

# RECUPERACIÓN DE Cu POR PRECIPITACIÓN Y CEMENTACIÓN CON FE DESDE SOLUCIONES DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> QUE PROVIENEN DE LA LIXIVIACIÓN DE UNA CALAMINA DE BAJA LEY

MIGUEL MÁRQUEZ M.\*, JORGE ORNELAS T., MA. GUADALUPE CONTRERAS O. y MANUEL A. HERNÁNDEZ DE A.

Depto. de Explotación de Minas y Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, U.N.A.M., Edif. Principal s/n, Cd. Universitaria, Deleg. Coyoacán, 04510, D.F. (\*mmmueziez@yahoo.com.mx)

## RESUMEN

El bajo precio del Zn, Pb y Cu obliga a buscar métodos de tratamiento muy económicos, y por tal razón se requiere comprender la naturaleza y transformación estructural de los minerales, al ser sometidos a diferentes procesos. Se estudia experimentalmente la forma de extraer el Cu, en parte por precipitación alcalina y en parte por cementación con Fe, desde soluciones de lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de una calamina con granulometría de -120 #, que contiene 12.30 % Zn, 3.10 % Pb, 0.81% Cu y 4.93 % Fe. En una primera lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 7 % y una relación de pulpa 1 de sólido / 10 de agua se lixivía 85 % de Zn, 40 % de Cu y 45 % de Fe en 30 minutos. Para recuperar Zn se propone el siguiente método: cementación de Cu con Fe, neutralización de la solución con mineral de calamina, hasta pH de 2-2.5, incremento gradual de pH hasta 3.5-4 con Ca(OH)<sub>2</sub> o NaOH para precipitar el Fe y Cu residual; de nuevo se eleva el pH, agregando Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, hasta 8.5 a 9 para precipitar ZnCO<sub>3</sub>, éste se calcina a ZnO. El residuo sólido de la primera lixiviación contiene 60% del Cu, 55 % Fe y el 100 % del Pb; éste último se presenta como galena. Este residuo se lixivía con ácido sulfúrico más concentrado (10 %) y mayor relación de pulpa (1 de sólido / 7 de agua) para lixiviar el Cu residual (que no se disolvió en la primera lixiviación). Se estudian algunas variables para cementar el Cu con Fe, estas son: el pH, cantidad de cementante y velocidad de agitación. Con éste sistema se recuperan todo el Zn y el Cu, falta estudiar la forma de recuperar el Pb que permanece en el residuo final como sulfuro.

## ABSTRACT

The Zn, Pb and Cu low prices promote to look for economic methods of treatment and, for such reason it is required to know the nature and structural transformation of minerals, when they are subjected to diverse processes. The method to extract Cu (partly by alkaline precipitation and partly by cementation with iron) from leaching solutions with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> that were produced from a calamine with -120 Tyler mesh, and that contains 12,30% Zn, 3,10% Pb, 0,81% Cu and 4,93% Fe, was studied. On the first leaching step with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 7% and a relation solid/water 1/10, 85% of Zn, 40% of Cu and 45% of Fe in 30 minutes were achievement. In order to recover Zn the following method sets out: cementation of Cu with Fe, neutralization of the solution with calamine mineral, until pH of 2-2.5, gradual increase of pH up to 3.5-4, with Ca (OH)<sub>2</sub> or NaOH to precipitate residual Fe and Cu; again (by adding of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) the pH rises up to 8.5 to 9 to precipitate ZnCO<sub>3</sub>, after this is transformed to ZnO. The solid remainder from the first leaching contains 60% of the Cu, 55% Fe and 100% of the Pb; as galena. This remainder is leached with sulfuric acid more concentrate (10%) and higher pulp relation (solid/water) 1/7 to recover the residual Cu (that did not dissolve in the first leaching). Some variables to cement the Cu with Fe were studied, these were: the pH, amount of reducing agent and speed of agitation. With this particular system practically is possible to extract all the Zn and Cu from calamine, only lack to study the form to recover the Pb that remains in the final remainder, like sulfide.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de procesos de lixiviación para minerales y concentrados de diversa naturaleza gana importancia creciente. Hoy en día se pueden cianurar concentrados sulfurados que contienen Au y/o y Ag, por medio de intensa agitación, concentraciones elevadas de cianuro y elevación de temperatura (gekkos, *concentradoresknelson*, Azañero 2000). Después de intentarse por mucho tiempo lixiviar calcopirita en medio ácido y, en condiciones muy oxidantes, Hydrocopper ha implementado, en forma



## DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE LIXIVIACIÓN DE CALAMINA

### Procedimiento

Para efectuar los experimentos de lixiviación se procedió a preparar las soluciones necesarias del lixiviante ( $H_2SO_4$ ), a las concentraciones requeridas. Las pruebas de lixiviación se efectuaron en recipientes de plástico, resistente al reactivo, con agitación mecánica. Para cada experimento se emplean cuatro recipientes, a cada uno se les agregan 5 g de mineral y 50 ml de solución ácida a una concentración inicial predefinida. El primer recipiente se lixivia durante 0.5 h, después se detiene la agitación y se filtra la solución para separarla del mineral estéril; el segundo recipiente tiene una duración de 1 h, el tercero de 1.5 h y el cuarto de 2 h; al transcurrir sus correspondientes tiempos se detienen y se sigue el mismo procedimiento del primer recipiente. Esta forma de experimentar fue con el propósito de recuperar en forma física los valores de Zn, Cu, Pb y Fe, por cementación y precipitación, para efectuar los correspondientes balances metalúrgicos; los valores metálicos de las soluciones se analizaron también por absorción atómica. Los parámetros estudiados con los valores pre-asignados fueron:

Tabla 2. Parámetros estudiados

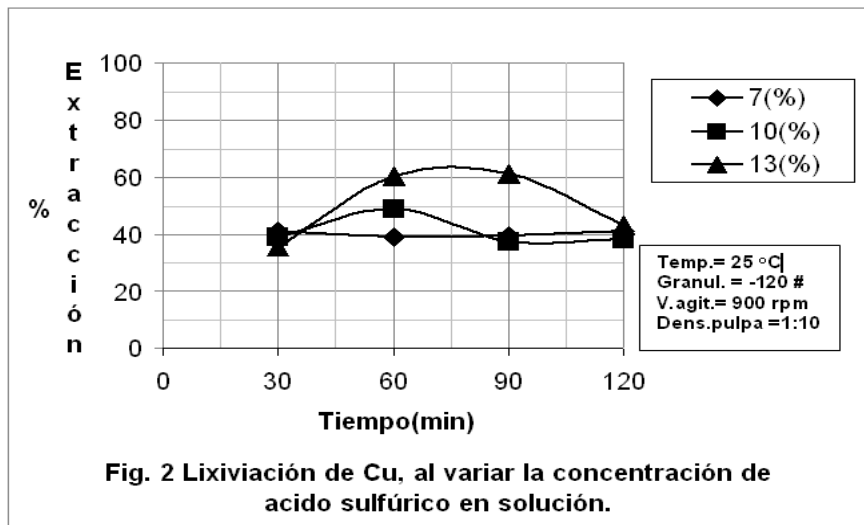
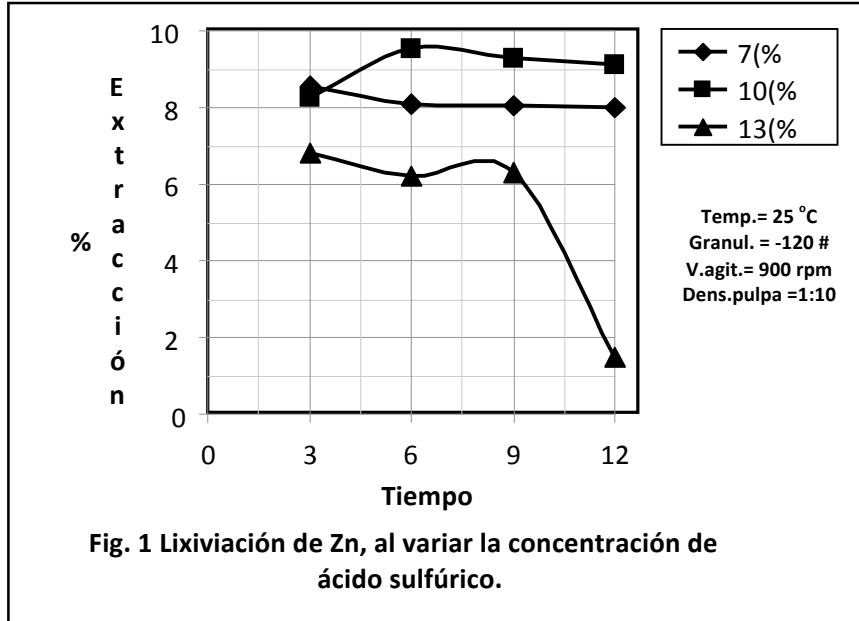
Tipo de prueba	Malla Tyler	Densidad de pulpa	$[H_2SO_4]_i$ %	Velocidad de agitación [rpm]
Estándar	-120	1:10	10	900
1b	<b>-20 +80</b>	1:10	10	900
2a	-120	<b>1:7</b>	10	900
2b	-120	<b>1:14</b>	10	900
3a	-120	1:10	<b>7</b>	900
3b	-120	1:10	<b>13</b>	900
4a	-120	1:10	10	<b>1000</b>

Para los propósitos del presente trabajo, se presentan los parámetros densidad de pulpa, concentración de  $H_2SO_4$  y velocidad de agitación, porque fueron los que se tomaron en cuenta para primero lixiviar el Zn desde una cantidad de calamina y después para preparar la solución rica en Cu, lixiviando el residuo de la lixiviación de Zn. La solución rica de cobre se utilizó para la determinación de los parámetros de cementación de Cu con Fe.

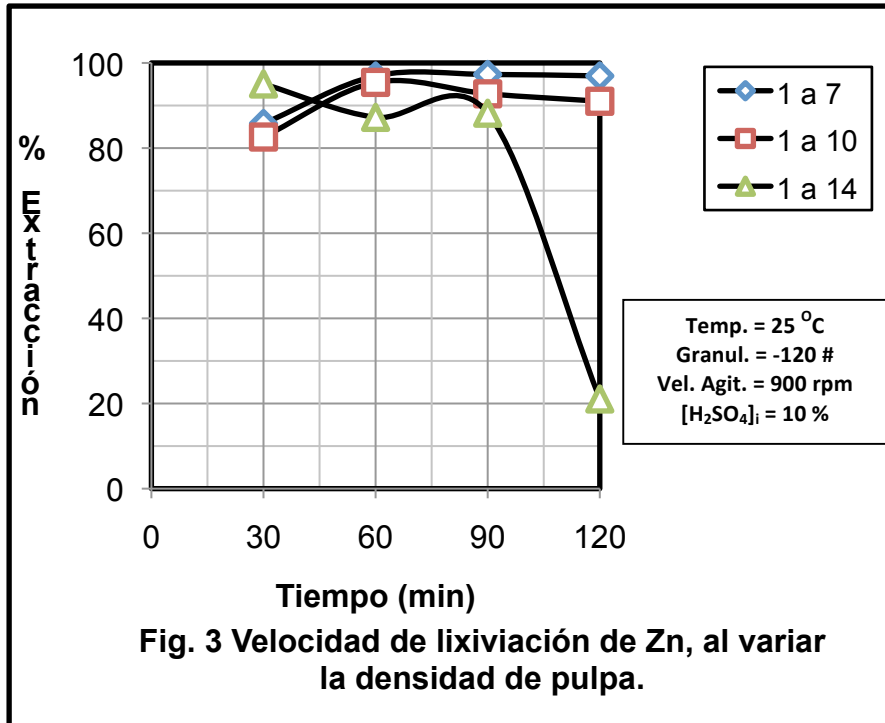
### Discusión de resultados de la lixiviación.

Con los valores disueltos de Zn y Cu, determinados por absorción atómica, se trazan gráficas de velocidad de lixiviación, en las ordenadas se representa el por ciento de extracción de cada elemento lixiviado, en las abscisas el tiempo. Existen tres tendencias por gráfica, por parámetro estudiado. Al analizarlas se observa que es factible la lixiviación de Zn y Cu, resultando para el primero mayores velocidades de lixiviación y recuperación. En la Fig. 1 se presentan los resultados para el Zn, al variar la concentración inicial de  $H_2SO_4$ , se disuelve cerca de 85 % de Zn con  $H_2SO_4$  al 7 y 10 % (en 30 minutos), mientras que con  $H_2SO_4$  al 10 % se alcanza 95 % en una hora de lixiviación, la velocidad de disolución es más baja con  $H_2SO_4$  al 13 %. Como se verá, esta última concentración facilita la disolución del Cu, Fe y  $CaCO_3$ , agotándose el  $H_2SO_4$ , quedando poco ácido para el Zn y retardándose su velocidad.

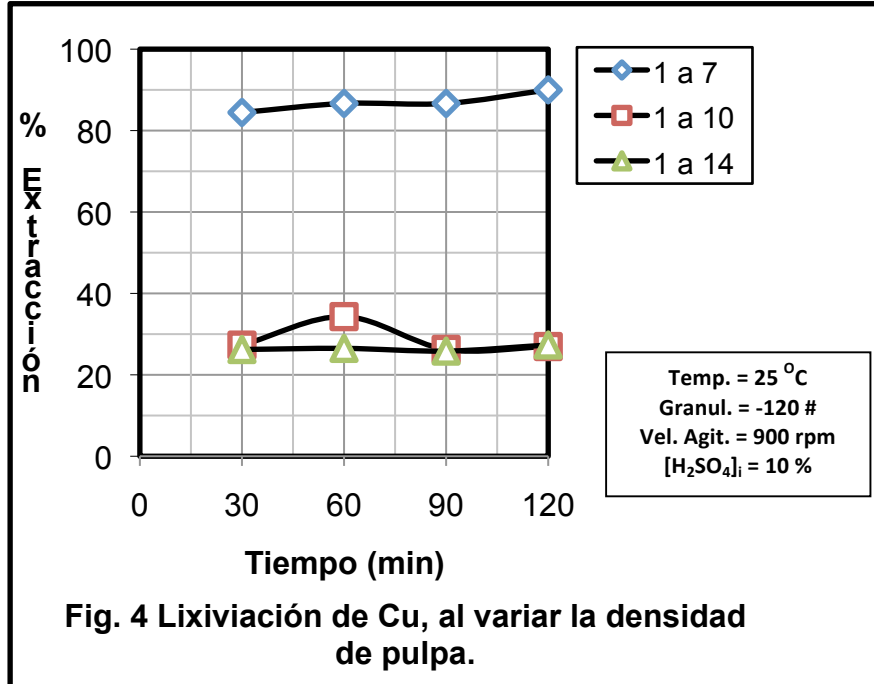
En la Fig. 2 se presentan los resultados para la lixiviación de Cu, al variar la concentración inicial de  $H_2SO_4$ . Se disuelve cerca de 65 % con  $H_2SO_4$  al 13 %, mientras que con  $H_2SO_4$  al 7 o 10 % la extracción se mantiene cerca del 40 %, durante las dos horas de prueba. Debe existir una elevada concentración inicial de  $H_2SO_4$  para que se disuelva una cantidad importante de Cu.



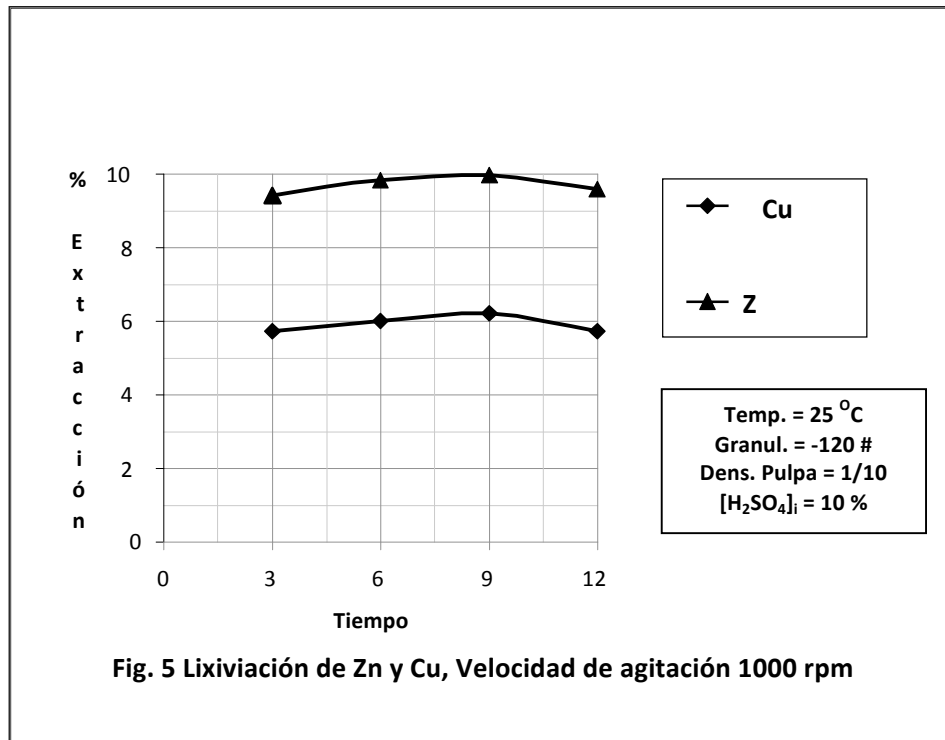
En la Fig. 3 se presenta la lixiviación de Zn, al variar la densidad de pulpa, se presentan resultados ligeramente más altos en velocidad e intensidad de lixiviación a mayor relación de sólido/solución, significa que el Zn del mineral controla el proceso.



En la Fig. 4 se presenta la lixiviación de Cu, al variar la densidad de pulpa, la extracción es menor y constante al presentarse menor proporción de sólido en la pulpa, parece ser que al CuSO<sub>4</sub> formado se le dificulta difundirse en la pulpa diluida.



En la Fig. 5 se muestran los resultados de la lixiviación de Zn y Cu, a una velocidad de agitación de 1000 rpm (Las pruebas anteriores se realizaron a 900 rpm). Se puede observar un incremento en la extracción de los metales Zn y sobre todo de Cu, que pasa de 40 a 60%.



### Diagrama de flujo

A partir de los resultados experimentales encontrados en la lixiviación de Zn y Cu, de la calamina, se estructura una propuesta para implementar un proceso industrial. Es necesaria una molienda; como el material es friable se puede aplicar al mismo tiempo la lixiviación, bajo condiciones (en el molino) de resistencia a la corrosión, se puede inicialmente lixiviar Zn con baja concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y controlando el proceso. La solución rica de Zn puede purificarse de forma convencional pero, para no aplicar electrólisis, se puede precipitar al Zn como carbonato o hidróxido, con carbonato o hidróxido de Na. El carbonato o hidróxido de Zn se puede calcinar a ZnO para comercializarlo, con una ley del 80 % de Zn. El sólido residual de la lixiviación del Zn contiene Cu, el cual se lixivia con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> más concentrado pero, también se disuelve Fe; se propone cementar con Fe el Cu y, el Fe de la solución precipitarlo como óxido hidratado por medio de Ca(OH)<sub>2</sub>, esto produce un residuo de CaSO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hidratado que puede comercializarse como subproducto. Para esta propuesta se considera el siguiente diagrama de flujo resumido, Fig. 6.

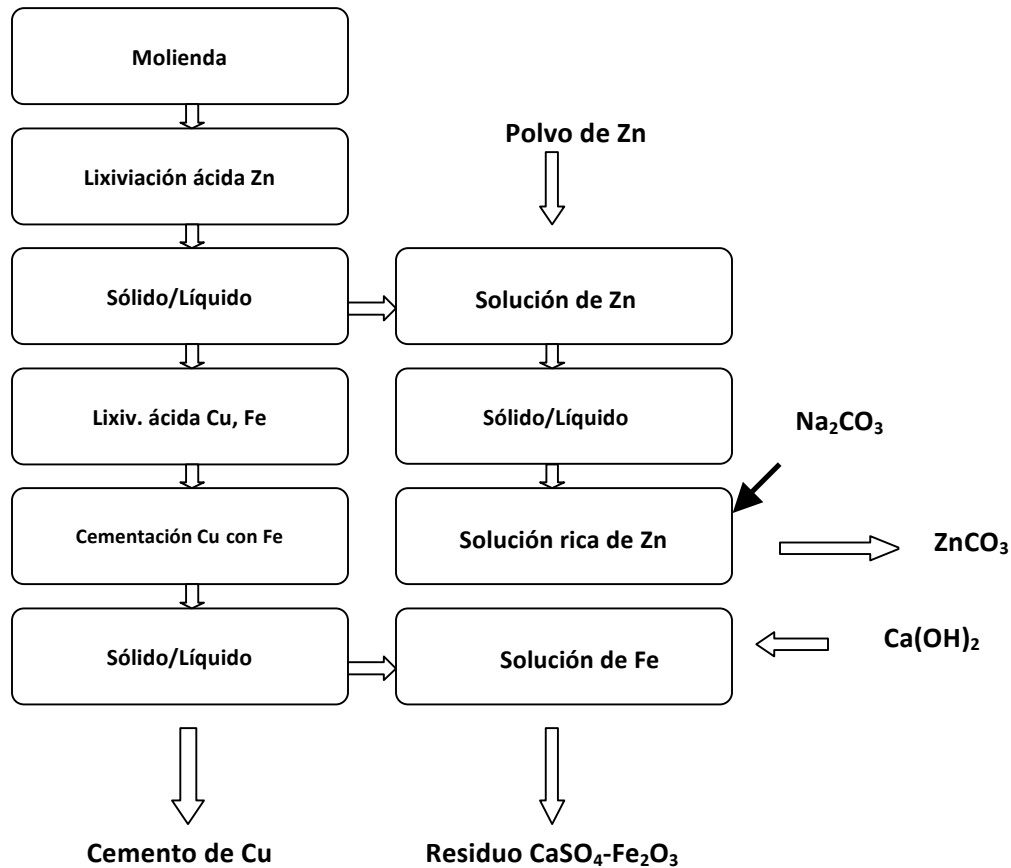


Fig. 6 Diagrama de flujo para procesar la calamina

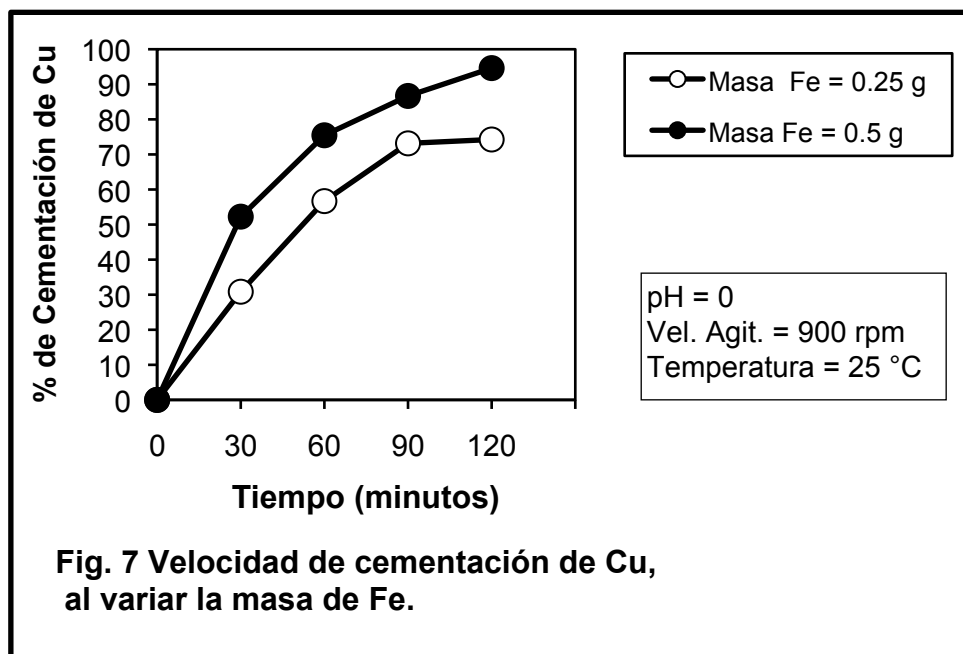
## DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE LA CEMENTACIÓN DE Cu CON Fe.

### Procedimiento

Para definir los parámetros de cementación se preparó una solución de trabajo, se realizó una primera lixiviación de calamina con  $H_2SO_4$  al 7 %, relación de pulpa 1/10 y agitación de 900 rpm, para disolver el Zn y una parte de Cu; después se aplica una segunda lixiviación al residuo (el cual previamente se lavó, enjuagó y pesó) con  $H_2SO_4$  a 13 %, proporción de sólidos 1/7 y velocidad de agitación de 1000 rpm, después de separar los sólidos se obtiene la solución de trabajo.

Las pruebas de cementación se efectuaron de forma similar a las de lixiviación, en recipientes resistentes al reactivo, aplicando agitación mecánica. En cada experimento se emplean cuatro recipientes, a cada uno se les agregan 40 ml de solución rica de Cu y una masa de Fe como cementante, después de fijar las condiciones preestablecidas inicia el experimento. El primer recipiente cementa durante 0.5 h, después se detiene la agitación mecánica y se filtra la solución, para separarla del Cu cementado y residuo de Fe; el segundo recipiente tiene una duración de 1 h, el tercero de 1.5 h y el cuarto de 2 h; al transcurrir sus correspondientes tiempos se detienen y se sigue el mismo procedimiento del primer recipiente. Con los valores de Cu (determinados por absorción atómica) de cada solución filtrada, se trazan gráficas de porcentaje de cementación de Cu en función del tiempo. Se obtienen dos tendencias por gráfica y se determinaron las variables, masa de Fe, pH y

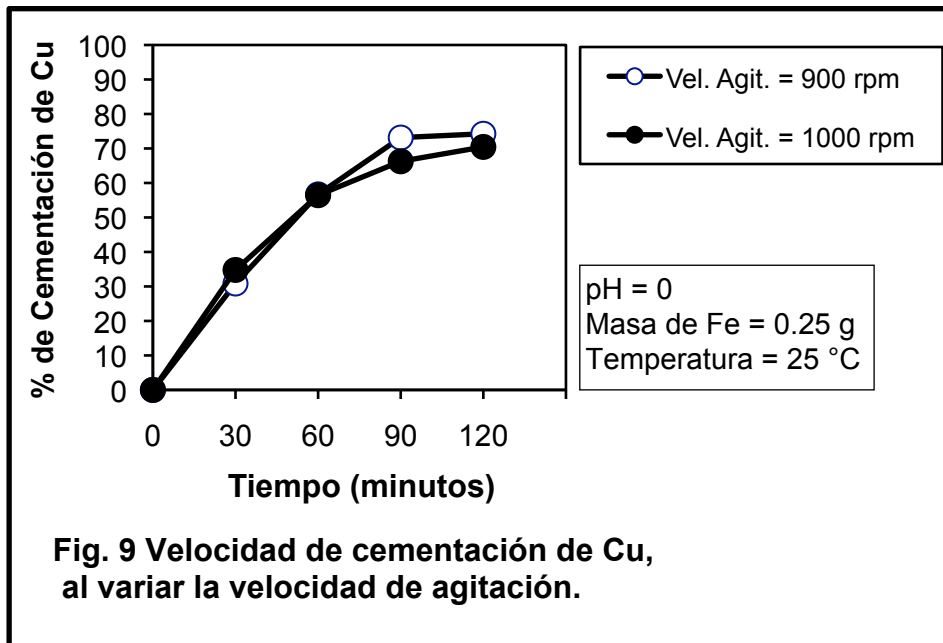
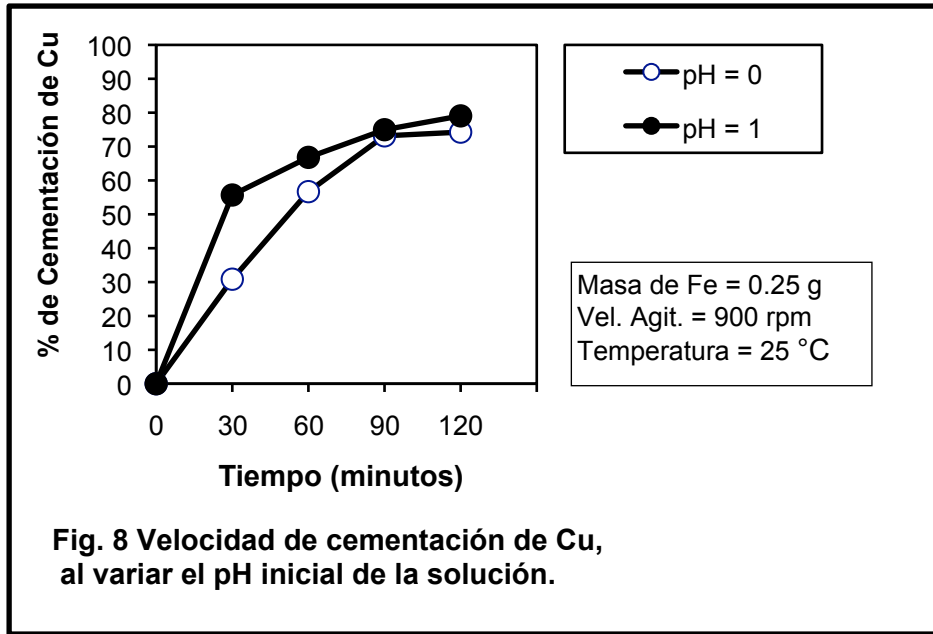
velocidad de agitación. En la Fig. 7 se presentan los resultados de la cementación de Cu, al variar la masa de cementante. A mayor cantidad de reductor en el sistema la velocidad e intensidad de cementación de Cu es mayor, es decir se debe cuidar que existan condiciones favorables a la estabilidad del Cu en el sistema como son: evitar otros oxidantes diferentes al  $\text{Cu}^{2+}$  (oxígeno u otros iones) así como la elevada concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que favorece la redisolución de Cu, al disminuir al mismo tiempo el potencial de reducción de la solución.



En la Fig. 8 se presentan los resultados de la cementación de Cu, al variar el pH de la solución. A mayor concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (a pH = 0 en el sistema) la velocidad e intensidad de cementación de Cu es menor; el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  redissuelve el Cu cementado, cuando a la vez disminuye el potencial de reducción, al consumirse el Fe de la solución. El consumo de Fe se debe a la propia reacción de reducción (por el  $\text{CuSO}_4$  y a la acción conjunta del oxígeno presente en solución (que eleva el estado de oxidación del Fe<sup>0</sup> a Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>) y del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Es importante reconsiderar esta acción conjunta ( $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), en ausencia de  $\text{O}_2$  el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no va a lixiviar ni Fe ni redissolver Cu (Nadkarni 1968), por lo que sin estas condiciones las curvas de la Fig. 8 no estarían separadas. Todas las pruebas de cementación fueron realizadas con recipientes abiertos, temperatura ambiente y agitación, por lo que la concentración de  $\text{O}_2$  debe haberse mantenido constante y cercana a las 8 ppm (este no fue monitoreado). En la Fig. 9 se presentan los resultados de la cementación de Cu, al variar la velocidad de agitación de la solución. Se observa que prácticamente no existe diferencia ni en velocidad ni en intensidad de cementación de Cu, a mayor velocidad de agitación, debido a que bajo las condiciones prevalecientes se favorece la reacción de cementación de Cu pero también la de disolución de Fe y la de redisolución de Cu.

Como ya se comentó es importante mantener un potencial reductor constante en solución, a medida que la cementación transcurre, esto se logra eliminando el  $\text{O}_2$  de la solución, recuperando el Fe reductor consumido y manteniendo una superficie de reducción elevada y constante.

Controlando el proceso de cementación es posible elevar la eficiencia del mismo, así como la producción de un cemento de Cu con mayor pureza.



## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La recuperación de Zn, Cu y Pb por lixiviación la calamina es factible, por procesos químicos. Es posible llevar a cabo una extracción diferencial, primero lixiviando Zn y parte de Cu, con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 7 %, después el Cu del residuo con ácido al 10%. Conviene precipitar el Zn como ZnCO<sub>3</sub> y después calcinarlo. Al estudiar los parámetros de cementación de Cu, es favorable mayor masa y superficie específica del Fe y menor [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], el ácido en presencia de O<sub>2</sub> lixivia más Fe y redisuelve Cu; no conviene mayor agitación si hay O<sub>2</sub>, por la redisolución del Cu. Es conveniente extraer el Pb, del residuo final de la lixiviación ácida del Cu.

## BIBLIOGRAFÍA

- [www.albionprocess.com/cn/technology.html](http://www.albionprocess.com/cn/technology.html) - 16k.
- [www.concentradoresknelson.com/page507.htm](http://www.concentradoresknelson.com/page507.htm) - 28k, lixiviación **intensiva** usando un Reactor ConSep ACACIA CS6000.
- [www.gekkos.com](http://www.gekkos.com) cianuración intensiva.
- Azañero Ortiz Ángel, Nuñez Jara Pablo A., Figueroa Loli Aquiles et al., 2000, Rev. Inst. investig. Fac. minas metal cienc. geogr, , vol.3, no.6, pp.25-32,
- Harp Iturribarria Flor de María, Amador Martínez Mayola Edith, Morales Zacarias Jorge, Allende Igarashi Gustavo, 1993, "Estudio Hidrometalúrgico para la recuperación de zinc metálico en una calamina de baja ley del Estado de Oaxaca", XX Convención AIMMGM, Acapulco, Gro. México, pp. 605-610.
- Leimala R. O., Hyvärinen M. Hämäläinen and M. Jyrälä, 2003, Outokumpu HydroCopper™ process – The Design, Implementation and Operation of the Demonstration Plant, Copper 2003 – Cobre 2003, Nov 30. Santiago, Chile.
- Márquez Martínez Miguel, et al. 2009, Lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de un mineral de calamina de baja ley de Chalchihuites, Zacatecas, XVIII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, 22-24 abril, Hermosillo Son.
- Nadkarni, R.M. y Wadsworth M.E. ,1968, Kinetic Study of the Cementation of copper with Iron, en Advances in Extractive Metallurgy, Proc. of a Symposium, organized by the institution of Mining and Metallurgy, Londres Inglaterra, pp. 918-941.