

# Lixiviación amoniaca de polvos de fundición de cobre y precipitación como sulfuro de cobre<sup>(\*)</sup>

A. Morales\*, J.F. Hevia\*\* y G. Cifuentes\*\*\*

## Resumen

Se estudió el efecto del amoníaco en la lixiviación de polvos de fundición de cobre y en la precipitación de sulfuro de cobre, usando azufre y dióxido de azufre desde estas disoluciones. La precipitación se realizó en un medio amoniacal para tener rendimientos satisfactorios a temperatura ambiente. Se precipitó un sólido que recupera alrededor del 60 % del cobre contenido en los polvos de fundición. El otro residuo generado contenía del orden del 80 % del arsénico de los polvos originales. Sobre la base de estos resultados preliminares, se planteó un procedimiento para la recuperación de cobre desde los polvos de fundición y para el confinamiento del arsénico.

## Palabras clave

Cobre; Lixiviación amoniacal; Sulfuro de cobre.

# Ammonia leaching of copper smelter dust and precipitation as copper sulphide

## Abstract

The effect of ammonia on the leaching of copper smelter dust and copper precipitation from these solutions as sulphide using sulfur and sulfur dioxide was studied. The precipitation was done in ammoniacal media because this solution produced more satisfactory results at room temperature than a sulphuric media. A solid was precipitated containing 60 % of copper of the dust smelter. The other waste generated contained around 80 % of the arsenic of the original copper smelter dust. Based on the preliminary results obtained in this work it will propose a procedure for the recovery of copper as sulphide from copper smelter dust with parallel confinement of arsenic.

## Keywords

Copper; Ammonia leaching; Copper sulphide.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los polvos de fundición de cobre son materiales particulados de tamaño fino, que han sido arrastrados por los diferentes flujos gaseosos del proceso pirometalúrgico de las menas sulfuradas de cobre o que se han formado durante dicho arrastre; sus elementos constituyentes dependen de las características de las menas sulfuradas que se procesan, de las especies mineralógicas presentes, de los tipos de reactores utilizados en las distintas etapas y de las condiciones en que se ha operado el proceso. Los factores, que influyen en las características químicas de los polvos de fundición, explican la variabilidad de elementos y concentraciones presentes en ellos. Los polvos de fundición de cobre presentan contenidos muy variados de

elementos químicos, siendo los más representativos el cobre, el hierro y el arsénico. Dadas las características extremadamente tóxicas del arsénico, se plantea el dilema de recuperar elementos valiosos (cobre, principalmente) y precipitar y confinar el arsénico de una manera segura<sup>[1-4]</sup>. En estos materiales, el cobre está presente en forma de compuestos muy solubles (sulfato y óxido de cobre), refractarios (sulfuro de cobre) y otros más refractarios todavía a la lixiviación, como es el caso del cobre contenido en las estructuras de las magnetitas (cuprospinelas:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ )<sup>[5]</sup>; estas razones explican que la extracción de cobre sea inferior al 80 %, en todos los casos.

Para recuperar cobre en forma de sulfuro a partir de sus óxidos, partiendo de menas mixtas de óxido y sulfuro y de materiales más complejos, la literatura contempla la lixiviación con ácido sulfúrico seguida

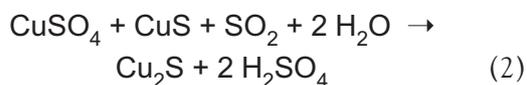
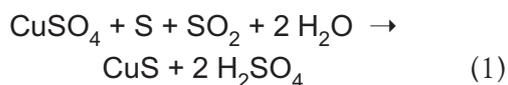
<sup>(\*)</sup> Trabajo recibido el día 27 de junio de 2008 y aceptado en su forma final el día 24 de junio de 2009.

\* Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Católica del Norte. Avda. Angamos 0610, Antofagasta, Chile.

\*\* Dpto. de Química, Universidad Católica del Norte. Avda. Angamos 0610, Antofagasta, Chile.

\*\*\* Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile. Avda. O'Higgins 3363, Santiago, Chile.

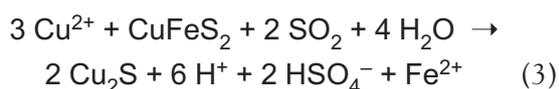
de una precipitación con azufre y dióxido de azufre<sup>5-9</sup>. Las reacciones de precipitación son las siguientes:



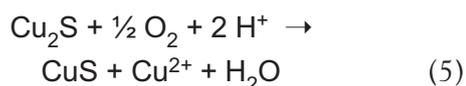
Generalmente, la lixiviación con ácido sulfúrico solubiliza a otros metales como el hierro, arsénico, cinc, níquel y cobalto. Se puede precipitar sulfuro de cobre desde estas disoluciones de lixiviación usando como agente reductor dióxido de azufre o mezclas sulfito/bisulfito y un compuesto que contenga azufre, como el azufre elemental, la calcopirita u otro sulfuro de cobre. Esta reacción es selectiva y eficiente para el cobre, a temperaturas superiores a 90 °C y a bajas concentraciones iniciales de ácido.

Sohn y Wadsworth<sup>10</sup> usaron este método de lixiviación de cobre en un proceso que, además de recuperar cobre desde soluciones de lixiviación de botaderos, permitía transformar la calcopirita hidrometalúrgicamente. Este proceso se resume en las siguientes etapas:

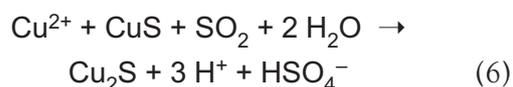
- I. Recuperación selectiva de cobre desde disoluciones de lixiviación (lixiviación en botaderos) por reducción de la calcopirita con dióxido de azufre:



- II. Lixiviación de la calcosina, usando oxígeno o sales férricas, para obtener disoluciones desde las cuales se puede recuperar el catión cúprico mediante la electro-recuperación o por reducción química:



- III. Precipitación selectiva de cobre desde las disoluciones de lixiviación, pero reemplazando la calcopirita usada en la etapa I por la covelina obtenida en la etapa II:



La calcosina retorna a la etapa II.

Las cinéticas de reacción son muy rápidas bajo las siguientes condiciones experimentales: temperatura, 35 °C;  $P_{\text{SO}_2}$ , 1,013 HPa; pulpa, 10 % en sólidos y concentración inicial de cobre de 1 g·l<sup>-1</sup>. Un cambio completo de covelina a calcosina se obtiene en menos de 10 min, en la etapa III.

Baczek *et al.*<sup>11</sup> desarrollaron un proceso para la recuperación de cobre desde polvos de fundición. Después de disolver el polvo con disoluciones con altas concentraciones de ácido, el cobre fue separado de los otros metales presentes en las disoluciones por la precipitación con azufre y dióxido de azufre, de acuerdo con las reacciones (1) y (2). La disolución de alimentación contenía 15-45 g·l<sup>-1</sup> de cobre y 10-15 g·l<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico y la reacción se efectuaba a un pH inicial inferior a 1 para mantener las impurezas, como el arsénico, el bismuto, el antimonio, el hierro y el cinc, en la disolución y para precipitar selectivamente el cobre, obteniendo como producto principal la calcosina.

Debido a que la concentración de ácido sulfúrico se incrementa, por la generación de éste en la reacción, la rapidez de la reacción disminuye y, como resultado, es incompleta. Sin embargo, reciclando parte del precipitado covelítico al reactor de precipitación, la eficiencia del proceso aumenta notoriamente. Bajo estas condiciones, la reacción se realiza a 90 °C y con tiempos de retención desde 30 a 45 min.

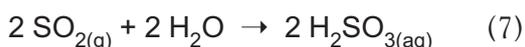
Posteriormente, el sulfuro de cobre se disuelve en el ánodo de una celda electrolítica para pulpas y en presencia de iones férricos; el cobre metálico se recupera en el cátodo. El residuo sólido, el cual contiene 10% de cobre y 90% de azufre, se envía a la etapa de precipitación. En todos los procesos mencionados anteriormente, el método de precipitación de cobre usa azufre o covelina y dióxido de cobre (reacciones (1) y (2)) en un ambiente ácido, principalmente, a temperaturas de 90 °C y sin la presencia de especies de complejos de cobre. El sistema de precipitación es heterogéneo y requiere que el ion cobre (II) contacte con el sulfuro (azufre elemental o sulfuro covelítico) para permitir la transferencia electrónica y que el metal se incorpore a la fase sólida. Este fenómeno transcurre con dificultad debido a la naturaleza fuertemente hidrofóbica del sulfuro/azufre y a la alta energía de hidratación del ion cobre (II) y, consecuentemente, la reacción puede ocurrir, con producción aceptable, a alta temperatura. La reacción se ve afectada negativamente con el incremento de la concentración de ácido.

Sin embargo, si la precipitación del cobre como sulfuro se realiza en un ambiente amoniacal, se logra la reducción del cobre (II) en disolución, al formarse

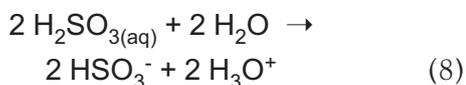
iones complejos de cobre(I),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ; esto, produce un cambio en el mecanismo de la reacción y el ion complejo de cobre (I) puede aproximarse a la superficie del sulfuro más fácilmente que el ion hidratado de cobre (II), permitiendo la reacción de formación del sulfuro calcosítico y una mayor producción en menos tiempo y a temperatura ambiente<sup>[12]</sup>.

El mecanismo de estas reacciones de precipitación en presencia de amoníaco es el siguiente:

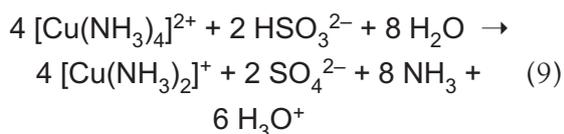
I. Absorción del dióxido de azufre gaseoso:



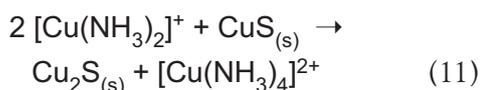
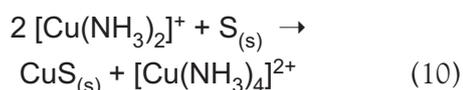
II. Ionización del ácido sulfuroso:



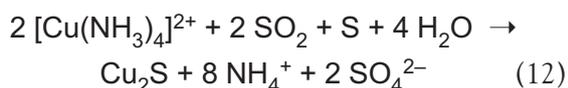
III. Reducción del cobre (II) a cobre (I), estabilizado como  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ :



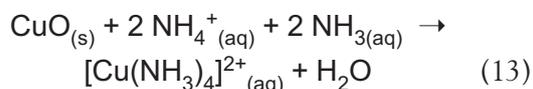
IV. Reacción del sulfuro con el complejo amino cobre (I):



La reacción global que representa la precipitación de cobre, como sulfuro, desde disoluciones amoniacales, es la siguiente:



Para el caso de la lixiviación amoniacal del óxido de cobre, la reacción general es la siguiente<sup>[12]</sup>:



Este artículo presenta los resultados de la precipitación selectiva de cobre, usando azufre y dióxido

de azufre, en medio amoniacal desde disoluciones de lixiviación amoniacal de polvos de fundición. El objetivo ha sido proponer un proceso que permita recuperar el cobre y retener al arsénico en un material residual.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se usó una muestra de polvos de fundición de cobre cuya composición química figura en la tabla I.

La distribución granulométrica indicó que la muestra era en sus 3/5 partes inferior a 44  $\mu\text{m}$ . Dicha distribución se muestra en la tabla II.

La densidad específica de esta muestra fue de 3,44  $\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Para la lixiviación amoniacal de los polvos de fundición de cobre, se realizó un grupo de experiencias, en condiciones ambientales de presión y temperatura, con distintas concentraciones de amoníaco, con el fin de observar la cinética de extracción de cobre y arsénico; se usó un reactor de vidrio cerrado, de 1 l de volumen útil de trabajo, que permitía la agitación mecánica con varilla, el uso de un sensor de pH y de otras utilidades.

En la lixiviación y precipitación, se diseñaron un grupo de experiencias con diferentes razones molares de cobre y azufre. El flujo de dióxido de azufre fue

**Tabla I.** Composición química de los polvos de fundición de cobre

*Table I. Chemical composition of copper dust*

| Elemento | Cu   | Fe   | S    | As   |
|----------|------|------|------|------|
| %        | 22,9 | 10,7 | 13,3 | 4,96 |

**Tabla II.** Distribución granulométrica

*Table II. Size distribution*

| Tamaño ( $\mu\text{m}$ ) | Retenido (%) |
|--------------------------|--------------|
| 294                      | 1,28         |
| 208                      | 0,64         |
| 147                      | 1,28         |
| 104                      | 0,64         |
| 75                       | 3,85         |
| 44                       | 29,49        |
| -44                      | 62,82        |

un 20 % en exceso con respecto del estequiométrico; este flujo fue calibrado previamente con una disolución estandarizada de iodo<sup>[13 y 14]</sup>. Para estas pruebas se usó un contenedor cerrado de 20 l de capacidad, con objeto de captar el dióxido de azufre excedente, Se utilizó agitación mecánica y las condiciones de presión y temperatura de estas pruebas fueron las ambientales.

El grupo de pruebas con recirculación de las disoluciones obtenidas durante la precipitación fue diseñado para lixiviar polvos frescos y precipitar nuevamente. Para ello, se realizó una etapa de neutralización de las disoluciones de precipitación. En esta experimentación se consideraron condiciones ambientales de temperatura y presión; el equipo fue similar al usado en las pruebas anteriores.

En todos los casos, los niveles de pH se escogieron para asegurar la actividad del amoniaco en estos sistemas; para la precipitación del cobre se usó, en casi todos los casos, azufre en exceso. El pH de la disolución fue ajustado por adición de NaOH y/o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> según sea el caso.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Lixiviación amoniacal de los polvos de fundición

Se realizaron seis experiencias de lixiviación de los polvos de fundición, en las condiciones que se indican en la tabla III.

La Tabla IV muestra las extracciones de cobre y arsénico. Las cinéticas de extracción fueron rápidas

**Tabla III.** Condiciones de lixiviación de los polvos de fundición

*Table III. Leaching conditions smelter dust*

|                                  |                                       |           |           |           |           |           |
|----------------------------------|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Masa de polvos de fundición (g): | 100                                   |           |           |           |           |           |
| Masa de sulfato de amonio (g):   | 60                                    |           |           |           |           |           |
| Volumen de solución (L):         | 1                                     |           |           |           |           |           |
| Ajuste de pH a 9 o a 10 con:     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> o NaOH |           |           |           |           |           |
| Tiempo de lixiviación (min):     | 60                                    |           |           |           |           |           |
| <b>Experiencias</b>              | <b>L1</b>                             | <b>L2</b> | <b>L3</b> | <b>L4</b> | <b>L5</b> | <b>L6</b> |
| NH <sub>3</sub> (M)              | 1                                     | 1         | 3         | 3         | 6         | 6         |
| pH                               | 9                                     | 10        | 9         | 6         | 9         | 9         |

tanto para el cobre como para el arsénico, lográndose valores cercanos al máximo hacia los 10 min. Estas cinéticas rápidas se explican por la abundancia de sulfatos de cobre y óxidos solubles de arsénico, que se disuelven rápidamente en disoluciones amoniacaes.

La influencia del pH no fue significativa en estas extracciones, aunque los niveles de pH escogidos aseguraban una alta actividad del amoniaco. El efecto del amoniaco se apreció mejor para las concentraciones molares mayores (3 y 6), donde las extracciones de cobre y arsénico fueron mayores.

La extracción de cobre fue inferior al 80 %, con estos materiales y en estas condiciones de lixiviación, debido a la presencia de compuestos refractarios (sulfuro de cobre, cuproespinelas y otros) a estos sistemas de lixiviación amoniacaes en condiciones de presión y temperatura ambientales.

#### 3.2. Experiencias de precipitación

Este grupo de experiencias de precipitación de cobre, se realizó sobre las disoluciones de lixiviación amoniacal de los polvos de fundición de cobre; duraron 30 min, con un pH ajustado a 9,5 con ácido sulfúrico. Se pretendía observar la distribución del cobre y del arsénico en los diferentes productos obtenidos. En la tabla V se muestran las condiciones de precipitación.

**Tabla IV.** Extracciones de cobre y arsénico (%)

*Table IV. Extraction of copper and arsenic (%)*

|          | <b>L1</b> | <b>L2</b> | <b>L3</b> | <b>L4</b> | <b>L5</b> | <b>L6</b> |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Cobre    | 67,9      | 67,9      | 75,5      | 77,2      | 72,3      | 79,2      |
| Arsénico | 12,8      | 22,5      | 36,0      | 32,0      | 42,4      | 36,8      |

**Tabla V.** Condiciones de precipitación

*Table V. Precipitation conditions*

|                |                   | <b>P1</b> | <b>P2</b> | <b>P3</b> |
|----------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| Masa de polvos | g                 | 10        | 30        | 30        |
| Amoniaco total | g·l <sup>-1</sup> | 35        | 24        | 24        |
| Azufre         | g                 | 5         | 10        | 2         |
| Volumen        | l                 | 0,5       | 0,5       | 0,5       |

Los resultados se muestran en la tabla VI. En ella, la distribución global se refiere al porcentaje másico de los precipitados con respecto a la masa de polvos de fundición de cobre; y la distribución de los elementos (cobre y arsénico) se refiere al porcentaje másico de estos elementos recuperados en los precipitados con respecto a su masa en los polvos de fundición de cobre.

Se observó que los precipitados se diferenciaban, por tonalidades, en tres estratos. La distribución y el contenido del cobre fue mayor en los estratos más oscuros y más densos; para el arsénico se observó una tendencia a una mayor concentración y distribución en los estratos menos densos.

La distribución del cobre fue proporcionalmente mayor en los precipitados que en las disoluciones; el comportamiento del arsénico fue inverso. Se obtuvo mayor proporción de cobre en los precipitados, cercano al 80 %, en las experiencias P1 y P3. En esta última, se obtuvo la mayor concentración de cobre en los precipitados: más del doble de la de los polvos originales (22,9 %) en el sólido más denso. Estos resultados están relacionados con la menor presencia de azufre en estas experiencias, por lo que no es necesario un exceso de este reactivo en estos sistemas de lixiviación y precipitación.

Estos resultados muestran la posibilidad de un proceso que permita la separación del cobre del arsénico, contenidos en los polvos de fundición de cobre, quedando el cobre, mayoritariamente, en los precipitados y el arsénico en las disoluciones.

### 3.3. Experiencias de lixiviación y precipitación

Se diseñó un grupo de cinco experimentos de lixiviación, con 50 g de polvos de fundición de cobre con precipitación simultánea en el mismo reactor; otro grupo fue diseñado para seis pruebas, en cada una de las cuales se lixiviaron 1.200 g de polvos de fundición de cobre y en donde se precipitaba el metal simultáneamente.

En el primer grupo se lixiviaron los 50 g de polvos de fundición con 500 ml de disolución amoniacal, durante 30 min, ajustando el pH con ácido sulfúrico; posteriormente, se agregaron 30 g de azufre y se burbujeó dióxido de azufre durante otros 30 min, aproximadamente. Por último, se ajustó el pH con ácido sulfúrico, se filtró y la disolución se llevó a 1.000 ml. En las dos últimas experiencias (LP4 y LP5), se controló el pH con hidróxido de sodio antes de la precipitación.

Las condiciones de este grupo de experiencias se muestran en la tabla VII y los resultados en la tabla VIII.

Se confirmó la diferencia de comportamiento en la distribución del cobre y del arsénico: el cobre se recuperó en los precipitados y el arsénico quedó en las disoluciones. La concentración de cobre en los precipitados no llegó a superar a la de los polvos de fundición de cobre, mientras que la concentración de arsénico en estos precipitados fue menor a la de los polvos de fundición de cobre.

**Tabla VI.** Resultados de la precipitación

*Table VI. Results of precipitation*

|    |                  | Concentración (%) |      | Distribución (%) |      |      |
|----|------------------|-------------------|------|------------------|------|------|
|    |                  | Cu                | As   | Global           | Cu   | As   |
| P1 | Polvos           | 22,9              | 4,96 | 100              | 100  | 100  |
|    | Residuo denso    | 26,30             | 0,12 | 57,1             | 65,5 | 1,4  |
|    | Residuo medio    | 13,48             | 5,70 | 20,3             | 11,8 | 23,0 |
|    | Residuo superior | 6,90              | 8,62 | 5,8              | 1,5  | 8,9  |
| P2 | Polvos           | 22,9              | 4,96 | 100              | 100  | 100  |
|    | Residuo denso    | 22,46             | 0,31 | 46,5             | 46,4 | 3,0  |
|    | Residuo medio    | 22,96             | 1,17 | 6,8              | 6,7  | 1,6  |
|    | Residuo superior | 8,22              | 3,04 | 9,0              | 3,2  | 5,5  |
| P3 | Polvos           | 22,9              | 4,96 | 100              | 100  | 100  |
|    | Residuo denso    | 56,35             | 0,39 | 20,7             | 50,9 | 1,6  |
|    | Residuo medio    | 28,87             | 0,97 | 21,2             | 26,5 | 4,1  |
|    | Residuo superior | 3,06              | 2,15 | 1,3              | 0,2  | 0,6  |

**Tabla VII.** Condiciones de lixiviación y precipitación (Primer grupo)

*Table VII. Precipitation and leaching conditions (First group)*

|                      | LP1 | LP2  | LP3  | LP4  | LP5  |
|----------------------|-----|------|------|------|------|
| Amoniaco total (M)   | 3   | 6    | 3    | 3    | 3    |
| Ácido sulfúrico (ml) | 30  | 25   | 20   | 10   | 35   |
| pH antes lix.        | 9,0 | 10,3 | —    | 10,6 | 8,5  |
| pH después lix.      | 6,5 | 9,9  | 8,8  | 9,7  | 5,0  |
| pH antes pp.         | 6,5 | 9,9  | 8,8  | 10   | 8,5  |
| pH después pp.       | 1,6 | 8,9  | 6,4  | 8,5  | 7,6  |
| pH final             | 2,2 | 1,09 | 1,17 | 1,89 | 1,49 |

**Tabla VIII.** Resultados de la lixiviación y precipitación (Primer grupo)

*Table VIII. Precipitation and leaching results (First group)*

|                   | Polvos | LP1  | LP2  | LP3  | LP4  | LP5  |      |
|-------------------|--------|------|------|------|------|------|------|
| Concentración (%) | Cu     | 22,9 | 14,9 | 22,6 | 19,8 | 21,4 | 20,0 |
|                   | As     | 4,96 | 0,32 | 2,56 | 0,23 | 0,79 | 0,54 |
| Distribución (%)  | Cu     | 100  | 60,1 | 93,9 | 83,6 | 89,5 | 80,1 |
|                   | As     | 100  | 5,97 | 49,1 | 4,48 | 15,2 | 10,0 |

En el segundo grupo de pruebas, se lixiviaron 1.200 g de polvos de fundición con 12 l de disolución amoniacal, 1 M en amoniaco y pH > 11, durante 30 min. El pH bajó a 8,5 y éste se ajustó, nuevamente, con amoniaco a 9,5. Se agregaron 120 g de azufre y se burbujeó dióxido de azufre durante 60 min, aproximadamente, midiéndose el pH final; luego, se ajustó el pH a un valor < 2.

Finalmente, se filtró, se pesó el sólido y se midió el volumen de la disolución. Los datos de estas experiencias se muestran en la tabla IX y los resultados de las mismas en la tabla X.

Estos resultados mostraron un comportamiento similar a los resultados del grupo de experiencias anterior. La experiencia LP11 presentó un menor conte-

nido de arsénico en los precipitados y una mayor proporción de este elemento en las disoluciones; esta experiencia fue la de mayor dosis de ácido sulfúrico.

### 3.4. Experiencias de lixiviación y precipitación con recirculación de disoluciones

Para ello, se diseñó un grupo de pruebas de lixiviación de polvos de fundición y de precipitación de cobre con las disoluciones obtenidas en la experiencia LP6.

La primera parte consistió en neutralizar las disoluciones que se recirculaban, para lo cual se agregó cal; los resultados de la distribución y las concentraciones

**Tabla IX.** Condiciones de lixiviación y precipitación (Segundo grupo)

*Table IX. Precipitation and leaching conditions (Second group)*

|                      | LP6 | LP7 | LP8 | LP9 | LP10 | LP11 |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| Amoniaco total (ml)  | 118 | 125 | 430 | 125 | 125  | 175  |
| Ácido sulfúrico (ml) | 200 | 350 | 350 | 375 | 350  | 650  |

**Tabla X.** Resultados de la lixiviación y precipitación (Segundo grupo)*Table X. Precipitation and leaching results (Second group)*

|                   |    | Polvos | LP6  | LP7  | LP8  | LP9  | LP10 | LP11 |
|-------------------|----|--------|------|------|------|------|------|------|
| Concentración (%) | Cu | 22,9   | 33,9 | 36,6 | 28,2 | 36,4 | 35,7 | 36,0 |
|                   | As | 4,96   | 4,55 | 3,23 | 3,85 | 2,92 | 2,91 | 0,76 |
| Distribución (%)  | Cu | 100    | 83,7 | 83,0 | 69,5 | 85,9 | 84,5 | 77,8 |
|                   | As | 100    | 51,8 | 33,8 | 43,8 | 31,8 | 31,8 | 7,6  |

de cobre y arsénico, entre los sólidos y las disoluciones resultantes de esta neutralización, se muestran en la tabla XI. En la etapa de neutralización de la prueba NLP1 se agregó cal hasta obtener un pH final de 9,0 y, para NLP2, se agregó cal para lograr un pH final de 10; en los dos casos, se filtró el residuo resultante de la disolución obtenida.

En los residuos se retuvo el arsénico en una proporción superior al 88 % y en la disolución resultante permaneció el cobre de la solución original, en una proporción superior al 87 %. Este resultado significa que la etapa de neutralización permite separar el arsénico contenido en las disoluciones, lo que permite, en la etapa posterior de precipitación de cobre, obtener un precipitado con bajo contenido arsenical. Por otro lado, también hace posible la recirculación de disoluciones por su bajo contenido de arsénico residual resultante, constituyéndose, de este modo, en una muy buena alternativa para el

tratamiento de polvos de cobre con alto contenido en arsénico.

En el diseño de estas pruebas se contemplaba, después de la neutralización, la lixiviación y precipitación de forma similar a las anteriores experiencias. El pH de la lixiviación se ajustó a 8,3 y se lixivió por 30 min. Para la precipitación, se agregó azufre y se burbujeó dióxido de azufre; el pH final se ajustó a 1,8 con ácido sulfúrico. Las condiciones de estas pruebas se muestran en la tabla XII y los resultados en la tabla XIII.

En estas pruebas se apreció la distribución mayoritaria del cobre en los sólidos de la precipitación, aunque con valores menores a las pruebas en que se utilizaron disoluciones lixiviantes frescas. También, se confirmó la tendencia del arsénico a quedar mayoritariamente en las disoluciones.

Además, para el cobre, se observó un efecto de concentración en los precipitados obtenidos.

**Tabla XI.** Resultados de la neutralización*Table XI. Results of neutralization*

|                  |      |                                     | Cu   | As   |
|------------------|------|-------------------------------------|------|------|
| Concentración    | NLP1 | Polvos (%)                          | 22,9 | 4,96 |
|                  |      | Disoluc. Alim. (g·l <sup>-1</sup> ) | 3,65 | 2,33 |
|                  |      | Residuo (%)                         | 0,47 | 2,49 |
|                  |      | Soluc. Final (g·l <sup>-1</sup> )   | 3,35 | 0,26 |
|                  | NLP2 | Polvos (%)                          | 22,9 | 4,96 |
|                  |      | Disoluc. Alim. (g·l <sup>-1</sup> ) | 3,64 | 2,90 |
|                  |      | Residuo (%)                         | 0,31 | 1,89 |
|                  |      | Disoluc. Final (g·l <sup>-1</sup> ) | 3,44 | 0,0  |
| Distribución (%) | NLP1 | Residuo                             | 10,8 | 88,9 |
|                  |      | Disolución Final                    | 89,2 | 11,1 |
|                  | NLP2 | Residuo                             | 13,0 | 100  |
|                  |      | Disolución Final                    | 87,0 | 0,0  |

**Tabla XII.** Condiciones de la lixiviación y precipitación (Recirculación)

*Table XII. Precipitation and leaching conditions (recycling)*

|                          |    | NLP1 | NLP2 |
|--------------------------|----|------|------|
| Amoniaco agregado        | ml | 375  | 600  |
| Ácido sulfúrico agregado | ml | 450  | 500  |
| pH lixiviación           |    | 8,4  | 8,3  |

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante la lixiviación amoniacal de los polvos de fundición de cobre es posible disolver el cobre contenido en estos materiales con una cinética muy rápida, ocurriendo lo mismo para la principal impureza, el arsénico. La diferencia más importante en el comportamiento de estos elementos es la cantidad extraída: para el cobre, se alcanzan niveles de hasta el 80 % de extracción, mientras que para el arsénico no se supera el 45 %. La explicación de este diferente comportamiento ante la lixiviación amoniacal se basa en los distintos compuestos de estos elementos presentes en los polvos de fundición de cobre. Una fuerte presencia del cobre en estos materiales, lo es en forma de sulfato muy soluble y, el resto, en formas más refractarias a la lixiviación amoniacal, como son los compuestos sulfurados y los compuestos ferro-magnéticos, en los que el cobre se integra en sus estructuras. El arsénico, también, está presente en forma de compuestos refractarios a la lixiviación amoniacal, como son los sulfuros.

De las disoluciones resultantes de la lixiviación amoniacal ricas en cobre, es posible recuperar el metal como un precipitado sulfurado del tipo calcosítico. Además, se evita la precipitación del arsénico, por lo que éste permanece en las disoluciones resultantes.

Desde las disoluciones resultantes de la lixiviación y precipitación es posible recuperar el arsénico mediante la neutralización de éstas, para recircularlas al proceso de lixiviación y precipitación.

De estos resultados se puede postular un procedimiento para recuperar cobre desde los polvos de fundición y recuperar una parte del arsénico contenido en estos materiales.

La primera etapa sería la lixiviación amoniacal de los polvos de fundición de cobre y una simultánea precipitación del cobre disuelto, con azufre o con un sulfuro covelítico y dióxido de azufre, seguida de una separación sólido/líquido; el sólido se acopia para su retorno a la fundición de cobre y la disolución se conduce a la segunda etapa del procedimiento.

La segunda etapa es la neutralización de las disoluciones de la etapa anterior, seguida, también, de una separación sólido/líquido; el líquido se recircula a la primera etapa y el sólido, con altos contenidos de arsénico, debe acopiarse para abatir y confinar este residuo.

Los sólidos recogidos, ricos en arsénico, deben ser tratados para disolver y precipitar el metal por métodos bien establecidos, tales como la precipitación en forma de arseniatos férricos cristalinos o amorfos<sup>[5-7]</sup> o usando procesos alternativos, como la precipitación en estructuras beudantitas o alunitas<sup>[2-5]</sup>.

En la figura 1 se presenta un esquema del diagrama de flujo del procedimiento seguido en este estudio.

**Tabla XIII.** Resultados de la lixiviación y precipitación (Recirculación)

*Table XIII. Precipitation and leaching results (recycling)*

|      |               | Concentración          |      | Distribución (%) |      |
|------|---------------|------------------------|------|------------------|------|
|      |               | Cu                     | As   | Cu               | As   |
| NLP1 | Polvos        | 22,9 %                 | 4,96 | 88,5             | 95,4 |
|      | Disoluc. Lix. | 3,25 g·l <sup>-1</sup> | 0,26 | 11,5             | 4,6  |
|      | Residuo       | 28,3 %                 | 0,36 | 54,8             | 3,5  |
| NLP2 | Polvos        | 22,9 %                 | 4,96 | 87,7             | 100  |
|      | Disoluc. Lix. | 3,51 g·l <sup>-1</sup> | 0,0  | 12,3             | 0,0  |
|      | Residuo       | 33,4 %                 | 0,91 | 64,1             | 9,2  |



**Figura 1.** Esquema del diagrama de flujo del procedimiento propuesto.

Figure 1. Proposed flow sheet.

## REFERENCIAS

- [1] N. Papassiopoli, E. Vircikova, V. Nenov, A. Kontopoulos y L. Molnár, *Hydrometallurgy* 41 (1996) 243-253.
- [2] J.E. Dutrizac y J.L. Jambor, *Hydrometallurgy* 19 (1988) 377-384.
- [3] A. Roca, J. Viñals y M. Cruells, *Simp. Int. Medio Ambiente*, Morelia, México, 2004, Ed. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, México, 2004, pp. 21-28.
- [4] X. Alcobé, J. Bassas, I. Tarruella, A. Roca y J. Viñals, *Mater. Sci. Forum.* 378-381, (2001) 671-676.
- [5] A.Morales, M.Cruells, A. Roca, R.Bergó, *Procs. Copper-Cu2007*, vol 4, book 2, Toronto, Canada, 2007, P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger and M.J. Collins (Eds.), Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Toronto, Canada, 2007, pp. 177-190.
- [6] W. Kunda, R.F. Pearce y V.N. Mackiw, U.S. Patent N° 3.218.161, 1965.
- [7] J.B. Clitheroe y F.H. Lacy, U.S Patent N° 3.728.430, 1973.
- [8] A. Hall, E. Jones, E. O'Neill y A. Illis, Canadian Patent N° 1.020.363, 1977.
- [9] H. Abe y H. Tanaka, U.S. Patent N° 4.572.822, 1986.
- [10] H.J. Sohn y M.E. Wadsworth, *J. Met.* 11(1980) 18-22.
- [11] F.A. Baczek, B.C. Wojcik, D.M. Lewis y R. C. Emmett, *The electroslurry process for copper recovery from smelter and refinery wastes, Process and fundamental considerations of selected hydrometallurgical systems*, M. C. Kuhn, Ed., Society of Mining Engineers of AIME, Nueva York, 1981, pp. 125-141.
- [12] J.F. Hevia, C. Mujica, T. Politis, J. Llanos y V. der Braven, Chilean Patent N° 41.607, 2002.
- [13] L. Munroe, *Gas Analysis*, Ed. BiblioBazaar, LLC, ISBN 978-0-55498735-4, 2008, pp. 274. C.K. Chase, *Proc. Las Vegas Symposium*, Las Vegas, USA, 1980, Ed. TMS, AIME, Las Vegas, USA, 1980, pp. 95-103.
- [14] C.K. Chase, *Proc. Las Vegas Symposium*, AIME, Las Vegas, 1980, pp. 95-103.