

Proceso para la lixiviación con Cu+2

**para “Cementos de Cobre” procedentes de Refinerías de
Zinc conteniendo contaminantes variados.**

Consideraciones iniciales

Las refineras de Zinc obtienen estos "Cementos de Cobre" durante el tratamiento de purificación de sus soluciones de Zinc, destinadas a la obtención de Zinc metálico, mediante los procesos de electrodeposición/fusión.

Estos cementos contienen diversos elementos, aparte de los principales Cobre y Zinc, que se consideran contaminantes, como el Cadmio, Plomo, Níquel, Cobalto, Manganeso y otros, además de contener, en proporción diversa, óxidos de cobre, zinc y otros, debido al mayor o menor tiempo que hayan estado expuestos al ambiente.

Por lo anterior, si se tratase de recuperar los metales principales Zinc y Cobre, mediante un procesado simple de lixiviación con ácido sulfúrico, éste disolvería inmediatamente los óxidos y metales más solubles en este ácido, obteniéndose una solución igualmente contaminada; por tanto y con el fin de disolver el Zinc y los otros metales contaminantes del Cemento de Cobre sin disolver los óxidos, aplicaremos **como disolvente el ión Cu+2, en la forma de una solución de Sulfato de Cobre, la que, posteriormente, provendrá del mismo proceso en su etapa de obtención de este sulfato.**

La composición final de estos varía y tienen composiciones típicas, como la que sigue, de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla:

Análisis	Cajamarquilla	"CEMENTO COBRE"
Lote LQ-1680		
Cu	%	60.00%
Zn	%	12.00%
Fe	%	0.14%
Cd	%	4.00%
Mn	%	0.40%
Co	%	0.02%
Pb	%	4.00%

Análisis	Cajamarquilla	"CEMENTO COBRE-COBALTO"
Lote LQ-1680		
Cu	%	13.00%
Zn	%	25.00%
Fe	%	0.20%
Cd	%	10.00%
Mn	%	0.01%
Co	%	1.00%
Pb	%	2.00%

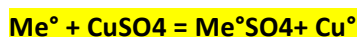
O el Cemento de Cobre de la Refinería SIDECH (Bélgica)

Anàlisis	SIDECH	
Cu	%	53.68%
Zn	%	10.00%
Fe	%	0.19%
Cd	%	6.66%
Ni	%	0.52%
Pb	%	2.34%
% Cu Oxidado:	%	31.30%
Zinc soluble	%	0.01%
Zinc metálico	%	9.99%
Cadmio soluble	%	0.01%
Cadmio metálico	%	6.65%

En donde el Cobre se halla en estado metálico y oxidado (tanto más oxidado cuanto más tiempo haya estado expuesto al ambiente). El Zinc se halla, principalmente, como Sulfato de Zinc soluble (solución englobada dentro del "cemento" y procedente de la solución de este metal), como Zinc metálico (utilizado para "cementar"-precipitar- el Cobre y otros metales presentes en la solución).

Así mismo, es muy importante observar la humedad, la que llega hasta casi el 40% en los cementos frescos, ya que cuanto más húmedo se halle el cemento, tanto más fresco y tanto menos oxidado. También, cuanto más seco se halle, tanto más aglomerado se hallará, por lo que, para que cualquier proceso ulterior sea óptimo, deberá ser molido a 100% menos malla 200 (~74 micrones).

Con el propósito de superar este inconveniente y recuperar el metal de mayor valor contenido en estos, el Cobre, optamos por el método de "doble sustitución":



Así, en el caso presente, utilizamos como lixiviante el Cu^{+2} , en la forma de Sulfato de Cobre en solución, con el fin de sustituir los contaminantes por Cu° precipitado.

Proceso (caso "Cemento de Cobre"):

Anàlisis	Cajamarquilla	"CEMENTO COBRE"
Lote LQ-1680		
Cu	%	60.00%
Zn	%	12.00%
Fe	%	0.14%
Cd	%	4.00%
Mn	%	0.40%
Co	%	0.02%
Pb	%	4.00%

En un tanque provisto de agitación y calentamiento se colocan 2,800 litros de una solución de "agua madre" de sulfato de cobre, conteniendo ~1,250 kgs. de Sulfato de Cobre

pentahidratado disuelto (en exceso a lo requerido estequiométricamente), se agregan 2,000 kilos de "Cemento de Cobre", y agua como para obtener una concentración de sólidos de 300 g/l (máximo) y se agitan con calentamiento (> 70°C) por 6 horas (manteniendo el volumen):

Reacciones:

<u>Reacciones de doble sustitución:</u>		<u>"CEMENTO COBRE"</u>		
balance:	314.91	314.91		
Zn^o+	CuSO4.5H2O=	ZnSO4+	Cu^o+	5H2O
65.37	249.54	161.37	63.54	90.00
240.00	916.16	592.46	233.28	330.43
balance:	361.94	361.94		
Cd^o+	CuSO4.5H2O=	CdSO4+	Cu^o+	5H2O
112.4	249.54	208.40	63.54	90.00
80.00	177.61	148.33	45.22	64.06
balance:	304.48	304.48		
Mn+	CuSO4.5H2O=	MnSO4+	Cu^o+	5H2O
54.94	249.54	150.94	63.54	90.00
8.00	36.34	21.98	9.25	13.11
balance:	308.47	308.47		
Co+	CuSO4.5H2O=	CoSO4+	Cu^o+	5H2O
58.933	249.54	154.93	63.54	90.00
0.40	1.69	1.05	0.43	0.61
balance:	453.91	453.91		
Pb+	CuSO4.5H2O=	PbSO4+	Cu^o+	5H2O
204.37	249.54	300.37	63.54	90.00
80.00	97.68	117.58	24.87	35.23
Total sulfato de cobr		1229.48	313.06	

Una vez concluida la lixiviación, la solución que contenía en exceso el ión Cu+2 debe quedar ligeramente azulada, lo que indicará este exceso que asegura la disolución de todos los contaminantes. La pulpa se filtra a través de filtro prensa. La solución contendrá ~592 kilos de ZnSO4 (Sulfato de Zinc), ~148 kgs. de CdSO4 (Sulfato de Cadmio), ~21 kgs. de MnSO4 ,etc.

En la parte sólida, el cemento de cobre, se hallará el Cobre como Cobre metálico y también como CuO (óxido cúprico), que hubiera estado presente desde el inicio, totalizando unos ~ **1,500** kgs. de Cu^o; además ~118 kgs.de Sulfato de Plomo (la mayor parte como sulfato insoluble queda en el cemento de cobre) y otros en menor cantidad la humedad del "keke" se hallarán parte de las sales ahora solubles de zinc, cadmio, etc. Las que DEBERÁN SER EXTRAÍDAS repulpando el "keke" en AGUA suficiente y con agitación, luego de lo cual se filtrará nuevamente. El agua de lavado podrá ser añadida a la solución de sulfato de zinc, cadmio,etc. Obtenida en la primera filtración.

Nota.- Eventualmente, si es necesario, se podrá lixiviar el cemento con una solución de NaOH con el propósito de disolver tanto el sulfato de plomo, pasándolo a Ortoplumbato de sodio-soluble- y el Zinc a Zincato de Sodio-igualmente soluble-, según:

Lavado del PbSO4 en Cu°

Ortoplumato de sodio: Soluble

	310.94		460.37	
PbSO4+	4NaOH=	Na2Pb (OH) 4+	Na2SO4	
150.94	160.00	318.37	142.00	
117.58	124.64	248.00	110.61	

Lavado del Zinc en cobre:

Zincato de Sodio

	145.37		145.37	
Zn+	2NaOH=	ZnO2Na2+	2H	
65.37	80.00	143.37	2.00	
40.00	48.96	87.73	1.22	

Precipitación del Plomo y Zinc solubilizados

	402.37		402.37		
Na2Pb (OH) 4+	NaHCO3=	PbCO3+	3NaOH+	H2O	
318.37	84.00	264.37	120.00	18.00	
248.00	65.43	205.94	93.48	14.02	
	227.37		263.37		
ZnO2Na2+	NaHCO3=	ZnCO3+	3NaOH+	H2O	
143.37	84.00	125.37	120.00	18.00	
87.73	51.40	76.72	73.43	11.01	

Lavado del arsénico:

Balance:	194.92		194.92	
As+	3NaOH=	Na3AsO3+	3H	
74.92	120.00	191.92	3.00	
1.00	1.60	2.56	0.04	

Los que, posteriormente, pueden ser re-precipitados como Carbonatos, mediante la reacción con Bicarbonato de Sodio; reacción en la que se regenera el reactante, el Hidróxido de Sodio (NaOH).

Nota.-En los casos que, gracias a una buena lixiviación, se obtenga menos de 0.2% de Zinc contenido en el cemento de cobre purificado, el sulfato de plomo podrá ser separado al momento de obtenerse el Sulfato de Cobre, filtrando éste sulfato de plomo, cuando la solución de sulfato de cobre se halle aún en la fase de acidez libre o pH muy bajo, en donde, como es conocido, el PbSO4 es insoluble.

El Cemento de Cobre ya purificado, y conteniendo < 0.2% Cd y <0.15 Zn, se derivará a la planta de obtención de Sulfato de Cobre, según:

Sulfato de Cobre					
Viene de planta cemento (ver "Flowsheet")					
Entrada Cobre:	1513.06	Dias:	30.00	Volúmen de O2:	ratio: 1.310
H2SO4 g/l:	190.34	Horas:	24.00	Volúmen de aire	ratio: 4.762
H2SO4 en % x vol.:	10.28%	Temperatura: >	80.00 °Celsius	427.04 g/l CuSO4	pH _f = 1,4 -1,5
Batch/día				Concentración:	170.08 g/l Cu g/l= 1.64
Reacción:	Cu+	H2SO4+	1/2 O2 +	nH2O=	CuSO4. 5H2O+ nH2O
Pesos:	63.54	98.00	16.00		159.54 90.00
Pesos reales:	1513.06	2333.65	381.00		3799.08 2143.15
Chatarra ingreso (min.)	4539.18	Ingresar			5942.23
Volúmenes:		1260.17	498.98	11000.00	
Vols.reales:		1260.17	2376.19	11000.00	
Vols.efectivos:	507.74	1260.17	4752.38	11000.00	8856.85
Volúmen Tanque:	14186.57		198.02 m3/hr.		1485.56
Vol.Tanque real:>	15000.00 litros		3.30 m3/min		
	Márgen +100%:		6.60 m3/min		233.10 cu-ft/min.
			Prod./mes:		178266.95 Kgs.

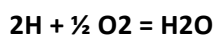
En donde se obtendrán ~2,200 kilos de CuSO4.5H2O en cristales, quedando ~2,300 kilos en el Agua Madre, de los cuales se recircularán a la Etapa de Lixiviación de Cementos, ~1,250 kilos.

La solución de Sulfato de Zinc, sulfato de cadmio, etc., proveniente de la lixiviación, se derivará a la CEMENTACIÓN de Cadmio y otros, usando polvo de zinc y/o granallas de zinc (provenientes de "dross de zinc"). Esta cementación, como se verá más adelante, requiere de un tanque más alto que ancho:

- Se ha hallado que siempre el cemento de cadmio supera lo esperado estequiométricamente. Esto nos lleva a reconocer que las reacciones que acontecen son:

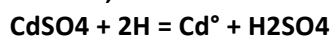


- La reacción 2 explica porqué el cemento supera lo esperado si solamente considerásemos solamente la reacción 1. Por tanto: El hidrógeno (originado de la acidez libre) favorece la cementación del Cadmio, lo que nos lleva, también, a concluir que el Oxígeno disuelto compite y es negativo para la cementación, según:



- Así mismo, diversos investigadores, han hallado que la adición de agentes que incrementan la viscosidad, como el PEG (polietilenglicol) aumentan la recuperación de cemento, que se explica por la mayor retención del Hidrógeno en la solución.
- Todo lo anterior nos lleva a concluir:

- La presencia de hidrógeno favorece la cementación, siempre y cuando ésta no lleve, en exceso a:



(la redisolución del Cadmio recién precipitado)

- La presencia de hidrógeno se favorece con una mayor altura de la columna de líquido (y/o la adición de agentes que incrementen la viscosidad), por tanto la forma del tanque a ser usado deberá ser más alto que ancho.

3. El Oxígeno compite con la cementación y, por tanto, **la agitación no debe ser excesiva** de modo que no incremente la disolución del oxígeno del aire en la solución.
4. La variable de concentración es poco manejable, ya que necesitamos incrementar densidad con el fin de, luego, cristalizar el Sulfato de Zinc.
5. La variable temperatura si puede ser llevada al óptimo.

Al fin de esta cementación (aprox.: 80 kgs. de Cadmio) tendremos una solución purificada de Sulfato de Zinc, conteniendo ~200 g/l de ZnSO₄ (~85g/l Zn°), que será derivada a la Planta para obtención de Sulfato de Zinc, en donde se le añadirán ácido sulfúrico y “dross” de zinc, con el fin de subir la concentración de este elemento, según:

SULFATO DE ZINC DE DROSS Y OTROS						
PROCESO:	Agua Madre:	Verter ácido	Dross hasta pH=3,0			
	7,000 lts.	1,390 litros	Kgs.			
	715.88 kgs. ZnSO ₄ de Lixiviación + Cementación	Ingresar:	Neto metales			
"Dross"	80.00% Kgs.=	2150.00	1720.00			
		AUMENTAR INGRESO DE "DROSS" HASTA ALCANZAR O SUPERAR DENSIDAD OBJETIVO				
Entrada Zinc:	1720.00 kilos					
H ₂ SO ₄ :	180.00 g/l		450.00 /tm			
H ₂ SO ₄ en % x vol.:	9.72% REACCIÓN EXOTÉRMICA			pH _f =	2,0-2,3	89.96%
	Concentración:	239.50 g/l Zn	Densidad g/cm ³ =	1.57	Densidad objetivo	1.57
Reacción:	Zn ²⁺	H ₂ SO ₄ +	H ₂ O dilución=	ZnSO ₄ . 7H ₂ O+	H ₂	nH ₂ O
Pesos:	65.37	98.00		161.37 126.00	2.00	
Pesos reales:	1720.00	2578.55		4245.93 3315.28	52.62	
	1720.00		7000.00	7561.21		8392.42
Volúmen:	241.23	1392.42	7000.00			
Volúmen Tanque:	8633.65			4,245.93 Kgs. De ZnSO ₄ disueltos		
				7561.21 Kgs. De ZnSO ₄ .7H ₂ O disueltos		
				5,224.46 en CRISTALES		
				2,336.75 en Agua Madre		

En el caso del tratamiento del cemento de cobre llamado “Cobre-Cobalto”, el procedimiento es el mismo, variando solamente las cantidades de los reactantes:

Análisis

Lote LQ-1680

	Cajamarquilla	"CEMENTO COBRE-COBALTO"
Cu	%	13.00%
Zn	%	25.00%
Fe	%	0.20%
Cd	%	10.00%
Mn	%	0.01%
Co	%	1.00%
Pb	%	2.00%

Reacciones de doble sustitución:

"CEMENTO COBRE-COBALTO"

balance:	314.91		314.91		
Zn^{o+}	CuSO4.5H2O=		ZnSO4+	Cu^{o+}	5H2O
65.37	249.54		161.37	63.54	90.00
500.00	1908.67		1234.28	486.00	688.39
balance:	361.94		361.94		
Cd^{o+}	CuSO4.5H2O=		CdSO4+	Cu^{o+}	5H2O
112.4	249.54		208.40	63.54	90.00
200.00	444.02		370.82	113.06	160.14
balance:	308.47		308.47		
Co+	CuSO4.5H2O=		CoSO4+	Cu^{o+}	5H2O
58.933	249.54		154.93	63.54	90.00
20.00	84.69		52.58	21.56	30.54
balance:	453.91		453.91		
Pb+	CuSO4.5H2O=		PbSO4+	Cu^{o+}	5H2O
204.37	249.54		300.37	63.54	90.00
40.00	48.84		58.79	12.44	17.62
Total sulfato de cobre requerido:	2486.22			633.06	

En donde vemos que, siendo la cantidad de contaminantes (otros metales diferentes al Cobre) más elevada, se requiere más sulfato de cobre (Cu+2) para lixiviar el cemento, obteniendo de él, como el caso anterior, un Cemento de Cobre purificado que se destina a obtener Sulfato de Cobre en cristales, solución del mismo para lixiviar lotes consecutivos de "Cemento de Cobre-Cobalto:

Sulfato de Cobre						
Viene de planta cemento (ver "Flowsheet")						
Entrada Cobre:	893.06	Días:	30.00	Volúmen de O2:	ratio:	1.310
H2SO4 g/l:	190.15	Horas:	24.00	Volúmen de aire	ratio:	4.762
H2SO4 en % x vol.:	10.27%	Temperatura: >	80.00 °Celsius	426.44 g/l CuSO4	pH=	1,4 -1,5
Batch/día				Concentración:	169.84 g/l Cu	±g/l= 1.64
Reacción:	Cu+	H2SO4+	1/2 O2 +	nH2O=	CuSO4. 5H2O+	nH2O
Pesos:	63.54	98.00	16.00		159.54	90.00
Pesos reales:	893.06	1377.40	224.88		2242.36	1264.96
Chatarra ingreso (min.)	2679.19		Ingresar		3507.32	
Volúmenes:		743.80	294.52	6500.00		
Vols.reales:		743.80	1402.51	6500.00		
Vols.efectivos:	299.69	743.80	2805.02	6500.00		5235.04
Volúmen Tanque:	8381.65		116.88 m3/hr.		876.83	
Vol.Tanque real: >	9000.00 litros		1.95 m3/min			
	Márgen +100%:		3.90 m3/min		137.58 cu-ft/min.	
			Prod./mes:		105219.52 Kgs.	

" y una solución de Zn^o purificada, la que se destina a obtener Sulfato de Zinc:

SULFATO DE ZINC DE DROSS Y OTROS

Ingresar datos en celdas amarillas						
PROCESO:	Agua Madre: 7,000 lts.	Verter ácido 1,060 litros	Dross hasta pH=3,0 Kgs.			
	1491.08 kgs. ZnSO4 de Lixiviación + Cementac	Ingresar:	Neto metales			
"Dross"	80.00% Kgs.=	1650.00	1320.00			
AUMENTAR INGRESO DE "DROSS" HASTA ALCANZAR O SUPERAR DENSIDAD OBJETIVO						
Entrada Zinc:	1320.00 kilos					
H2SO4:	180.00 g/l	450.00 /tm				
H2SO4 en % x vol.:	9.72% REACCIÓN EXOTÉRMICA			pH=	2,0-2,3	
	Concentración:	238.46 g/l Zn	Densidad g/cm3=	1.57	Densidad objetivo	1.57
Reacción:	Zn ⁺	H2SO4+	H2O dilución=	ZnSO4. 7H2O+	H2	nH2O
Pesos:	65.37	98.00	161.37 126.00		2.00	
Pesos reales:	1320.00	1978.89	3258.50 2544.29		40.39	
	1320.00	7000.00	5802.79		8068.60	
Volúmen:	5.26	1068.60	7000.00			
Volúmen Tanque:	8073.86		3,258.50 Kgs. De ZnSO4 disueltos			
	5802.79 Kgs. De ZnSO4.7H2O disueltos					
	4,009.47 en CRISTALES					
	1,793.32 en Agua Madre					

Diagrama de flujo típico (Caso tratamiento del Cemento de Cobre Cajamarquilla)

Planta Lixiviación

Cemento a reaccionar con CuSO4:
 Nota: < malla 200

INGRESAR DATO
 2,000.00 Agua 4,000.00

Lixiviación
 Solución Cu+2 (en exceso): 3,000.00 l.
 CuSO4.5H2O reciclado: 1,251.93 Kg.
 CuSO4.5H2O (esteq. P. balancear): 1,229.48 Kg.
 Exceso en CuSO4.5H2O: 22.45 Kg.

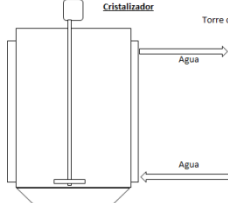
Filtración:

Planta Sulfato de Cobre

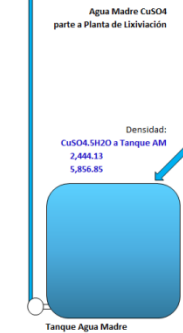
Cemento de Cu* 1,513.06 kgs. **Lavado**
 1) NaOH al 5%
 2) Agua

Acido sulfúrico (litros): 1,260.17 litros
 Agua: 9,739.83 litros

Aire: Soplador "Roots" Calor >80°C
 6.60 m3/min



Cadmio 80.00 kgs.
 Cobalto 0.40 kgs.
 Plomo 0.00 kgs.



Agua Madre CuSO4 parte a Planta de Lixiviación

Densidad: 1.40 g/cm3

CuSO4.5H2O a Tanque AM: 2,444.13 Kilos, 5,856.85 Litros

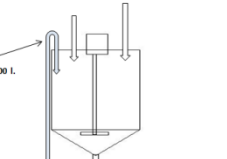


Secador Rotatorio

Sulfato de Cobre pentahidratado 2,246.16 kgs.

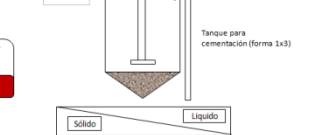
Planta Sulfato de Zinc

Acido Sulfúrico 2,578.55 Dross de Zinc 2,150.00 (al 80% Zn)



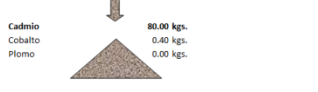
(Agua madre procedente de planta sulfato de cobre) En EXCESO
 Tiempo (min): 240.00 Calor >70°C

Zinc polvo (o zinc de dross zarandeado) 50.00 kg. Zinc
 ZnSO4: 592.46 g/l, CoSO4: 148.33 g/l, CoSO4: 1.05 g/l

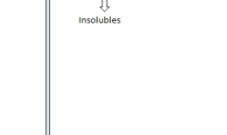


Cobre/Cadmio almacenar (de Cu+2 exceso) 208.06

Zn g/l: 84.29



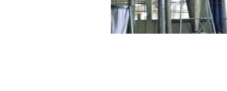
Zn g/l: 239.50



Insolubles



2,336.75 Kgs. ZnSO4.7H2O en Agua Madre



ZnSO4.7H2O 5,224.46

SECADOR "FLASH" PARA ZnSO4.7H2O

