

Cristalización de sulfato de cobre a partir de soluciones producidas por lixiviación de cementos de cobre

Este documento es un extracto de la memoria de trabajo que verifica 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

Margarita Rosa Escobar¹ y Antonio Salinas¹

RESUMEN

Se estudió la cristalización de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a partir de una solución producida por lixiviación con ácido sulfúrico diluido de un cemento de cobre.

Las variables estudiadas fueron: la sobresaturación, cantidad de semillas agregadas y tiempo de cristalización. Los resultados se evaluaron midiendo pureza y recuperación.

Con el licor de lixiviación del cemento se pueden obtener cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con una pureza de 99,35% y una recuperación del 67,7%.

INTRODUCCION

La tecnología del manejo de las soluciones de cobre ha llegado a ser una de las más importantes con el crecimiento de los procesos de hidrometalurgia.

La cristalización de sulfato de cobre a partir de las soluciones es una etapa clave en la producción del más importante compuesto industrial de cobre. De los sulfatos de cobre CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, el pentahidratado es la forma comercial usual. El uso comercial del sulfato de cobre incluye aditivos de suelos, fungicidas y como base de preparación para otros compuestos de cobre.

La cristalización de sulfato de cobre puede hacerse a partir de¹:

- Soluciones residuales de electro-obtención o de operaciones de refinación electrolítica.
- Soluciones de lixiviación de mattes o cemento de cobre.
- Soluciones de lixiviación de óxido de cobre o concentrados tostados.

La cristalización se produce cuando se alcanza una concentración superior a la de saturación, ésta depende de la temperatura y de la naturaleza del soluto y del solvente.

La Figura 1 muestra el comportamiento general de una solución. El significado del diagrama es²: nunca el crecimiento de los cristales o la nucleación pueden ocurrir en la región de no sobresaturación. El crecimiento puede darse en la región metaestable y en la región sobresaturada. En la región metaestable sólo si hay semillas presentes. La nucleación espontánea —sin semillas— puede ocurrir en la región sobresaturada.

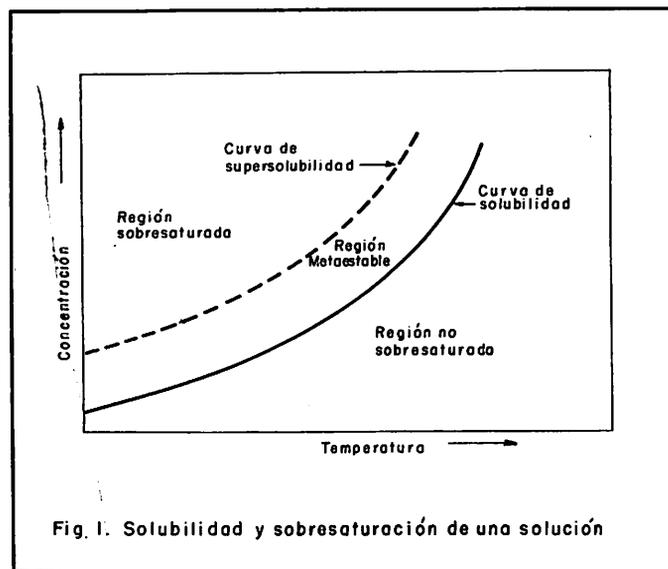


Fig. 1. Solubilidad y sobresaturación de una solución

El control de sobresaturación es una de las más importantes variables en cristalización, ya que las impurezas de la solución pueden ser separadas de acuerdo con los diagramas de solubilidad para cada compuesto. En la Figura 2 se muestran las curvas de solubilidad para los sulfatos de cobre y de hierro con respecto al agua³. Para una determinada temperatura, la región de sobresaturación es mayor para el sulfato de cobre que para el sulfato de hierro.

De acuerdo con la Figura 2, el rango de sobresaturación escogido está entre 400–800 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por litro de agua. Una sobresaturación por encima de 800

¹ Ing. de Minas y Metalurgia, Inv. Asociado al CENTRO DEL COBRE de la Facultad Nal. de Minas.

aumenta la viscosidad y disminuye la difusión de las moléculas desde la solución hasta la superficie del cristal. Una sobresaturación por debajo de 400 no sería recomendable por su baja recuperación.

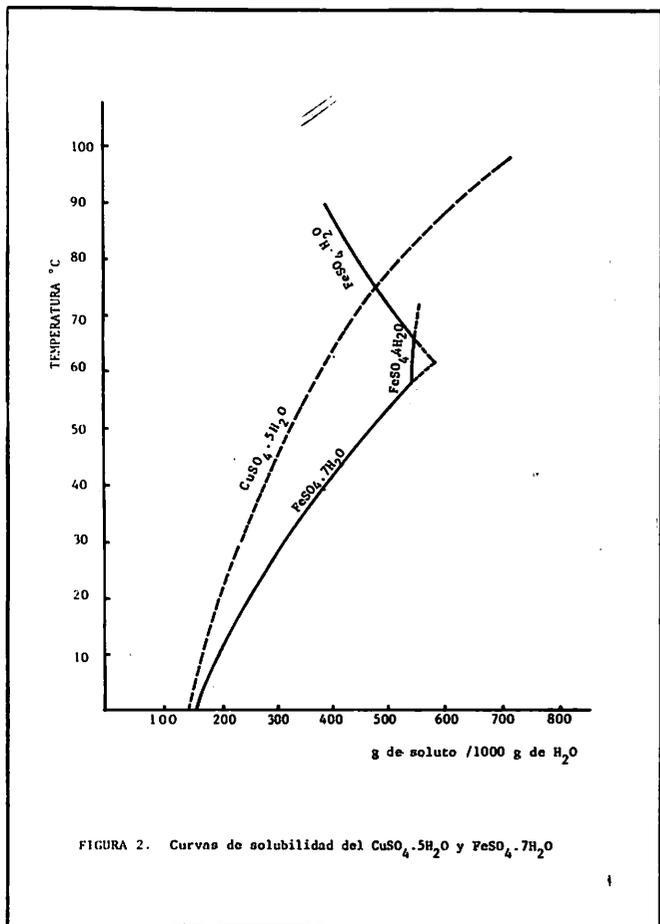


FIGURA 2. Curvas de solubilidad del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La sobresaturación se logró aumentando la concentración de sulfato de cobre por evaporación de agua.

Otras variables influyen en el proceso de cristalización¹:

- Semillas de cristales para su crecimiento.
- Tiempo de residencia de las semillas.
- Historia de la solución anterior al proceso de cristalización.
- Nivel de impurezas en la solución acuosa.
- Configuración y tipo de cristizador.

Las semillas de cristales son formadas de varias maneras. Ellas pueden ser introducidas como las mismas partículas de sulfato de cobre o de materiales extraños o pueden ser formadas por la abrasión de cristales existentes debido al impacto con otros cristales o con el cristizador. También se

pueden formar por nucleación homogénea cuando la sobresaturación excede a un límite máximo.

En este trabajo se decidió agregar semillas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para acelerar el tiempo de cristalización y para obtener unos cristales homogéneos. El rango escogido está entre 0 - 30% del sulfato de cobre pentahidratado inicial en la solución a cristalizar. Se eligió un amplio rango, ya que se tenía poca experiencia en este aspecto.

El tiempo de residencia de las semillas se escogió entre 3 - 7 horas, de acuerdo con experiencias previas.

La historia de la solución anterior al proceso de cristalización no se escogió como variable ya que la cristalización es la etapa final de una serie de procesos ya estudiados, los cuales se integrarán en una planta piloto. Lo mismo para el nivel de impurezas en la solución, es siempre constante aunque más adelante se estudiará cómo el contenido de sulfato de hierro en la solución afecta la pureza y la recuperación.

La cristalización se hizo en tanques sin agitación, enfriados al ambiente; este trabajo será completado con pruebas realizadas en recipientes agitados. De acuerdo con los resultados obtenidos se diseñará un equipo de cristalización piloto.

El pH de la solución para cristalización fue de 1,0; a un pH mayor de 2,0 se presenta la hidrólisis del hierro, y a pH muy ácidos la cristalización decrece¹.

El objeto de este trabajo consiste en estudiar la cristalización de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a partir de una solución producida por lixiviación con H_2SO_4 de cementos de cobre, bajo condiciones variables de sobresaturación, tiempo y cantidad de semillas, para determinar pureza y recuperación.

Las pruebas para determinar los mejores rangos de operación se realizaron con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ comercial, debido a que se necesitaba gran volumen de solución, y la producción de cemento y su disolución consumen bastante tiempo. Ya las pruebas finales en los mejores rangos se realizaron con el licor de lixiviación del cemento de cobre.

MATERIALES Y EQUIPO

Materiales

Se emplearon dos tipos de licores como fuente de cristalización:

Licor 1: producido a partir de la disolución en agua destilada de sulfato de cobre comercial del 96,25% de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0,37% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A esta solución se le agregó sulfato de hierro puro para lograr una composición semejante a la de una solución a partir de cemento de cobre.

Licor 2: obtenido mediante la lixiviación con H_2SO_4 de cementos de cobre. Su composición es de 96,8% de $CuSO_4$ y 3,2% de $FeSO_4$.

Para las semillas de cristales se utilizó $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ de una pureza del 99,6%.

Equipo

Para sobresaturar la solución se evaporó en beakers y erlenmeyers de diferentes volúmenes, a una temperatura constante, usando una estufa con termo-regulador. Como cristalizadores se utilizaron cápsulas de porcelana y recipientes plásticos.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Las pruebas fueron diseñadas bajo un modelo central rotacional compuesto para tres variables*: Tiempo (X_1), sobresaturación (X_2), cantidad de semillas (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):

* Ver anexo al final de la edición.

TABLA 1. Determinación de las condiciones de cristalización de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ utilizando un diseño central rotacional compuesto para tres variables

Prueba	X_1	X_2	X_3	Tiempo Horas	Sobresaturación gramos de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Semillas, % de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ del licor
1	-1	-1	-1	3,49	481,1	6,1
2	1	-1	-1	6,11	481,1	6,1
3	-1	1	-1	3,49	718,9	6,1
4	1	1	-1	6,11	718,9	6,1
5	-1	-1	1	3,49	481,1	23,92
6	1	-1	1	6,11	481,1	23,92
7	-1	1	1	3,49	718,9	23,92
8	1	1	1	6,11	718,9	23,92
9	-1,682	0	0	3	600	15
10	1,682	0	0	7	600	15
11	0	-1,682	0	5	400	15
12	0	1,682	0	5	800	15
13	0	0	-1,682	5	600	0
14	0	0	1,682	5	600	30
15	0	0	0	5	600	15
16	0	0	0	5	600	15
17	0	0	0	5	600	15
18	0	0	0	5	600	15
19	0	0	0	5	600	15
20	0	0	0	5	600	15

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

El diseño del modelo se muestra en la Tabla 1. La evaluación se hizo con base en dos respuestas: pureza y recuperación. La pureza se determinó por medio de un análisis colorimétrico para cobre y hierro de una muestra representativa de los cristales obtenidos. La recuperación se determinó comparando el peso de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ de los cristales con el peso de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en la solución inicial.

La descripción de un ensayo de cristalización es la siguiente: Evaporar el agua de la solución hasta lograr la sobresaturación, vaciar en el cristalizador, agregar semillas; luego de pasado el tiempo, retirar cristales de la solución residual y analizarlos.

ENSAYOS

La Tabla 1 muestra las condiciones de operación de las 20 primeras pruebas efectuadas con el licor 1.

Con base en las condiciones anotadas en la Tabla 1 que permitieron los mejores resultados, se diseñó un segundo bloque de experimentos que se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2. Segundo bloque de experimentos

Prueba	X ₁	X ₂	X ₃	Tiempo Horas	Sobresaturación gramos de CuSO ₄ · 5H ₂ O por litro de H ₂ O	Semillas, % de CuSO ₄ · 5H ₂ O del licor
1	-1	-1	-1	5	540	24
2	1	-1	-1	6	540	24
3	-1	1	-1	5	780	24
4	1	1	-1	6	780	24
5	-1	-1	1	5	540	33
6	1	-1	1	6	540	33
7	-1	1	1	5	780	33
8	1	1	1	6	780	33

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en los ensayos referenciados en las Tablas 1 y 2 se muestran en las Tablas 3 y 4 respectivamente.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

El análisis de la variancia para pureza y recuperación efectuado con base en los resultados de la Tabla 3, se muestra en las Tablas 5 y 6.

Los modelos matemáticos propuestos se ajustan a los resultados experimentales.

Para la pureza el orden de importancia de las variables es: tiempo, cantidad de semillas y por último la sobresaturación.

Para la recuperación la variable más importante fue la cantidad de semillas agregada y luego el tiempo.

Las ecuaciones que relacionan la pureza y recuperación son:

TABLA 3. Resultados de recuperación y pureza correspondientes a las pruebas de la Tabla 1

Prueba	% Pureza	% Recuperación
1	94,26	24,08
2	88,45	20,68
3	97,35	52,73
4	92,18	57,69
5	96,53	36,81
6	88,39	42,44
7	95,87	61,06
8	87,86	69,05
9	94,69	53,51
10	91,60	49,11
11	91,11	23,56
12	88,28	69,16
13	94,53	37,96
14	90,43	58,87
15	93,72	49,82
16	92,08	50,71
17	90,44	46,88
18	87,75	47,20
19	91,81	47,29
20	90,42	51,52

TABLA 4. Resultados de recuperación y pureza correspondientes a las pruebas de la Tabla 2

Prueba	% Pureza	% Recuperación
1	99,25	42,07
2	99,39	21,29
3	99,51	68,34
4	99,13	53,72
5	99,40	50,36
6	99,37	55,86
7	99,41	63,47
8	99,40	67,98

TABLA 5. Análisis de variancia para recuperación de cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Fuente	S.C.	g.l	C.M.	F ₀
SC Total	47687,95	20		
debido a b ₀	44193,22	1		
debido a b ₁	44,31	1	44,31	10,78
debido a b ₂	116,16	1	116,16	28,26
debido a b ₃	584,57	1	584,57	142,23
debido a b ₁₁	16,27	1	16,27	3,96
debido a b ₂₂	18,84	1	18,84	4,58
debido a b ₃₃	3,01	1	3,01	0,73
debido a b ₁₂	14,36	1	14,36	3,49
debido a b ₁₃	18,18	1	18,18	4,42
debido a b ₂₃	27,38	1	27,38	6,66
Residual	2652,65	10		
Falta de ajustes	2632,10	5	526,42	128,08
error	20,55	5	4,11	

$F, 0, 01, 5, 5 = 10,97$

$F, 0, 01, 1, 5 = 6,61$

SC = suma de cuadrados

gl = grados de libertad

CM = cuadrado medio = SC/gl

F₀ = C.M/error

$$\hat{Y}_{\text{pur}} = 48,95 + 1,8X_1 + 2,92X_2 + 6,54X_3 - 1,2X_1^2 - 1,18X_2^2 -$$

$$0,45X_3^2 + 1,34X_1X_2 + 1,51X_1X_3 - 1,85X_2X_3 \quad (2)$$

$$\hat{Y}_{\text{rec}} = 91,02 - 2,37X_1 + 0,76X_2 - 0,77X_3 + 0,92X_1^2 - 0,3X_2^2 +$$

$$0,68X_3^2 + 0,10X_1X_2 - 0,65X_1X_3 - 1,0X_2X_3 \quad (3)$$

En donde:

\hat{Y}_{pur} = pureza de los cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en porcentaje por peso.

\hat{Y}_{rec} = recuperación de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en porcentaje por peso.

Con las ecuaciones (2) y (3) se construyeron los isogramas de superficies de respuesta para recuperación y pureza del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a distintos niveles de las tres variables, mostrados en las figuras 3, 4, 5, 6 y 7. De estos isogramas se tomaron los mejores rangos:

$$5 \leq \text{tiempo} \leq 6 \text{ horas}$$

$$24 \% \leq \text{cantidad de semillas} \leq 33 \% \text{ del } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ inicial}$$

$$540 \leq \text{sobresaturación} \leq 780 \text{ gramos de } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / 1 \text{ de } \text{H}_2\text{O}$$

TABLA 6. Análisis de variancia para pureza de cobre

Fuente	S.C.	g. l	M.C.	F ₀
S.C Total	169034,92	20		
debido a b ₀	168866,25	1		
debido a b ₁	76,54	1	76,54	15,75
debido a b ₂	7,90	1	7,90	1,63
debido a b ₃	8,06	1	8,06	1,66
debido a b ₁₁	11,35	1	11,35	2,34
debido a b ₂₂	2,04	1	2,04	0,42
debido a b ₃₃	0,62	1	0,62	0,13
debido a b ₁₂	0,07	1	0,07	0,01
debido a b ₁₃	3,34	1	3,34	0,69
debido a b ₂₃	8,02	1	8,02	1,65
Residual	44,73	10		
Falta de ajuste	20,43	5	4,09	0,84
error	24,30	5	4,86	

F 0, 10, 5,5 = 3,45
 F 0, 10, 5,5, = 4,06

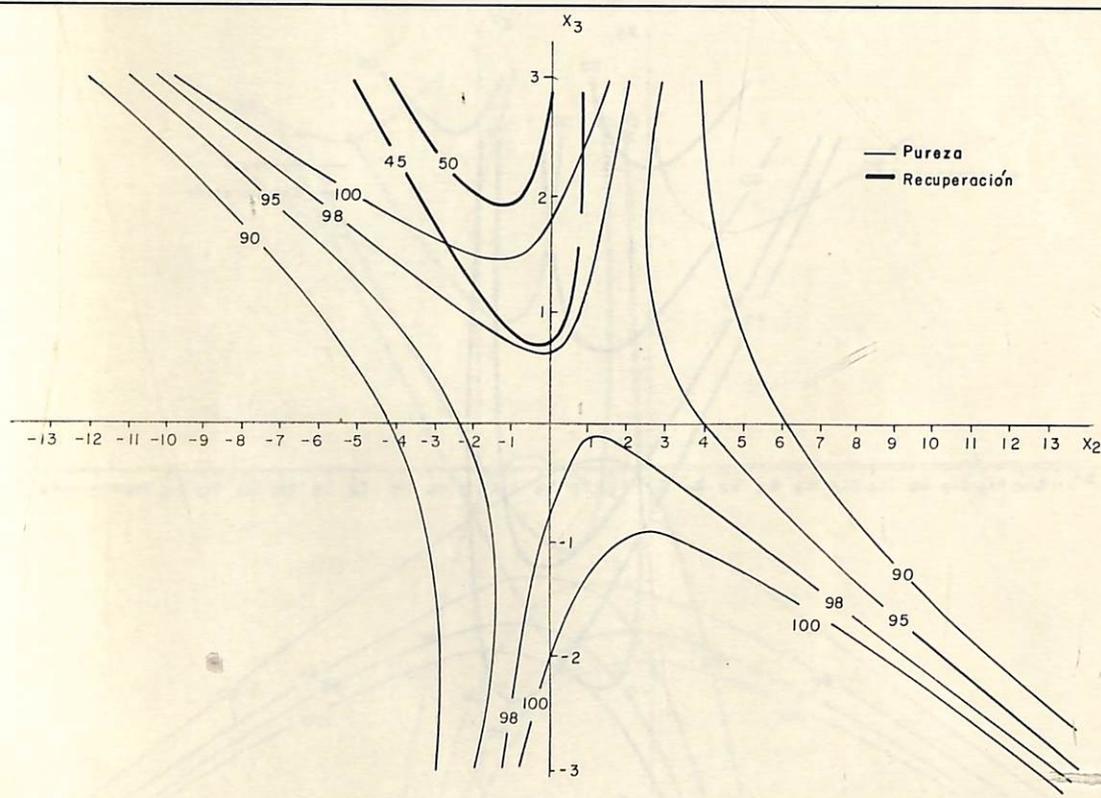
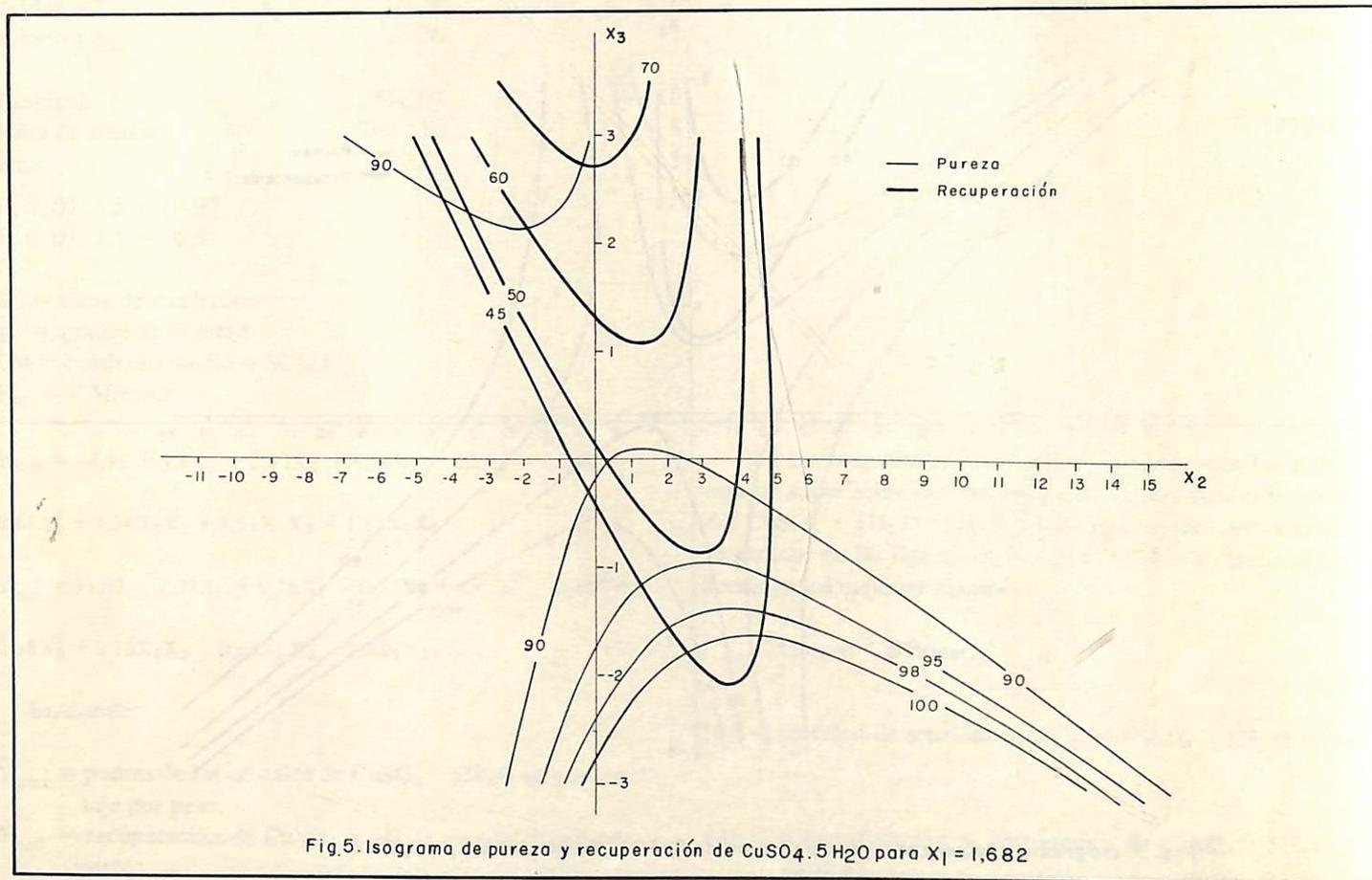
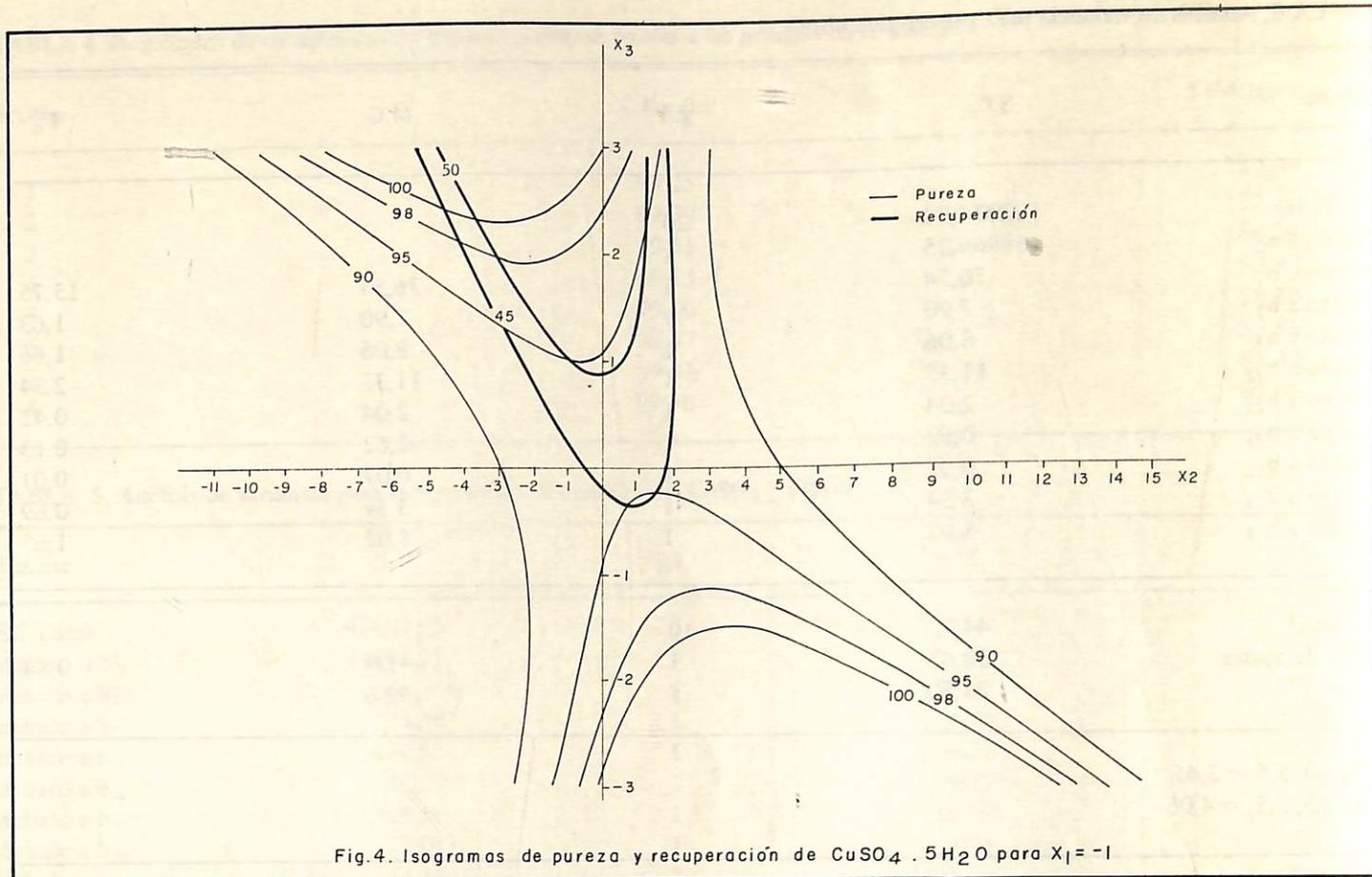


Fig. 3. Isogramas de pureza y recuperación de CuSO₄ 5H₂O para X₁ = -1,682



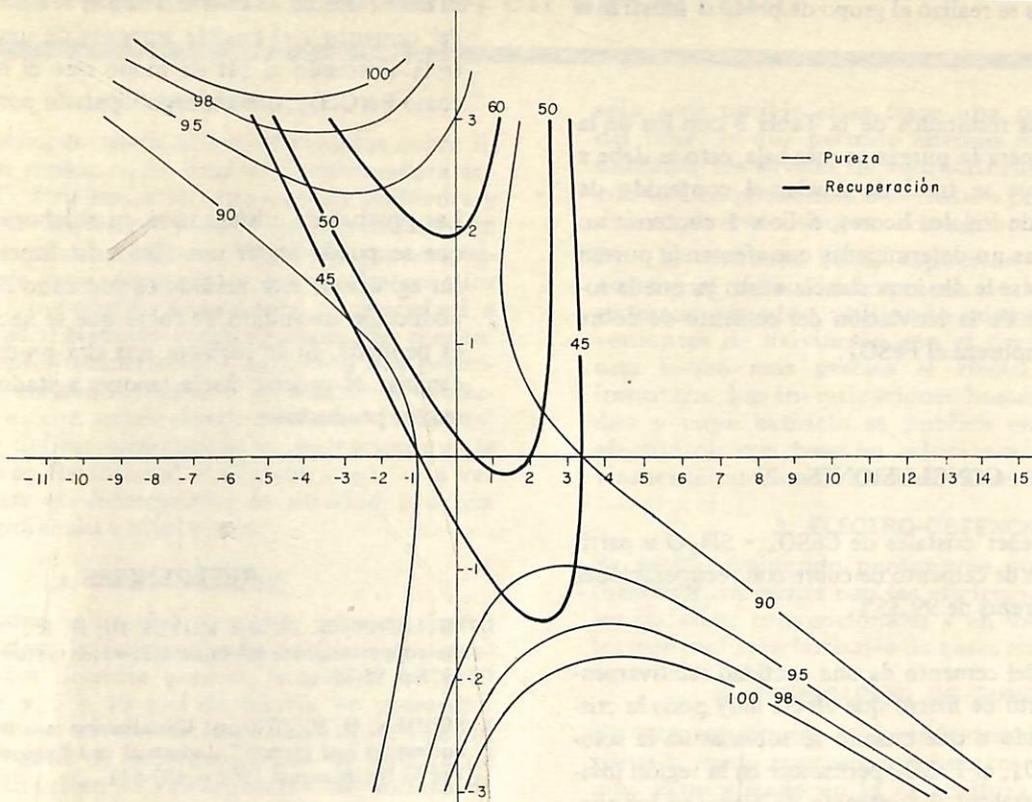


Fig. 6. Isogramas de pureza y recuperación de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para $X_1 = 0$

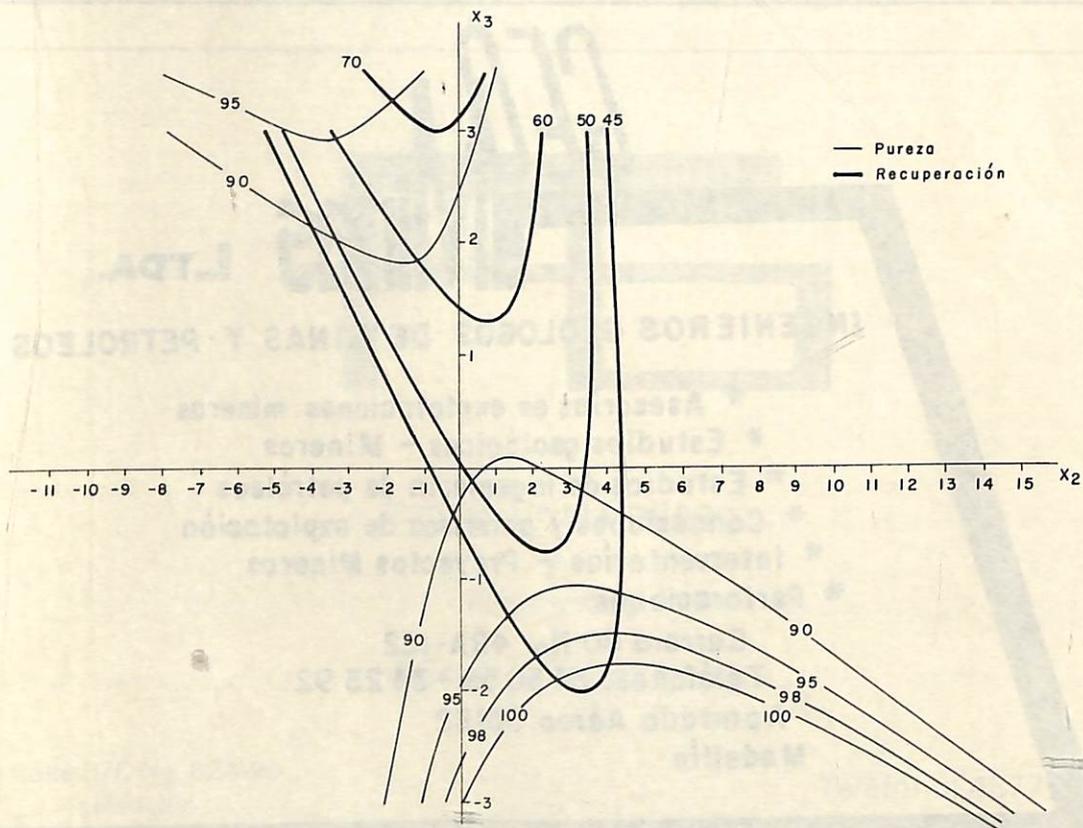


Fig. 7. Isogramas de pureza y recuperación de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para $X_1 = 1$

Con estos datos se realizó el grupo de pruebas mostradas en la Tabla 2.

Comparando los resultados de la Tabla 3 con los de la Tabla 4, en la primera la pureza es más baja, esto se debe a que a pesar de que se trató de igualar el contenido de CuSO_4 y FeSO_4 de los dos licores, el licor 1 contenía un 3,35% de impurezas no determinadas que afectan la pureza de los cristales. No se le dio importancia a esto ya que la solución proveniente de la lixiviación del cemento de cobre sólo tiene como impureza el FeSO_4 .

CONCLUSIONES

- Se pueden obtener cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a partir de la disolución de cemento de cobre con recuperaciones del 67,7% y purezas de 99,35%.
- La lixiviación del cemento da una cantidad relativamente baja de sulfato de hierro que afecta muy poco la cristalización, debido a que cuando se sobresatura la solución para CuSO_4 , el FeSO_4 permanece en la región insaturada y no cristaliza; el contenido de hierro en los cristales se da por la oclusión de la solución en ellos, debido a la cristalización sin agitación.

- El licor residual de cristalización se recicla a la lixiviación del cemento y el posible aumento de impurezas se controla ajustando el pH de modo que el hierro precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que es luego separado por filtración.

- Las pruebas de cristalización en el laboratorio muestran que se puede lograr una fácil cristalización en tanques sin agitación; este método es adecuado debido a que la producción de sulfato de cobre que se necesita en el país es pequeña. Si se requiere una alta producción se debe cambiar el proceso hacia tanques agitados que dan una mayor producción.

REFERENCIAS

1. MILLIGAN, D. A. and MOYER III, H. R., "Cristalización in the copper sulphate-sulphuric acid-water system". E/MJ october 1975 p. 85-89.
2. SCHOEN, H. M., "Theory. Cristalization is a two step process-nucleation and growth". Industrial and Engineering Chemistry. Vol 53 No. 8 august 1961 p. 607-611.
3. LEON G., CARMEN, "Producción directa de sulfato de cobre a partir de concentrados de calcopirita". Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander. 1978.

GERMINAS LTDA.

INGENIEROS GEOLOGOS DE MINAS Y PETROLEOS

- * Asesorías en explotaciones mineras
- * Estudios geológicos - Mineros
- * Estudios de ingeniería de petróleos
- * Concesiones y permisos de explotación
- * Interventorías - Proyectos Mineros
- * Perforaciones

Carrera 80 No. 49A-122
Teléfonos: 34 50 58 - 34 23 92
Apartado Aéreo 50152
Medellín