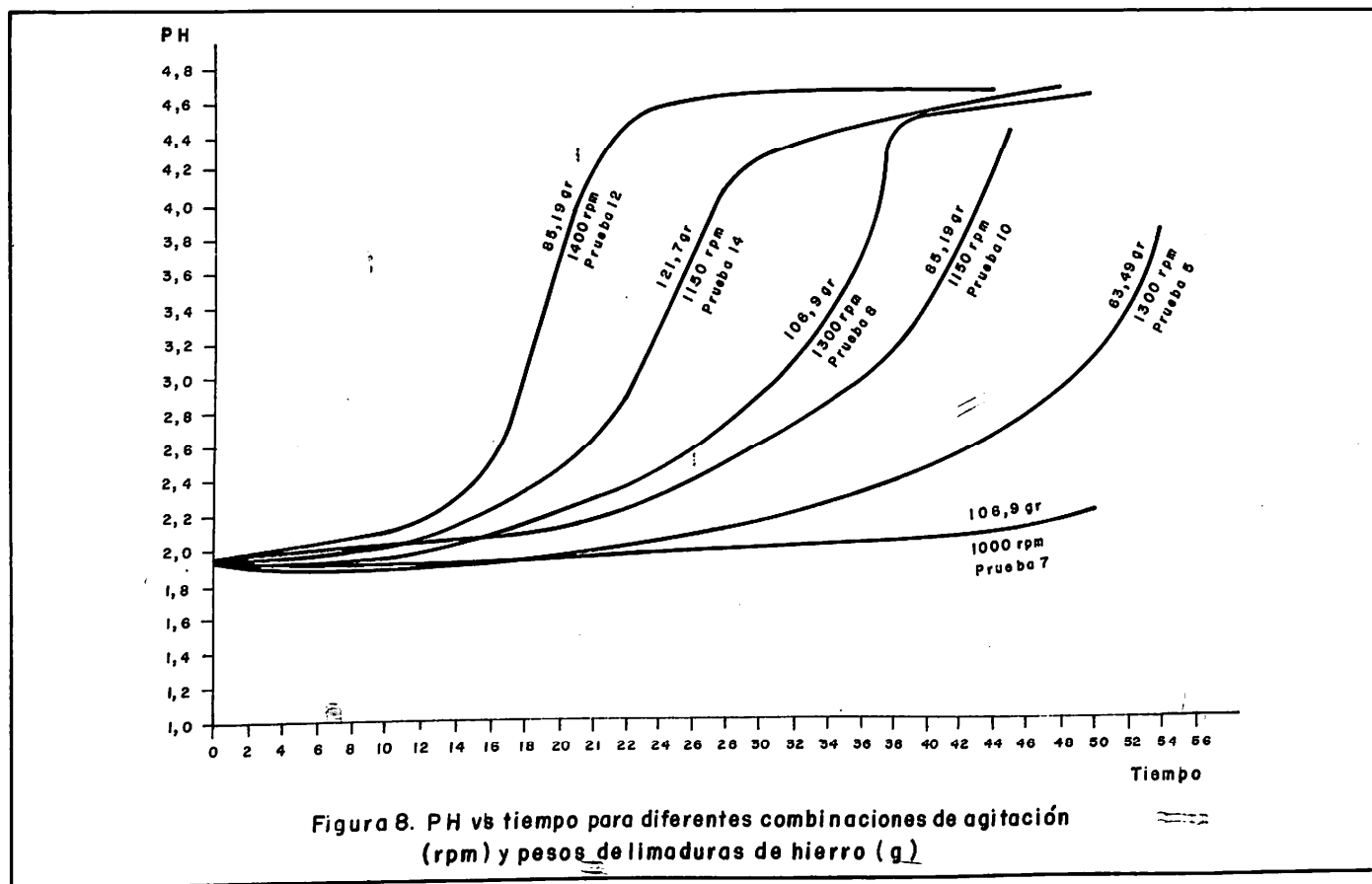


Figura 8. PH vs tiempo para diferentes combinaciones de agitación (rpm) y pesos de limaduras de hierro (g)



En síntesis tiempos largos de proceso se traducen en cementos de más baja pureza, y eventualmente en consumos secundarios de hierro y cobre.

#### Consumo de Hierro

En promedio el consumo de chatarra fluctuó entre 0,9 y 1,25 g/g de cobre producido. Si se tiene en cuenta que el consumo teórico es de 0,88 g, entonces debe aceptarse que hubo consumos secundarios. Sin embargo éstos deben considerarse normales ya que el rango usual práctico aceptado es de 1,2 a 2,6 g/g de cobre producido.

#### CONCLUSIONES

La reacción de cementación obedece a una ecuación cinética de primer orden. La pureza del cemento y la recuperación tienen un comportamiento inverso respecto a las tres variables estudiadas, en los rangos considerados: las máximas purezas se obtienen operando a condiciones bajas (favorables desde el punto de vista económico) de tiempo, peso de cementante y agitación, y las máximas recuperaciones a condiciones altas de las variables. Sin embargo recuperaciones con purezas muy buenas ( $> 90\%$ ) pueden obtenerse bajo condiciones de operación muy favorables, que es lo que en la práctica interesa.

De otro lado, y esto es aún más importante desde el pun-

to de vista práctico, puesto que unos mismos resultados de pureza y recuperación se pueden obtener bajo condiciones diversas de las variables tiempo, peso de cementante y agitación, dentro de los rangos analizados, la operación del proceso en la práctica será muy flexible, lo que le permitirá acomodarse a posibilidades energéticas y de suministros de cementantes muy variadas.

En general con el fin de evitar la posibilidad de reacciones secundarias que pueden afectar la pureza del cemento, la recuperación del proceso e incidir en consumos innecesarios de material cementante, resulta recomendable operar a tiempos tan bajos como sea posible. Además tiempos bajos significan instalaciones pequeñas y/o altos rendimientos.

#### REFERENCIAS

1. HABASHI, F. Extractive Metallurgy. Volumen 2 (Hidrometallurgy). 1970.
2. SPEDDEN, H., MALOUF, E. Cone-Type Precipitators for Improved Copper Recovery. Mining Engineering. Abril 1966. pp 27-29.
3. Precipitation of Copper from Dilute Solutions. Mining Engineering. Junio 1966. pp 27-29
4. CASTRO, W., y GIRALDO, A. Estudio para Extracción Hidrometalúrgica de Cobre a partir de Sulfuros Colombianos. Tesis de grado, U. Nacional Sede de Medellín. 1975. pp 137.
5. McCABE, W. L., SMITH, J. Operaciones Básicas de Ingeniería Química. Volumen I. Edición en español. pp 254.

**Sedic** LTDA.

*Servicios de Ingeniería de Consulta*

*Calle 49 No. 45 - 65*

*Oficina: 1100*

*Teléfonos: 42 86 06 - 42 91 72 - 42 91 73*

*Apartado Aéreo 52217*

*Medellín*