

**DIVISION DE INGENIERIA**

**Departamento de Ingeniería Química  
y Metalurgia**

**ESTUDIO DE LA LIXIVIACION DE POLVOS  
PRODUCIDOS EN LA FUNDICION DE  
CONCENTRADOS DE COBRE**

**TESIS**

que para obtener el título de:

**INGENIERO QUIMICO**

**Presenta:**

*Ramón Antonio Castrejón Lemus*

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# INDICE

Página

LISTA DE TABLAS .....	vi
LISTA DE FIGURAS .....	vii
RESUMEN .....	ix
I. Introducción y Objetivos .....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Objetivos .....	3
II. Antecedentes .....	4
2.1 Origen de los polvos .....	4
2.2 Métodos convencionales para el tratamiento de polvos de fundición .....	7
2.2.1 Métodos Hidrometalúrgicos .....	7
2.2.1.1 Proceso Cashman/Artech .....	7
2.2.1.2 Proceso del Combinado Minero-Meta- lúrgico de Alaverdi .....	13
2.2.1.3 Proceso de la Planta de refinación y Fundición de Saganoseki .....	15
2.2.1.4 Proceso Kennecott .....	18
2.2.1.5 Proceso por tostación con cal y lixiviación amoniaca .....	20
2.2.1.6 Proceso para polvos de antimonio con soluciones alcalinas .....	23
2.2.2 Métodos Pirometalúrgicos .....	25

2.2.2.1	Proceso Horsehead .....	25
2.2.2.2	Proceso Zia .....	25
2.2.2.3	Proceso Elkem .....	28
2.3	Problemas que presentan los procesos existentes en el tratamiento de polvos .....	30
2.4	Justificación .....	31
III.	Metodología .....	38
3.1	Materiales .....	38
3.2	Variables .....	40
3.3	Técnica de experimentación .....	40
3.4	Técnica de análisis .....	43
IV.	Resultados y Discusión .....	44
4.1	Introducción .....	44
4.2	Efecto de la velocidad de agitación .....	44
4.3	Efecto de la relación sólido-líquido .....	48
4.4	Efecto de la concentración del agente lixiviante .....	48
4.5	Efecto de la temperatura .....	52
4.6	Efecto del tipo de atmósfera .....	52
4.7	Balance de masa para cobre y hierro .....	58
4.8	Modelo cinético .....	59
V.	Conclusiones .....	72
VI.	Trabajos futuros .....	74
VII.	Bibliografía .....	75

# LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Análisis de polvos .....	39
2. Porcentaje en peso de cobre disuelto a 3 Molar de NaOH, 35 °C, 15% en sólidos y diferentes velocidades de agitación .....	46
3. Porcentaje en peso de fierro disuelto a 3 Molar de NaOH, 35 °C, 15% en sólidos y diferentes velocidades de agitación .....	47
4. Valores de $r^2$ para los diferentes modelos aplicados a concentraciones de 1 y 2 Molar de NaOH a 35 °C, 1500 rpm y 15% en sólidos .....	63
5. $r^2$ y pendientes para el modelo donde controla la difusión a través de la capa de producto a concentraciones iniciales de 1 y 2 Molar de NaOH a 1500 rpm, 15% en sólidos y 35 °C .....	66
6. $r^2$ y pendientes para el modelo donde controla la difusión a través de la capa de producto a concentraciones iniciales de 1 y 2 Molar de NaOH a 1500 rpm, 15% en sólidos y a diferentes temperaturas .....	69

Figura	Página
1. Proceso Cashman/Artech .....	10
2. Proceso de la Planta de Refinación y Fundición de Saganoseki .....	17
3. Proceso Kennecott .....	19
4. Proceso Horsehead .....	26
5. Proceso Zia .....	27
6. Proceso Elkem .....	29
7. Efecto del pH sobre el porcentaje de arsénico soluble .....	33
8. Diagrama Eh-pH para Fe, As, S y H <sub>2</sub> O .....	35
9. Diagrama Eh-pH para Cu .....	36
10. Arreglo experimental .....	42
11. Efecto de la velocidad de agitación sobre el porcentaje de extracción del arsénico: 1, 2 y 3M de NaOH, 1500 rpm, 35 °C y 15% en sólidos .....	45
12. Efecto de la relación sólido-líquido sobre el porcentaje de extracción de arsénico: 3M de NaOH, 1500 rpm y 35 °C .....	49
13. Cinética de la extracción de arsénico a diferentes concentraciones: 1500 rpm, 35 °C y 15% en sólidos .	50
14. Efecto de la concentración del agente lixiviante sobre el porcentaje de extracción de arsénico: 15% en sólidos, 1500 rpm y 35 °C .....	51

15. Cinética de la extracción de arsénico a diferentes temperaturas: 2M, 15% en sólidos y 1500 rpm .....	53
16. Cinética de la extracción de arsénico a diferentes temperaturas: 3M, 15% en sólidos y 1500 rpm .....	54
17. Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de extracción de arsénico: 2 y 3M de NaOH, 1500 rpm y 15% en sólidos .....	55
18. Efecto del tipo de atmósfera sobre el porcentaje de arsénico: 2M de NaOH, 35 °C, 15% en sólidos y 1500 rpm .....	56
19. Cinética de la extracción de arsénico a diferentes atmósferas: 2M de NaOH, 35 °C, 15% en sólidos y 1500 rpm .....	57
20. Ajuste de los diversos modelos cinéticos: 1M de NaOH, 35 °C, 15% en sólidos y 1500 rpm .....	64
21. Ajuste de los diversos modelos cinéticos: 2M de NaOH, 35 °C, 15% en sólidos y 1500 rpm .....	65
22. Ajuste del modelo donde la difusión a través de la capa de producto controla: 1 y 2M de NaOH, 35 °C, 15% en sólidos y 1500 rpm .....	67
23. Gráfica de Arrhenius: 2M de NaOH, 15% en sólidos y 1500 rpm .....	70

## RESUMEN

En el proceso de fundición de concentrados de cobre la mayoría de las impurezas se separan en la escoria y en los gases de salida. Los gases de salida de los hornos arrastran polvos que contienen principalmente cobre; fierro, arsénico, zinc, aluminio, sílice, etc. Estos polvos comúnmente son recirculados al circuito de fundición, ocasionando que las impurezas vayan concentrándose día a día.

El arsénico es una de las principales impurezas presente en los polvos. Esta impureza disminuye la calidad del cobre producido, además de ser un agente contaminante del medio ambiente. El presente estudio se realizó con una muestra de polvos provenientes de Compañía Mexicana de Cobre, S. A., originados en el horno de fusión instantánea Outokumpu, con el cual ellos operan. Estos polvos primeramente se caracterizaron por absorción atómica en tres laboratorios diferentes para conocer la cantidad de cobre, fierro y arsénico dando un promedio de 29.18, 11.236 y 1.64% respectivamente. Mediante una lixiviación de los polvos con soluciones de hidróxido de sodio se solubilizó un 83.33% del arsénico, mientras que el cobre y el fierro permanecieron en el residuo sólido.

En este trabajo de lixiviación las variables analizadas fueron las siguientes: velocidad de agitación, temperatura,

concentración del agente lixivante, relación sólido-líquido y tipo de atmósfera. Se tomaron varios niveles para cada variable y se desarrollaron los experimentos cinéticos manteniendo fijas las demás. Finalmente se observó que las variables que tuvieron un efecto más significativo fueron la concentración del agente lixivante, concentración del oxígeno presente en la solución y la temperatura. A un aumento de cada una de estas variables correspondió un aumento en la cantidad de arsénico lixiviado.

Adicionalmente, se probaron algunos modelos cinéticos, siendo el modelo de difusión a través de la capa de producto el que mejor se ajustó. Finalmente se determinó la energía de activación asociada a este proceso encontrándose un valor de 5.65 Kcal/mol para las condiciones estudiadas, siendo éste un valor congruente con el modelo propuesto.

# I. - Introducción y Objetivos

## 1.1. Introducción

En las plantas de fundición de cobre se generan polvos, estos polvos comúnmente son reciclados a los hornos, pero actualmente se ha convertido en un serio problema debido al incremento continuo en la concentración de las impurezas, afectando la calidad del producto final.

La recuperación de los metales de desecho para reutilizarlos reduciría el agotamiento de las reservas y contribuirá directamente a algunas fuentes de conservación para propósitos estratégicos (Mihaylov, 1991). Las impurezas que presentan los polvos perjudican la calidad del producto final de cobre que se obtiene y además por lo general son elementos nocivos para el medio ambiente, por lo tanto no es aconsejable desecharlos directamente al mismo. Debido a la gran variabilidad en la composición de estos polvos, el proceso para su tratamiento debe ser sencillo, versátil, con instalaciones pequeñas y económico (Mihaylov, 1991; Litz, 1991; Yin, 1991).

Los procesos completamente pirometalúrgicos casi siempre son menos aceptables debido a que tienen reglamentaciones

más estrictas y mayores problemas ambientales, mientras los procesos hidrometalúrgicos ofrecen soluciones aparentemente más limpias (Kunter, 1991).

En las fundiciones de metales base, los polvos emanados contienen arsénico, bismuto, cadmio y antimonio como impurezas del proceso, así como otros valiosos metales bases y nobles. Los metales bases se presentan en los polvos como mezclas complejas de óxidos, mientras que el arsénico se presenta típicamente como óxido de arsénico III (Kunter, 1991). Debido a la alta solubilidad de los óxidos de arsénico en soluciones altamente alcalinas (Yakovleva, 1987), se lixivió los polvos con hidróxido de sodio con el fin de eliminarlo y de esta manera el resto de los polvos puedan regresarse al circuito de fundición disminuyendo el problema que este ocasiona, incrementando la eficiencia de producción y disminuyendo la cantidad de desechos dañinos a la atmósfera. Su recuperación selectiva ayudaría a la viabilidad económica del proceso, ya que, los Estados Unidos que es el principal consumidor mundial de arsénico ha registrado un tendiente aumento en su consumo en años recientes debido a un aumento en su uso en el mercado de la madera (Foster, 1991). El precio del metal con grado comercial experimentó un espectacular aumento, debido a que, los productores chinos pararon embarques para aleaciones de plomo en diciembre de 1989, pasando el precio de 47 centavos por libra en 1989 a 5.30-6.00 dólares por libra en febrero de

1990 (Foster, 1991). China es el único productor de arsénico metálico de grado comercial, el cual se usa en aleaciones de plomo y cobre. Canadá, Japón, Alemania e Inglaterra producen arsénico de grado electrónico (Foster, 1991).

El arsénico se usa principalmente en la preservación de madera para impedir que se pudra o sea dañada por insectos, en productos agrícolas como herbicidas, medicina para la hoja de algodón, en la industria del vidrio, en aleaciones con cobre para la fabricación de tubos para plantas industriales, radiadores de carros y bronce admiralty; en aleaciones de plomo utilizadas en las baterías y como municiones; en elementos optoelectrónicos como arsenato de galio; en xerografía; en el procesamiento del zinc; en medicinas veterinarias y farmacéuticas (Foster, 1991).

## 1.2. Objetivos

Los objetivos del presente trabajo fueron los siguientes:

- 1.- Estudiar la lixiviación del arsénico presente en los polvos de los hornos de fundición de cobre con hidróxido de sodio.
- 2.- Determinar un modelo cinético que se aplique al proceso de lixiviación del arsénico de polvos de fundición de cobre con soluciones de hidróxido de sodio.

## II.- Antecedentes

### 2.1. Origen de los polvos

La fundición instantánea se utiliza principalmente para la fusión de concentrados de cobre. La temperatura del horno es aproximadamente 1500 °K y a esta temperatura el material alimentado se funde instantáneamente con el oxígeno inyectado. El oxígeno que se alimenta puede ser de una fuente de aire, aire enriquecido u oxígeno industrial (Davenport, 1987).

Los productos del proceso de fusión instantánea son:

- a). Una mata fundida rica en cobre,
- b). Una escoria fundida la cual contiene el óxido de hierro.
- c). Gases de salida los cuales contienen el  $\text{SO}_2$  de la oxidación de los sulfuros,  $\text{N}_2$  del aire inyectado,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  si adicionalmente se quema combustible fósil en el horno y además una cantidad considerable de polvos arrastrados (Davenport, 1987).

La mata es el producto principal del horno de fusión instantánea (Davenport, 1987).

La escoria del horno de fusión instantánea contiene del 0.5 al 2% de cobre. Esta comúnmente es enviada a un proceso de tratamientos de escorias para recuperar el cobre. Descargándose

finalmente como una escoria agotada de cobre o puede ser vendida como arena o relleno de carretera (Davenport, 1987).

Los gases de salida del horno de fusión instantánea contienen del 10 al 80% en volumen de  $\text{SO}_2$  dependiendo del contenido de oxígeno en el gas inyectado. Este es enfriado de su temperatura del horno (aproximadamente 1500 °K) normalmente en una caldera recuperadora de calor y de esta manera recuperar energía; se limpian los gases del polvo para enviarlos a una planta aprovechadora de  $\text{SO}_2$ . El  $\text{SO}_2$  es a menudo fijado como ácido sulfúrico. En unas instalaciones (Sudbury, Canadá) es comprimido a  $\text{SO}_2$  líquido; en otras instalaciones (Norilsk, URSS) se reduce a azufre elemental. Aunque existen algunas fundidoras instantaneas que aun envían sus gases directamente a la atmósfera (Davenport, 1987).

Los gases de salida de los hornos de fusión instantánea siempre contienen polvos del 3 al 15% de la carga del horno. Los polvos consisten principalmente de concentrado oxidado que no ha sido fijado en los hornos. Estos contienen de 25 al 30% en cobre y son atrapados en el tren limpiador del gas y son casi siempre reciclados al horno de fundición instantánea para recuperar el cobre (Davenport, 1987). El contenido de impurezas de los polvos de los convertidores es aproximadamente de 3 a 5 veces a las impurezas de los polvos de los hornos de fusión instantánea, mientras que, desde un

punto de vista cuantitativo, cuando se producen 25000 ton/mes de cobre, aproximadamente se producen 1500 ton/mes de polvo en el horno fusión instantánea y solamente 500 ton/mes en el convertidor (Tomita, 1991).

Los polvos son materia prima ideal para algunos procesos capaces de obtener productos con algún valor comercial, ya que estos, presentan típicamente componentes valiosos en cantidades significativas y tener un fino tamaño de partícula, sin requerir un tratamiento de molienda para su tratamiento (Litz, 1991).

Los principales materiales que se alimentan a los hornos de fusión instantánea de cobre son:

- a). Concentrado de cobre,
- b). Fundente de sílica,
- c). Aire,
- d). Oxígeno industrial.

Además de estos materiales, se reciclan varios más para recuperar el cobre. Los más importantes son: polvo recuperado de los gases de salida de los hornos de fusión instantánea y de convertidores y la escoria del convertidor (Davenport, 1987).

En los hornos convertidores, se inyecta aire para oxidar las impurezas las cuales empiezan a separarse como escoria o

polvo. El cobre es transferido al horno de anodos donde se realiza una eliminación adicional de impurezas y el cobre es finalmente moldeado en formas comerciales (Law, 1991).

## 2.2. Métodos convencionales para el tratamiento de polvos de fundición

Los métodos existentes para el tratamiento de polvos se pueden dividir en dos grupos: los métodos pirometalúrgicos y los métodos hidrometalúrgicos.

### 2.2.1. Métodos hidrometalúrgicos

Los métodos hidrometalúrgicos son utilizados para tratar el total o parte de los polvos generados en las fundidoras. Un proceso hidrometalúrgico apropiado debe ofrecer soluciones más limpias (Kunter, 1991). En estos se utilizan diferentes tipos de lixiviantes para llevar a cabo la disolución de los valores metálicos, tales como: el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, amoníaco, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, etc.

#### 2.2.1.1. Proceso Cashman/Artech.

La Compañía Artech Recovery Systems, ha desarrollado un proceso de lixiviación bajo temperatura y presión llamado

"Proceso Cashman" para extraer metales de polvos y de residuos con arsénico, fijando el arsénico en una forma ambientalmente estable como arsenato férrico (escorodita) (Kunter, 1991).

El Proceso Cashman, es un proceso hidrometalúrgico que utiliza el ácido clorhídrico como lixiviante a temperatura y presión elevada solubilizando los metales de interés económico tales como el cobre, zinc, plomo, plata, oro, cobalto, bismuto, además al mismo tiempo metales tóxicos tales como arsénico en un residuo de lixiviación estable en el ambiente. La lixiviación se realiza haciendo reaccionar una pulpa con alrededor del 20% de sólidos. Si los polvos tienen un contenido de fierro relativamente bajo, se requiere una fuente adicional de fierro. El cloruro de calcio es utilizado para que los metales base se disuelvan como complejos de cloro. El arsénico es co-precipitado principalmente como escorodita pero también como una mezcla de cobre/fierro y otros complejos de arsénico con yeso el cual es también muy estable (Kunter, 1991).

Generalmente una planta que utiliza el proceso Cashman incluirá lo siguiente:

- a). Preparación de la alimentación;
- b). Lixiviación en autoclave, filtración y eliminación de los residuos del proceso;

- c). Recuperación de metales y
- d). Reciclado de las corrientes estériles (Kunter,1991).

En la Figura 1 se muestra un diagrama de flujo del proceso.

a). **Preparación de la alimentación.** Se utilizaran pruebas mineralógicas y metalúrgicas para identificar la cantidad de reactivo óptimo requerido para proveer la máxima recuperación de metales y cumplir con los requerimientos ambientales. La mayoría de los constituyentes de la alimentación es de menos de 85 mallas y por lo general no se requiere molienda, aunque se puede utilizar cribas o molienda en húmedo donde sea necesario. Con el material a tratar se preparará una pasta con salmuera de cloruro de calcio reciclada, ácido sulfúrico y una fuente de fierro, entonces se introducen al autoclave. El cloruro de calcio se utiliza para que los metales base se disuelvan.

b). **Lixiviación en el autoclave, filtración y eliminación de los residuos.** El material es lixiviado en un autoclave bajo condiciones elevadas de presión y temperatura por 30-120 minutos. La pasta lixiviada caliente se filtra a presión para producir un residuo sólido y un licor de lixiviación. El residuo sólido generalmente tiene sulfatos, óxidos de fierro, sulfitos y arsenato férrico. El licor de lixiviación puede contener metales disueltos como cobre, plomo, zinc, plata,

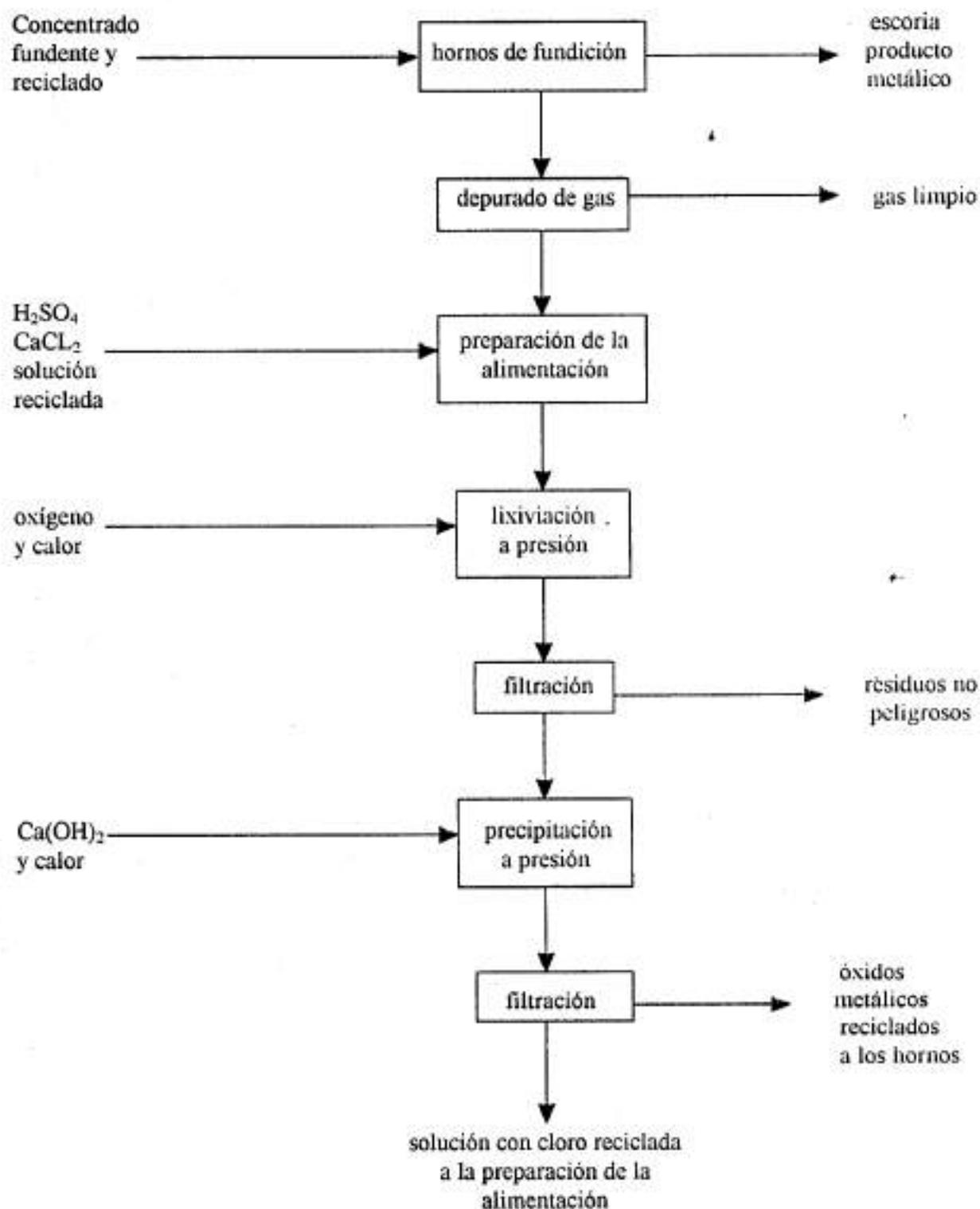


Fig. 1. Proceso Cashman para tratamiento de polvos (Kunder, 1991).

mercurio, bismuto, cadmio y oro. El residuo sólido es lavado con agua antes de eliminarlos. Las operaciones de recuperación de los metales son aplicadas al licor de lixiviación filtrado y el licor esteril que contiene el cloruro es entonces reciclado (Kunter, 1991).

c). **Recuperación de metales.** El mejor método para recuperar metales del licor de lixiviación varía dependiendo de la calidad y tipo de metales presentes (Kunter, 1991).

El Proceso Cashman puede emplearse en instalaciones de fundidoras para eliminar los polvos peligrosos de los procesos de fundición. El tratamiento de los polvos puede generar dos productos: un residuo no peligroso que consiste principalmente de  $\text{CaSO}_4$  (sulfato de calcio),  $\text{SiO}_2$  (silica) y  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (escorodita); y una mezcla de carbonato/óxido metálico precipitado que debe ser reciclado a la alimentación de las fundidoras para reemplazar parte o todo el fundente (Kunter, 1991).

La siguiente discusión se enfoca a los diferentes métodos de recuperación de metales.

1). **Recuperación de bismuto, plomo y plata.** Después de la filtración el licor de lixiviación del autoclave es enfriado y se agrega  $\text{CaCO}_3$  y polvo de cobre para precipitar un material

combinado de plomo/bismuto/plata. El precipitado se hace reaccionar a presión y temperatura elevada con agua y cal hidratada  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , produciendo un producto combinado de metales de plomo/plata/bismuto.

2). **Recuperación de cobre.** El filtrado de la precipitación de plata/plomo/bismuto generalmente contiene cloruro de cobre. Se produce cobre catódico de esta solución usando un circuito standar de extracción por solventes/deposición electrolítica (SX/EW). Del circuito SX/EW el filtrado se envía a la cementación del cadmio cuando este se encuentra presente.

3). **Recuperación de cadmio y mercurio.** Después de la extracción del cobre el filtrado del circuito puede contener cadmio, zinc y mercurio. Si se presentan, el cadmio y mercurio son recuperados a través de la cementación con polvo de zinc. Este proceso de cementación envuelve la reducción de cadmio a una esponja y la oxidación del metal zinc a iones zinc en la solución. El mercurio, si esta presente, se recupera de la esponja de cadmio por medio de retorta (Kunter, 1991).

4). **Recuperación del zinc.** La solución de la cementación del cadmio es combinada con cal hidratada a presión y temperatura elevada precipitando el zinc como una mezcla de óxido de zinc e hidróxido de zinc (Kunter, 1991).

5). **Reciclado de las corrientes estériles.** El licor estéril de la unidad de recuperación de zinc pasa a través de una etapa de evaporación recuperando agua antes de reciclarla a la operación de preparación de la alimentación (Kunter, 1991).

#### 2.2.1.2. **Proceso del Combinado Minero-Metalúrgico de Alaverdi.**

Su objetivo es el procesamiento de polvos finos complejos de convertidores de la producción de cobre, para dar un incremento en la eficiencia de la producción y una reducción en los desechos dañinos al ambiente (Episkoposyan, 1987).

Pruebas de laboratorio industriales se utilizaron para establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo una completa separación de los metales no ferrosos, son la lixiviación de los polvos del convertidor con una solución con 3% de ácido sulfúrico, en una relación sólido-líquido de 1-6 y a temperaturas de 50 a 60°C, por un tiempo de 3 a 4 horas, con dos etapas subsecuentes de hidrólisis para eliminar el arsénico de la solución (Episkoposyan, 1987).

Para reducir el período de filtración del sulfuro de plomo formado durante el tratamiento ácido, al final del proceso una poliacrilamida es usada como coagulante en la solución de lixiviación (Episkoposyan, 1987).

La torta obtenida despues de filtrar es un concentrado de plomo, que contiene además bismuto y plata existiendo una recuperación global de los metales entre 98.5 y 99%. El producto intermedio de plomo-bismuto se lava y se envia al consumidor (Episkoposyan, 1987).

La solución de sulfato contiene el 96.5% del zinc, 95.4% de cobre y 94-96% del arsénico presentes originalmente en los polvos del convertidor (Episkoposyan, 1987).

La segunda etapa del procesamiento del polvo consiste en la separación de los sulfatos de metales pesados no ferrosos del arsénico, produciendo una carga de hidróxidos, de zinc, cobre y cadmio los cuales se mandan a las industrias productoras de zinc (Episkoposyan, 1987).

Con el fin de efectuar una purificación preliminar y obtener una solución libre de arsénico, se utilizó un mineral de manganeso que sirvió como oxidante cuando se burbujea aire a la solución de lixiviación. Posteriormente se hidroliza a un  $\text{pH} = 2.8-3.2$ , con lechada de cal sólo se separó del 65-70% del arsénico en forma de arsenato de calcio y fierro (Episkosyan, 1987).

Con el fin de incrementar el grado de arsénico precipitado se emplea bentonita como adsorbedor en la solución

de lixiviación, a pH = 3-3.2, el 88-93% del arsénico del contenido inicial en los polvos se introducen como adsorbedores a la solución de lixiviación. Después de la separación, por filtración, de la torta con arsénico los metales encontrados en la solución son precipitados como hidróxidos a pH = 8-10 (Episkosyan, 1987).

La segunda etapa de hidrólisis y la introducción de un oxidante hacen posible obtener productos intermedios de zinc con 1.5 a 2% de arsénico (Episkosyan, 1987).

#### 2.2.1.3. Proceso de la Refinería y Fundidora de Saganoseki.

Este proceso se desarrollo para tratar los polvos de los convertidores de cobre y se lleva a cabo mediante seis procesos continuos, siendo los siguientes:

- a). Lixiviación de polvos;
- b). De-arsenización;
- c). Lixiviación de los componentes de arsénico hierro;
- d). Sulfidización;
- e). Neutralización;
- f). Recuperación de zinc.

La figura 2 muestra un diagrama de flujo del proceso utilizado por la Planta de fundición y refinación de Saganoseki para el procesamiento de polvos del convertidor.

a). Lixiviación de polvos. En esta etapa, los polvos del convertidor son lixiviados con ácido sulfúrico quedando el plomo y el bismuto en los residuos, y el arsénico, zinc y cadmio en el filtrado (Tomita, 1991).

b). De-arsenización. En esta etapa, el arsénico del filtrado después de la lixiviación es separado del zinc, cadmio y cobre (Tomita, 1991).

El arsénico en los polvos es trivalente o pentavalente. El ión de arsénico trivalente el cual es difícil de precipitar y separar, es oxidado a ión pentavalente con permanganato de potasio. Subsecuentemente, se agregan el sulfato ferroso y polisulfato férrico para depositar un compuesto de As-Fe mientras se va oxidando con aire y manteniendo un pH de alrededor de 2.5 con carbonato de calcio. Si se emplea el NaOH en lugar de carbonato, la proporción de de-arsenización disminuye (Tomita, 1991).

c). Lixiviación del compuesto As-Fe. El arsénico que fue fijado como compuesto As-Fe en el proceso anterior se lixivía con ácido sulfúrico (Tomita, 1991).

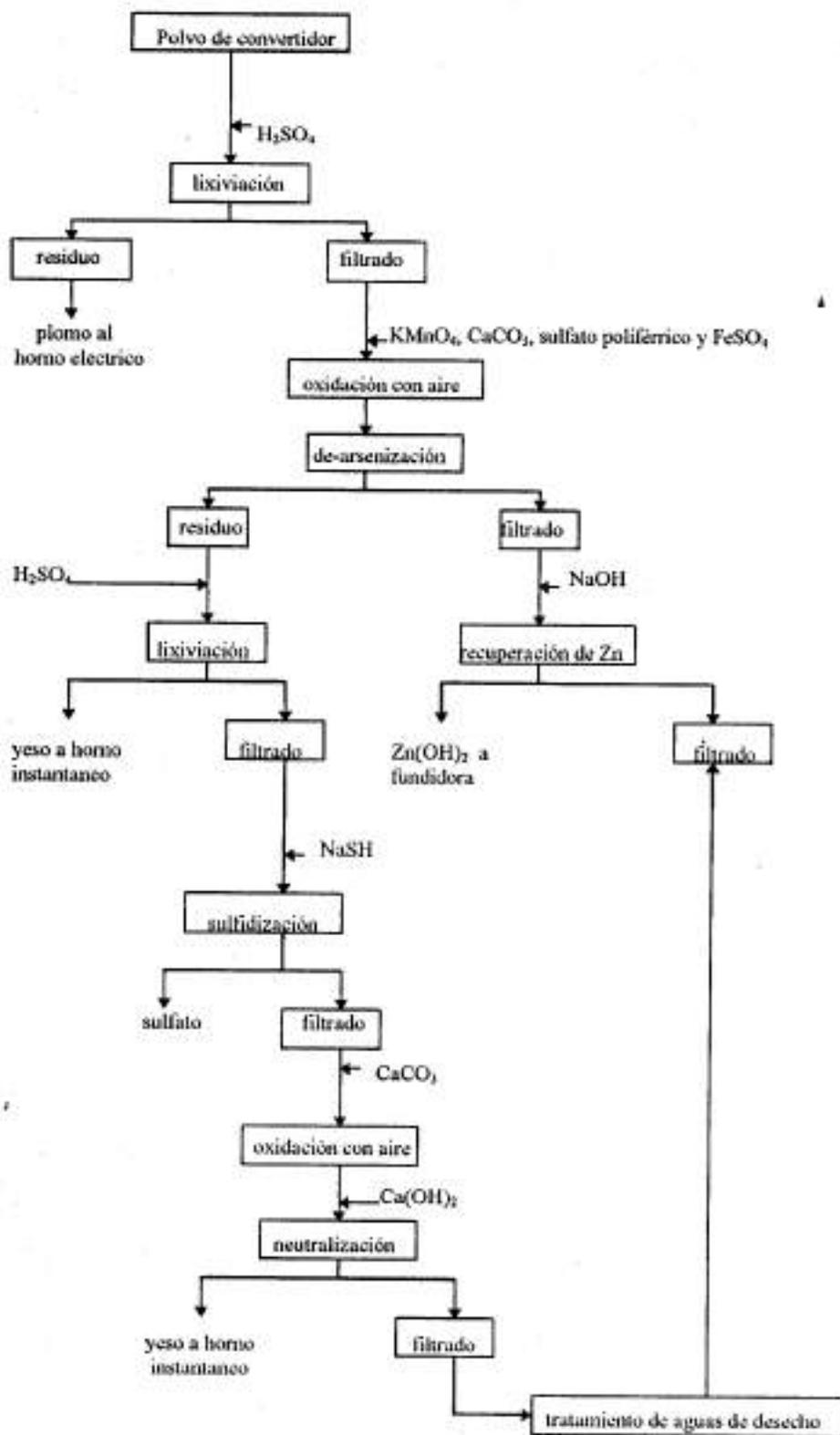


Fig. 2. Proceso de la Planta de refinación y fundición de Saganoseki (Tomita, 1991).

d). **Sulfidización.** El arsénico en el filtrado, posterior a la lixiviación del compuesto As-Fe es precipitado como sulfuro de arsénico sulfidizando con hidrosulfuro de sodio (Tomita, 1991).

e). **Neutralización.** El filtrado después de la sulfidización contiene pequeñísimas cantidades de arsénico y una gran cantidad de fierro ferroso. El arsénico y fierro son neutralizados con  $\text{Ca(OH)}_2$ , para ser precipitados y separados junto con el yeso producido. Para mejorar la filtrabilidad del precipitado, el ferroso es oxidado a férrico a un pH de 4-5 y neutralizado a un pH de 10-11 con una lechada de  $\text{Ca(OH)}_2$ , (Tomita, 1991).

f). **Recuperación del zinc.** El zinc y cadmio, contenidos en el filtrado después del proceso de de-arsenización son neutralizados aproximadamente a un pH de 9-10 con NaOH, para ser separados y recuperados como hidróxidos (Tomita, 1991).

El filtrado después de la recuperación del zinc es procesado a un tratamiento de aguas residuales.

#### 2.2.1.4. Proceso Kennecott.

La figura 3 muestra el diagrama de flujo del proceso Kennecott para el tratamiento de polvos. Los polvos son

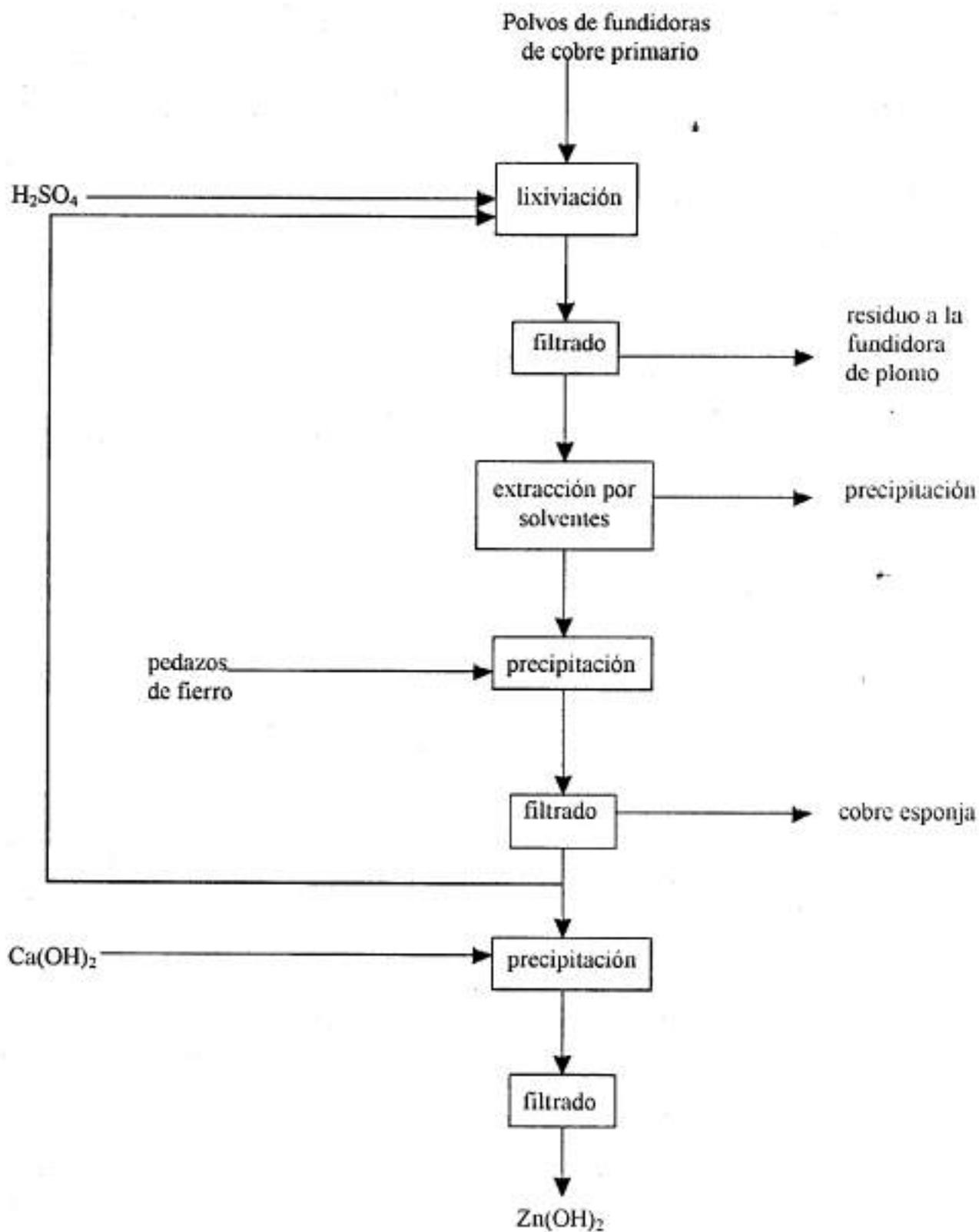


Fig. 3. Proceso Kennecot (Litz, 1991).

lixiviados bajo presión con ácido sulfúrico, precipitando el arsénico como escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), convirtiendo el plomo a sulfato de plomo insoluble y solubilizando la mayoría del metal remanente. Los polvos del Proceso Kennecott contienen cantidades significativas de molibdeno, el cual es recuperado de la solución de lixiviación mediante extracción por solventes y recuperado como molibdenato de calcio o amonio. El cobre es precipitado mediante cementación con pedazos de hierro y reciclado a la fundición como esponja. La mayoría de la solución es reciclada para lixiviar suministrando el suficiente hierro para la formación de escorodita. El zinc y el cadmio son precipitados de la solución como hidróxidos (Litz, 1991).

#### 2.2.1.5 Proceso por tostación con cal y lixiviación amoniacal.

El objetivo de este proceso consiste en el tratamiento de los polvos para recuperar el cobre presente en los mismos.

El proceso consiste en las siguientes etapas:

a). Tostación de una mezcla peletizada de cal molida hidratada y polvos para fijar el arsénico y azufre, un depurador Venturi remueve los polvos y algunas trazas de arsénico y azufre escapados.

- b). Lixiviación de los pelets tostados en montones o pilas con una solución de amoníaco y una sal de amonio en una celda forrada que será el depósito final para los pelets lixiviados.
- c). Ebullición del licor preñado de cobre, se emplea para vaporizar el amoníaco y precipitar el hidróxido de cobre, el cual es filtrado y comercializado. El amoníaco condensado y filtrado se combina y recicla como solución lixivante.

Durante la tostación con cal, ocurren algunas reacciones de oxidación de los minerales sulfurosos presentes en los polvos. Las temperaturas excesivas deben ser evitadas para eliminar la formación de ferritas de cobre insolubles. La temperatura de tostación óptima es de 600 °C, pero existe una extracción buena de cobre entre 450 y 800°C.

Aunque las reacciones de oxidación del mineral sulfuroso son exotérmicas, se requiere de un combustible adicional, tal como el gas natural. La formación de sulfato de calcio y sulfito de calcio de los minerales sulfurosos ocurre por la liberación del gas de SO<sub>2</sub> durante la oxidación del mineral seguida por la captura localizada de SO<sub>2</sub> por el CaO:



El arsénico es capturado de la misma forma que el azufre y en el mismo rango de temperatura (Yin, 1991).

La formación de los pellets o aglomerado es además ofrece ventajas en la etapa de lixiviación, ya que, la permeabilidad es muy uniforme permitiendo el libre descenso de la solución lixiviante. El pellet es poroso y permite la absorción de la solución entre estos poros por capilaridad y por lo tanto la disolución y extracción del cobre.

El cobre oxidado se lixivía por la siguiente reacción.



La composición óptima de la solución lixiviante es de dos moles de amoníaco por cada mol de carbonato de amonio. Esto se verifica por la estequiometría de la reacción química y ha sido verificada experimentalmente.

Sin embargo, el carbonato de amonio no lixivía satisfactoriamente el polvo con arsénico tostado debido a que disuelve parcialmente al arsénico, mientras se precipita el carbonato de calcio por la siguiente reacción,



Por lo tanto, debe emplearse una sal de amonio diferente que no forme sales de calcio insolubles. Se ha experimentado exitosamente con sales de nitrato o de cloruro de amonio con amoniaco libre. La reacción de lixiviación con amoniaco y nitrato de amonio es la siguiente:



Y la reacción con amoniaco y cloruro de amonio es,



Cuando solamente se utiliza el amoniaco, el pH es aproximadamente 12 debido al ión hidróxilo y el cobre se precipita como hidróxido, y no se disuelve como complejo amino. Con una sal de amonio presente en cantidad suficiente, el pH es más bajo, permitiendo que el cobre se disuelva como complejo amino.

#### 2.2.1.6. Proceso para polvos de antimonio con soluciones alcalinas.

El proceso de precipitación-fundición reductora para la producción de antimonio crudo, esta acompañado de una producción de gases que contienen junto con las partículas de polvo de la alimentación vapores blancos de arsénico al igual

que una ligera cantidad de vapores de trióxido de antimonio. Los gases sublimados y el material arrastrado de la alimentación forman un el polvo que es rico en arsénico. El cual se presenta principalmente en forma de trióxido con pequeñas partes de  $Sb_2(AsO_3)_2$ .

Los polvos son lixiviados con soluciones altamente alcalinas de hidróxido de sodio de 80 a 90 °C y durante 30 minutos, disolviendo del 98 al 99% del arsénico contenido en el polvo.

La alta solubilidad de los óxidos de arsénico comparada a la de los de antimonio hacen posible mediante una filtración del lixiviado obtener una solución rica en arsénico y un residuo sólido rico en antimonio.

La recuperación de arsénico de la solución rica por reducción a polvo metálico es posible en autoclave usando formalín y catálisis con níquel, igual que la cementación con polvos de aluminio. Mientras el residuo sólido es reciclado al proceso de precipitación-fundición reductora para antimonio crudo.

## 2.2.2. Métodos Pirometalúrgicos

### 2.2.2.1. Proceso Horsehead.

En la figura 4 se presenta el diagrama de flujo simplificado del reactor de flama Horsehead. Los polvos del horno de arco eléctrico son alimentados a una flama reductora de coque (coque, aire y/o oxígeno). La temperatura de la flama es mayor de 2000°C, reduce y volatiza los metales de los polvos. Los componentes no volátiles forman una escoria que cubre al reactor y fluye hacia abajo por las paredes entrando al separador de escorias. Los gases libres de escoria son oxidados en un quemador formando óxidos metálicos. Los óxidos son recogidas en un colector de polvos y comercializados (Litz, 1991).

### 2.2.2.2. Proceso Zia.

La figura 5, muestra el diagrama de flujo para el proceso de Tecnología Zia para los polvos de hornos de arco eléctrico. Los polvos del horno de arco eléctrico se peletizan con carbón y fundente, se alimentan a un horno rotatorio inclinado. El carbón reduce el plomo, cadmio y óxidos de zinc a metales volátiles. El fierro se reduce y permanece en el pelet. Los pelets son enfriados y alimentados a un horno de arco eléctrico (Litz, 1991).

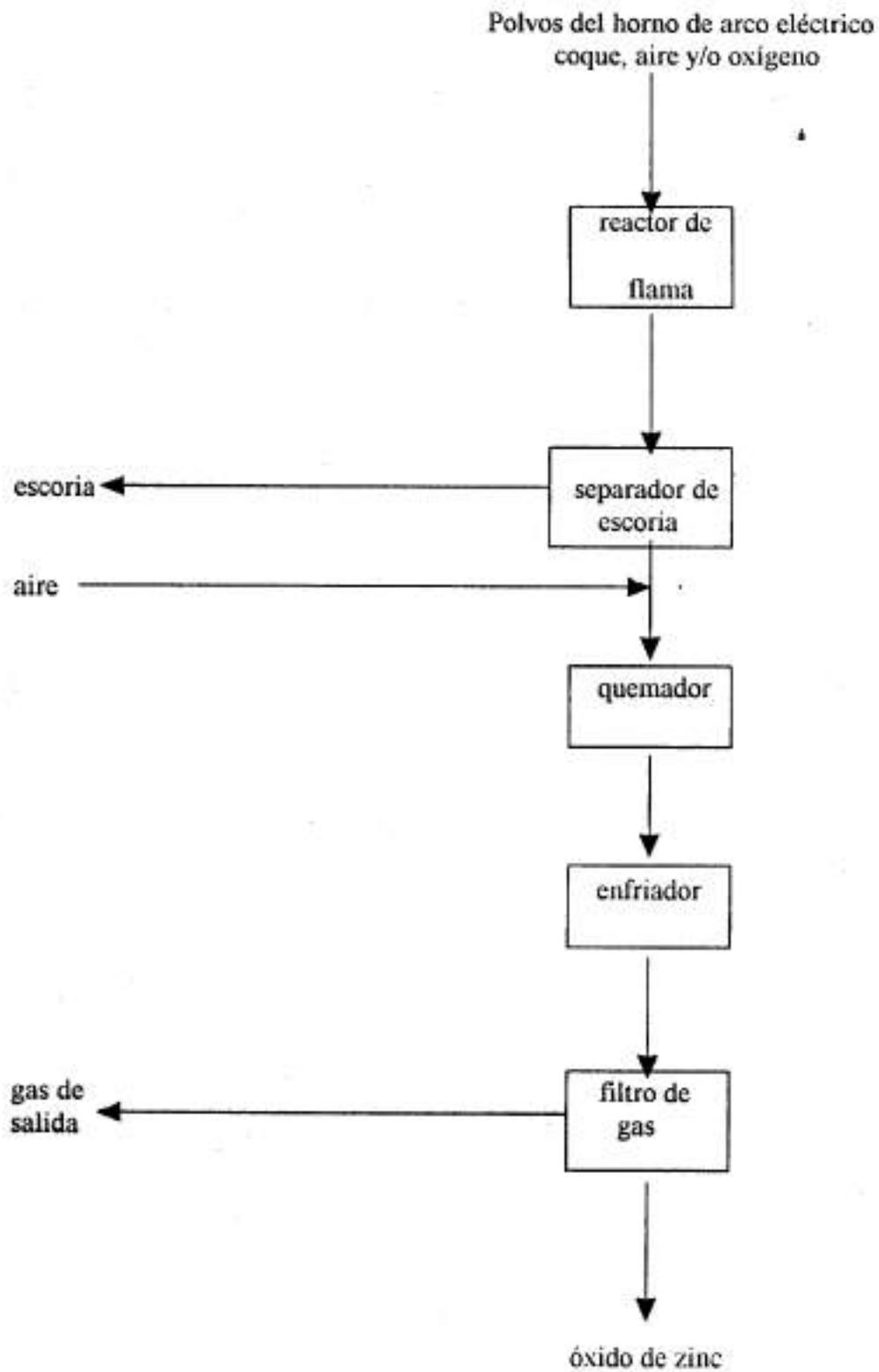


Fig. 4. Proceso Horsehead (Litz, 1991).

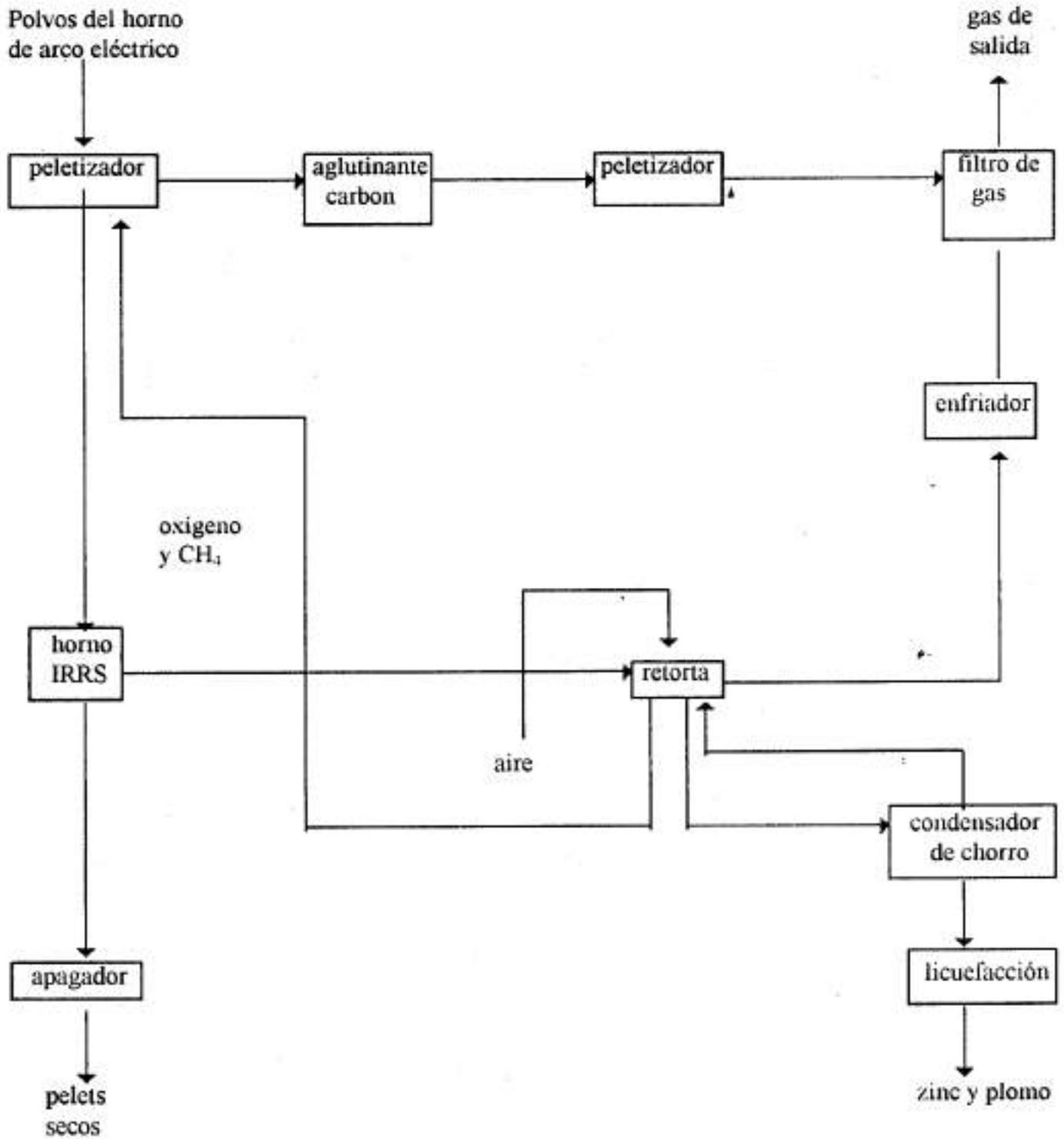


Fig. 5. Proceso Zia (Litz, 1991).

Los vapores metálicos son oxidados en un quemador que rodea la retorta. Los gases oxidados se enfrían y los polvos se colectan. Los polvos colectados son peletizados con carbón y fundente, y alimentados en la retorta. En la retorta el carbón reduce los metales y el zinc, cadmio y plomo son volatilizados y recuperados en un condensador de chorro. Los no volátiles de la retorta son reciclados al horno rotatorio. Los volátiles de la retorta se reciclan a través del quemador (Litz, 1991).

#### 2.2.2.3. Proceso Elkem.

La figura 6, muestra un diagrama de flujo para el tratamiento de polvos de hornos de arco eléctrico propuesto por Elkem en base a pruebas a nivel planta piloto. Los polvos de hornos de arco eléctrico se peletizan con coque y fundentes, se alimentan a un horno de arco eléctrico sellado. La carga se calienta a 1400°C, reduciendo y volatilizando el zinc y algo de plomo. Los volátiles se condensan empleando un condensador de chorro. El gas de salida del condensador es enfriado y algo de polvo se colecta por un colector de polvo y reciclado a el horno de arco eléctrico (Litz, 1991).

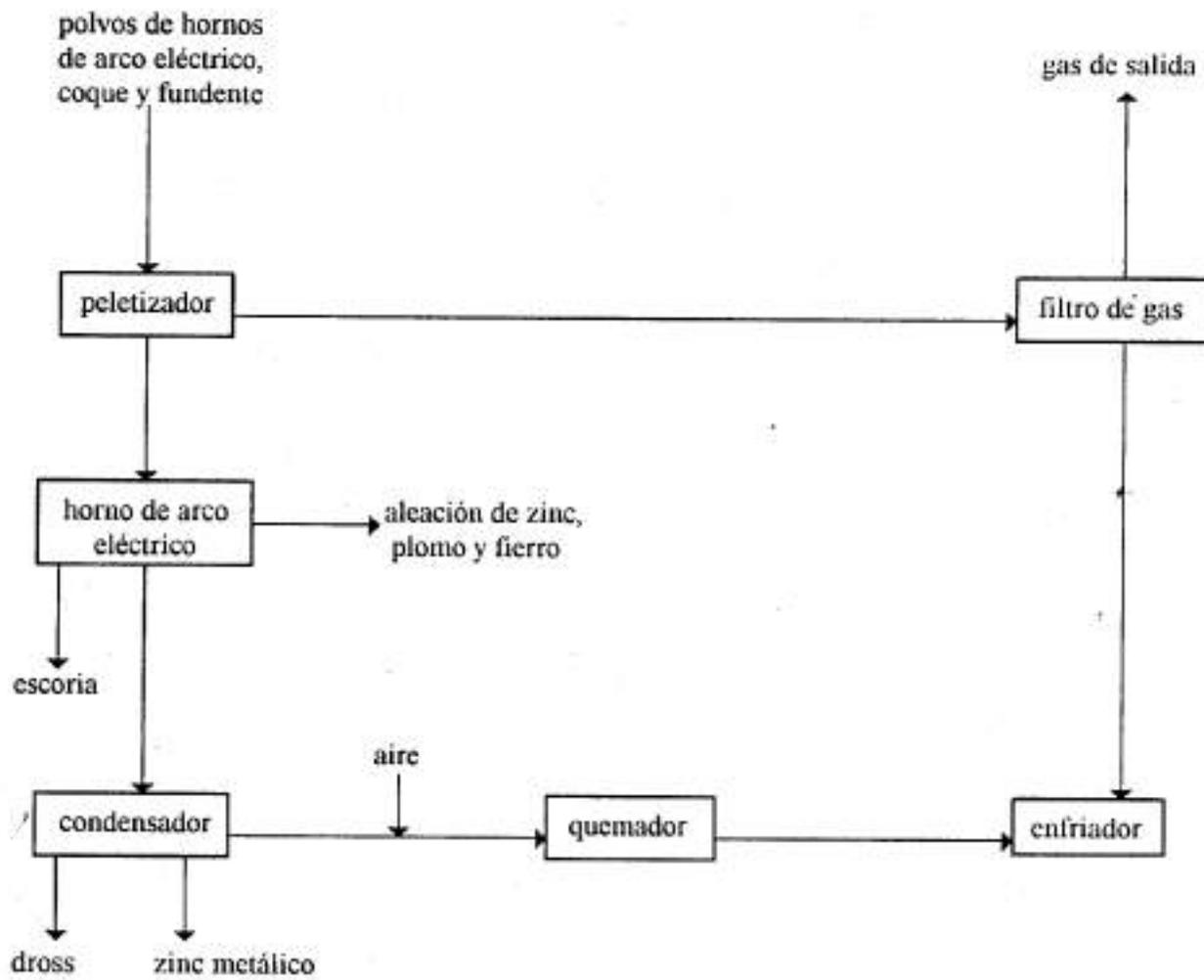


Fig. 6. Proceso Elkem (Litz, 1991).

### 2.3. Problemas que presentan los Procesos existentes para el tratamiento de polvos.

Aunque actualmente existen gran variedad de formas para tratar los polvos originados en los hornos de fundición, hasta el momento no satisfacen completamente los requerimientos ambientales, económicos y de proceso.

La naturaleza tóxica del arsénico particularmente en su conducta carcinógena en presencia de dióxido de azufre, y por lo tanto la creciente importancia de él en la industria electrónica ha ocasionado que tanto metalurgistas como ambientalistas le presten cada vez más atención (Lynch, 1987), siendo esta la causa principal de que el arsénico presente en los polvos originados en la fundición de concentrados de cobre sea un elemento de gran interés para éste estudio.

En la mayoría de los procesos existentes para el tratamiento de polvos se emplea el ácido sulfúrico como agente lixivante. Este presenta diversos problemas en su empleo tales como: su poca selectividad ya que solubiliza una gran cantidad de elementos requiriendo de grandes instalaciones para tratar todos los elementos que se lixivian, aumentando tanto los costos de inversión como de mantenimiento. Además cuando el contenido de bismuto en los polvos es alto, la

proporción lixiviada de arsénico disminuye, debido a que éste se encuentra como un compuesto de arsénico-bismuto (Tomita, 1991).

Al igual que con el ácido sulfúrico, la mayoría de los agentes de lixiviación empleados en la actualidad disuelven una gran variedad de especies que se encuentran en los polvos. Además, que algunos generan compuestos de arsénico que no son muy estables o que en la actualidad no tienen una aplicación directa y requieren de confinamiento para evitar un mayor impacto ambiental. Algunos procesos obtienen productos de baja calidad y su comercialización en el mercado no cubre el monto de la inversión realizada.

El principal problema asociado con los tratamientos en base a operaciones pirometalúrgicas es que requieren de una mayor fuente energética.

#### **2.4 Justificación**

Los polvos contienen diversas especies de cobre, fierro, zinc, arsénico, antimonio, bismuto, etc., de todos estos elementos sólo se estudió la disolución del arsénico, en soluciones alcalinas de hidróxido de sodio, por la importancia que representa en la industria fundidora de cobre, ya que disminuye la calidad del producto final y además de ser un

elemento contaminante del medio ambiente. Mientras el cobre y el fierro quedaron en el residuo y sólo se detectaron pequeñas cantidades en la solución.

Antes de éste estudio Yakovleva y colaboradores (1988), ya habían lixiviado unos polvos producidos en el proceso de precipitación-reducción por fusión para antimonio con hidróxido de sodio obteniendo una disolución de arsénico de un 98 a 99%. Vircíkova y Jaloslav Fedor (1991), estudiaron el comportamiento del trisulfato de arsénico durante la lixiviación con soluciones de hidróxido de sodio, disolviendo más del 95% del arsénico inicial.

En estudios realizados por Taylor y colaboradores (1993), relativos a la lixiviación de productos de la tostación de concentrados de metales preciosos con antimonio y arsénico, se demuestra que en soluciones alcalinas es posible solubilizar al arsénico en cantidades significativas de acuerdo a la reacción siguiente:



sus resultados están sintetizados en la figura 7 en la cual se observa que un alto porcentaje de arsénico es lixiviado a pH mayor que 12. Adicionalmente, estos resultados son congruentes

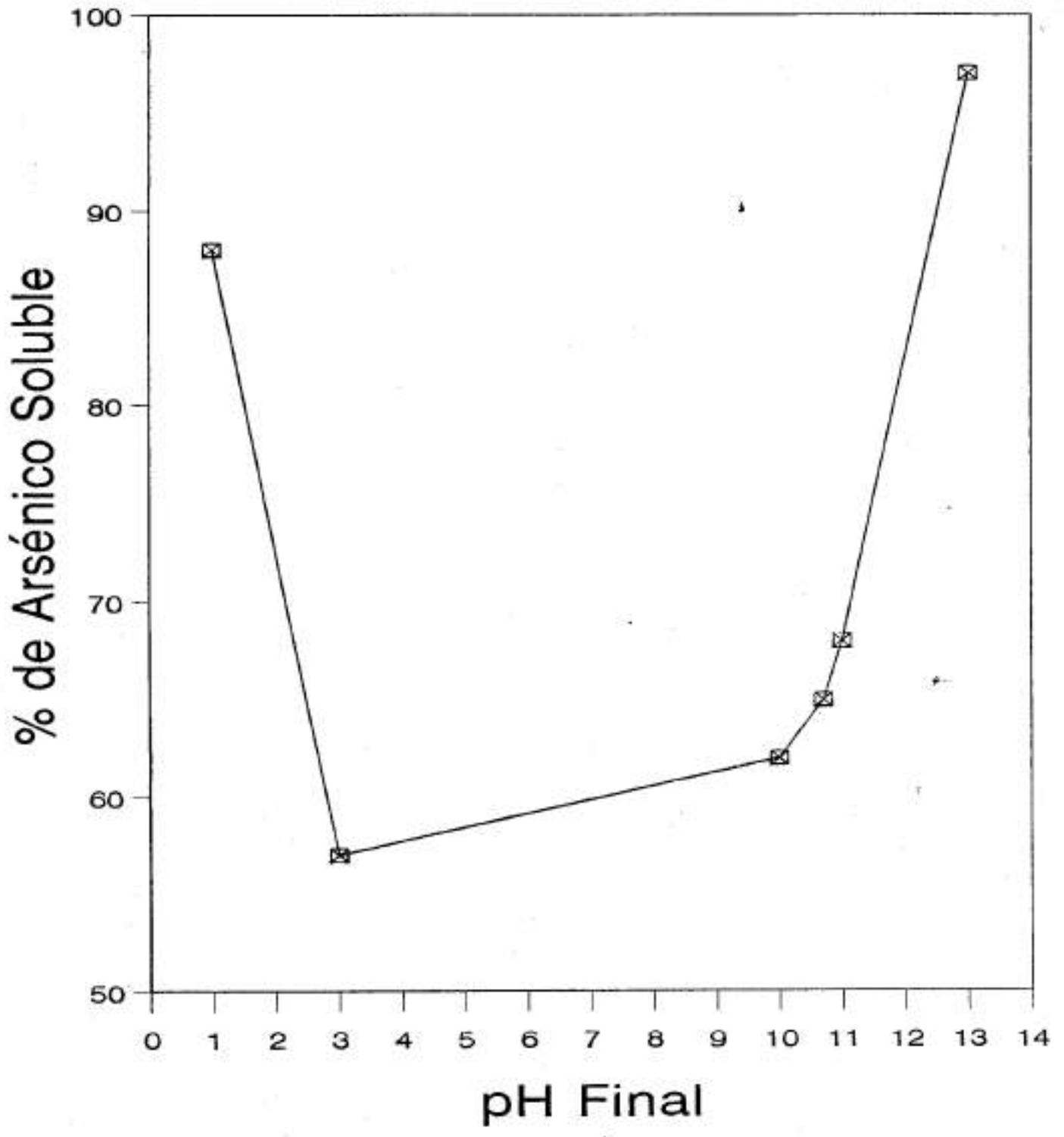


Fig. 7. Efecto del pH sobre el porcentaje de arsénico soluble.

con el diagrama Eh-pH para el arsénico de la figura 8, el cual presenta regiones de predominancia de especies solubles de arsénico a pH elevado.

En los diagramas Eh-pH de las figuras 8 y 9 se muestra que en regiones muy alcalinas tanto el cobre como el fierro forman especies solidas estables.

En los polvos de fundición el arsénico presente se encuentra principalmente como arsénico (III) y arsénico (V). A 25°C la solubilidad del  $As_2O_3$  es de 20.9 g/Kg de agua y del  $As_2O_5$  es de 1141.5 g/kg de agua. Mientras que el aire y oxígeno a temperatura ambiente no oxidan el  $As_2O_3$  a  $As_2O_5$ , excepto en soluciones muy alcalinas cuando son catalizadas con cobre (II), el oxígeno a temperatura y presión elevadas detienen la reacción de oxidación. Otros agentes oxidantes que han sido utilizados son el ión férrico, peróxido de hidrógeno, ozono, dióxido de manganeso y mezclas de dióxido de azufre y oxígeno (Robins, 1987).

Por lo tanto se plantea la posibilidad de emplear al hidróxido de sodio como agente lixivante y de esta manera mantener el cobre y fierro en el residuo y el arsénico en la solución de acuerdo a una reacción semejante a la propuesta por Taylor y colaboradores (1993).

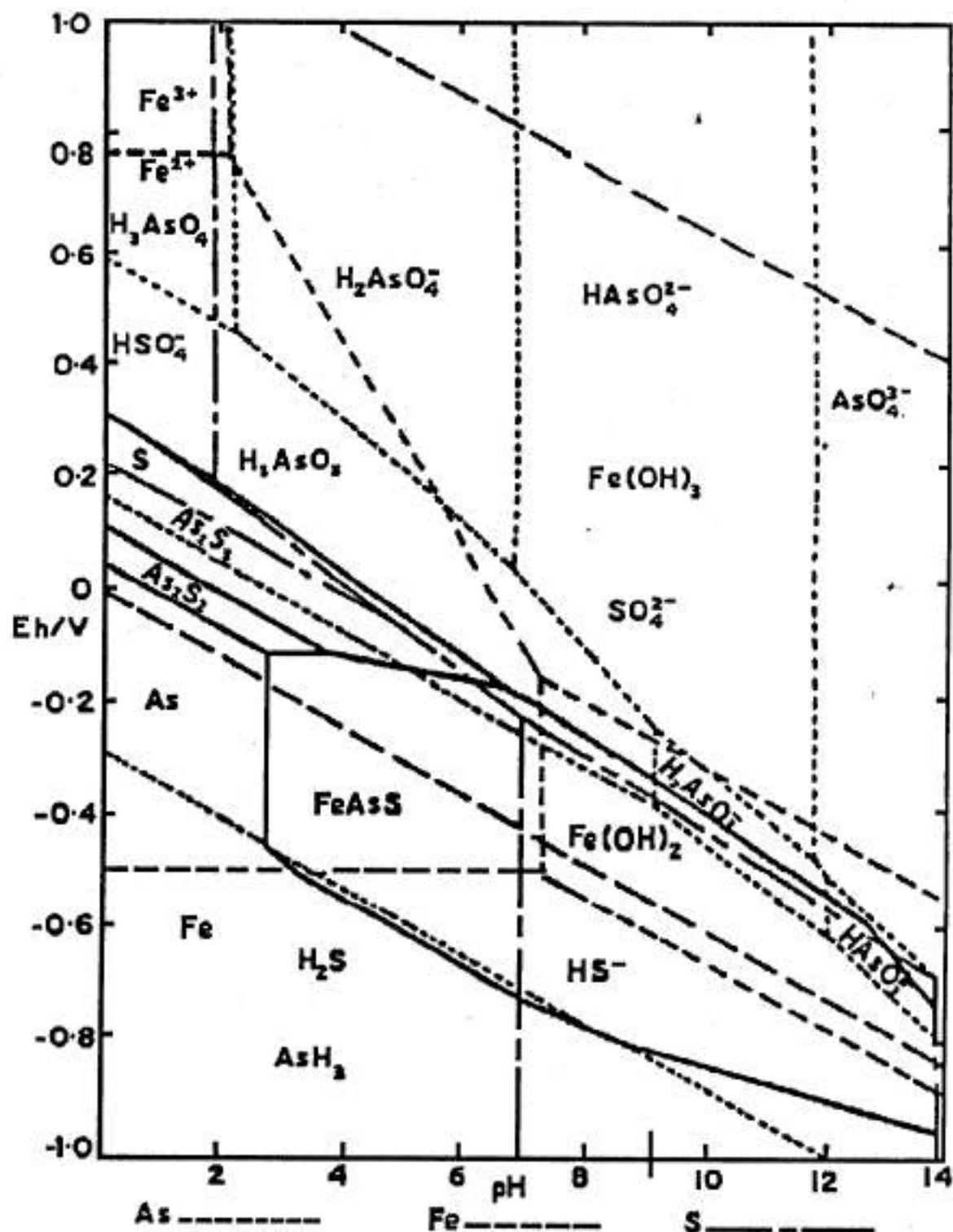


Fig. 8. Diagrama Eh-pH para Fe, As, S y  $H_2O$  (Beattie, 1987).

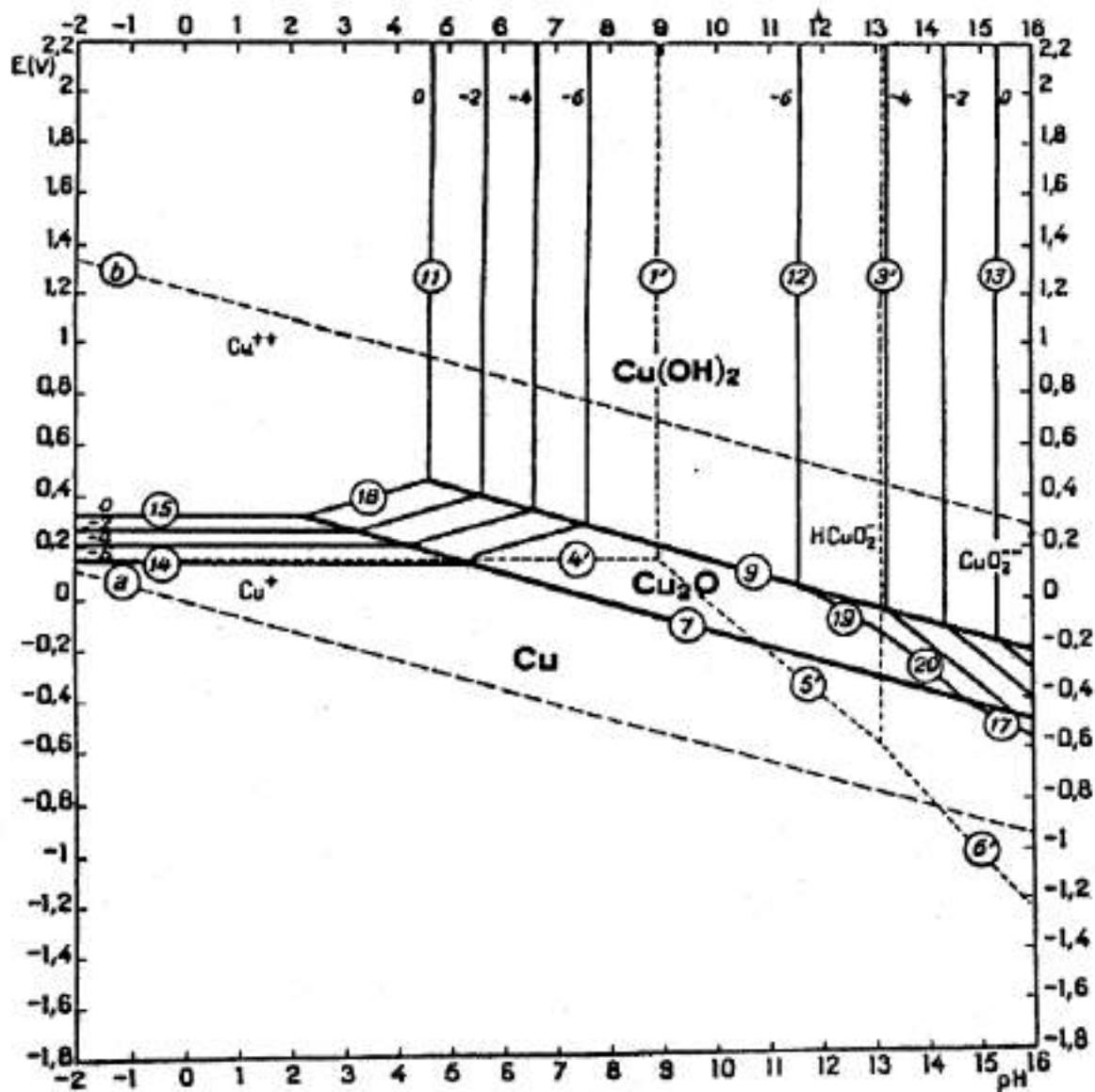


Fig. 9. Diagrama Eh-pH para Cu (Pourbaix, 1974).

A nivel industrial la ventaja de lixiviar con hidróxido de sodio son que las condiciones de presión para lixiviar son más bajas y los materiales de para construcción del equipo es menos sofisticado como los requeridos en un proceso de lixiviación ácida a presión. La otra ventaja es que los residuos pueden contener metales preciosos y prácticamente todo el cobre y fierro presente originalmente en los polvos. Estos materiales son adecuados para ser vendidos o reciclados a fundidoras de cobre.

### III.- Metodología

#### 3.1. Materiales

La muestra de polvos que se utilizó para desarrollar el presente trabajo se originó en el horno de fundición instantánea tipo Outokumpu que opera la Compañía Mexicana de Cobre en La Caridad, Sonora, México.

El análisis de cobre, fierro y arsénico en los polvos se realizó en tres distintos laboratorios incluyendo el Laboratorio de Análisis de Minerales del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia en la Universidad de Sonora. En este último el análisis del arsénico se realizó mediante un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (marca Perkin-Elmer, modelo 2380) con lámpara de descarga sin electrodo y auxiliada con corrector de fondo para determinar el arsénico presente y lámparas de cátodo hueco para determinar el cobre y fierro a las longitudes de ondas correspondientes de cada elemento.

Para el análisis y discusión de los resultados se tomaron los promedios de los contenidos de arsénico, cobre y fierro determinados en cada uno de los laboratorios. Estos análisis se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis de los polvos.

	cobre	fierro	arsénico
Laboratorio # 1	27.38%	11.71%	1.54%
Laboratorio # 2	30.48%	12.20%	1.81%
Laboratorio # 3	29.70%	9.80%	1.56%
Promedio	29.18%	11.236%	1.64%

### 3.2 Variables.

Las condiciones experimentales se fijaron a partir de los datos arrojados en corridas preliminares.

Para estudiar el comportamiento cinético de la lixiviación alcalina del arsénico presente en los polvos de fundición, se tomaron en cuenta las siguientes variables:

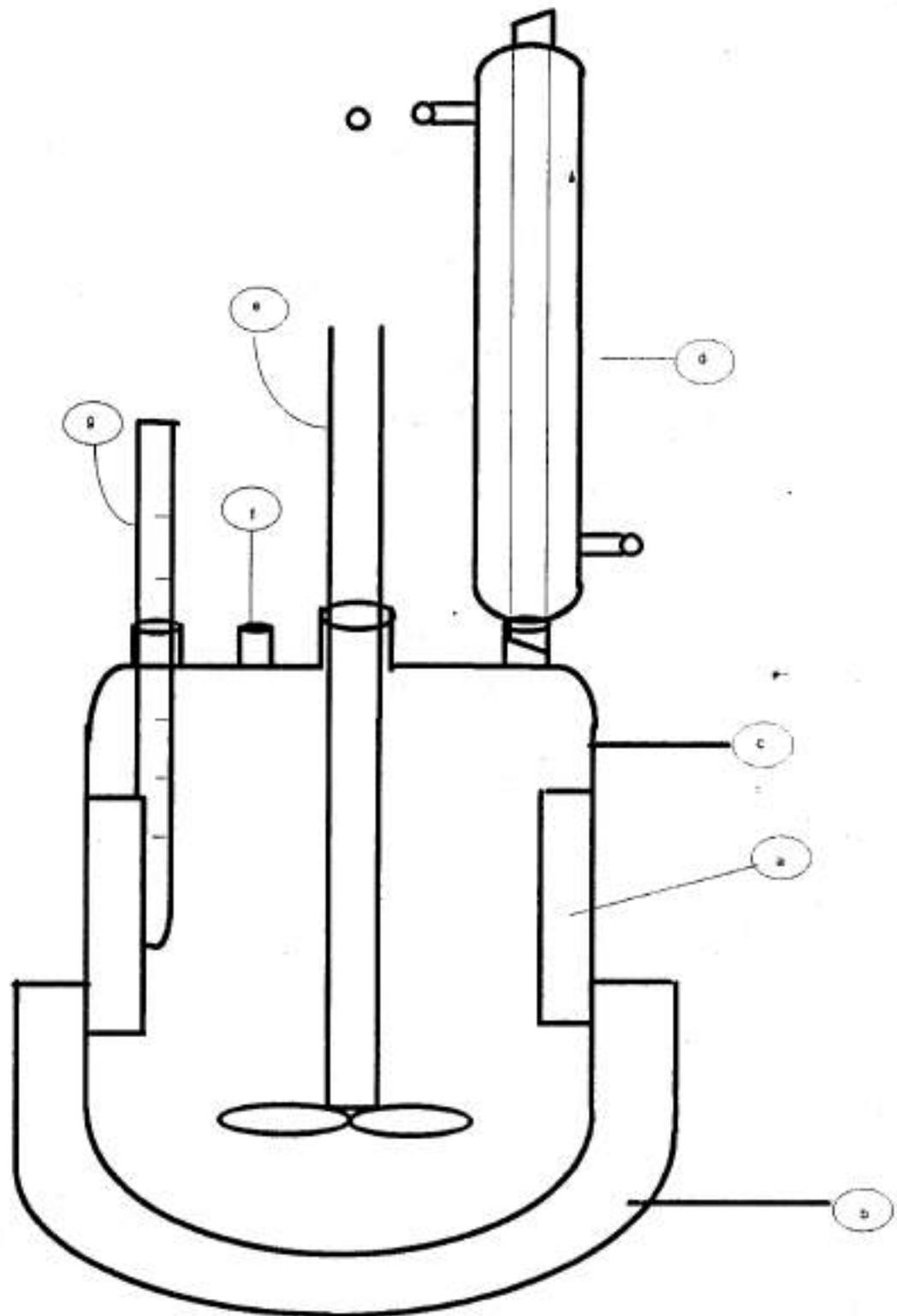
- a). Velocidad de agitación: 500, 1000, [1500] y 2000 rpm.
- b). Relación sólido-líquido: 5, 10, [15], 20 y 25%.
- c). Temperatura: [35], 45, 55, 65 °C.
- d). Concentración del agente lixivante: 1, 1.5, 2.0, 2.5, [3.0] y 3.5 Molar.
- e). Tipo de atmósfera: inerte ( $N_2$ ), [normal] y oxidante ( $O_2$  y aire).

[ ] Valores que se mantuvieron constantes en el resto de las evaluaciones.

### 3.3. Técnica de experimentación

Para la realización de las corridas experimentales, a cada una de las variables escogidas se les fijó un rango de valores para su estudio. El efecto de cada variable se estudió manteniendo fijos los demás parámetros, variándose ésta dentro del rango antes establecido.

Para llevar a cabo la lixiviación a las condiciones específicas de cada corrida primeramente se armaba el reactor (marca Ace Glass Incorporation, de 500 ml con tapa de cuatro orificios)(figura 10), con los accesorios requeridos tales como chaqueta de calentamiento (marca Glass-Cool Aparattus Co.), controlador de temperatura (marca Therm-o-Watch, L6-100055, de 1000 W), reóstato (marca Staco Energy Products Co, con corriente de entrada 120 V, corriente de salida de 0-120/140 V, 10 A y 50/60 Hz), refrigerante (marca Ace Glass Incorporation), agitador de plástico tipo turbina, termómetro de -20 a 110 °C. Se agregaba la solución de hidróxido de sodio a la concentración requerida y se agitaba hasta tener las revoluciones y temperatura fijada. Posteriormente se agregaba la cantidad de polvos programados tomándose muestras a 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Cabe señalar que se dejaba un minuto para dejar que se asentaran los sólidos y se daba un minuto para sacar 10 mililitros de muestra y agregar 10 mililitros de solución de hidróxido sodio con la misma concentración a la inicial, esto para mantener un volumen constante en el trayecto de la corrida. La muestra se filtraba para eliminar los sólidos arrastrados en ella con papel filtro Whatman número 40. La muestra filtrada se preparaba para poder determinarle la concentración de arsénico presente por absorción atómica.



- a).- Delfector
- b).- Chuqueta de calentamiento
- c).- Reactor
- d).- Tubo refrigerante
- e).- Agitador
- f).- Entrada para muestrear
- g).- Termometro

Fig. 10. Arreglo experimental.

### 3.4. Técnicas de análisis

El análisis de las muestras de lixiviación y de los polvos (al inicio y fin de la experimentación), se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica.

La concentración del arsénico de las muestras se determinaba con una lámpara de descarga sin electrodo auxiliada por un corrector de fondo a una longitud de onda de 193.7 nm.

La concentración de cobre se realizó mediante una lámpara de cátodo hueco a una longitud de onda de 324.8 nm.

La concentración del fierro de las soluciones obtenidas de las muestras se determinó empleando una lámpara de cátodo hueco a una longitud de onda de 248.3 nm.

Las soluciones se diluían con agua deionizada y se neutralizaba con ácido sulfúrico, esto con el fin de eliminar al máximo efectos de las impurezas en las mediciones.

La flama que se utilizó para la determinación de la concentración del arsénico, cobre y fierro fue la de aire-acetileno.

## IV. - Resultados y Discusión

### 4.1. Introducción.

El efecto de las variables consideradas en este trabajo y el ajuste de la cinética de lixiviación a un modelo matemático se presentan en este capítulo.

### 4.2 Efecto de la velocidad de agitación

En la figura 11, se muestra el efecto de la velocidad de agitación a diferentes concentraciones iniciales de hidróxido de sodio y con una relación sólido-líquido de 15%, 2 horas de agitación y temperatura de 35 °C. Se observa que cuando se utilizó una concentración de 1 y 2 molar de hidróxido de sodio a más de 1000 rpm no se observa que este parámetro afecte el porcentaje final de arsénico extraído. Para una concentración de 3 molar, la velocidad de agitación no influye sobre el porcentaje de extracción de arsenico.

Las tablas 2 y 3, muestran el efecto de la velocidad de agitación sobre la concentración de cobre y fierro en la solución a 35 °C, 3 molar de hidróxido de sodio y 15% en sólidos. Se observa para el cobre que a medida que aumenta la

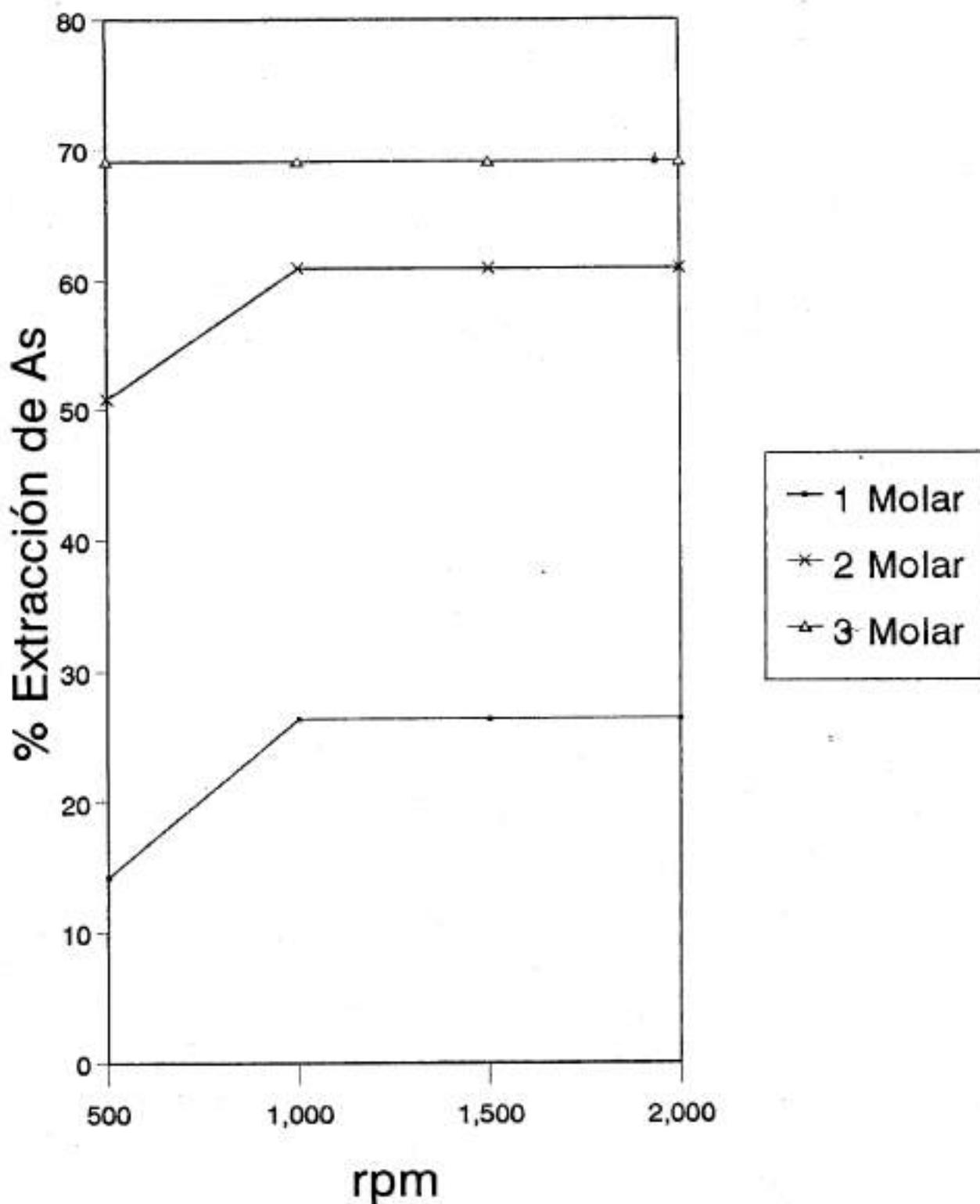


Fig. 11. Efecto de la velocidad de agitación sobre el porcentaje de extracción del arsénico: 1, 2 y 3M de NaOH, 1500 rpm, 35°C, 2 Hr. de agitación y 15% en sólidos.

Tabla 2. Porcentaje en peso de cobre disuelto a 35°C, 3 Molar de NaOH, 15% en sólidos y diferentes velocidades de agitación.

Tiempo (Min)	500 rpm	1000 rpm	1500 rpm	2000 rpm
5	0.031	0.025	0.013	0.003
10	0.025	0.013	0.007	0.000
15	0.009	0.012	0.000	0.000
30	0.005	0.000	0.000	0.000
60	0.004	0.000	0.000	0.000
90	0.002	0.000	0.000	0.000
120	0.002	0.000	0.000	0.000



velocidad de agitación precipita totalmente más rápidamente. Mientras que solo se registran trazas de fierro a cualquier tiempo y velocidad de agitación.

#### 4.3. Efecto de la relación sólido-líquido

El efecto de la relación sólido-líquido se estudió para concentraciones iniciales de 3 molar de NaOH, 15% en sólidos, 35 °C, 2 horas de agitación y 1500 rpm ya que a estas condiciones se obtuvo la mayor disolución del arsénico, en la figura 12 se observa que el intervalo estudiado de la relación sólido-líquido no afecta significativamente el porcentaje de extracción del arsénico después de dos horas de agitación.

#### 4.4 Efecto de la concentración del agente lixiviante

Las condiciones empleadas para conocer el efecto de la concentración del agente lixiviante fueron las siguientes: 1500 rpm, 35 °C, 2 Hr. de agitación y 15% en sólidos. En las figuras 13 y 14 se observa que esta variable afecta significativamente, aumentando el porcentaje final de arsénico lixiviado conforme aumentan la concentración del agente lixiviante hasta 3 molar, donde esta variable no afecta significativamente el porcentaje de arsénico lixiviado. La cinética de lixiviación se caracteriza por presentar dos etapas una primera rápida seguida por una etapa lenta, tal y

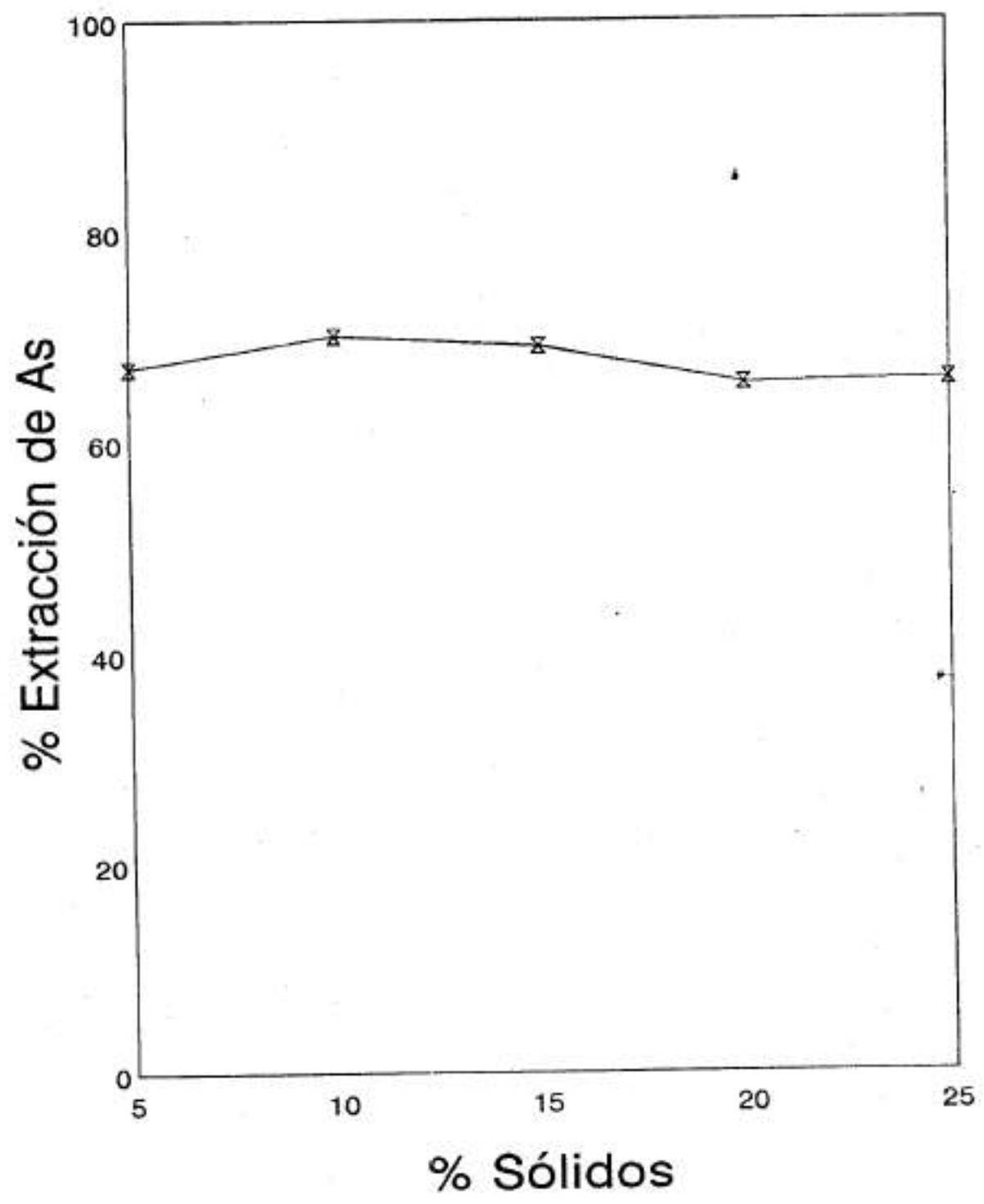


Fig. 12. Efecto de la relación sólido-líquido sobre el porcentaje de extracción de arsénico: 3M de NaOH, 1500 rpm, 2 Hr. de agitación y 35°C.

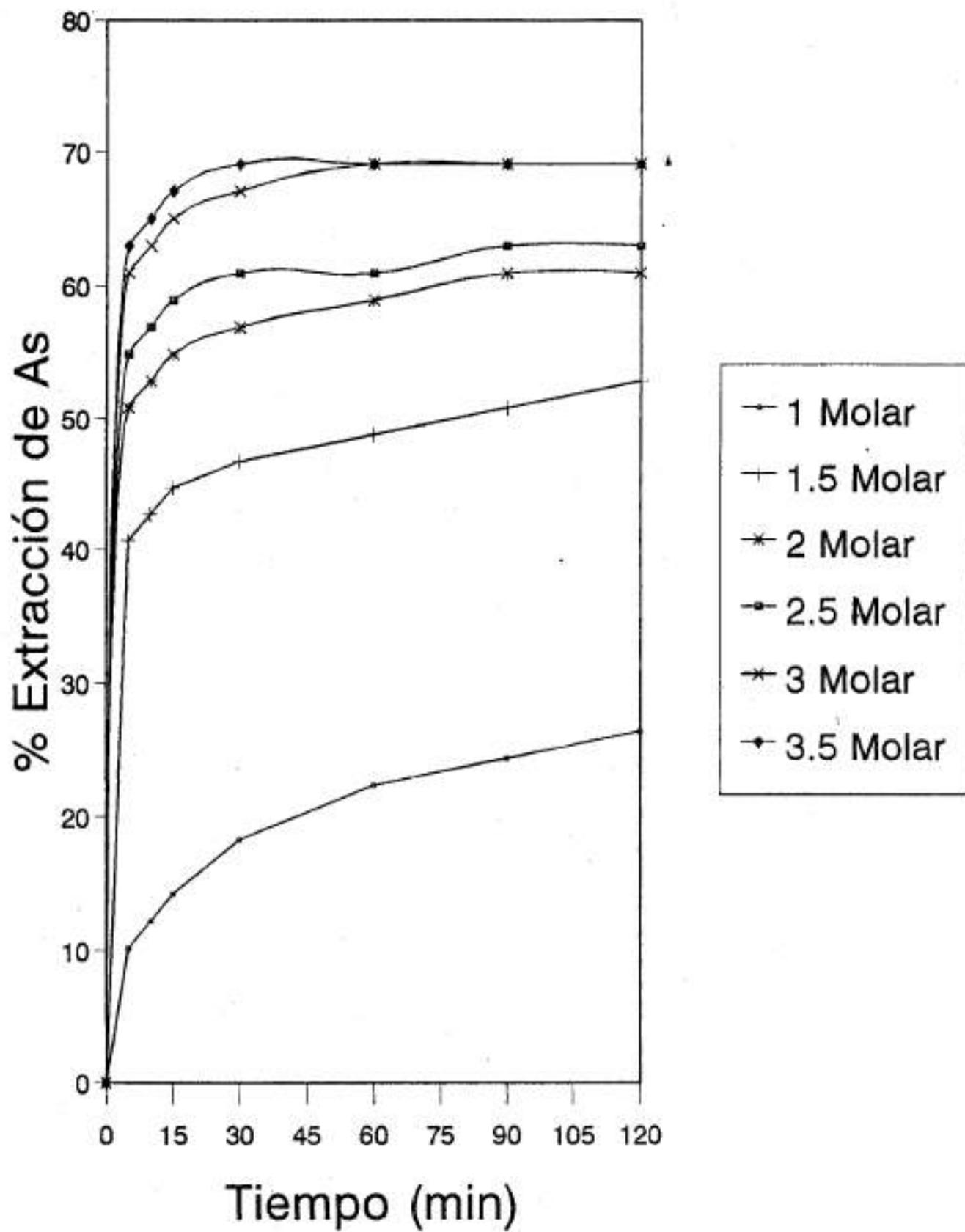


Fig. 13. Cinética de la extracción de arsénico a diferentes concentraciones del agente lixiviante: 1500 rpm, 35°C y 15% en sólidos.

como se observa en la figura 13. Además al aumentar la concentración del agente lixiviante aumenta la velocidad de lixiviación en los primeros cinco minutos y disminuye después de este período (ver tabla 5 y la figura 22).

#### **4.5. Efecto de la temperatura**

La cinética de la reacción se ve directamente afectada por la temperatura a la cual se lleve a cabo la reacción ya que afecta directamente a la velocidad de reacción, así como las velocidades de difusión. Las corridas para estudiar el efecto de la temperatura se realizaron a 1500 rpm, 15% sólidos y en soluciones con concentración inicial de 2 y 3 molar observandose que conforme aumenta la temperatura la concentración de arsénico lixiviado después de 2 horas de agitación aumenta conforme aumenta la temperatura. Esto se muestra en las figuras 15, 16 y 17.

#### **4.6. Efecto del tipo de atmósfera**

En las figuras 18 y 19 se observa que a concentración de 2 molar de NaOH, 1500 rpm, 15% en sólidos, 2 horas de agitación y 35 °C, la presencia del oxígeno afecta la velocidad de extracción del arsénico, ya que, al aumentar la cantidad de oxígeno presente en la solución aumenta el porcentaje de extracción de arsénico.

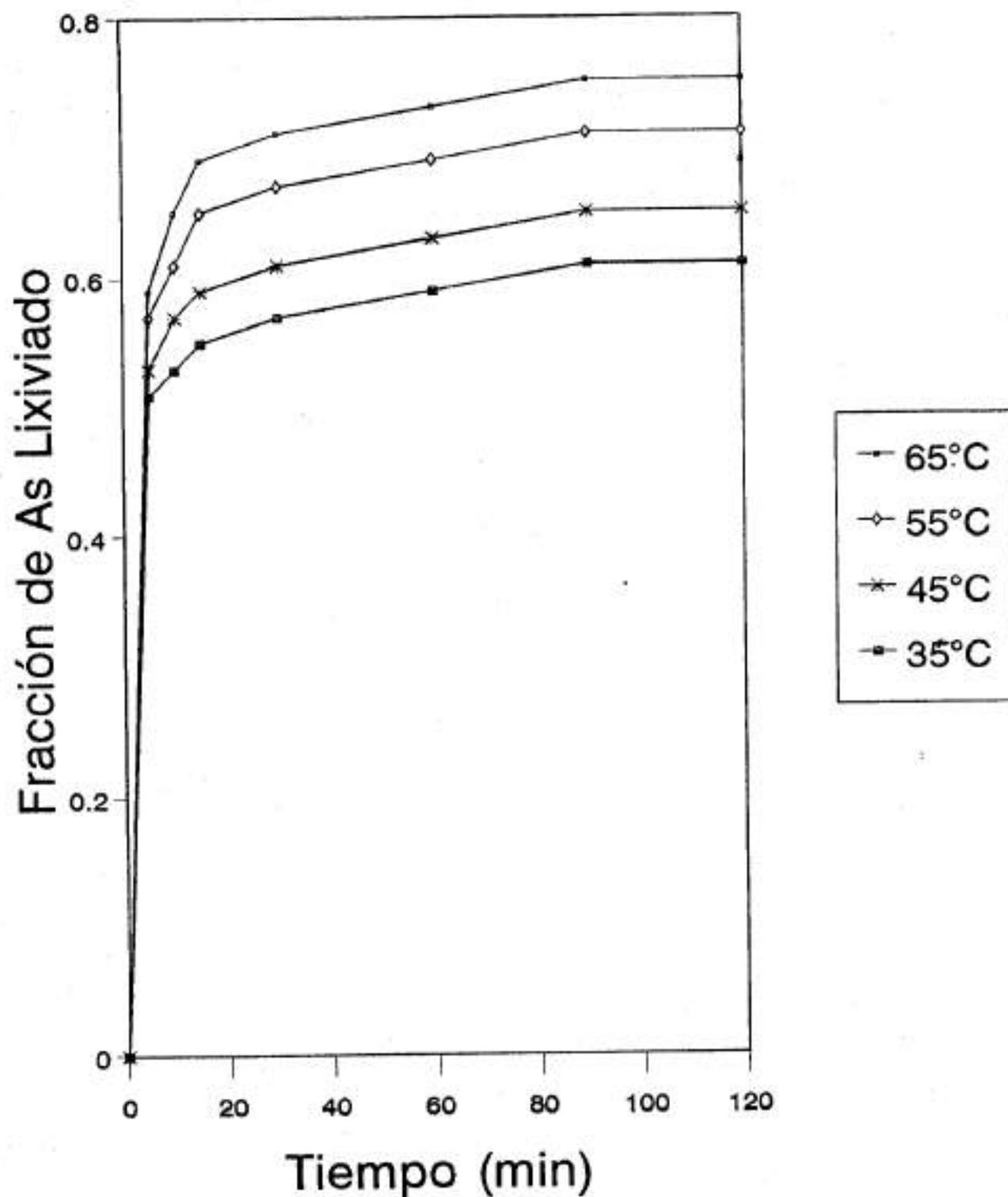


Fig. 15. Cinética de la extracción de arsénico a diferentes temperaturas: 2 M de NaOH, 15% en sólidos v 1500 rpm.

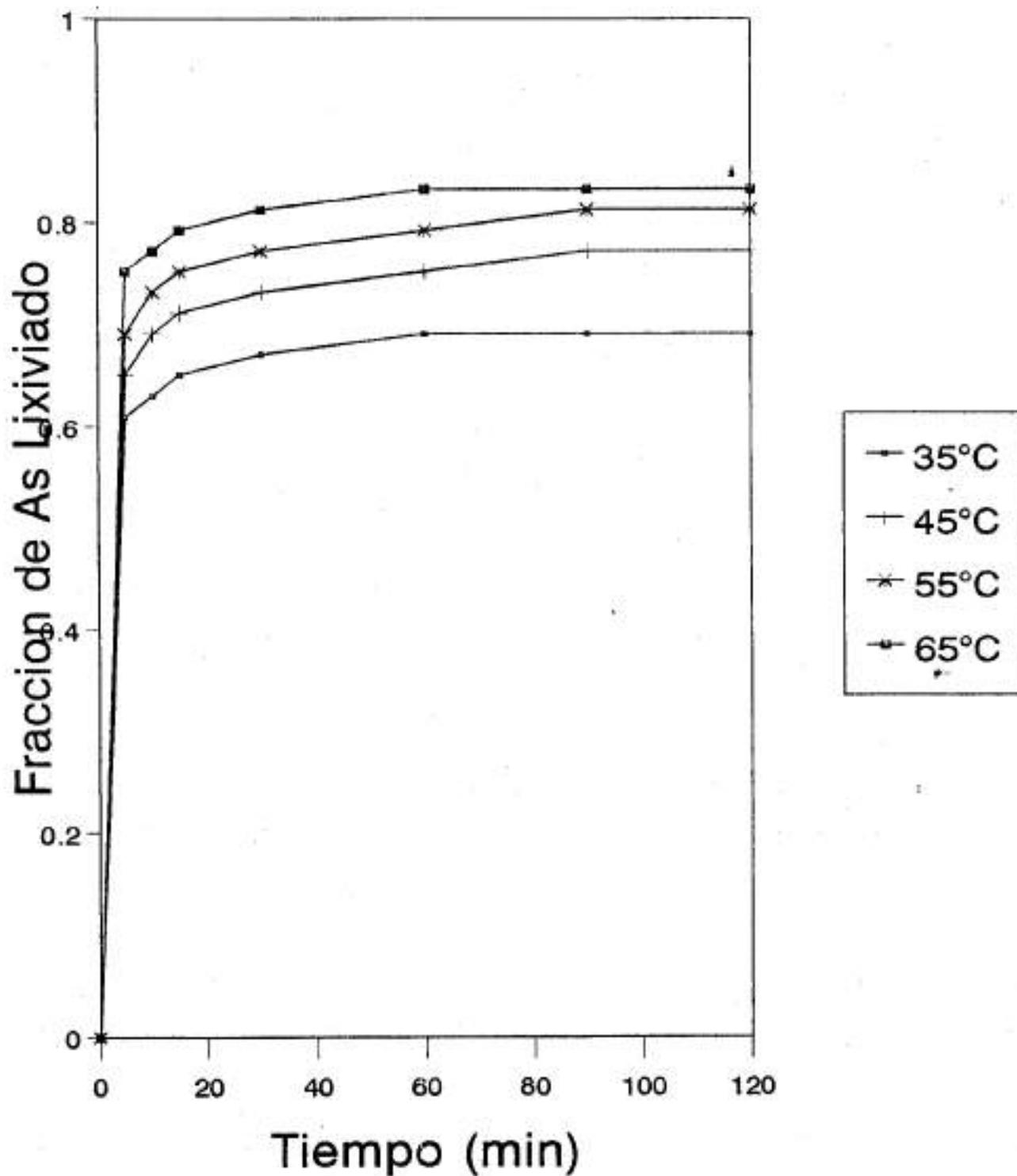


Fig. 16. Cinética de la extracción de arsénico a diferentes temperaturas: 3M de NaOH, 15% en sólidos y 1500 rpm.

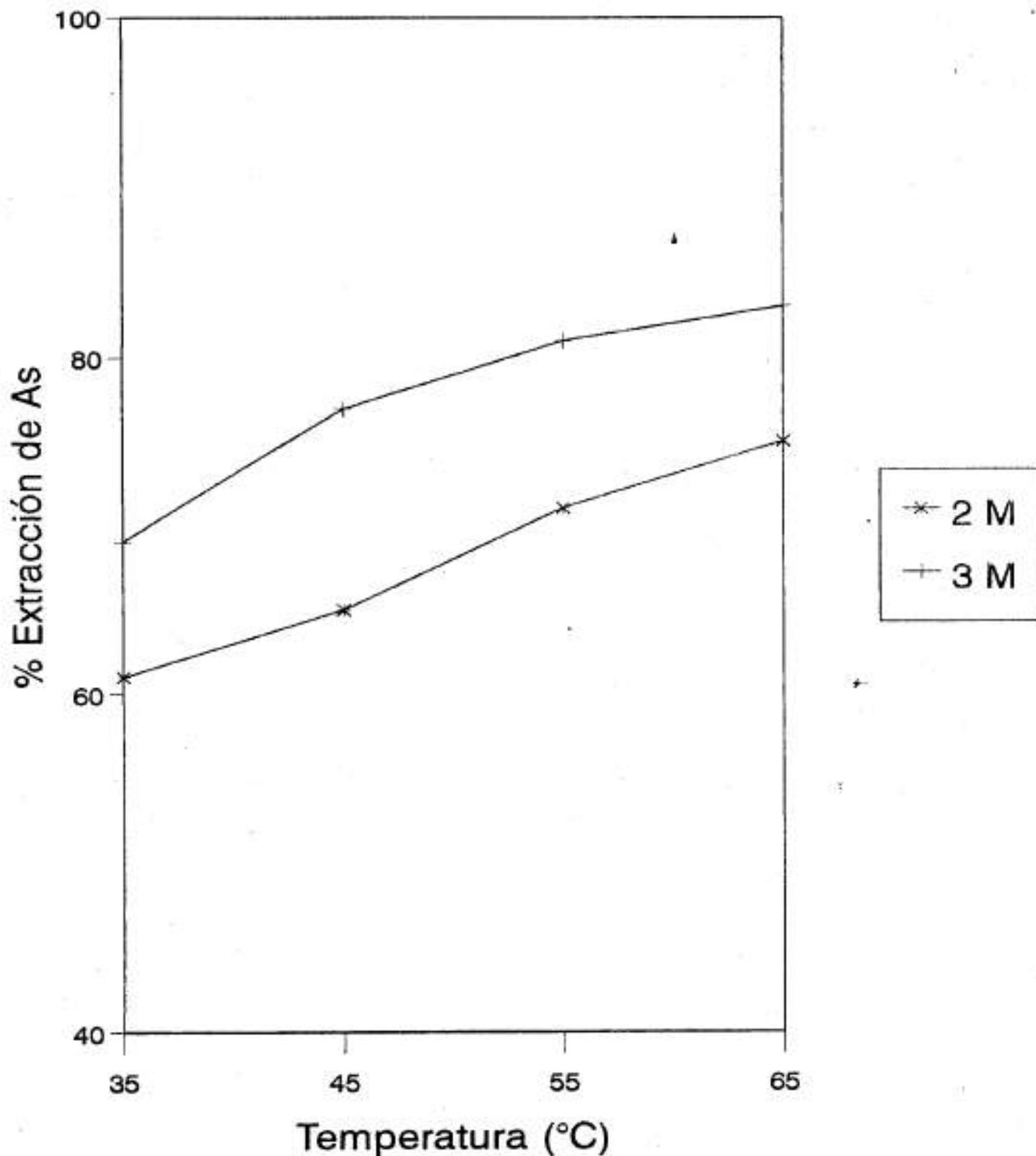


Fig. 17. Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de extracción de arsénico: 2 y 3M de NaOH, 1500 rpm, 2 horas de agitación y 15% en sólidos.

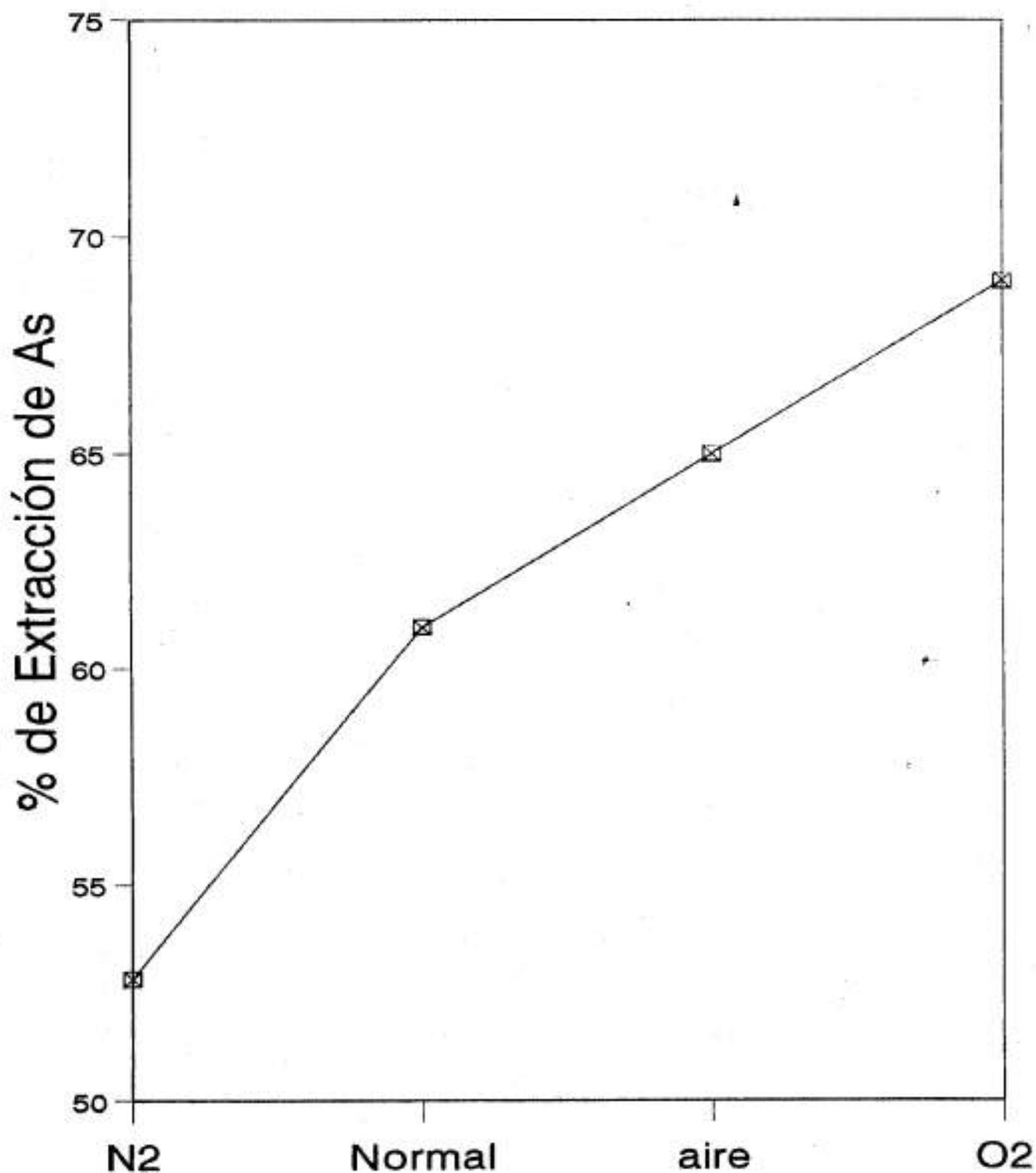


Fig. 18. Efecto del tipo de atmósfera sobre el porcentaje de extracción de arsénico: 2M de NaOH, 35°C, 15% en sólidos, 2 Hr. de agitación y 1500 rpm.

Para variar la concentración de oxígeno se burbujeo nitrógeno en la solución por 30 minutos antes de iniciar la corrida y en el transcurso de ésta. La corrida normal es aquella en la que no se burbujeo ningún tipo de gas. Para aumentar la concentración de oxígeno se burbujeo aire y oxígeno en el transcurso de la corrida.

#### 4.7. Balance de masa para cobre y fierro

Se llevó a cabo una corrida a las siguientes condiciones: 3M de NaOH, 15% en sólidos, 1500 rpm, 2 horas de agitación y 35 °C. Se filtró, secó y después se peso el polvo que queda al final de la lixiviación, analizandolo para cobre y fierro.

peso inicial de los polvos = 75 gr.

peso final de los polvos = 58.0892 gr.

% inicial de cobre = 29.18 %

% final de cobre = 37.4 %

% inicial de fierro = 11.236 %

% final de fierro = 13.8 %

gramos iniciales de cobre = 21.885 gr.

gramos finales de cobre = 21.72536 gr.

gramos iniciales de fierro = 8.427 gr.

gramos finales de fierro = 8.016 gr.

De los resultados del balance de masa, podemos concluir que tanto el cobre como el fierro quedan en el residuo sólido,

mientras que gran parte del arsénico presente originalmente en el polvo es disuelto por la solución de hidróxido de sodio, lo cual es congruente con lo que predicen los diagramas Eh-pH que se muestran en las figuras 8 y 9 para especies de cobre, hierro y arsénico.

#### 4.8. Modelo cinético

Las reacciones heterogéneas se pueden representar de la siguiente forma:



En el proceso de disolución en la lixiviación de diversos compuestos podemos encontrar que este se lleva a cabo en diferentes etapas en las que una o mas sea la que controle la velocidad de reacción. En caso de que se forme un producto sólido en el transcurso de la reacción las etapas seran las siguientes:

- a).- Difusión de A a través de la capa límite a la superficie de la partícula,
- b).- Difusión de A a través de la capa de producto a el núcleo sin reaccionar,
- c).- Reacción de A con el sólido B en su interfase de reacción,

- d).- Difusión del producto fluido C a través de la capa de producto a la superficie exterior del sólido,
- e).- Difusión de C a través de la capa límite de regreso a la corriente principal del fluido.

Existen diversos modelos que son característicos para las diferentes etapas del proceso de lixiviación, dependiendo de la reacción se tienen los siguientes: cuando se supone una partícula esférica donde se genera un producto poroso dentro de ella como una capa de producto y el límite de movimiento entre el producto sólido reacciona continuamente hacia el centro. La forma original de la partícula se mantiene y se supone la siguiente ecuación de reacción:



- 1.- Cuando la difusión en la capa límite controla

$$\alpha = kt$$

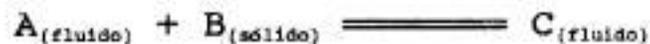
- 2.- Cuando la difusión a través de la capa de producto controla

$$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1-\alpha)^{2/3} = kt$$

3.- Cuando la reacción superficial controla

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = kt$$

En caso de que la reacción sea de la siguiente forma



y se hagan las mismas suposiciones antes mencionadas el modelo es el siguiente:

4.- Cuando la difusión a través de la capa límite controla

$$1 - (1-\alpha)^{2/3} = kt$$

Cuando se supone que las partículas son cilindros de tamaño constante con núcleo decreciente se cuenta con el siguiente modelo:

5.- Cuando la reacción controla

$$1 - (1-\alpha)^{1/2} = kt$$

donde:

$\alpha$  = es la fracción reaccionada

$k$  = es la constante de velocidad

$t$  = es el tiempo

Como se menciona en el capítulo anterior por el comportamiento de los datos experimentales se estudio solamente el comportamiento de los datos originados después de los primeros 5 minutos de experimentación.

Los datos de la lixiviación a 1500 rpm, 15% sólidos, para 1 y 2 molar de NaOH se ajustaron a los modelos anteriormente mencionados mediante el método de mínimos cuadrados, dando los resultados que se presenta en la tabla 4 y graficados en las figuras 20 y 21.

El modelo dado para cuando la difusión a través de la capa de producto controla obtuvo los valores de  $r^2$  (coeficiente de correlación) mayores y además de ser el que pasa más cerca del origen. Enseguida este mismo modelo se probó para las otras concentraciones produciendo los resultados de la tabla 5 y graficados en la figura 22.

Las pendientes resultantes del ajuste con mínimos cuadrados representa el valor de la constante velocidad de la reacción.

De acuerdo con la teoría de Arrhenius la velocidad de reacción varía con respecto a la temperatura de acuerdo a la ecuación:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

• Tabla 4. Valores de  $r^2$  para los diferentes modelos aplicados a concentraciones iniciales de 1 y 2 Molar de NaOH, 35 °C, 1500 rpm y 15% en sólidos.

	1 M NaOH	2 M NaOH
$kt = \alpha$	0.92072	0.92977
$kt = 1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$	0.99193	0.99274
$kt = 1 - (1-\alpha)^{1/3}$	0.92761	0.93395
$kt = 1 - (1-\alpha)^{1/2}$	0.92591	0.93292
$kt = 1 - (1-\alpha)^{2/3}$	0.92420	0.93188

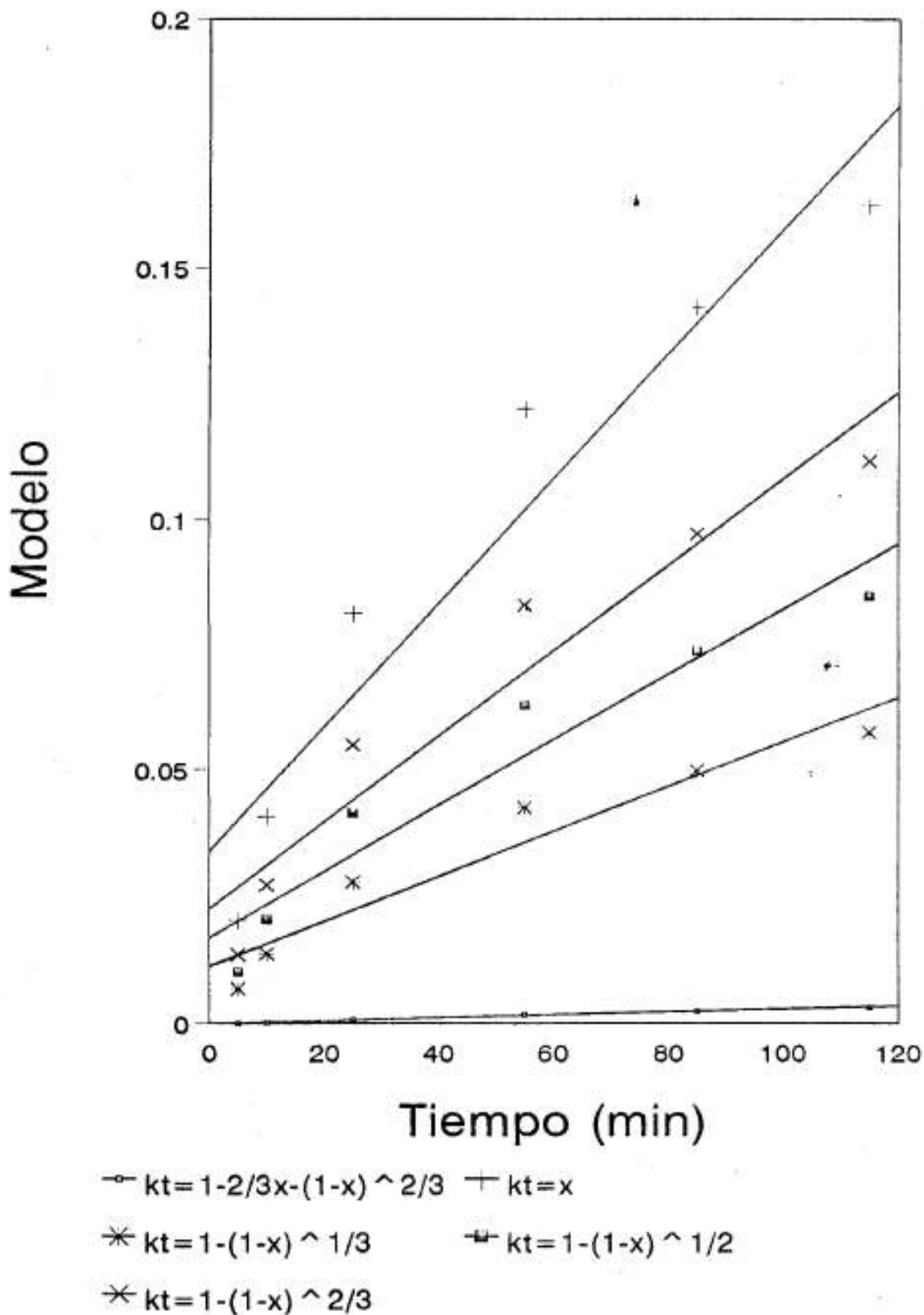


Fig. 20. Ajuste de los diversos modelos cinéticos: 1 M de NaOH, 35°C, 15% en sólidos y 1500 rpm.

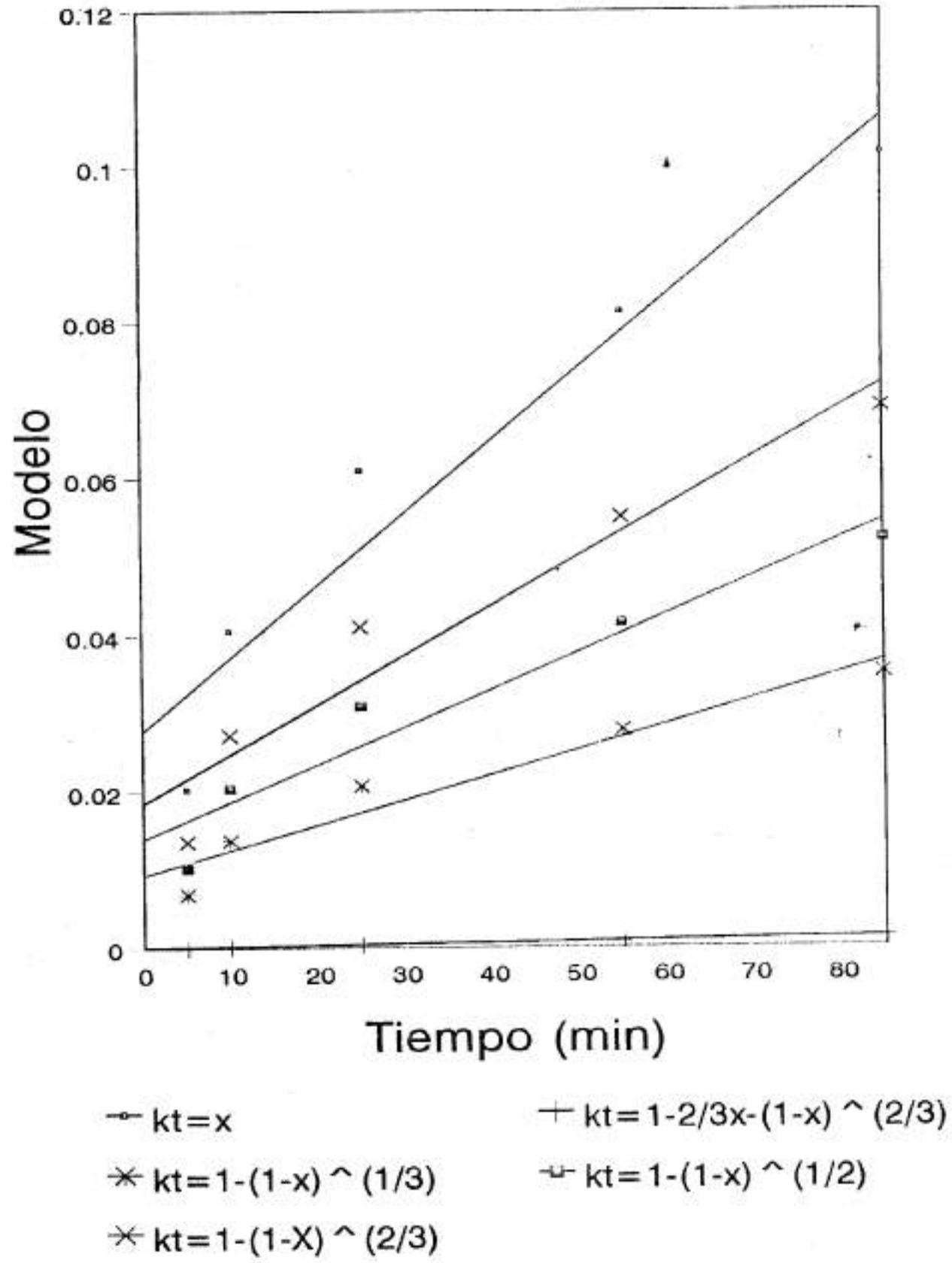


Fig. 21. Ajuste de los diversos modelos cinéticos: 2M de NaOH, 35°C, 15% en sólidos y 1500 rpm.

Tabla 5.  $r^2$  y pendientes para el modelo donde controla la difusión a través de la capa de producto a 1500 rpm, 15% en sólidos y 1 y 2 Molar de NaOH.

---

	$r^2$	pendiente
1 M de NaOH	0.99193	$2.85 \times 10^{-5}$
2 N de NaOH	0.99274	$1.38 \times 10^{-5}$

---

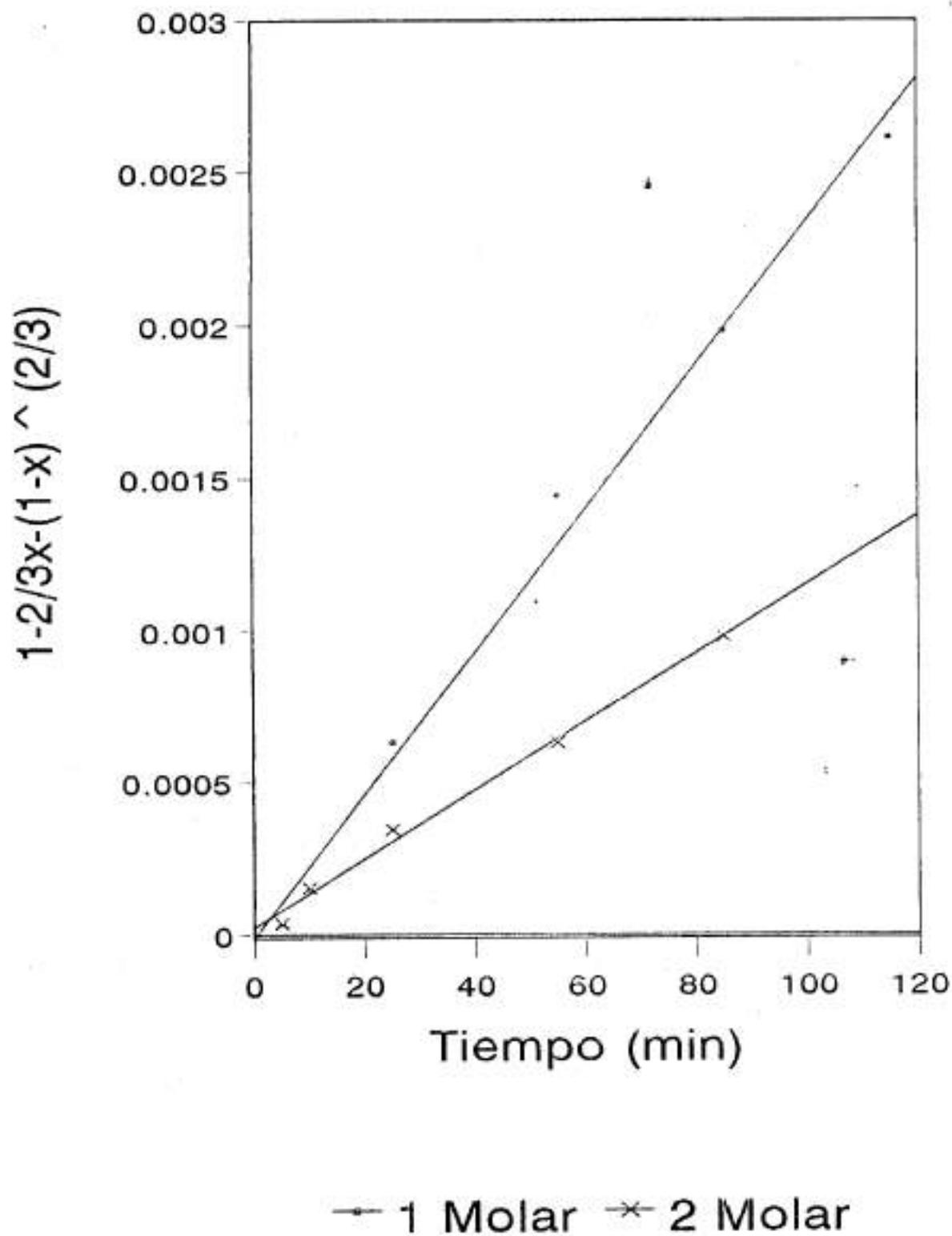


Fig. 22. Ajuste del modelo donde la difusión a través de la capa de producto controla: 1 y 2M de NaOH, 35°C, 15% en sólidos y 1500 rpm.

donde:

$k$  = constante de la velocidad de reacción,

$A$  = factor de frecuencia,

$R$  = constante universal de los gases,

$T$  = temperatura absoluta, y

$E_a$  = energía de activación.

La expresión de Arrhenius ajusta los datos experimentales para rangos amplios de temperatura y ha sido una forma aceptada de presentar los datos cinéticos (Twidwell, 1985). El valor numérico de la energía de activación puede determinarse al graficar el  $\ln k$  contra  $1/T$ , donde la pendiente de la gráfica será igual a  $-E_a/R$ .

Los valores de  $k$  empleados se obtuvieron al ajustar los datos de las corridas a temperaturas de 35, 45, 55 y 65°C con 1500 rpm, 2 molar de NaOH y 15% en sólidos por medio de mínimos cuadrados, siendo el valor de la pendiente  $k$ . La tabla 6 muestra los valores de las pendientes y  $r^2$  para visualizar el grado de ajuste del modelo a las diferentes temperaturas.

Al ajustar los datos de  $\ln k$  contra  $1/T$  por mínimos cuadrados la pendiente tuvo un valor de -2846.24, el valor de  $r^2$  fue de 0.994598 mostrando un buen grado de ajuste. En la figura 23 se muestra la gráfica correspondiente.

Tabla 6.  $r^2$  y pendientes para el modelo donde controla la difusión a través de la capa de producto a concentración 2 Molar de NaOH, 1500 rpm, 15% en sólidos y a diferentes temperaturas.

	$r^2$	pendiente
35°C	0.99316	$1.13 \times 10^{-5}$
45°C	0.99021	$1.70 \times 10^{-5}$
55°C	0.94307	$2.04 \times 10^{-5}$
65°C	0.92893	$2.50 \times 10^{-5}$

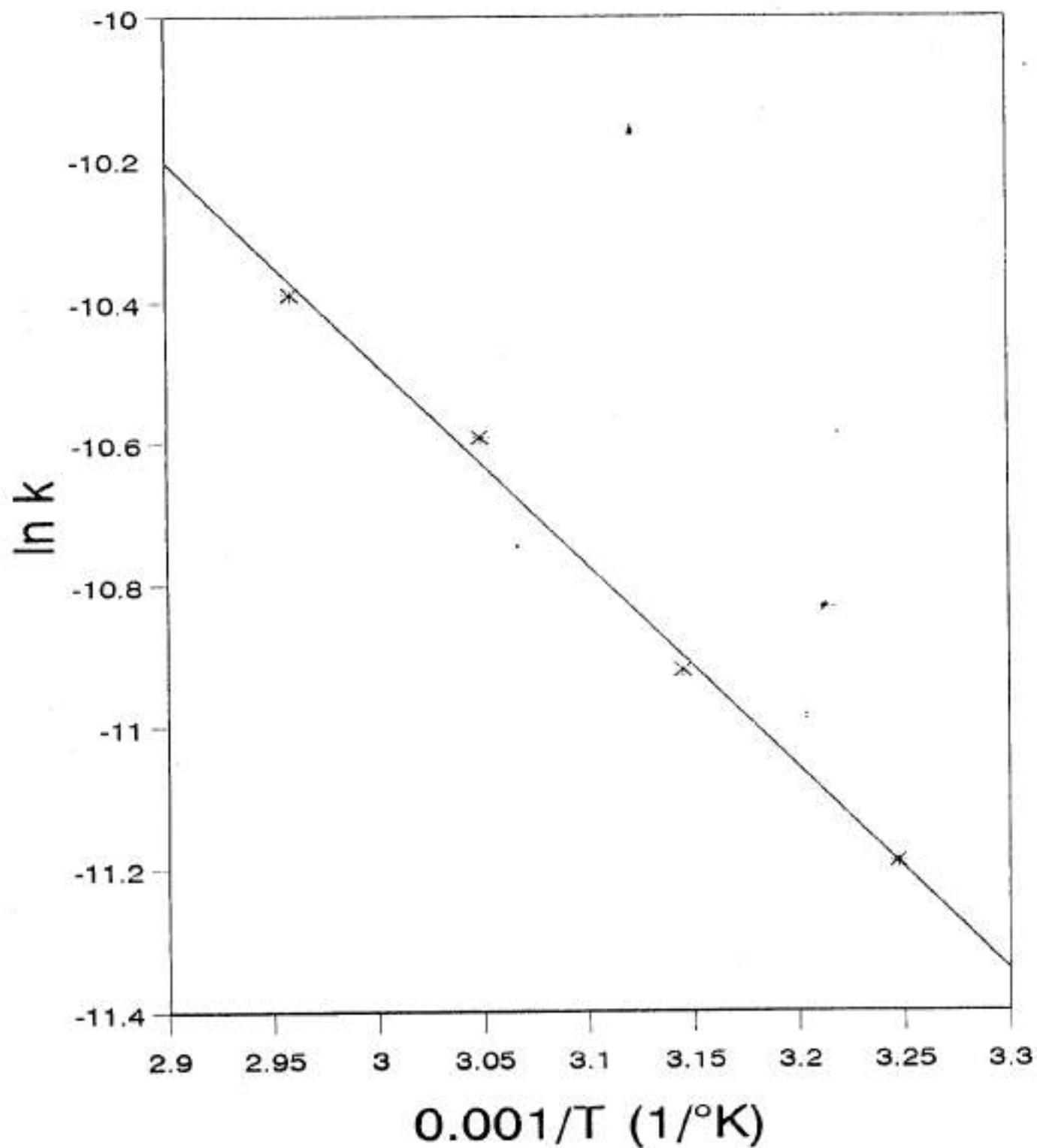


Fig. 23. Gráfica de Arrhenius: 2M de NaOH, 15% en sólidos y 1500 rpm.

Con la pendiente obtenida se calculó el valor de la energía de activación siendo de 5.65549 Kcal/mol, siendo similar al de la lixiviación de la crisocola con ácido sulfúrico que es de 6.6 kcal/mol y donde se encontró que la difusión a través de la capa de producto controla la velocidad de reacción como en este caso (Twidwell, 1985).

## V.- Conclusiones

Los resultados obtenidos del presente trabajo experimental indican que es posible eliminar cantidades significativas de arsénico de los polvos generados en el horno de fusión instantánea de concentrados de cobre mediante lixiviación alcalina con hidróxido de sodio. Además se comprueba que el cobre y fierro quedan en el residuo sólido y de esta manera es posible su reciclaje a los hornos. Además, se concluye que:

- 1.- Para concentraciones de hasta 2 molar de NaOH a velocidades de agitación mayores de 1000 rpm no afecta significativamente el porcentaje de extracción de arsénico, sin embargo, para una concentración de 3 molar de NaOH la velocidad de agitación no afecta el porcentaje de extracción del arsénico.
- 2.- El porcentaje de sólidos no afecta el porcentaje de extracción de arsénico para el intervalo estudiado.
- 3.- Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de extracción de arsénico.
- 4.- Al aumentar la concentración del agente lixivante (NaOH), aumenta tanto el porcentaje de extracción

arsénico y la velocidad de extracción en la primera etapa, sin embargo, disminuye la velocidad de extracción en la segunda etapa.

- 5.- Al aumentar la cantidad de oxígeno presente en la solución aumenta la cantidad de arsénico disuelto, así, como la velocidad de extracción del arsénico.
- 6.- La cinética de lixiviación se lleva a cabo en dos etapas una primera rápida que ocurre en los primeros cinco minutos, seguida por una lenta.
- 7.- Para la segunda etapa se encontró que el modelo de difusión a través de la capa de producto se ajusta a la cinética de lixiviación.
- 8.- Para la segunda etapa se encontró que el modelo de Arrhenius se ajusta a la cinética de lixiviación con una energía de activación de 5.65549 Kcal/mol.

## VI.- Trabajos futuros

Los resultados obtenidos nos indican la necesidad de buscar un método eficaz para estabilizar el arsénico lixiviado con soluciones alcalinas, convirtiendolo a compuestos ambientalmente estables o comercializables.

## BIBLIOGRAFIA

- Beattie, J.V.M., Poling, W.G., Int. J. Miner. Process. pp. 87-108. (1987)
- Beaty, R.D. Conceptos, Instrumentación y Técnicas de Espectrofotometría por Absorción Atómica, Perkin Elmer, USA. (1979)
- Bohrer, M.P., Law, H.H., O'Hara, P.A., et al. Residues and Effluents-Processing and Environmental Considerations. pp. 239-253. (1991)
- Brophy, J.H., Rose, R.M., Wolff, J. Propiedades Termodinámicas, Editorial LIMUSA, México, Vol. II. (1978)
- Davenport, W.G. and Partelpoeg, E.H. Flash Smelting: Analysis, Control and Optimización, Pergamon Press, New York, USA. (1987)
- Episkoposyan, M.L. Sarkisyan, N.S., Oganosyan, A.G. and Bakhchisaraitsova, S.A. Tsventnye Metallu/Non-Ferrous Metals. Vol. 28, número 12, pp. 33-34. (1987)
- Foster, R.J. By Product Output form the Domestic Primary Copper, Lead and Zinc Industries. Boreau of Mines, Information Circular/1991. 1C9292. (1991)
- Kunter, R.S. and Bedal, W.E. Residues and Effluents Processing and Environmental Considerations. pp. 269-282. (1991)
- Law, H.H., Bolher, M.P. O'Hara, P.A., Sapjeta, J. and Tierney, V. Residues and Effluents-Processing and Environmental Considerations. pp. 295-310. (1991)
- Litz, J.E. Residues and Effluents-Processing and Environmental Considerations. pp. 223-238. (1991)
- Lynch, D.C. Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications. pp. 223-238. (1991)
- Mihaylov, B. and Hendrix. Continuous Precipitation and Separation of Copper, Cadmiun, Mercury and Arsenic. pp. 81-97. (1987)
- Nadkarni, R.M. y Kusik, C.L. Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications. pp. 263-286. (1987)
- Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston Texas, USA. (1974)

Robins, R.G. Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications pp. 215-247. (1987)

Sohn, H.Y., Wadsworth, M.E. Rate Processes of Extractive Metallurgy, Edita Planun Press, Ney York, USA. (1979)

Taylor, P.R. and Yin, Z.B. Soda Ash Roesting of As-Sb Precious Metal Concentrates. Minerals and Metallurgical Processing. pp. 163-169. (1993)

Tomita, M., Higashi, M, Otos, S. and Okamoto, H. Residues and Effluents-Processing and Environmental Considerations. pp. 283-293. (1991).

Twidwell, L.G., Haung, H.H. Miller, J.D. Unit Processes in Extractive Metalurgy, Hidrometallurgy, National Science Foundation. (1985)

Vircikova and Fedor, J. Hidrometallurgy. 27:1-6. (1994)

Yakovleva, E.Y., Grigorlev, N.D., Donskikh, O.K. and Poshkrev, V.V. Tsvetnye Metally/Non-Ferrous, Metals Volumen 28, número 12, pp. 35-37. (1987).

Yin, Z.B., Caba, E., Barron, L., et al. Residues and Effluents-Processing and Environmental Consideration, pp. 255-267. (1991).