



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

“Recuperación de Cu a partir de soluciones neutras de Sulfato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, por medio de procesos de cementación”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A

ESPINOSA MEDINA GERARDO

DIRECTOR DE TESIS:
M. en C. MIGUEL MÁRQUEZ MARTÍNEZ





A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Por brindarme una excepcional formación académica, para poder desempeñarme como profesionista.

Con admiración a mis padres:

Sr. E. Gerardo Espinosa López

Gracias por continuar siendo mi guía, por enseñarme a vivir con todas las virtudes que tiene la vida, por ser como eres y por estar ahí cuando te necesito.

Sra. Victoria Medina Rodríguez.

Por todo el empeño, dedicación y confianza que depositaste en mí para culminar con la carrera; por estar al pendiente todos los días.

Con amor a mi esposa:

Sra. Claudia Nava Lázaro.

Por permitirme ser parte de tu vida y ver en mí un apoyo, por ser la madre de mis hijos y compartir todos los momentos difíciles que hemos pasado.

A mi hijo:

Alan E. Espinosa Nava

A ti hijo mío muy en especial por permitirme ser tu amigo y saber que la vida si vale la pena.

A mis hermanas:

Marisol Espinosa Medina

Aydeé Espinosa Medina

Por todo el apoyo que representan para la familia.

Con admiración y respeto a los profesores de la carrera de Ingeniería de Minas y Metalurgia, muy en especial a:

M .en C. Miguel Márquez Martínez

Ing. Guadalupe Contreras Ordaz

M. en C. José de Jesús Huevo Casillas

Por ser un apoyo fundamental para la culminación del presente trabajo.

A mi H. Jurado examinador.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”





UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN
60-I-369

SR. GERARDO ESPINOSA MEDINA
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Ing. Miguel Márquez Martínez y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de ingeniero de Minas y Metalurgista:

RECUPERACIÓN DE Cu A PARTIR DE SOLUCIONES NEUTRAS DE SULFATO DE AMONIO $(NH_4)_2SO_4$ POR MEDIO DE PROCESOS DE CEMENTACIÓN

- I ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE
- II TENDENCIAS DE LA LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE
- III LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE CON REACTIVOS SÓLIDOS COMO SULFATO DE AMONIO Y SULFATO DE SODIO
- IV PARTE EXPERIMENTAL
- V DISCUSIÓN DE RESULTADOS
- VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
BIBLIOGRAFÍA

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, D. F., a 28 de marzo de 2007
EL DIRECTOR

MTRO. JOSÉ GONZALO GUERRERO ZEPEDA

JGGZ*JAGC*gtg





Introducción	6
I. Estado actual de la lixiviación industrial de minerales de cobre	8
I.1 Lixiviación in-situ	9
I.2 Lixiviación en pilas o percolación	9
I.3 Lixiviación en tanques o por inundación	10
I.4 Lixiviación por agitación	12
I.5 Proceso para recuperar Cu en Milpillas Sonora	13
I.5.1 Trituración	14
I.5.2 Aglomeración	14
I.5.3 Lixiviación en pilas	14
I.5.4 Extracción por solventes	16
I.5.5 Electrólisis	19
II. Tendencias de la lixiviación de minerales de cobre	24
II.1 Amoníaco	25
II.2 Sulfato de amonio	27
II.3 Sosa, Hidróxido de Sodio, (NaOH)	27
III. Lixiviación de minerales de cobre con reactivos sólidos como Sulfato de amonio y Sulfato de sodio	29
III.1 Sulfato de Amonio, (NH₄)₂SO₄	30
III.2 Sulfato de Sodio, Na₂SO₄	31
III.3 Cementación	32
III.4 Cinética de la cementación de Cu por Fe	37
IV. Parte Experimental	39
IV.1 Preparación de la solución de (Cu-NH₄)₂SO₄	40
IV.2 Descripción de los experimentos de cementación	42
V. Resultados y su discusión	44
V.1 Influencia de la masa del Fe reductor en la velocidad de cementación de Cu	45





V.2 Influencia del diámetro (\emptyset) del Fe reductor en la velocidad de cementación de Cu	46
V.3 Influencia de la temperatura en el proceso de cementación de Cu	47
V.4 Influencia de la agitación durante el proceso de cementación de Cu	48
V.5 Influencia del incremento en la concentración del sulfato de amonio durante el proceso de cementación de Cu	49
V.6 Influencia de la adición de ácido sulfúrico a la solución rica de Cu durante la cementación	50
V.7 Conclusiones y recomendaciones	51
BIBLIOGRAFÍA	53
ÍNDICE DE DIAGRAMAS	
DIAGRAMA 1. Esquema de la planta de Cu en Milpillas	13
DIAGRAMA 2. Esquema del proceso de lixiviación de Cu en pilas	15
DIAGRAMA 3. Esquema completo del proceso de extracción por solventes	16
DIAGRAMA 4. Primera etapa de extracción	17
DIAGRAMA 5. Segunda etapa de extracción	18
DIAGRAMA 6. Primera etapa de despojo	18
DIAGRAMA 7. Segunda etapa de despojo	19
DIAGRAMA 8. Disolución de diversos metales en función del pH	31
DIAGRAMA 9. Diagrama propuesto para una aplicación a la industria	52
ÍNDICE DE FIGURAS	
FIGURA 1. Preparación de patios de lixiviación	10
FIGURA 2. Patios de lixiviación en Milpillas, Magdalena, Sonora	11
FIGURA 3. Agitadores mecánicos a presión atmosférica	12
FIGURA 4. Esquema de una celda con los ánodos de Pb-Ca-Sn, intercalados con los cátodos de acero inoxidable	20
FIGURA 5. Sistema de lavado de gases ácidos generado durante el proceso de electrólisis	20
FIGURA 6. Fotografía del proceso de cosecha de cátodos, con depósito de Cu	21
FIGURA 7. Fotografía del transporte de cátodos, que provienen del área de lavado y se envían a decapado, flejado y apilado	21
FIGURA 8. Fotografía del producto final Cu, el cual tiene pureza de 99.9%.	22
FIGURA 9. Fotografía que muestra el azul celeste, al lixiviar óxidos de Cu con H_2SO_4 ó $(NH_4)_2SO_4$ y otra el azul marino, al formarse complejos amoniacales de Cu	30





FIGURA 10. Gráfica que muestra la fracción decimal de Cu residual, después de ser reducido por Fe, a diferentes velocidades de agitación	37
FIGURA 11. Fracción decimal de Cu residual después de ser reducido por Fe, a diferentes valores de pH inicial en la solución	38
FIGURA 12. Fotografía de la muestra de mineral oxidado de Cu triturado	40
FIGURA 13. Fotografía que muestra el mineral oxidado de Cu pulverizado para generar la solución rica de Cu-(NH ₄) ₂ SO ₄	40
FIGURA 14. Fotografía de la solución Cu-(NH ₄) ₂ SO ₄ , previo a la decantación	41
FIGURA 15. Fotografía donde se muestra la solución de trabajo Cu-(NH ₄) ₂ SO ₄	41
FIGURA 16. Fotografía del Cu separado del Hierro desde los recipientes en cementación de la solución	42
FIGURA 17. Fotografía del cementante una vez que se separó el Cu cementado	42
FIGURA 18. Fotografía de la solución estéril atacada con H ₂ SO ₄ para la re-extracción del Cu	43
FIGURA 19. Porcentaje de cementación de Cu en función del tiempo, a diferente temperatura de proceso	45
FIGURA 20. Porcentaje de cementación de Cu en función del tiempo, a diferente velocidad de agitación	46
FIGURA 21. Porcentaje de cementación de Cu en función del tiempo, a diferentes Concentraciones de Sulfato de Amonio	47
FIGURA 22. Porcentaje de cementación de Cu en función del tiempo, a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico	48
FIGURA 23. Porcentaje de cementación de Cu en función del tiempo, a diferentes Concentraciones de sulfato de amonio	49

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA I. Diferentes tipos de solución que se presentan en el circuito de lixiviación	16
TABLA II. Tipos de lixiviación por medio de ácido sulfúrico	22
TABLA III. Minerales de Cu oxidados ó sulfurados y viabilidad de la lixiviación de sulfuros con ácido sulfúrico más ión férrico	23
TABLA IV. Muestra de los minerales oxidados de cobre más comunes	25
TABLA V. Serie electromotriz de cationes a 25°C y a=1 mol/l	34
TABLA VI. Serie electromotriz de aniones	35
TABLA VII. Serie electromotriz redox	36
TABLA VIII. Composición química del mineral de estudio	40
TABLA IX. Características de la solución de trabajo	41





Gracias a los elevados precios de los metales durante 2006, el Cu alcanzó una histórica cotización de 3.05 dólar US/ lb y representó el 30.5 % del valor de la producción de minerales en México (1). Por lo anterior, es importante comprender los procesos de lixiviación y contar con alternativas para la recuperación de dicho metal, sobre todo en empresas con bajos niveles de producción o que no cuentan con suficiente capital como para instalar un proceso tradicional de separación.

La utilidad de cobre puro está basada en sus propiedades físicas y químicas, entre las que destacan, conductividad eléctrica y calorífica (que únicamente es excedida por la plata y el oro), la ductilidad, la utilización del mismo en diversos compuestos de interés industrial y su resistencia a la corrosión (2).

En nuestro tiempo, el cobre es utilizado en múltiples formas entre las que destacan aleaciones, conductores eléctricos (en mayor proporción con respecto a otros metales) y ductos, entre otras.

Actualmente en México existen diversos métodos para beneficiar los yacimientos de cobre, ya sea por medio de flotación o lixiviación. El primer método aplica para minerales sulfurados en tanto el segundo comúnmente se usa para minerales de óxidos, carbonatos, silicatos de cobre y, con menor frecuencia, en sulfuros; también existe aunque en pequeña escala, la flotación de óxidos de Cu y la lixiviación de sulfuros.

Al poner en contacto el agente lixivante con el mineral de interés se obtiene una solución cuprífera; la lixiviación se optimiza por medio de lavados del mineral, agregando reactivos para purificarla y/o estableciendo procedimientos para concentrarla, todo esto permite lograr un mejor desempeño de la posterior recuperación de valores de la misma.

Para lograr una pureza elevada existen básicamente dos formas de obtenerlo, el primer método consiste de mineral de cobre concentrado que se funde a mata, se convierte a Cu blister y se refina electrolíticamente; el segundo consta de mineral sin concentrar se lixivia, la solución resultante se concentra y/o purifica (para precipitarla), el Cu precipitado pasa por una electrorefinación final, produciéndose cobre con 99.999 % de pureza.

En la ruta de lixiviación-electrólisis de minerales de cobre, se utiliza casi exclusivamente el ácido sulfúrico como agente lixivante, debido a la gran solubilidad en agua que presenta el sulfato de cobre (que se forma) y, a la gran disponibilidad de este reactivo en México, gran productor de sulfuros metálicos.

La gran desventaja que presenta el uso del ácido sulfúrico consiste en que, además del cobre, se disuelven otras especies como los óxidos de hierro o de calcio, los cuales se acumulan durante el proceso y presentan problemas para su separación y disposición.





La chatarra de fierro se usa generalmente para precipitar soluciones ácidas diluidas de Cu, generalmente se obtienen cementos impuros por diversas razones, si se presta atención purificando la solución es posible obtener precipitados de ley elevada (3).

En el presente trabajo se analiza la posibilidad de aplicar la cementación para la recuperación de cobre a partir de una solución previamente lixiviada con sulfato de amonio, con el particular propósito entre otros de no disolver minerales de fierro, con ello se pretende analizar las condiciones como masa de cementante, diámetro de Fe reductor, temperatura, agitación, concentración de agente lixivante y adición de ácido sulfúrico, para determinar el mecanismo de control del proceso y obtener un concentrado coherente, además se busca recuperar los valores de cobre por medio de cementación usando chatarra de fierro, al termino de dicha investigación se propone un diagrama de flujo el cual permite obtener un panorama general de la misma.





CAPITULO I

ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

El tratamiento de minerales de Cu por lixiviación se ha realizado, a lo largo de la historia, por 4 métodos diferentes, los cuales se enumeran a continuación, de estos el segundo y tercer métodos son los que actualmente se utilizan en la industria.

- 1.- Lixiviación in-situ
- 2.- Lixiviación en pilas o terreros
- 3.- Lixiviación en tanques o por inundación
- 4.- Lixiviación por agitación

I.1 LIXIVIACIÓN IN-SITU

Se lleva a cabo en el mismo yacimiento realizando labores para alimentar la solución lixivante y para la recuperación de la misma, después de cargarse con los valores metálicos. Los motivos del posible fracaso de este sistema se deben a la naturaleza del mismo, por ejemplo, la roca que contenga cobre sólo se puede lixiviar si es suficientemente porosa, para que la solución entre en contacto con el mineral.

Una importante ventaja de este método consiste en que la solución lixivante hace contacto con el mineral por gravedad (o por presión) a través de diversos ductos y la solución cargada se regresa a la superficie, donde se almacena en piletas o tanques para, posteriormente tratarse con el fin de recuperar los valores dejando la ganga en el mismo sitio; otras ventajas consisten en que no se requiere de equipo pesado, ni de mayor preparación, además de que la inversión requerida y el costo operativo son bajos.

Sin embargo, presenta un potencial riesgo de contaminación de aguas subterráneas, por la dificultad de controlar y contener la solución lixivante cuando existen fallas geológicas en el macizo rocoso. Aunado a esta situación existe dificultad para extraer otros valores presentes además presenta baja velocidad de extracción y recuperación (4).

Actualmente este sistema no se emplea en la industria por: la dificultad de control del proceso, no reunir las características apropiadas y por limitaciones legislativas-ambientales que no permiten contaminar mantos acuíferos ni el subsuelo.

I.2 LIXIVIACIÓN EN PILAS O PERCOLACIÓN

Para implementar este método se requiere preparar el lugar, para esto se limpia y nivela el terreno, actualmente todos los terrenos se preparan con una capa impermeable llamada geomembrana; se construyen desagües permanentes para el buen flujo de la solución rica, para lo cual se coloca mineral grueso y resistente sobre la capa impermeable, vea fig. 1, la cual casi siempre es artificial.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

Para recuperar la solución rica, se colocan conductos, bajo las pilas de mineral, que la dirigen a un canal primario, este a su vez la descarga en un tanque receptor. El tanque deberá estar preparado para evitar las fugas de la solución y no erosionarse (5).

En ocasiones se ventila, sobre todo cuando se tratan minerales parcialmente sulfurados. La solución lixivianante se rocía sobre lotes, de tal forma que fluya a través del mineral. Desde el tanque receptor de solución rica se inicia la preparación de la misma para su precipitación, en la cual se recupera el metal (o metales de interés). La solución estéril se retorna al proceso para ser reutilizada nuevamente.

El método se recomienda para minerales de baja ley y de grandes volúmenes de explotación, el proceso es lento. En la Fig. 2 se muestra un sistema de riego por goteo de solución de lixiviación sobre el mineral apilado en terrero.



FIG. 1. PREPARACIÓN DE LOS PATIOS DE LIXIVIACIÓN.

I.3 LIXIVIACIÓN EN TANQUES O POR INUNDACIÓN

Este método se emplea para minerales de ley más elevada, en comparación con el de lixiviación en pilas, se emplea mineral con un tamaño relativamente grueso. Se emplean tanques de concreto revestidos con plomo (o asfalto) para resistir los agentes ácidos, están equipados con fondos filtrantes para permitir el retiro de la solución rica y agua de lavado.

En ocasiones se pretende lograr un flujo de solución en contracorriente, de tal forma que la primera lixiviación de mineral fresco se realiza con solución débil (con poco lixivianante), que gradualmente se ha cargado con minerales parcialmente lixiviados, la solución cargada con los valores metálicos se prepara para su posterior precipitación.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

La lixiviación final del mineral, que previamente entró en contacto con otras soluciones, se realiza con solución lixivante fresca más concentrada. De la precipitación de valores, la solución agotada se regresa al circuito de lixiviación (como solución fresca) después de ajustarse la concentración del reactivo de lixiviación. El tiempo de residencia en el circuito de lixiviación es de cinco a ocho días, con una recuperación metálica de 87 a 93 %. Este método en la actualidad se utiliza con éxito en la industria, usualmente se requiere purificar la solución con resultados muy favorables.



FIG. 2. PATIOS DE LIXIVIACIÓN EN MILPILLAS, MAGDALENA, SONORA.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

I.4 LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN

En general, se selecciona este método para minerales de alta ley, o bien para concentrados, por necesidad de rapidez en el tratamiento, la agitación actúa sobre minerales de tamaño fino, en los que no es posible aplicar el método por percolación. La agitación hace posible que el tiempo de contacto sea reducido a horas, en lugar de días (5).

La operación de lixiviación por agitación puede ser continua o intermitente, utiliza diversos tanques con agitación mecánica, para lixiviar, separar sólidos de líquidos y lavar los residuos sólidos estériles. La solución cargada se filtra, clarifica y envía a la precipitación; el licor agotado se reajusta y recicla al circuito de lixiviación.

Los agitadores mecánicos son recipientes con impulsores colocados en el interior Fig. 3, mientras que, los neumáticos son a menudo recipientes equipados con un tubo central que funciona como tiro de aire, en ambos habrá que tener cuidado para evitar la corrosión ya que, por lo general, las soluciones para Cu y Zn son muy reactivas.



FIG. 3. AGITADORES MECÁNICOS, A PRESIÓN ATMOSFÉRICA (5).





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

I.5 PROCESO PARA RECUPERAR Cu EN MILPILLAS, SONORA

A continuación se presenta una reseña del proceso que se lleva a cabo en la Unidad Milpillas, Son., que recupera Cu (con pureza de 99.9 %) por métodos hidro-metalúrgicos. Este representa al sistema de extracción de Cu hidrometalúrgico que más se aplica a nivel mundial.

Consiste de un complejo (con pocos años en operación) que pertenece a una de las dos empresas mexicanas que extraen Cu por lixiviación-electrólisis. El diagrama 1 muestra el proceso integral (desde el procesamiento del mineral hasta la obtención final de Cu catódico).

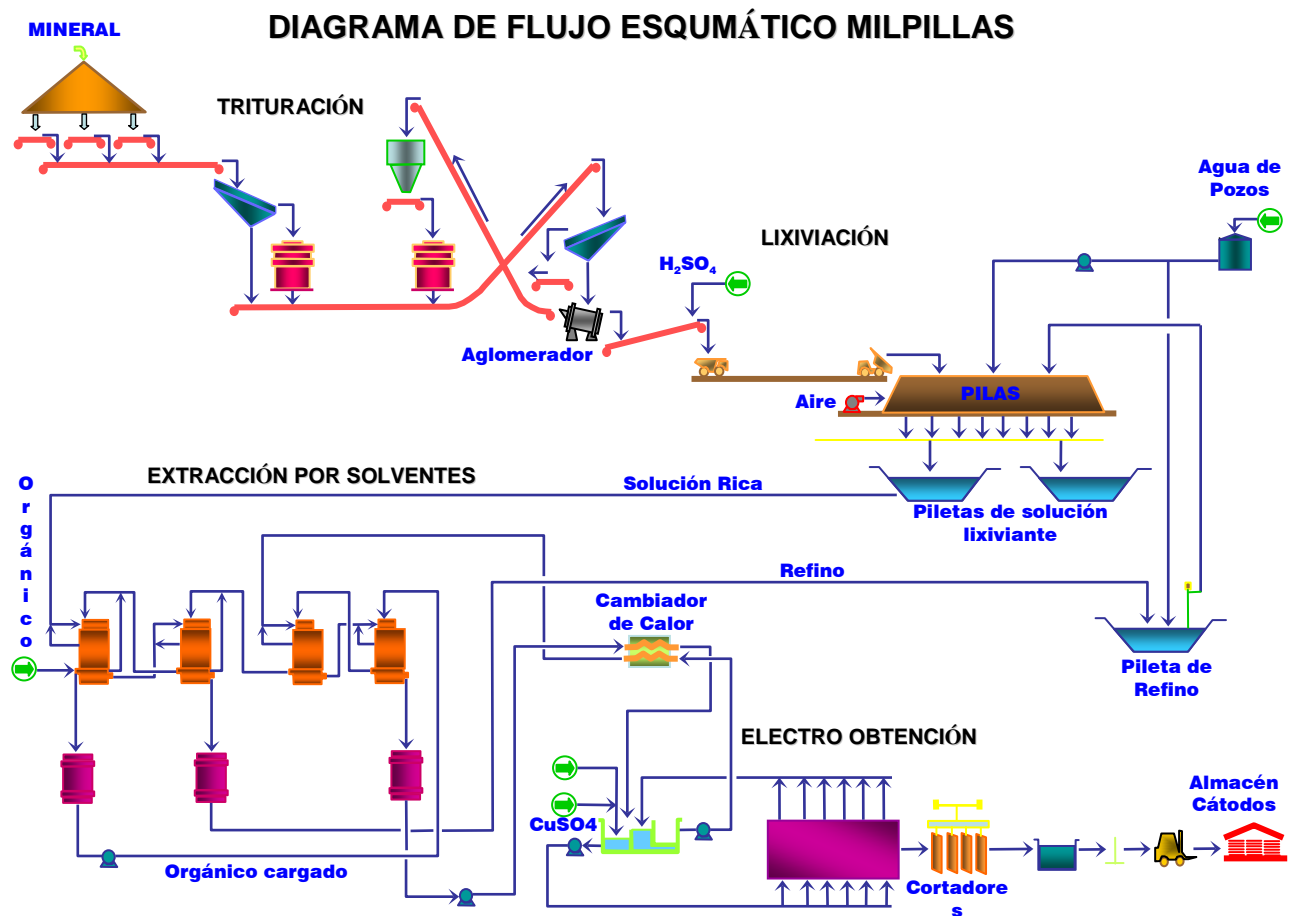


DIAGRAMA 1. ESQUEMA DEL FLUJO DE LA PLANTA DE Cu EN MILPILLAS.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

I.5.1 TRITURACIÓN

El mineral de cobre se recibe en un depósito abierto denominado stock pile de gruesos, con capacidad de 8,000 t y granulometría de 52 % entre 9 y 14 cm, la trituración primaria se realiza en el interior de la mina, a razón de 493 tm/h. La carga pasa a una criba secundaria en donde es clasificada. El material a -5.08 cm se separa y reclasifica, mientras que el de + 5.08 cm es enviado a trituración secundaria.

La trituración secundaria consta de dos quebradoras de cono H-8000, con capacidad de 570 t/h cada una, el producto se deposita a una criba terciaria (de 1.27 cm) el mineral grueso regresa a la trituración secundaria, en tanto el fino se deposita en una tolva, después se aglomera.

I.5.2 AGLOMERACIÓN

La aglomeración se aplica para que los finos se adhieran al mineral grueso, con el propósito de que no exista obstrucción de la solución durante el riego, en el equipo de aglomeración se puede adicionar solución de ácido sulfúrico para iniciar la lixiviación del mineral de cobre, esto permite que en el material se generen espacios para permitir la percolación de la solución durante el riego de las pilas.

El material aglomerado se transfiere a un alimentador, que a la vez lo traspasa a un chute de cargado de camiones que depositan el material en los patios de lixiviación. La solución cargada con los valores de cobre (formada durante la lixiviación) se somete a una operación de extracción por solventes (para purificarla y concentrarla) con el fin de que adquiera las condiciones requeridas en la operación final de precipitación por electrólisis.

I.5.3 LIXIVIACIÓN EN PILAS

Las pilas generalmente se forman con camas de lixiviación, con una altura aproximada de 6 m, colocadas una sobre otra, hasta un máximo de 10 camas. Por lo que la pila de lixiviación consiste de una gran masa de mineral, dispuesta en forma de pirámide truncada sobre una carpeta impermeable. El talud adquirido por la pila es natural y depende del ángulo de reposo del mineral. El área superior de la pila se conoce como corona, ésta cambia a medida que se apila una cama nueva, ahí se instala el sistema de riego; a este sistema se le denomina pila estática.

La solución lixivante atraviesa el lecho de mineral hasta quedar “cargada”; al llegar a la carpeta impermeable (en la base de la pila) se tiene una pendiente que facilita el flujo hacia el exterior, después se canaliza hacia un estanque receptor de solución rica.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

Para facilitar el flujo de solución hacia el exterior de la pila, se instalan tuberías perforadas conocidas como “Drenaflex” sobre la cubierta impermeable. Al evacuar la solución en forma rápida y controlada se reduce su acumulación dentro de la pila “nivel freático” y el riesgo de derrumbe.

En el complejo Milpillas se utiliza otra modalidad conocida como “pila dinámica”, esta se estructura de manera parecida a la pila estática, sobre una superficie fija se coloca una cubierta en donde se lixivia una cama de mineral, sin embargo al agotarse los valores metálicos el estéril se retira de la superficie, es decir, no se enciman camas. El empleo de pilas dinámicas se recomienda para minerales de lixiviación rápida y, por limitación de superficie y/o topografía del terreno; el tiempo de lixiviación se encuentra entre 225 y 450 días.

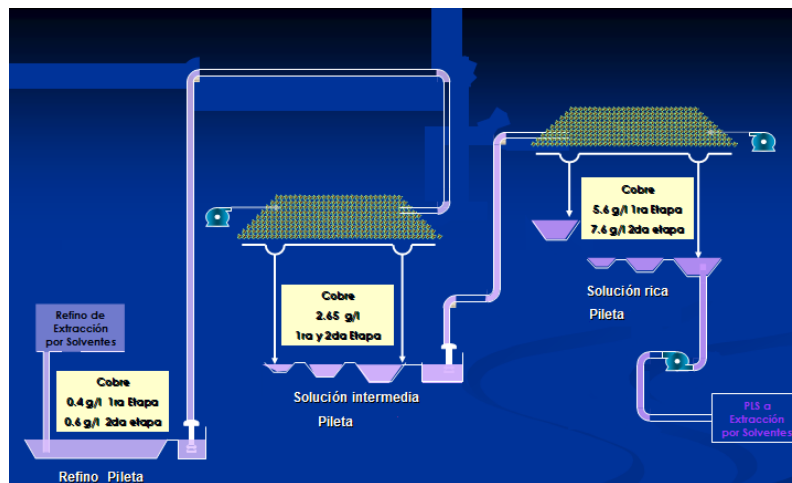


DIAGRAMA 2. ESQUEMA DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE Cu EN PILAS.

En la lixiviación, se consideran tres diferentes sitios de captación de solución; en el primero se obtiene la solución concentrada (rica), en el segundo una solución intermedia y, en el tercero se recibe una solución pobre (refino), vea diagrama 2.

Después de rociar lixivante ácido y solución intermedia sobre el mineral fresco, se produce una solución rica de CuSO_4 (de 5.6 a 7.6 g de Cu /l) y se almacena en una pileta, después se envía al proceso de extracción por solventes quedando una solución de refino (con 0.4 a 0.6 g de Cu/l) que se envía a otra pileta. La solución de refino se reutiliza en una primera etapa de lixiviación de mineral (parcialmente lixiviado), en donde adquiere un promedio de 2.65 g de Cu /l (zona intermedia) y se almacena en otra pileta; desde ahí se envía hacia mineral fresco, donde se produce la solución rica (PLS) que pasa al proceso de extracción por solventes, vea diagrama 2.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

TABLA I. DIFERENTES TIPOS DE SOLUCIÓN QUE SE PRESENTAN EN EL CIRCUITO DE LIXIVIACIÓN.

SOLUCIÓN	CONTENIDO DE COBRE (g/l)
PLS (RICA)	5.6 - 7.6
INTERMEDIA	2.65
REFINO (POBRE)	0.4 - 0.6

1.5.4 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

Operación que concentra y purifica la solución rica de Cu que proviene de la lixiviación, se mezcla un compuesto orgánico (generalmente queroseno) que actúa como diluyente con otro que funciona como extractante (como el denominado Lix 84) que separa Cu de la solución acuosa. La solución orgánica con los valores de Cu se despoja por otra solución más ácida que proviene de la precipitación electrolítica. El propósito de la extracción por solventes consiste en generar una solución acuosa concentrada y pura, desde la cual se pueda aplicar la electrólisis para precipitar Cu de elevada pureza; el diagrama 3 muestra un diagrama de flujo de la extracción por solventes, pueden observarse las etapas de extracción y despojo, así como el mezclado y asentamiento de las fases orgánica y acuosa en ambas etapas.

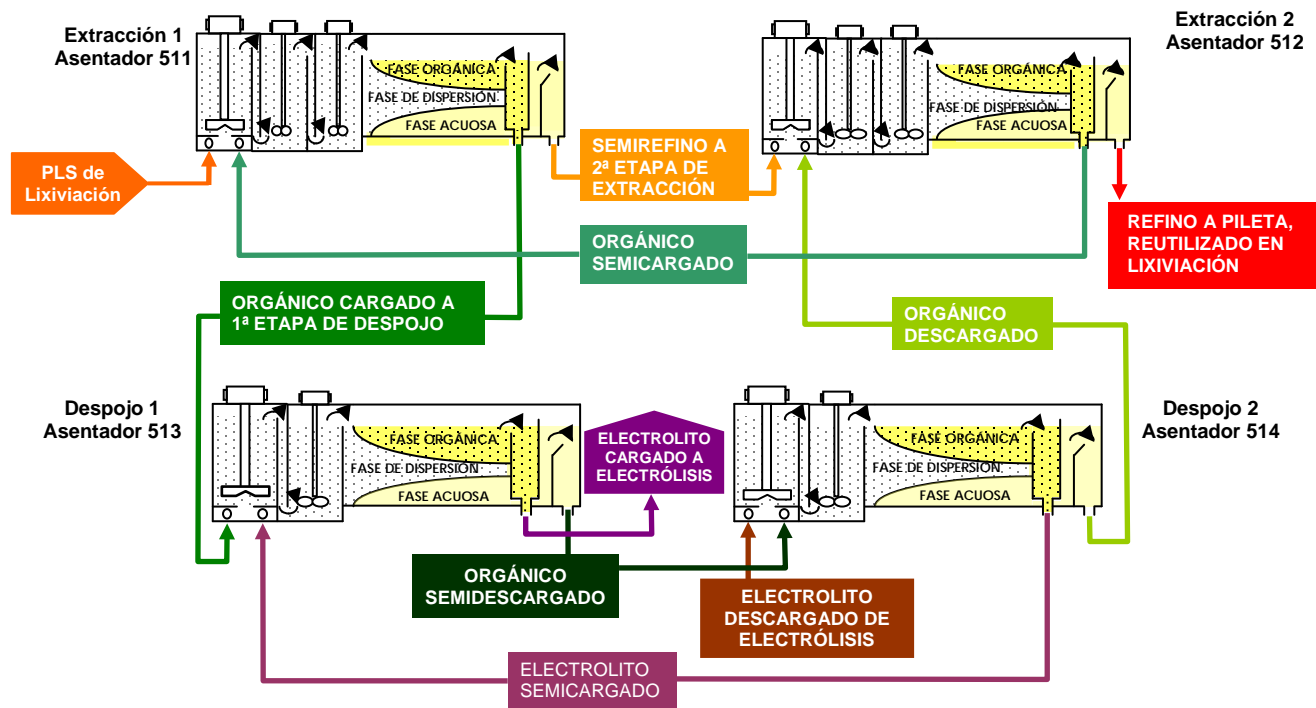


DIAGRAMA 3. ESQUEMA COMPLETO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

En la extracción por solventes la solución PLS se mezcla y agita con la fase orgánica (extractante-diluyente) el extractante tiene afinidad por el ión de cobre, por lo que éste pasa a la fase orgánica, después se realiza una decantación, en donde se separa la fase acuosa (solución de refinó) de la fase orgánica (que retiene el ión de cobre). Cuando inicia la separación de las fases se forma una fase de dispersión, debido a las diferentes densidades. La extracción se verifica en varias etapas que se describen a continuación:

El diagrama 4 muestra de manera gráfica lo que ocurre en la primera etapa de despojo, en donde la solución rica (PLS), con 5.6 g de Cu/l y 2 g de H_2SO_4 /l, se conduce hacia solución orgánica semicargada (con 4.8 g de Cu/l) que proviene de la segunda etapa de extracción, se agitan y pasan a un asentador en donde se forman tres fases: una acuosa, otra de dispersión y otra orgánica. La fase orgánica contiene 6.9 g de Cu /l y la acuosa (semirefinó) 2.6 g de Cu /l y 6.7 g de H_2SO_4 /l. La fase orgánica pasa a la 1ª etapa de despojo y el semirefinó pasa a la 2ª etapa de extracción.

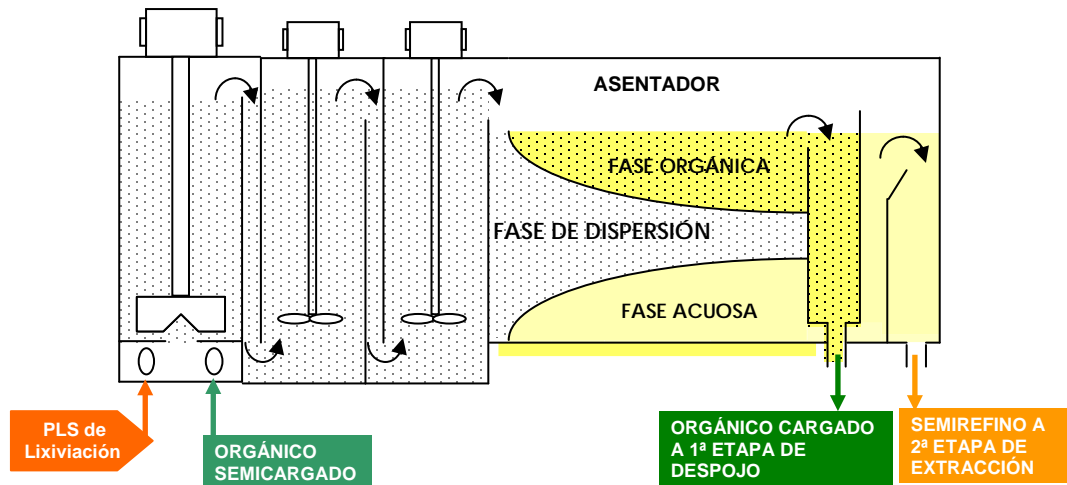


DIAGRAMA 4. 1ª ETAPA DE EXTRACCIÓN.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

En la 2ª etapa de extracción, el semirefino se pone en contacto con solución orgánica descargada que contiene 2.2 g de Cu /l, pierde el Cu remanente y se convierte en solución de refinó con 0.4 g de Cu /l y 9.9 g de H₂SO₄/l, se pasa a una pileta para ser reutilizado en la lixiviación, esto se observa en el diagrama 5.

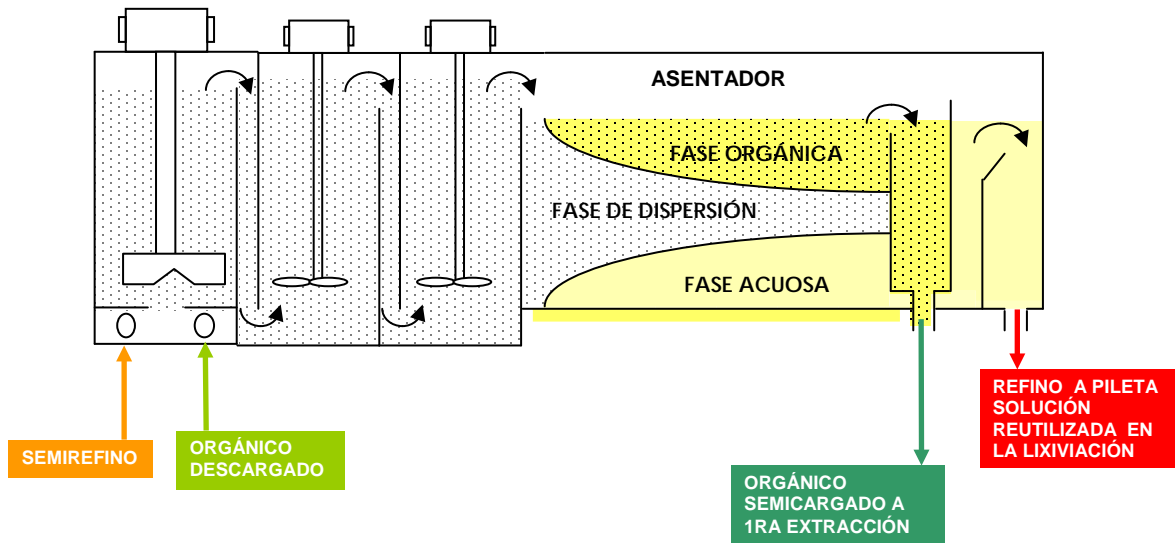


DIAGRAMA 5. 2ª ETAPA DE EXTRACCIÓN.

En la 1ª etapa de despojo el orgánico cargado se mezcla con electrolito semicargado (que contiene 43.5 g de Cu /l y 178 g de H₂SO₄/l) se produce electrolito cargado (con 51 g de Cu/l y 167 g de H₂SO₄/l) que se filtra a presión sobre sílice-antracita-arena y orgánico semidescargado (con 5.4 g de Cu /l) que pasa a la 2ª etapa de despojo, vea diagrama 6.

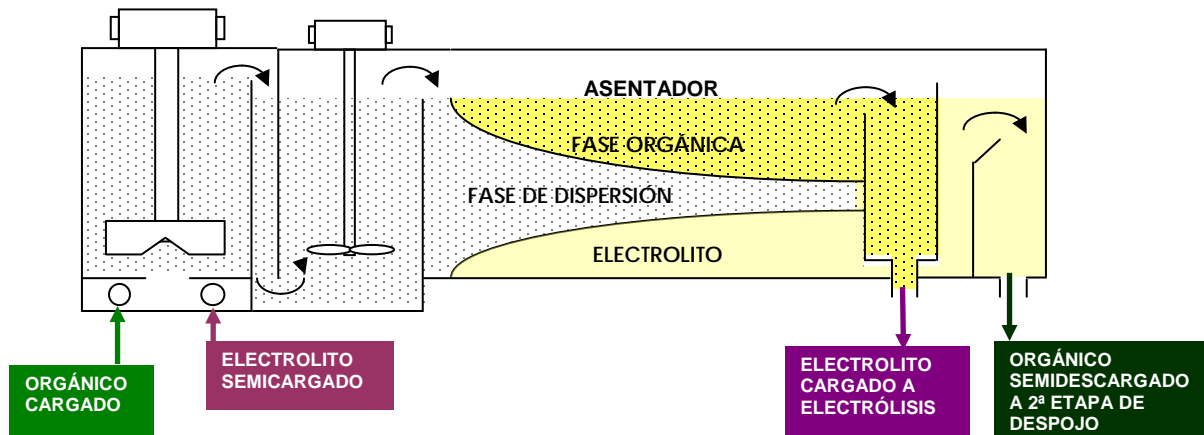


DIAGRAMA 6. 1ª ETAPA DE DESPOJO.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

En el diagrama 7 se observa la 2ª etapa de despojo en donde el orgánico semidescargado se mezcla con electrolito pobre que contiene 36 g de Cu/l y 190 g de H₂SO₄ /l y se produce orgánico descargado (que se envía a la segunda etapa de extracción) y electrolito semicargado que pasa a la primera etapa de despojo.

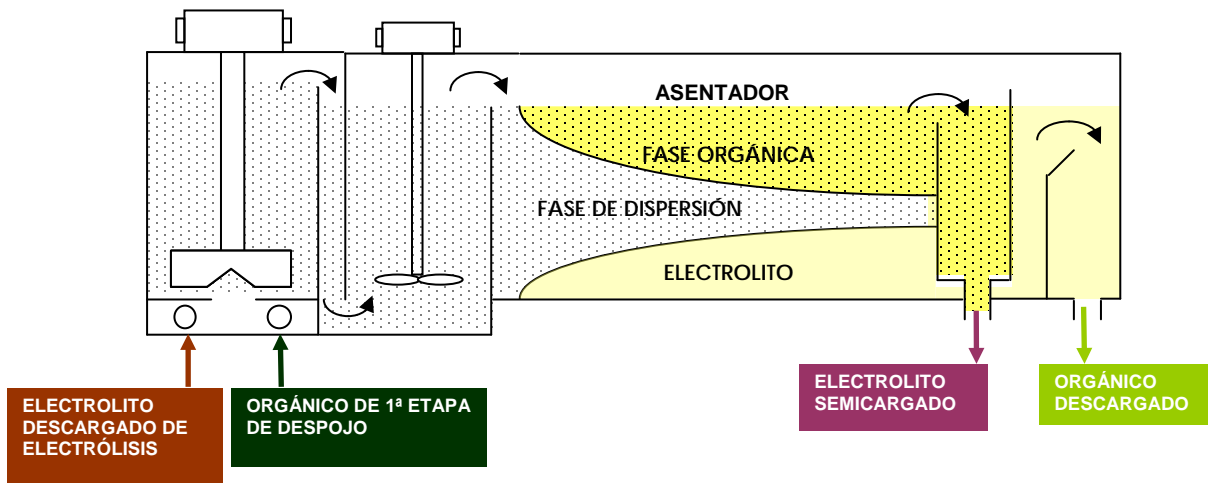


DIAGRAMA 7. 2ª ETAPA DE DESPOJO.

I.5.5 ELECTRÓLISIS

El electrolito cargado generado en la 1ª etapa de despojo pasa a la última etapa del proceso hidrometalúrgico, que consiste en la precipitación electrolítica, para depositar en forma elemental el Cu desde la solución.

El electrolito se reparte a cada una de diferentes celdas electrolíticas en operación, por medio de un dispositivo de distribución, el cual dosifica de manera homogénea el electrolito a cada una de ellas, están construidas de un polímero éster-vinilo resistente a la solución ácida. Los electrodos de las celdas se contactan en paralelo pero, entre celda y celda la conexión es en serie, figura 4.

Cada celda contiene 85 ánodos insolubles de una aleación ternaria de plomo-calcio-estaño y 84 cátodos de acero inoxidable, sobre los que se electro-deposita el Cu.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

En las celdas se generan vapores ácidos que contienen hidrógeno, vapor de agua, ácido sulfúrico y otros gases en menor proporción que se producen durante la electrólisis, para su control estos son captados por campanas colectoras dispuestas en serie como se observa en la fig. 5, en donde se trasladan mediante ductos a equipos de lavado de gases, donde se recupera ácido sulfúrico. Los cátodos se cosechan cada 7 días, (Fig. 6) se transportan por grúa hacia una máquina lavadora-decapadora donde se lavan, decapan, flejan y apilan, cada cátodo pesa 45 Kg, figuras 7 y 8.

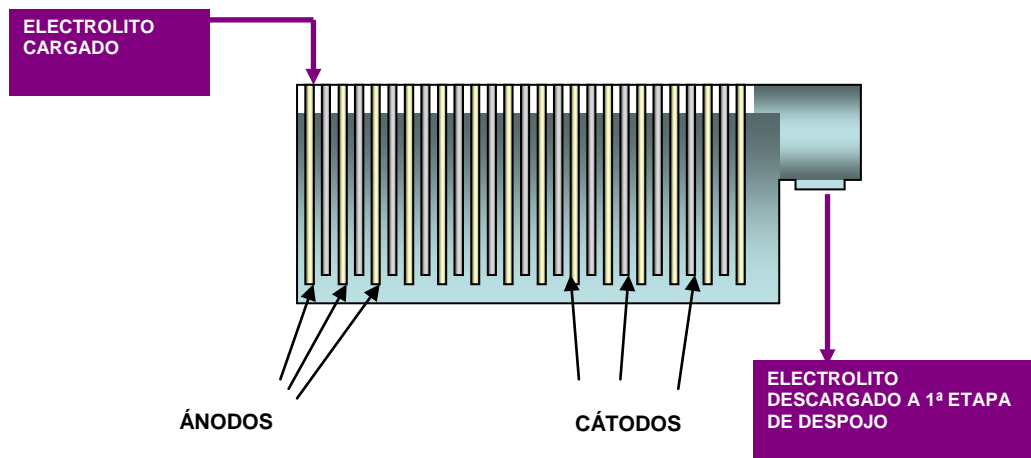


FIG. 4. ESQUEMA DE UNA CELDA CON LOS ÁNODOS DE Pb-Ca-Sn, INTERCALADOS CON LOS CÁTODOS DE ACERO INOXIDABLE.



FIG. 5. SISTEMA DE LAVADO DE GASES ÁCIDOS, GENERADOS DURANTE EL PROCESO DE ELECTRÓLISIS.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.



FIG. 6. FOTOGRAFÍA DEL PROCESO DE COSECHA DE CÁTODOS, CON DEPÓSITO DE Cu.



FIG. 7. FOTOGRAFÍA DEL TRANSPORTE DE CÁTODOS, QUE PROVIENEN DEL ÁREA DE LAVADO Y SE ENVÍAN A DECAPADO, FLEJADO Y APILADO.





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.



FIG. 8. FOTOGRAFÍA DEL PRODUCTO FINAL Cu, EL CUAL TIENE PUREZA DE 99.9%.

El proceso hidro-metalúrgico mostrado es de implementación reciente, cuenta con múltiples ventajas por la experiencia que se tiene con otros similares, ya que está muy difundido a nivel mundial en la recuperación de Cu por vía húmeda. El tipo de lixiviación depende de la naturaleza del mineral, es decir, de la composición, ley, tamaño de liberación, etc. La tabla II describe diferentes tipos de lixiviación.

TABLA II. TIPOS DE LIXIVIACIÓN POR MEDIO DE ÁCIDO SULFÚRICO.

TIPO DE LIXIVIACIÓN	FORMA DEL CONTACTO SÓLIDO - LÍQUIDO	TIPO DE MINERAL	AGENTE LIXIVIANTE
INUNDACIÓN	LECHO FIJO, INUNDADO CON SOLUCIÓN	COBRE OXIDADO Y SULFURADO	ÁCIDO SULFÚRICO
AGITACIÓN	MINERAL Y SOLUCIÓN EN CONTINUO MOVIMIENTO	COBRE OXIDADO Y SULFURADO	ÁCIDO SULFÚRICO
PERCOLACIÓN	LECHO FIJO HUMECTADO POR ESCURRIMIENTO DE SOLUCIÓN	COBRE OXIDADO Y SULFURADO	ÁCIDO SULFÚRICO
EN PILAS BACTERIANA	LECHO FIJO HUMECTADO POR ESCURRIMIENTO DE SOLUCIÓN	COBRE SULFURADO	Fe ³⁺ GENERADO POR H ₂ SO ₄ y BACTERIAS APARTIR DE Fe ²⁺
AUTOCLAVE	PULPA EN AGITACIÓN	COBRE SULFURADO	ÁCIDO SULFÚRICO





I. ESTADO ACTUAL DE LA LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL DE MINERALES DE COBRE.

En general los sulfuros de Cu son más resistentes a la lixiviación ácida, en comparación con los óxidos de Cu, sin embargo la presencia de ión férrico (Fe^{3+}) en la solución ácida lixivante favorece su disolución. En la tabla III se muestran algunos minerales de Cu oxidados ó sulfurados y la facilidad de lixiviarse, al aumentarse el potencial de oxidación de la solución por medio de bacterias.

TABLA III. MINERALES DE Cu OXIDADOS Ó SULFURADOS Y VIABILIDAD DE LA LIXIVIACIÓN DE SULFUROS CON ÁCIDO SULFÚRICO MÁS IÓN FÉRRICO.

Especie	Fórmula	Lixiviación en Pilas	Lixiviabilidad
Antlerita	$(\text{OH})_4\text{Cu}_3\text{SO}_4$	Ácida	Excelente
Crisocola	$\text{CuO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ácida	Regular
Brocantita	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Ácida	Excelente
Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Ácida	Excelente
Atacamita	$\text{Cu Cl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Ácida	Buena
Covelita	CuS	Bacteria con ión férrico	Regular
Calcosita	Cu_2S	Bacteria con ión férrico	Buena
Bornita	FeCu_5S_4	Bacteria con ión férrico	Regular
Calcopirita	FeCu S_2	Bacteria con ión férrico	Muy Lenta

Se considera que entre 10 y el 15 % de los minerales de Cu se lixivian por medio de ácido sulfúrico y en el 80 % de estos se logra recuperar entre el 30 y 40 % del Cu. Cerca del 44 % de los minerales, con tan sólo ponerlo en contacto con un ácido se disuelve de manera inmediata. Los métodos hidro-metalúrgicos tienen una importancia creciente en la extracción de Cu, debido a la disminución natural en la ley de estos, el agente lixivante más usado es el ácido sulfúrico.





CAPITULO II

TENDENCIAS DE LA LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE





II. TENDENCIAS DE LA LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE

En la actualidad han evolucionado las técnicas de lixiviación, con ayuda de equipo sofisticado adaptado a las necesidades de la industria ya que, por la formación del yacimiento, el tipo de extracción y la ley del mineral se enfocan a extraer valores metálicos de minerales más complejos de baja ley, por lo que se tratan volúmenes cada vez mayores.

En respuesta a esta necesidad, se requiere menor tiempo de lixiviación con aceptable recuperación y lograr una concentración adecuada de la solución rica, por lo que se requieren equipos e instrumentación cada vez más autónomos, que a su vez permitan abatir costos.

El medio de lixiviación para minerales de cobre consiste de una solución acuosa de ácido sulfúrico. En ocasiones se usan otros agentes como: NH_3 , HNO_3 , HCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y CuCl_2 para minerales o concentrados de cobre. Las ventajas principales del ácido sulfúrico consisten en su bajo costo, su acción rápida sobre minerales oxidados de cobre (además de algunos otros) y el hecho de que se regenera cuando se lixivian minerales de sulfato o sulfuro.

TABLA IV. MUESTRA DE LOS MINERALES OXIDADOS DE COBRE MÁS COMUNES (3).

Tipo	Minerales comunes	Localización
Carbonatos	Azurita $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Zaire, Zambia
	Malaquita $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	
Silicatos	Crisocola $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	EE.UU., Zaire, México
Sulfitos	Antlerita $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Chuquicamata, Chile

Con el ácido sulfúrico también se disuelve fierro generando una solución impura, lo que ocasiona posteriores problemas en la precipitación, se tiene que implementar otra(s) operaciones para purificar y/o concentrar la solución; además se impacta el subsuelo y aumentan los costos, por estas razones se proponen otros agentes de lixiviación que eviten este problema, los cuales se consideran a continuación.

II.1 AMONIACO

Al pasar SO_2 (reductor) por una solución de sulfato de cobre (a temperatura ambiente) precipita sulfito de cobre (CuSO_3), sin embargo a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y 350 KPa se produce cobre metálico de acuerdo a la siguiente reacción:



Pero existe baja recuperación y problemas de corrosión debido al ácido sulfúrico producido y a la presencia de pequeñas cantidades de azufre en el cobre reducido. Otro problema consiste en la formación de ión cuproso Cu^+ , el cual disminuye a la mitad el precipitado de cobre.



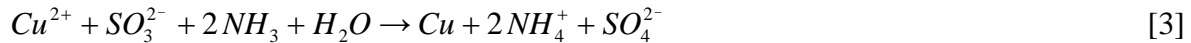


II. TENDENCIAS DE LA LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE

Puede (a elevada temperatura y presión) formarse el ácido sulfuroso y descomponerse en ácido sulfúrico y azufre elemental de acuerdo a la siguiente ecuación.



Esto explica la presencia de las pequeñas cantidades de azufre en el cobre producido; se puede mejorar esta situación agregando una solución amoniacal que neutraliza el ácido tan pronto como se forma. La reacción es:

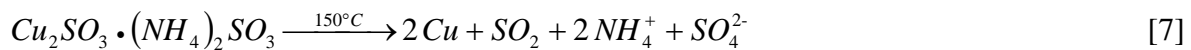


La reacción representa la precipitación completa de cobre y ocurre bajo condiciones básicas, de este modo se evita la corrosión, sin embargo se produce sulfato de amonio, pero este se puede comercializar como fertilizante o utilizarse como agente lixivante sulfatante, tal como se empleo (como agente de lixiviación único) para lixiviar el mineral de cobre en la presente investigación; así se preparo la solución de trabajo para realizar los experimentos de cementación con Fe. Soluciones de amoniaco (como tal) se pueden utilizar para lixiviar minerales de cobre (que presentan una ganga alcalina) que consumen mucho reactivo de tipo ácido (6).

Además el ión cuproso (en la solución con sulfato de amonio) puede reducirse a cobre metálico cuando el pH se ajusta a menos de 3; con el ácido sulfuroso se precipita la sal doble $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, la cual en la autoclave a 150°C sufre las siguientes reacciones parciales:



La reacción global se representa como:



A temperatura ambiente, bajo condiciones oxidantes, la reacción anterior se puede revertir y formar sulfato cúprico, lo cual indica que es posible la disolución de minerales oxidados de cobre únicamente con sulfato de amonio y, no obstante que la reacción transcurre a valores de pH cerca de la neutralidad, ésta se realiza.

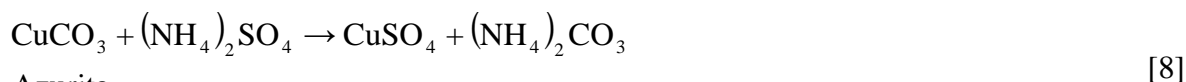




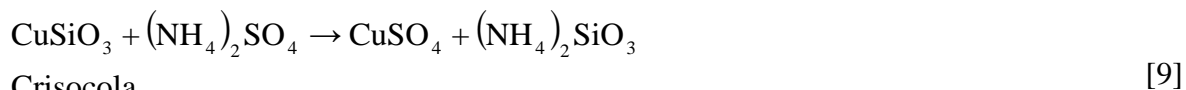
II.2 SULFATO DE AMONIO $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Además de la propiedad que tienen las soluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (como reactivo único) de complejar metales como Mn y Cu (7), las ventajas que puede tener la lixiviación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de minerales oxidados de Cu consisten en: a) la baja disolución de Ca, Fe y Mg (alta selectividad), b) la implementación de métodos sencillos para la extracción de los valores metálicos desde las soluciones ricas, como la precipitación química o cementación, c) el reactivo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es sólido, barato, no contaminante y puede regenerarse.

No se tienen registros de operación a nivel industrial de este proceso (como reactivo único), sin embargo, se proponen las siguientes reacciones para el trabajo presente de tratamiento de óxidos de Cu, con soluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ concentradas:



Azurita



Crisocola

En ambos casos lo que se forma es sulfato de cobre muy soluble en agua a presión atmosférica y temperatura ambiente (aún a valores de pH cercanos a 7). Por medio de cementación con Fe se puede extraer el cobre de la solución (de forma muy conveniente) y destinarse a un proceso de refinación posterior.

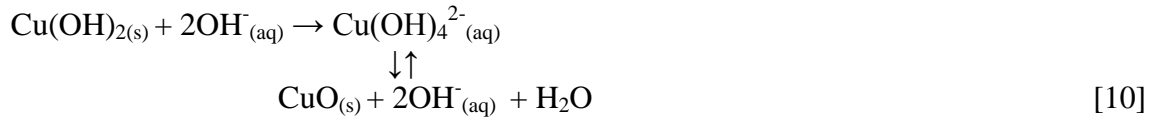
II.3 SOSA, HIDRÓXIDO DE SODIO (NaOH)

Cudennec (8) analiza la transformación del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en CuO a bajas y elevadas temperaturas. Algunos aspectos considerados desde su estudio de soluciones cupríferas con NaOH prevalecen en la actualidad. Así determina que en agua desionizada a temperatura ambiente, el Cu existe como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y no como CuO por tener mayor solubilidad ($1.3 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ y $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ respectivamente), sin embargo, en presencia de OH^- la concentración de Cu^{2+} aumenta, en soluciones no concentradas de NaOH alcanza $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ y en soluciones muy concentradas hasta $6 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Estas concentraciones relativamente elevadas se atribuyen a la formación temporal del ión complejo $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ que actúa como un compuesto inicial y necesario para la formación de CuO de acuerdo al siguiente esquema de reacción:

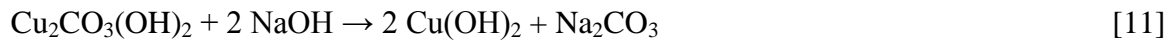




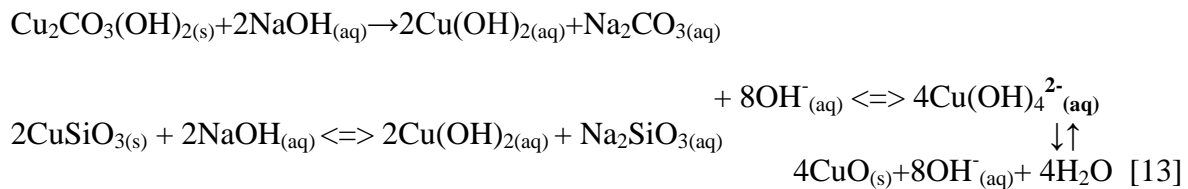
II. TENDENCIAS DE LA LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE



En relación con las partículas que contienen Cu^{2+} , tanto de azurita $\{\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2\}$ como de crisocola $\{\text{CuSiO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}\}$, se facilita la formación de Cu(OH)_2 de acuerdo a las siguientes reacciones:



A partir de un sistema con crisocola, azurita e hidróxido de sodio, las reacciones son:



Como se observa la idea es formar hidróxido de cobre, el cual en solución concentrada de NaOH forma complejos solubles de cobre, mismos que posteriormente pueden cementarse por medio de aluminio. Los complejos solubles analizados tienen la ventaja de formarse bajo condiciones ambiente de presión y temperatura, pero presentan la desventaja de que al paso del tiempo la solución puede formar partículas suspendidas insolubles, debido a la SiO_2 libre y asociada al Cu (en la crisocola) que entra en un “estado de activación química” con los iones OH, sin embargo el Cu de la crisocola termina por disolverse al dejar envejecer la solución. Con un elevado tamaño del mineral únicamente reacciona la crisocola exterior de las partículas, es decir, se dificulta la formación o salida de las “especies activadas”, desde el interior de las partículas gruesas hacia el seno de la solución. La viscosidad del líquido tiene escasa influencia en este grado de disolución (9).

Cabe mencionar que la solución rica debe estar tan concentrada y pura como sea posible, esto facilita el proceso posterior de cementación.





**LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE
COBRE CON REACTIVOS
SÓLIDOS COMO SULFATO
DE AMONIO Y SULFATO DE
SODIO**





III. LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE CON REACTIVOS SÓLIDOS COMO SULFATO DE AMONIO Y SULFATO DE SODIO

III.1 SULFATO DE AMONIO, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

De acuerdo a Sherritt Gordon Mines Ltd (9), se utiliza amoníaco (NH_3) con ácido sulfúrico (H_2SO_4) para lixiviar Ni, Co y Cu.

El NH_3 con el H_2SO_4 forma $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de acuerdo a la siguiente reacción:



Al entrar el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en contacto con un mineral oxidado de Cu (como carbonato) se forma CuSO_4 , de acuerdo a la siguiente reacción:



Como puede existir NH_3 libre, éste complejará el Cu^{2+} del CuCO_3 .



Si existe H_2SO_4 libre en solución forma CuSO_4 al reaccionar con el carbonato de cobre de acuerdo a la siguiente ecuación química:



A diferencia del proceso Sherritt Gordon, el comportamiento químico en el presente trabajo es diferente; al no introducir NH_3 libre se buscará no formar complejos de Cu con el mineral oxidado, como ocurre en la ecuación [16], en lugar de dicho agente lixiviante (NH_3), se introducirá el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que actúa únicamente como sulfatante y no como complejante, según la ecuación [15]. Esto se observa físicamente en la solución color azul celeste, obtenida durante las pruebas de lixiviación en este trabajo, el color es similar al que se produce cuando se lixivian óxidos de Cu con H_2SO_4 , como se observa en la Fig. 9.



FIG. 9. FOTOGRAFÍA QUE MUESTRA EL COLOR AZUL CELESTE, AL LIXIVIAR ÓXIDOS DE Cu CON H_2SO_4 Ó $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Y DE OTRA AZUL MARINO, AL FORMARSE COMPLEJOS AMONIACALES DE Cu.





III. LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE CON REACTIVOS SÓLIDOS COMO SULFATO DE AMONIO Y SULFATO DE SODIO

III.2 SULFATO DE SODIO, Na_2SO_4

La crisocola reacciona con el sulfato de sodio de acuerdo a la siguiente reacción:



Cuando entra en contacto el mineral de Cu con Na_2SO_4 , su comportamiento es similar al que se presenta con el uso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ambos forman CuSO_4 en solución, sin embargo, la reacción transcurre a pH neutro y es muy lenta con el sulfato de sodio, esta situación cambia al disminuir el pH agregando un reactivo ácido.

En el Diagrama 8 se muestran diversas curvas de solubilidad de metales en función del pH, puede observarse que el Cu es soluble a valores de pH cercanos a 7, sin embargo el Fe es muy poco soluble a valores de pH arriba de 4, por lo que en la lixiviación con Na_2SO_4 o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ el Fe presente en el mineral no pasará a solución.

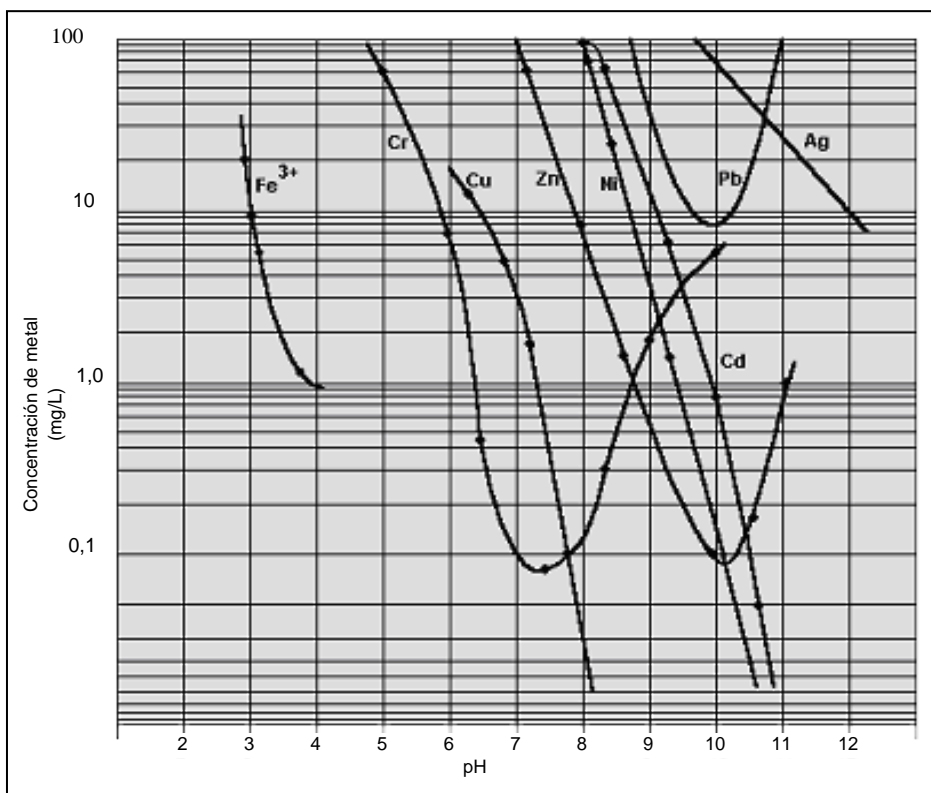


DIAGRAMA 8. DISOLUCIÓN DE DIVERSOS METALES EN FUNCIÓN DEL Ph (8).





III. LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE CON REACTIVOS SÓLIDOS COMO SULFATO DE AMONIO Y SULFATO DE SODIO

Con base en lo antes expuesto (sobre los diferentes agentes) se propone realizar la lixiviación del mineral de cobre con sulfato de amonio, que genera una solución libre de Fe por lo que se evita un proceso de purificación adicional para separarlo, lo que dará ventajas para la operación de precipitación por cementación.

Sin embargo este tipo de solución podría purificarse (por precipitación química o intercambio iónico) para eliminar otras impurezas, lo que permitiría obtener un cemento de cobre de elevada pureza; así mismo sería conveniente que la lixiviación con este tipo de reactivos se efectúe en cascada, con el fin de agotar el mineral y concentrar la solución, esto sucede con frecuencia a nivel industrial, tal es el caso de la Unidad Milpillas Sonora y como se realizó en el presente trabajo. Se busca lograr una solución concentrada y con una pureza aceptable para procesarla en la operación de cementación.

A continuación se consideran algunos aspectos generales químicos y cinéticos de la cementación, que son de utilidad.

III.3 CEMENTACIÓN

La cementación es una operación en la que un metal en solución se precipita, al oxidarse otra sustancia (generalmente otro metal) en la misma, mediante una reacción de oxidoreducción. El metal más activo reduce los cationes metálicos (pueden formar parte de un ión complejo) los cuales pasan a la forma elemental, es decir, estos precipitan desde la solución, mientras que el metal más activo permanece en esta (10).

La reducción consiste en la ganancia de electrones, los reductores se clasifican de la siguiente manera:

Reductores que no permiten la regeneración del solvente.

- Cementación

Reductores que permiten la regeneración del solvente.

- Reducción electrolítica (electro beneficio)
- Reducción térmica y condensación de solventes amoniacales
- Reducción por presión con H_2 , CO , y SO_2 .

Las bases teóricas establecidas por Nernst, permiten clasificar a los metales de acuerdo a su presión de disolución, resultando la serie electromotriz; el concepto “presión de disolución” permite medir la tendencia de un metal para pasar a su forma iónica en solución (11).





III. LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE CON REACTIVOS SÓLIDOS COMO SULFATO DE AMONIO Y SULFATO DE SODIO

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln K$$

Sustituyendo

$$nFE = RT \ln \frac{P}{p}$$

Despejando E

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

Donde:

P=Presión de disolución electrolítica del metal

p= Presión osmótica de los iones metálicos

Para determinar la presión osmótica se puede sustituir el valor de la concentración C, el valor de la presión de disolución se relaciona con el voltaje (E) entre los electrodos de una celda electroquímica particular.

La separación del Cu de soluciones acuosas se lleva a cabo por:

- 1.- Intercambio iónico
- 2.- Electrólisis directa
- 3.- Precipitación química
- 4.- Cementación

En las soluciones acuosas existen diferentes concentraciones de Cu según el proceso de lixiviación, además estas contienen diversas impurezas como Fe, Mg y Cl.

En tanto que en la electrolisis directa, precipitación química e intercambio iónico, la concentración tiene una gran influencia en estos procesos; la cementación por chatarra de Fe, es menos dependiente, por eso se utiliza para soluciones diluidas.

Como principales desventajas de la cementación industrial se pueden mencionar: la baja velocidad de reacción, el consumo de reductor y las impurezas del cementado.





III. LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE CON REACTIVOS SÓLIDOS COMO SULFATO DE AMONIO Y SULFATO DE SODIO

Tabla V Muestra la serie electromotriz de cationes a 25 °C y a=1 mol/l (11)

Li/Li ⁺	-3.01	Cr/Cr ²⁺	-0.86	Cu/Cu ²⁺	+0.34
Rb/Rb ⁺	-2.98	Zn/Zn ²⁺	0.73	Co/Co ³⁺	+0.4
Cs/Cs ⁺	-2.92	Cr/Cr ³⁺	-0.71	Ru/Ru ²⁺	+0.45
K/K ⁺	-2.92	Ga/Ga ³⁺	-0.52	Cu/Cu ⁺	+0.52
Ba/Ba ²⁺	-2.92	Ga/Ga ²⁺	-0.45	Te/Te ⁴⁺	+0.56
Sr/Sr ²⁺	-2.89	Fe/Fe ²⁺	-0.41	Po/Po ³⁺	+0.56
Ca/Ca ²⁺	-2.84	Cd/Cd ²⁺	-0.402	Rh/Rh ²⁺	+0.6
Na/Na ⁺	-2.713	In/In ³⁺	-0.34	Po/Po ²⁺	+0.65
La/La ³⁺	-2.4	Ti/Ti ⁺	-0.335	Os/Os ²⁺	+0.7
Mg/Mg ²⁺	-2.38	Co/Co ²⁺	-0.27	Rh/Rh ³⁺	+0.7
Y/Y ³⁺	-2.1	In/In ⁺	-0.25	Tl/Tl ³⁺	+0.71
Th/Th ⁴⁺	-2.06	Ni/Ni ²⁺	-0.23	Hg ₂ /Hg ₂ ²⁺	+0.798
Sc/Sc ³⁺	-2.0	Mo/Mo ³⁺	-2.0	Ag/Ag ⁺	+0.799
Ti/Ti ²⁺	-1.75	Sn/Sn ²⁺	-0.140	Pb/Pb ⁴⁺	+0.80
Be/Be ²⁺	-1.70	Pb/Pb ²⁺	-0.126	Pd/Pd ²⁺	+0.83
U/U ³⁺	-1.7	Fe/Fe ³⁺	-0.036	Hg/Hg ²⁺	+0.854
Al/Al ³⁺	-1.66	D ₂ /2D ⁺	-0.003	Ir/Ir ³⁺	+1.0
V/V ²⁺	-1.5	H ₂ /2H ⁺	0.00	Pt/Pt ²⁺	+1.2
U/U ⁴⁺	-1.4	Bi/Bi ³⁺	+0.2	Au/Au ³⁺	+1.42
Nb/Nb ³⁺	-1.1	Sb/Sb ³⁺	+0.24	Ce/Ce ³⁺	+1.68
Mn/Mn ³⁺	-1.05	As/As ³⁺	+0.3	Au/Au ⁺	+1.7





III. LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE CON REACTIVOS SÓLIDOS COMO SULFATO DE AMONIO Y SULFATO DE SODIO

Tabla VI Muestra la serie electromotriz de aniones (11)

Te^{2-}/Te	-0.92	$\text{Cl}_2^-/\text{ClO}_2(\text{g})$	+1.15
$\text{Te}_2^{2-}/2\text{Te}$	-0.84	$2\text{Cl}^-/\text{ClO}_2(\text{g})$	+1.358
Se^{2-}/Se	-0.78	$2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2(\text{Los.})$	+1.4
S^{2-}/S	-0.51	OH^-/OH	+1.4
$\text{OH}^-/\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	-0.401	$2\text{F}^-/\text{F}_2(\text{g})$	+2.85
Re^-/Re	-0.4		
$2\text{J}^-/\text{J}_2(\text{fest})$	+0.536		
$2\text{J}^-/\text{J}_2(\text{Los.})$	+0.62		
$2\text{CNS}^-/(\text{CNS})_2$	+0.77		
$2\text{Br}^-/\text{Br}_2(\text{fl})$	+1.066		
$2\text{Br}^-/\text{Br}_2(\text{g})$	+1.08		
$2\text{Br}^-/\text{Br}_2(\text{Los})$	+1.09		

Tabla VII Muestra la serie electromotriz redox (11)

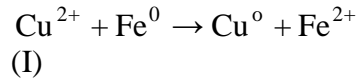
$[\text{CO}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{CO}(\text{CN})_4]^{3-}$	-0.83	$\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$	+0.53
$\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$	-0.8	$3\text{J}^-/\text{J}_3^-$	+0.535
$\text{Ga}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$	-0.65	$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_4^-$	+0.54
$2\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$	-0.51	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}/[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$	+0.73
$\text{In}^{2+}/\text{In}^{3+}$	-0.45	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$	+0.783
$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	-0.43	$\text{OsCl}_6^{3-}/\text{OsCl}_6^{2-}$	+0.85
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$	-0.41	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}^{2+}$	+0.906
$\text{WCl}_5^{2-}/\text{WCl}_5^-$	-0.4	$\text{IrCl}_6^{3-}/\text{IrCl}_6^{2-}$	+1.02
$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$	-0.37	$3\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$	+1.05
$\text{In}^+/\text{In}^{2+}$	-0.35	$[\text{Fe}^{2+}\text{-o-Phenanthrolin}]$	
$\text{Mo}^{3+}_{(\text{grun})}/\text{Mo}^{3+}$	-0.25	$[\text{Fe}^{3+}\text{-o-Phenanthrolin}]$	+1.14
$\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$	-0.255	$[\text{Fe}^{2+}\text{ Nitrophenanthrolin}]$	
$\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$	-0.22	$[\text{Fe}^{3+}\text{ Nitrophenanthrolin}]$	+1.25
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	+0.1	$\text{Ti}^+/\text{Ti}^{3+}$	+1.28
$\text{Mo}^{3+}_{(\text{rot})}/\text{Mo}^{5+}$	+0.11	$\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}$	+1.29
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$	+0.15	$(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}(\text{en}), 1 \text{ mol. H}_2\text{SO}_4)$	+1.44
$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$	+0.159	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	+1.51
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	+0.36	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$	+1.69
$\text{U}^{4+}/\text{U}^{6+}$	+0.4	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	+1.842





III. LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE CON REACTIVOS SÓLIDOS COMO SULFATO DE AMONIO Y SULFATO DE SODIO

La cementación de Cu, desde solución acuosa se representa con la siguiente reacción (12):



La solución generalmente ácida de CuSO_4 (en movimiento) entra en contacto con el Fe para que se reduzcan los iones de Cu^{2+} y se depositen, en forma de polvo sobre la superficie del reductor. Un cemento típico de Cu contiene de 80 a 90% de Cu, de 0 a 2% de hierro, 0.5 % de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ y O_2 enlazado al Cu y Fe, por lo que requiere de refinación posterior. La fuerza motriz para el proceso la proporciona el potencial electroquímico de la reacción, establecido por la diferencia entre potenciales de media celda de la reducción del Cu^{2+} y la oxidación del Fe^0 , entonces:

$$E_{\text{celda}} = E_{(\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0)} - E_{(\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^0)} \quad (\text{II})$$

Estos se relacionan con los potenciales electroquímicos estándar y las actividades de los iones en solución, mediante la ecuación de Nerst:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - RT/2F \ln 1/a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (\text{III})$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 - RT/2F \ln 1/a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (\text{IV})$$

En donde:

T= Temperatura en °K

F=Constante de Faraday (96,500 coulomb/peso equivalente gramo)

R=Constante de los gases ideales (8.31 J/gmol°K)

Restando la ecuación (IV) de la (III), se obtiene el potencial de la celda de la reacción (I):

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 - RT/2F \ln(a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Cu}^{2+}}) \quad (\text{V})$$

Encontrando los valores en la tabla V de la serie electromotriz de cationes, se tiene:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = 0.34$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0.41$$

Entonces, se tiene que:

$$E_{\text{celda}} = 0.75 - RT/2F \ln(a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Cu}^{2+}}) \quad (\text{VI})$$





III. LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE CON REACTIVOS SÓLIDOS COMO SULFATO DE AMONIO Y SULFATO DE SODIO

La reacción (I) procederá una vez que el potencial de la celda de la ecuación (VI) tienda a 0.0 volt, ya que de esta manera alcanzará el equilibrio y la relación de actividades toma el siguiente valor (12):

$$a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{25}$$

Por lo que significa que no se requiere de aplicar un potencial externo (corriente eléctrica) para cementar el Cu con Fe, que en teoría tiende al 100%. Sin embargo cabe aclarar que el consumo de energía no es cero realmente ya que el proceso requiere de una transferencia de electrones hacia el ión del metal que se pretende recuperar. Esto da pauta para observar que es posible cementar con hierro

III.4 CINÉTICA DE LA CEMENTACIÓN DE Cu POR Fe

De acuerdo al estudio cinético de cementación de Cu por Fe realizado por Nadkarni y Wadsworth (13), el incremento de temperatura favorece al proceso de cementación, también encuentran que mayor velocidad de agitación se reduce el tiempo de reacción, debido a que el proceso está controlado por difusión, es decir, los iones de Cu^{2+} en solución se desplazan, desde su punto de localización, hasta la superficie del cementante. Sin embargo, cuando la agitación es muy intensa el sistema cambia a otro proceso por control químico, con esto el tiempo de cementación se reduce notablemente, tal como se observa en la siguiente gráfica de la Fig. 10 a una velocidad de agitación de 3600 rpm.

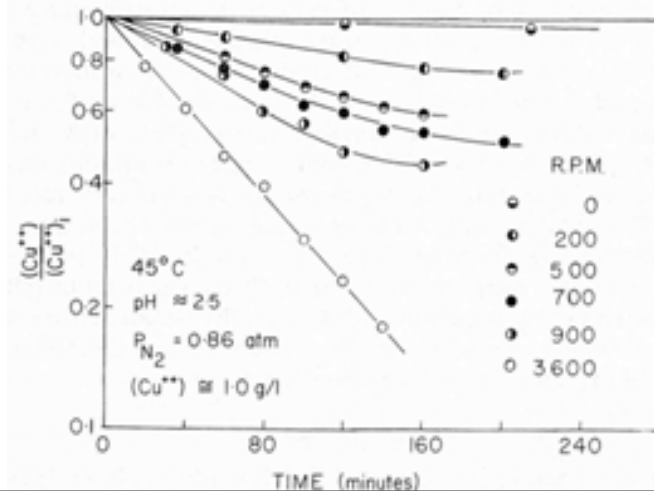


FIG. 10. GRÁFICA QUE MUESTRA LA FRACCIÓN DECIMAL DE Cu RESIDUAL, DESPUÉS DE SER REDUCIDO POR Fe, A DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITACIÓN.





III. LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE CON REACTIVOS SÓLIDOS COMO SULFATO DE AMONIO Y SULFATO DE SODIO

Nadkarni y Wadsworth (13) también estudiaron el efecto del pH, durante la cementación de CuSO_4 con Fe, encontraron que al disminuir el pH la cementación se favorece, tal como se observa en la Fig.11. En cualquier prueba se observa un incremento de pH a medida que transcurre la cementación, porque se consume H_2SO_4 al reaccionar con el reductor Fe, al reducirse el Cu^{2+} del CuSO_4 .

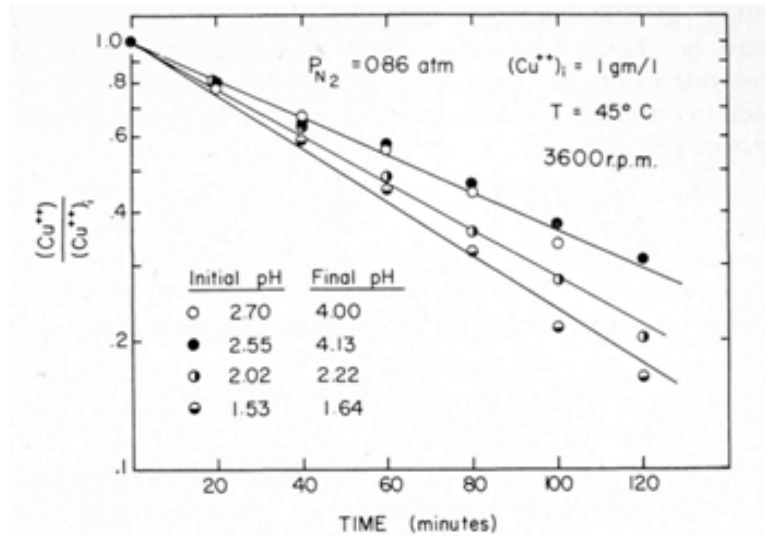


FIG. 11. GRÁFICA QUE MUESTRA LA FRACCIÓN DECIMAL DE Cu RESIDUAL, DESPUÉS DE SER REDUCIDO POR Fe, A DIFERENTES VALORES DE pH INICIAL EN LA SOLUCIÓN.

Por lo tanto y en base a todos los elementos analizados se procede a lo siguiente:

El cobre que se pretende cementar, se obtiene lixiviando previamente mineral con sulfato de amonio, esto en teoría deberá proporcionar una solución cuprífera libre de fierro (ya que la disolución transcurre a pH neutro), sin embargo al cementar con Fe se estudiará la cementación bajo diferentes condiciones de pH, debido a que teóricamente el Fe no se disuelve bajo condiciones de pH mayores de 2.5, de acuerdo también con la Fig. 11 donde se observa que la cementación de Cu por Fe es más eficaz a medida que el pH inicial es menor.





CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL





IV.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE $(\text{Cu-NH}_4)_2\text{SO}_4$

La muestra del mineral oxidado de Cu, para el presente estudio, proviene de Guerrero, Méx., se le efectuó un análisis químico, presentando la siguiente composición porcentual:

TABLA VIII. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MINERAL DE ESTUDIO

Cu	Pb	Zn	Fe	As	Sb	CaCO ₃	SiO ₂	S
8.8	0.01	0.13	11.30	1.47	0.11	0.34	46.09	0.23

En experimentos preliminares se observó que el mineral oxidado de Cu se solubiliza en solución de H_2SO_4 , lo cual dio pauta para lixiviarlo con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, con el objeto de formar también CuSO_4 .

Antes de realizar las pruebas definitivas, de cementación de Cu con Fe, se preparó la solución rica que generó el sistema $\text{Cu-(NH}_4)_2\text{SO}_4$, para lo cual se trituro el mineral de Cu, como se muestra en la figura 12, después se pulverizo la muestra a un tamaño de -100 mallas Fig. 13.



FIG. 12. FOTOGRAFÍA DE LA MUESTRA DE MINERAL ÓXIDADO DE Cu TRITURADO.



FIG. 13. FOTOGRAFÍA DE MUESTRA DEL MINERAL ÓXIDADO DE Cu PULVERIZADO, PARA GENERAR LA SOLUCIÓN RICA DE $\text{Cu-(NH}_4)_2\text{SO}_4$





IV. PARTE EXPERIMENTAL

Para la lixiviación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, se tomaron en cuenta los mejores resultados de lixiviación obtenidos en (14), pero con la diferencia de que, se incrementaron los tiempos de lixiviación y se realizaron re-extracciones, hasta agotar el Cu del mineral y obtener una cantidad suficiente de solución rica, esto se observa en la figura 14. La solución rica de Cu, con una concentración de 11.5 g de Cu/ l, fue decantada para separarla del mineral estéril y de los sólidos suspendidos, además, se le realizaron pruebas preliminares de cementación con Fe a diferentes tiempos (6, 12, 24 y 48 h) para asegurarse de su estabilidad, en la figura 15 se observa la solución de trabajo.

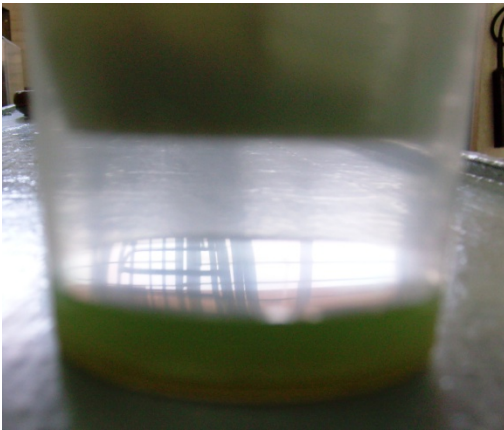


FIGURA 14. FOTOGRAFÍA DE LA SOLUCIÓN $\text{Cu}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, PREVIO A LA DECANTACIÓN.

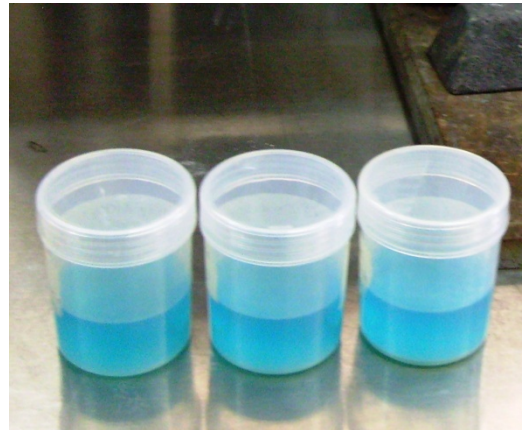


FIGURA 15. FOTOGRAFÍA DONDE SE MUESTRA LA SOLUCIÓN DE TRABAJO $\text{Cu}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Tabla IX. Composición de Cu y condiciones de la solución de trabajo

Solución de trabajo	Concentración	pH	Temp.	Presión	Conc. de Fe
	11.5 g de Cu/l	7.2	25 °C	1 Atm	Trazas





IV.2 DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS DE CEMENTACIÓN

Una vez que se cuenta con la solución rica estabilizada y caracterizada (sistema Cu-(NH₄)₂SO₄) producto de la lixiviación del mineral, se procede a realizar los experimentos de cementación del Cu con el Fe elemental. Para realizar un experimento se agregan 20 ml de solución rica a cada uno de 4 recipientes de plástico inerte, posteriormente se les agrega una masa determinada de partículas de Fe cilíndrico -de igual longitud (≈1 cm) y con un diámetro de 1 mm- para iniciar la cementación.

Los 4 recipientes presentan las mismas condiciones experimentales, pero diferentes tiempos de disolución, el primero dura cementándose 1 h el segundo 2 h el tercero 3 h y el cuarto 4 h. Esto se realiza siguiendo un plan estandarizado, empleado para otros estudios de cementación y lixiviación (10 y 15). La cementación se interrumpe al transcurrir el tiempo de 1 h del primer recipiente, se asientan el reductor residual y el precipitado, se decantan, lavan, secan y se separa el Cu raspando la superficie del reductor. Como el depósito no es muy adherente el Cu se desprende por fricción y se pesa (también el Fe). En la figura 16 se observa el precipitado de Cu decantado, lavado, secado y separado, en tanto en la figura 17 se observa el cementante una vez que se separo el Cu precipitado.

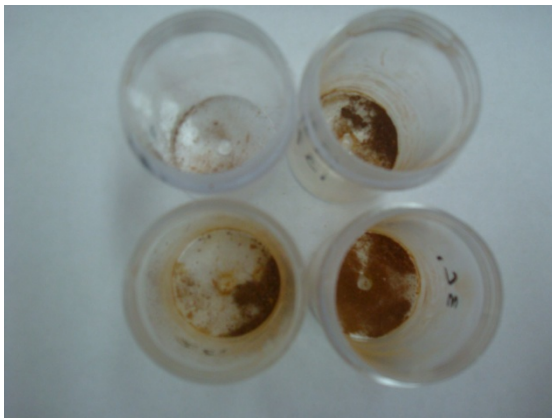


FIGURA 16. Fotografía del Cu separado del Fierro desde los recipientes en cementación de la solución.



FIGURA 17. Fotografía del cementante una vez que se separó el Cu cementado.





IV. PARTE EXPERIMENTAL

La solución estéril se ataca con H_2SO_4 y se le re-extrae el Cu residual, también por cementación con Fe, para cerrar el balance metalúrgico Fig. 18. Con cada recipiente restante se realiza la misma operación, al transcurrir su tiempo previsto de cementación.

Se establece un diseño experimental considerando que para el análisis de resultados se formen gráficas de 3 experimentos a diferente: masa de cementante, diámetro de reductor, temperatura, velocidad de agitación, concentración de $(NH_4)_2SO_4$ y adición de H_2SO_4 .

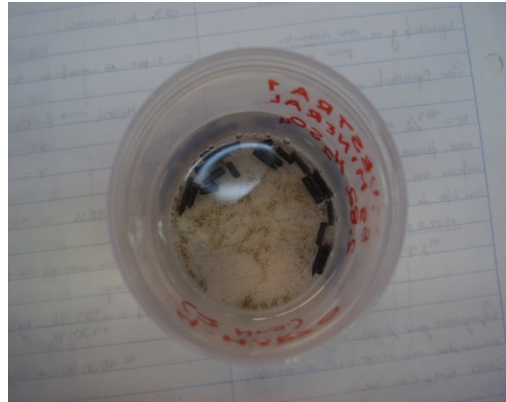


FIGURA 18. Fotografía de la solución estéril atacada con H_2SO_4 para la re-extracción del Cu.





CAPITULO V

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

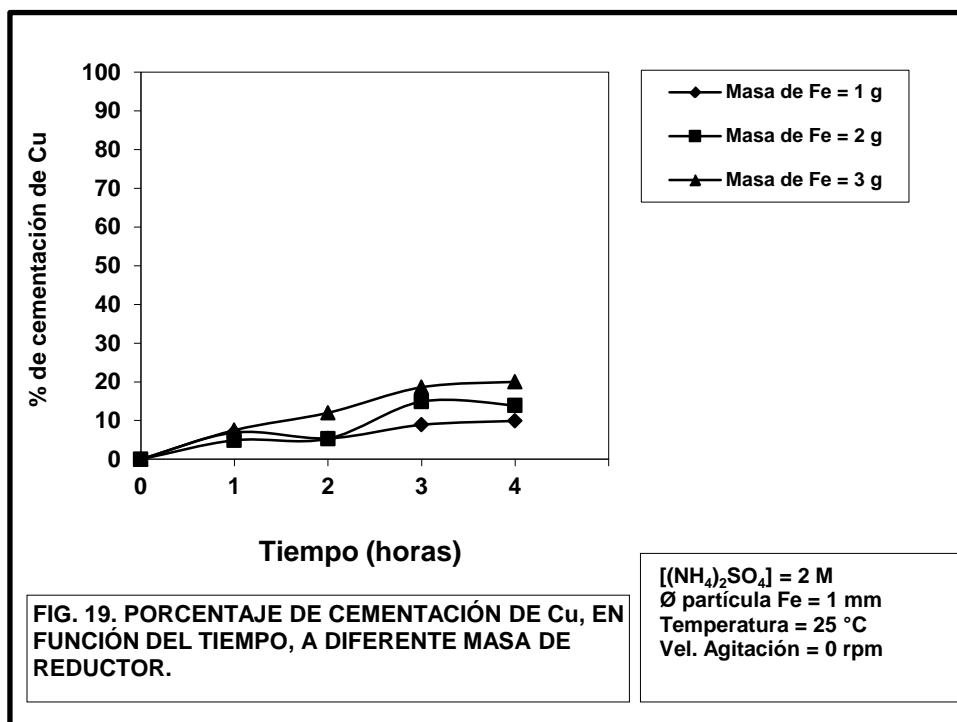




En las figuras 19 a 24 se presentan gráficamente los resultados experimentales de la cementación de Cu con Fe; en cada uno de los correspondientes ejes de ordenadas se grafica el porcentaje de cementación de Cu y en el de las abscisas el tiempo en horas.

V.1 INFLUENCIA DE LA MASA DEL Fe REDUCTOR EN LA VELOCIDAD DE CEMENTACIÓN DE Cu.

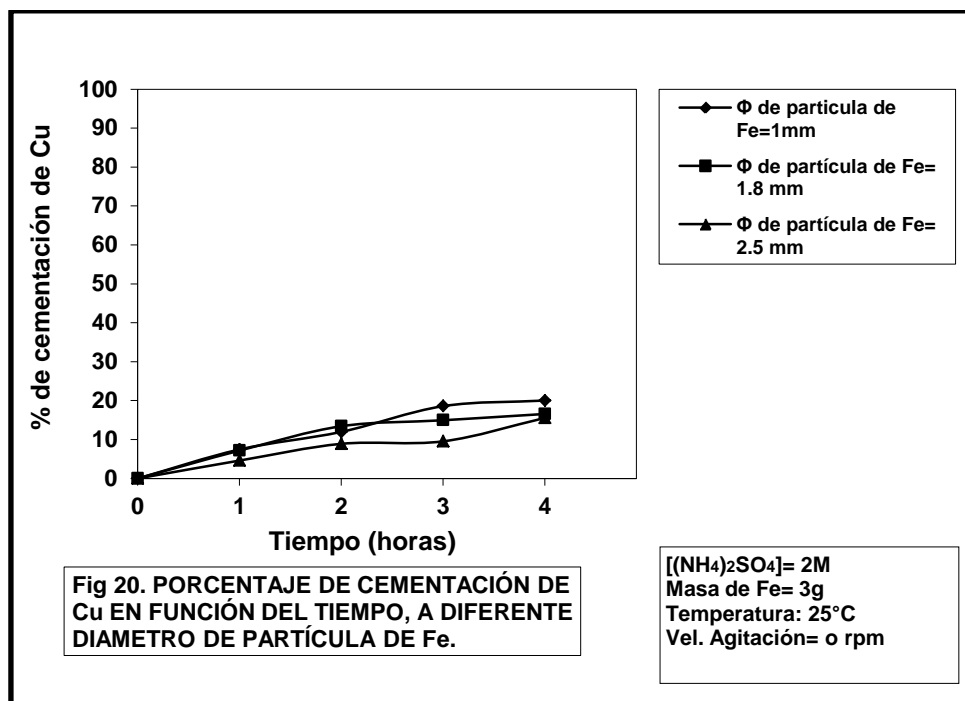
En la Fig. 19 se muestra el comportamiento gráfico de la cementación de Cu a tres diferentes masas de Fe reductor. Se presenta una variación casi lineal en los porcentajes de cementación en función del tiempo con las tres masas de reductor, así como bajos porcentajes de cementación (máximo 20 %). Se logra mayor precipitación de Cu con mayor superficie de reductor; lo cual significa que el proceso de precipitación se favorece a mayor cantidad de superficie en el reductor y este efecto es más notable para un proceso controlado por reacción química, como parece ser el presente caso.





V.2 INFLUENCIA DEL DIÁMETRO (Φ) DEL Fe REDUCTOR EN LA VELOCIDAD DE CEMENTACIÓN DE Cu.

En la Fig. 20 también se presenta una variación casi lineal en los porcentajes de cementación a tres diferentes diámetros de reductor y, de forma similar a la Fig. 19, existen bajos porcentajes de cementación de Cu (máximo 20 %). Un mayor porcentaje de precipitación a menor diámetro se debe al incremento superficial del reductor.



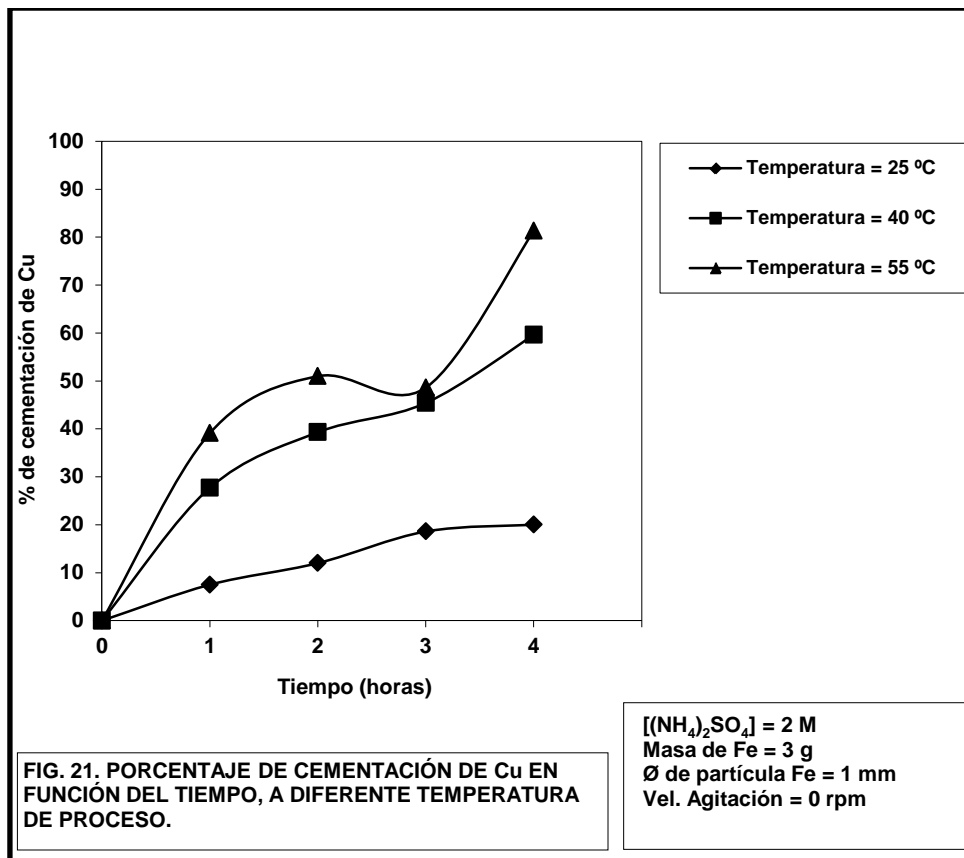
El efecto a menor diámetro es similar al que se tiene al aumentar la masa, es decir, existe un incremento en el área de reacción del reductor, que favorece al mecanismo por control superficial. Las bajas velocidades y recuperaciones de cementación, observadas en las dos gráficas anteriores, se deben a que la superficie del reductor es muy baja (debe existir mayor cantidad y menor tamaño de partícula de Fe para incrementar la velocidad y recuperación en el proceso).





V.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE CEMENTACIÓN DE Cu.

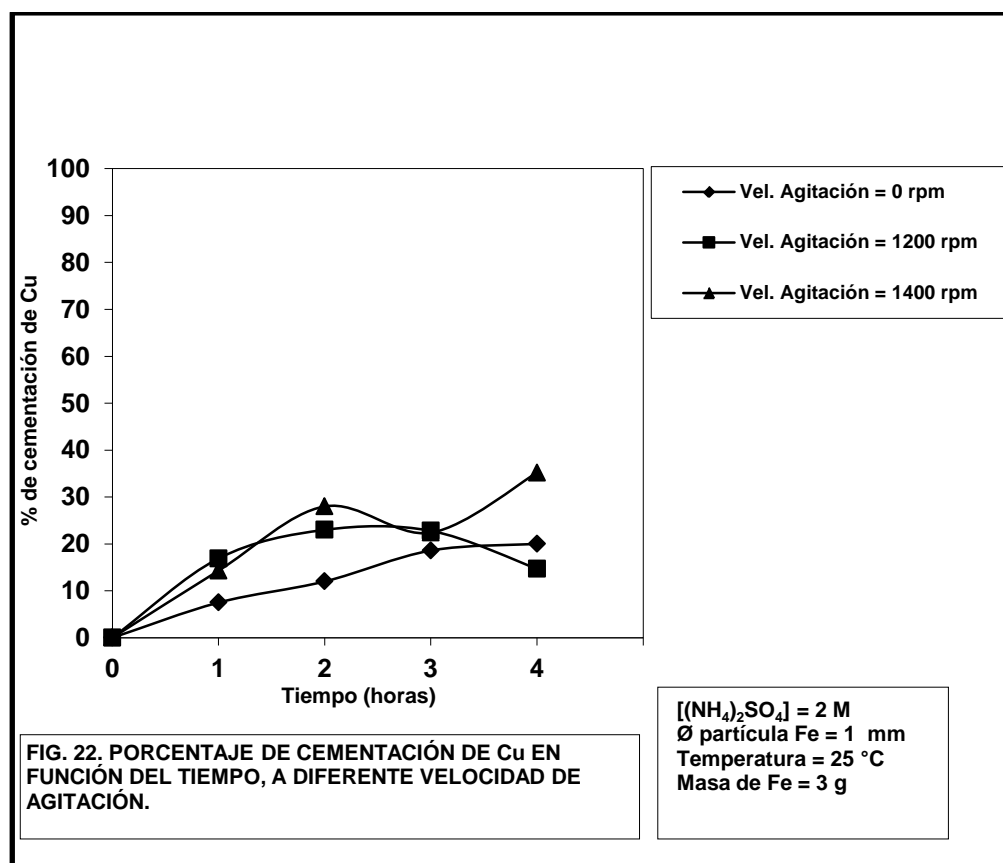
En la Fig. 21 se presenta el efecto del cambio en la temperatura, se observa que para las tres diferentes magnitudes estudiadas existe una variación casi lineal en los porcentajes de cementación en función del tiempo y, un crecimiento sensible en la velocidad de cementación al pasar de 25 °C a 40 °C y de 40 °C a 55 °C. Este comportamiento es característico para procesos químicos cuyo control de velocidad de reacción se debe a la superficie de reacción y no a la transferencia de masa.





V.4 INFLUENCIA QUE TIENE LA AGITACIÓN DURANTE EL PROCESO DE CEMENTACIÓN DE Cu.

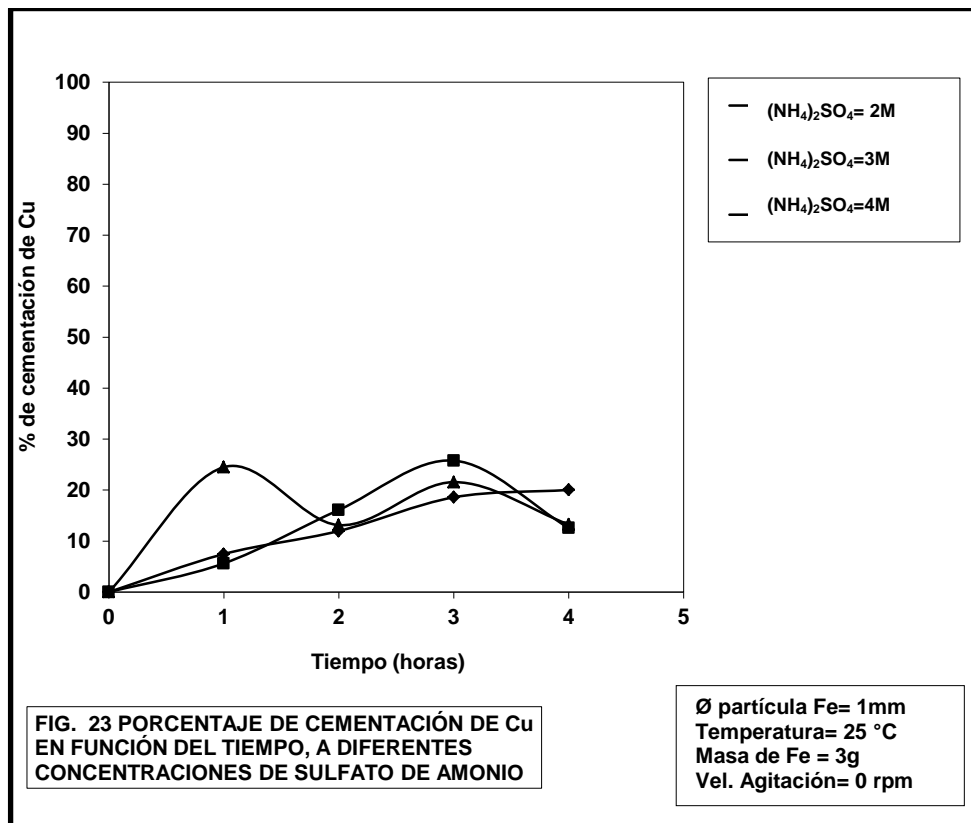
En la Fig. 22 se presentan los resultados al cambiar el régimen de agitación, se observa un modesto incremento en la velocidad y recuperación al incrementar la velocidad de agitación, lo cual permite pasar de un 20 % a un 35 % de recuperación de Cu, esto está de acuerdo con la afirmación de que el proceso se encuentra controlado por reacción superficial.





V.5 INFLUENCIA QUE TIENE EL INCREMENTO EN LA CONCENTRACIÓN DEL SULFATO DE AMONIO DURANTE EL PROCESO DE CEMENTACIÓN DE Cu.

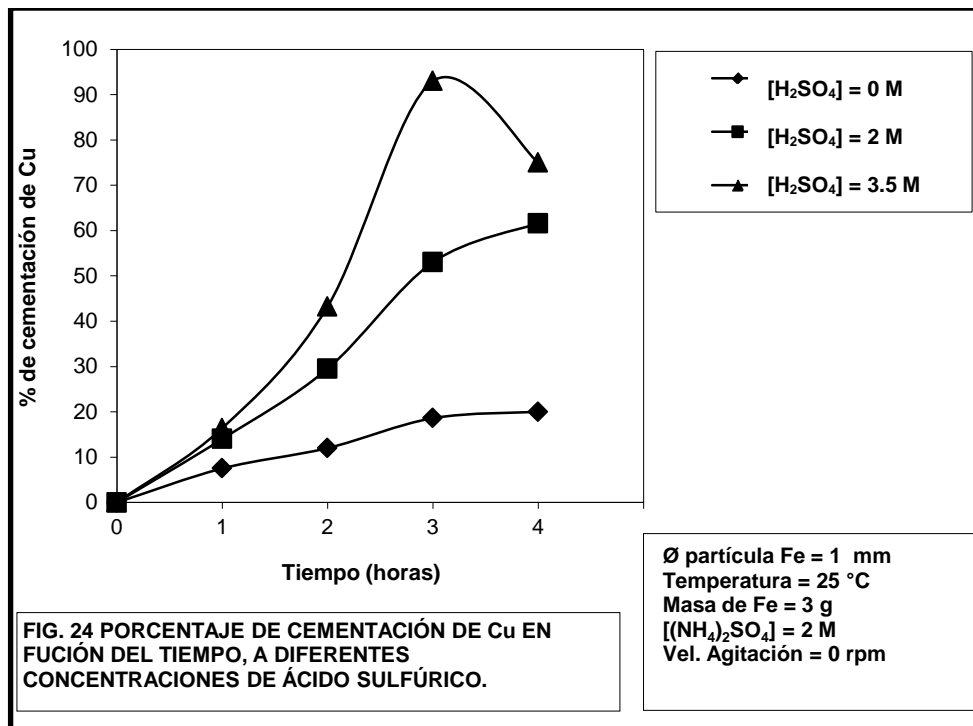
En la Fig. 23 se observa que existe una ligera diferencia en la precipitación de Cu al variar la concentración del reactivo; con mayor proporción de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es más estable el CuSO_4 en solución, por lo que se inhibe la reacción de cementación de Cu por el Fe. La cementación debe ocurrir por la transferencia del SO_4^{2-} desde el CuSO_4 al Fe^{2+} , éste se forma por la acción del O_2 disuelto en solución sobre el Fe elemental, es decir el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ no acompleja al Fe, de ser así, se incrementaría la velocidad de cementación y recuperación con la mayor concentración del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.





V.6 INFLUENCIA QUE TIENE LA ADICIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO A LA SOLUCIÓN RICA DE Cu DURANTE LA CEMENTACIÓN.

En la Fig. 24 se muestra la influencia que tiene la adición de H_2SO_4 a la solución rica de Cu durante la cementación, se observa que se presenta gran diferencia en la precipitación de Cu, la cual es más favorable al incrementarse la proporción de H_2SO_4 en solución. Con mayor presencia de H_2SO_4 se disuelve más fácil el Fe que genera mayor cantidad de electrones para la reducción del Cu. Al analizar la situación se puede observar que cambia el mecanismo por control superficial (sin el H_2SO_4), a otro por transferencia de masa, precisamente del H_2SO_4 hacia el reductor. La adición de H_2SO_4 durante la cementación de Cu se requiere como agente sulfatante para el Fe, no es desventaja porque no se emplea como agente de lixiviación del mineral de Cu, no va a disolver Fe del mineral, ya que puede controlarse desde la solución estéril que se recicla a la lixiviación.



Resumiendo, la cementación de la solución de sulfato de Cu con sulfato de amonio a un pH neutro presenta bajas velocidades y recuperación, debido a que no hay disolución de Fe (cementante) Figuras 20 y 21; sin embargo si se aumenta la temperatura se incrementan estos rubros (velocidad y recuperación) porque a mayor temperatura o concentración de ácido se disuelve Fe.





V.7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- En pruebas preliminares para producir la solución de trabajo, se determina que la lixiviación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de minerales oxidados de Cu es factible, porque se puede obtener una solución de Cu relativamente concentrada hasta con 11.5 g l^{-1} , sin disolver Fe.
- La cementación de Cu con Fe desde soluciones de $\text{Cu}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ está controlada por reacción química superficial, se logran recuperaciones hasta del 95 %, al elevar la temperatura o adicionando H_2SO_4 al sistema, ambas ocurren en condiciones estáticas.
- Se recomienda cementar agregando ácido sulfúrico, ya que de otra forma se requeriría aumentar la temperatura para recuperar los valores de Cu, lo que elevaría los costos del proceso. Si no se eleva la temperatura ni se agrega H_2SO_4 la recuperación es del 20% para los tiempos analizados, como se observa en las figuras 22 y 23.
- Es necesario realizar más experimentos a mayores tiempos de cementación (sin agitación), incrementando la temperatura conjuntamente con la concentración de ácido sulfúrico.
- En una futura investigación se debería analizar el costo de elevar la temperatura y/o adicionar ácido sulfúrico durante la cementación ver diagrama 9.
- Con base en los resultados experimentales se propone una posible aplicación de lixiviación-cementación de Cu. En un sistema de lixiviación dinámica se sugiere implementar trituración primaria-secundaria, molienda-agitación, separación de sólidos-clarificación y finalmente la cementación agregando ácido sulfúrico que favorece al proceso; se espera recuperar valores $> 90\%$ de Cu, diagrama 9.



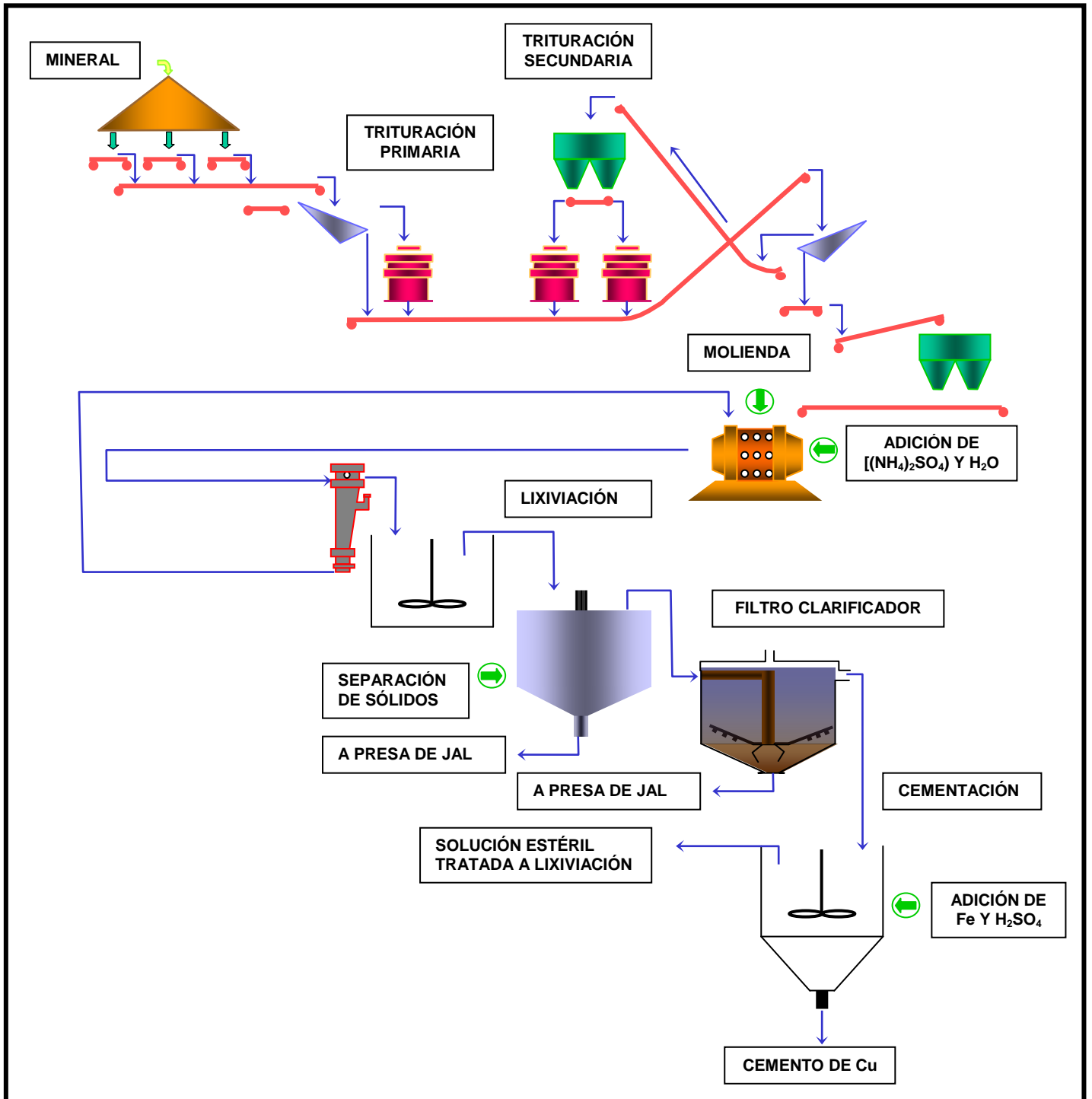


DIAGRAMA 9. DIAGRAMA DE FLUJO PROPUESTO PARA UN PROCESO CONTINUO DE CEMENTACIÓN DE Cu A NIVEL PLANTA PILOTO.





1. Cámara Minera de México, “Informe Anual 2007”.
2. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 9, 6^a edición, Ed. Wiley-Vch, 1984, Alemania, pp. 364-368.
3. Biswas K. A. Davenport G. W. “El Cobre Metalurgia extractiva”, Ed. Limusa, 1993, pp. 282,286-291,298-301, 325.
4. Van Arsdale, D. George, “Hidrometalurgia de Metales Comunes”, 1^a edición, México. Unión Tipográfica, Editorial Hispano Americana 1965, pp. 76, 329.
5. Habashi Fathi, “Hydrometallurgy”, 2^a edición, Universidad de Laval, Quebec, Canadá 1999, pp. 128, 140-141, 273.
6. Ortiz Martínez Arturo, “Lixiviación Ácida de Minerales Oxidados de Cobre (Crisocola) con poca disolución de Fe al utilizar KHSO_4 ”, Tesis Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2012, pp. 52-55.
7. Espinoza Ortega Oscar, “Obtención de MnO_2 grado batería partiendo de un mineral de baja ley”, Tesis Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2001, pp. 10.
8. Yannick Cudennec y André Lecerf, “The transformation of the $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO revisited”, Solid State sciences, vol 5, issues 11 y 12, 2003, pp. 1471-1474.
9. D. J. I. Evans, et.al. “Production of metals by Gaseous Reduction from Solution-Processes and Chemistry”, Advances in Extractive Metallurgy, The Institution of Mining and Metallurgy, 44 Portland Place, London, W.I, 1968, pp. 831,840-844,846-850, 888-893.
10. Villar Andrade A. Rafael, “Lixiviación alcalina con hidróxido de sodio de un sulfuro Pb-Zn parcialmente oxidado y recuperación de los valores metálicos por cementación con aluminio”, Tesis, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2009, pp. 27.
11. Ornelas Tabares Jorge, “Desarrollo en el proceso de cementación para Cu y Zn”, III Encuentro sobre concentración de minerales, Instituto de Metalurgia, Universidad de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P. México, 1985, pp. 1-11.
12. Márquez M. M., Ornelas T. J. y Contreras O G. “Análisis de aplicabilidad de la cementación de metales desde diversos tipos de solución” XX Congreso Internacional en Metalurgia Extractiva, Hermosillo, Sonora, México, 18-20 de mayo de 2011.





13. R. M. Nadkarni, M. E. Wadsworth, “Kinetic Study of the Cementation of Copper with Iron”, *Advances in Extractive Metallurgy*, The Institution of Mining and Metallurgy, 44 Portland Place, London, W.I, 1968, pp. 918-941.
14. Márquez Martínez M., Ornelas Tabares Jorge, Contreras O. G., Garza G-V. C. E., y Rosique N.F. presentación “Lixiviación y cementación de Cu con Fe desde soluciones de Sulfato de Amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ ” IV Simposio sobre la investigación y desarrollo en la Facultad de Ingeniería, UNAM, 2007.
15. Márquez Martínez Miguel, Ornelas Tabares Jorge, Contreras Ordaz Guadalupe. “Lixiviación alcalina de una Mena de Óxidos de Cu a presión atmosférica”, XII Encuentro sobre procesamiento de minerales, Instituto de Metalurgia Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Cd. San Luis Potosí, México, 11-13 de Octubre de 2006.

