

CINETICA DE LA REACCION DE CEMENTACIÓN DE COBRE A PARTIR DE MINERALES SULFURADOS DEL COMPLEJO MARAÑÓN

Kinetics of the reaction of hardening of copper minerals from complex sulphur of Marañón complex

D. Lovera⁽¹⁾, V. Arias⁽¹⁾, J. Quiñones⁽¹⁾, L. Puente⁽¹⁾, C. V. Landauro⁽²⁾, M. Pillaca⁽²⁾, J. Medina⁽²⁾

RESUMEN

A partir de minerales sulfurados de Cobre – Zinc del Complejo Marañón de la Cordillera Oriental de los Andes peruanos mediante procesos metalúrgicos integrados se ha obtenido cementos de cobre de buena calidad, lo cual facilita la viabilidad de dar valor tecnológico a los concentrados nacionales de cobre. El monitoreo de los productos obtenidos empleando técnicas combinadas de caracterización tales como difracción de rayos X, y espectroscopia Mössbauer nos permite tener una mejor información de las especies participantes y además nos ayuda a controlar y optimizar mejor los procesos metalúrgicos. Con la Ecuación Cinética de cementación se han procedido a realizar simulaciones del proceso considerando las variables involucradas en el proceso tales como tiempo, agitación, concentración de soluciones, pH entre otros. Se reportan recuperaciones mayores del 70% de cobre lo cual nos indica la posibilidad de mejorar los costos de los minerales y concentrados nacionales y abrir una gran posibilidad para proyectos postergados de la pequeña y mediana minería en el empleo intensivo de Tecnologías LIX-SX- Cementación y/o LIX – Resinas – Cementación.

Palabras Clave: Metalurgia Extractiva, Cementación, Espectroscopia Mössbauer, Procesos Metalúrgicos, Complejo marañón

ABSTRACT

It has been obtained a good quality copper cement from Copper-Zinc sulphides ores of the east peruvian Andes at Marañón complex zone using integrated metallurgical processes, that makes easier the possibility to give technological value to peruvian concentrates of copper. Monitoring obtained products employing combined techniques such the X-Ray diffraction or the Mössbauer spectroscopy allow us to have a better information of the existing elements and help to control and optimize the metallurgical processes. With the Cementation Cinetic Equation there have been carried out simulations of the process, considering the process related variables, like time, agitation, solution concentration, pH, etc.

Recovery has reported up to 70% of copper, that gives the way to improve national ore and concentrate extraction costs and open a great possibility to apply it to postergated small and medium mining project and operations, using LIX-SX-Cementation and/or LIX-Resins-Cementation intensive technologies.

Keywords: Extractive metallurgic, Cementation, Mössbauer spectroscopy, Metallurgical processes, Complejo Marañón.

I.-INTRODUCCION

(1) Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, UNMSM, Lima, PERÚ.

(2) Laboratorio de Difracción de Rayos X, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM, Lima, PERÚ.

E-mail (Daniel Lovera): dloverad@unmsm.edu.pe

Teniendo el Perú un liderazgo en la producción de minerales metálicos en el mundo, como el caso del oro, plata, cobre y zinc; es preciso desarrollar intensivas investigaciones metalúrgicas para dar mayor valor tecnológico a nuestros recursos mineros. Se estudia mineral de calcopirita sulfurada de la zona del Complejo Maraón de intensa actividad prospectiva por oro y polimetálicos.

La lixiviación acida de muestras del mineral tostado a baja temperatura provee soluciones contiendo cobre disuelto que son enriquecidas y purificadas por extracción por solventes para luego recuperarse cobre por cementación con chatarra ligera de hierro. Se muestra el proceso como tecnología importante para las empresas productoras en su estrategia competitiva a corto y largo plazo.

1.- Geología del Complejo Maraón

El Complejo del Maraón consiste en una potente secuencia de rocas metamórficas que afloran ampliamente en la parte central y en la región oriental del Perú. En general, los afloramientos se encuentran en ambas márgenes del río Maraón, y consisten de esquistos micáceos, cloritosos de coloración gris y verde, los cuales están cortados por vetas de cuarzo lechoso de diferente grosor.

El resto del Complejo del Maraón consiste generalmente en filitas y pizarras de color gris; presentando, además, una unidad meta volcánica que se presenta a manera de grandes lentes que se siguen a través de cientos de metros.

Las observaciones geológicas realizadas sobre el Complejo del Maraón permiten definir en la región tres fases tectónicas principales comparables a las definidas por Dalmayrac B. (1978) y Rivera (1992), m D. Lovera (2010)

II.- PROCESO DE CEMENTACIÓN DEL COBRE

La cementación es un proceso de precipitación química que permite retirar iones en solución agregando un reactivo precipitante. En el caso de iones metálicos disueltos la reacción se favorece agregando un metal mas activo, según la serie electroquímica, como reactivo para formar un precipitado conocido como cemento. Este proceso se aplica en el tratamiento de efluentes de operaciones metalúrgicas (Puente, 2002), (Calvo, 1983)

2.1 Reacciones de Cementación

Mostramos las siguientes reacciones de cementación en los sistemas Clorurante y Sulfatante:



- a) El cemento de cobre de alta calidad tiene la ventaja de oxidarse rápidamente, mediante la formación de una película de óxido de cobre en la superficie, favorable para su disolución en medio ácido.
- b) La presencia de iones Fe^{++} y aire producen iones Fe^{+++} que ayudan a disolver el cobre metálico.
- c) La cinética de lixiviación de Cu^0 es incrementada sustancialmente con el aumento de temperatura.

2.2 Modelo Cinético de Cementación

La ecuación cinética del proceso de cementación es de la forma:

$$-dC/dt = K C \dots\dots\dots(\text{Eq. 1})$$

Donde: K = Constante Cinética del sistema.

Resolviendo la Ecuación (1) obtenemos el Modelo Cinético de la cementación que nos permitirá hacer el tratamiento de los datos experimentales.

$$C = C_0 \text{Exp} (- Kt) \quad (\text{Eq. 2})$$

Aplicando la Ecuación de Nernst para correlacionar el potencial de electrodo con la concentración podemos tener la siguiente expresión para hacer las transformaciones del potencial en Concentraciones de los iones:

$$\Delta V = K * \log C \quad (\text{Eq. 3})$$

2.3 Efecto de las Variables Fundamentales

La Constante cinética de Cementación K se ve afectada por la modificación de los variables fundamentales tales como: Agitación, dosificación de Hierro, Temperatura, pH, así como la presencia de otros iones presentes. La constante K Global de cementación es el resultado de los aportes de las contribuciones de las variables fundamentales como lo podemos apreciar en las expresiones siguientes:

$$K = K_T * K_{RPM} * K_{Fe} * K_{pH} \dots\dots\dots(\text{Eq. 4})$$

$$K_T = K_0 \text{Exp}(-E_{AC}/RT) \dots\dots\dots(\text{Eq. 5})$$

$$K_{RPM} = K_1 (\text{RPM})^n \dots\dots\dots(\text{Eq. 6})$$

$$K_{Fe} = K_2 (m_{Fe})^p \dots\dots\dots(\text{Eq. 7})$$

$$K_{pH} = K_3 (\text{pH})^q \dots\dots\dots(\text{Eq. 8})$$

Reemplazando las expresiones (4), (5), (6), (7) y (8) en (2) se tiene:

$$C = C_0 \text{Exp} (- K_4 * K_T * K_{RPM} * K_{Fe} * K_{pH} * t) \quad (\text{Eq. 9})$$

III.-PRUEBAS EXPERIMENTALES

3.1 Caracterización de Mineral Sulfurado

Se trabajo con un mineral de calcopirita sulfurada del Complejo Marañón. El análisis químico del mineral se muestra a continuación:

Tabla N° I: Análisis Químico del Mineral de Cabeza

% Cu	Ag (oz/TM)	Au (oz/TM)
4,27	1316	0,19

La muestra de producto metalúrgico se ha analizado mediante el método de la microscopía óptica de luz reflejada, para lo cual previamente se preparo una briqueta pulida, sobre la cual se hizo en primer término las caracterización mineralógica, sobre la base de ésta a continuación se procedió a hacer el análisis modal, cuyo resultado se da a continuación.

La calcopirita ocupa el 33.66 % del volumen total de la muestra, de este volumen el 32.97% se halla libre, quedando aún entrelazada el 0.69 % restante, siendo el motivo de su no liberación total el tipo geométrico de entrelazamiento en el cual está inmerso, tal como se aprecia en la Tabla N° II

Tabla N° II: Minerales presentes y su grado de liberación

MINERALES	VOLUMEN PORCENTUAL	GRADO DE LIBERACIÓN PORCENTUAL
Calcopirita	33.66	97.94
Pirrotita	31.00	99.98
Esfalerita	4.43	80.93
Arsenopirita	0.65	93.46
Goetita	1.21	100.00
Pirita	1.28	71.09
Covelita	0.12	52.63
Galena	0.36	100.00
Gangas	27.29	99.67

Los minerales encontrados son: Calcopirita, Limonita, Covelita, Pirita, Galena Escalerita, Arsenopirita, Goetita, Gangas. (Quiñones,2009)



Figura 3. Microfotografías de minerales de calcopirita (cp), de pirrotita(po), de esfalerita (ef), de pirita (py) y de gangas(GGs); además partículas entrelazadas de calcopirita (cp) con la esfalerita (ef) y calcopirita (cp) con la pirrotita (po). Nícoles Paralelos - 200X.

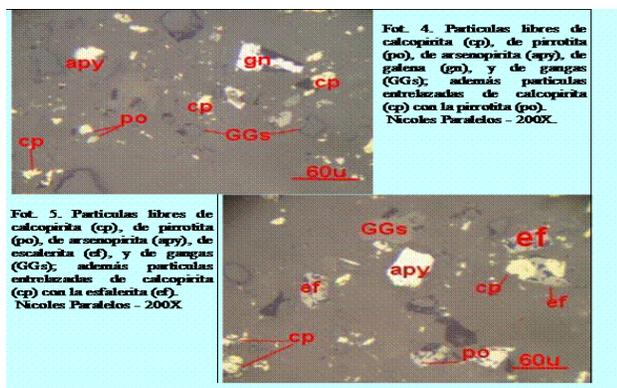


Figura 4. Microfotografías de minerales en Nícoles Paralelos – 200X

3.2 Procedimiento Experimental

Las pruebas experimentales de desarrollaron siguiendo el diagrama de flujo propuesto por Fathi Habashi. Con equipos y reactivos del Laboratorio de Piro metalurgia de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica se efectuaron las corridas experimentales. Ver Figuras 5 y 6

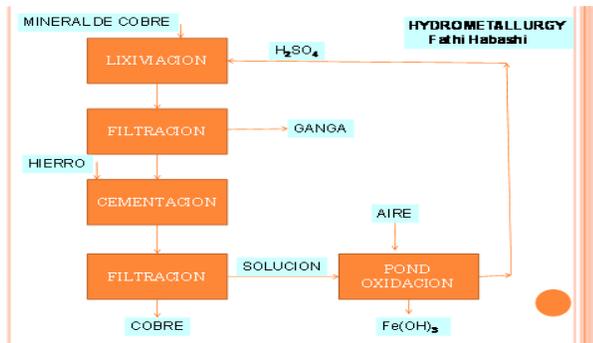


Figura 5. Diagrama de Flujo del Proceso de Cementación de minerales sulfurados de Cobre.



Figura 6. Pruebas Experimentales de Cementación de cobre

3.3 Operación de Cementación

En laboratorio se probó la cementación de cobre con chatarra ligera de hierro. La solución conteniendo cobre disuelto proviene de la lixiviación acida de la muestra mineral sulfurado de cobre proveniente del Marañón. Para obtener mejores resultados previamente las muestras fueron tostadas a baja temperatura (400 C) por doce horas y luego se procedió con una lixiviación por agitación de 4 horas (Figura 5). La solución lixiviada se purificó mediante Extracción por solventes (Figura 6) para después agregar chatarra ligera de hierro en forma de partículas laminares con amplio exceso del necesario teórico. La agitación fue constante y para la cinética del proceso se procedió a retirar muestras de la solución cada cierto tiempo como se muestra en las figuras 8, 9 y 10.

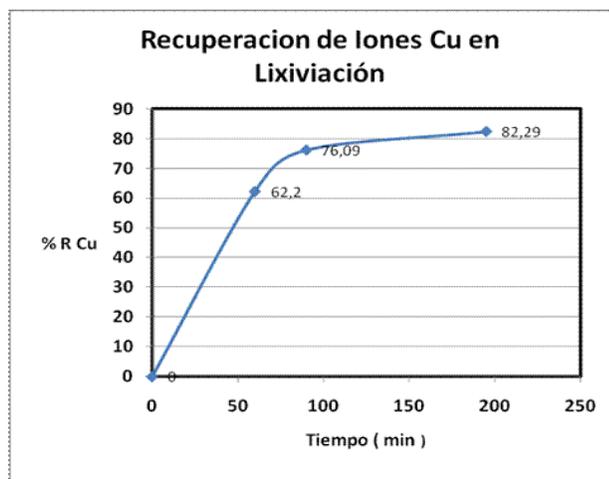


Figura 7. Curva de Recuperación de Cobre (+2) en la Lixiviación del Mineral Sulfurado



Figura 8. Solución Extractada de Sulfato de Cobre (PLS)



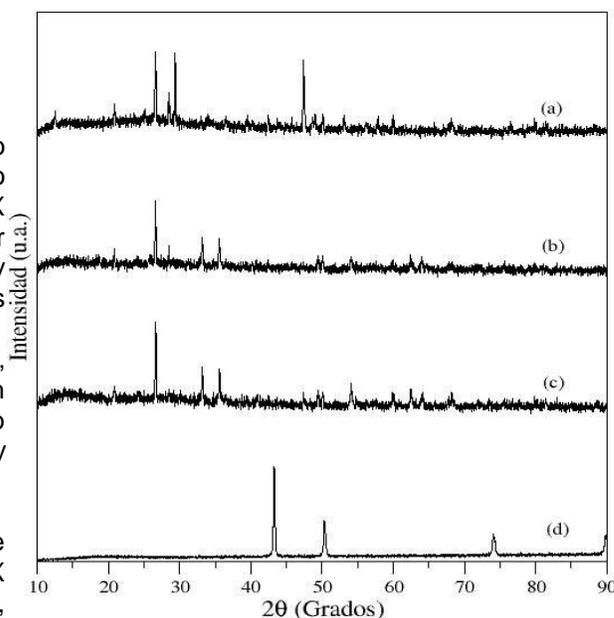
Figura 9. Solución Lixiviada (PLS) y Cemento de Cobre

3.4 Caracterización del Cemento Obtenido

El monitoreo de los productos obtenidos empleando técnicas combinadas de caracterización tales como difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopia Mössbauer (EM) nos permite tener una mejor información de las especies participantes y además nos ayuda a controlar y optimizar mejor los procesos metalúrgicos.

Para la DRX se empleó radiación Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), para la EM se empleó una fuente radioactiva de $^{57}\text{Co/Rh}$ de 25mCi y para los análisis de FRX se empleó un equipo portátil de FRX con cátodo de Ag, voltaje de 20 kV y corriente hasta de 100 μA

El proceso de cementación de cobre a partir del mineral de cabeza, tostación y lixiviación se ha monitoreado por DRX y EM, como se muestra en las Figs. 10 y 11, respectivamente. Para determinar las fases cristalinas



presentes se realizó previamente un análisis elemental por FRX (no mostrado aquí) la cual mostró la presencia de Si, S, Fe, Cu, Zn en el mineral de cabeza y de Cu (con restos de Fe) en el cemento final de cobre, como es esperado.

Los resultados del análisis combinado de estas técnicas muestran que el mineral inicial tiene presencia de calcopirita, esfalerita y cronstedtita entre otros. Luego del proceso de tostación se forman hematita, marcasita y sulfuro de Fe-Zn. Mientras que después del proceso de lixiviación se tiene óxido de silicio, sulfuro de Fe-Zn, hematita y calcopirita. Finalmente, el proceso de extracción por solventes y después de purificar la solución se obtiene un cemento de Cobre y trazas de la aleación Cu-Fe. Además, el estudio por espectroscopia Mössbauer confirma la presencia de hematita y marcasita durante los procesos de tostación y lixiviación de la muestra. Vale la pena mencionar que como producto final se puede obtener alternativamente Sulfato de Cobre. (Landauro, 2010)

Figura 10: Patrones de Difracción de rayos X del (a) mineral de cabeza, (b) tostación, (c) lixiviación y (d) cemento de cobre. Los espectros han sido corridos hacia arriba para una mejor comparación.

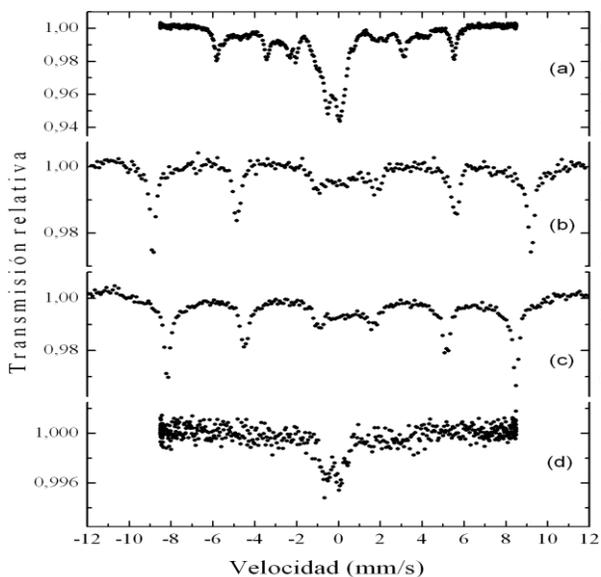


Figura 11: Espectros Mössbauer del (a) mineral de cabeza, (b) tostación, (c) lixiviación y (d) cemento de cobre. Los espectros han sido corridos hacia arriba para una mejor comparación.

IV.- DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 Resultados de Cementación del Cobre

Pruebas desarrolladas con la tecnología LIX – Resinas – Cementación en el Laboratorio de Físicoquímica nos permiten encontrar el patrón de comportamiento del proceso de Cementación del Cobre. (Figura 12)

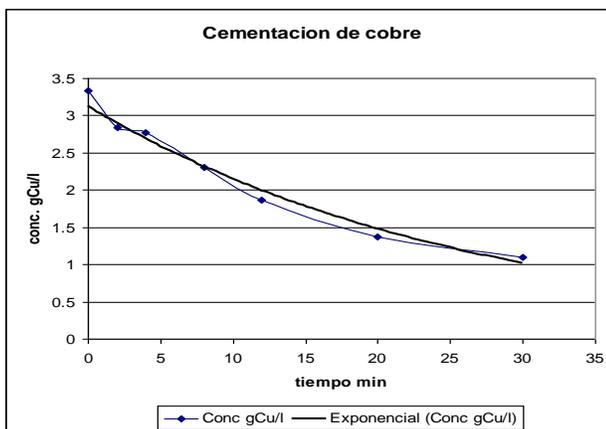


Figura 12: Data Experimental del proceso de Cementación de Cobre

4.2 Efecto de Otros Iones Presentes

Las pruebas experimentales de cementación de soluciones iónicas de cobre y otros iones presentes de (Ag^{+1} , Zn^{+2} , Fe^{+2}) nos muestran los patrones de la cementación del Cobre sin agitación de la solución.(Figura 13)

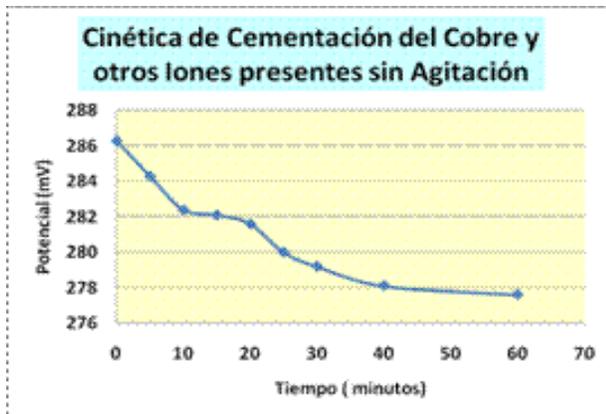


Figura 13: Cinética de Cementación de Cobre y otros iones presentes sin Agitación

4.3 Efecto de la Purificación de las Soluciones PLS

A partir de soluciones PLS obtenidas de procesos de Tostación, lixiviación y Extracción con Solventes se han reaccionado con partículas de Hierro obteniéndose cementos de cobre de alta calidad los cuales nos han permitido encontrar mejores tendencias de Cementación. Ver figura 14.

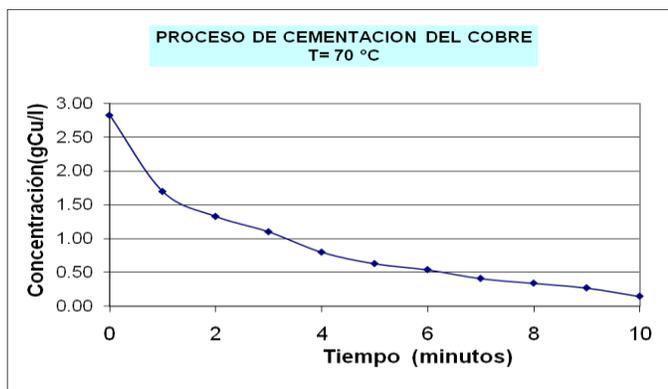


Figura 14: Proceso de Cementación del Cobre a la Temperatura de 70°C

4.4 Contribución de la Temperatura en la Cinética de Cementación del Cobre

Pruebas desarrolladas nos permiten tener una base de datos de concentración – tiempo para diversas temperaturas de trabajo, los cuales nos permiten encontrar el efecto de la constante cinética de cementación con la temperatura como podemos apreciar en la figura 15, que es creciente mientras aumenta la temperatura concordando con otras investigaciones desarrolladas sobre el efecto de la temperatura.

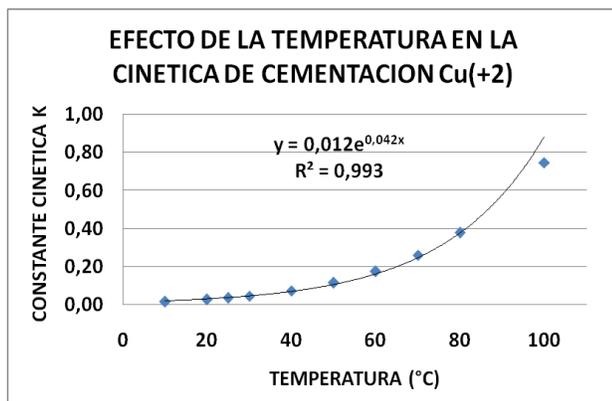


Figura 15: Efecto de la Temperatura en el Proceso de Cementación del Cobre

4.5 Contribución de la Agitación en la Cinética

Pruebas desarrolladas para diversas condiciones de agitación de la solución al ocurrir la cementación con hierro nos permiten inferir que a mayores RPM la constante cinética de cementación decrece obteniéndose bajas recuperaciones de cemento de cobre. Ver Figura 16

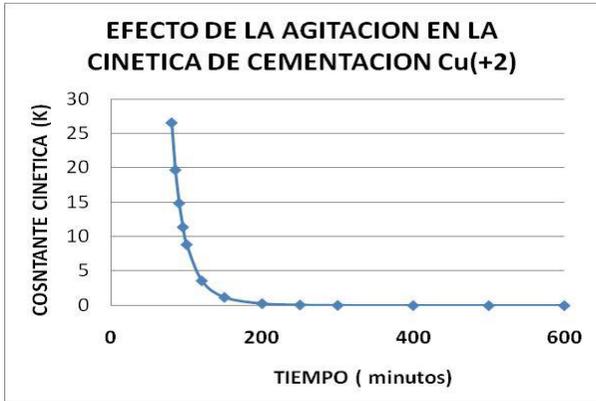


Figura 16: Efecto de la Agitación en el Proceso de Cementación del Cobre

4.6 Contribución del pH en la Cinética

En el curso de la cementación de soluciones ricas de Cobre se puede apreciar que el pH va incrementándose hasta finalizar el proceso de cementación, es preciso acotar que a pH bajos alrededor de 0.5 en el curso de la cementación se puede apreciar la liberación de gas Hidrógeno y un alto consumo de hierro. Ver Figura 17

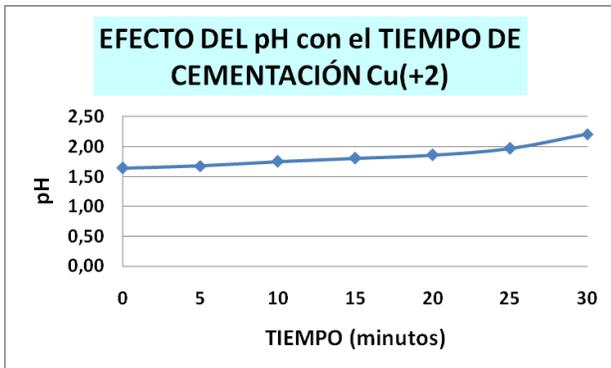


Figura 17: Efecto del pH en la Cementación del Cobre

4.7 Simulación del Proceso de Cementación

Modelo para la Cementación del Cobre purificado con el proceso de Extracción por Solventes (SX):

$$C = C_0 \text{Exp} (- K^* K_T^* K_{RPM}^* t) \dots\dots\dots(\text{Eq.10})$$

En la figura 14 podemos apreciar la simulación de los datos experimentales (Figura 18) con el modelo encontrado que tiene la siguiente configuración:

$$\alpha = \text{Exp}(1.7877 * 10^{+19} * (\text{RPM})^{-4.92} * (\text{Exp}(-4493/T))^t).(\text{Eq.11})$$

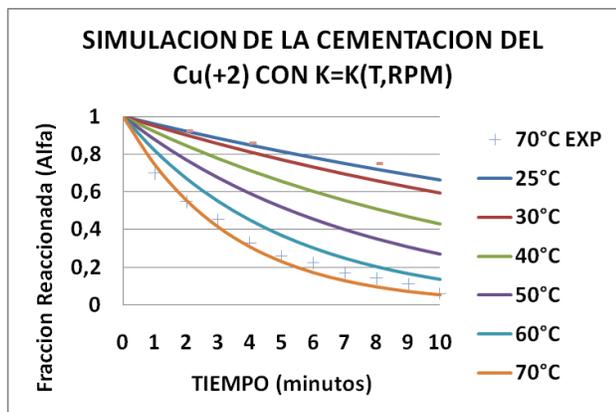


Figura 18: Simulación del Proceso de Cementación del Cobre

V.-CONCLUSIONES

- Se obtiene buenas soluciones lixiviadas (PLS) de acuerdo al número de re-extracciones efectuadas.
- La Caracterización empleando técnicas de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopia Mössbauer (EM) nos ayuda a controlar y optimizar mejor los procesos metalúrgicos.
- Los cementos encontrados están por encima de 70% Cobre con lo cual aumenta su valor comercial.
- La temperatura mejora la cinética de cementación en todo su rango más un incremento en la velocidad de agitación empeora la cinética de cementación
- Se logra encontrar un modelo cinético que caracteriza el Proceso de Cementación del Cobre (Ecuación 11) que nos permite simular las distintas condiciones de RPM, Temperatura y Tiempo que prefiguran la cementación del Cobre.

VI.-AGRADECIMIENTOS

A la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Metalúrgica, al Vicerrectorado de Investigación ,al Consejo Superior de Investigaciones CSI, al Instituto de Investigación IIGEO y al Instituto de Investigaciones de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo brindado al Proyecto de Investigación IIGEO - CSI - VRI N° 091601011. A la empresa COGNIS,a Minera Chavinita por la donación de minerales sulfurados y al apoyo técnico brindado.

VII.-REFERENCIAS

- 1.-Lovera.D, Bustamante. A, Quiñones.J, Puente.L 2005. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y PRUEBAS METALÚRGICAS EN LA PROSPECCIÓN DE MINERALES POLIMETÁLICOS EN EL COMPLEJO MARAÑÓN – PERÚ. Revista del Instituto de Investigación FIGMMG. Vol. 8, N.º 16: 44-50
- 2.-Lovera.D, Bustamante. A, Quiñones.J, Puente.L 2010. CINETICA DE LA REDUCCION CARBOTERMICA DE LA CALCOPIRITA DEL COMPLEJO MARAÑÓN – PERÚ. Revista del Instituto de Investigación FIGMMG. Vol. 13, N.º 25: pg. 21-26
- 2.-Puente.L 2002. PRECIPITACIÓN QUIMICA Y ADSORCIÓN EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES CONTENIENDO METALES DISUELTOS. Vol. 5 N° 09
- 3.-Perez.J.C.,2008. ANALISIS TERMODINAMICO DE ESPECIES CIANURADAS DE ORO, PLATA Y COBRE SOMETIDAS A CEMENTACION CON ZINC Y ALUMNIO. Scientia et Technica Vol XIV,N°38
- 4.-Quiñones,J, 2009 Informe Microscopia Óptica del mineral sulfurado del Marañón
- 5.-Calvo 1983. Cementacion de las Soluciones del Ion Tetra brommercuriato. Anales de Química.Vol 83,pg 390 – 393
- 6.-Landauro,C, 2010 Informe de Caracterización de Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Espectroscopia Mössbauer (EM)