

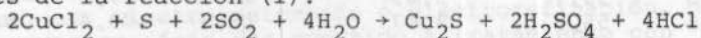
ELECTRO-OBTENCION DE COBRE A PARTIR DE LA
PRECIPITACION CON AZUFRE Y DIOXIDO DE AZUFRE.

Francisco Hevia del C., Teodoro Politis J.,
V́ctor Fajardo, Miguel Guzmán L.
Universidad del Norte, Antofagasta, Chile.

SUMARIO: Cobre cúprico puede ser precipitado de soluciones con contenido de ión cloruro, en la forma de sulfuro cuproso con azufre y dióxido de azufre, con un porcentaje de precipitación de alrededor de un 55%. Se obtiene un precipitado de pureza adecuada para la posterior recuperación del metal; la cual puede realizarse por electro-obtención o disolución anódica.

PRECIPITACION CON AZUFRE Y DIOXIDO DE AZUFRE.

El proceso de precipitación puede resumirse a través de la reacción (1):

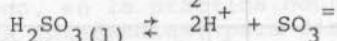


Puede asumirse que esta reacción ocurre en etapas sucesivas, cada una de las cuales tiene su propia condición de equilibrio y velocidad de reacción:

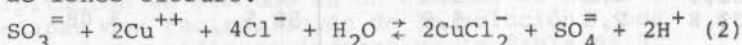
a) Absorción del SO_2 (g):



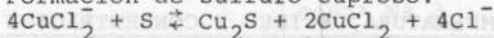
b) Ionización del SO_2 absorbido:



c) Reducción del cobre al estado cuproso en presencia de iones cloruro:



d) Formación de sulfuro cuproso:



Estas reacciones fueron estudiadas en conjunto para las variables temperatura, acidez y concentración de cobre iniciales, y contenido de ión cloruro. Las experiencias se realizaron con un volumen de 1000 cc, y el dióxido de azufre se obtuvo por descomposición ácida de sulfito de sodio. Se utilizó azufre sublimado con un 26% de exceso, sobre el necesario para precipitar un 60% del cobre contenido en la solución, con el objeto de evitar la precipitación de cloruro cuproso y que el producto final se contaminara con cloruro. Para una mejor dispersión del azufre en la solución este se mezcló previamente con sulfuro cuproso. Los resultados obtenidos están indicados en las Tablas 1 y 2, y en las figuras 1, 2, 3 y 4.

TABLA N^o 1

Volumen: 1000 cc.
 Solución inicial : Cu^{++} : 35 grs/lt, Cl^- : 23 gr/lt,
 H^+ : 5 gr/lt.
 Temperatura: 60°C
 Tiempo: 1 hr.

S grs.	% Cu pp	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}^{++}$ pp	Cu_2S grs	Precipitado	
				% Cu	% Cl^-
5,5	53,0	3,22	18,7	68,5	0,04
5,5	54,8	3,12	18,6	67,5	0,03
5,5	54,3	3,14	18,9	68,9	0,05
5,5	53,7	3,09	18,3	69,3	0,04
5,5	55,8	3,07	18,7	70,4	0,03

TABLA N^o 2

Concentración inicial (gr/lt)		S (grs)	% Cu pp	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}^{++}$ PP
Cu	H^+			
35,0	7,0	5,5	54,3	3,20
33,4	5,6	5,5	54,8	3,07
32,8	4,2	5,5	56,0	3,12
33,8	2,6	5,5	56,5	3,08

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, ACIDEZ Y CONCENTRACION DE COBRE INICIALES.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede observar que:

- La eficiencia de precipitación y la velocidad de precipitación disminuyen al disminuir la temperatura (Fig. 1)
- Al aumentar la concentración de ácido libre inicial disminuye considerablemente la eficiencia de la precipitación (Fig. 2), debido al efecto que esta tiene en los equilibrios descritos anteriormente.
- Al aumentar la concentración inicial de cobre se produce un efecto similar, por cuanto para precipitar el mismo porcentaje de cobre, se aumenta la concentración de ácido (Se producen 3 mol de H_2SO_4 / mol de Cu pp).

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ION CLORURO EN LAS SOLUCIONES.

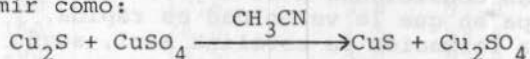
Como se puede apreciar en la Fig 3 , la eficiencia de precipitación aumenta al aumentar la relación $\text{Cl}^-/\text{Cu}^{++}$, hasta llegar a una de 0.7, luego se mantiene prácticamente constante. (Fig. n° 3)

EFFECTO DEL USO DE DISTINTAS CALIDADES DE AZUFRE.

En los resultados indicados en la Fig. n° 4 se puede apreciar que al utilizar azufre fundido bajo 200 mallas (Tyler) o caliche de azufre (53,3% S), en lugar de azufre sublimado, no se experimenta ninguna diferencia con respecto a la eficiencia de la precipitación.

PRECIPITACION CON RESIDUOS DE EXTRACCION DE COBRE DEL Cu_2S .

Para simular un proceso en el cual la precipitación se realiza con los residuos que quedan luego de extraer el cobre, por electro-obtención o electrorefinación, del sulfuro cuproso, éste fue sometido a tratamiento con solución de sulfato cúprico - acetonitrilo - ácido sulfúrico - agua. Las reacciones que ocurren se pueden resumir como:



Sin embargo, en la práctica ocurren una serie de reacciones intermedias, para distintas relaciones Cu-S (3), en las cuales el azufre contenido también es reactivo en el proceso de precipitación. La precipitación se efectuó en un sistema de absorción de dos etapas con recirculación de la solución. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla N° 3.

TABLA N° 3

Volumen solución: 6000 cc.

Temperatura: 60°C

Concentración inicial (gr/lt)			% Cu^{++} pp	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}^{++}$ pp
Cu^{++}	Cl^-	H^+		
31,2	22,1	3,3	56,6	3,17
30,3	22,0	3,0	56,5	3,20
32,2	22,8	3,5	53,5	3,15
30,7	21,9	3,2	56,6	3,15

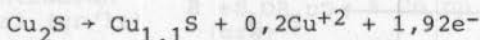
Los resultados obtenidos indican que se pueden obtener niveles de precipitación similares a aquellos en que se utiliza azufre en lugar de los residuos de extracción del cobre.

ELECTRODISOLUCION ANODICA DEL Cu_2S .

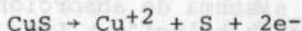
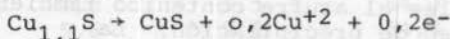
Numerosos autores han estudiado la disolución anódica de sulfuros de cobre, usándolos como ánodos moldeados o bien manteniéndolos como polvos en suspensión, por agitación o recirculación del electrolito (4,5), en contacto con un electrodo inerte.

En este trabajo se estudiaron algunas variables de la electrodisolución del Cu_2S , proveniente de la precipitación con SO_2 y S, en condiciones galvanostáticas, según la fig. 5.

Los resultados obtenidos permiten establecer que las mejores condiciones para realizar la disolución anódica corresponden a los siguientes valores, H_2SO_4 : 100 gr/lt; Cu^{++} : 20-40 gr/lt; intensidad de corriente: 4,2 A; temperatura: 50°C, y sin agitación de la pulpa. La fig. 6 muestra la variación de la velocidad de disolución al trabajar en estas condiciones a 50°C y 30°C. Se observa una primera etapa en que la velocidad es rápida, y que corresponde a la formación de covelina azul, según la ecuación (6):



Luego la velocidad disminuye notoriamente, ocurriendo las reacciones:



Para un tiempo de tratamiento de 24 hrs., la cantidad de cobre extraído entre las 10 y 24 hrs. Es muy poco significativa, lo que incide en una marcada disminución de la eficiencia anódica. La fig. 7 muestra la variación del potencial al trabajar con 5 y 10 grs. de Cu_2S inicial (curvas A y B respectivamente). Para la curva A, el aumento de voltaje coincide con el decrecimiento de la velocidad de disolución, denotando un cambio en la naturaleza del sulfuro. En B, que tiene el doble de sulfuro inicial, hay un desplazamiento del aumento del potencial de aproximadamente el doble de tiempo.

Es posible entonces, en las condiciones descritas, extraer cerca del 55% del cobre, estableciendo un proceso general de acuerdo a la fig. 8.

ELECTRO-OBTENCION EN SOLUCIONES $H_2O/CH_3CN/H_2SO_4/CuSO_4$.

Sulfuro cuproso puede ser lixiviado en soluciones ácidas de $H_2O/CH_3CN/CuSO_4$, lo que permite obtener soluciones de Cu^+ estabilizadas, cuya concentración es del orden de 40 gr/lit (7). Con el objeto de proponer un esquema general de recuperación de cobre a partir de Cu_2S , obtenido por precipitación con S y SO_2 , se analizaron algunos parámetros. Se utilizó un sistema electrolítico de corriente constante, usando como cátodo una lámina de cobre electrolítico y como ánodo una placa de grafito. Se utilizaron soluciones con 40 gr/lit de Cu^+ y 120 gr/lit de H_2SO_4 ; con una velocidad de flujo de electrolito de aprox. 15 cc/seg, a una temperatura de 25°C. La Tabla N° 4 presenta los resultados obtenidos.

TABLA N° 4

Conc. CH_3CN Grs/lit	Dens. Corrt. MA/cm ²	t. Elect. hrs.	Rend. Catódico (%)	Cons. Energía KW-hr
160	12,5	3,0	97,2	$2,4 \times 10^{-4}$
160	26,0	1,5	98,4	$2,4 \times 10^{-4}$
200	12,5	3,0	99,0	$2,7 \times 10^{-4}$
200	26,0	1,5	98,2	$2,7 \times 10^{-4}$
400	12,5	3,0	98,6	$12,3 \times 10^{-4}$
400	26,0	1,5	97,2	$12,3 \times 10^{-4}$

Los rendimientos alcanzados son comparables a los de electrorefinación, debido a que la capa de nitrilos disminuye el potencial de la dupla Cu^+/Cu^0 a un valor próximo al del hidrógeno (8). La energía consumida en la producción de un mol de Cu es similar a la de electrorefinación normal y sólo alcanza una sexta parte del potencial de electrorefinación. En consecuencia también es posible desarrollar un esquema en que el sulfuro cuproso obtenido en la precipitación con S y SO_2 , pueda ser sometido a electro-obtención en mezcla $H_2O/CH_3CN/H_2SO_4/CuSO_4$, retornando los residuos, con contenido de sulfuros y S, al proceso de precipitación.

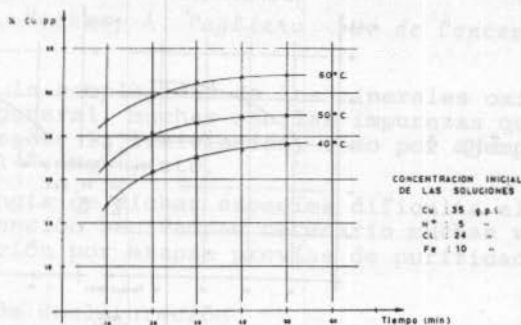
REFERENCIAS.

1. KUNDA, W., MACKIW, V.N. "Sulfur and sulfur dioxide for separate copper from nickel-cobalt-copper sulfate solutions". Am. Inst. of Ch. Eng. and Che. Inst. of Canadá, May 1961.
2. KNOBLER, R.R., JOSEPH, W. "Chemical process succesfully wins copper from oxide mine in Chile". 5th Annual Meeting of AICHE, Dec. 1961.
3. KING, J.A., BURKING, A.R. Min. Sci. and Eng. 1(1) 1969.
4. HABASHI, F., TORRES-ACUÑA, N. "The anodic dissolution of copper (I) sulfide and the direct recovery of copper and elemental sulfur from white metal". Trans of the Metall. Soc. of AIME, 242, May 1968.
5. MACKINNON, D.J. "Fluidized-bed anodic dissolution of chalcocite". Hidrometallurgy. 1, 1976.
6. BRENNET, P., et. al. "Study of the mechanism of anodic dissolution of Cu_2S ". Met. Trans. Jan. 1974.
7. HEVIA, F., CORTES, H. "Utilización de mezclas H_2O/CH_3CN en lixiviación de Cu_2S ". XI Jornadas Chilenas de Química, Dec. 1979.
8. MUIR, D.M., et.al. "Hidrometallurgy". 1, 155-168, 1975.

EFFECTO DEL ION Al^{3+} EN EL PROCESO DE ELECTROLISIS
 DE COBRE

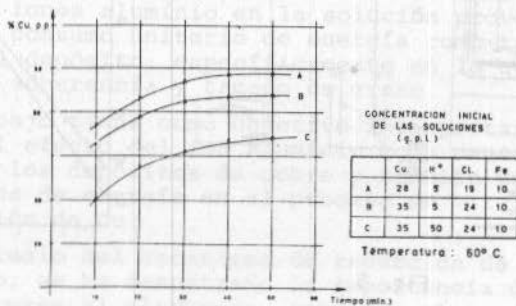
EFFECTO DE LA TEMPERATURA

Fig. 1



EFFECTO DE LA ACIDEZ Y CONCENTRACION INICIAL DE Cu.

Fig. 2



INFLUENCIA DE LA RELACION Cl/Cu.

Temperatura : 60° C. Tiempo : 30 minutos

Fig. 3

