

PRODUCCIÓN DE SULFATO DE COBRE PENTAHIDRATADO A PARTIR DE CEMENTO DE COBRE

PRODUCTION OF PENTAHYDRATED COPPER SULFATE FROM COPPER CEMENT

Ángel Azañero Ortiz*, Pablo Antonio Núñez Jara, Aquiles Figueroa Loli, Sósimo Fernández Salinas, Jaime Zegarra Navarro, Elard León Delgado, Luis Orihuela Salazar, Melitón Alpaca Arenas, Donato Sánchez Choquehuancay Eulogia Guillén Pacocha

RESUMEN

En la zona sur del país existen minerales oxidados de cobre difíciles de lixiviar, y cuando lo hacen, se obtiene licores ricos en cobre, pero también en contaminantes, lo que producirá sulfato de cobre que no cumple con las características técnicas requeridas para su uso en la industria.

En este estudio, que consiste en lixiviar el mineral oxidado, precipitación con hierro, donde se eliminan las impurezas, lixiviación del cemento de cobre y cristalización directa, se obtiene un buen producto, tecnología que se puede aplicar a otros minerales parecidos muy abundantes en el Perú.

Palabras clave: Producción de sulfato de cobre.

ABSTRACT

In the south part of the country there oxidated copper minerals hard to leach and when you do it you get extracts are rich in copper but also contain polluting agents, that produces copper sulfate that does not match with the technical characteristics required for its industry use.

This research consist in leaching the oxidated mineral, precipitation with iron, where the impurities are eliminated, leaching of copper cement, and direct crystallization, out get a good product, technology can be applied to other similar mineral in Perú.

Keywords: Copper sulphate production.

I. INTRODUCCIÓN

La producción de sulfato de cobre es una tecnología conocida y sencilla a partir de minerales oxidados y de soluciones ácidas de agua de mina; para que el sulfato de cobre alcance las características de la norma técnica respectiva, usualmente se hace mediante purificación y concentración de las soluciones de lixiviación mediante: extracción y reextracción con solventes orgánicos; como es de conocimiento general, esta tecnología es costosa y sólo está al alcance de la gran minería.

En este trabajo de investigación se ha producido sulfato de cobre de acuerdo al siguiente esquema:

Lixiviación del mineral oxidado, precipitación del cobre de la solución, seguida de lixiviación en caliente del cemento de cobre, separación sólido/líquido y cristalización directa; evitando el costoso proceso de intercambio iónico, en esta secuencia, durante la cementación, se eliminan, en la solución pobre que retorna al circuito de lixiviación, los iones férrico, aluminio y cloro. El sulfato de cobre

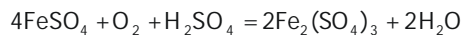
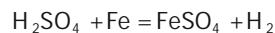
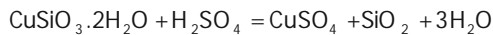
* Escuela Académico Profesional de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
E-mail: aazaneroo@unmsm.edu.pe

pentahidratado producido es de muy buena calidad y con impurezas mínimas, comparables al proceso de extracción con solventes orgánicos.

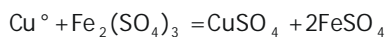
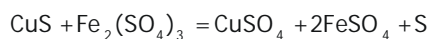
II. CONSIDERACIONES GENERALES

2.1. Lixiviación de minerales oxidados de cobre

La chalcantita y brochantita se disuelven en agua; la azurita, malaquita y crisocola se disuelven en ácido sulfúrico:



El sulfato férrico es lixiviante de la covelina, calcosina y Cu° :



En la industria se requiere de 1.5 a 3 veces más del consumo estequiométrico requerido, este consumo se distribuye en:

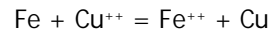
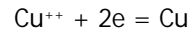
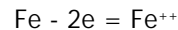
- Ácido para neutralizar la pulpa.
- Ácido libre: 1-2 kg de ácido/TMM.
- Ácido para lixiviar el mineral de cobre oxidado.

Variables importantes

- Granulometría.
- Concentración de ácido.
- Tiempo de contacto.
- Velocidad de difusión: agitación y T° .

2.2. Precipitación de cobre de soluciones de lixiviación ácida

Reacción de óxido - reducción



La fuerza electromotriz de acuerdo a la Ley de Nerst:

$$E_o (\text{Fe}/\text{Fe}^{++}) = -0.441 \text{ V}$$

$$E_o (\text{Cu}/\text{Cu}^{++}) = +0.339 \text{ V}$$

El equilibrio se alcanza cuando los potenciales son iguales:

$$\frac{C_{\text{Fe}^{++}}}{C_{\text{Cu}^{++}}} = 10^{26}$$

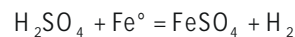
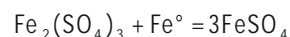
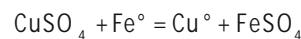
este valor nos indica que no hay redisolución de iones cúpricos y la precipitación será completa.

Reacciones secundarias

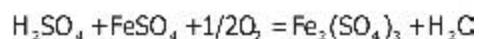
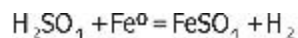
1 unid. de Cu metálico requiere 0.878 unidades de Fe metálico en la práctica.

El consumo de fierro es: 1.3 a 2.5 por 1 cobre, la reacción es rápida: 10 - 30 minutos.

El Fe es consumido por:



El ácido sulfúrico es consumido por:



La presencia de ácido durante la precipitación es necesaria para mantener las sales de fierro en solución.

$$\text{pH} = 3.0 \text{ equivale a } 0.25 \text{ gr/l ácido libre}$$

Es necesario mantener un exceso de fierro metálico para evitar la redisolución de cobre.

III. ANTECEDENTES

3.1. Características técnicas del sulfato de cobre pentahidratado

| ESPECIFICACIONES | |
|------------------|---|
| SULFATO DE COBRE | PENTAHIDRATADO |
| Cobre | 25% |
| Pureza | 98% |
| Hierro/Cloro | 0,04% típico |
| Zinc | 0,01% típico |
| Calcio | 0,04 % típico |
| Plomo | 0,003% típico |
| Aluminio | 0,01% típico |
| Arsénico | 0,002% típico |
| Cromo | 0,0007% típico |
| Cadmio | 0,00003% típico |
| pH | 3,5 / 4,5 |
| Color | AZUL VITROLO |
| Presentación | Tamaño de Cristales * Granel * Mediano, Talla de 1/4 * Pequeño, Malla N° 8 * Fino, Malla N° 12 (* Con o sin anticaking |

3.2. Lixiviación del mineral oxidado

Para obtener la solución de lixiviación se siguió dos métodos:

3.2.1. Lixiviación del mineral con solución ácida al 4%; cuando subía el pH a más de 2, se cosechaba y luego se adicionaba solución ácida al 4%, hasta completar el proceso

Resultados en gr/l:

| Cu | Fe | Cl | pH |
|------|------|-----|-----|
| 16.8 | 0.02 | 0.8 | 2.4 |

3.2.2. Lixiviación del mineral con solución ácida al 4%, reajustando la solución al 4% cada vez que bajaba a menos de 10 gr/l de ácido libre y recirculando la solución hasta completar el proceso.

Resultados en gr/l:

| Cu | Fe | Cl | pH |
|------|-----|-----|-----|
| 42.1 | 1.3 | 1.2 | 2.0 |

3.3. Cristalización

La solución rica obtenida en el punto 1, se purificó y concentró con solventes orgánicos: Lix-984.

Resultados en gr/l

| Cu | Fe | Cl | pH |
|------|-------|------|-----|
| 24.8 | 0.005 | 0.20 | 1.2 |

Esta solución se procedió a cristalizar:

Tiempo de evaporación: 5 horas

Temperatura: 70°C

Enfriándose violentamente; el CuSO₄ obtenido:

| Cu | CuSO ₄ .5HH ₂ O | Fe-Cl | pH |
|-------|---------------------------------------|-------|-----|
| 25.31 | 99.39 | 0.26 | 2.9 |

La solución obtenida en el punto 2, se evaporó y cristalizó directamente.

Resultados del sulfato de cobre obtenido:

| Cu | CuSO ₄ .5H ₂ O | Fe - Cl | pH |
|------|--------------------------------------|---------|-----|
| 24.9 | 98.0 | 0.57 | 3.2 |

IV. METODOLOGÍA DE TRABAJO

4.1. Objetivo

Producir sulfato de cobre con el mínimo contenido de impurezas: Fe⁺⁺⁺ y Cl⁻, a partir de cemento de cobre obtenido por lixiviación y precipitación de un mineral oxidado con presencia de minerales de fierro, clorita y halita (NaCl).

4.2. Hipótesis

Las aguas madres productos de la cristalización directa son ricas en cloro e ión férrico; cuando recirculan al circuito de lixiviación, saturan las soluciones ricas, produciendo cristales de sulfato de cobre contaminado que no cumplen con las leyes mínimas requeridas por la norma técnica correspondiente.

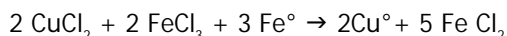
4.3. Pruebas de laboratorio

Para disminuir o eliminar el férrico, cloro y hacer más económico el proceso, sin extracción

con solventes orgánicos, se optó por lixiviar el mineral oxidado, precipitación con chatarra de hierro; lixiviación en caliente del cemento de cobre; separación sólido/líquido y cristalización del sulfato de cobre pentahidratado.

4.4. Cementación

- Tiene por objeto reducir el ión férrico a ferroso eliminándose con la solución de precipitación agotada.
- En presencia de hierro metálico, el cloro queda en la solución de precipitación:



De esta manera el cemento de cobre tiene alta calidad con el mínimo contenido de impurezas.

4.5. Lixiviación del cemento de cobre

- 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, lo que favorece su disolución.
- La presencia de iones Fe^{++} y aire producen iones Fe^{+++} que ayudan a disolver el cobre metálico.
- La cinética de lixiviación de Cu^0 es incrementada sustancialmente con el aumento de temperatura.

4.6. Materia prima

El cemento de cobre ensaya:

Leyes en %

| | | |
|------|------|------|
| Cu | Fe | Cl |
| 78.2 | 1.08 | 0.04 |

4.7. Pruebas experimentales

Lixiviación del cemento de cobre a 85°C.

Decantación de la solución.

Cristalización.

Secado de la sal.

4.8. Condiciones comunes de lixiviación del cemento de cobre

| | |
|----------|----------|
| Cemento: | 10 gr |
| Ley: | 78,2% Cu |

| | |
|--------------------|-----------------|
| Dilución: | 10/1 |
| Ácido Sulf. Conc.: | 7.2 cc; 13.1 gr |
| Temperatura: | 85°C |
| Tiempo: | Variable 1-6 h |

V. RESULTADOS

5.1. Lixiviación de cemento de cobre

| Prueba | Tiempo | Residuo: Gr | | Extracción |
|--------|--------|-------------|-------|------------|
| | | N° | Horas | Peso |
| 1 | 1 | 3.3 | 76,4 | 67,8 |
| 2 | 2 | 3.1 | 77,8 | 69,2 |
| 3 | 3 | 2.9 | 75,6 | 72,0 |
| 4 | 4 | 2.0 | 82,0 | 79,0 |
| 5 | 5 | 1.8 | 87,1 | 80,0 |
| 6 | 6 | 1.6 | 85,2 | 82,6 |

5.2. Los resultados del sulfato de cobre de la prueba N.º 6

| Producto | Peso o Volumen | Ley: % Cu | Ac. Libre gr/l | Distribución % Cu |
|--------------------|----------------|-----------|----------------|-------------------|
| * Sulfato de cobre | 19.9 gr | 25,3 | -- | 64,3 |
| Agua madre | 20.8 cc | 69,0 gr/l | 69,1 | 184 |
| Residuo | 1.6 gr | (85,2) | | 17,3 |
| Cab. Calc. | 10.0 gr | 7,84 | | 100,00 |

* $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 99,37%
 Hierro : 0,04%
 Cloro : trazas

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

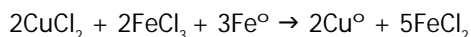
6.1. De los resultados obtenidos, podemos ver que sólo con purificación y concentración previa de la solución rica 1, vía extracción por solventes, es posible obtener el sulfato de cobre con el grado técnico requerido.

6.2. La solución rica 2, que se ha cristalizado directamente de la solución de lixiviación produce sulfato de cobre de acuerdo a norma técnica, pero con ley de impurezas que rebasa el límite permisible; en la práctica industrial se van saturando las soluciones de lixiviación y agua madre con iones Fe^{+++} y Cl^- , lo que obliga a hacer purgas periódicas con pérdidas de cobre ya disuelto agravado por la disminución constante de la calidad del sulfato de cobre.

6.3. El diagrama de flujo: Lixiviación del mineral oxidado –precipitación con fierro del cobre precedente del licor de lixiviación– lixiviación en caliente del cemento de cobre y cristalización de la solución rica; produce sulfato de cobre de acuerdo a indicaciones de la norma técnica, principalmente porque:

a. Los iones férricos se reducen a ferrosos, eliminándose en la solución pobre de precipitación.

b. Sucede igual con los iones cloro: reacción



c. Cemento de cobre con alta ley y con impurezas bajas, ayuda a producir sulfato de cobre de buena calidad.

6.4. Esta tecnología para producir sulfato de cobre con las características requeridas en la industria se puede aplicar a otros minerales similares al estudiado.

VII. CONCLUSIONES

7.1. La tecnología clásica de lixiviación del mineral oxidado, concentración y purificación con solventes orgánicos y cristalización de la solución rica produce sulfato de cobre de buena calidad, pero el proceso es costoso.

7.2. Producir sulfato de cobre directamente de la solución que viene de la lixiviación del mineral oxidado nos da un sulfato de cobre que escasamente alcanza la ley mínima requerida en cobre, pero los contaminantes Fe^{+++} y Cl^- son altos, lo que se agravará conforme se recirculen las soluciones, deteriorando progresivamente la calidad del producto.

7.3. El método de lixiviación del mineral oxidado de cobre, precipitación con chatarra de fierro, lixiviación en caliente del cemento de cobre y cristalización directa de la solución rica nos produce sulfato de cobre de excelente calidad, además el proceso es económico y puede ser implementado en otros minerales similares; muy abundantes en el Perú.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Superior de Investigaciones; a la Dirección y Coordinación de la Escuela Académico

Profesional de Ingeniería Metalúrgica, a los profesores y alumnos que han colaborado en el desarrollo del Proyecto de Investigación N° 041601081.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. D. Agers, J.E. House, R.R. Swanson y J.L. Drubnick. 1970. «Koper Recovery from acid solution using liquid ion exchange». General Hills, JNC, Kanke, Illinois, Mineapolis Minesota y Colorado School of Mines, pp. 1-28.
2. Banco Minero del Perú. 1989. «Pruebas Metalúrgicas de Lixiviación con el Mineral Oxidado de la Mina Candelaria del Dpto. de Arequipa». En: *Informe Técnico N° 1463*. pp. 1-4, Laboratorio Metalúrgico Central.
3. Banco Minero del Perú. 1977. «Pruebas Experimentales para obtener sulfato de cobre a partir de soluciones sin purificación y purificadas de diversos minerales de la zona Nazca, Ica». En: *Informe Técnico N° 912 – LMC*. pp. 1-3.
4. E. Dana y Willian F. Ford. 1981. «Tratado de Mineralogía». 4a ed., Cía. Editorial México, Traducción Alberto Bermes, Octava impresión, pp. 502.
5. Henkel Corporation. 1984. «The Chemistry of metals recovery using lixx reagents». Copyrights, pp. 1-28.
6. H.J. Mc Garr, Holmes y Marver Inc. 1970. «Solvent Extraction Stars in Making ultrapure copper». En: *Chemical Engineerin.*, pp. 82-83.
7. J.M. Regide. 1970. «Recuperación de cobre por extracción por disolventes». En: *Revista Metalurgia*. pp. 134-142.
8. J.S. Jabobi. 1989. «Koper recovery from acid leach liquors by continuous ion exchange and electrowining». *Journal of Metal*. Vol 31, N° 4, pp. 19-25.
9. Misari Ch. Sergio. 1987. *Tecnología de la lixiviación bacteriana de minerales*. 1a ed., pp. 193-197.
10. V. Beregovski y B. Kistiakouski. 1974. *Meta-lurgia del cobre y del níquel*. Editorial MIR, Moscú-URSS, 1974, pp. 236-255.