

**TRATAMIENTO HIDROMETALURGICO DE POLVOS DE FUNDICION.
G. FUENTES, A.C. GONZALEZ, M. BUSTAMANTE.
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE MINAS. UNIVERSIDAD DE CHILE.
SANTIAGO - CHILE**

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la posibilidad técnica de recuperar cobre desde polvos de fundición por medios hidrometalúrgicos.

Los polvos usados para este estudio contienen 17,43 % de cobre, 8,48 % de azufre, 5,03 % de arsénico entre otros elementos. La primera etapa de trabajo tuvo como finalidad disolver la mayor cantidad de cobre. Las mejores condiciones para lograr una recuperación cercana al 98% fueron: temperatura 50°C, presión 2 Kg/cm², dilución 3:1 y concentración de ácido sulfúrico 46,4 gpl.

La segunda etapa consistió en eliminar el arsénico y el zinc de las soluciones de lixiviación con el fin de obtener una solución apta para el proceso de electroobtención. Agregando 150 gpl de sulfato ferroso a un pH = 3 quedan en solución sólo 10 ppm de arsénico. Por otro lado las especies de zinc se eliminaron mediante extracción por solventes usando D2EHPA como extractante.

De esta solución purificada es posible obtener un cemento de cobre comercial con una ley superior al 80%.

Palabras claves : Polvos, Fundición, Hidrometalurgia, Arsénico, Contaminación.

ABSTRACT

In this work, the feasibility of recovering copper species from flue dusts by hydrometallurgical methods, was evaluated. The dust sample employed here had 17,43 % Cu, 8,48 % S, 5,03 % As, among other minor elements. The first stage was the determination of the conditions at which the recovery of Cu was the highest. These were found to be the temperature of 50°C, a pressure of 2 Kg/cm² and an acid concentration of 46,4 gpl at a dilution of 3 : 1.

In the second stage, a method to produce a solution suitable for an electrowinning process was determined. This was a treatment with ferrous sulfate to eliminate part of the As of 1.9 gpl. After this, the pH of the solution was raised to a value around 3 to eliminate almost all the As present to get a solution with around 10 ppm of As. On the other hand, the Zn species were eliminated by solvent extraction using D2EHPA as the extractant. From this purified solution, a commercial copper cement containing 80 % of Cu was obtained.

INTRODUCCION

La producción de cobre en Chile se basa principalmente en la explotación y beneficio de minerales sulfurados por la vía convencional de concentración por flotación, fusión a eje y conversión, refinación a fuego o electrolítica. Los minerales de cobre traen asociados elementos considerados impurezas tales como: arsénico, antimonio, cadmio, bismuto y metales nobles. Estas impurezas se concentran principalmente en los polvos del sistema de enfriamiento y limpieza de gases de la fundición.

Las especies portadoras de arsénico de los yacimientos de cobre sulfurado son la enargita Cu_3AsS_4 y la tenantita $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$. En los procesos tradicionales de tratamiento de estos minerales como es el caso de la flotación, la eliminación del arsénico es casi nula, en el proceso siguiente de fusión alrededor de un 15% del arsénico que entra en el concentrado pasa a eje, cerca de un 22% pasa a escoria y el resto se evacúa en los gases y en los polvos de la fundición [1].

La naturaleza de esos polvos es muy diferente dependiendo de la parte del proceso en el cual se captan y de la naturaleza del mineral. Así por ejemplo los polvos del precipitador electrostático (ESP) son los más finos y contienen los elementos más livianos (zinc, arsénico y antimonio). Los polvos de enfriaderas que salen de la etapa de conversión o reverbero, contienen una alta concentración de cobre e incluso llevan consigo concentrado en estado de semitostación, semifundición y sinterización. Un ejemplo de contenido de cobre en los polvos es el siguiente:

Mineral El Indio	17 a 21 %
Fundición Paipote	5 a 10 %
Horno Flash Chuquicamata	31.5 %

Una de las formas de tratamiento de estos polvos es recircularlos directamente al horno de reverbero; en la mayoría de los casos se acumulan para su posterior venta y en algunos pocos casos se reprocessan. Las empresas que los compran extraen el cobre y el resto lo diluyen con concentrados para rebajar el nivel de impurezas pues de esta manera puede ser retornado a los procesos de fusión-conversión.

Los mayores esfuerzos que se han hecho para tratar estos polvos consisten en eliminar el arsénico y extraer el cobre. En la literatura existe una gran cantidad de trabajos que se han realizado con polvos. En algunos casos el polvo es desarsenificado por vía hidrometalúrgica para poder recuperar otros elementos de valor. La eliminación del arsénico puede hacerse por un método térmico y recircular la calcina al reverbero. [2]

En el caso de polvos con contenido de arsénico superior a 5 % y que no tienen elementos volátiles se efectúa una tuesta entre 550 - 700°C para extraer alrededor del 80 -90 % del arsénico con los gases. La calcina puede lixiviarse para extraer los otros metales de interés. Si la tostación se realiza con pellets formados mediante curado con ácido sulfúrico, se eliminan los gases y se obtiene una calcina de sulfatos que puede ser directamente lixiviada con agua para extraer otros metales. [3]. Uno de los aspectos más estudiados es la remoción del arsénico mediante una lixiviación sulfúrica y posterior precipitación. En algunos casos se ha removido el 90 % del arsénico contenido en los polvos de fundición y se ha fijado el 99.17 % del arsénico solubilizado como arseniato férrico [4]. La remoción del arsénico se ha estudiado con cierto detalle destacando que su eliminación es mayor cuando está como arsénico V que como arsénico III [5, 6, 7, 8]. También se ha estudiado la remoción de arsénico mediante extracción por solventes con TBP. Una solución de 18 gpl de arsénico, 7 gpl de cobre requiere sólo de tres etapas de extracción con TBP para sacar el 96% de arsénico con una razón O/A cercana a uno [9, 10, 11]. En el presente estudio se evalúa la posibilidad técnica de tratamiento de polvos provenientes de la fundición Ventanas con 17,43% de cobre, 8,48% de azufre y 5,03% de arsénico entre otros. En los procesos hidrometalúrgicos, las soluciones que contienen arsénico son tratadas generalmente por técnicas de precipitación para ser descartadas al medio ambiente sin problemas, en forma de un compuesto estable.

Parte experimental

1.- Pruebas de lixiviación

El material usado para realizar las experiencias de lixiviación, corresponde a polvos provenientes de electrofiltros de la planta de ácido de la fundición Ventanas. El análisis químico de los polvos dio los resultados que se muestran en la Tabla I

Tabla I
Análisis químico de los polvos de fundición.

Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%	Elemento	gpt
Cu	17,43	S	8,48	Fe	7,04	Ag	189,0
As	5,03	Sb	0,23	Pb	11,84	Au	6,1
Zn	6,45	Cl	0,07	SiO ₂	2,00		
CaO	0,64	Al ₂ O ₃	0,4	MgO	0,30		

El agente lixiviante usado en las experiencias fue una solución de ácido sulfúrico p.a. de la concentración estipulada según la variable a estudiar. Las experiencias se realizaron en reactores a presión con capacidad para 8 litros, agitados mecánicamente. La solución de la concentración deseada para cada caso, se introdujo en el reactor, luego se agregó 1250 g de polvo. Este valor del peso de los polvos fue para mantener una dilución de 3 : 1 . El reactor se tapó y se agitó durante el tiempo establecido a la temperatura de la experiencia. Pasado el tiempo se detuvo la agitación y se procedió a separar el sólido del líquido mediante una filtración.

A la solución filtrada (solución fuerte) se le midió el volumen y se tomó una muestra para análisis. Separada la solución fuerte se lavó el queque con bastante agua, dando origen a la solución de lavado, cuyo volumen se midió y se tomó una muestra para ser enviada a análisis químico.

El queque húmedo se puso a secar en una estufa a una temperatura no mayor que 80°C y una vez seco, se pesó, se disgregó y se preparó para análisis químico en un tamaño 100 % bajo 150 mallas. Los tres productos obtenidos del proceso, solución fuerte, solución de lavado y ripio se analizaron por cobre, arsénico y hierro para hacer el balance metalúrgico.

2.- Pruebas para eliminar el arsénico y zinc de las soluciones.

Estas experiencias se realizaron en los mismos reactores utilizados para la lixiviación. Se tomó un volumen determinado de solución final, producto de la lixiviación, se le agregó 30cc de ácido sulfúrico para lograr un pH final cercano a 2 y luego se agregó sulfato ferroso, todo esto se agitó mecánicamente durante 2,5 h a una presión de 2 Kg/cm². Terminado este tiempo se procedió a separar el precipitado de la solución mediante filtración. El precipitado se secó y se

guardó para las experiencias posteriores. Tanto la solución filtrada como el precipitado se analizaron por arsénico y zinc.

3.- Pruebas para estudiar la estabilidad del arseniato férrico.

Las experiencias consistieron en poner los precipitados obtenidos en la etapa anterior en una solución a pH igual a 5, por un lapso de 48 hrs. Pasado este tiempo se analizaron las concentraciones de arsénico en solución.

4.- Pruebas de extracción por solventes para eliminar el zinc.

Estas experiencias se realizaron en embudos de decantación d 500 cc. Un volumen determinado se solución libre de arsénico y fierro a pH igual a 2 , se colocó en el embudo para luego contactarlo con el extractante D2EHPA al 15 % manteniendo una razón orgánico acuoso igual a 1 . Se agitó durante 10 minutos, se separaron las fases y se analizó el acuoso. La etapa de stripping se realizó con una solución de ácido sulfúrico de 130 gpl.

RESULTADOS.

En una primera etapa se realizaron las pruebas experimentales para determinar la disolución de cobre, fierro y arsénico desde los polvos del electrofiltro de la planta de ácido, en función de varios parámetros de operación tales como : tiempo de lixiviación, temperatura, presión de aire y concentración de ácido. Los niveles para cada uno de estos parámetros usados en las experiencias se muestran en la Tabla II.

Tabla II

Condiciones experimentales usadas en la lixiviación para estudiar la disolución de cobre.

Temperatura	Presión	H ₂ SO ₄	Dilución	Tiempo	Resultados de lixiviación gpl		
					Cu	As	Fe
°C	Kg/cm ²	gpl		hrs			
Ambiente	Ambiente	14,52	3:1	1	12,8	15,2	0,26
Ambiente	Ambiente	14,52	3:1	2	13,0	14,0	0,04
Ambiente	Ambiente	14,52	3:1	3	13,8	13,6	0,002
Ambiente	Ambiente	14,52	3:1	2,5	13,4	14,0	0,02
40	Ambiente	14,52	3:1	2,5	14,6	9,6	0,015
60	Ambiente	14,52	3:1	2,5	19,8	9,6	0,03
50	2	16,9	3:1	2,5	15,2	8,7	0,004
50	3	16,9	3:1	2,5	12,8	11,0	0,004
50	4	16,9	3:1	2,5	11,4	9,4	0,005
50	2	16,9	3:1	2,5	15,20	8,7	0,004
50	2	29,0	3:1	2,5	19,2	11,0	0,004
50	2	46,4	3:1	2,5	21,0	16,7	0,005

La Figura 1 muestra la velocidad de disolución del cobre, de ella se desprende que a tiempos mayores que una hora no se aprecian aumentos significativos en la recuperación del cobre.

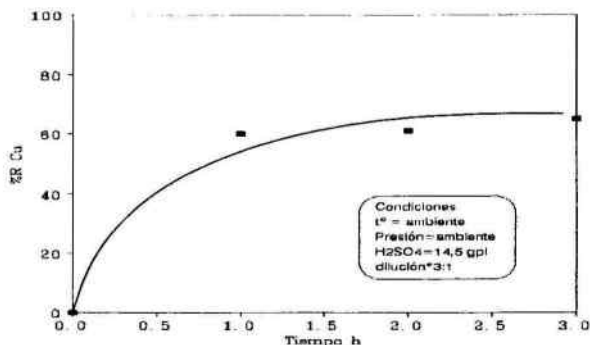


Figura 1 Porcentaje de extracción de cobre vs tiempo de lixiviación

La Figura 2 muestra el efecto de la temperatura sobre la extracción de cobre. A 60°C la extracción de cobre aumenta un 50 % respecto de la temperatura ambiente. No obstante lo anterior, es necesario destacar que se producen pérdidas de solución debido a la evaporación.

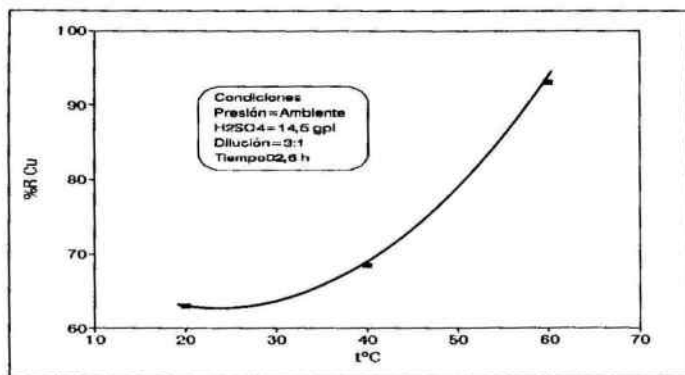


Figura 2 Efecto de la temperatura en la disolución de cobre

La Figura 3 muestra el efecto de la presión de operación sobre la extracción de cobre. Se aprecia un valor máximo para 2 Kg/cm² de presión ; a presiones mayores, la disolución cae bruscamente.

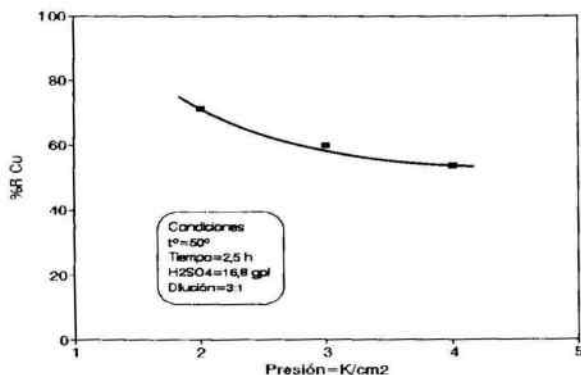


Figura 3 Efecto de la presión en la disolución de cobre desde electrofiltros de la planta de ácido.

La Figura 4 muestra en forma gráfica el efecto de la concentración de ácido sobre la extracción de cobre.

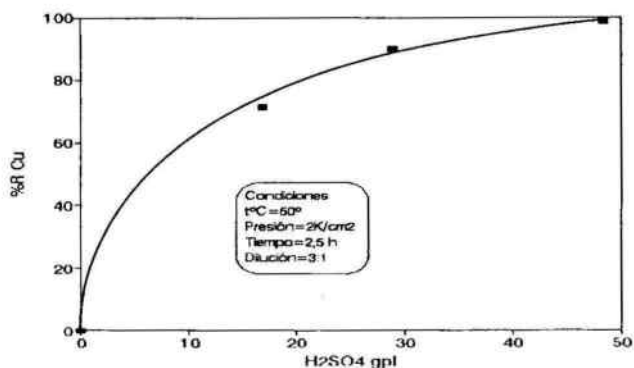


Figura 4 Efecto de la concentración de ácido en la disolución de cobre desde los polvos de electrofiltros de la planta de ácido.

De este primer bloque de experiencias, se puede concluir que las mejores condiciones de operación para disolver el cobre desde los polvos del electrofiltro son :

Temperatura	50°C
Presión	2 Kg/cm ²
Dilución	3 : 1
Concentrac. ácido	46.4 gpl

Las variables de mayor importancia son la concentración de ácido y la temperatura.

La segunda etapa consiste en determinar las mejores condiciones para eliminar tanto el arsénico como el zinc de las soluciones provenientes de la lixiviación, con el fin de obtener una solución apta para el proceso posterior de electroobtención.

Para el caso de eliminar arsénico se estudió la adición de sulfato ferroso y posterior precipitación de arseniato férrico. Para eliminar zinc se realizó mediante extracción por solventes.

Las condiciones de operación y los resultados de las experiencias de eliminación de arsénico se muestran en la Tabla III.

Tabla III

Efecto de la adición de sulfato ferroso en la eliminación de arsénico.

Temperatura °C	Presión Kg/cm ²	H ₂ SO ₄ gpl	Dilución	Tiempo h	FeSO ₄ g	Resultados	
						As	Fe
50	2	14,52	3:1	2,5	0	18,0	0,7
50	2	14,52	3:1	2,5	100	4,2	0,6
50	2	14,52	3:1	2,5	150	1,9	1,8

De la Tabla se aprecia que al agregar 150 g de sulfato ferroso a la solución, las concentraciones remanentes de arsénico y fierro son aceptables para un proceso de electroobtención de cobre.

Luego, se estudió la estabilidad del arsenato férrico formado durante la etapa de eliminación de arsénico desde las soluciones de cobre. Los resultados obtenidos se muestra en la Tabla IV.

Tabla IV

Efecto del pH en la estabilidad del FeAsO₄

1,5	0,06
2,0	0,03
3,0	0,01

De esta tabla se aprecia que no existe un efecto significativo del pH de precipitación sobre la estabilidad del arsenato férrico obtenido. La concentración de 0,01 gpl (10 ppm) de As en solución está acorde con la exigencia del test de toxicidad EPA vigente en USA.

El electrolito de cobre, proveniente de la etapa de lixiviación libre de arsénico y fierro, contiene una apreciable cantidad de zinc (15 gpl) que es necesario disminuir con el fin de obtener cátodos de calidad comercial.

El problema se abordó vía extracción por solventes usando D2EHPA compuesto que es selectivo para zinc y hierro en medio ácido. Las experiencias realizadas eran conducentes a verificar la selectividad el orgánico y determinar el pH de extracción. Los resultados se muestran en la Tabla V. Las condiciones de experimentales para estas experiencias son: pH = 2,5; razón O/A =1; tanto la carga como el stripping se realizaron en una sola etapa. La concentración del extractante fue de 15% v/v y la de ácido sulfúrico usado en la etapa de stripping de 130 gpl.

Tabla V
Resultados de la selectividad del extractante

Tipo de solución	Cu gpl	Fe gpl	Zn gpl
Cabeza	25,0	10,0	14,5
Purificada	24,3	3,0	9,0
Stripping	0,12	9,0	5,3

De los resultados mostrados en la tabla se aprecia que existe una alta selectividad para hierro y zinc, extrayéndose este último un 40%.

El pH de extracción está entre el rango 2,0 a 2,5, valores que coinciden con el pH que posee el electrolito después de la etapa de eliminación de arsénico. los resultados de las experiencias se muestran en la tabla VI.

Tabla VI
Efecto del pH de extracción

Tipo de solución	pH extracción	Cu gpl	Fe gpl	Zn gpl
Cabeza	-	23,4	9,1	14,6
Purificada	1,0	21,7	5,8	13,5
	1,5	22,6	2,8	12,3
	2,0	22,8	1,8	10,8
	2,5	22,1	3,3	9,8

Conclusiones

Es importante destacar como primer punto la factibilidad del tratamiento de estos materiales complejos mediante técnicas hidrometalúrgicas que permite separar componentes valiosos de componentes dañinos, pudiéndose confinar adecuadamente estos últimos.

en un esquema de disolución de estos polvos las variables que más inciden son la concentración del ácido y la temperatura. Una temperatura de 50°C y una concentración de ácido sulfúrico de 38,7 gpl, demostró ser los valores óptimos para el procesamiento de este tipo de material.

La eliminación de arsénico de las soluciones fuertes obtenidas se encontró factible bajo el esquema de precipitarlo como arseniato férrico, producto que posee una alta estabilidad y se precipita en un alto porcentaje dejando las soluciones con no más de 10 ppm de dicho elemento.

Por su parte la eliminación de zinc, se realizó vía extracción por solventes utilizando D2HPA, a un pH de trabajo similar al que posee la solución. El zinc mediante este método, se logró extraer en un 40%.

Finalmente se puede decir que con el estudio realizado es posible obtener una solución de cobre apta para el proceso posterior de electroobtención, sin arsénico ni zinc, elementos nocivos en el proceso.

Bibliografía

- 1.- Patente N° 35046. P. Morales y A. Pincheira. Chile, 27 de Marzo de 1894.
- 2.- Tratamiento de Concentrados, Polvos y Soluciones que contienen arsénico. S. Bustos y C. Salvo. Reverbero año IV N°47, pp 12-18.
- 3.- Patente 3958985. V. Santoro. 25 de Mayo de 1976.
- 4.- Recuperación de cobre y arsénico de los polvos de una fundición de concentrados de cobre. P. Navarro y R. Reyes. Primer congreso Internacional de Minería Andina y Amazónica. Arica, Octubre 1990 pp 53-67
- 5.- Removal of Arsenic from solutions by precipitation as Ferric Arsenates. N. Papassiopi, M. Setefanalis and K. Kontopovlos. Arsenic Metallurgy Fundamentals and applications. In: Reddy, Handrix, Queneau editores. The Metallurgical Society of AIME. Warrendale P.A. 1988, pp 321-336.
- 6.- Hydrometallurgical removal of Arsenic from Copper Concentrates. R. Nadbarni, L. Kusic, op. cit. pp 263-286.
- 7.- Removal of Arsenic from Process and waste water solutions. P. Comba, D.R. Dhahnke and L.G. Twi Dwell op. cit. pp 305-320.
- 8.- Hydrometallurgical Recovery or Removal of Arsenic from Copper smelter by-products. K. Tozawwa, Y. Umetsu and T. Nishimura. 10th AIME Annual Meeting, Denver Colorado, U.S.A., February 26 March 2 1978.
- 9.- Extracción por solventes de arsénico desde soluciones de descarte de refineries de cobre. P. Navarro, G. Zárate y P. Morales. Minerales, Oct-Nov-Dic 1981, volumen 36 N° 156 pp 31-36.
- 10.- J.Y. Lee y R.G. Rosehart. CIMM bulletin, Nov 1972.
- 11.- T. Nagai, Mining and Metallurgical Institute of Japan, Hydrometallurgy Study Group. pp 107 (1977).