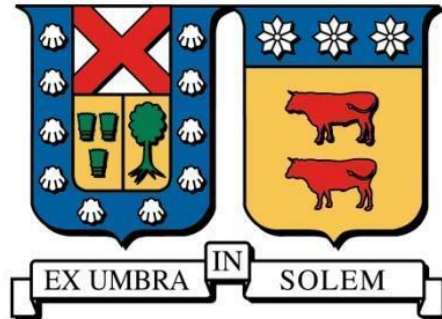


**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES**



**SOLUBILIDAD DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN DE
LA APLICACIÓN DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO
A UN MINERAL DE CALCOPIRITA**

KEVIN ALEJANDRO MUÑOZ MORA

**MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE
MINAS**

Profesor Guía: Dr. Jorge Ipinza Abarca

DICIEMBRE DEL 2020

RESUMEN

La hidrometalurgia del cobre en Chile ha definido una alternativa tecnológica para el beneficio de minerales sulfurados de cobre, que consiste en un pretratamiento químico del mineral seguido de la lixiviación. El pretratamiento químico consiste en la mezcla del mineral con una sal de cloruro en forma sólida o salmuera saturada, humectada con refino u otra solución y ácido sulfúrico concentrado para producir ácido clorhídrico in situ. La lixiviación de minerales en soluciones cloruradas ha sido ampliamente estudiada y documentada en la literatura técnica. Sin embargo, no ocurre lo mismo con el pretratamiento químico que como concepto surge en el año 2015.

El presente trabajo de memoria de título contribuye al conocimiento de la conducta del pretratamiento químico con cloruro de sodio y ácido sulfúrico y su incidencia en el lavado acidulado y lixiviación, sin y con cloruro.

La metodología considera la aplicación del test EMELA a un mineral de tamaño fino y grueso para contrastar su respuesta frente a la extracción de cobre. El mineral pretratado químicamente se somete a un lavado en agua acidulada y lixiviación sin y con cloruro (agitada y en botellas), para determinar la solubilidad de los productos de reacción generados por la transformación de los sulfuros de cobre debido al ataque químico del ácido clorhídrico y al reposo. Se analiza la conducta del mineral de calcopirita respecto de las principales variables del proceso: adición de NaCl, adición de H₂SO₄, tiempo de reposo, aireación del mineral y efecto de la adición de un reactivo oxidante. Además, se contrastan los resultados experimentales con los datos de benchmarking sobre la cinética de diversos dominios de sulfuros de cobre correspondientes a pilotajes industriales.

Se determinó que durante el pretratamiento químico, el reposo tiene un rol significativo en la solubilidad de los productos de reacción. En efecto, los productos de formación más tardía son altamente solubles en agua acidulada, mientras que, los productos de reacción más temprana son insolubles en medio ácido, pero gradualmente solubles bajo condiciones de pH y potencial redox, donde este último está regulado por la concentración de cloruro en solución. No se detecta la ocurrencia del chancado químico debido al pretratamiento químico. Sin embargo, debido a que en las condiciones óptimas de las variables indicadas previamente, la extracción de cobre desde el mineral fino (bajo 212 [um]), tiende al valor obtenido con el mineral grueso (bajo 12,7 [mm]), lo que solo podría explicarse a través de la generación de microgrietas en la roca gruesa por efecto de las reacciones exotérmicas de este pretratamiento.

Existe una condición óptima de cloruro de sodio y tiempo de reposo que determinan un máximo de extracción de cobre desde minerales de calcopirita a 25 [°C], que para este caso particular son de 20 [kg t⁻¹] de NaCl y 15 días de reposo, para alcanzar una extracción de cobre en el lavado con agua acidulada del orden de 20% Cu y en la lixiviación con agua acidulada clorurada de 40% Cu.

ABSTRACT

The copper hydrometallurgy in Chile has defined a technological alternative for the benefit of copper sulphide ores, which consists of a chemical pre-treatment of the ore followed by leaching. Chemical pretreatment consists of mixing the mineral with a chloride salt in solid form or saturated brine, moistened with refining or other solution and concentrated sulfuric acid to produce hydrochloric acid in situ. The leaching of minerals in chlorinated solutions has been widely studied and documented in the technical literature. However, the same does not happen with chemical pretreatment, which emerged as a concept in 2015.

The present thesis contributes to the knowledge of the behavior of chemical pretreatment with sodium chloride and sulfuric acid and its incidence in acidified washing and leaching, without and with chloride.

The methodology considers the application of the EMELA test to a mineral of fine and coarse size to contrast its response to the extraction of copper. The chemically pretreated mineral is subjected to a washing in acidic water and leaching without and with chloride (agitated and in bottles), to determine the solubility of the reaction products generated by the transformation of copper sulphides due to the chemical attack of hydrochloric acid. and at rest. The behavior of the chalcopyrite mineral is analyzed with respect to the main variables of the process: addition of NaCl, addition of H₂SO₄, resting time, mineral aeration and effect of the addition of an oxidizing reagent. In addition, the experimental results are contrasted with the benchmarking data on the kinetics of various domains of copper sulphides corresponding to industrial pilings.

It was determined that during the chemical pretreatment, standing has a significant role in the solubility of the reaction products. Indeed, the later formation products are highly soluble in acidified water, while the earlier reaction products are insoluble in an acid medium, but gradually soluble under conditions of pH and redox potential, where the latter is regulated by concentration of chloride in solution. The occurrence of chemical crushing due to chemical pretreatment is not detected. However, due to the fact that in the optimal conditions of the variables indicated previously, the extraction of copper from the fine mineral (under 212 [μm]), tends to the value obtained with the coarse mineral (under 12.7 [mm]), This could only be explained through the generation of microcracks in the coarse rock as a result of the exothermic reactions of this pretreatment.

There is an optimal sodium chloride condition and resting time that determine a maximum copper extraction from chalcopyrite minerals at 25 [° C], which for this particular case is 20 [kg t⁻¹] of NaCl and 15 days of rest, to achieve an extraction of copper in the wash with acidified water of the order of 20% Cu and in the leaching with acidified chlorinated water of 40% Cu.

INDICE

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
Índice de Figuras	7
Índice de Tablas.....	11
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	12
1.1 ANTECEDENTES GENERALES	12
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
1.3 HIPÓTESIS	14
1.4 OBJETIVOS	14
1.4.1 OBJETIVOS GENERALES	14
1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
CAPITULO II. ANÁLISIS CRÍTICO DEL ESTADO DEL ARTE	15
2.1 HIDROMETALURGIA DEL COBRE	15
2.1.1 IMPORTANCIA DE LA MINERALOGÍA EN LA CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN.....	15
2.2 CALCOPIRITA	16
2.3 TERMODINÁMICA ASOCIADA A LA DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA.....	17
2.4 PASIVACIÓN DE LA CALCOPIRITA	19
2.5 LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORURO-ÁCIDO.....	20
2.5.1 DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN.....	23
2.5.2 FORMACIÓN DE NATROJAROSITAS.....	25
2.6 MECANISMOS DE REACCIÓN EN MEDIO NaCl-H ₂ SO ₄	27
2.6.1 DISOLUCIÓN OXIDANTE	28
2.6.2 DISOLUCIÓN REDUCTORA/ OXIDANTE.....	29
2.6.3 DISOLUCIÓN NO OXIDANTE	30
2.7 PRETRATAMIENTO	31
2.7.1 AGLOMERACIÓN Y CURADO CONVENCIONAL	31
2.7.2 PRETRATAMIENTO QUÍMICO EN MEDIO NaCl-H ₂ SO ₄	32
2.7.3 ADICIÓN DE REFINO EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO.....	33
2.7.4 ENSAYO EMELA	34
2.8 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y EN LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA.....	34
2.8.1 PRESENCIA DE IONES CLORURO.....	34

2.8.2	CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO	35
2.8.3	PRESENCIA DE OXÍGENO	37
2.8.4	EFFECTO DEL POTENCIAL REDOX	38
2.8.5	EFFECTO DEL TAMAÑO DE LA PARTÍCULA	39
2.8.6	PRESENCIA DE IONES CÚPRICOS	39
2.8.7	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES FÉRRICOS Y FERROSOS.....	39
2.8.8	EFFECTO DEL TIEMPO DE REPOSO EN EL PRETRATAMIENTO	40
2.9	MODELO DEL NÚCLEO RECESIVO O NÚCLEO SIN REACCIONAR	42
2.9.1	DIFUSIÓN A TRAVÉS DE CAPA LÍMITE	44
2.9.2	DIFUSIÓN A TRAVÉS DE CAPA DE PRODUCTO.....	44
2.9.3	REACCIÓN QUÍMICA.....	45
2.9.4	DIFUSIÓN HACIA EL EXTERIOR DE LA PARTÍCULA	45
2.10	MODELACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS EN UN MINERAL.....	45
2.11	CHANCADO QUÍMICO	47
CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		49
3.1	MINERALES Y REACTIVOS.....	49
3.1.1	MUESTRA DE CABEZA.....	49
3.1.2	REACTIVOS Y PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN PARA LAS SOLUCIONES REFINO Y LIXIVIANTE.....	49
3.2	PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	50
3.3	PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA.....	50
3.3.1	IDENTIFICACIÓN DE LA HUMEDAD DE IMPREGNACIÓN DEL MINERAL	50
3.3.2	DENSIDAD APARENTE DEL MINERAL FINO Y GRUESO	51
3.3.3	DENSIDAD DE LA SOLUCIÓN REFINO.....	52
3.3.4	DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA.....	52
3.4	PRETRATAMIENTO Y LAVADO EN BOTELLA PARA MINERAL BAJO ½ PULGADA	53
3.4.1	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO DE SODIO EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO.....	53
3.4.2	USO DE SALMUERA SOBRESATURADA EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO	54
3.4.3	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO	54
3.4.4	EFFECTO DE LA AIREACIÓN DEL MINERAL DURANTE EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO.	55
3.4.5	EFFECTO DEL AGUA OXÍGENADA EN LA SOLUCIÓN DE LAVADO	56

3.4.6	EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA RESPUESTA DEL TEST EMELA	56
3.5	LIXIVIACIÓN AGITADA DE MINERAL FINO UTILIZANDO TEST EMELA	57
3.5.1	EFFECTO DE LA PRESENCIA DE IONES CLORURO EN LA SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN DEL MINERAL PRETRATADO QUÍMICAMENTE	58
3.5.2	EFFECTO DEL TIEMPO DE REPOSO DURANTE EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO.	58
3.6	CONTRASTE DE RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LOS RESULTADOS DE BENCH DE CINÉTICAS DE LIXIVIACIÓN DE SÚLFUROS DE COBRE A ESCALA PLANTA PILOTO.....	59
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES		60
4.1	CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL MINERAL DE CABEZA.....	60
4.2	PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y LAVADO EN BOTELLA PARA MINERAL BAJO 12,7 [mm] .	63
4.2.1	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO DE SODIO EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO.	63
4.2.2	EFFECTO DE LA ADICIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO. 68	
4.2.3	EFFECTO DE LA AIREACIÓN DEL MINERAL DURANTE EL PRETRATAMIENTO.....	75
4.2.4	EFFECTO DEL AGUA OXÍGENADA EN LA SOLUCIÓN DE LAVADO	77
4.2.5	EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA RESPUESTA DEL TEST EMELA	78
4.3	LIXIVIACIÓN AGITADA DE MINERAL BAJO 212 [um] UTILIZANDO EL TEST EMELA	79
4.3.1	EFFECTO DE LA PRESENCIA DE IONES CLORURO EN LA SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN ..	79
4.3.2	EFFECTO DEL TIEMPO DE REPOSO DURANTE LA LIXIVIACIÓN.....	81
4.4	CONTRASTE DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LAS CINÉTICAS DE LIIVIACIÓN DE DIFERENTES MINERALES DE SULFUROS DE COBRE REALIZADAS EN MINERAS.	83
CAPITULO V		90
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		90
REFERENCIAS.....		92
ANEXOS		95
PROTOCOLO EXPERIMENTAL		95

Índice de Figuras

Figura 2.1: Estructura cristalina de la calcopirita.....	17
Figura 2.2: Diagrama Pourbaix parcial del sistema Cu-Fe-S a 25[°C].....	18
Figura 2.3: Diagrama Pourbaix sistema CuFeS ₂ -H ₂ O a 25 [°C].....	18
Figura 2.4: Modelo de oxidación de la calcopirita por Fe ³⁺ con formación de una capa de baja porosidad de azufre elemental.....	20
Figura 2.5: Efecto del pCl sobre el potencial de equilibrio del sistema Cu-Cl-H ₂ O. Concentraciones de especies 10 ⁻² M, 1 atm de presión y a 25[°C].....	23
Figura 2.6: Distribución de especies Cu ⁺ /Cl ⁻ a 25 [°C]. Concentración Cu ⁺ = 1,18x10 ⁻² [mol L ⁻¹].....	23
Figura 2.7: Distribución de especies Cu ²⁺ /Cl ⁻ a 25 [°C]. Concentración Cu ²⁺ = 6,68x10 ⁻² [mol L ⁻¹].....	24
Figura 2.8: Distribución de especies Fe ³⁺ /Cl ⁻ a 25 [°C]. [Fe ³⁺] = 5.38x10 ⁻³ [mol L ⁻¹]	24
Figura 2.9: Diagrama de especies del sistema Cu-Cl-H ₂ O a 25 [°C] en función de [Cl ⁻]. Condiciones: Cu (I) = Cu (II) = 0,1 M	25
Figura 2.10: Concentración total de hierro en función del tiempo de lixiviación de calcopirita en presencia de (NaCl). Condiciones experimentales: d ₅₀ : 5,5 [um]; 50 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; pH 0,15 inicial; 0,0075 [L s ⁻¹] O ₂ ; 5% sólido; temperatura 95 [°C].	26
Figura 2.11: Dependencia del tiempo de la concentración de Fe ²⁺ para la lixiviación de calcopirita en presencia de (NaCl). Condiciones experimentales: d ₅₀ : 5,5 [um]; 50 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; pH 0,15 inicial; 0,0075 [L s ⁻¹] O ₂ ; 5% sólido; temperatura 95[°C].....	26
Figura 2.12: Disolución Oxidante de la calcopirita en medios de ácido férrico y cloruro cúprico.....	29
Figura 2.13: Mecanismo de acción del ácido sulfúrico en las partículas.....	31
Figura 2.14: Concepto de aglomeración.....	33
Figura 2.15: Efecto de la concentración de Cl ⁻ en lixiviación de sulfuros complejos. Condiciones iniciales: temperatura: 20 [°C], d ₀ : 1,65 [mm], 400 rpm, 8 [g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ , pH: 1,6, E _h : 300 [mV].....	35
Figura 2.16: Diagrama esquemático con los pasos que se producen durante la disolución de la calcopirita cubierta por una capa de azufre.....	38
Figura 2.17: Cinética de extracción de cobre de un mineral con pretratamiento versus el tiempo de lixiviación, considerando una adición de NaCl _(s) de 50 [Kg t ⁻¹] a 5, 15 y 25 días de reposo.....	40
Figura 2.18: Cinética de extracción de cobre de un mineral con pretratamiento versus el tiempo de lixiviación, considerando una adición de NaCl _(s) de 17 [Kg t ⁻¹] a 5, 15 y 25 días de reposo.....	41
Figura 2.19: Variación del potencial redox en función de la concentración de cloruro en solución.....	41

<i>Figura 2.20: Reducción del núcleo de la partícula con el paso de la reacción.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 2.21 Etapas en el mecanismo de lixiviación de una partícula de mineral.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 2.22: Variación de la granulometría debido a chancado químico.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 3.1: Diagrama de flujo del proceso de pretratamiento químico y lavado de mineral calcopirita Dos amigos predispuesto para este ensayo, con las distintas cantidades de cloruro de sodio y dosis fijas de ácido sulfúrico y refino. Se considera un reposo de 15 días durante el curado. Tanto la solución refino en la aglomeración como el agua acidificada en el lavado, son agregados a temperatura ambiente.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.2: Diagrama de flujo del proceso de pretratamiento y lavado de mineral calcopirita Dos amigos predispuesto para este ensayo, considerando las distintas cantidades de ácido sulfúrico y de NaCl, con un periodo de reposo de 15 días. Se considera agua acidificada a pH 1,5 y su utilización se realiza a temperatura ambiente, al igual que la adición de refino en el pretratamiento químico.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 3.3: Etapas del Test EMELA.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.1: Zona de sulfuros primarios (calcopirita-bornita), zona de enriquecimiento secundario (calcosina, calcopirita, pirita). Falla con calcosina-pirita.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.2: Ley de cobre por cada especie mineralógica junto a la ley de cobre total y ley de cobre soluble.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.3: Distribución granulométrica del mineral de cabeza utilizando la función Swebrec.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.4: Porcentaje de cobre extraído considerando distintas cantidades de cloruro de sodio. sólido en el pretratamiento químico, y una muestra pretratada con salmuera sobresaturada en cloruro de sodio. Todas las muestras fueron pretratadas y lavadas a temperatura ambiente.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.5: Modificación del potencial redox en la solución de lavado antes y después de la lixiviación en botella con mineral pretratado a distintas concentraciones de cloruro de sodio. La solución de lavado utilizada presentaba un potencial inicial de 279 [mV/ENH]. El proceso de lavado se realizó a temperatura ambiente. La desviación en las mediciones es de ± 60 [mV/ENH].....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.6: Modificación del pH en la solución de lavado antes y después de la lixiviación en botella con mineral pretratado a distintas concentraciones de cloruro de sodio. La solución de lavado utilizada presentaba un pH inicial de 1,5. El proceso de lavado se realizó a temperatura ambiente. Las mediciones presentan una desviación de ± 0.01 pH.....</i>	<i>67</i>

<i>Figura 4.7: Distribución granulométrica del mineral de cabeza y del mineral pretratado considerando las distintas cantidades de cloruro de sodio por tonelada de mineral adicionadas en la etapa de pretratamiento químico.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.8: Cobre extraído según los distintos porcentajes del CEA, considerando aquellas dos concentraciones de cloruro de sodio por tonelada de mineral que permiten el mayor grado de disolución del mineral. Todas las muestras fueron pretratadas y lavadas a temperatura ambiente</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.9: Potencial redox en la solución de lavado antes y después de la lixiviación en botella para mineral pretratado con distintos porcentajes del CEA, considerando aquellas dos concentraciones de cloruro de sodio con mayor extracción. La solución de lavado presenta un potencial inicial de 279 [mV/ENH]. La medición fue registrada a temperatura ambiente. Las mediciones presentan una desviación de ± 60 [mV/ENH].....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.10: Variación de pH en la solución de lavado antes y después de la lixiviación en botella con mineral pretratado con diferentes porcentajes del CEA, tomando 20 [kg] y 30 [kg] de NaCl para pretratar el mineral. La solución de lavado utilizada presentaba un pH inicial de 1,5. El proceso de lavado y las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente. Las mediciones presentan una desviación de ± 0.01 pH.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.11: Evolución del pH durante la formación de la natrojarosita.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.12: Distribución del Cl⁻ en la solución cargada y en ripsos y gases, obtenido mediante balance de masa, con una concentración de NaCl en la alimentación de 20 [kg t⁻¹].....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.13: Distribución del Cl⁻ en la solución cargada y en ripsos y gases, obtenido mediante balance de masa, con una concentración de NaCl en la alimentación de 30 [kg t⁻¹].....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.14: Distribución granulométrica del mineral recibido y pretratado con distintas concentraciones de ácido sulfúrico y una dosis estándar de 20 Kg de NaCl por tonelada de mineral.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.15: Distribución granulométrica del mineral recibido y pretratado con distintas concentraciones de ácido sulfúrico y una dosis estándar de 30 Kg de NaCl por tonelada de mineral.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.16: Cantidad de cobre recuperado con respecto al total, para distintas concentraciones de cloruro de sodio, modificando las condiciones de aireación del mineral pretratado químicamente. El lavado fue realizado a pH 1.5 y temperatura ambiente.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.17: Porcentaje de extracción de cobre desde mineral calcopirita pretratado químicamente con 20 [Kg t⁻¹] de (NaCl) y 100% CEA. Se utilizaron dos soluciones lixiviantes, estando la primera</i>	

<i>compuesta solo por agua desionizada acidificada a pH 1,5, mientras que la segunda solución consiste en una mezcla de la solución lixiviante anterior con agua oxigenada, en una relación 80/20 en volumen.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.18: Recuperación de cobre para distintas concentraciones de cloruro de sodio, en consideración del tamaño de partículas de mineral pretratado.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.19: Porcentaje de extracción de cobre obtenido para cuatro muestras pretratadas químicamente con distintas cantidades de cloruro de sodio, reposo de 15 días y lixiviadas con dos soluciones: la primera solución constituida por agua desionizada y acidificada a pH 1.5, con 0 [g L⁻¹] de NaCl, mientras que, la segunda solución consiste en la adición de cloruro de sodio a la primera solución lixiviante en concentraciones de 20 [g L⁻¹]. Todas las muestras fueron pretratadas y lixiviadas a temperatura ambiente.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.20: Capas de productos formadas a partir del pretratamiento químico, indicando los compuestos formados.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.21: Extracción de cobre por especie estimada en base al grado de solubilidad de estas...81</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.22: Incremento en la cinética de extracción de cobre en base al aumento en el tiempo de reposo durante el curado. Se considera un pretratamiento químico con 17 [kg t⁻¹] de NaCl y un 100% del consumo estándar de ácido. Posteriormente, se utiliza una solución lixiviante compuesta por agua desionizada y acidificada a pH 1,5 con una concentración de NaCl de 20 [g L⁻¹]. Tanto el pretratamiento como la lixiviación fueron realizadas a temperatura ambiente.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.23: Tendencia esperada para la extracción de cobre utilizando un pretratamiento químico con 17 [kg t⁻¹] de NaCl, 100% CEA y reposo de 21 días, junto a una posterior lixiviación con agua acidificada a pH 1.5 y 20 [g L⁻¹] de NaCl. Ambos realizados a temperatura ambiente.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.24: Curva cinética para mineral calcopiritico.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.25: Curva cinética para mineral calcosina.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.26: Ajuste modelo de núcleo recesivo para la Muestra 1-1.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.27: Ajuste modelo de núcleo recesivo para la Muestra 1-2.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.28: Ajuste modelo de núcleo recesivo para la muestra 1-3.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4.29: Ajuste con modelo de núcleo recesivo para la Muestra 2.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4.30: Ajuste con modelo de núcleo recesivo para la Muestra 3.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4.31: Ajuste con modelo de núcleo recesivo para la Muestra 4.....</i>	<i>89</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 2.1: Velocidades de disolución de las principales especies de cobre, al ser expuestas a una solución de ácido sulfúrico, ordenadas según su cinética relativa.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 2.2: principales minerales consumidores de ácidos y sus características de neutralización....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 3.1: Especificación de los reactivos utilizados.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 3.2: Cantidad de reactivos utilizados para la fabricación del refino.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 3.3: Cantidad de insumos utilizados para las distintas muestras, considerando el uso de NaCl, ácido sulfúrico en un 100% (CEA), refino como agente humectante hasta lograr el punto de saturación en las muestras y agua acidificada para el lavado.</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 3.4: Para este estudio no se considera el uso de refino.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 3.5: Cantidad de insumos utilizados en muestras de 1 [kg] de mineral, con dosis fijas de cloruro de sodio entorno a 20 [kg t⁻¹] y distintas proporciones de ácido sulfúrico y refino. El volumen del agua acidificada y del mineral se encuentran en una relación 1:1.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 3.6: Cantidad de insumos utilizados en muestras de 1 [kg] de mineral, con dosis fijas de cloruro de sodio entorno a 30 [kg t⁻¹] y distintas proporciones de ácido sulfúrico y refino. El volumen del agua acidificada y del mineral se encuentran en una relación 1:1.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 3.7: Cantidad de insumos considerados para una muestra de 1 [kg] de mineral. Todos los insumos son utilizados a temperatura ambiente.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 3.8: Cantidades aplicadas de cada reactivo al mineral.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 4.1: Distribución mineralógica expresados en porcentajes en peso declaradas por “Dos amigos”</i>	<i>61</i>
<i>Tabla 4.2: Propiedades físicas del mineral.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 4.3: Propiedades químicas del mineral.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 4.4: Porcentaje con granulometría bajo 212 [um] (malla 100 ASTM) e indicador D₈₀ del mineral.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 4.5: Porcentaje con granulometría bajo la malla 212 [um] (malla 100 ASTM) e indicador D₈₀ para un mineral pretratado químicamente con 20 [kg t⁻¹] de NaCl.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 4.6: Porcentaje con granulometría bajo 212 [um] (malla 100 ASTM) e indicador D₈₀ para un mineral pretratado químicamente con 30 [kg t⁻¹] de NaCl.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 4.7: Contenido de especies mineralógicas en las cuatro muestras contrastadas.....</i>	<i>83</i>
<i>Tabla 4.8: cantidad de reactivos y condiciones consideradas para el pretratamiento y la lixiviación de mineral calcopirítico y calcosina.....</i>	<i>84</i>

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES GENERALES

Actualmente dentro de los recursos y reservas de los proyectos en operación y futuros, se viene presentando una mineralogía del tipo sulfuros primarios de baja ley, como resultado del agotamiento de los sulfuros secundarios. Dentro de estos sulfuros primarios de cobre, se destacan la calcopirita (CuFeS_2), la bornita (Cu_5FeS_4) y la enargita (Cu_3AsS_4), que pueden reportarse en forma independiente o formando mezclas.

La biolixiviación de los sulfuros secundarios de cobre constituyó en la década del 80, la tecnología más avanzada para extraer el cobre contenido en estos sulfuros de calcosina y covelina (Cu_2S y CuS , respectivamente), con extracciones mayores a 80% Cu en ciclos de lixiviación sobre 400 días. Sin embargo, su aplicación a sulfuros de cobre primario muestra extracciones de cobre menores a 5%, debido a la formación de capas de productos de baja porosidad que imposibilitan el debido transporte del ion oxidante Fe^{3+} a través de ella (Cochilco, 2009).

En la última década se ha estudiado ampliamente la lixiviación con sales de cloruro en medio ácido para la disolución de cobre secundario y primario. En este punto cabe distinguir dos escenarios históricos diferentes en el uso de estas sales: i) lixiviación con salmueras diluidas (a partir de la década del 40) y ii) pretratamiento químico con sales de cloruro o sus salmueras saturadas (a partir de la década del 2010). El pretratamiento químico es un procedimiento que mezcla el mineral de sulfuros de cobre (en granulometría fina o gruesa) con la sal de cloruro sólida, que enseguida se mezcla con agua o refino para iniciar la humectación, que se sigue con la adición de ácido sulfúrico concentrado (normalmente de grado técnico con una pureza de 95%). Las reacciones químicas que ocurren en este proceso son altamente exotérmicas, principalmente por la formación de ácido clorhídrico (HCl , acuoso y en gas) y su interacción con la transformación de los sulfuros de cobre en especies con mayor solubilidad. La transformación de los sulfuros de cobre continua durante la fase de reposo.

Se encuentra bien documentado en la literatura (Quispe, 2014), que la presencia de iones cloruro en soluciones ácidas, favorece la cinética de lixiviación de los minerales sulfurados de cobre. Esta conducta ha sido atribuida desde el punto de vista termodinámico a un incremento de las áreas de estabilidad de los complejos de cloro-cobre respecto de aquellos sin cloruro. No obstante, también se ha evidenciado que la cinética de estos sulfuros de cobre se puede hasta triplicar en un medio cloruro ácido, en comparación a uno de solo sulfato. Las soluciones con cloruro poseen un poder altamente solubilizante debido a su elevada electronegatividad, por lo que se han utilizado en diversas investigaciones para la disolución de minerales sulfurados. Existen numerosas ventajas en la utilización de medios cloruros y en particular del sistema que utiliza ion cúprico, entre las más destacadas están:

- Los cloruros metálicos formados son generalmente muy solubles, permitiendo así retener cantidades importantes del metal en solución.
- Se puede alcanzar velocidades de reacción más altas, en comparación con los sistemas de ácido sulfúrico, evitando así, la necesidad de utilizar alta presión.

- En el sistema de lixiviación en medio cloruro con ion cúprico el azufre elemental es uno de los principales subproductos, una forma generalmente más aceptable para el medio ambiente que el dióxido de azufre de la pirometalurgia o el sulfato de la hidrometalurgia a presión.
- El ion cúprico acepta fácilmente un electrón y actúa, por tanto, como agente oxidante. Además, el producto de reacción, ion cuproso, se estabiliza mediante la formación de cloro-complejos (Guy, et al., 1983).

Se ha demostrado que la adición de cloruros da lugar a un cambio en la actividad de los iones presentes, debido a la formación de complejos de cloruro. Para comprender el comportamiento de estos en medio cloruro, se debe prestar especial atención a los siguientes fenómenos: solubilidad de los cloruros de cobre, formación de complejos de cloruro y potencial de oxidación (Havlik, 2008). Estos efectos se manifiestan durante la lixiviación (agitada o en pilas), pero no representa lo que ocurre durante el pretratamiento químico.

A diferencia del uso de salmueras en la lixiviación de sulfuros de cobre descrito previamente, el uso del pretratamiento químico y sus efectos sobre estos minerales no se encuentra documentado en la literatura técnica. No obstante, varios estudios muestran que sus efectos cinéticos son superiores y que complementan la lixiviación con soluciones cloruradas. En este contexto, esta memoria de título se encuentra orientada a contribuir en el entendimiento de esta etapa de pretratamiento como proceso previo a la lixiviación en medio cloruro ácido.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante el pretratamiento químico de un mineral sulfurado de cobre se producen reacciones exotérmicas entre la mezcla del ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 al 95% de pureza) con la solución refino (solución que retorna de la extracción por solventes con contenidos significativos de Cu^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+}), que al ponerse en contacto con el cloruro de sodio sólido o con salmueras saturadas producen ácido clorhídrico (HCl) in situ. Este ácido fuerte ataca químicamente el mineral de cobre con desprendimiento de calor que promueven la transformación de los sulfuros de cobre menos solubles, en productos con una mayor solubilidad.

Respecto a esta transformación de los sulfuros de cobre en especies más soluble, existe en la literatura técnica muy poca información útil, dado que, en muchos casos están referidas a un medio sulfato ácido en lugar de un medio cloruro ácido.

Por otro lado, indicaciones respecto a la formación de polisulfuros de cobre y precipitación masiva de natrojarositas, resultan de un análisis de la conducta cinética en la lixiviación de estos minerales de cobre con una solución clorurada, que no son totalmente aplicables para describir las transformaciones químicas de los sulfuros de cobre en otros compuestos más solubles durante el pretratamiento químico (curado y reposo del mineral) que anteceden al proceso de lixiviación.

La presente memoria de título se orienta a obtener mayor información sobre la conducta de solubilidad de este producto de reacción que se produce durante el pretratamiento químico, al

modificar las principales variables que tienen un efecto positivo significativo en la cinética de lixiviación.

1.3 HIPÓTESIS

Si se realiza un lavado acuoso ácido sin y con cloruro del aglomerado con pretratamiento químico se podrá conocer el grado de solubilidad de los productos de reacción formados a partir de los sulfuros metálicos para inferir su incidencia en la cinética de lixiviación.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVOS GENERALES

Determinar la contribución de pretratamiento químico a través de un lavado en el resultado de la lixiviación de los sulfuros de cobre.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el efecto de la dosificación de NaCl y H₂SO₄ en la disolución de los productos de reacción producidos en el pretratamiento químico.
- Identificar el efecto de la aireación durante el reposo sobre la solubilidad de los compuestos de reacción en el proceso de pretratamiento químico.
- Determinar la influencia de los iones férrico en la solubilidad de los productos de reacción generados en el pretratamiento químico.
- Identificar el efecto de la adición de ácido en pretratamiento químico sobre la solubilidad de los productos de reacción generados por la transformación de los sulfuros metálicos.
- Determinar el efecto de la adición de NaCl sobre la solubilidad de los productos de reacción generados durante el pretratamiento químico del mineral.

CAPITULO II. ANÁLISIS CRÍTICO DEL ESTADO DEL ARTE

2.1 HIDROMETALURGIA DEL COBRE

La hidrometalurgia corresponde a la tecnología que permite extraer metales a partir del mineral que los contiene, mediante medios físicos-químicos acuosos que se desarrollan en tres etapas distintivas y secuenciales:

- Disolución selectiva de los metales desde los sólidos mediante una solución acuosa (lixiviación).
- Procesamiento y transformación de los metales disueltos en el medio acuoso mediante agentes externos que permiten la purificación y concentración de estos metales en solución acuosa.
- Recuperación selectiva de los valores metálicos disueltos en el medio acuoso (precipitación), en la que se obtiene el metal o compuesto que lo contiene en forma sólida.

La lixiviación, también llamada disolución selectiva, es un proceso donde interviene un material sólido de origen, un agente lixivante (disolvente) que normalmente está disuelto en la solución acuosa y ocasionalmente un agente externo que actúa como oxidante o reductor y participa en la disolución del metal de interés mediante un cambio en los potenciales de óxido-reducción (potencial redox) de la solución lixivante.

Para acelerar y optimizar la cinética de disolución, se pueden aplicar algunos de estos factores:

- Uso de diferentes reactivos o variación de su concentración.
- Incorporación de agitación cuando sea posible.
- Incorporar temperatura y presión cuando sea posible.
- Considerar el factor tiempo (duración de un proceso), que es decisivo al momento de la selección de un método de lixiviación, al igual que la elección del tamaño del mineral a utilizar.

2.1.1 IMPORTANCIA DE LA MINERALOGÍA EN LA CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN

Dependiendo de las características y la ocurrencia del material valioso dentro del mineral (concentrado, mineral de alta ley o mineral de baja ley), y de sus características químicas y mineralógicas, (sulfuros, óxidos o mixtos) el proceso de lixiviación tendrá una cinética determinada que definirá la forma en que el proceso se implementará a escala industrial. No todos los minerales poseen idéntica reactividad ante un proceso de lixiviación, es decir, no tienen la misma velocidad de disolución. La Tabla 2.1, muestra la cinética de disolución de las distintas especies mineralógicas. El tiempo de lixiviación puede variar desde algunas semanas, en el caso de los minerales oxidados, hasta más de un año, para el caso de los sulfurados.

Tabla 2.1: Velocidades de disolución de las principales especies de cobre, al ser expuestas a una solución de ácido sulfúrico, ordenadas según su cinética relativa (Domic, 2001)

Especies minerales de Cu	Cinética relativa	Tiempos de referencia
Carbonatos (malaquita, azurita), sulfatos y cloruros	Muy rápida (a temperatura ambiente)	Segundos-minutos (disolución completa)
Óxidos Cúpricos (tenoritas), silicatos	Rápida (requiere medio ácido)	Horas (disolución completa)
Cobre nativo, óxidos complejos y óxidos cuprosos (cuprita)	Moderada (requiere oxidante)	Días-semanas (Disolución puede no ser completa)
Sulfuros simples (calcosina, covelina)	Lenta (requiere oxidante)	Semanas-meses (Disolución puede no ser completa)
Sulfuros complejos (calcopirita, bornita, enargita)	Muy lenta (requiere oxidante)	Años (disolución incompleta)

2.2 CALCOPIRITA

Su fórmula química es (CuFeS_2), en su composición teórica el cobre está principalmente en estado cuproso, en tanto que el hierro está en estado férrico; pero se pueden dar mezclas en que el hierro presente está en parte como férrico y en parte ferroso.

La calcopirita puede encontrarse, junto con otros sulfuros de cobre, entre los minerales primarios de origen magmático, siendo extraída como piritita cuprífera y pirrotita. También puede hallarse en vetas metalíferas, en rocas ígneas, en sedimentos y en las zonas de enriquecimiento secundario de algunos yacimientos.

El mineral de calcopirita es de color dorado, posee una densidad de 4,1 a 4,3 [g cm^{-3}] y una dureza de 3,5 a 4,0 en la escala de Mohr. Se trata de un semiconductor tipo n cuya resistividad a temperatura ambiente varía entre $2 \cdot 10^{-4}$ y $9 \cdot 10^{-3}$ [Ωm^5]. Su punto de fusión es aproximadamente 880 [$^{\circ}\text{C}$].

Existen tres tipos de calcopirita: α , β , y γ , la calcopirita α natural a baja temperatura tiene la composición CuFeS_2 la forma β tiene una composición alrededor de $\text{CuFeS}_{1,82}$ y la forma γ se escribe como CuFeS_{2-x} donde x puede tomar distintos valores. Las formas β y γ son formas de azufre deficientes de la calcopirita α natural (Ferreira & Burkin, 1975)

La calcopirita posee una estructura cristalográfica tetragonal, y al ser sometida a una oxidación sufre una destrucción, la que está principalmente asociada a una pérdida de electrones y a una ruptura de enlaces en la estructura cristalina, lo que provoca un desbalance electrónico en la estructura.

La estructura cristalina tetragonal presenta los siguientes parámetros $c=525$ [pm] y $a=1.032$ [pm]. En cada mitad de la celda unitaria un átomo de azufre está rodeado por dos átomos de cobre y dos átomos de hierro, los que ocupan posiciones alternas a lo largo del eje c . De igual manera, cada átomo metálico es coordinado por un tetraedro de átomos de azufre. Las distancias interatómicas cobre-azufre y hierro-azufre son 230,2 [pm] y 225,7 [pm] respectivamente, según la Figura 2.1.

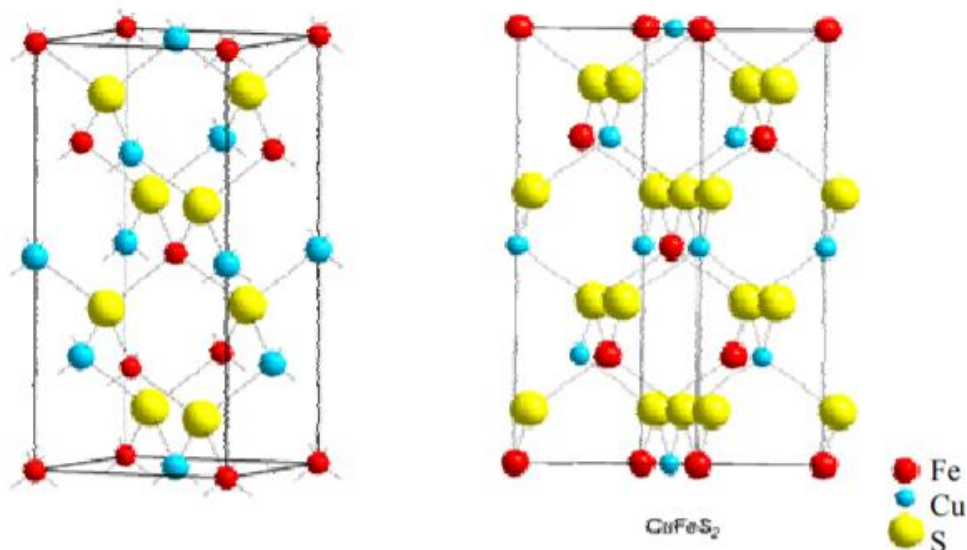


Figura 2.1: Estructura cristalina de la calcopirita

2.3 TERMODINÁMICA ASOCIADA A LA DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA

Para contar con una idea general de las condiciones apropiadas para la disolución de la calcopirita, es necesario recurrir a diagramas de E_h -pH o diagramas Pourbaix. A través de estos diagramas, es posible identificar las especies predominantes en la solución y las fases intermedias presentes en el equilibrio. Pese a esto, este tipo de diagramas representa solo condiciones de equilibrio, lo que no implica que estos ocurran durante la lixiviación en soluciones ácidas, esto se debe a la alta estabilidad termodinámica del ion sulfato en comparación a otras especies sulfuradas, por lo que la construcción de un diagrama Pourbaix nace enfocado en los minerales sulfurados de cobre y en ausencia de cualquier ligando complejante de los iones metálicos. En el diagrama realizado que se muestra en la Figura 2.2, se puede observar que la calcopirita es inestable con respecto a la calcosina (Cu₂S) y covelina (CuS) a medida que aumenta el potencial de la solución. A través del diagrama se podría esperar al menos que se produzca covelina como producto intermedio en la oxidación de la calcopirita, especialmente a potenciales cercanos a 0,6 [V] (Velasquez, 2009).

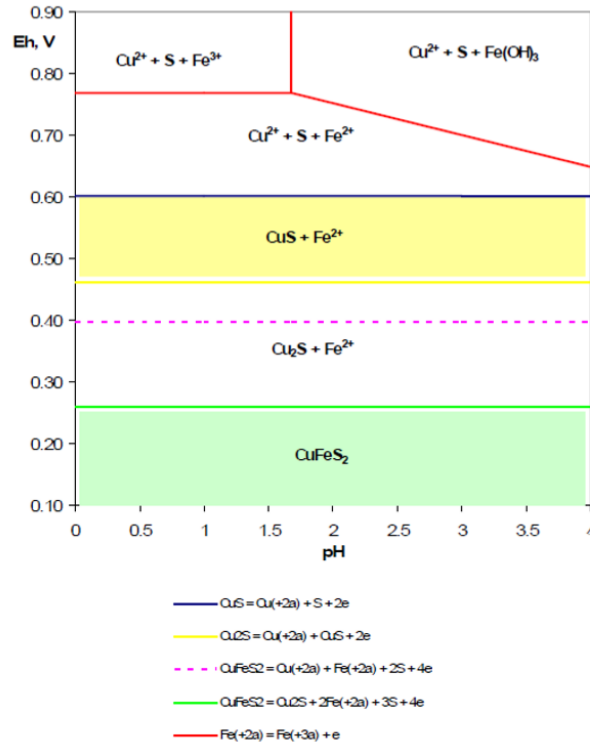


Figura 2.2: Diagrama Pourbaix parcial del sistema Cu-Fe-S a 25 [°C] (Velasquez, 2009)

Mientras que en el Figura 2.3, se puede observar que la disolución de la calcopirita en medio ácido ocurre a través de la transformación a sulfuros intermedios de cobre menos refractarios, tales como la bornita (Cu_5FeS_4), covelina (CuS) y calcosina (Cu_2S). Es necesario un pH menor a 4 y un potencial mayor a 0,4 [V] para disolver el cobre en la calcopirita (Córdoba, 2008).

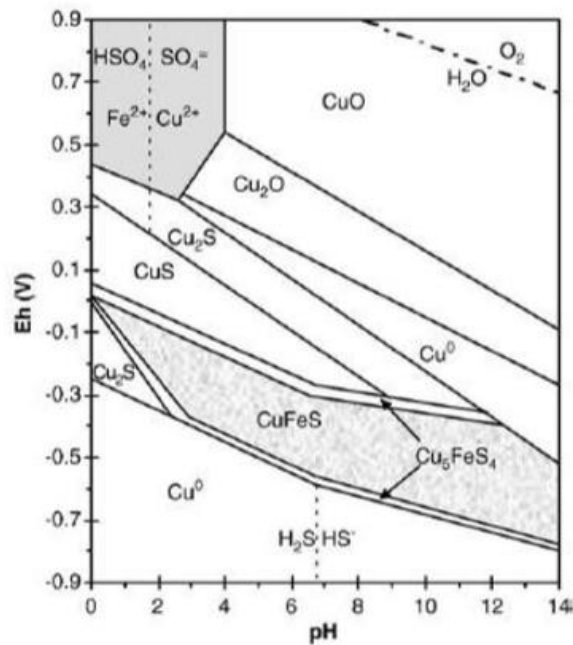


Figura 2.3: Diagrama Pourbaix sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25 [°C] (Córdoba, 2008)

2.4 PASIVACIÓN DE LA CALCOPIRITA

Con respecto a la calcopirita, se ha propuesto que la principal causa de su baja cinética de disolución se debe a la formación de una capa pasivante que se deposita en la superficie del mineral, impidiendo el paso de reactivos (Prasad, 1998).

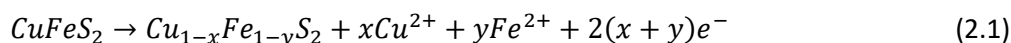
Hasta la fecha la composición de la capa tiene diferentes postulados:

- Precipitados de hierro del tipo jarositas ($KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$).
- Azufre elemental (Ibañez, 2015).
- Compuestos intermetálicos como polisulfuros ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$; Cu_xS_y) (Linge, 1977) (Biegler, 1985).

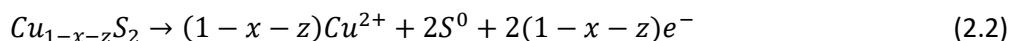
La formación de esta capa se asocia a un potencial crítico cuyo valor se encuentra sobre el rango de potencial de disolución óptimo de la calcopirita o “potential window” (Ruiz, 2007) y depende de la concentración del agente oxidante, temperatura, pH e impurezas (Moncada, 2017)

Existen muchas propuestas que buscan apuntar a la causa de la pasivación, inclusive se ha estudiado el efecto de diferentes variables tales como densidad de pulpa, pH y presencia de oxígeno tanto en la velocidad de disolución del cobre como en la formación de diferentes compuestos, concluyendo que los productos de hidrólisis del ion férrico, principalmente las jarositas, parecen ser los responsables de la pasivación de la calcopirita (Ballester, 2005).

Para explicar la lixiviación y pasivación de la calcopirita en medio sulfato, se propuso un modelo mixto de control difusional y químico. En dicho modelo el hierro disuelve preferentemente al cobre formando una fase disulfuro intermedia $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_2$, donde $y \gg x$, $x + y \approx 1$.



La siguiente reacción mostrada en la Ecuación (2.2) es más lenta que la mostrada en la Ecuación (2.1), este disulfuro se disuelve para formar un polisulfuro de cobre, $Cu_{1-x-z}Fe$, siendo este probablemente el responsable de la pasivación de la calcopirita. Es por esto que la etapa de control de velocidad consiste en una descomposición lenta del polisulfuro de cobre en iones cúpricos y en azufre elemental poroso.



Este modelo depende en gran medida de la temperatura, ya que, la velocidad de disolución de este polisulfuro aumenta con la temperatura debido a que la pasivación de la calcopirita no ocurre a los

200 [°C] (Córdoba, 2008). En el esquema presentado en la Figura 2.4 se muestra un resumen de las reacciones ocurridas durante la lixiviación de la calcopirita.

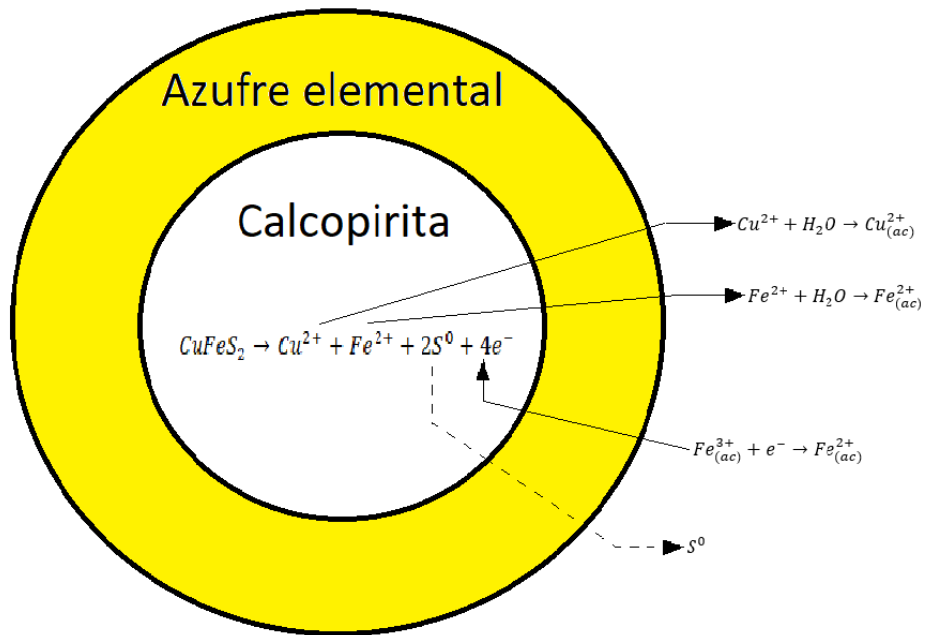


Figura 2.4: Modelo de oxidación de la calcopirita por Fe^{3+} con formación de una capa de baja porosidad de azufre elemental (Córdoba, 2008).

2.5 LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORURO-ÁCIDO

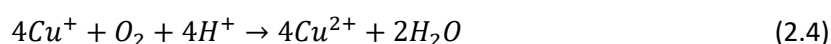
Dado la condición refractaria de la calcopirita, los procesos hidrometalúrgicos convencionales no han sido capaces de proporcionar una tasa de extracción alta de cobre a partir de sulfuros primarios, debido a que es necesario que el metal de interés posea una alta solubilidad en la solución lixiviante, de tal manera de minimizar la precipitación de compuestos. Sin embargo, se ha descubierto que la solubilidad de los iones metálicos puede aumentar significativamente mediante la adición de iones cloruros producto de la formación de complejos metal-cloruro.

En general, el proceso de lixiviación de minerales sulfurados de cobre involucra una interacción entre los iones cúpricos, cuprosos, férricos, ferrosos y cloruros en un sistema ácido. La oxidación de los sulfuros de cobre se inicia con el ion férrico Fe^{3+} , dando como productos al ion cúprico Cu^{2+} y al ion ferroso Fe^{2+} . Pero en presencia de iones cloruros Cl^- , el ion cúprico es capaz de oxidar parcialmente al ion ferroso según la Ecuación (2.3).



Esta reacción corresponde a un equilibrio termodinámico, por lo que se detiene para un conjunto de valores de concentración de los cuatro iones, los cuales, dependen de la constante de equilibrio.

A través de diversos estudios, se cree que el papel del cloruro es promover la formación de un producto de azufre más poroso, permitiendo así que la reacción de disolución prosiga a una velocidad razonable, pudiendo incluso llegar a aumentar de 3 a 5 veces en comparación a otros medios (Ipinza, 2016). Por otra parte, la constante de equilibrio de la reacción anterior depende de la concentración de cloruros que actúan como catalizadores. Por lo tanto, a mayor contenido de cloruros en los complejos (CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-}) más grande es la constante de equilibrio de formación. De esta manera, el ion férrico vuelve a actuar sobre el mineral, mientras que, el ion cuproso es de fácil oxidación en presencia de oxígeno, de acuerdo con la Ecuación (2.4).



El ion cúprico que se forma en esta reacción junto al ion ferroso formado en las reacciones de oxidación de los sulfuros vuelve a reaccionar generando nuevamente los iones férricos y cuproso repitiéndose nuevamente el mismo ciclo. Así, este conjunto de reacciones conforma un sistema de oxidación autogenerado y aparentemente interminable. Como la reacción de oxidación del ion cuproso es muy rápida, la reacción de equilibrio queda determinada por la capacidad del sistema de producir ion cuprico, es decir, por la velocidad de oxidación de los sulfuros, dando a entender que la velocidad de oxidación de los sulfuros es muy rápida al comienzo y se va haciendo menor a medida que la difusión del ion férrico en las partículas se hace más lenta.

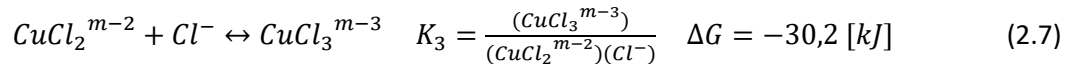
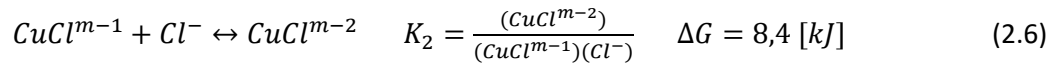
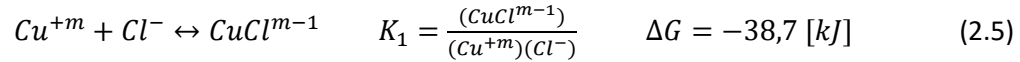
El proceso global comienza con la estabilización del par redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ mediante la formación de complejos con el ion cloro. Esto se debe a que, a través de la disolución de la calcopirita, es posible la formación de iones cúpricos, cuprosos o ambos. Estos iones tienden a formar complejos con los iones cloruro, pues es una característica de los metales de transición.

El ion cuproso Cu^+ normalmente en soluciones acuosas sufre una dismutación, es decir, el cobre sufre al mismo tiempo una reducción (de Cu^{2+} a Cu^+) y oxidación (de Cu^+ a Cu^{2+}), pero es muy estable en condiciones no acuosas. Estos, son capaces de formar complejos con iones de cloruro cuya estabilidad depende de la composición de la solución y de la temperatura a la que se encuentren. Por su parte, el cloruro cuproso (CuCl), es insoluble debido a que no es afectado por la dismutación del ion cuproso que ocurre en soluciones acuosas.

Se ha descubierto que los complejos formados con iones Cu^+ son más estables que los iones Cu^{2+} , y si la concentración de cloruro es suficientemente elevada, es posible tener el cobre en solución predominantemente en estado cuproso. Así, por tanto, se podría decir que el mejoramiento de la lixiviación de cobre se debe a tres razones fundamentales (Carneiro, 2007):

- La formación de complejos clorurados.
- El generador de una mayor actividad anódica en el medio cloruro.
- Cambios en la morfología de la superficie de los productos de la reacción.

En el sistema cloro-cobre el acomplejamiento general se presenta de acuerdo con las Ecuaciones (2.5-2.7), donde K_1 , K_2 , K_3 son las constantes de equilibrio. Cabe señalar que el ion Cu^+ da lugar a los equilibrios señalados (Velasquez, 2009).



Y el ion Cu^{2+} da lugar a los equilibrios señalados en las Ecuaciones (2.8-2.11):



No obstante, se ha propuesto la ocurrencia de estas reacciones químicas, ocurre que el potencial redox en las Ecuaciones (2.6; 2.10 y 2.11) es positivo, lo que termodinámicamente indicaría que no es factible que ocurra.

La principal diferencia del medio cloruro en comparación con el medio sulfato tiene relación con la forma en que el cobre se encuentra presente, puesto que, en un medio sulfato, todos los iones de cobre están presentes como iones cúpricos, mientras que, en el medio cloruro, tanto los iones cúpricos como cuprosos corresponden a especies estables.

Cabe señalar que la velocidad de disolución de la calcopirita depende fuertemente del potencial de la solución, observándose velocidades mayores entre 530 a 580 [mV/ENH], mientras que, por sobre los 630 [mV/ENH] la disolución disminuye sustancialmente (Velasquez, 2010).

La lixiviación de sulfuros de cobre ocurre en un rango de pH entre 1 y 2, lo que da como resultado que al agregar iones cloruro al sistema, se promueva la formación de especies complejas cloro-cobre. Por lo tanto, para estos efectos se define $pCl = -\log[Cl^-]$.

En el diagrama E_h - pCl de la Figura 2.5, se muestran las zonas de estabilidad del ion cuproso y de las distintas especies que se pueden formar (Ipinza, 2014).

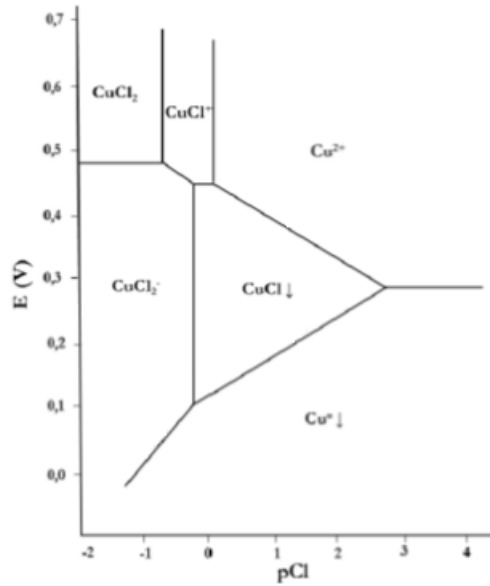


Figura 2.5: Efecto del pCl sobre el potencial de equilibrio del sistema $Cu-Cl-H_2O$. Concentraciones de especies $10^{-2} M$, 1 atm de presión y a $25 [^{\circ}C]$ (Ipinza, 2014).

2.5.1 DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN

Los Figura 2.6 y 2.7 corresponden a los diagramas de especiación en donde se muestra en que forma el metal o su complejo predomina según la concentración de metal y el ligando determinado.

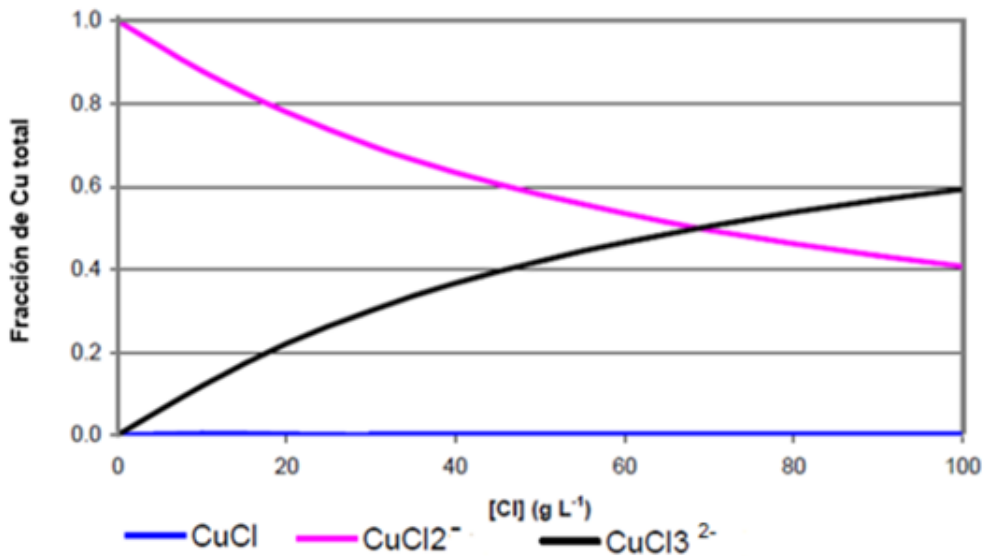


Figura 2.6: Distribución de especies Cu^+/Cl a $25 [^{\circ}C]$. Concentración $Cu^+ = 1,18 \times 10^{-2} [mol L^{-1}]$ (Velasquez, 2009).

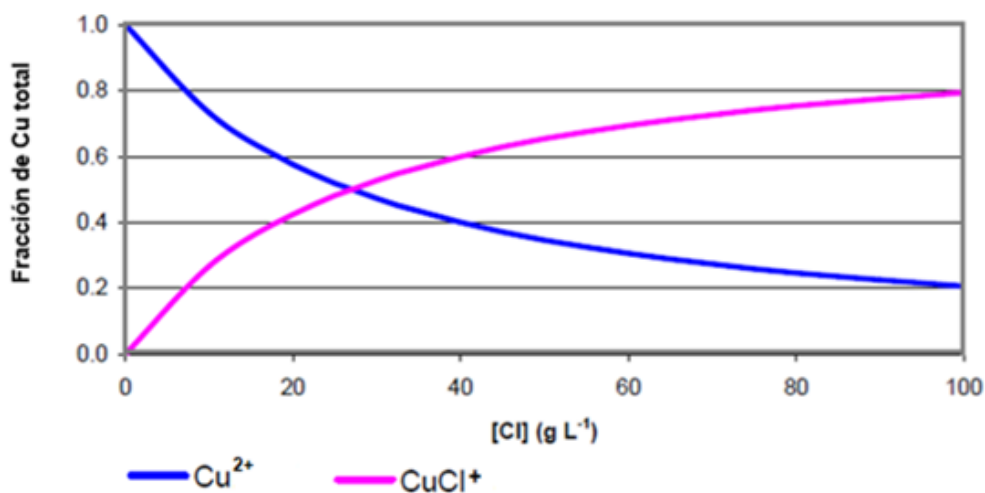


Figura 2.7: Distribución de especies $\text{Cu}^{2+}/\text{Cl}^-$ a 25 [°C]. Concentración $\text{Cu}^{2+} = 6,68 \times 10^{-2} [\text{mol L}^{-1}]$ (Velasquez, 2009).

Se observa que para el caso del diagrama de especiación de la Figura 2.6, las especies predominantes son (CuCl_2^-) y (CuCl_3^{2-}). Mientras que en el caso de la Figura 2.7 la especie predominante es (CuCl^+) (Velasquez, 2009).

En el sistema hierro-cloro, la especie predominante corresponde a FeCl_2^+ excepto en situaciones en donde se encuentren bajas concentraciones de cloro, tal como se ve en la Figura 2.8.

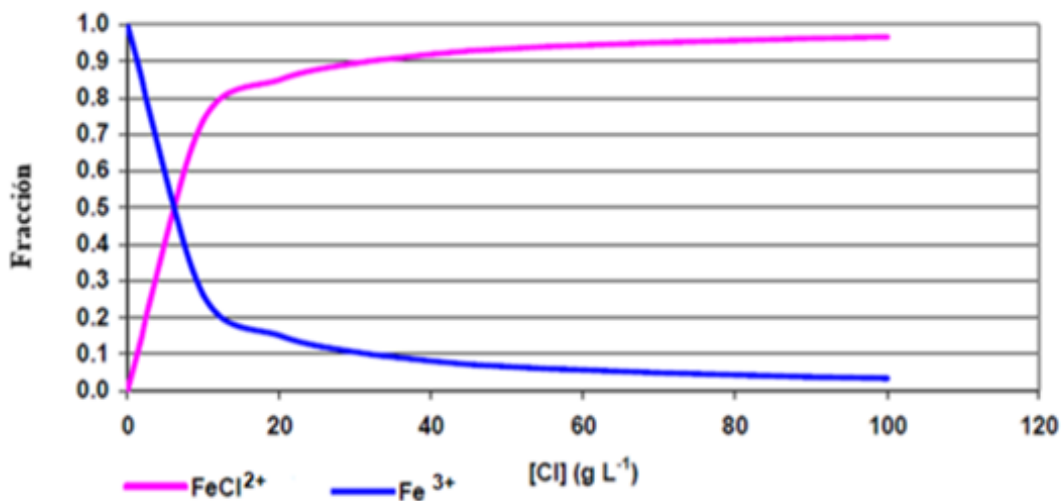


Figura 2.8: Distribución de especies $\text{Fe}^{3+}/\text{Cl}^-$ a 25 [°C]. $[\text{Fe}^{3+}] = 5,38 \times 10^{-3} [\text{mol L}^{-1}]$ (Velasquez, 2009).

En la Figura 2.9, se muestra la variación de las concentraciones de Cu^+ y Cu^{2+} a concentraciones crecientes de cloruro en una solución acuosa que contiene 0,1 M de Cu^+ y 0,1 M de Cu^{2+} a 25°C.

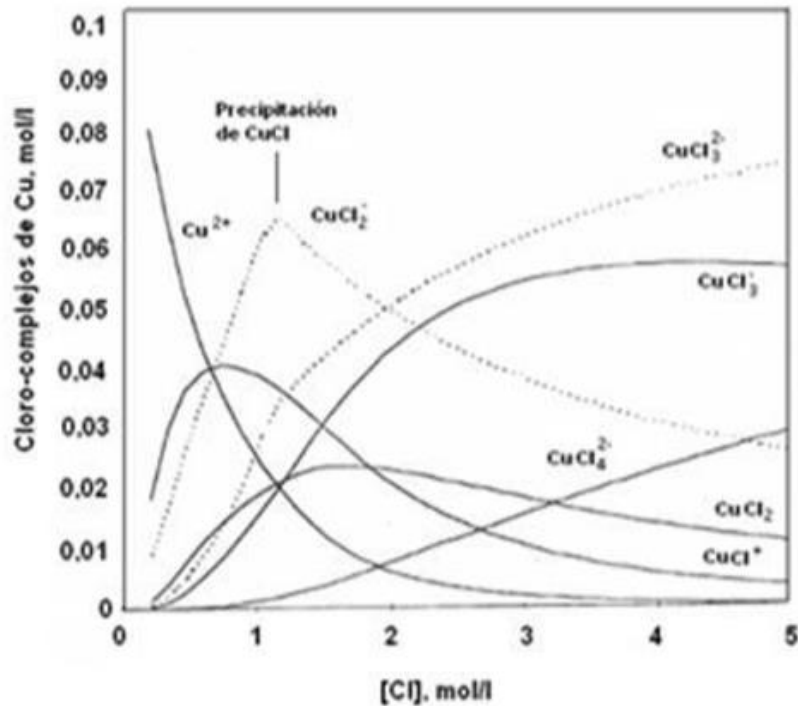


Figura 2.9: Diagrama de especies del sistema Cu-Cl-H₂O a 25 [°C] en función de [Cl⁻]. Condiciones: Cu (I) = Cu (II) = 0,1 M (Ruiz, 2007).

En general, el cloruro contribuye a la formación de cloro-cobre que favorece la velocidad de disolución de minerales de cobre a través de la mediación de iones cuprosos. Los cloruros tienen un poder altamente solubilizante y la lixiviación en medio cloruro hace uso del hecho de que, en tal medio, el ion cuproso es estable, generando un ciclo redox virtuoso equivalente al de la biolixiviación.

2.5.2 FORMACIÓN DE NATROJAROSITAS

La formación de natrojarositas dentro del mineral está ligada principalmente a las condiciones ambientales presentes durante la lixiviación. Pese a que, de acuerdo con algunos estudios, la mayor causa de su formación está ligada a la presencia de iones Na⁺, se ha detectado que este elemento solo fomenta su aparición, siendo la temperatura y el grado de acidez los principales responsables.

La acidez, es normalmente la variable con mayor influencia en la formación de la natrojarosita. Esto se debe a que al atacar el mineral y extraer el cobre, también se consumen los protones que allí participan, produciéndose una fuerte liberación de iones OH⁻, que comienzan a aumentar el pH a valores en torno a 1,6, motivando la precipitación de estos compuestos. Cabe señalar, que la formación de natrojarositas ocurre solo con pH bajo 2,0, ya que, a mayores valores de pH, el precipitado se transforma en schwertmannita (Jimenez, et al., 2011).

Posterior a la formación de dichos complejos, se produce una fuerte disminución del pH que llega incluso a valores en torno a 0. Este suceso se explica por la liberación del protón que acompaña a las jarositas, que al ser intercambiado por el Na^+ , genera un aumento en la acidez de la solución lixiviante.

Por otra parte, se ha detectado que la presencia de sílice y hierro en la mineralogía, aumentan la formación de compuestos del tipo jarositas. De acuerdo con (Carneiro, 2007), al medir la cantidad de hierro total en los procesos de lixiviación de calcopirita, se observa un decaimiento a medida que aumenta la concentración de cloruro de sodio, tal como se aprecia en la Figura 2.10, sin embargo, se logra verificar que la concentración de iones Fe^{2+} se incrementa con el (NaCl), tal como se ve en la Figura 2.11.

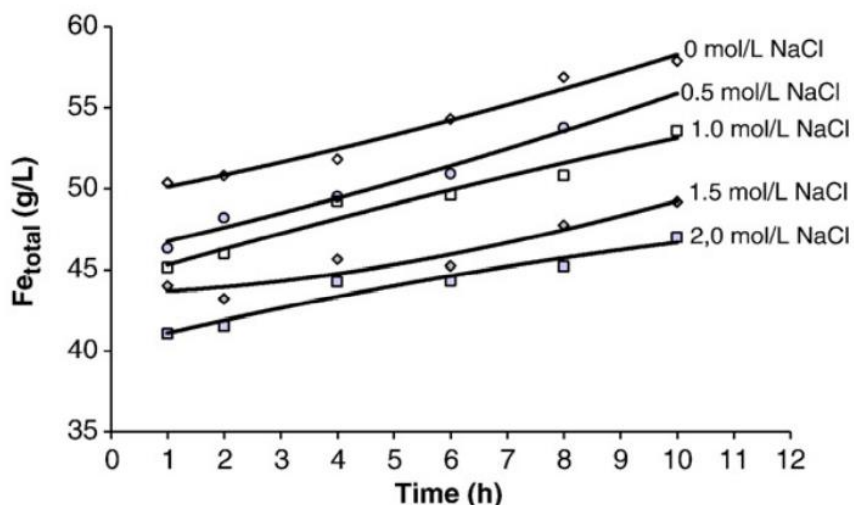


Figura 2.10: Concentración total de hierro en función del tiempo de lixiviación de calcopirita en presencia de (NaCl). Condiciones experimentales: d_{50} : 5,5 [μm]; 50 [g L^{-1}] Fe^{3+} ; pH 0,15 inicial; 0,0075 [L s^{-1}] O_2 ; 5% sólido; temperatura 95 [$^{\circ}\text{C}$].

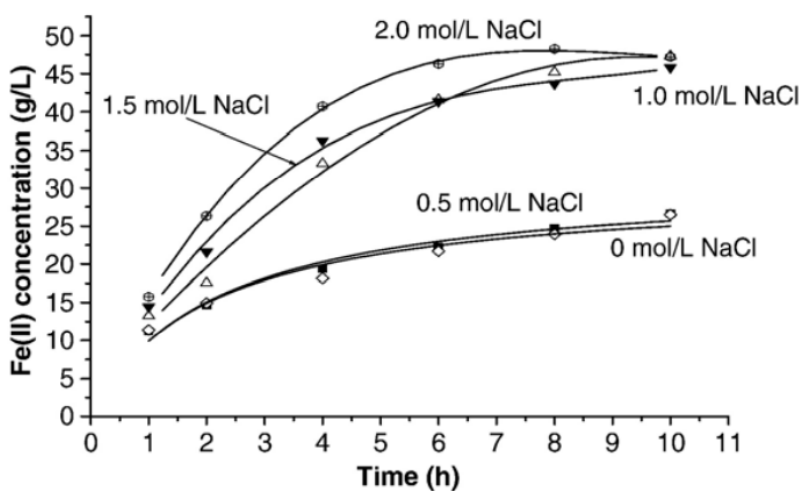
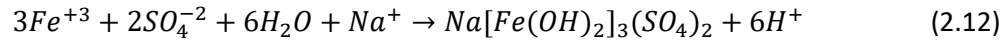


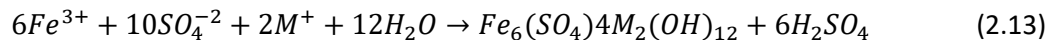
Figura 2.11: Dependencia del tiempo de la concentración de Fe^{2+} para la lixiviación de calcopirita en presencia de (NaCl). Condiciones experimentales: d_{50} : 5,5 [μm]; 50 [g L^{-1}] Fe^{3+} ; pH 0,15 inicial; 0,0075 [L s^{-1}] O_2 ; 5% sólido; temperatura 95 [$^{\circ}\text{C}$].

Las causas de este comportamiento tendrían relación con la precipitación de iones Fe^{3+} producto de la disolución del (NaCl), ya que, los iones Na^+ conducirían a la precipitación de natrojarositas, tal como se muestra en la Ecuación (2.12)

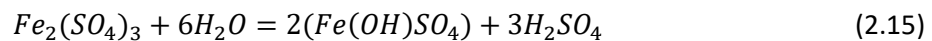
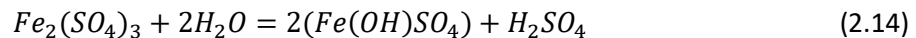


En otras lixiviaciones de calcopirita sin la presencia de cloruro de sodio, se observa un comportamiento estable en cuanto a la presencia de Fe^{2+} y fierro total.

Cuando el ion férrico alcanza su nivel de saturación, se hidroliza parcialmente y precipita como un sulfato férrico básico del tipo jarositas, estando esto representado en la Ecuación (2.13):



El ion M puede ser reemplazado por NH_4^+ , K^+ , o H^+ . La jarosita cubre la superficie de la calcocita no reaccionada, y por tanto, interfiere con la actividad bioquímica. La hidrólisis del hierro también incluye las Ecuaciones (2.14-2.15):



La problemática asociada a este tipo de complejos tiene relación con la impermeabilización de la superficie del mineral valioso, pues evita la percolación del lixivante y genera pérdidas en la extracción de cobre. Sin embargo, se ha indicado que las natrojarositas son mucho menos significativas al estar en presencia de cloruro, a diferencia del medio sulfato, en donde son mucho más compactas y la pérdida en la extracción de cobre es superior. Esto se debe a que, al estar en medio cloruro, tienden a formarse estas mismas capas impermeabilizantes, pero mucho más porosas, evitando que la reacción se detenga.

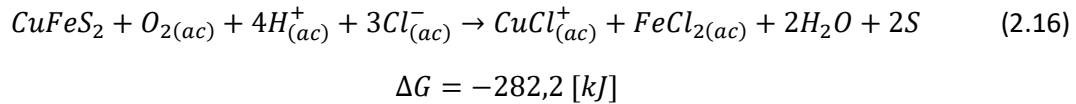
2.6 MECANISMOS DE REACCIÓN EN MEDIO NaCl-H₂SO₄

A continuación, se describen los mecanismos de disolución que han sido propuestos por diferentes autores. Estos mecanismos, dependen en gran medida del potencial redox presente en el proceso de lixiviación, así como también de la concentración de iones cloruro. Cabe señalar que dichos modelos corresponden al proceso de sulfatación del mineral y no al pretratamiento químico en medio cloruro que aquí se estudia, esto debido a que este último tipo de pretratamiento químico

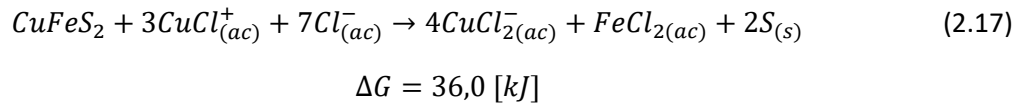
aún no ha sido estudiado en profundidad, sin embargo, se estima que debiesen ser muy similares en cuanto a las especies presentes.

2.6.1 DISOLUCIÓN OXIDANTE

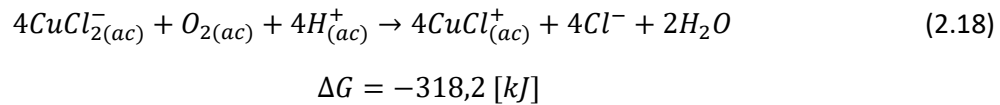
Este mecanismo ocurre a potenciales sobre 550 [mV/ENH] a concentraciones de cloruros alta de acuerdo con la Ecuación (2.16) (Sonnleitner, 2017):



La calcopirita es oxidada por el ion cúprico acomplejado según la Ecuación (2.17). No obstante, este proceso parece poco factible.



Luego ocurre la oxidación del complejo cuproso de acuerdo con la Ecuación (2.18), siendo considerablemente más rápida que la del ion férrico. Esto sería factible según la energía libre de Gibbs.



Contrario a lo convencional donde la velocidad de disolución debiese aumentar en la medida que aumente el potencial de la superficie de la calcopirita, este tipo de disolución es rápida en un inicio, y luego se vuelve lenta en periodos prolongados debido a la formación de una capa pasivante de azufre elemental sobre la superficie de la calcopirita, mostrada a través de la Figura 2.12 (Velasquez, 2009).

La velocidad de este mecanismo oxidante no se ve afectada significativamente a potenciales entre los 0,55 [mV] a 0,75 [mV] y aumenta en gran medida por sobre los 0,75 [mV], pero no es posible alcanzar estos valores con los oxidantes comunes (Hiroyoshi, et al., 2007).

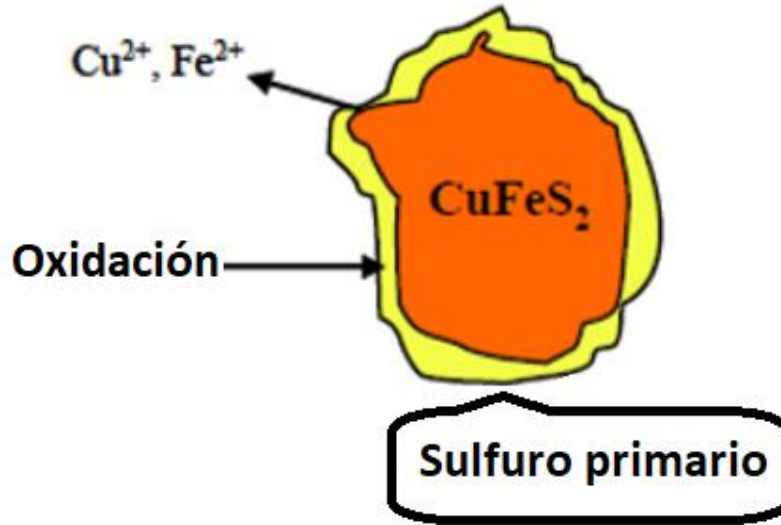
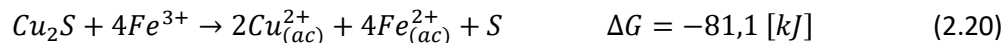
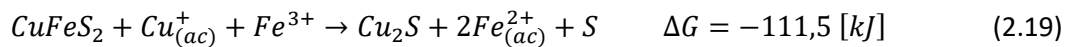


Figura 2.12: Disolución Oxidante de la calcopirita en medios de ácido férrico y cloruro cúprico (Velasquez, 2009)

2.6.2 DISOLUCIÓN REDUCTORA/ OXIDANTE

Mecanismo que actúa sin presencia de oxígeno y que al estar en presencia de una concentración de Cl^- , la zona de reducción está dominada por las especies iónicas cuprosas solubles, acomplejadas por iones cloruro, que actúan como agente oxidante Ecuación (2.19), a diferencia del mecanismo oxidativo-reductor de un medio sulfato, donde la disolución de la calcopirita se debe a la presencia de iones cúpricos y ferrosos Ecuación (2.20). Notar que la energía libre de Gibbs hace factible estos procesos.



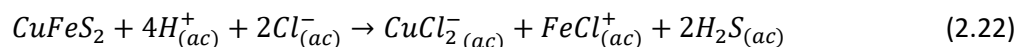
En presencia de concentraciones de cloruro mayores a $6 \text{ [g L}^{-1}\text{]}$ y menores a $18 \text{ [g L}^{-1}\text{]}$, algunas reacciones se ven aceleradas por la reducción del ion cúprico a ion cuproso en presencia de ion ferroso, como se presenta en la Ecuación (2.21). Sin embargo, la energía libre de Gibbs indica la no factibilidad del proceso.



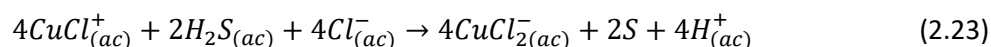
2.6.3 DISOLUCIÓN NO OXIDANTE

Se presentan dos posibles mecanismos que ocurren en un rango de potencial 550-600 [mV]. Ambos involucran un primer paso no oxidativo (disolución de la calcopirita) y un segundo paso donde ocurre la oxidación de ácido sulfhídrico.

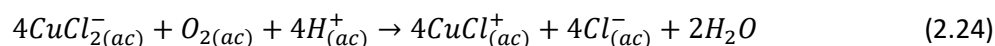
El primer mecanismo consiste en la disolución de la calcopirita como se muestra en la Ecuación (2.22):



La presencia del par redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ permite la oxidación del ácido sulfhídrico de acuerdo con la Ecuación (2.23 - 2.24). Notar que el potencial redox es negativo, indicando una espontaneidad en el proceso.



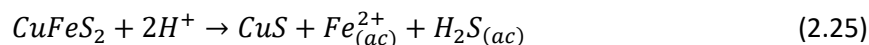
$$\Delta G = -117,1 \text{ [kJ]}$$



$$\Delta G = -318,2 \text{ [kJ]}$$

Resulta importante señalar que la Ecuación (2.23), aumenta la cantidad de azufre.

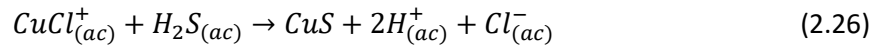
En el segundo mecanismo, se incluye la formación de covelina (CuS) tal como se presenta en la Ecuación (2.25):



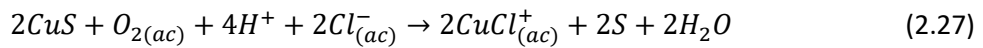
$$\Delta G = 14,7 \text{ [kJ]}$$

No obstante, se ha propuesto la ocurrencia de esta reacción química, ocurre que el potencial redox es positivo, lo que termodinámicamente indicaría que no es factible que ocurra.

La oxidación de ácido sulfhídrico se lleva a cabo en presencia de ion cúprico como lo describe la Ecuación (2.26), mientras que, la covelina se oxida gracias a la presencia de oxígeno como se muestra en la Ecuación (2.27).



$$\Delta G = -91,8 \text{ [kJ]}$$



$$\Delta G = -251,7 \text{ [kJ]}$$

Este segundo mecanismo es el que toma más peso al considerar como sub-producto la covelina, la cual, se ha reportado presente en rípios de sistemas clorurados. Además, la energía libre de Gibbs demostraría la espontaneidad de esta reacción.

2.7 PRETRATAMIENTO

2.7.1 AGLOMERACIÓN Y CURADO CONVENCIONAL

El proceso de aglomerado-curado consiste en la adhesión de las partículas finas a las gruesas, mediante un pretratamiento del mineral con ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este pretratamiento se hace debido a la gran generación de finos que se producen en los procesos de reducción de tamaño, ya que, el polvo generado posee un porcentaje apreciable de material valioso. Al humedecer el mineral con la cantidad de líquido apropiada, se alcanza la tensión superficial necesaria para que, al colisionar las partículas entre sí, los finos se adhieran a los gruesos. Las fuerzas que mantienen unidas las partículas en los aglomerados se deben a la tensión superficial y a las uniones químicas entre partículas.

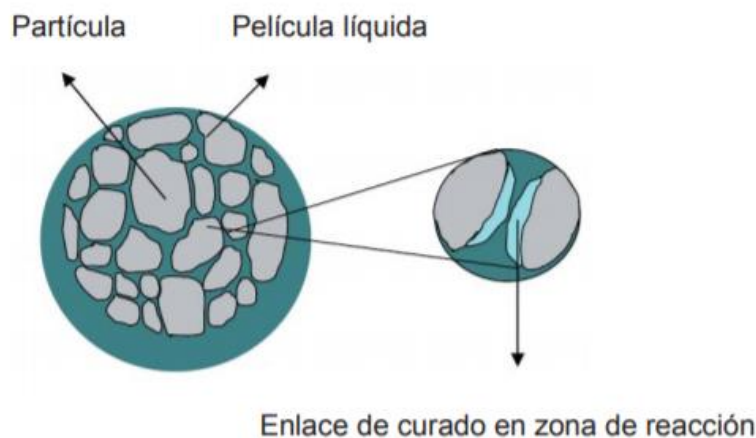


Figura 2.13: Mecanismo de acción del ácido sulfúrico en las partículas.

La Figura 2.13, muestra el detalle de las partículas que se entrelazan a medida que el ácido sulfúrico reacciona con sus superficies durante el curado. El curado permite lograr el aumento de la rapidez

de extracción de Cobre debido a que el ácido concentrado reacciona con el mineral, dejando en su superficie sulfato de cobre (CuSO_4), lo que posibilita disolver gran parte del Cobre. Este proceso es conocido como sulfatación.

Normalmente las etapas de aglomeración y el curado son señaladas como una fase de pretratamiento del mineral, ya que, se realizan previo al proceso de lixiviación, sin embargo, el pretratamiento descrito anteriormente está definido para un proceso de sulfatación, lo cual, difiere del proceso en medio cloruro que aquí se estudia, pues al aplicar una sulfatación, lo que se busca es obtener un sulfato de cobre (CuSO_4), que resulta mucho más soluble incluso en agua, mientras que, bajo un medio cloruro, el resultado corresponde a polisulfuros de cobre, que presentan una menor solubilidad. Por lo tanto, ambos pretratamientos difieren mucho el uno del otro, por lo que no deben ser confundidos pese a la similitud del nombre.

2.7.2 PRETRATAMIENTO QUÍMICO EN MEDIO $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$

El pretratamiento químico nace a través de estudios como una alternativa para evitar la formación de la capa de azufre elemental como producto, formando entonces un compuesto de (Na_2SO_4). La formación de este sulfato de sodio y otros compuestos asociados al azufre durante el pretratamiento estarían asociados a la generación de (HCl gaseoso), cuya acidez es significativamente superior a la primera disociación del ácido sulfúrico, por lo cual, se podría difundir fácilmente a través de los poros de los productos formados para continuar con la transformación de la calcopirita en polisulfuros de mayor solubilidad. Además, la formación de ($\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$) disminuye la formación de S° sobre la superficie de la partícula.

El (HCl) proveniente de este proceso, está dado por las Ecuaciones (2.28) y (2.29), las cuales ocurren bajo y sobre los 50 [°C]. La ocurrencia o no de estas reacciones, dependerá, exclusivamente, del calor generado por las reacciones exotérmicas involucradas en la mezcla (Ibañez, 2015).



El pretratamiento químico consiste en mezclar mediante roleo una cierta cantidad de mineral con una dosis de (NaCl sólido), seguido de la adición de ácido sulfúrico concentrado en cierto porcentaje en referencia al consumo estándar de ácido del mineral, agregando una cantidad de refino con respecto a la humedad de impregnación (hasta la saturación del mineral). El acondicionamiento produce un aumento del 20% en la extracción de cobre debido a la formación “in situ” de (HCl) (Ipinza, et al., 2017).

Estudios han demostrado que un mayor tiempo de reposo del pretratamiento con ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$), favorece condiciones más oxidativas y una mayor solubilidad del polisulfuro de cobre en medio acuoso. Mientras que, un incremento de la concentración de cloruro a cualquier temperatura

promueve la formación de polisulfuros con una mayor cristalinidad y solubilidad en el medio respectivo. Por otro lado, se ha observado un comportamiento lineal entre la dosificación del (NaCl) y la respuesta de la lixiviación (Abarca, 2019).

Respecto a las especies solubles formadas, solo se puede inferir la formación de sulfatos, sulfuros secundarios, y polisulfuros, ya que, no existen datos sobre las reacciones que suceden en la superficie de la partícula ni los mecanismos asociados a estas (moncada, 2017).

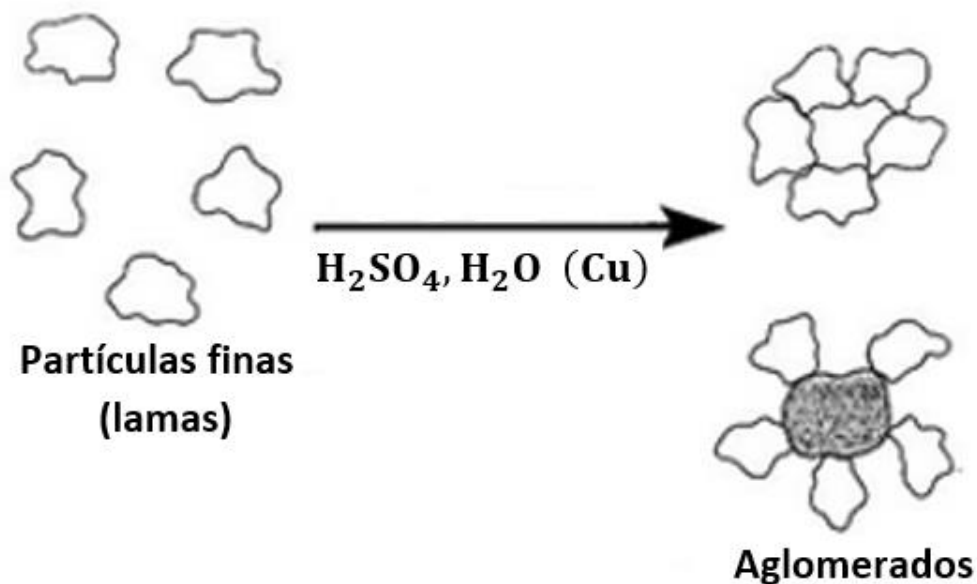


Figura 2.14: Concepto de aglomeración

2.7.3 ADICIÓN DE REFINO EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO

Diversos estudios han demostrado la gran ventaja de la utilización de cloruro férrico en la lixiviación, ya que, el férrico es un agente oxidante aún más fuerte que el oxígeno. Actualmente se utiliza un proceso denominado “proceso clear” en Arizona, recuperando de esta forma cobre metálico desde la calcopirita y de otros minerales que contienen cobre por oxidación con cloruro férrico de tal forma de producir cloruro cúprico. Este cloruro cúprico es posteriormente reducido a cloruro cuproso, luego, la combinación de la oxidación del cloruro férrico y su posterior regeneración provoca que se efectúe una reducción ventajosa en el contenido de hierro (Abarca, 2019).

Otro importante estudio del efecto de la lixiviación de la calcopirita con iones ferrosos muestra que, en presencia de altas concentraciones de iones cúpricos, la oxidación de calcopirita es controlada principalmente por la relación de concentración de iones ferrosos a férricos, sin embargo, cuando las concentraciones de iones cúpricos eran bajas, los iones ferrosos suprimen la oxidación de la calcopirita. Estos resultados son relevantes debido a que implican que la lixiviación de la calcopirita con presencia de iones ferrosos es un fenómeno electroquímico en donde estos últimos actúan

como reductores y los iones cúpricos desempeñan una función sumamente importante (Lu, et al., 2000) (Hiroyoshi, et al., 2001).

Dado el importante rol del ion ferroso en la lixiviación, es que se hace interesante su estudio en el pretratamiento químico. La idea consiste en realizar el pretratamiento convencional con (NaCl) y ácido sulfúrico, pero además adicionar una fracción de refino que posea una alta concentración del férrico, esperando de esta forma, aumentos significativos en la lixiviación de la calcopirita. Para este proceso se toma como referencia el test EMELA.

2.7.4 ENSAYO EMELA

El departamento de ingeniería metalúrgica y de materiales (DIMM), de la Universidad Técnica Federico Santa María, desarrolló una técnica instrumental denominada Extracción Máxima de Especies por Lixiviantes Agresivos (EMELA®) con la finalidad de determinar la máxima extracción de cobre desde minerales refractarios (óxidos complejos y sulfuros) a la lixiviación ácida convencional.

Mediante una cinética de lixiviación agitada del material previamente caracterizado mineralógica y químicamente, se estudia la extracción de cobre/hierro utilizando dos medios lixiviantes altamente agresivos, como son el medio (NaCl-H₂SO₄) para formar ácido hipercloreico y el medio (NaCl-NaNO₃-H₂SO₄) para la formación de agua regia. Para efectos de este trabajo, se considera el primer mecanismo.

2.8 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y EN LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA.

2.8.1 PRESENCIA DE IONES CLORURO

(Lu, et al., 2000) reporta en su estudio un efecto positivo en la incorporación de iones cloruro a la solución lixivante obteniendo un 97 % de extracción bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, por otro lado, (Carneiro, 2007) también muestra un efecto positivo en la disolución de la calcopirita tras la presencia de iones cloruros en la solución lixivante. Mientras que (Velásquez, 2010) estudió la cinética de lixiviación de la calcopirita utilizando soluciones que contienen 0,2 M de (HCl) y 0,5 [g L⁻¹] de Cu a diferentes concentraciones de cloruro y con potenciales de la solución controlados dentro de una ventana entre 560 a 620 [mV], los resultados confirmaron que la presencia de iones cloruro son necesarios para mejorar la cinética de lixiviación, esto debido a que nos permite controlar el potencial dentro de la ventana, y de esta manera, obtener buenas disoluciones por más tiempo debido a la formación de un producto sulfurado, pero un aumento de la concentración de iones cloruro no resulta en un aumento de la extracción de cobre.

(Herreros & Viñals, 2007) estudiaron la lixiviación en medio cloro de minerales sulfurados más complejos, como lo son la djurleita (Cu₃₁S₁₆) y la digenita (Cu₉S₅). Se concluyó que realizar un pretratamiento con ácido sulfúrico y (NaCl) en la aglomeración, seguido de una lixiviación en un medio

con (NaCl–H₂SO₄–O₂) a temperatura ambiente, aumenta la eficiencia de extracción de cobre. El efecto de la concentración de iones Cl⁻ se presenta en la Figura 2.15.

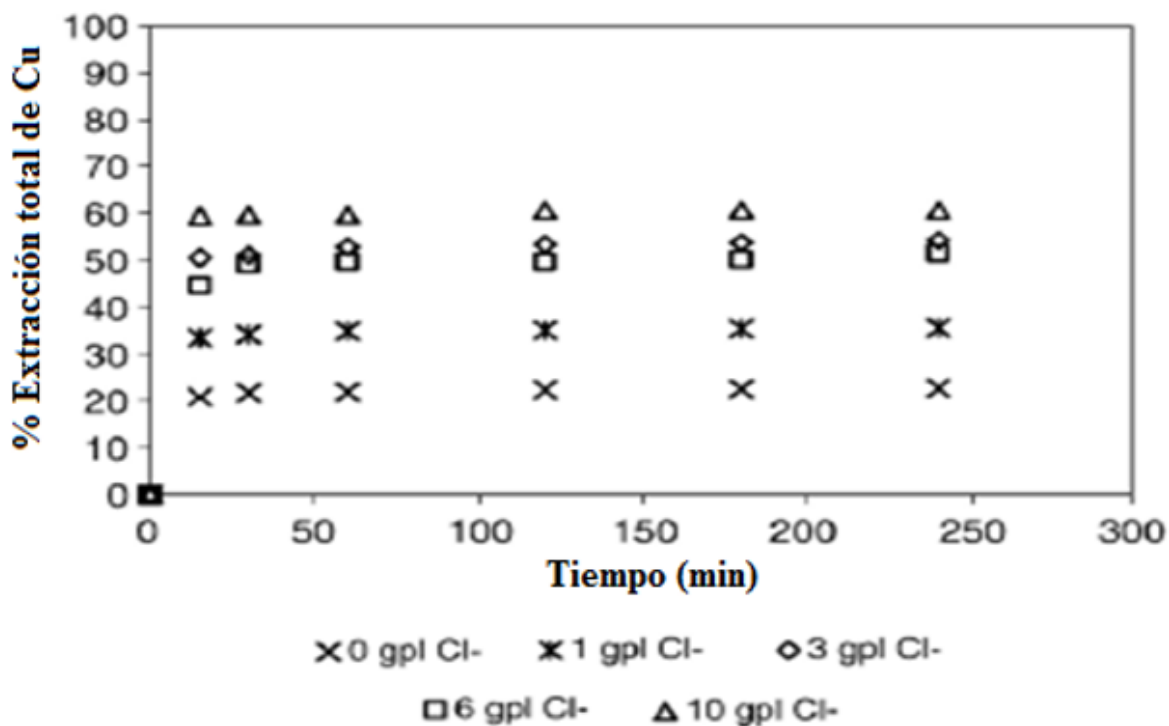


Figura 2.15: Efecto de la concentración de Cl⁻ en lixiviación de sulfuros complejos. Condiciones iniciales: temperatura: 20 [°C], d₀: 1,65 [mm], 400 rpm, 8 [g L⁻¹] H₂SO₄, pH: 1,6, E_h: 300 [mV].

Se puede observar que a mayores concentraciones de iones Cl⁻, mayor es la extracción de cobre en la lixiviación de minerales sulfurados complejos. Luego de 50 minutos de reacción, un aumento de 20% a 60% de extracción se observa al pasar de 0 a 10 [g L⁻¹] de ion cloruro.

Otra característica importante que se desprende de esta revisión bibliográfica es que la presencia de iones cloruro generarían mejoras en el proceso de lixiviación para el caso de diferentes mineralogías como por ejemplo en la calcopirita, djurleita y digenita, además de calcosina y covelina en el caso de los sulfuros secundarios. Por ende, se puede suponer que trabajar en este medio sea también útil para minerales de cobre sulfurados de baja ley, lo que será el caso del estudio a realizar.

2.8.2 CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO

El consumo de ácido sulfúrico dentro de cualquier proceso hidrometalúrgico configura uno de los reactivos más importantes, pues permite la disolución de los elementos de interés, en este caso el cobre. El consumo de ácido sulfúrico en el proceso de extracción de cobre debe ser regulado eficientemente, pues un exceso en su consumo no solo involucra mayores costos, sino que también, puede disolver especies no deseadas tales como gangas o impurezas, pero, por otra parte, debe ser

suficiente para poder extraer el cobre desde el sólido y transferirlo de manera soluble y estable a la solución acuosa.

El consumo de ácido no solo atañe a la recuperación de cobre desde el mineral, sino que también, existe una gran cantidad de elementos de la ganga que en general consumen ácido y dentro de los mayores consumidores se encuentran los carbonatos. En el caso de minerales de cobre los carbonatos más abundantes son: magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcita (CaCO_3), y siderita (FeCO_3), se podría esperar que la disolución ácida de estos compuestos aumente la superficie accesible para la lixiviación, sin embargo, la descomposición de estos carbonatos suele acompañarse de la generación de precipitados como (CaSO_4) y (MgSO_4), produciendo una barrera difusional. En general la descomposición de carbonatos tiene una cinética mucho mayor que la lixiviación simultánea de los minerales expuestos, por lo tanto, la formación de precipitados tendrá un efecto adverso al bloquear el acceso a los sitios de reacción e influir desfavorablemente sobre la permanencia de la pila y la percolación de las soluciones.

La segunda categoría de ganga consumidora la constituye los minerales de clorita ($\text{Mg, Fe, Al}_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}\text{H}_8$) y los silicatos. Estos minerales reaccionan mucho más lento que los carbonatos y no pueden ser completamente eliminados en la primera etapa de acidificación del mineral (curado). Luego, junto a carbonatos residuales, persisten en las etapas iniciales de lixiviación.

Otro tipo de ganga la constituyen aquellas que contienen potasio, fundamentalmente en la forma de feldespato de potasio ($\text{K-Al-Si}_3\text{O}_8$) y las arcillas mineralógicas. Este tipo de ganga libera normalmente Al^{3+} , Mg^{2+} y K^+ en presencia de ácido sulfúrico. Adicionalmente se produce la solubilización de la sílice, que se mantiene en forma coloidal.

El potasio se encuentra además en cantidad importante en depósitos porfídicos como biotita ($\text{H}_2\text{K}(\text{Mg, Fe})_3\text{Al}(\text{SiO}_4)_3$) y silicatos. El potasio de estas estructuras es rápidamente intercambiado por protones y otros cationes pequeños. Luego son disueltos los otros cationes de la estructura, pero con una cinética mucho menor, con excepción de la sílice que permanece como residuo y en proporciones estequiométricas.

Debe destacarse que la liberación de potasio, en presencia de sulfato férrico, puede producir la precipitación de jarosita potásicas ($\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (o bien sódicas, si hay sodio) y en presencia de sulfato de aluminio, puede producir también la precipitación de alunitas potásicas ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Esto incide en las características de permeabilidad de la pila y en la disponibilidad de sulfato férrico como agente lixivante.

Las películas de silicatos, óxidos de hierro hidratados y sulfatos de calcio precipitado son capaces de conducir procesos de intercambio iónico con soluciones acuosas, promoviendo la remoción de algunos metales. Ejemplos de estos compuestos son: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) y talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

El comportamiento de la ganga se encuentra íntimamente ligado a las condiciones de acidez en las cuales se desarrolla el proceso. La lixiviación a muy bajo pH puede aumentar la reactividad de la ganga mineral, y de este modo, acelerar el consumo del ácido. Estas reacciones pueden tener severos efectos en los equilibrios de solución y equilibrios solución – mineral, acelerando la formación de precipitados.

La composición de la ganga mineral varía en forma importante de una mena a otra, por lo cual, una de las formas de caracterizarlas es a partir de la cinética y de su valor máximo de consumo de ácido. En la Tabla 2.2, se expresa el potencial de consumo de ácido de los carbonatos e hidróxidos más abundantes, dado que la calcita es generalmente el más reactivo de los minerales consumidores de ácido, se suele utilizar como referencia para señalar el potencial de consumo de ácido de un mineral, es así como, el potencial de consumo de ácido corresponde el peso en gramos necesarios para lograr el mismo efecto neutralizador que cien gramos de calcita (Lynn, 1997).

Tabla 2.2: principales minerales consumidores de ácidos y sus características de neutralización. (Ipinza, 2016)

Minerales	Composición	Potencial de consumo de ácido (%)
Carbonatos		
Calcita/aragonita	$CaCO_3$	100
Dolomita	$MgCa(CO_3)_2$	92
Siderita	$FeCO_3$	116
Magnesita	$MgCO_3$	84
Rodocrosita	$MnCO_3$	115
Witerita	$BaCO_3$	196
Ankerita	$CaFe(CO_3)_2$	108
Hidróxidos		
Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$	74
Gibsita	$Al(OH)_3$	26
Limonita/Gestita	FeO	89
Manganita	$MnO(OH)$	88
Brucita	$Mg(OH)_2$	29

En vista de lo anteriormente señalado, podría pensarse que al aumentar la dosis de ácido sulfúrico que se adiciona al mineral, se evitaría cualquier injerencia de la ganga, pues se aseguraría el abastecimiento con ácido a las partículas que contienen al cobre, pero contrariamente a lo estimado, al aumentar su consumo, no se registran mejoras en el rendimiento de la lixiviación, sino más bien, un decaimiento.

2.8.3 PRESENCIA DE OXÍGENO

De acuerdo con (Carneiro, 2007), el oxígeno tiene un efecto bastante favorable en la disolución de la calcopirita. En su estudio, muestra que las cinéticas de lixiviación fueron más rápidas para aquellos experimentos que utilizaban una presión parcial de oxígeno mayor, dando como resultado una clara dependencia de la lixiviación de la calcopirita con la concentración de oxígeno en solución. Esto se encuentra asociado a la regeneración de los iones férricos tal como se describe en la Figura 2.16.

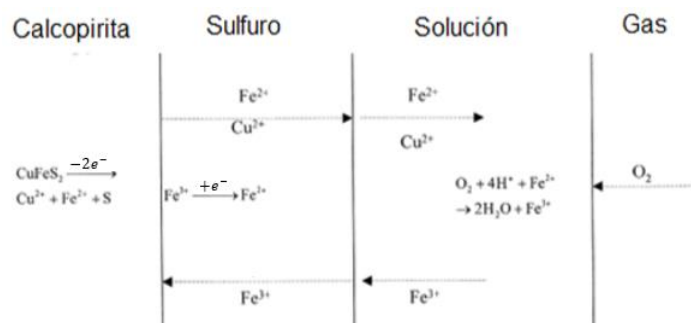


Figura 2.16: Diagrama esquemático con los pasos que se producen durante la disolución de la calcopirita cubierta por una capa de azufre (Lu, et al., 2000).

Así también, (Velásquez, 2010) menciona que la importancia del oxígeno disuelto se debe a que este actúa como oxidante para el sulfuro de azufre formado en la reacción de disolución de la calcopirita bajo las condiciones estudiadas. Luego, altas concentraciones de oxígeno no resultan ser favorables, esto debido a que puede provocar un aumento en los potenciales de la solución provocando así una pasivación de la calcopirita.

2.8.4 EFECTO DEL POTENCIAL REDOX

(Córdoba, 2008), estudió la influencia del potencial redox en la disolución de la calcopirita, concluyendo la fuerte influencia del potencial inicial de lixiviación sobre el porcentaje de extracción de la calcopirita. Esto fue analizado a 35 [°C] y 68 [°C]. En el primer caso el efecto del potencial redox sobre la lixiviación fue insignificante, obteniendo extracciones de cobre bastante bajas en torno al 2,5% en un rango de 300 a 600 [mV]. A una temperatura de 68 [°C], a diferencia de a 35 [°C], se muestra un efecto del potencial redox inicial bien marcado, donde a bajos potenciales iniciales ($E_{\text{inicial}} \leq 400$ [mV]) la velocidad de disolución de la calcopirita fue bastante rápida durante los 5 primeros días logrando extracciones en torno al 80 o 90% de cobre, mientras que, al aumentar el potencial solo, se logra un 40% de extracción. Al realizar un aumento del tiempo de lixiviación, se observó un incremento en el potencial redox a 500 [mV], por lo que, bajo estas condiciones se detuvo la lixiviación de la calcopirita. Esto lleva a pensar que la lixiviación de la calcopirita es catalizada por el ion ferroso. (Quispe, 2014).

(Velásquez, 2010), en sus estudios que contenían 0,2 M de (HCl) y 0,5 [g L⁻¹] de Cu²⁺ a 35[°C], muestran que, la tasa de disolución se incrementa a potenciales entre 550 a 620 [mV] donde la presencia de oxígeno es vital para obtener tasas de disolución mejoradas dentro de esta ventana de potencial. El realizar experimentos a potenciales bajo los 500 [mV] da como resultado tasas reducidas de lixiviación que aumentan significativamente al aumentar el potencial a 580 [mV]. Importante es que bajo esta ventana de disolución mejorada, se tiene que todos los concentrados estudiados parecen disolverse a la misma velocidad sin importar la mineralogía que posean.

2.8.5 EFECTO DEL TAMAÑO DE LA PARTÍCULA

Dado que las reacciones son intermoleculares, los estados líquidos y gaseosos son óptimos para lograr un contacto más íntimo entre partículas, por lo mismo, la relación entre los reactantes y los sólidos se ve beneficiada mientras más pequeñas son las partículas que intervienen en la reacción, pues permiten favorecer la velocidad o cinética de las mismas. Además, dado que la superficie disponible para la reacción aumenta en una relación cuadrática, una reacción química controlante puede dejar de serlo debido a este aumento de la superficie útil, pues la difusión se ve favorecida al tener más superficie reactiva disponible, pues disminuyen los recorridos de los reactantes. Sin embargo, otras condiciones como la permeabilidad y la aireación se ven favorecidas cuando el mineral es más grueso. Es por esto que el tamaño óptimo debe obedecer a una relación entre estos factores y el costo de la etapa de molienda, pero siempre tomando en consideración que un proceso hidrometalúrgico controlado por una reacción química, siempre se verá beneficiado al disminuir la granulometría del sólido. Así, por ejemplo, para la lixiviación en pilas, la granulometría es normalmente de media a gruesa, con un tamaño máximo de 38 [mm] a 19,1 [mm] que es considerada óptima.

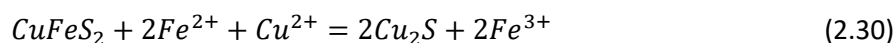
2.8.6 PRESENCIA DE IONES CÚPRICOS

(Velásquez, 2010) en sus estudios realiza experimentos utilizando una concentración 0,2 M (HCl) con varias concentraciones de iones cúpricos iniciales y con un control de potencial entre 560 y 620 [mV] a una temperatura de 35 [°C]. En sus resultados, todas las curvas poseen una tendencia lineal donde la velocidad de lixiviación no se incrementa con el aumento de concentración de ion cúprico. Sin embargo, la presencia de este ion sobre 0,1 [g L⁻¹] menciona que es importante con el fin de lograr velocidades de lixiviación aceptables.

Al contrario, (Velásquez, 2010) en sus estudios muestra que no existen diferencias significativas entre las pruebas que contienen inicialmente iones cúpricos con las que no los contienen, siendo la presencia de este ion irrelevante bajo las condiciones estudiadas, es decir, no hay un patrón común que determine el efecto de este ion, debe realizarse un estudio bajo las condiciones en que se realizan los experimentos para determinar si es preponderante en la velocidad de lixiviación.

2.8.7 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES FÉRRICOS Y FERROSOS

(Hiroyoshi, et al., 2001) supone que el (Cu₂S) es formado a un bajo potencial en la región de reducción de la calcopirita por iones férricos en presencia de iones ferrosos, mostrado en la siguiente reacción:



Bajo este mecanismo el producto intermedio (Cu_2S) es oxidado más rápidamente que la calcopirita, mejorando la extracción de cobre en presencia de iones cúpricos y ferrosos.

Mientras que, (Velásquez, 2010), obtiene como resultado bajo experimentos que contienen 0,2M (HCl) y 0,5 $[\text{g L}^{-1}] \text{Cu}^{2+}$ con control de potencial a 35 $[\text{°C}]$ que las adiciones de iones ferrosos causan una caída apreciable de la velocidad, como se puede apreciar, es totalmente lo contrario a lo esperado por (Yoo, et al., 2010).

2.8.8 EFECTO DEL TIEMPO DE REPOSO EN EL PRETRATAMIENTO

(Abarca, 2019), realizó pruebas de pretratamiento en donde consideró dos muestras con (NaCl) en cantidades de 17 y 50 $[\text{Kg t}^{-1}]$, considerando tiempos de reposos de 5, 15 y 25 días para ambas concentraciones. Todas las muestras utilizaron el 100% del Consumo estándar de ácido definido para el mineral y un 60% de la humedad de impregnación. Se utilizó un mineral con granulometría bajo # 70 ASTM.

En las Figuras 2.17 y 2.18 se demuestra que la extracción de cobre se ve favorecida con el aumento de días de reposo durante el pretratamiento. Una mirada generalizada indica que posterior a la solubilización de los compuestos de cobre formados durante el pretratamiento y reposo, el mineral sin reaccionar alcanza un estado de pasivación que hace que la extracción de cobre en los siguientes minutos sea prácticamente marginal, lo cual se puede deber al fenómeno de precipitación.

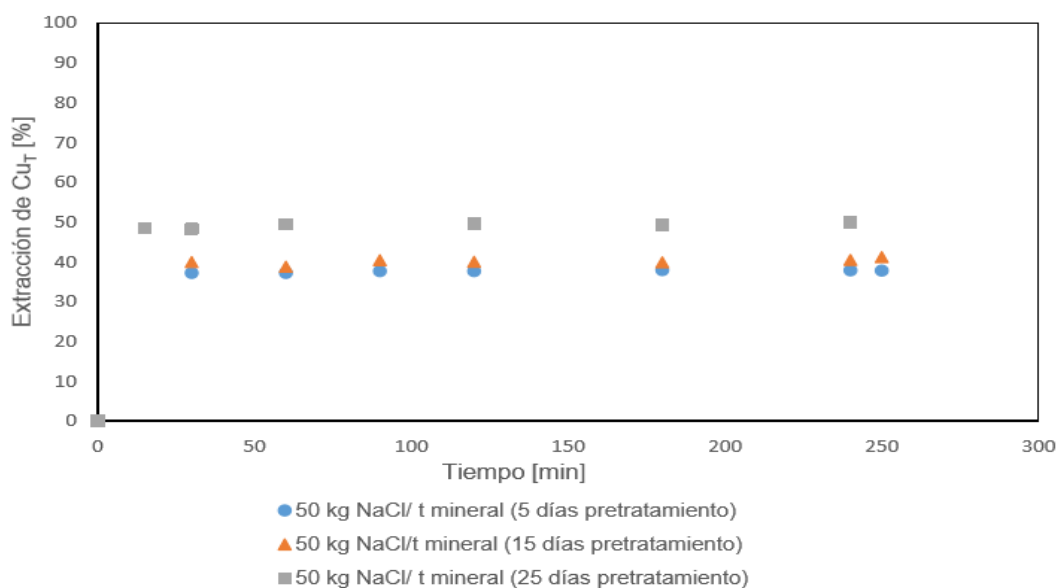


Figura 2.17: Cinética de extracción de cobre de un mineral con pretratamiento versus el tiempo de lixiviación, considerando una adición de $\text{NaCl}_{(s)}$ de 50 $[\text{Kg t}^{-1}]$ a 5, 15 y 25 días de reposo.

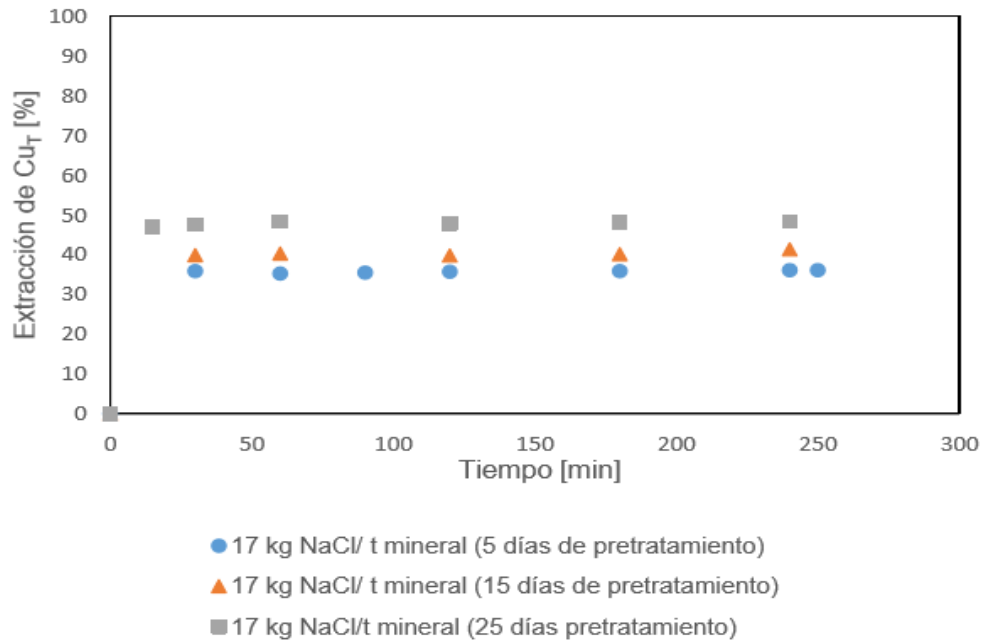


Figura 2.18: Cinética de extracción de cobre de un mineral con pretratamiento versus el tiempo de lixiviación, considerando una adición de $\text{NaCl}_{(s)}$ de $17 [\text{Kg t}^{-1}]$ a 5, 15 y 25 días de reposo.

La precipitación se puede explicar a través de la Figura 2.19 que muestra que a medida que la concentración de cloruro aumenta en solución, disminuye el potencial redox debido a que se estabiliza el Fe^{2+} (reacción de reducción del ion férrico)

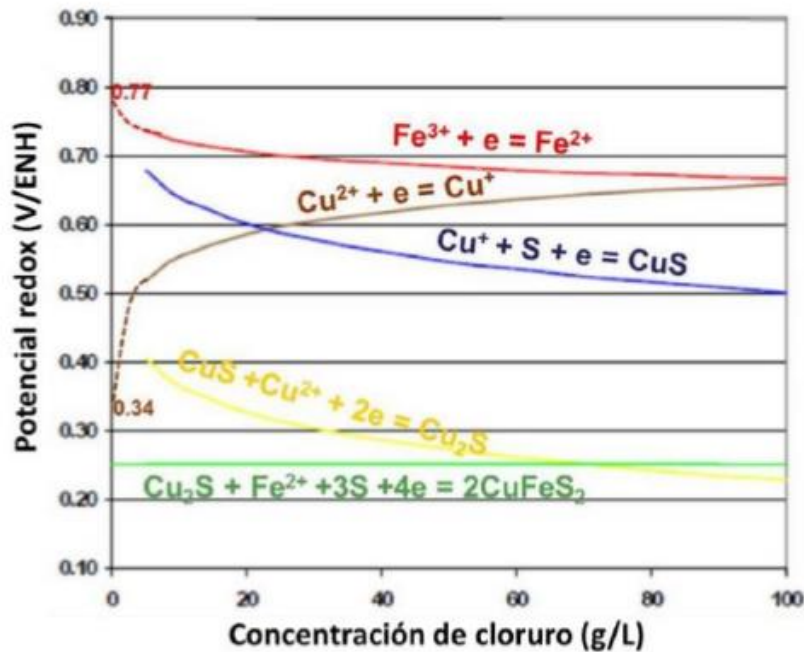


Figura 2.19: Variación del potencial redox en función de la concentración de cloruro en solución. (Velasquez, 2009)

2.9 MODELO DEL NÚCLEO RECESIVO O NÚCLEO SIN REACCIONAR

La cinética de las reacciones de lixiviación es a menudo descrita por el modelo del núcleo recesivo o núcleo sin reaccionar. En forma global considera que la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida, después esta zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte, de esta manera el núcleo sin reaccionar se contrae hacia el centro del sólido. Se supone que el radio exterior inicial del sólido no cambia, mientras que la reacción de disolución continúa como se muestra en la Figura 2.20

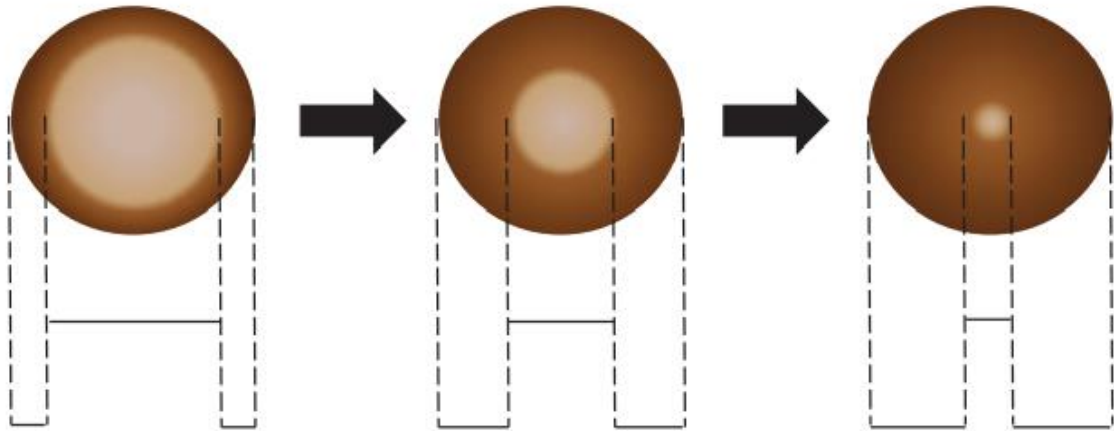


Figura 2.20: Reducción del núcleo de la partícula con el paso de la reacción. (Velásquez, 2010)

Los parámetros cinéticos relacionados con la lixiviación de la calcopirita suelen ajustarse mejor al modelo del núcleo sin reaccionar debido a que los minerales de cobre presentan una mineralización relativamente homogénea a través de la ganga. En este modelo, se considera que la capa reaccionada contiene tanto el azufre elemental, como sulfuros metálicos deficientes, generando un efecto negativo en la difusión del reactivo (Velásquez, 2010).

Como la mena y la ganga contienen distintas especies mineralógicas, lo que conlleva a distintas cinéticas, la etapa limitante durante la lixiviación puede ser la reacción o la difusión al interior de la partícula, o en ciertos casos ambas (Levenspiel, 1974). Las etapas involucradas se describen a continuación usando como referencia la Figura 2.21.

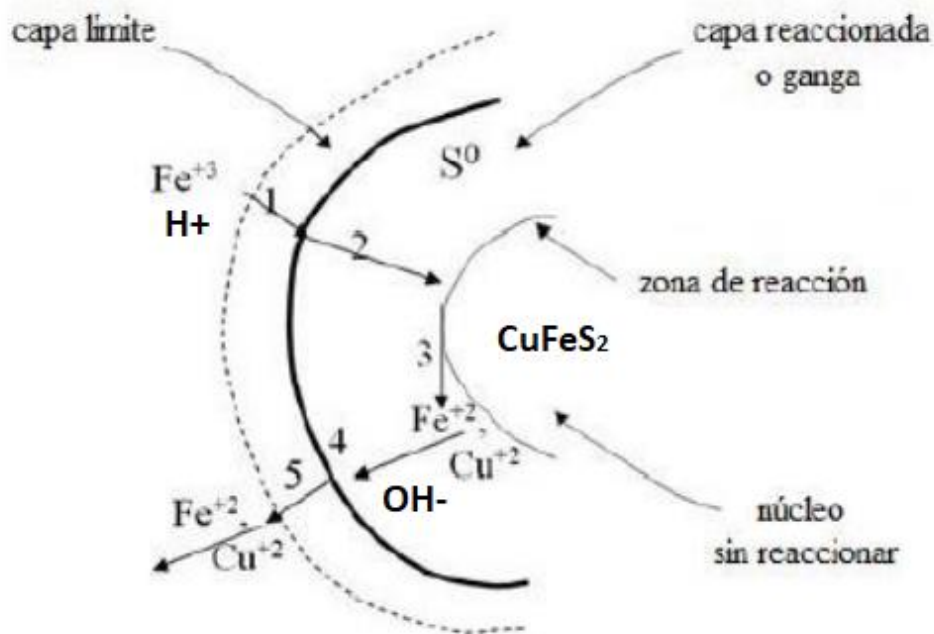


Figura 2.21 Etapas en el mecanismo de lixiviación de una partícula de mineral.

- Etapa I. Primero ocurre la difusión del agente lixivante Fe^{3+} a través de la capa límite o película líquida que rodea a la partícula hacia la superficie de la partícula. También va acompañada por iones H^+
- Etapa II. Luego la penetración y difusión del agente lixivante Fe^{3+} a través del sólido inerte o ganga hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
- Etapa III. Se produce la reacción química del reactante líquido con el sólido en la superficie o zona de reacción.
- Etapa IV. Aquellos productos solubles de la reacción Cu^{2+} y Fe^{2+} se difunden del interior a la superficie del exterior del sólido.
- Etapa V. Finalmente, los productos solubles formados se difunden a través de la película líquida que rodea a la partícula hacia el seno del fluido.

Es frecuente que no se presente alguna de estas etapas; por ejemplo, si no se forman productos o si la reacción es irreversible, las etapas IV y V no contribuyen directamente a la resistencia a la reacción.

El tiempo que emplean las etapas I, II, IV y V es controlado por las velocidades de difusión; mientras que la etapa III está controlada por la rapidez de los procesos químicos. Por otra parte, las resistencias de las distintas etapas suelen ser muy diferentes; en tales casos se ha de tener en cuenta que la etapa que presente mayor resistencia constituye la etapa controlante de la velocidad.

A pesar de la gran cantidad de literatura disponible sobre la cinética de lixiviación en soluciones cúpricas, no existe un acuerdo entre los diversos autores sobre la velocidad de reacción, la energía de activación (E_a) y la dependencia de esta con la concentración del agente lixivante en la solución.

Una alta energía de activación, por lo general indica que la velocidad de la reacción es controlada por un mecanismo químico o electroquímico, mientras que una baja energía de activación sugiere un mecanismo de control por difusión. La energía de activación puede variar entre 15-135 [kJ mol⁻¹], reportándose incluso energías más altas. El valor de la E_a depende de la temperatura estudiada y del valor de la relación Cu²⁺/Cu⁺ presente en el sistema (Bonan, et al., 1981).

A continuación, se desarrollan las ecuaciones de conversión para partículas esféricas en las etapas I, II y III.

2.9.1 DIFUSIÓN A TRAVÉS DE CAPA LÍMITE

Primera etapa del modelo considera la formación de una capa de reactivos que rodea a la partícula, donde el grado de conversión queda descrito en la Ecuación (2.31):

$$\frac{t}{\tau} = Y_E \quad (2.31)$$

τ representa el tiempo requerido para una conversión completa, t es el tiempo asociado a una conversión Y_E .

En etapa ocurre el movimiento de los iones FeCl₂⁺ y de los protones H⁺, procedentes de la disociación del ácido sulfúrico, hacia la capa límite, alcanzando de esta manera la superficie del mineral o bien la capa del producto.

2.9.2 DIFUSIÓN A TRAVÉS DE CAPA DE PRODUCTO

Esta segunda etapa, corresponde a la penetración del reactivo a través de la capa de producto que en un principio no existe, sin embargo, al transcurrir el tiempo se va formando.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 * (1 - Y_E)^{\frac{2}{3}} + 2 * (1 - Y_E) \quad (2.32)$$

En esta difusión participan las dos especies indicadas anteriormente, sin embargo, para el protón es mucho más fácil el transporte, pues posee un tamaño menor en comparación a la FeCl₂⁺. Dicho proceso depende en gran medida de la porosidad y la tortuosidad presente.

2.9.3 REACCIÓN QUÍMICA

Esta etapa corresponde a la reacción química que sucede en la superficie de reacción, que en un principio es la superficie de la partícula y luego avanza hacia el centro de la partícula.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - Y_E)^{\frac{1}{3}} \quad (2.33)$$

Para el caso de la lixiviación agitada, no existe certeza que exista la primera etapa de formación de la capa líquida, debido a las fuerzas a la que está sometida la partícula durante los experimentos. Dicho esto, el tipo de control queda determinado por las Ecuaciones (2.32) y (2.33), las cuales permiten determinar cuál es la que genera más resistencia ante la disolución.

Producto de la reacción química, el protón y el ion férrico, atacan al sólido en la superficie de reacción, logrando extraer cobre desde la calcopirita en forma de iones cúpricos. Esto provoca una reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , además de consumir los protones que acompañaban al ion férrico, por lo cual, se produce la liberación de iones OH^- que son difundidos hacia el exterior de la partícula produciendo un aumento del pH.

2.9.4 DIFUSIÓN HACIA EL EXTERIOR DE LA PARTÍCULA

Al igual que los iones OH^- , los iones cúpricos y ferrosos también se difunden desde el interior de la partícula hacia la solución lixivante, ambos formando compuestos con los iones cloruro en forma de FeCl^+ y CuCl^+ . Ya una vez fuera, el ion ferroso vuelve a ser oxidado en la solución, provocando una reducción de los iones cúprico a iones cuproso, dando comienzo nuevamente al proceso.

Cabe señalar que la difusión de los iones en cada una de las etapas descritas se produce por la diferenciación en la concentración de estos. Cada ion al enfrentar alguna de las capas indicadas, acumula una alta concentración en uno de sus lados, lo que genera un gradiente de concentración, ya que, al otro lado de dicha capa, este mismo elemento presenta una concentración mucho menor. Esto ocurre porque todos los iones tienden a alcanzar igualdad de las concentraciones, provocando una difusión que es capaz de atravesar al sólido, para de esta forma, alcanzar un cierto equilibrio. Pese a esto, la cualidad más importante en la difusión a través del sólido es la porosidad y en especial la tortuosidad, ya que, más que la presencia de poros en su superficie, lo que importa es que tan interconectados se encuentran estos.

2.10 MODELACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS EN UN MINERAL

Existen muchas formas de registrar los resultados, el más común es representar gráficamente el pasante acumulado en por ciento en función del tamaño de partícula. Esto puede hacerse en escala

cartesiana–cartesiana, pero tiene la desventaja de que los puntos en la región de los finos tiendan a congestionarse; para evitar eso, se realiza el cambio de escala a logaritmo– cartesiana.

Es útil, a menudo, representar las distribuciones de tamaño por medio de una función matemática, con el fin de mostrar gráficamente una curva uniforme racional a través de los puntos experimentales, o para encapsular la distribución de tamaño en un menor número de parámetros ajustados, los que pueden utilizarse en otros cálculos como modelado y simulación (Napier-Munn, et al. 2005).

Las dos funciones de distribución de tamaño usadas comúnmente, para la caracterización de los materiales, son las funciones de Gaudin–Schuhmann y Rosin–Rammler (Napier-moon, et al., 2005).

La función de Gaudin–Schuhmann es la distribución más usada en América, y está dada por:

$$P(x) = 100 * \left(\frac{x}{k}\right)^m \quad (2.34)$$

Despejando convenientemente y tomando logaritmos en ambos miembros de la Ecuación (2.34) se obtiene:

$$\log\left(\frac{P(x)}{100}\right) = m \log(x) - m \log(k) \quad (2.35)$$

Como m y k son constantes, es natural que la gráfica de $\log(P(x)/100)$ en función de $\log(x)$ sea una línea recta de pendiente m e intercepto $m \log(k)$. Además, cuando $P(x)=100\%$, $x = k$. Estos dos parámetros caracterizan el tamaño de la muestra.

La función de Rosin–Rammler es la distribución más usada en Europa, y se representa mediante:

$$P(x) = 100 \times \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^n}\right) \quad (2.36)$$

Despejando convenientemente y tomando dos veces logaritmo natural en ambos miembros de la Ecuación (2.36) se obtiene:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{100}{100-P(x)}\right)\right) = n \ln(x) - n \ln(a) \quad (2.37)$$

Los parámetros a y n se obtienen de la pendiente de la línea recta y de la intersección de esta con el eje horizontal correspondiente a $P(x)=63,2\%$, respectivamente, al representar la Ecuación (2.38) en función de la Ecuación (2.39), así por ende, la Ecuación (2.38) se transforma en la variable dependiente (Y), mientras que la Ecuación (2.39), se transforma en la variable independiente (X).

$$\ln\left(\ln\left(\frac{100}{100-P(x)}\right)\right) = Y \quad (2.38)$$

$$\ln(x) = X \quad (2.39)$$

Ambas constantes completan la descripción de la distribución de tamaños de la muestra.

En contraste a la distribución de Gaudin–Schuhmann, la función de Rosin– Rammler, usualmente, es el que mejor se ajusta para un intervalo de tamaño de partículas gruesas, siendo su principal desventaja, apoyarse en una forma compleja de la función de distribución y por consiguiente la necesidad de coordenadas especiales para su representación gráfica. Sin embargo, la función Rosin– Rammler, se utiliza generalmente para describir las distribuciones de tamaño en el procesamiento de minerales.

Existen algunas formas funcionales que se ajustan razonablemente a los datos experimentales, y una de ellas es la función propuesta por (Ouchterlony, 2003), denominada función Swebrec, cuya expresión matemática está dada por:

$$P(x) = 10 \times \left\{ \frac{1}{1 + \left[\frac{\ln\left(\frac{X_{max}}{x}\right)}{\ln\left(\frac{X_{max}}{X_{50}}\right)} \right]^b} \right\} \quad (2.40)$$

Para $0 < X < X_{max}$. Esta función de distribución acumulativa puede tomar cualquier valor entre 0 – 100% y, cuando $X=x_{max}$, $P(x)=100\%$ y $X=x_{50}$, $P(x)=50\%$ (Ouchterlony, 2010). La función ofrece un excelente ajuste para tamaños de partículas comprendidos entre 0,5 – 500 [mm], con una bondad de ajuste promedio R^2 de $0,997 \pm 0,001$ (Ouchterlony, 2005)

2.11 CHANCADO QUÍMICO

Un factor importante para considerar es la posibilidad de que al penetrar las soluciones por las micro-fisuras que existen en las partículas, en especial las más finas, se produzca un proceso llamado “chancado químico”, el cual, genera partículas mucho más finas que aquellas contenidas en el

mineral de cabeza. La Figura 2.22 presenta la granulometría de minerales antes y después de la lixiviación, observándose que por efecto del chancado químico puede producirse una variación en la fracción de arenas y finos.

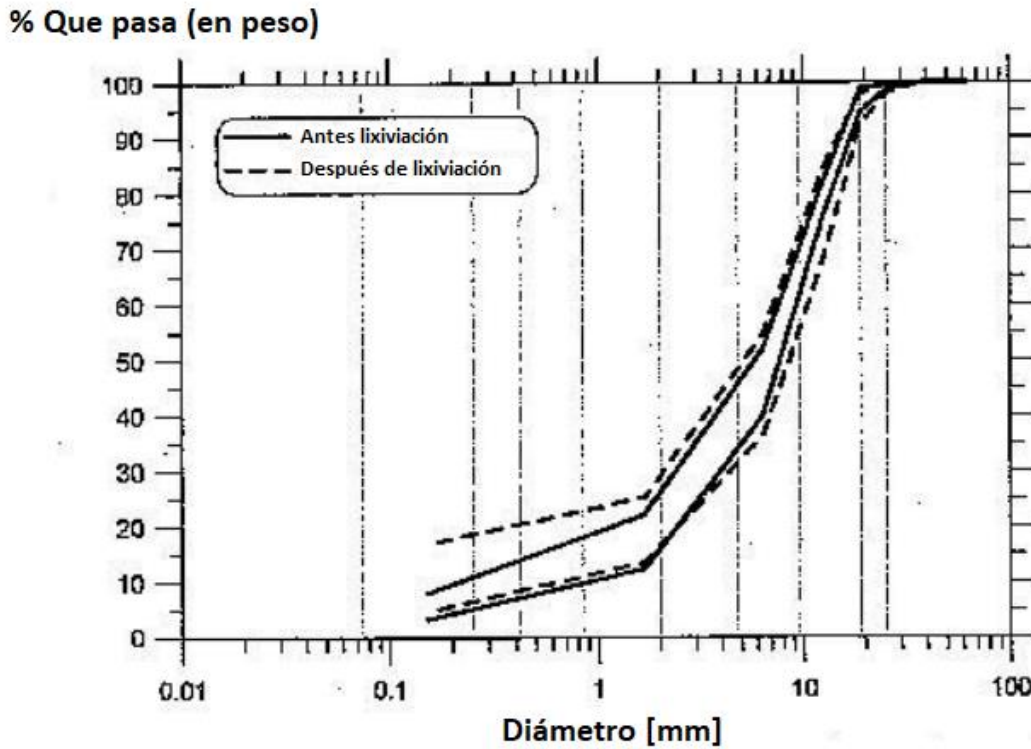


Figura 2.22: Variación de la granulometría debido a chancado químico (Bard, 2004)

Debe tenerse en cuenta que el chancado químico ocurrirá en los minerales en mayor o menor cantidad, dependiendo de la ley del mineral y de los componentes de la ganga (conjunto de minerales que no contiene el metal a explotar), ya que, algunos de ellos también podrían lixivarse. Se espera que mientras mayor sea la ley del mineral, y la ganga presente mayor cantidad de minerales lixiviables, mayor será el chancado químico que presente (Jaramillo, 2018)(Lopez, 2012).

Este tipo de chancado corresponde a una importante fuente de estudio, debido a que tiene gran relevancia en el comportamiento de la granulometría del mineral, y por ende, en los procesos de lixiviación, en especial dentro de la estabilidad y drenaje de las pilas de lixiviación, en donde afecta especialmente la permeabilidad del mineral en el tiempo debido al aumento en el porcentaje de finos.

CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 MINERALES Y REACTIVOS

3.1.1 MUESTRA DE CABEZA

El mineral correspondió a calcopirita procedente de la Minera “Dos Amigos” perteneciente al Grupo Centro Minero (CEMIN). Creada en 1982, (CEMIN) es una compañía de la mediana minería dedicada a la extracción y procesamiento de cobre y oro. Cuenta con operaciones en Catemu y Pullalli, en la Región de Valparaíso, y Domeyko, en la Región de Atacama.

Actualmente, la Planta Dos Amigos, no está operando a su máxima capacidad, por lo que frente a la propuesta de dar un reinicio operativo al proceso de producción de cátodos es necesario, además de nuevas obras, que incluyen nuevas áreas de lixiviación denominadas sector N°9 y N°10, la realización del remanejo de las pilas de lixiviación existentes, construcción de la sala de bombas y cerco perimetral, se suma la incorporación de un subproceso de producción de sulfato de cobre. Para operar cloruro se debe realizar una mantención exhaustiva a todas las instalaciones existentes.

Una vez finalizadas las modificaciones, se espera que Dos Amigos, planta ubicada a 3 [km] al sur de la localidad de Domeyko, en la comuna de Vallenar, alcance una producción de 10.000 [t mes⁻¹] de cobre fino (cátodos de cobre).

3.1.2 REACTIVOS Y PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN PARA LAS SOLUCIONES REFINO Y LIXIVIANTE.

Los insumos utilizados para la realización de esta experiencia se encuentran descritos en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Especificación de los reactivos utilizados.

Reactivo	Fórmula química	Consumo [g]	Pureza [%]
Mineral	$CuFeS_2$	15.000	99,7
Sulfato cúprico	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1,1	99,7
Sulfato ferroso	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	14,5	99,5
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	214,8	98,5
Agua desionizada	H_2O	20.000	99,9
Cloruro de sodio	$NaCl$	155,4	Grado analítico
Agua oxigenada	H_2O_2	182	99,9

Ambos sulfatos fueron utilizados para generar una solución refino, prevista para la humectación del mineral durante el pretratamiento químico. Sus concentraciones y la cantidad usada de los demás insumos se encuentran detalladas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Cantidad de reactivos utilizados para la fabricación del refino.

Insumo	Fórmula química	Cantidad
Cúprico [g L ⁻¹]	Cu^{2+}	0,3
Ferroso [g L ⁻¹]	Fe^{2+}	4,2
Agua desionizada [ml]	H_2O	1.000
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Hasta alcanzar un ph 1,5

Para formar el refino se debió verter una dosis de ácido sulfúrico al agua desionizada hasta alcanzar un pH igual a 1,5, luego, se adicionaron las concentraciones de sulfato descritas en la Tabla 3.2.

Por otro lado, se preparó una abundante cantidad de agua acidificada mediante la adición del ácido sulfúrico en agua desionizada hasta que esta alcanzase un pH igual a 1,5. Esta última solución fue la utilizada para el lavado del mineral grueso y fino. Cabe destacar que, para el mineral fino, se agregó cloruro de sodio hasta alcanzar una concentración de 20 [g L⁻¹].

Concluido lo anterior, se debió medir el potencial redox y pH alcanzado por ambas soluciones.

3.2 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

El mineral de cabeza fue sometido a dos ataques químicos, el primero orientado a determinar la solubilidad de las especies de cobre en medio ácido sulfúrico, y el segundo, orientado a registrar el cobre total usando un medio nítrico. La concentración de cobre en la solución fue establecida mediante el uso de la espectrofotometría de absorción atómica.

3.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Las pruebas de caracterización física tuvieron como objetivo conocer los parámetros físicos característicos del mineral y de algunos insumos que fueron utilizados en el desarrollo del experimento.

3.3.1 IDENTIFICACIÓN DE LA HUMEDAD DE IMPREGNACIÓN DEL MINERAL

La humedad de impregnación se define como la cantidad de humedad que es absorbida por los ripios luego de ser humectados, sin llegar a ser inundado o sobresaturado por el agente humectante. También se puede definir como la cantidad de agua que retienen los ripios.

El objetivo de esta prueba fue determinar los valores referenciales de la humedad de impregnación tanto para el mineral bajo 212 [um], como para aquel comprendido por debajo de 12,7 [mm], posibilitando la adición de ácido sulfúrico y refino en cantidades tales, que permitieran humectar el mineral hasta el grado de saturación.

Para calcular la humedad de impregnación de un mineral, se utilizó la Ecuación (3.1):

$$Hi[\%] = \frac{\text{Masa de mineral humedo [g]} - \text{Masa de mineral seco [g]}}{\text{Masa de mineral seco [g]}} * 100 \quad (3.1)$$

Sin embargo, dado la heterogeneidad del mineral, se dispuso del siguiente procedimiento para conocer la cantidad máxima de humedad que era capaz de absorber el mineral. Dicho procedimiento se realizó por separado, tanto para el mineral bajo 12,7 [mm] (mineral grueso), como para aquel con tamaño de partículas menores a 212 [um] (mineral fino).

- i. Se consideraron dos muestras de mineral seco de 500 [g] cada una, correspondiendo la primera a mineral chancado bajo 12,7 [mm], y la segunda a mineral bajo 212 [um].
- ii. Se depositó cada muestra en una carpeta para rolear el mineral.
- iii. Se adicionó agua durante la etapa de roleo del mineral, tomando registro de la cantidad vertida, hasta alcanzar un nivel de saturación máximo, que no generase restos de agua por sobre la carpeta. Dicho proceso fue realizado mediante ensayo y error.
- iv. Finalmente, se registró la totalidad de la masa de agua adicionada, para sumarla a los 500 [g] de mineral seco, con el objetivo de reemplazar los valores obtenidos en la Ecuación (3.1).

3.3.2 DENSIDAD APARENTE DEL MINERAL FINO Y GRUESO

La densidad aparente es una magnitud que se aplica a materiales porosos, los cuales forman cuerpos heterogéneos con intersticios de aire u otra sustancia normalmente más ligera, de forma que la densidad total del cuerpo es menor que la densidad del material poroso si se compactase.

Para el cálculo de la densidad aparente del mineral, se dispuso de una probeta graduada con un diámetro lo suficientemente grande, tal que, permitiera contener mineral con un tamaño igual o menor a 12,7 [mm], para luego aplicar el siguiente procedimiento.

- I. Separar dos muestras de mineral mediante roleo y cuarteo de 500 [g] cada una, correspondiente a mineral bajo 212 [um] y bajo 12,7 [mm].
- II. Adicionar cada muestra al interior de sus respectivas probetas, tratando de que el mineral se distribuya lo más posible en su interior, de tal manera de facilitar la lectura del volumen que este ocupa.
- III. Una vez distribuido, tomar nota del volumen ocupado por el mineral, y reemplazar los valores en la Ecuación 3.2.

$$\text{Densidad aparente} \left[\frac{g}{cm^3} \right] = \frac{\text{Masa de mineral [g]}}{\text{Volumen ocupado [cm}^3]} \quad (3.2)$$

Dicho procedimiento debió ser realizado por separado para el mineral fino y grueso.

3.3.3 DENSIDAD DE LA SOLUCIÓN REFINO

Para determinar la densidad de la solución refino, se utilizó un picnómetro siguiendo los pasos presentados a continuación.

- I. Pesar el picnómetro vacío.
- II. Agregar el refino en su interior y volver a pesar el picnómetro.
- III. Calcular la diferencia de peso entre el picnómetro vacío y el picnómetro con el refino.
- IV. Reemplazar dicha diferencia en la Ecuación (3.3) considerando el volumen del picnómetro detallado en su costado.
- V. Tomar en cuenta la temperatura del laboratorio para determinar la densidad.

$$\text{Densidad del refino} \left[\frac{g}{cm^3} \right] = \frac{\text{Diferencia de masas [g]}}{\text{Volumen del picnómetro [cm}^3\text{]}} \quad (3.3)$$

3.3.4 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA

Con la finalidad de establecer una curva de distribución granulométrica que permita caracterizar el mineral recibido, se realizó una distribución granular de acuerdo con el procedimiento detallado a continuación.

- I. Separar una muestra de 1 [Kg] del mineral recibido.
- II. Tamizar dicho mineral en húmedo, malla por malla, siguiendo la serie de tamices ASTM.
- III. Secar el mineral retenido en cada malla por 24 [h] a una temperatura de 80 [°C].
- IV. Pesar el mineral seco retenido en cada malla, de tal forma de establecer qué porcentaje de la muestra fue retenida.
- V. Obtener el porcentaje de mineral que logra traspasar cada una de las mallas, y luego mediante la función de ajuste de Swebrec, graficar la curva de distribución en base al tamaño característico en el eje de las abscisas, y la función acumulada bajo tamaño en el eje de las ordenadas.
- VI. Contando con la función de Swebrec, descrita en la Ecuación (2.40), se establecen los ajustes para los dos ejes de la curva de distribución, que se describen a continuación.

$$\text{Eje de las abscisas} = \text{Ln} \left(\text{Ln} \left(\frac{\text{Diámetro de partícula máximo}}{\text{Diámetro de partícula}} \right) \right) = \xi \quad (3.4)$$

$$\text{Eje de las ordenadas} = \text{Ln} \left(\frac{100}{\text{acumulado pasante}} - 1 \right) = F(\xi) \quad (3.5)$$

3.4 PRETRATAMIENTO Y LAVADO EN BOTELLA PARA MINERAL BAJO ½ PULGADA

Para la mejor comprensión del procedimiento experimental, se dispuso de un protocolo definido en la sección de anexos, con la finalidad de describir aquellas etapas comunes dentro de cada uno de los ensayos estudiados en este apartado, estableciendo condiciones para el pretratamiento químico del mineral, de tal forma de obtener una mayor objetividad y comparabilidad de resultados, sobre todo en cuanto a la extracción de cobre. Sin embargo, existieron condiciones particulares dentro de algunos ensayos que no fueron descritos en dicho protocolo, por lo que serán indicadas en cada ensayo.

3.4.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO DE SODIO EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO.

En este ensayo se buscó identificar cómo afecta la cantidad de cloruro de sodio sólido, adicionado al mineral durante el pretratamiento químico, en la disolución de cobre a partir de la calcopirita. Para esto, se dispuso de tres muestras mineralógicas de 1 [kg] cada una, para ser pretratadas con distintas cantidades de NaCl y otros insumos detallados en la Tabla 3.3. Para la adición de estos insumos, fue implementado el protocolo experimental detallado en la sección de anexos sin ningún tipo de modificaciones, siguiendo el procedimiento observado en la Figura 3.1.

Tabla 3.3: Cantidad de insumos utilizados para las distintas muestras, considerando el uso de NaCl, ácido sulfúrico en un 100% (CEA), refino como agente humectante hasta lograr el punto de saturación en las muestras y agua acidificada para el lavado.

Insumos	Muestra 10 [kg t ⁻¹] de NaCl	Muestra 20 [kg t ⁻¹] de NaCl	Muestra 30 [kg t ⁻¹] de NaCl
H ₂ SO ₄ [kg t ⁻¹]	18,97	18,97	18,97
Refino [kg t ⁻¹]	94,03	94,03	94,03
Agua acidificada [ml]	625	625	625

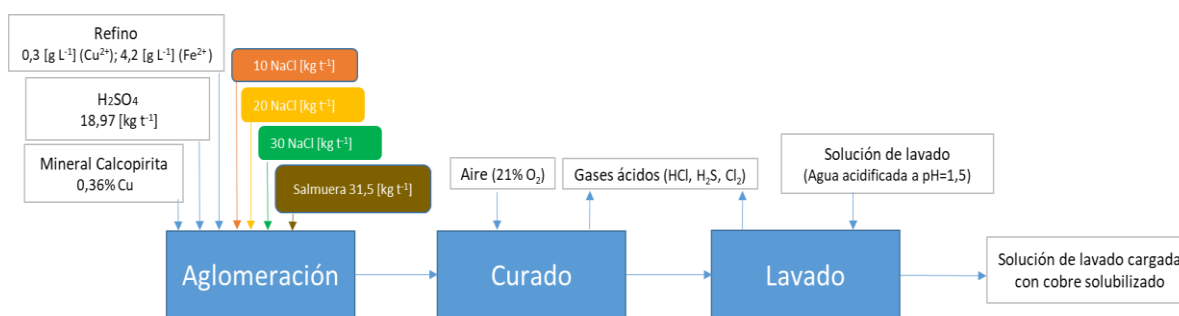


Figura 3.1: Diagrama de flujo del proceso de pretratamiento químico y lavado de mineral calcopirita Dos amigos predispuerto para este ensayo, con las distintas cantidades de cloruro de sodio y dosis fijas de ácido sulfúrico y refino. Se consideraron 15 días de reposo durante el curado. Tanto la solución refino en la aglomeración como el agua acidificada en el lavado, fueron agregadas a temperatura ambiente.

3.4.2 USO DE SALMUERA SOBRESATURADA EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO

La utilización de salmuera buscaba identificar alguna variabilidad en la extracción de cobre al modificar la técnica de adición del cloruro de sodio en el mineral, agregando dicha sal, por intermedio de una salmuera sobresaturada y no de manera sólida tal como fue realizado en el ensayo anterior. La cantidad de insumos utilizados se detallan en la Tabla 3.4, siendo en su mayoría similares al ensayo (3.3.1)

Tabla 3.4: Para este estudio no se consideró el uso de refino.

Insumos	Cantidades
Mineral [Kg]	1
Salmuera sobresaturada [kg t ⁻¹]	113,34
H ₂ SO ₄ [kg t ⁻¹]	18,97
Agua acidificada [ml]	625

El protocolo experimental, indicado en la sección de anexos, solo fue modificado en el PASO II, ya que este paso, estaba referido a la técnica de adición de NaCl y la humectación con refino. Sin embargo, se mantuvieron todos los demás pasos para las etapas subsecuentes tal como se ve en la Figura 3.1.

3.4.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO

En esta etapa se buscaba identificar la influencia de la cantidad de ácido sulfúrico, agregado en la aglomeración, en la disolución de cobre a partir de la calcopirita. Para esto, se decidió aumentar las cantidades de H₂SO₄ en valores proporcionales al Consumo estándar de ácido (CEA). Se consideraron aquellas dos cantidades de cloruro de sodio sólido que presentaron una mayor efectividad en la extracción de cobre, según el experimento (3.3.1), correspondientes a 20 [kg t⁻¹] y 30 [kg t⁻¹], pudiendo abarcar un mayor rango de posibilidades que permitan identificar como interactúan el ácido y la sal en conjunto.

La adición de ácido sulfúrico se efectuó tomando como base el consumo estándar de ácido (CEA) definido para el mineral, correspondiente a 18,97 [kg t⁻¹]. Las cantidades utilizadas de este ácido fueron equivalentes al 100%, 150% y 200% del (CEA) para ambas cantidades de sal (20 [kg t⁻¹] y 30 [kg t⁻¹]).

Las condiciones de ventilación durante la etapa de reposo correspondieron a aireación natural, mientras que, las cantidades de refino y agua acidificada utilizadas se encuentran detalladas en la Tabla 3.5 y 3.6, según las distintas dosis de sal.

Tabla 3.5: Cantidad de insumos utilizados en muestras de 1 [kg] de mineral, con dosis fijas de cloruro de sodio entorno a 20 [kg t⁻¹] y distintas proporciones de ácido sulfúrico y refino. El volumen del agua acidificada y del mineral se encontraban en una relación 1:1.

Insumos	Muestra 100% CEA	Muestra 150% CEA	Muestra 200% CEA
H ₂ SO ₄ [kg t ⁻¹]	18,97	28,46	37,94
Refino [kg t ⁻¹]	94,03	84,47	74,84
Agua acidificada [ml]	625	625	625

Tabla 3.6: Cantidad de insumos utilizados en muestras de 1 [kg] de mineral, con dosis fijas de cloruro de sodio entorno a 30 [kg t⁻¹] y distintas proporciones de ácido sulfúrico y refino. El volumen del agua acidificada y del mineral se encontraban en una relación 1:1.

Insumos	Muestra 100% CEA	Muestra 150% CEA	Muestra 200% CEA
H ₂ SO ₄ [kg t ⁻¹]	18,97	28,46	37,94
Refino [kg t ⁻¹]	94,03	84,47	74,84
Agua acidificada [ml]	625	625	625

Para el presente ensayo, se decidió implementar el protocolo experimental establecido en la sección de anexos sin ningún tipo de modificación, siguiendo la secuencia mostrada en la Figura 3.2.

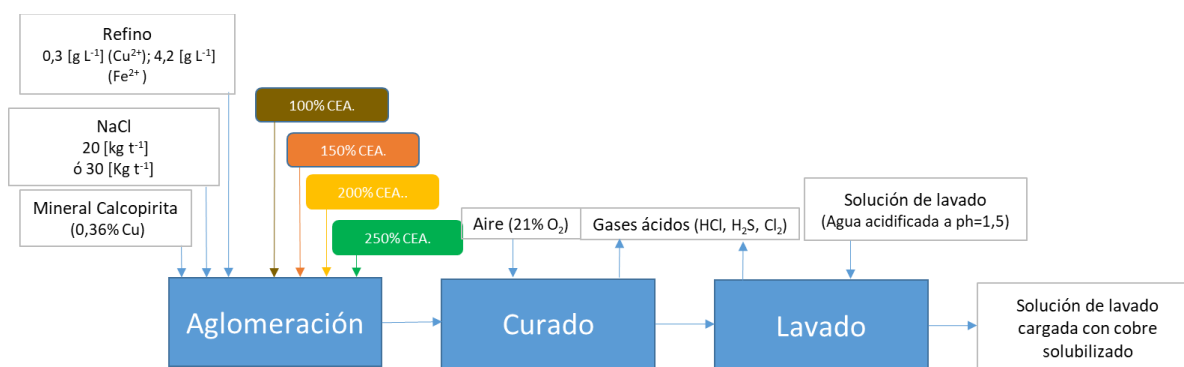


Figura 3.2: Diagrama de flujo del proceso de pretratamiento y lavado de mineral calcopirita Dos amigos predispuesto para este ensayo, considerando las distintas cantidades de ácido sulfúrico y de NaCl, con un periodo de reposo de 15 días. Se consideró agua acidificada a pH 1,5 y su utilización fue realizada a temperatura ambiente, al igual que la adición de refino en el pretratamiento químico.

3.4.4 EFECTO DE LA AIREACIÓN DEL MINERAL DURANTE EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO.

La implementación de este ensayo consistía en conocer el efecto de la aireación del mineral, durante el curado, en la disolución de cobre desde la calcopirita. Para esto, fueron consideradas las mismas cantidades establecidas en la Tabla 3.3, con la sola modificación de las condiciones de ventilación durante el reposo, dado que, posterior a la adición de dichos insumos, el mineral fue vertido dentro de una bolsa sellada de tal manera de evitar todo tipo de contacto con el aire.

Para este ensayo, el protocolo experimental, detallado en la sección de anexos, presentó algunas modificaciones, como en el PASO III, en donde se habla acerca de la oxigenación del aglomerado, o

en el PASO VII, ya que no se realiza una medición de potencial redox ni de acidez, así como tampoco se realizan análisis químico por Cloro total, Fierro total y ion ferroso, o en el PASO VIII, pues el mineral no fue tamizado. Pese a esto, el ensayo cumplió con el protocolo en todos los demás pasos, siguiendo el patrón mostrado en la Figura 3.1.

3.4.5 EFECTO DEL AGUA OXÍGENADA EN LA SOLUCIÓN DE LAVADO

Este ensayo intentaba identificar alguna mejoría en la cinética de disolución del cobre contenido en la calcopirita, al considerar una solución de lavado constituida por agua acidificada a pH 1,5 y agua oxigenada 30 volúmenes, ambas en una relación 80/20 (v/v) respectivamente.

Las cantidades de cloruro de sodio y ácido sulfúrico utilizadas en este estudio fueron las definidas como óptimas para el pretratamiento químico del mineral a partir de los ensayos anteriores, correspondiendo estas a 20 [kg t⁻¹] de cloruro de sodio y 100% (CEA). La cantidad de refino, agua acidificada y oxigenada se describen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Cantidad de insumos considerados para una muestra de 1 [kg] de mineral. Todos los insumos fueron utilizados a temperatura ambiente.

Insumos	Cantidad
Refino [kg t ⁻¹]	94,10
Agua acidificada [ml]	500
Agua oxigenada [ml]	125

Este ensayo rompió con el protocolo experimental, ubicado en el anexo, en el PASO V, dado que la solución de lavado está compuesta por agua acidificada y oxigenada, y en el PASO VIII, pues no se realizaron tamizajes con el mineral al final del proceso, sin embargo, respetó dicho protocolo en todos los demás pasos.

3.4.6 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA RESPUESTA DEL TEST EMELA

En este ensayo se buscaba identificar alguna relación entre el tamaño de partícula del mineral, pretratado químicamente, y la disolución de cobre. Dado esto, el mineral recibido fue sometido a molienda hasta alcanzar una granulometría con un 100% - #70 ASTM, para luego ser pretratado con las mismas cantidades de cloruro de sodio y ácido sulfúrico utilizadas en la Tabla 3.3, pues de esta forma, era posible comparar ambos ensayos para establecer alguna relación.

Dado que el tamaño del mineral estaba por debajo de los 212 [um], la humedad de impregnación de este era distintas a la del mineral grueso, por lo que fue necesario utilizar una mayor cantidad de refino para lograr la saturación del mineral. Este menor tamaño también generó un aumento en el consumo de agua acidificada para el lavado, pues la densidad aparente del mineral también cambió. Las dosis utilizadas se detallan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Cantidades aplicadas de cada reactivo al mineral.

Reactivos	Muestra 5.1	Muestra 5.2	Muestra 5.3
Mineral [kg]	1	1	1
NaCl [kg t ⁻¹]	10	20	30
H ₂ SO ₄ [kg t ⁻¹]	18,97	18,97	18,97
Refino [kg t ⁻¹]	329,03	329,03	329,03
Solución de lavado [ml]	769	769	769

Para este proceso, se consideró un paso previo a la adición de reactivos, que consistía en moler el mineral recibido hasta alcanzar la granulometría deseada. Pese a esto, el procedimiento cumplió con el protocolo experimental definido en el anexo, excepto en el Paso VIII, dado que no tenía sentido.

3.5 LIXIVIACIÓN AGITADA DE MINERAL FINO UTILIZANDO TEST EMELA

El presente apartado intentaba conocer el comportamiento de la disolución de cobre desde el mineral de calcopirita, tomando como variable el tamaño de la partícula, la presencia de iones cloruro en la solución lixiviante y los tiempos de reposo utilizados en el pretratamiento químico.

La metodología utilizada para esta parte del estudio estuvo basada en la técnica desarrollada por el departamento de ingeniería metalúrgica y de materiales (DIMM), de la Universidad Técnica Federico Santa María, denominada Extracción Máxima de Especies por Lixiviantes Agresivos (EMELA®), de tal manera de poder establecer la máxima extracción de cobre desde minerales refractarios (óxidos complejos y sulfuros) en una lixiviación ácida convencional. Dicho procedimiento se describe en la Figura 3.3.

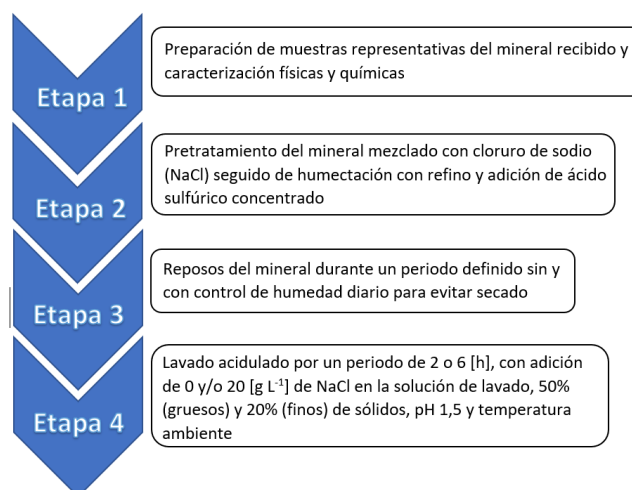


Figura 3.3: Etapas del Test EMELA

Esta técnica se fundamenta en el uso de medios lixiviantes altamente agresivos, como lo son el medio $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ para formar ácido hiperclorico mediante lixiviación agitada, lo que permite identificar el nivel de extracción cobre/ferro a partir del mineral.

Se consideró la utilización del medio $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$, puesto que un ataque “in situ” del mineral por parte del ácido clorhídrico generado, se vería favorecido producto de las reacciones exotérmicas entre el ácido con el agua y los sulfuros, beneficiando la extracción.

3.5.1 EFECTO DE LA PRESENCIA DE IONES CLORURO EN LA SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN DEL MINERAL PRETRATADO QUÍMICAMENTE

Se consideraron cuatro cantidades de cloruro de sodio distintas para ser incorporadas al mineral durante el pretratamiento químico. Para cada una de estas dosis de NaCl , se prepararon dos muestras de mineral, para de esta manera poder realizar un lavado con agua acidulada clorurada y otra con agua acidulada, ambas a pH 1,5. El mineral utilizado correspondió a calcopirita procedente de minera “Dos amigos” con una granulometría en un 100% - #70 ASTM

El estudio fue realizado aplicando el Test EMELA, mostrado en la Figura 3.3, bajo ciertos ajustes detallados a continuación.

- Etapa 1. Separar ocho muestras representativas, considerando las distintas dosis de NaCl .
- Etapa 2. Para el pretratamiento químico, utilizar cloruro de sodio en dosis de 0 [kg t^{-1}], 5 [kg t^{-1}], 10 [kg t^{-1}] y 16 [kg t^{-1}]. Posteriormente, adicionar 18,97 [kg t^{-1}] de ácido sulfúrico, equivalentes al 100 % (CEA), y luego agregar refino hasta saturar cada muestra.
- Etapa 3. Considerar un reposo de 15 días, sin control de humedad.
- Etapa 4. Considera la solución de lavado acidulada con presencia de iones cloruro (según lo descrito en la Figura 3.3) y sin presencia de estos.
- Etapa 5. Los puntos de análisis deben ser tomados solo al final del proceso.

3.5.2 EFECTO DEL TIEMPO DE REPOSO DURANTE EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO.

Este ensayo intentaba identificar alguna relación entre el tiempo de reposo durante el curado y la posterior extracción de cobre. Para esto, fue necesario realizar un lavado agitado con salmuera acidificada al mineral pretratado.

El mineral recibido “Dos amigos” fue sometido a molienda hasta alcanzar un tamaño de partícula con un 100% - # 70 ASTM, para ser pretratadas químicamente y luego sometido al lavado según la Figura 3.3 (test EMELA).

Cabe señalar que al test EMELA, se le aplicaron ciertas modificaciones, las cuales, son descritas a continuación.

- Etapa 1. Preparar cuatro muestras representativas del mineral de cabeza.
- Etapa 2. Utilizar 16 [kg t⁻¹] de cloruro de sodio, 18,97 [kg t⁻¹] de ácido sulfúrico y refino hasta saturar el mineral.
- Etapa 3. Las cuatro muestras se someten a diferentes tiempos de reposo durante el pretratamiento químico, siendo estos de 2 [d], 7 [d], 14 [d] y 21 [d]. Se utiliza control de humedad.
- Etapa 4. Los puntos de análisis son tomados al final del proceso.

3.6 CONTRASTE DE RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LOS RESULTADOS DE BENCH DE CINÉTICAS DE LIXIVIACIÓN DE SÚLFUROS DE COBRE A ESCALA PLANTA PILOTO.

Se realizó un benchmarking de resultados de cinéticas de lixiviación de diferentes sulfuros de cobre, dominantes en primarios o secundarios, con la finalidad de contrastar los resultados obtenidos experimentalmente a escala de laboratorio utilizando la zona de control químico a la que se aplicó el modelo de núcleo recesivo para cuantificar la pendiente asociada a la constante de reacción de química.

Principalmente a través de este contraste, se buscaba establecer si los fenómenos de disolución de las capas de productos de reacción observadas en el lavado ácido, sin y con NaCl, se reproducen a una escala experimental mayor como lo es el pilotaje de cinéticas de lixiviación en columnas de 3 [m] y 0,2 [m] de diámetro.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL MINERAL DE CABEZA

La Zona de Alteración de Domeyko, presenta mineralización de cobre con oro subordinado que se relaciona, principalmente, a los núcleos de alteración potásica Dos Amigos, Tricolor y a la Brecha Marisol. La mineralización de cobre ocurre en sulfuros hipógenos, sulfuros supérgenos y minerales oxidados de cobre. En un perfil vertical desde superficie al fondo del rajo abierto de Dos Amigos se distinguen 4 zonas, tal como se muestra en la Figura 4.1: (1) Zona lixiviada, (2) zona de óxidos (3) zona de enriquecimiento supérgeno y (4) zona de minerales primarios. El yacimiento se dejó de explotar cuando se alcanzó la zona (4), operando en la zona (3) con la técnica de biolixiviación del mineral.

La sobreimposición de eventos hidrotermales, reflejan los contenidos de cobre. El análisis de muestras en la zona potásica hipógena evento temprano, la ley de cobre no sobrepasa a 0,3%, aunque, una muestra reportó hasta 0,8 [g t⁻¹] Au. En áreas con alteración fílica las leyes de cobre son hasta 0,4% Cu y hasta 0,34 [g t⁻¹] Au. Sin embargo, las leyes del mineral con calcosina que se trató en la planta de Dos Amigos están en el orden de 1,25 % Cu, es decir el proceso de enriquecimiento supérgeno triplicó y hasta cuadruplicó las leyes hipógenas de cobre. Las leyes de sulfuros en el evento tardío son menores a 0,3% Cu, estarían asociadas a zonas de lixiviación. Dentro de la zona con alteración propilítica la pirita es el sulfuro más común con ocurrencias locales de calcopirita diseminada.

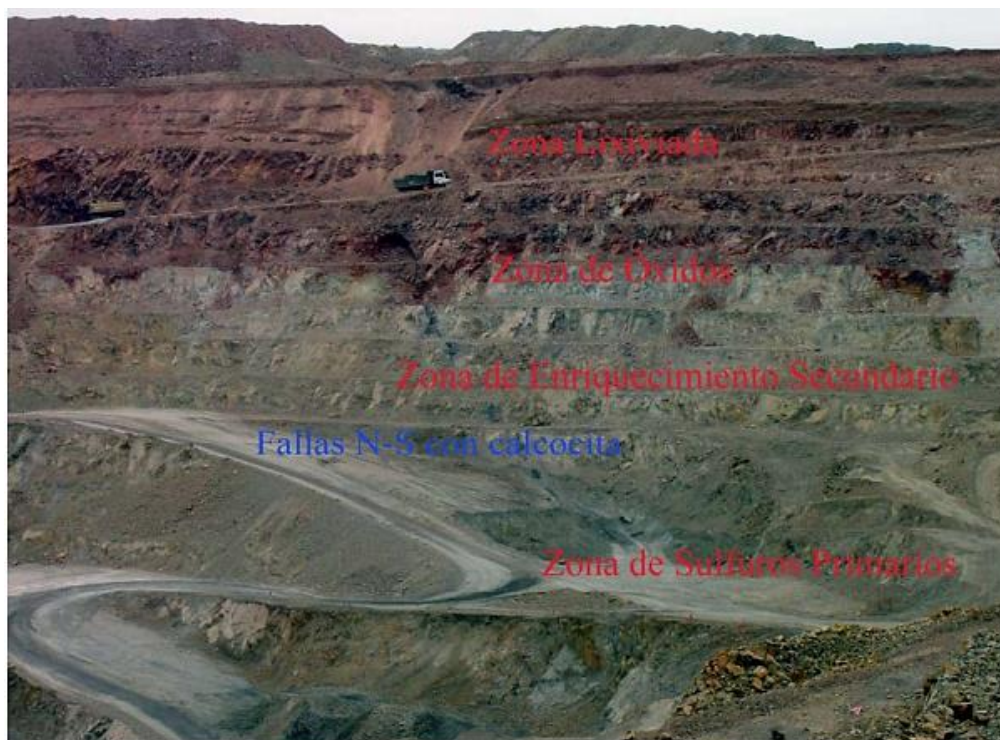


Figura 4.1: Zona de sulfuros primarios (calcopirita-bornita), zona de enriquecimiento secundario (calcosina, calcopirita, pirita). Falla con calcosina-pirita.

El análisis mineralógico del mineral calcopirítico “Dos amigos”, se encuentra descrito en la Tabla 4.1, en donde se aprecia la proporción de cada una de ellas categorizadas en minerales sulfurados, oxidados y no metálicos.

Resulta importante destacar que la principal especie portadora de hierro, después de la calcopirita, es la pirita con un 3,12%. Sin embargo, se sabe que la solubilidad de este compuesto en medio ácido cloruro es extremadamente baja. En relación con la contribución de hierro en la solución por sus correspondientes óxidos, la hematita y magnetita tienen una pobre solubilidad en medio ácido. En consecuencia, los principales aportes de hierro a la solución serían provenientes de la lixiviación de la calcopirita y de la limonita. No obstante, se ha indicado que es posible extraer hasta un 12% del hierro contenido en la pirita con 4 M NaCl + 0,1 M HCl, a 65 [°C] y 0,5 M Cu²⁺. Además, se pudo establecer que este proceso se rige por un mecanismo electroquímico, debido a que se encuentra fuertemente influenciado por el potencial que se establece en el sistema. Los resultados de los ensayos de oxidación de ion cuproso en medio cloruro indicaron que la temperatura fomenta la regeneración del agente oxidante (oxidación del ion cuproso), mientras que el aumento de la concentración de este ion la dificulta (Jaramillo, 2018).

Tabla 4.1: Distribución mineralógica expresados en porcentajes en peso declaradas por “Dos amigos”

Grupos mineralógicos	Fórmula química	Representatividad en mineral
Calcopirita	$CuFeS_2$	0,84%
Calcosina	Cu_2S	0,01%
Covelina	CuS	0,02%
Brochantita	$Cu_4(SO)_4(OH)_6$	0,07%
Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$	0,02%
Pirita	FeS_2	3,12%
Galena	PbS	0,00%
Esfalerita	$Zn_{0,95}Fe_{0,05}^{2+}S$	0,00%
Magnetita	Fe_3O_4	0,45%
Hematita	Fe_2O_3	0,42%
Limonita	$FeOH$	0,08%
Rutilo	TiO_2	0,2%
Arcilla	$Al_4(Si_4O_{10})OH_3$	6,87%
Clorita	$(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, H_2O]$	3,00%
Apatito	$Ca_5(PO_4)_3F$	0,24%
Alunita	$KAl_3(SO_4)_2OH_6$	0,91%
Calcita	$CaCO_3$	0,53%
Sericita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	10,13%
Plagioclasa	$NaAlSi_3O_8$	8,25%
Feldespato	$NaAlSi_4O_8$	20,62%
Biotita	$K(Mg, Fe_3^{2+})AlSi_3O_{10}(OH, F)_2$	3,93%
Cuarzo	SiO_2	35,69%
Epidota	$CaSrAl_2Fe^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$	2,97%
Turmalina	$NaMg_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$	1,36%
Jarosita	$KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$	0,27%
Total		100%

Para determinar la relevancia de las especies de cobre presentes, se determina el peso relativo de cada especie según el contenido total de cobre, descrito en la Figura 4.2.

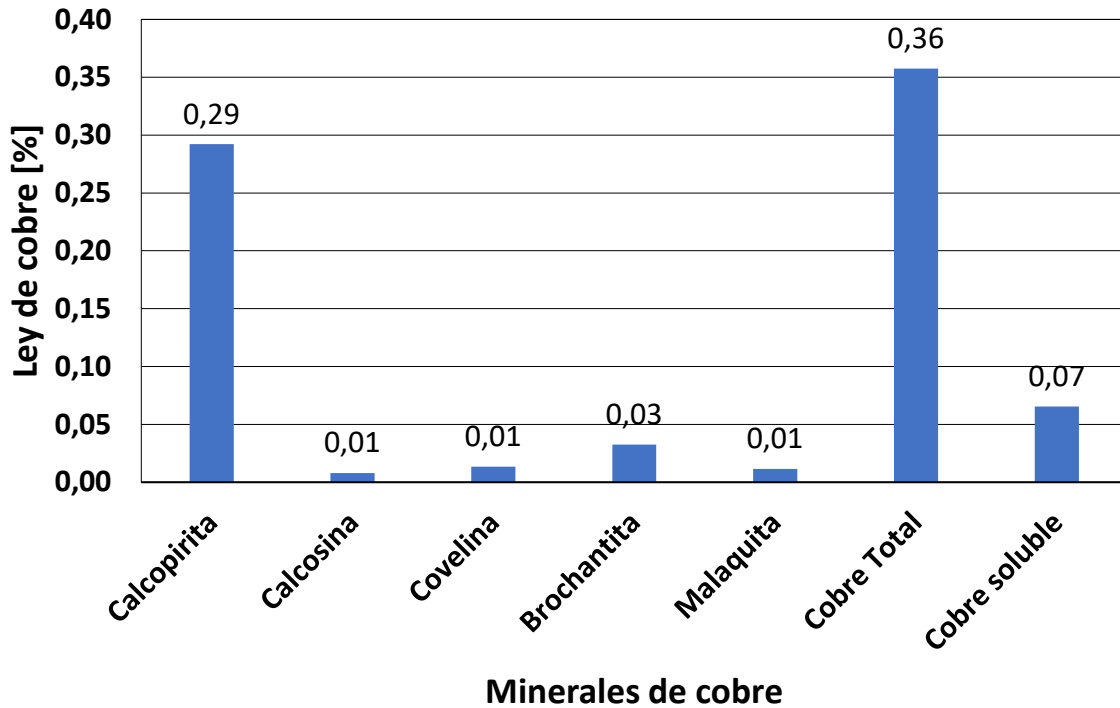


Figura 4.2: Ley de cobre por cada especie mineralógica junto a la ley de cobre total y ley de cobre soluble.

Tabla 4.2: Propiedades físicas del mineral.

Propiedad	Valor
Humedad natural [%]	0,12
Humedad de impregnación finos [%]	34,8
Humedad de impregnación a los gruesos [%]	11,3
Densidad absoluta [g ml ⁻¹]	2,8
Densidad aparente finos [g ml ⁻¹]	1,3
Densidad aparente gruesos [g ml ⁻¹]	1,6
Consumo estándar de ácido [kg t ⁻¹]	18,97

Tabla 4.3: Propiedades químicas del mineral.

Propiedad	Valor
Ley de cobre soluble [%]	0,07
Ley de cobre total [%]	0,36

El mineral se encuentra en su totalidad con un tamaño inferior a 12,7 [mm] (1/2 pulg), con una distribución de tamaños de acuerdo con la Figura 4.3. En esta figura se puede observar que el D_{80} =

10,03 [mm], $D_{50} = 6,62$ [mm] y $D_{25} = 3,35$ [mm]. Además, la fracción -100# ASTM es de 6%, indicando que es un mineral con bajo contenido de finos.

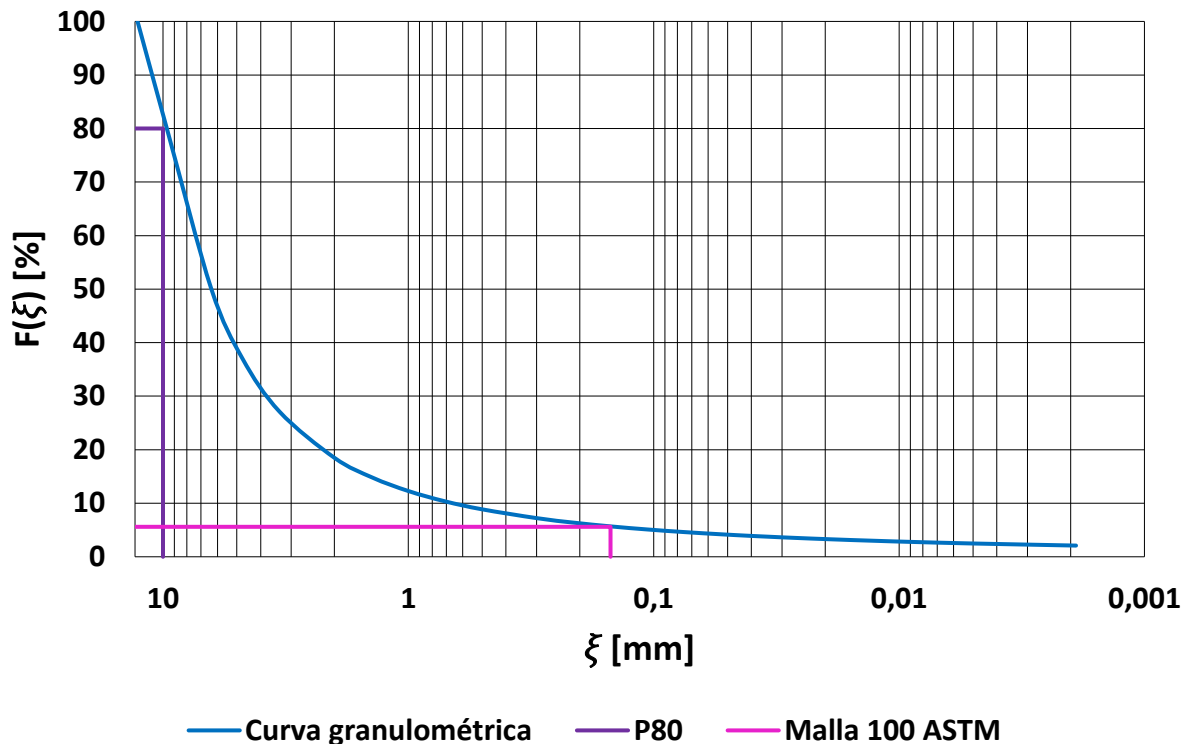


Figura 4.3: Distribución granulométrica del mineral de cabeza utilizando la función Swebrec.

4.2 PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y LAVADO EN BOTELLA PARA MINERAL BAJO 12,7 [mm]

4.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO DE SODIO EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO.

Al modificar la cantidad de cloruro de sodio adicionado en el pretratamiento, la disolución de cobre a partir del mineral sufre modificaciones que en algunos casos son bastante considerables tal como se logra apreciar en la Figura 4.4. Se observa que existe una adición óptima de NaCl durante el pretratamiento (20 [kg t⁻¹]) que determinan la máxima extracción de cobre en el lavado que no necesariamente podría corresponder a la condición optimizada para la lixiviación. En esta etapa de lavado de corta duración, se disuelven los compuestos más solubles en agua acidula, probablemente del tipo sulfato. La adición de 20 [kg t⁻¹] de NaCl, produce una extracción del orden de 17% Cu.

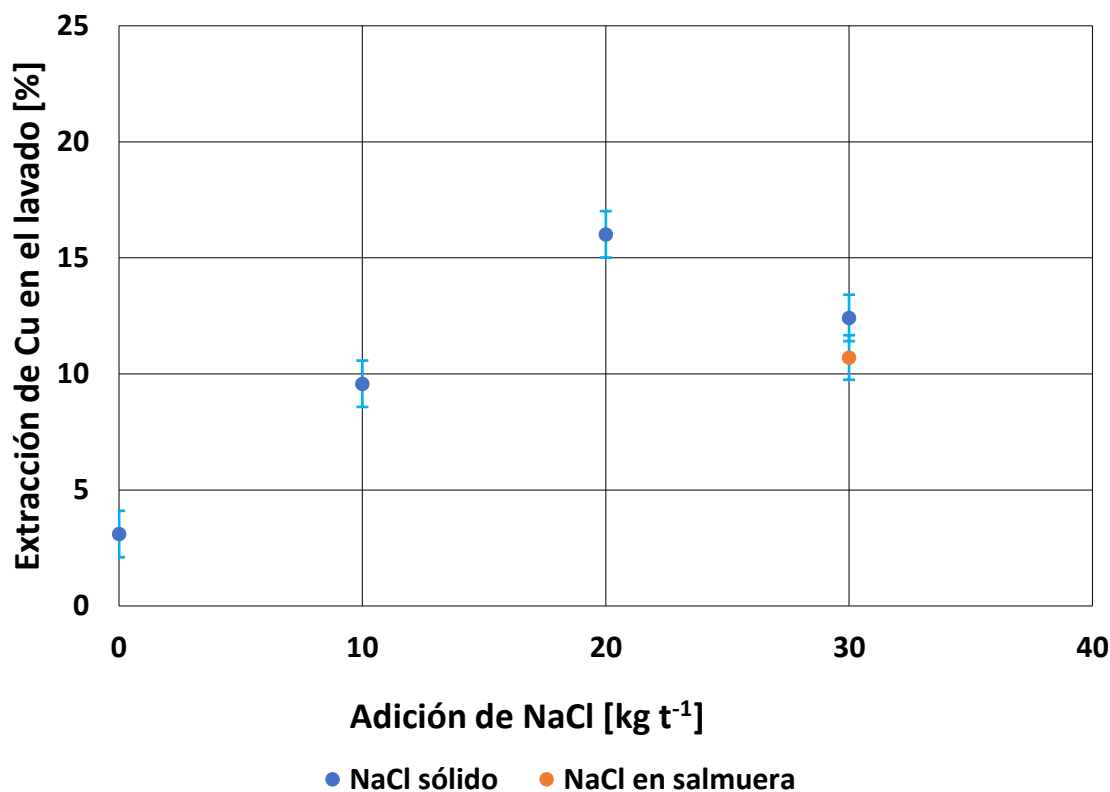


Figura 4.4: Porcentaje de cobre extraído considerando distintas cantidades de cloruro de sodio sólido en el pretratamiento químico, y una muestra pretratada con salmuera sobresaturada en cloruro de sodio. Todas las muestras fueron pretratadas y lavadas a temperatura ambiente.

La Figura 4.4 muestra que la adición de cloruro de sodio hasta alcanzar una razón sal/ácido adecuada en la etapa de pretratamiento químico, permite mejorar significativamente la extracción de cobre durante el proceso de lavado. Esto se debe a que la presencia de cloruro de sodio junto al ácido sulfúrico adicionado en la misma etapa del proceso, permiten generar una cierta cantidad de ácido clorhídrico (HCl), el cual, al ser un ácido mucho más fuerte que el sulfúrico, permite atacar al mineral de manera más agresiva, por lo que una dosis menor de cloruro de sodio actuaría como reactivo limitante, provocando que gran parte del ácido sulfúrico adicionado no reaccione con NaCl y se consuma directamente en la ganga. El incremento lineal de extracción de cobre en el lavado al aumentar la adición de NaCl en el rango de 0 a 20 [kg t⁻¹], mostraría una tendencia de reacción preferencial del ácido sulfúrico agregado con la sal, alcanzándose la razón óptima entre sal/ácido a este último valor. Mayores adiciones de sal, no obstante reaccionar completamente con el ácido sulfúrico libre, promovería la formación de compuestos de hierro-cobre más insolubles como las natrojarositas combinadas con polisulfuros de cobre, que hacen difícil la difusión de los reactivos hacia estos últimos, debido a su menor porosidad.

Al evaluar los resultados mostrados por la salmuera sobresaturada y los 30 [kg t⁻¹] sólidos adicionados al mineral, se aprecia que el mecanismo de adición del cloruro de sodio, ya sea dentro de una salmuera o como NaCl sólido, no juega un rol importante en el ataque del mineral, pues se observan variaciones muy poco significativas en cuanto a la extracción de cobre, las que incluso se encuentran dentro del error estimado. Sin embargo, hay que resaltar que esta condición se logra

cuando existe una adecuada mezcla de la salmuera con el mineral, lo que podría ocurrir al interior de un tambor aglomerador, y que, en consecuencia, será difícil de alcanzar en una condición de mezcla imperfecta, como podría ser la adición de la salmuera en una correa transportadora en un punto anterior a la adición de ácido sulfúrico concentrado. En este último caso, es altamente probable que el rendimiento cinético sea menor al que se observó en este ensayo experimental.

La mayor extracción de cobre utilizando NaCl se ha atribuido en parte a la presencia de iones cloruro en la solución de lixiviación, que permite disminuir el potencial redox óxido/reducción a valores por debajo de los 700 [mV/ENH] durante el proceso de lixiviación. Este potencial redox es el resultado de la medición de un conjunto de reacciones de oxidación/reducción, encargadas de llevar a cabo la disolución de los compuestos de cobre. Normalmente, el valor más recomendable se encuentra entre los 530 [mV] a 580 [mV/ENH], sin embargo, este valor es solo una referencia, pues existe un rango de potencial óptimo para la disolución de cobre, conocido como ventana de potencial, con un mínimo que ronda los 500 [mV/ENH].

La importancia de la ventana de potencial redox, radica en el aumento del poder lixivante del complejo CuCl^+ transformándose en el principal agente oxidante del ion cloro-ferroso. Conforme se disuelven los compuestos de hierro, su concentración puede superar grandemente la del cloro-cobre, generando el dominio de la cupla cloro-hierro con potenciales redox significativamente más altos en la medida que la razón cloro- Fe^{3+} /cloro- Cu^{2+} se incrementa por sobre un valor de 1.

La Figura 4.5 indica el potencial redox registrado en la solución de lavado antes y después de entrar en contacto con el mineral reposado. Se puede observar que el potencial de la solución de lavado inicial es de 280 [mV/ENH] y se incrementa por la disolución de los compuestos formados durante el pretratamiento químico hasta valores superiores a 550 [mV/ENH]. Se puede notar que el potencial redox indicado es similar tanto para el pretratamiento químico con sal sólida o con su salmuera. Además, es interesante observar que el incremento de adición de NaCl en el pretratamiento químico no afecta este potencial redox, indicando que estaría determinado por la concentración de los iones que se derivan de la disolución de los productos de reacción.

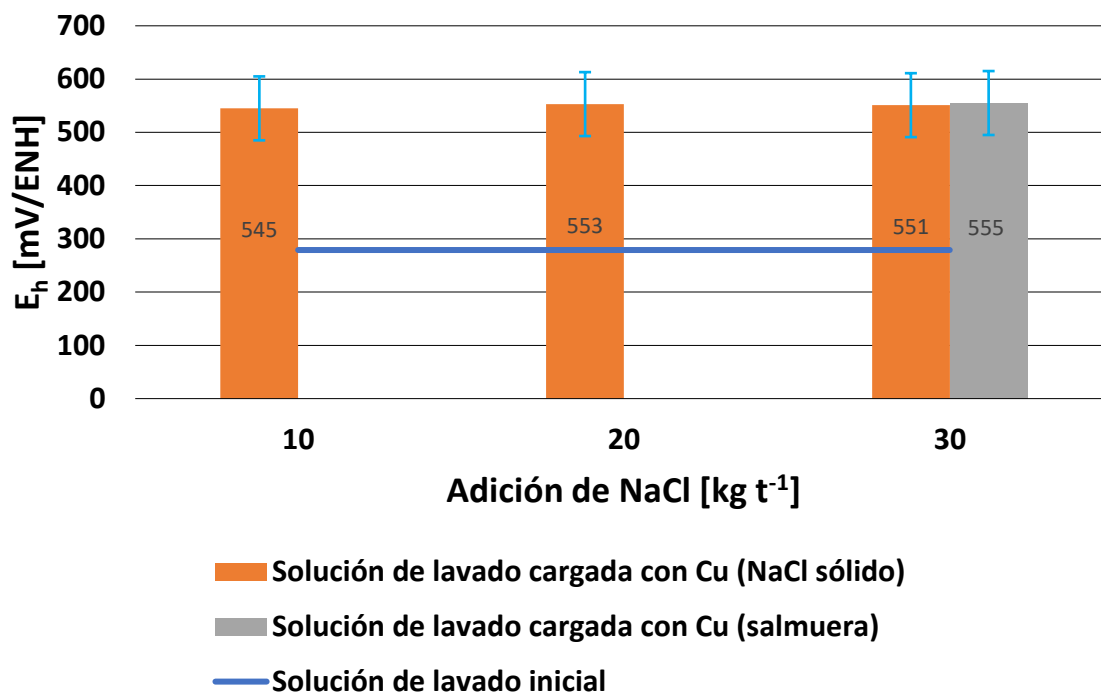


Figura 4.5: Modificación del potencial redox en la solución de lavado antes y después de la lixiviación en botella con mineral pretratado a distintas concentraciones de cloruro de sodio. La solución de lavado utilizada presentaba un potencial inicial de 279 [mV/ENH]. El proceso de lavado se realizó a temperatura ambiente. La desviación en las mediciones es de ± 60 [mV/ENH]

La Figura 4.6 muestra la variación del valor de pH en la solución de lavado inicial de mineral pretratado químicamente con diferentes dosificaciones de NaCl sólido y contrastado con una salmuera saturada para 30 [kg t⁻¹] de NaCl. En general se puede observar, para todas las dosificaciones de NaCl sólido y salmuera, que el pH del agua acidulada inicial (pH= 1,5), se incrementa a causa de la disolución de la capa de productos generada por la transformación de los sulfuros de cobre y de hierro en compuestos más solubles. Este resultado indica que la disolución de dichos compuestos requiere de condiciones ácidas y probablemente también de un adecuado potencial redox. Es interesante notar que en la medida que se incrementa la adición de NaCl, tanto sólida como en salmuera, se induce una menor variación del pH. Estos resultados son consistentes con lo indicado en informes de lixiviación en columna de minerales de cobre secundario desarrollados por diferentes mineras chilenas, que muestran un incremento del pH durante los primeros 10 días a partir de alcanzada la impregnación, con valores que van entre 2,0 y 2,7, reportando masivas precipitaciones de (FeCl₃) y (Fe₂(SO₄)₃), que afecta negativamente la cinética de lixiviación. Adicionalmente, se ha indicado que al incrementar la adición de NaCl sólido en una solución PLS sintética disminuye significativamente el pH (Rio, 2016).

La menor variación de pH observado con la salmuera se debería a la menor extracción de cobre reportada en el lavado con agua acidulada, (Figura 4.4), mostrando que la sal sólida produce un efecto mejorado en la cinética de lixiviación respecto del uso de la salmuera con 30 [kg/t⁻¹] de NaCl Industrialmente, algunos proyectos están optando por la adición de salmueras para minimizar la

formación de (HCl) gas, pero esto trae asociado una pérdida de extracción de cobre que podría ser significativa.

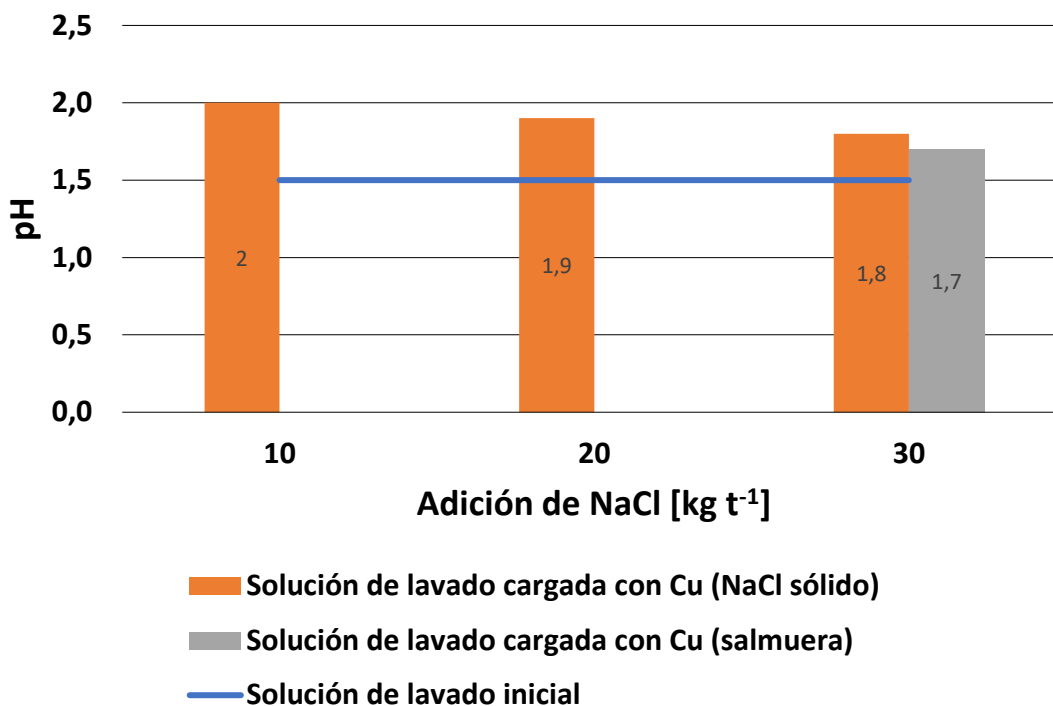


Figura 4.6: Modificación del pH en la solución de lavado antes y después de la lixiviación en botella con mineral pretratado a distintas concentraciones de cloruro de sodio. La solución de lavado utilizada presentaba un pH inicial de 1,5. El proceso de lavado se realizó a temperatura ambiente. Las mediciones presentan una desviación de ± 0.01 pH

Se ha indicado en la literatura técnica (Lopez, 2012) que durante el pretratamiento químico del mineral la formación de (HCl) y sus reacciones con los sulfuros de cobre y hierro mediante reacciones altamente exotérmicas, producen un fenómeno llamado chancado químico, que disminuye el tamaño de partículas en la distribución granulométrica de alimentación. Para estos efectos, se evaluó para cada adición de NaCl en la distribución granulométrica de alimentación y posterior al pretratamiento químico. La Figura 4.7 muestra que estas distribuciones granulométricas de entrada/salida de la etapa de pretratamiento químico son muy similares, por lo que se puede concluir que este efecto realmente no ocurriría. Sin embargo, no se descarta que el fenómeno se vincule con la formación de microgrietas en la roca gruesa más que en el incremento de la fractura de la roca. La microgrieta explicaría una mayor porosidad asociado a la presencia de cloruro que favorecería etapas preferenciales de difusión de (HCl) gas y una cinética mejorada de la disolución de sulfuros de cobre en minerales de baja ley, como se ha señalado.

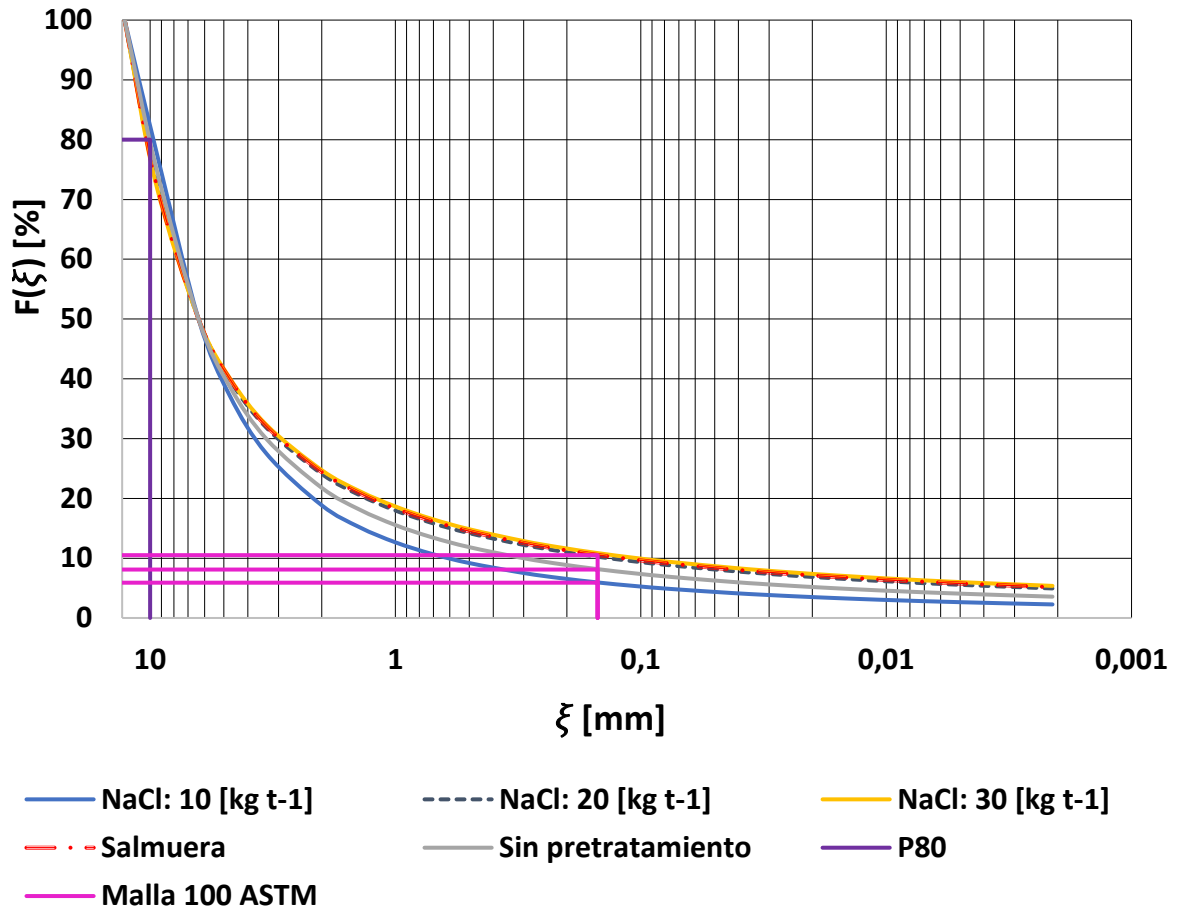


Figura 4.7: Distribución granulométrica del mineral de cabeza y del mineral pretratado considerando las distintas cantidades de cloruro de sodio por tonelada de mineral adicionadas en la etapa de pretratamiento químico.

Tabla 4.4: Porcentaje con granulometría bajo 212 [um] (malla 100 ASTM) e indicador D_{80} del mineral.

Míneral	Porcentaje Bajo malla 100 ASTM	D_{80} [mm]
Sin pretratamiento	7	10
NaCl: 10 [kg t ⁻¹]	6	10
NaCl: 20 [kg t ⁻¹]	10	10
NaCl: 30 [kg t ⁻¹]	10	10
Salmuera	10	10

4.2.2 EFECTO DE LA ADICIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO EN EL PRETRATAMIENTO QUÍMICO.

En el proceso de aglomeración y curado convencional se adiciona una fracción del consumo estándar de ácido sulfúrico, que normalmente se encuentra en el rango de 20% a 30%. La diferencia del ácido se agrega en el riego de la lixiviación de la pila de mineral. Con esto se busca producir la sulfatación de los minerales de cobre, como se indicó en el capítulo del estado del arte, de manera selectiva frente a los elementos de la ganga. Puesto que el ensayo del consumo estándar de ácido

no incluye la sal de cloruro, es válido pensar que este reactivo quedaría en defecto para curar el mineral, y, por otro lado, reaccionar simultáneamente con la sal, para producir la conversión completa del ácido sulfúrico en ácido clorhídrico.

Para estudiar el efecto de la adición de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico, se adicionó en tres dosis correspondientes al 100%, 150% y 200% del consumo estándar de ácido del mineral para dos dosificaciones de NaCl sólido: 20 y 30 [kg t⁻¹].

La Figura 4.8, muestra la extracción de cobre en el lavado ácido del mineral pretratado químicamente con diferentes adiciones de ácido sulfúrico, respecto del consumo estándar de ácido del mineral, para las dos adiciones de NaCl sólido. Se puede observar que la mayor extracción de cobre en este lavado ácido se logra con 20 [kg t⁻¹] de NaCl. Como se comentó anteriormente, adiciones en exceso de esta sal promoverían la formación de compuestos menos solubles en ácido sulfúrico durante el pretratamiento químico.

Se puede notar que el aumento de la adición de este ácido sulfúrico produce una disminución de la extracción de cobre en el lavado. Esto se ha asociado con la reacción del exceso de ácido sulfúrico de la ganga para promover la formación de compuestos insolubles que dificultan el acceso del lixivianante a los productos de cobre.

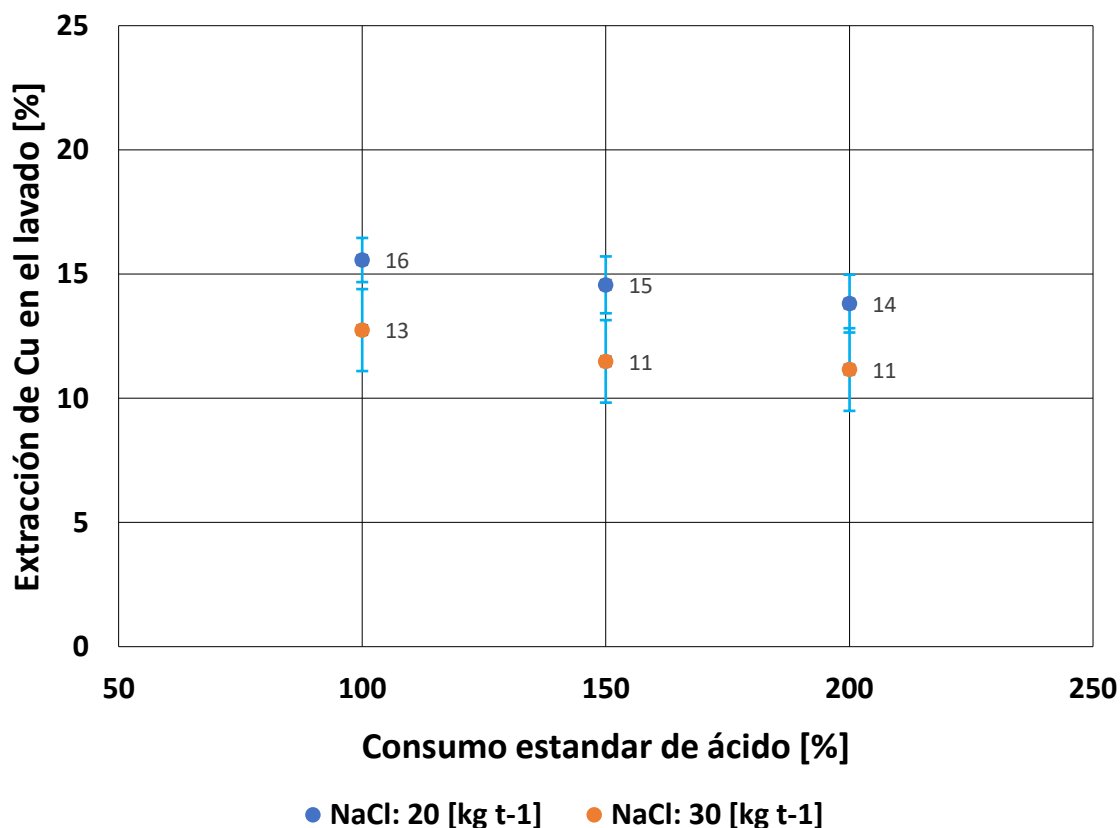


Figura 4.8: Cobre extraído según los distintos porcentajes del CEA, considerando aquellas dos concentraciones de cloruro de sodio por tonelada de mineral que permiten el mayor grado de disolución del mineral. Todas las muestras fueron pretratadas y lavadas a temperatura ambiente.

La Figura 4.9, muestra el potencial redox registrado en estos experimentos antes y después de realizado el lavado del mineral con agua acidulada. El potencial redox inicial es de 280 [mV/ENH] y alcanza un valor ligeramente superior a 500 [mV/ENH] al término del lavado, independientemente de la adición del ácido. Se esperaba que conforme aumentará la adición de ácido sulfúrico se incrementará este potencial redox, debido a la acción oxidante del ácido.

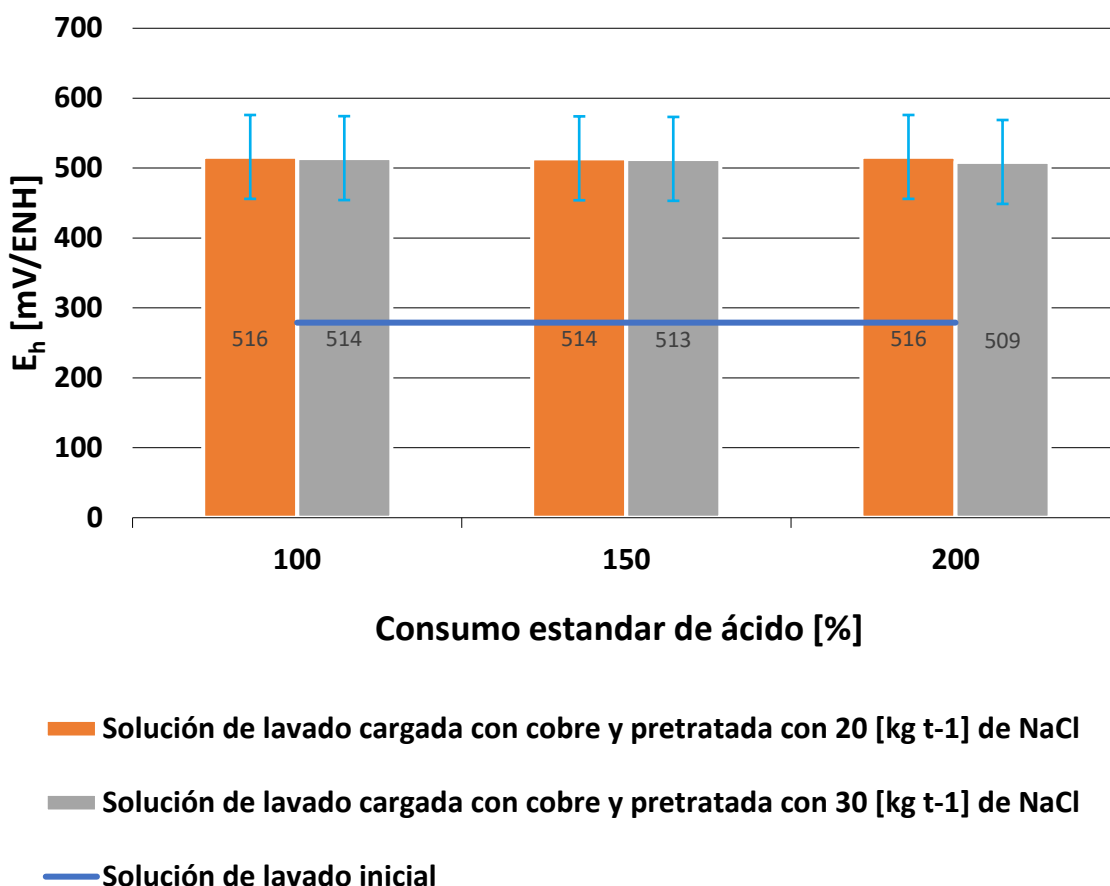


Figura 4.9: Potencial redox en la solución de lavado antes y después de la lixiviación en botella para mineral pretratado con distintos porcentajes del CEA, considerando aquellas dos concentraciones de cloruro de sodio con mayor extracción. La solución de lavado presenta un potencial inicial de 279 [mV/ENH]. La medición fue registrada a temperatura ambiente. Las mediciones presentan una desviación de ± 60 [mV/ENH]

La Figura 4.10 muestra la conducta del pH cuando se adicionan cantidades variables de ácido sulfúrico como porcentaje del consumo estándar de este ácido en el pretratamiento químico. Se observa que el incremento de la adición de este ácido produce una disminución del pH, debido a la mayor disponibilidad de protones en el agua acidulada de lavado. Cabe destacar que aún con 100% de adición del consumo estándar de ácido, el valor de pH tiende hacia valores cercano a 2,0 cuando se emplean 20 [kg t⁻¹] de NaCl sólido. Esto refuerza lo comentado previamente respecto al alto

consumo de protones en la disolución de la capa de producto formada en el pretratamiento químico.

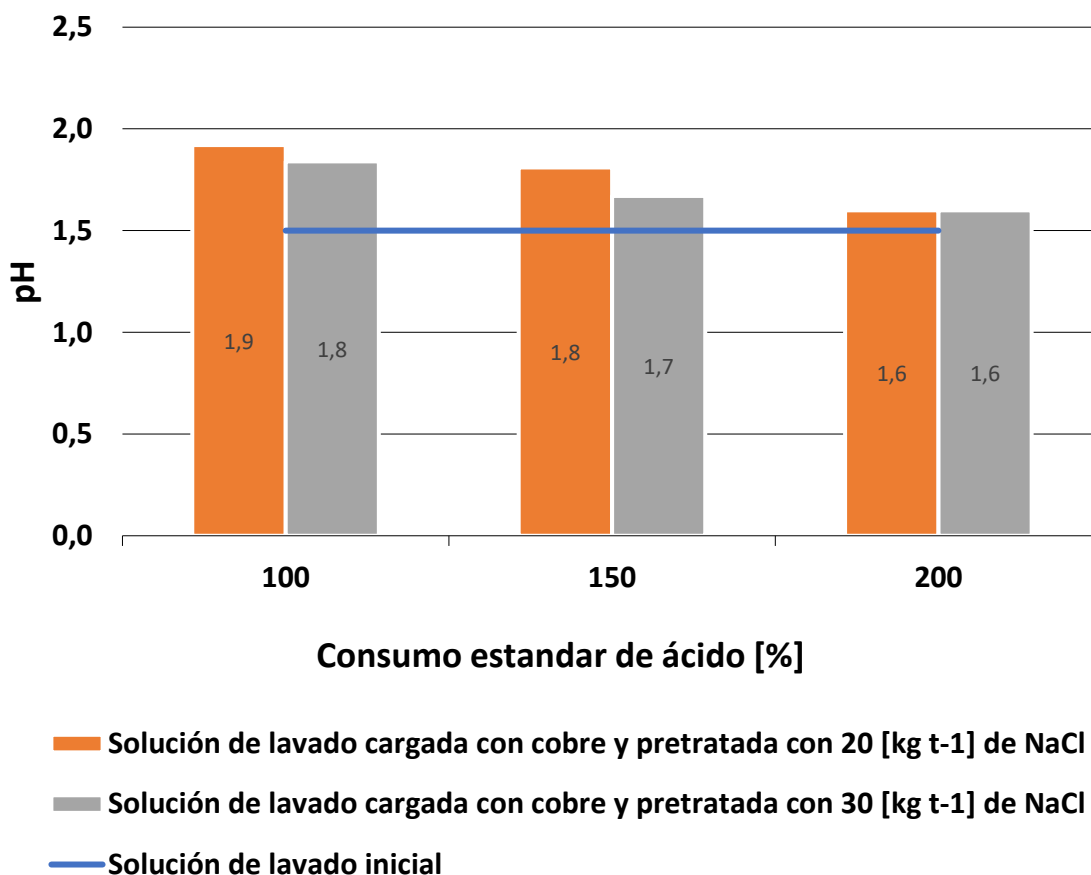


Figura 4.10: Variación de pH en la solución de lavado antes y después de la lixiviación en botella con mineral pretratado con diferentes porcentajes del CEA, tomando 20 [kg] y 30 [kg] de NaCl para pretratar el mineral. La solución de lavado utilizada presentaba un pH inicial de 1,5. El proceso de lavado y las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente. Las mediciones presentan una desviación de $\pm 0,01$ pH.

Existe un interesante estudio sobre la formación de natrojarosita en función del tiempo que permiten explicar la conducta observada del pH. Los experimentos de precipitación se llevaron a cabo mediante la mezcla de disoluciones 0,5N de $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ y (NaOH) a 25 [°C]. Posteriormente se repitieron las experiencias empleando concentraciones 1N de cada reactivo de partida. Los resultados indican que precipita una sustancia de baja cristalinidad que posteriormente evoluciona a schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$). En el experimento inicial (1 día) se obtiene una sustancia de baja cristalinidad, donde las reflexiones no se identifican con claridad, en los experimentos posteriores se distinguen las reflexiones principales de natrojarosita que cristaliza en el sistema hexagonal (grupo espacial 166). Un análisis detallado de estos valores indica que el incremento de la cristalinidad se produce a los 17 días del envejecimiento. A partir de este momento, los valores varían en un rango más reducido. La evolución de la fase acuosa presenta valores de pH que varían entre 2,24 y 1,87 para las muestras inicial y final, cuando ocurre la formación de este compuesto, como se muestra en la Figura 4.11 (Jimenez, et al., 2011). Inversamente, la disolución de estos

compuestos formados se traduciría en un incremento del pH de la solución de lavado, que se observa en este estudio. Esto explicaría que la mayor extracción de cobre se obtiene con 100% CEA, disminuyendo mientras aumenta la adición del ácido.

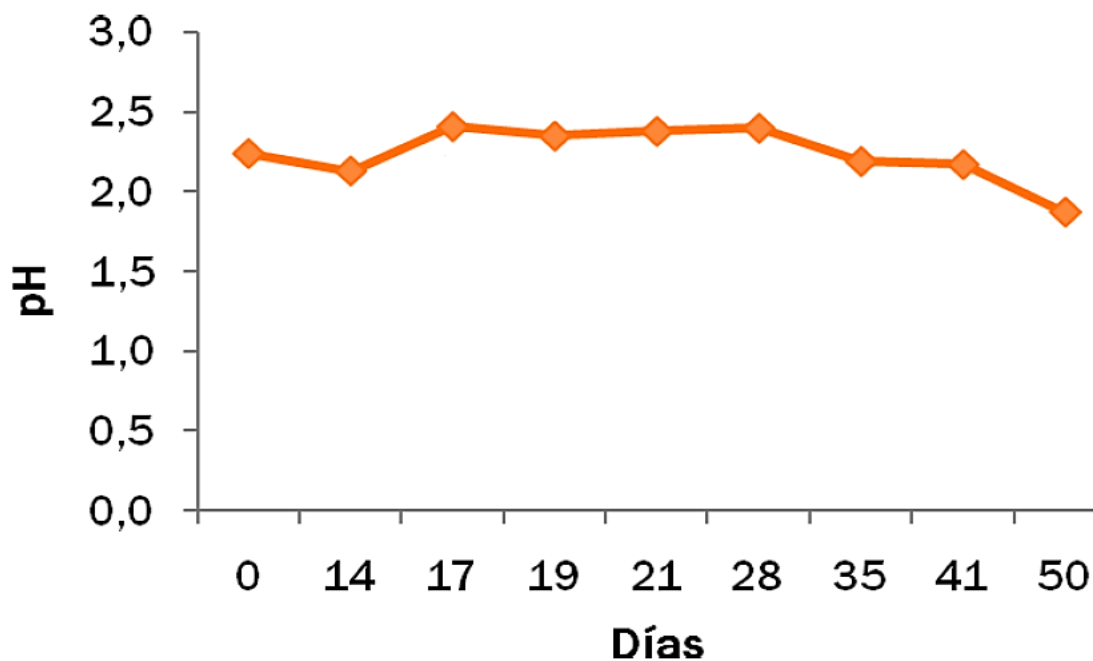


Figura 4.11. Evolución del pH durante la formación de la natrojarosita (Jimenez, et al., 2011)

La Figura 4.12 y 4.13, ilustran gráficamente el balance de masa por cloruro. El cloruro en la alimentación, a través del pretratamiento químico se distribuye en el agua de lavado, ripio del lavado y gases. Puesto que se conoce su valor en el agua de lavado, se determina el cloruro presente en el ripio y gases. Estudios realizados por empresas de ingeniería, muestran que del cloruro alimentado un 20% reporta en los gases. De acuerdo con esto, es poco probable que el cloro se encuentre formando compuestos con las natrojarositas y posisulfuros de cobre. Al respecto, estudios de voltametría cíclica de minerales de calcopirita, indican que no existiría la presencia de compuestos de cloruro en el producto de reacción (Quispe, 2014). En estas condiciones se puede inferir que conforme aumenta la adición de ácido para una cantidad fija de (NaCl) en el pretratamiento químico, se incrementa la fracción de (HCl) gas, respecto del (HCl) disuelto en el acuoso que configura los puentes de agua en el aglomerado. Es probable que esto se relacione con la menor extracción de cobre, si es así, los gases de (HCl) formados en el pretratamiento químico, en la medida en que no se recirculen, solo constituyen una pérdida del reactivo.

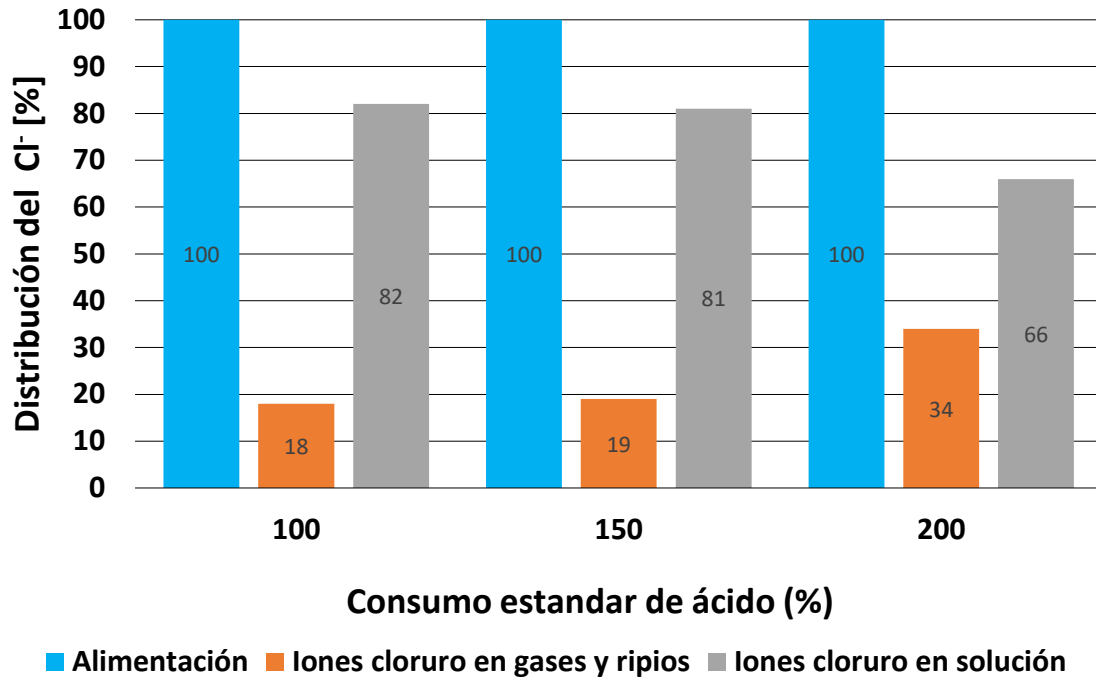


Figura 4.12: Distribución del Cl⁻ en la solución cargada y en rípios y gases, obtenido mediante balance de masa, con una concentración de NaCl en la alimentación de 20 [kg t⁻¹].

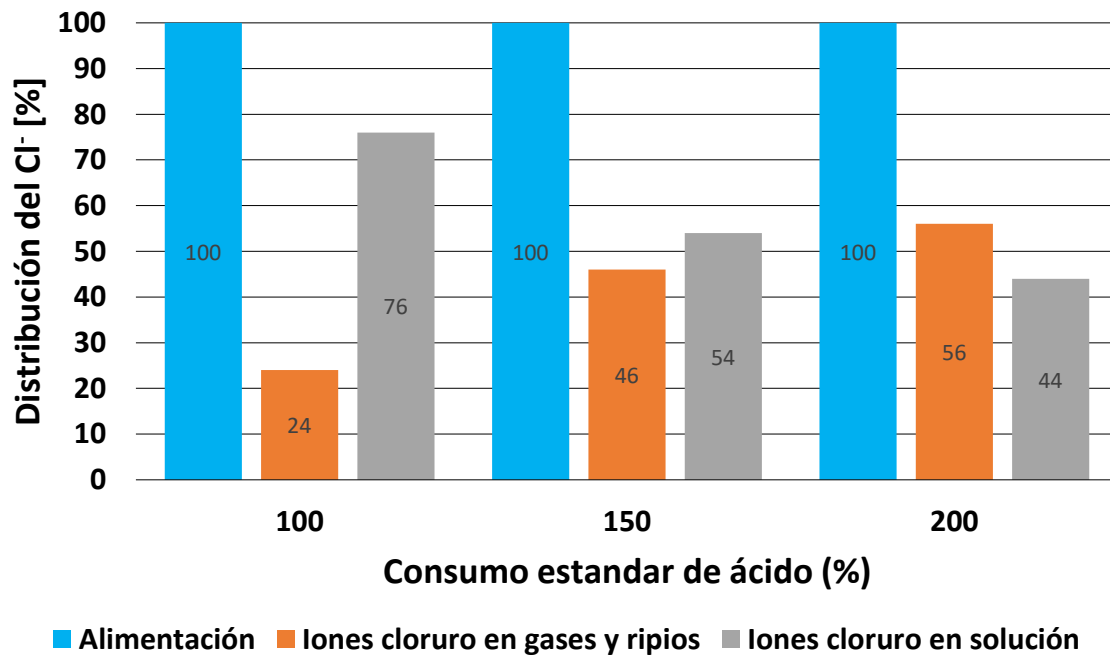


Figura 4.13: Distribución del Cl⁻ en la solución cargada y en rípios y gases, obtenido mediante balance de masa, con una concentración de NaCl en la alimentación de 30 [kg t⁻¹].

Al igual que lo comentado para la Figura 4.7, se observa en la Figura 4.14 y 4.15, que el pretratamiento químico del mineral, usando diferentes adiciones de (NaCl), no produce el

fenómeno de chancado químico. No obstante, no se descarta que este pretratamiento pueda producir un agrietamiento de la roca que favorezca los procesos de difusión líquida y gaseosa.

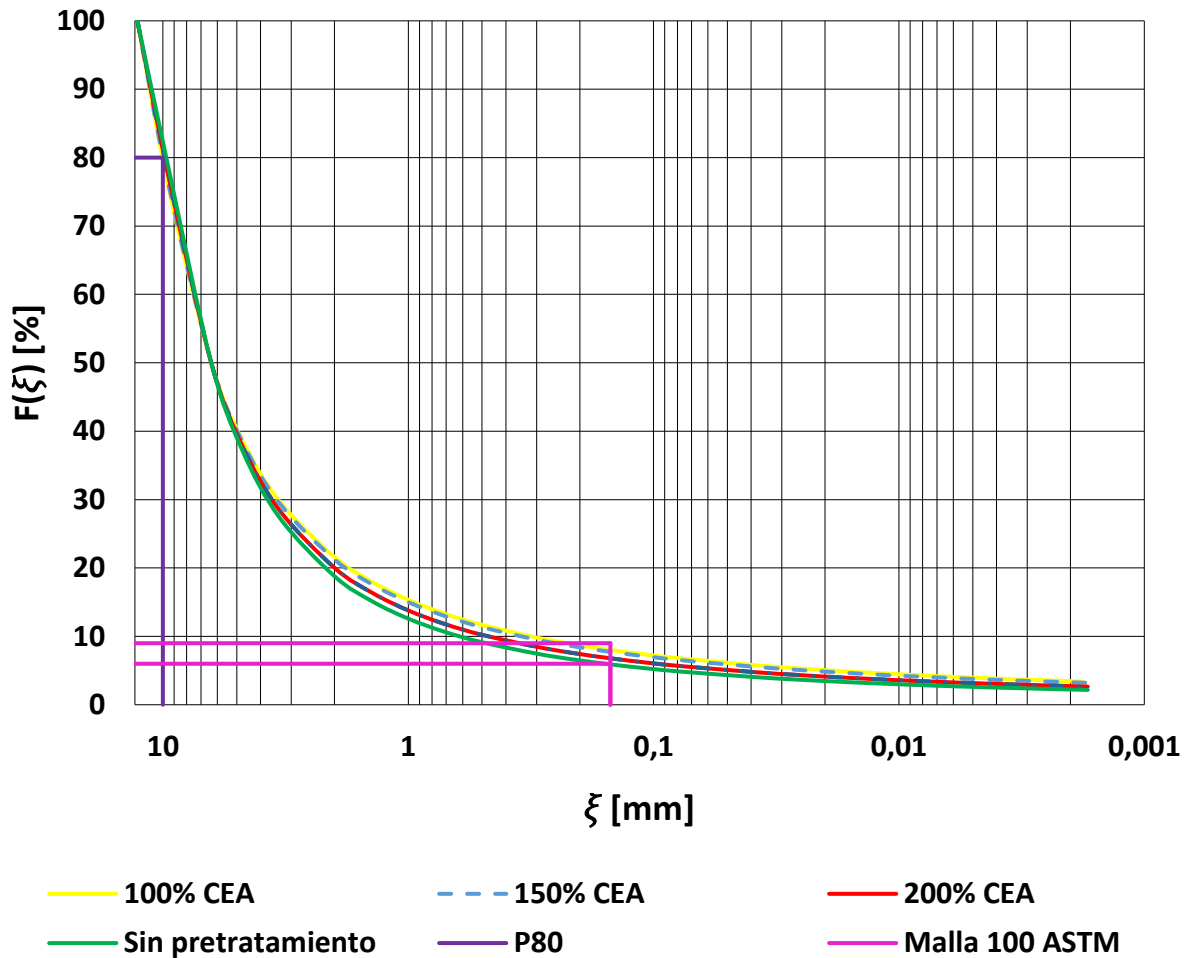


Figura 4.14: Distribución granulométrica del mineral recibido y pretratado con distintas concentraciones de ácido sulfúrico y una dosis estándar de 20 [Kg] de NaCl por tonelada de mineral.

Tabla 4.5: Porcentaje con granulometría bajo la malla 212 [um] (malla 100 ASTM) e indicador D_{80} para un mineral pretratado químicamente con 20 [kg t⁻¹] de NaCl.

Mineral	Porcentaje bajo malla 100 ASTM	D_{80} [mm]
Sin pretratamiento	6	10
100% CEA	9	10
150% CEA	9	10
200% CEA	7	10

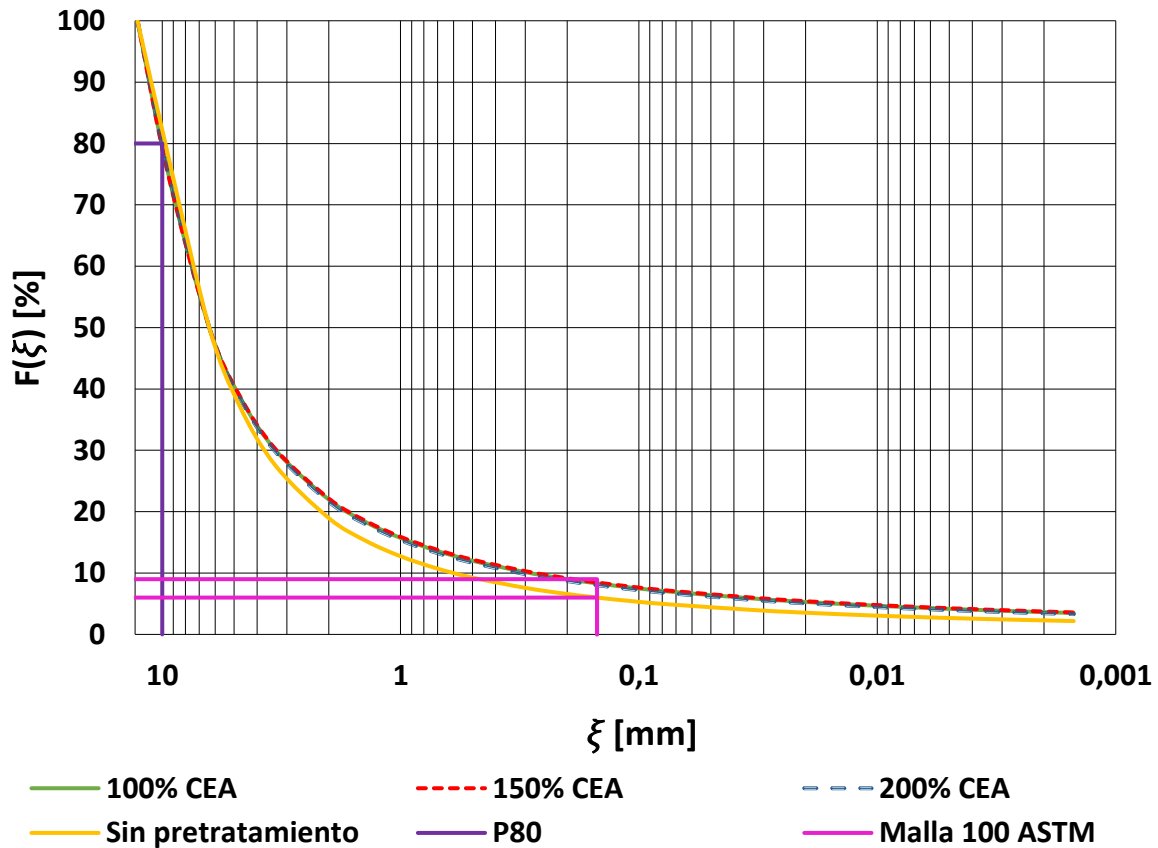


Figura 4.15: Distribución granulométrica del mineral recibido y pretratado con distintas concentraciones de ácido sulfúrico y una dosis estándar de 30 Kg de NaCl por tonelada de mineral.

Tabla 4.6: Porcentaje con granulometría bajo 212 [um] (malla 100 ASTM) e indicador D_{80} para un mineral pretratado químicamente con 30 [kg t⁻¹] de NaCl.

Míneral	Porcentaje bajo malla 100 ASTM	D_{80} [mm]
Sin pretratamiento	6	10
100% CEA	9	10
150% CEA	9	10
200% CEA	9	10

4.2.3 EFECTO DE LA AIREACIÓN DEL MINERAL DURANTE EL PRETRATAMIENTO

Se ha indicado en la literatura técnica, que varias de las reacciones que ocurren en la lixiviación ácida clorurada dependen de la aireación natural. Particularmente, la presencia de oxígeno del aire, oxida el cloro-cuproso en cloro-cúprico, evitando su precipitación como (CuCl sólido).

El pretratamiento químico no está exento de este requerimiento y algunas operaciones industriales (Spence y Cerro Colorado de BHP) incluyen la aireación forzada del mineral en la pila durante la etapa de reposo.

Para evaluar el real impacto de la aireación en el pretratamiento químico, se estudia el efecto de la adición de (NaCl) en la extracción de cobre en lavado con agua acidulada, sin y con aireación. Las muestras no aireadas se almacenaron en bolsas de plástico cerradas durante todo el periodo de reposo.

La Figura 4.16 muestra la extracción de cobre en el lavado ácido del mineral pretratado químicamente con diferentes adiciones de (NaCl), sin y con aireación. Se evidencia claramente el impacto de la variable aireación en la extracción de cobre en el lavado. En efecto, sin aireación esta extracción no supera el 1,3% Cu, mientras que con aireación y una dosis de 20 [kg t⁻¹] de (NaCl), la extracción de cobre alcanza un valor de 16% Cu. No obstante, para cualquiera de las adiciones de (NaCl) consideradas, con aireación siempre la extracción de cobre en el lavado es significativamente superior a cuando no se emplea. Es interesante observar la conducta de la aireación del mineral en reposo, teniendo en cuenta que la solubilidad del oxígeno en el agua es de 8,3 [mg L⁻¹].

Esta conducta mostraría una alta probabilidad de precipitación del (CuCl) sólido, compuesto insoluble en medio ácido. Se indica que su solubilidad en agua (g mL⁻¹) es de 0,1%. Su constante de solubilidad es K_{ps} (25 °C)= 1,72x10⁻⁷.

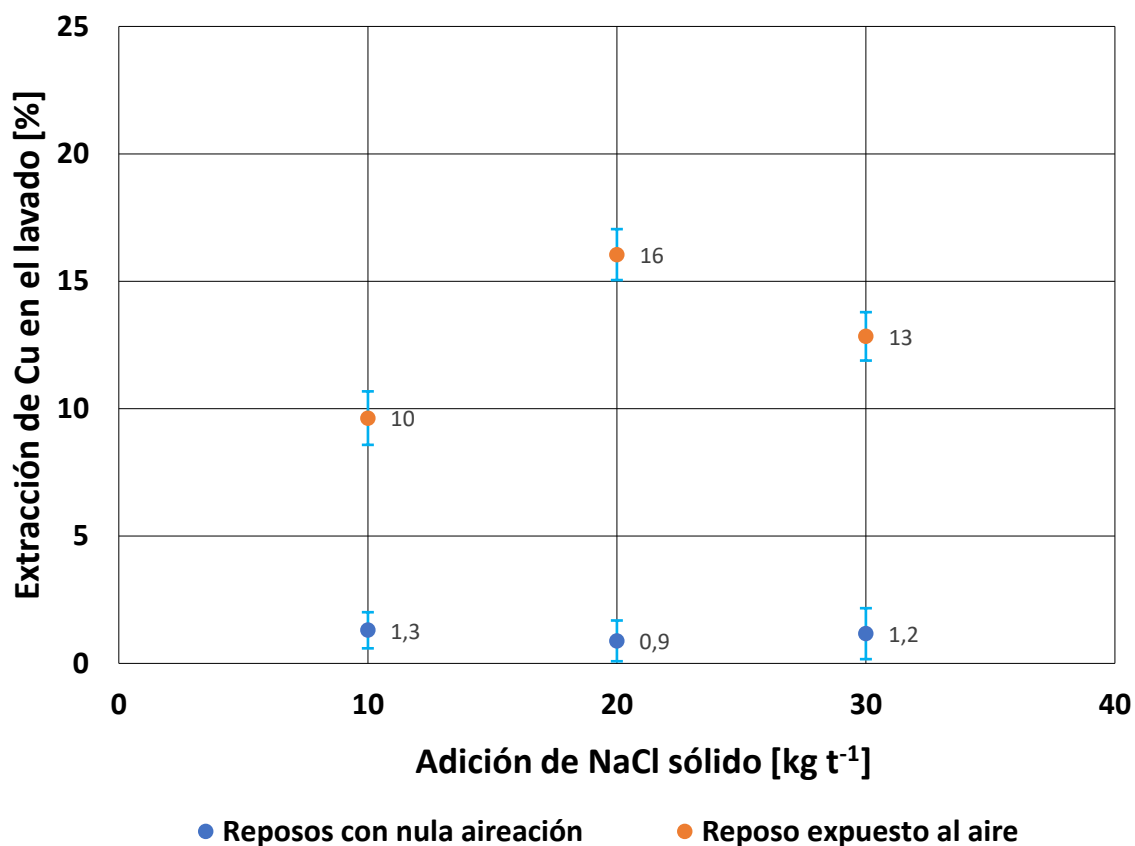


Figura 4.16: Cantidad de cobre recuperado con respecto al total, para distintas concentraciones de cloruro de sodio, modificando las condiciones de aireación del mineral pretratado químicamente. El lavado fue realizado a pH 1,5 y temperatura ambiente.

4.2.4 EFECTO DEL AGUA OXÍGENADA EN LA SOLUCIÓN DE LAVADO

Se adicionó al agua de lavado acidulada ($\text{pH}=1,5$) con una concentración de 30% v/v, con una razón en volumen de agua acidulada: agua oxigenada = 4:1. La Figura 4.17 muestra los resultados de este ensayo, mostrando que la extracción de cobre en el agua de lavado disminuye por la adición del agua oxigenada, desde 16% a un valor de 12% Cu. Este resultado estaría asociado con la mayor inestabilidad del ion cuproso en el sistema desfavoreciendo la ocurrencia de la cupla cloro-cuproso/cloro-cúprico, mostrando la importancia de esta reacción en el mecanismo cinético aun cuando existan las condiciones termodinámicas para que proceda la cupla cloro-férrico/cloro-ferroso.

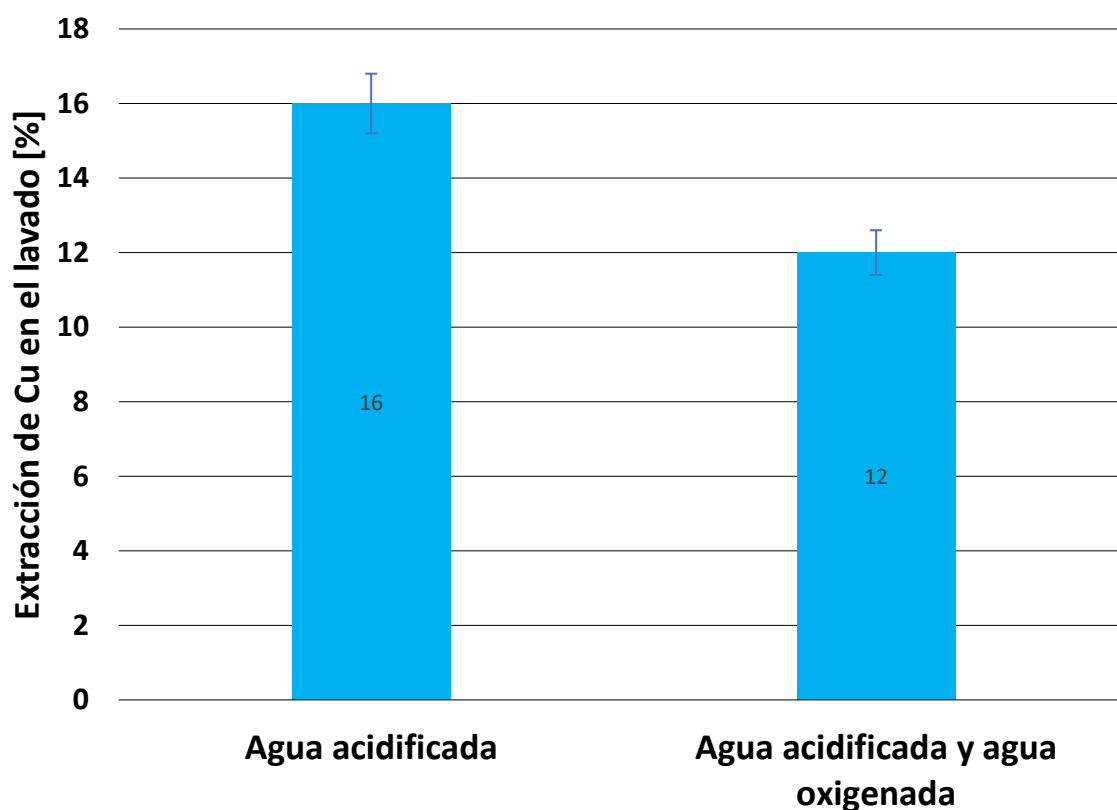


Figura 4.17: Porcentaje de extracción de cobre desde mineral calcopirita pretratado químicamente con 20 [Kg t⁻¹] de (NaCl) y 100% CEA. Se utilizaron dos soluciones lixiviantes, estando la primera compuesta solo por agua desionizada acidificada a pH 1,5, mientras que la segunda solución consiste en una mezcla de la solución lixiviante anterior con agua oxigenada, en una relación 80/20 en volumen.

4.2.5 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA RESPUESTA DEL TEST EMELA

Se ha planteado que el test Emela® descrito previamente en la metodología, que utiliza una granulometría 100% -70 mallas ASTM es capaz de reproducir lo que ocurre con granulometría más gruesa (3/8 y ½ pulg) en columnas de lixiviación de 1,5 [m] hasta 4,0 [m]. Para verificar esta condición se aplicó el test Emela® al mismo mineral dominante en calcopirita, a dos muestras representativas con tamaño granulométrico de 100% -212 [µm] y 12,7 [mm], cuyos resultados se muestran en la Figura 4.18. Se puede observar que, con la adición óptima de (NaCl), los valores de extracción de cobre en el lavado ácido tienden a acercarse. En consecuencia, es altamente probable que, en una cinética de lixiviación, esta extracción de cobre tienda a un valor único. Para otras adiciones de sal, la diferencia de extracción de cobre debido al tamaño de partícula es extremadamente alta. Esto solo se puede explicar a través de la existencia de agrietamiento de la roca durante el pretratamiento químico de manera que disminuyen las resistencias o barreras cinéticas.

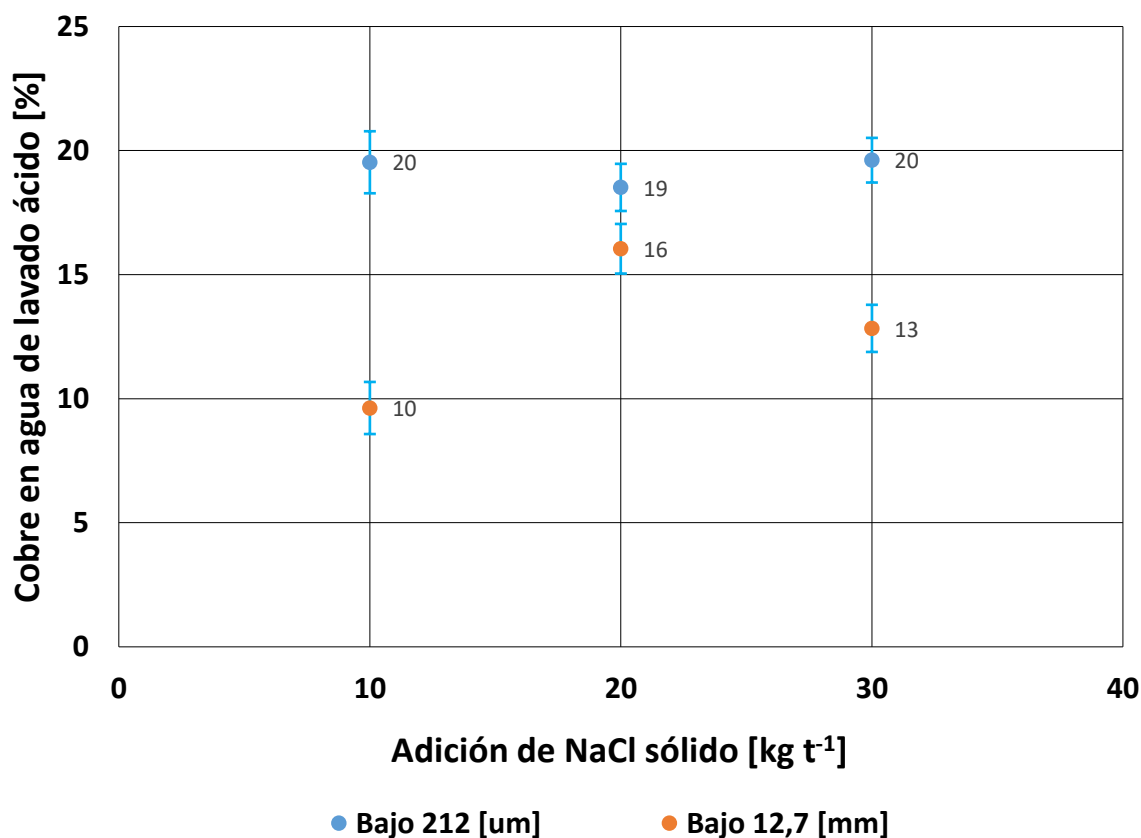


Figura 4.18: Recuperación de cobre para distintas concentraciones de cloruro de sodio, en consideración del tamaño de partículas de mineral pretratado.

4.3 LIXIVIACIÓN AGITADA DE MINERAL BAJO 212 [um] UTILIZANDO EL TEST EMELA

A partir de los resultados anteriores se seleccionan las mejores condiciones para evaluar la cinética del Mineral de Dos Amigos en presencia de cloruro usando el test Emela®.

4.3.1 EFECTO DE LA PRESENCIA DE IONES CLORURO EN LA SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN

La Figura 4.19 muestra la extracción de cobre usando diferentes adiciones de (NaCl) en el pretratamiento químico, usando como solución lixivante, una solución de agua acidulada sin y con adición de 20 [g L⁻¹] de Cl⁻. Se puede notar que en ausencia de cloruro en la solución lixivante, la extracción de cobre se incrementa levemente conforme aumenta la adición de (NaCl) en el pretratamiento químico. La presencia de cloruro en la solución lixivante produce un cambio significativo en el nivel de extracción de cobre de más de 15 puntos porcentuales. En efecto, la mayor extracción de cobre se logra con 17 [kg t⁻¹] de NaCl, usando cloruro en el lixivante (40% Cu) y sin cloruro es valor cae a 19% Cu, mostrando una diferencia en cobre de 21 puntos porcentuales.

Los resultados obtenidos con la solución lixivante sin cloruro, corroboran los resultados de extracción de cobre en el lavado acidulado discutidos previamente. La mayor extracción de cobre observada en relación con los experimentos anteriores se debe al mayor tiempo de lixiviación (7 h frente a las 2 [h] del lavado).

Estos resultados permiten validar que los productos formados durante el pretratamiento no son homogéneos, dando cuenta que a medida que aumenta el tiempo de reposo, los polisulfuros de cobre o compuestos similares disminuyen su solubilidad, siendo los productos más tardíos con una estructura química del tipo sulfato de cobre. Esto impone una relevante importancia al reposo del mineral, puesto que un exceso de tiempo podría producir compuestos extremadamente insolubles tanto en el agua acidulada como en la solución clorurada ácida. Es también probable, que estos compuestos de cobre más insolubles, logren una mayor solubilidad conforme aumenta la concentración de cloruro en la solución lixivante.

Estos resultados hacen prever que mientras las capas de productos más tempranas requieren solo condiciones de pH, las más tardías requieren para disolverse condiciones de pH y potencial redox. Esto permite adelantar que inicialmente en el pretratamiento químico, la calcopirita se transforma en sulfato de cobre y calcosina, el primero soluble en el agua acidulada y el segundo en agua acidulada y clorurada. Estos compuestos a tiempos de reposo más prolongados se convertirían en polisulfuros de cobre probablemente entremezclados con natrojarositas, solubles en soluciones ácidas cloruradas con tiempos de exposición más prolongados, tal como se muestra en la Figura 4.20.

Estudios recientes a escala industrial, muestran que la temperatura juega un rol importante en la disolución de estos productos de reacción y es altamente probable que esto sea más significativo con los productos de formación más temprana.

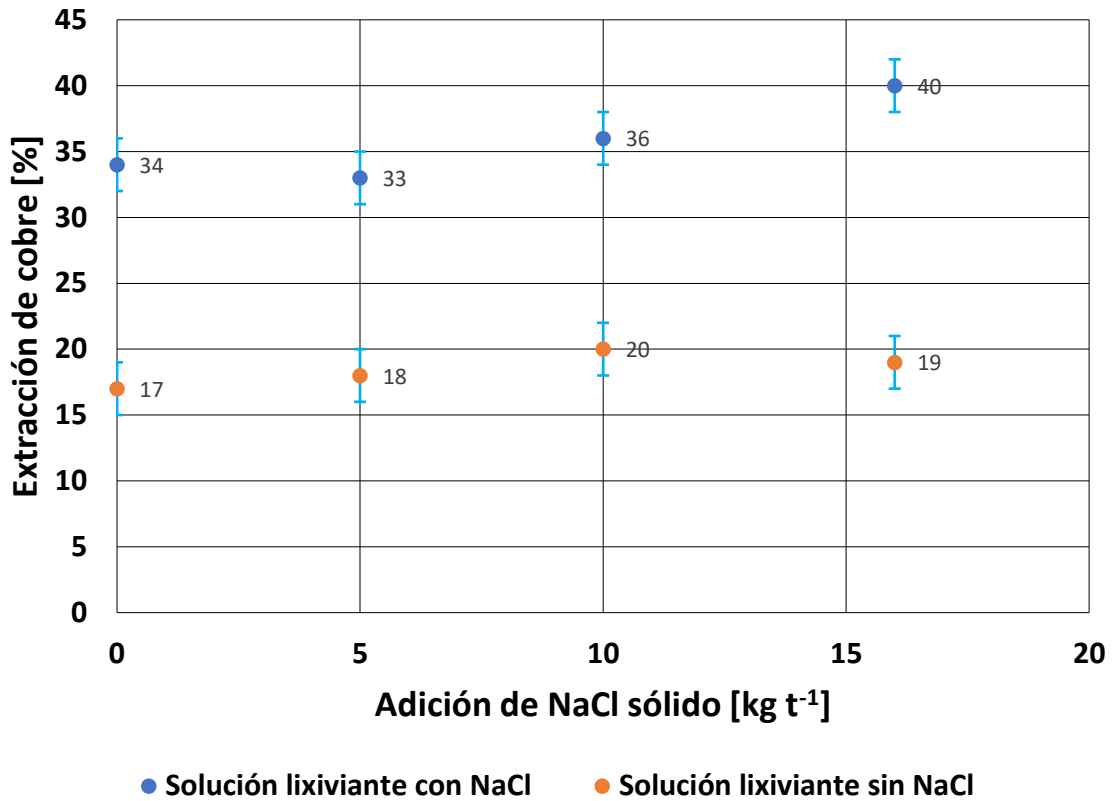


Figura 4.19: Porcentaje de extracción de cobre obtenido para cuatro muestras pretratadas químicamente con distintas cantidades de cloruro de sodio, reposo de 15 días y lixiviadas con dos soluciones: la primera solución constituida por agua desionizada y acidificada a pH 1,5, con 0 [g L⁻¹] de NaCl, mientras que, la segunda solución consiste en la adición de cloruro de sodio a la primera solución lixivante en concentraciones de 20 [g L⁻¹]. Todas las muestras fueron pretratadas y lixiviadas a temperatura ambiente.

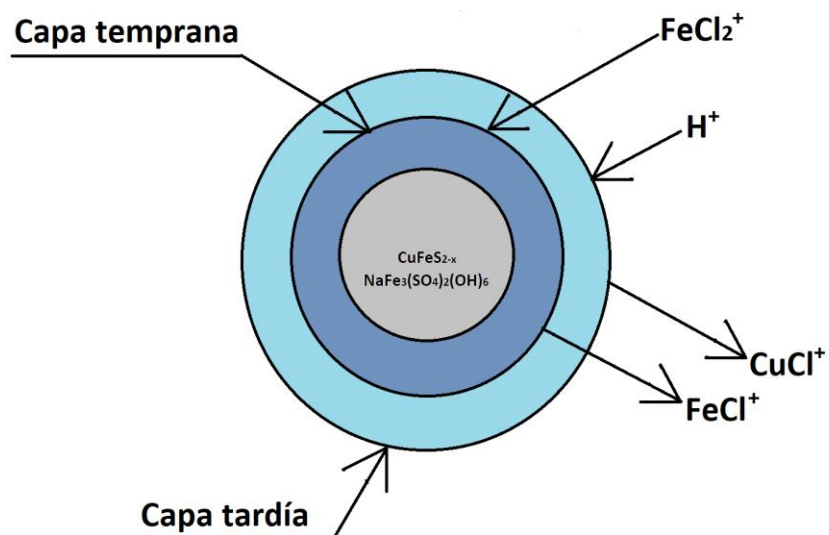


Figura 4.20: Capas de productos formadas a partir del pretratamiento químico, indicando los compuestos formados.

Para la condición de adición de 17 [kg t⁻¹] de (NaCl), si se relaciona la extracción de cobre, sin y con adición de cloruro en el lixiviante, con las especies mineralógicas presentes en la muestra de mineral de Dos Amigos, atendiendo a su grado de solubilidad en estos medios, se construye la extracción de cobre por especie, como se muestra en la Figura 4.21. El lixiviante sin cloruro extraería sólo un 1,4% del cobre contenido en la calcopirita, mientras que, en presencia de cloruro, se alcanzaría un 22,4% del cobre contenido en esta especie. En la realidad estos valores podrían ser un poco más altos, debido a que es imposible que la disolución ocurra en forma secuencial. De este modo, algunas de las especies precedentes a la calcopirita podrían no disolverse completamente, debido a falta de liberación, oclusión en especies refractarias al ácido, entre otras posibilidades. Sin embargo, muestra una tendencia de lo que podría estar ocurriendo.

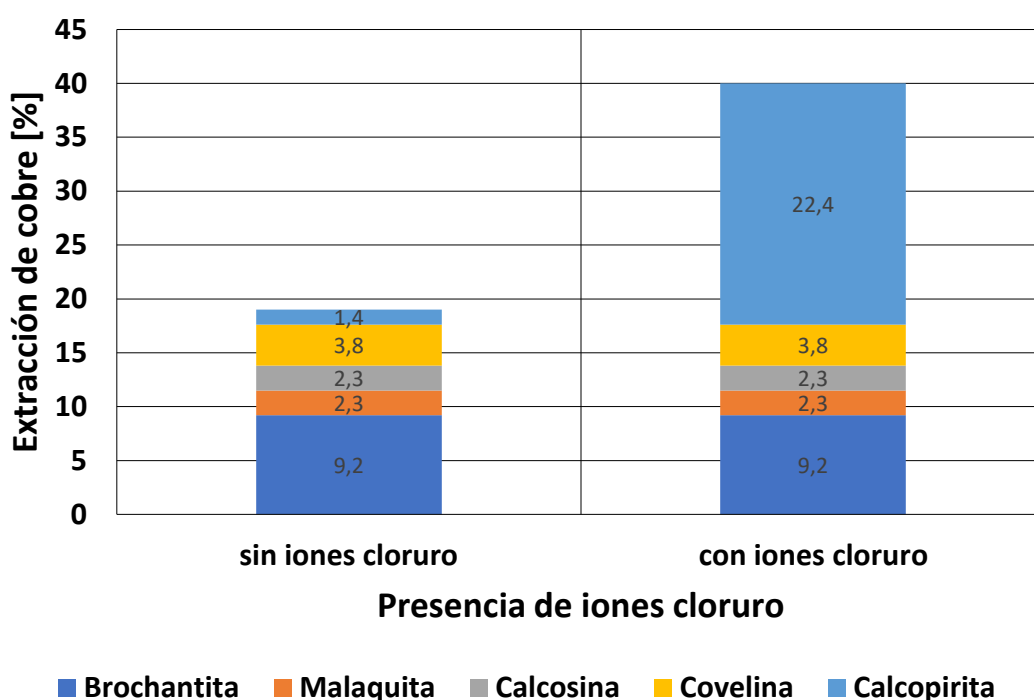


Figura 4.21: Extracción de cobre por especie estimada en base al grado de solubilidad de estas.

4.3.2 EFECTO DEL TIEMPO DE REPOSO DURANTE LA LIXIVIACIÓN

La Figura 4.22 muestra la extracción de cobre en ensayos de lixiviación usando diferentes tiempos de reposo. Se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de reposo se incrementa significativamente la extracción de cobre. Para un tiempo de reposo convencional en los procesos de sulfatación de 2 días, la extracción de cobre es de 34%, mientras que, con un tiempo de reposo de 21 días, la extracción alcanza un valor de 42% Cu. Se puede notar una conducta bastante lineal entre la extracción de cobre y el tiempo de reposo. Sin embargo, la conducta más esperable entre estas variables se muestra esquemáticamente en la Figura 4.23.

En la Figura 4.23, la línea continua muestra los datos experimentales de la Figura 4.22, y la línea punteada, indica la proyección esperada a tiempos de reposo mayores. Se espera que esta curva alcance un valor de extracción de cobre óptima para un consumo dado de sal.

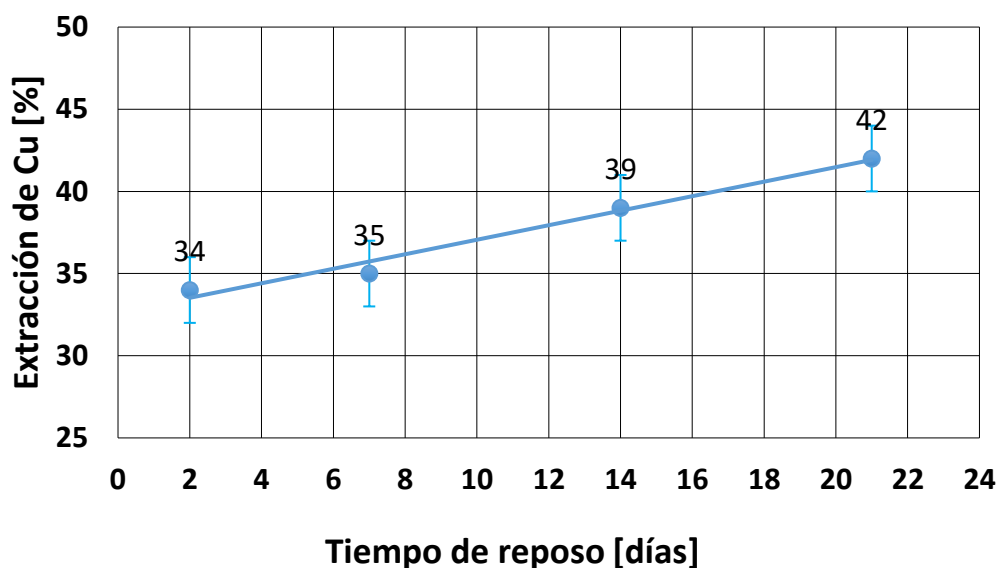


Figura 4.22: Incremento en la cinética de extracción de cobre en base al aumento en el tiempo de reposo durante el curado. Se considera un pretratamiento químico con $17 \text{ [kg t}^{-1}\text{]}$ de NaCl y un 100% del consumo estándar de ácido. Posteriormente, se utiliza una solución lixivante compuesta por agua desionizada y acidificada a pH 1,5 con una concentración de NaCl de $20 \text{ [g L}^{-1}\text{]}$. Tanto el pretratamiento como la lixiviación fueron realizadas a temperatura ambiente.

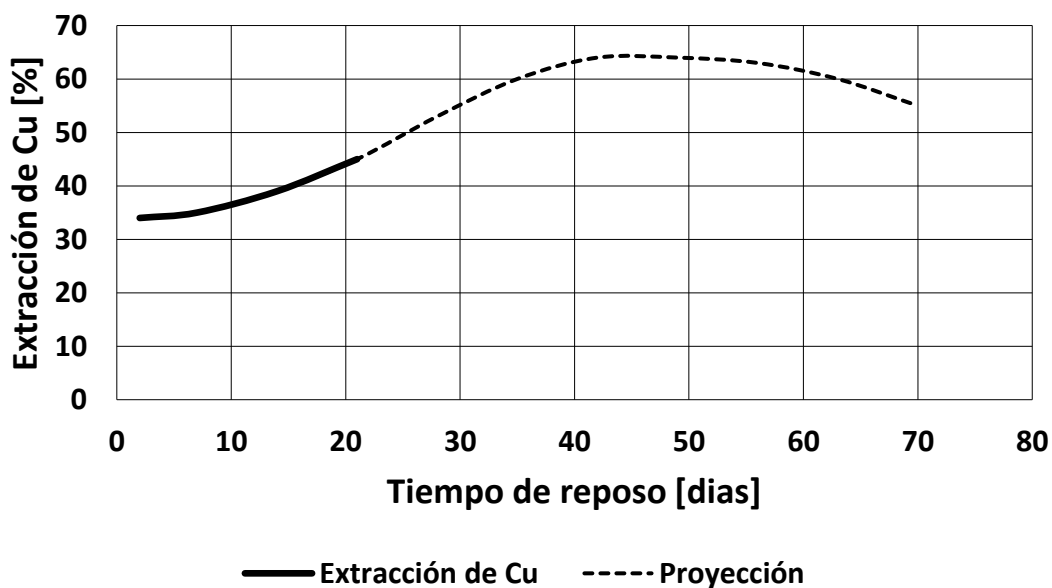


Figura 4.23: Tendencia esperada para la extracción de cobre utilizando un pretratamiento químico con $17 \text{ [kg t}^{-1}\text{]}$ de NaCl, 100% CEA y reposo de 21 días, junto a una posterior lixiviación con agua acidificada a pH 1,5 y $20 \text{ [g L}^{-1}\text{]}$ de NaCl. Ambos realizados a temperatura ambiente.

4.4 CONTRASTE DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LAS CINÉTICAS DE LIIVIACIÓN DE DIFERENTES MINERALES DE SULFUROS DE COBRE REALIZADAS EN MINERAS.

Se realizó un benchmarking con los principales resultados cinéticos obtenidos en pilotajes industriales de cinéticas de lixiviación en columnas. Para estos efectos, se obtuvo acceso a la cinética de un mineral dominante en calcopirita y tres minerales dominantes en calcosina. Todos ellos tienen una granulometría 100% -1/2 pulg.

El objetivo de este apartado es analizar estas cinéticas en la región de control químico para interpretar la conducta en función de los nuevos antecedentes reportados en los apartados previos.

La Tabla 4.7 muestra la composición mineralógica de las 4 muestras de mineral que serán contrastadas con los resultados experimentales. Una de las muestras dominante en calcopirita tiene 59,7%, mientras que las otras tres muestras tienen 78,6, 85,0 y 70,0% de calcosina.

Tabla 4.7: Contenido de especies mineralógicas en las cuatro muestras contrastadas.

Especies	Muestra 1 [%]	Muestra 2 [%]	Muestra 3 [%]	Muestra 4 [%]
Calcopirita	59,7	1,9	2	9
Covelina	9,6	10,6	8	5
Calcosina	9,8	78,6	85	70
Bornita	10,2	6,2	5	8
Cu arcillas	6,7	1,7		
Cu Wad		1,0		
Sulfuros Cu-As				6
Óxidos Cu				1
Brochantita				1

Las condiciones en que se realiza el pretratamiento químico y la cinética de lixiviación con estas muestras de minerales se indican en la Tabla 4.8. La muestra de mineral 1, dominante en calcopirita, considera un pretratamiento químico con un reposo de 2 días y lixiviación ácida con bajo contenido de cloruro, para contrastar con un pretratamiento de 12 [kg t⁻¹] de NaCl, reposo de 30 días, 90 [g L⁻¹] de Cl⁻ y temperatura ambiente y 45 [°C].

Para los minerales secundarios, todos los ensayos son a 25 [°C]. En este caso se contrastan tiempos de reposo de 2 y 30 días, con adiciones de NaCl variable: 0, 12 y 25 [kg t⁻¹].

Tabla 4.8: cantidad de reactivos y condiciones consideradas para el pretratamiento y la lixiviación de mineral calcopirítico y calcosina

Especies	Muestra 1-1	Muestra 1-2	Muestra 1-3	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Pretratamiento						
H^+ [kg t ⁻¹]	9	10	10	9	10	15
Cl^- [kg t ⁻¹]	0	7	7	0	7	15
Reposo [días]	2	30	30	2	30	30
Lixiviación						
Cl^- [g L ⁻¹]	7	90	90	7	90	90
<i>Ph</i>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Temperatura [°C]	25	25	45	25	25	25

La Figura 4.24 muestra la cinética de lixiviación del mineral dominante en calcopirita bajo condiciones diferentes de pretratamiento químico o lixiviación en columna. En la (Muestra 1-1) se puede ver la cinética lixiviación del mineral con un pretratamiento químico solo con ácido sulfúrico concentrado y 2 días de reposo. Se observa una cinética lenta dominada por mecanismos difusionales, alcanzando a los 25 días una extracción de 20 % Cu. La conducta de esta cinética cambia significativamente al adicionar (NaCl) en el pretratamiento químico y alargar el reposo a 30 días, tal como, se observa en la (Muestra 1-2), en donde a los 25 días de lixiviación, se logra una extracción de 35% Cu, significativamente mayor al caso anterior.

Considerando el pretratamiento químico con sal en las mismas condiciones que en el caso anterior, pero a una temperatura de la solución lixivante de 45 [°C] (Muestra 1-3), se observa un cambio positivo en la conducta cinética del mineral de calcopirita. En este caso, a los 25 días se logra una extracción de cobre cercana a 70% Cu.

Se puede notar en esta figura, que el mayor impacto de la temperatura ocurre en la región de control químico, razón por la que se aplica a esta zona el modelo de núcleo recesivo que se discute más adelante.

A diferencia de los sulfuros de cobre secundarios, extracciones de cobre sobre 70% pueden lograrse con temperatura del orden de 45 [°C] en la lixiviación de sulfuros primarios, favoreciendo con ello la disolución de los productos de reacción que se formaron tempranamente en el pretratamiento químico del mineral. Para el caso estudiado, la extracción de cobre a esta temperatura supera el 90% Cu.

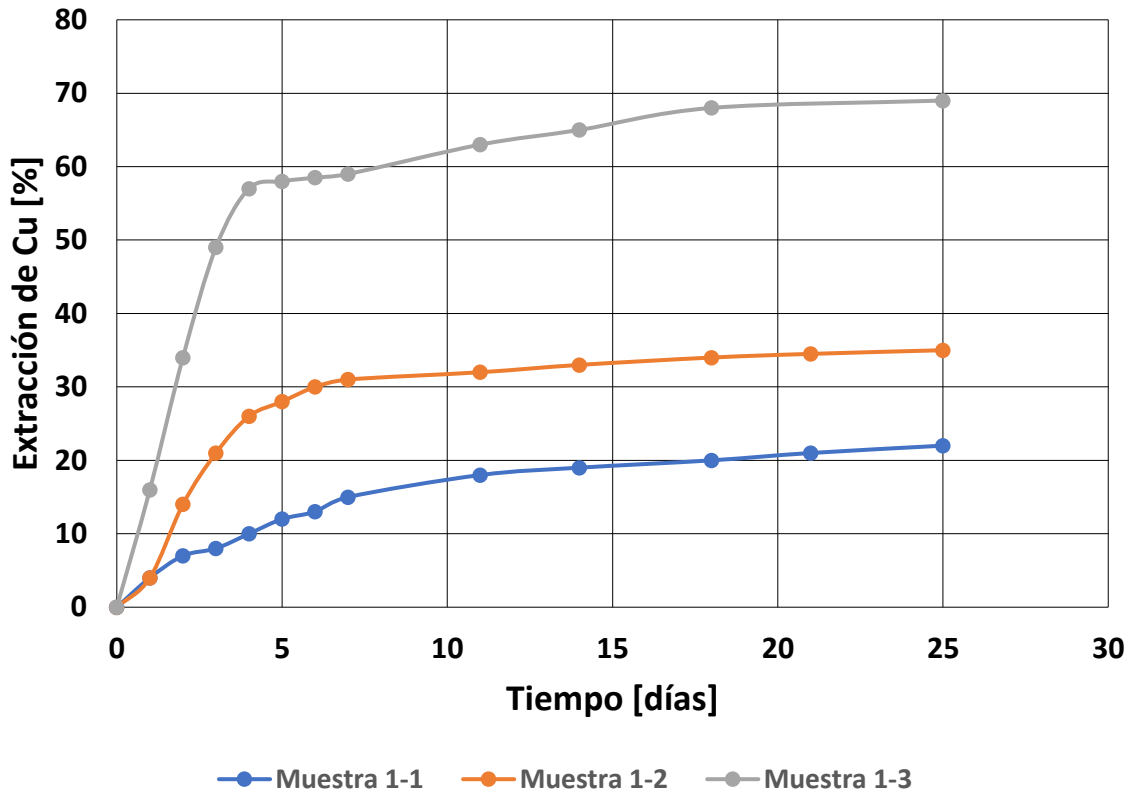


Figura 4.24: Curva cinética para mineral calcopirítico.

La Figura 4.25, muestra la conducta cinética de la muestra de mineral de calcosina, con diferentes adiciones de (NaCl) en el pretratamiento químico, todas realizadas a 25 [°C]. La condición sin adición de (NaCl) en el pretratamiento químico, (Muestra 2), indica la cinética más desfavorable de este estudio a escala piloto, con una máxima extracción de cobre de 41% a los 25 días de riego de la columna.

Claramente se puede notar que existe una adición óptima de (NaCl) para lograr la máxima extracción, que en este caso corresponde a 12 [kg t⁻¹] de (NaCl), (Muestra 3), logrando una extracción de cobre de 92% en 25 días de lixiviación. Este resultado refleja la importancia de adicionar (NaCl) en el pretratamiento químico. También podemos notar que un exceso de (NaCl) resulta desfavorable para la cinética del proceso como se discutió previamente (Muestra 4). El efecto negativo del exceso de sal se ha asociado a la formación temprana de natrojarositas debido a la alta concentración de sodio entremezclada con los polisulfuros de cobre, menos solubles a 25 [°C].

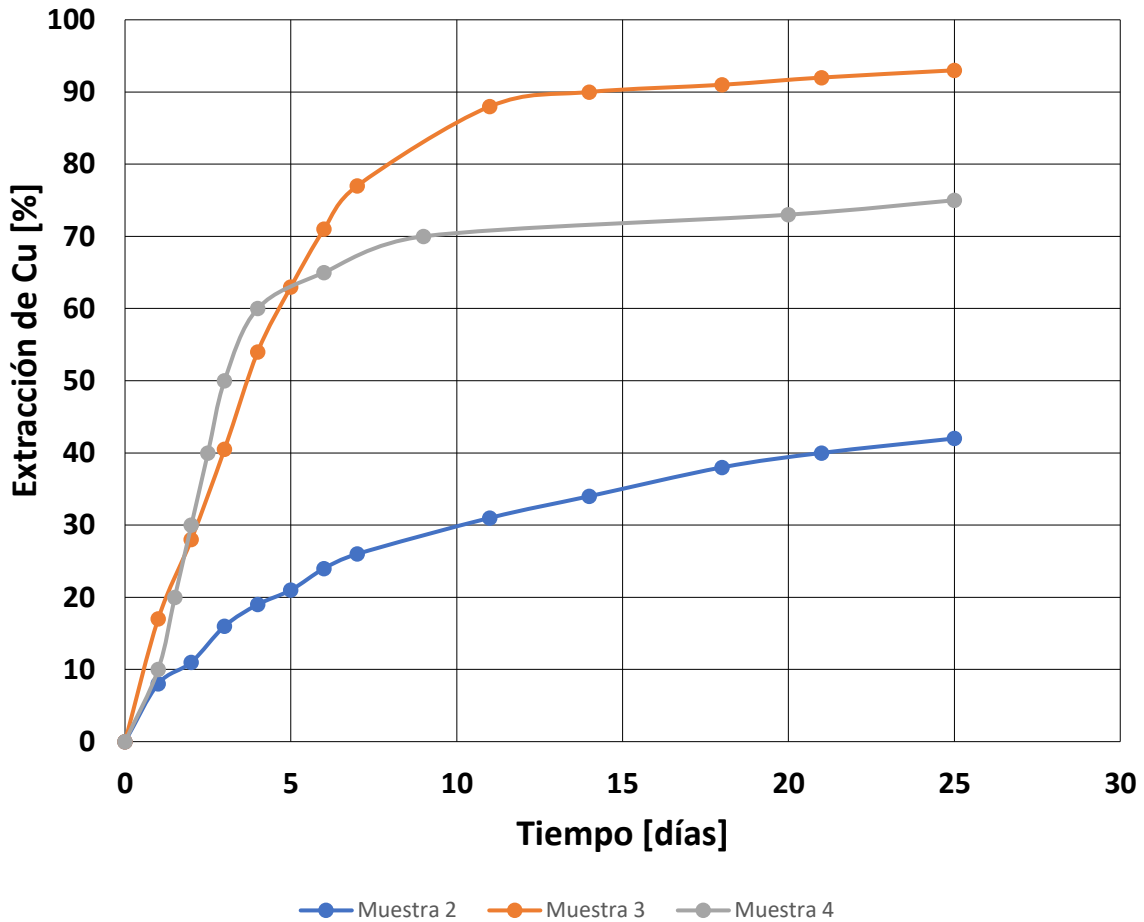


Figura 4.25: Curva cinética para mineral calcosina.

Como se ha mencionado previamente, el éxito de este nuevo proceso se relaciona con el pretratamiento químico y como se verá a continuación, el resultado del mismo está determinado por la conducta del control químico. En efecto, en la medida que las principales variables de este pretratamiento tienden a las condiciones óptimas para el tipo de mineral, la pendiente de la curva en la región de control químico tiende a 90° .

De acuerdo con los resultados experimentales previos de lavado en agua acidulada, sin y con cloruro, en esta región de control ocurren una serie de fenómenos químicos, probablemente con constantes de reacción química variable que contribuyen a la global, que se encuentran relacionadas con la pendiente de la curva cinética en la región de control químico.

Para reforzar estos comentarios se analiza la zona de control químico de las curvas cinéticas mostradas en las Figuras 4.24 y 4.25, usando el modelo de núcleo recesivo.

Las Figuras 4.26 a la 4.28, muestran la aplicación del mecanismo de control químico del modelo de núcleo recesivo aplicado al mineral de calcopirita. Se puede observar que entre la condición sin adición de (NaCl), (figura 4.26) y con adición de sal (figura 4.27), la pendiente de la ecuación de línea recta del modelo por control químico se incrementa desde 0,0081 a 0,0242, es decir, se incrementa

$\Delta E/\Delta t$. Asimismo, al incrementar la temperatura de 25 [°C] (figura 4.27) a 45 [°C] (figura 4.28), la pendiente se incrementa desde 0,0242 a 0,0656.

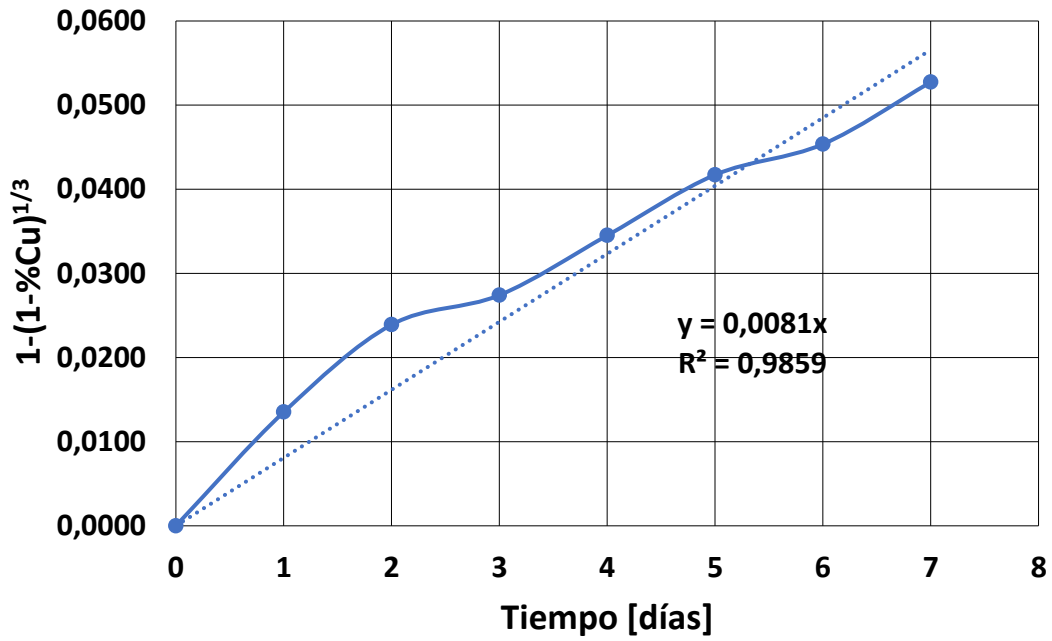


Figura 4.26: Ajuste modelo de núcleo recesivo para la Muestra 1-1

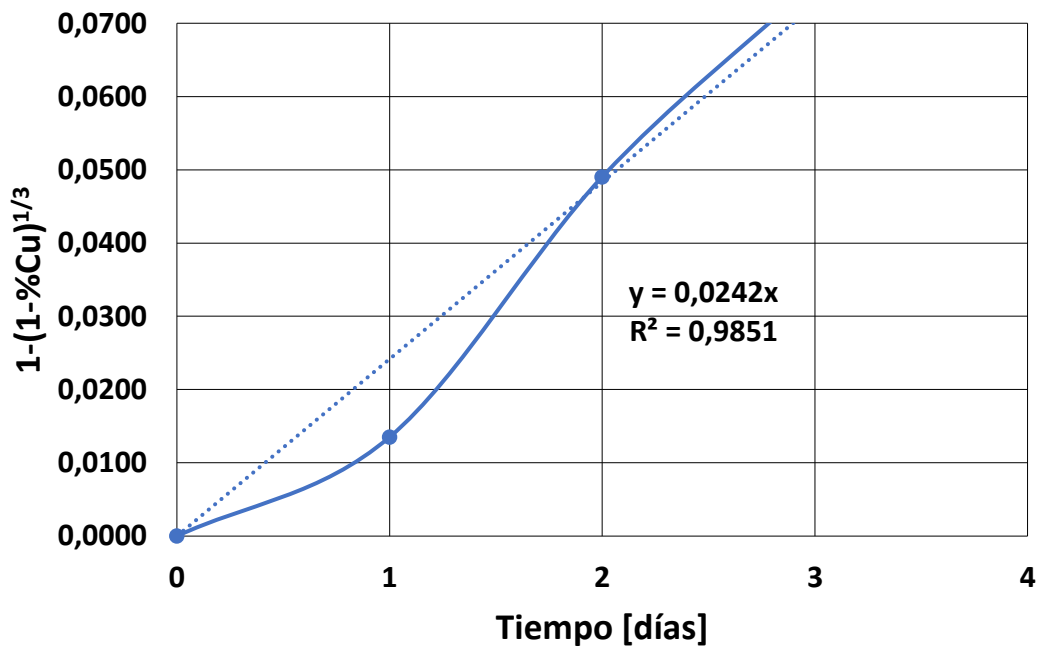


Figura 4.27: Ajuste modelo de núcleo recesivo para la Muestra 1-2

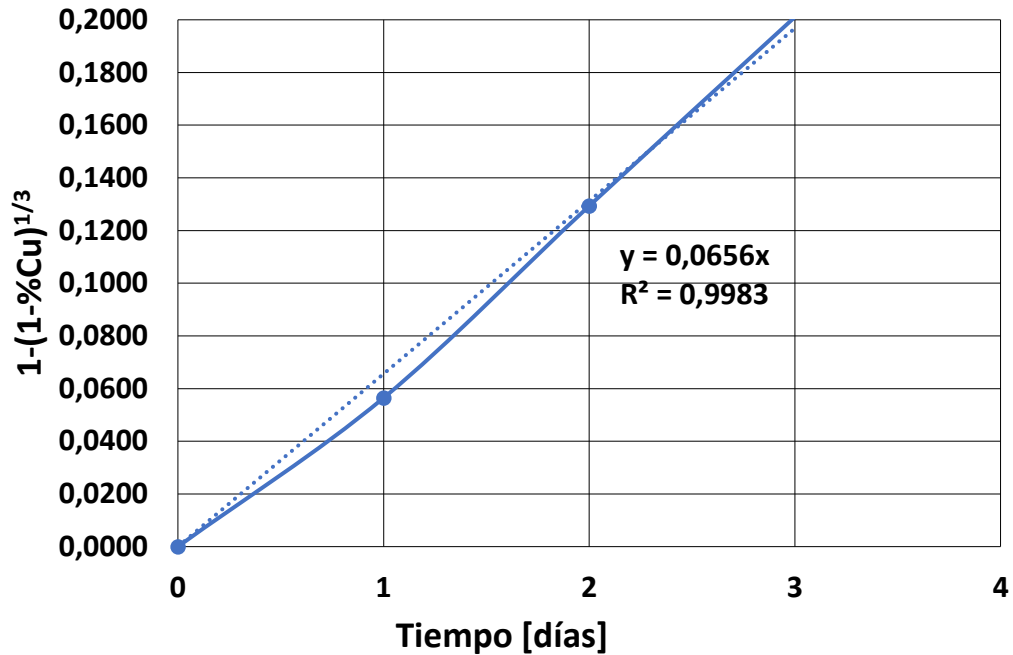


Figura 4.28: Ajuste modelo de núcleo recesivo para la muestra 1-3

Para el caso de los tres minerales de calcosina, se puede observar una pendiente significativamente mayor a la observada con la calcopirita. La Figura 4.29, muestra una pendiente de 0,0151, valor que se incrementa para el segundo mineral a 0,0558 (Figura 4.30) y finalmente para la tercera muestra 0,0631 (Figura 4.31). Estas mayores pendientes están relacionadas con la ley de cobre de cada muestra, más que con la contribución de calcosina de cada una de ellas.

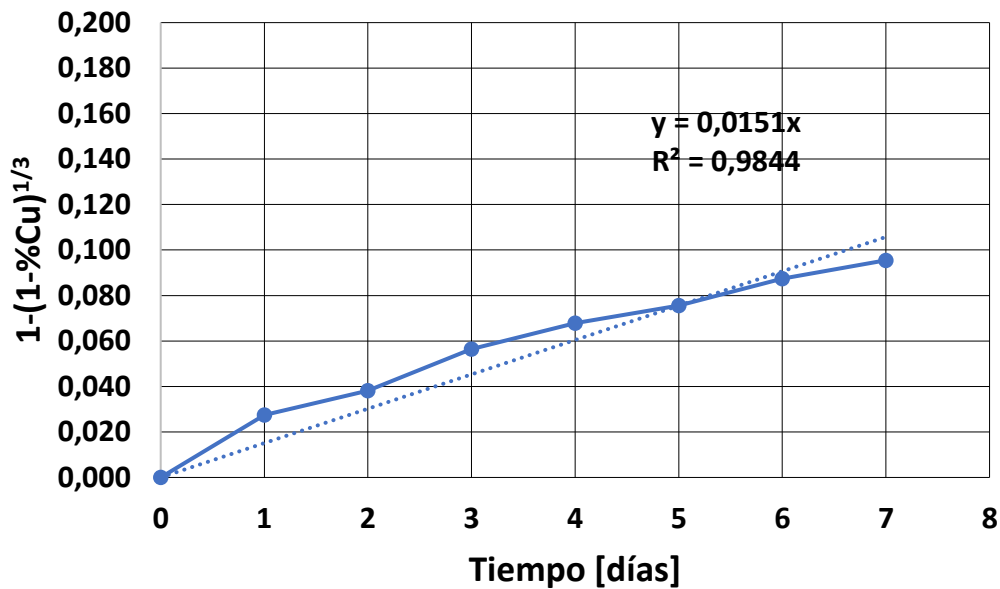


Figura 4.29: Ajuste con modelo de núcleo recesivo para la Muestra 2

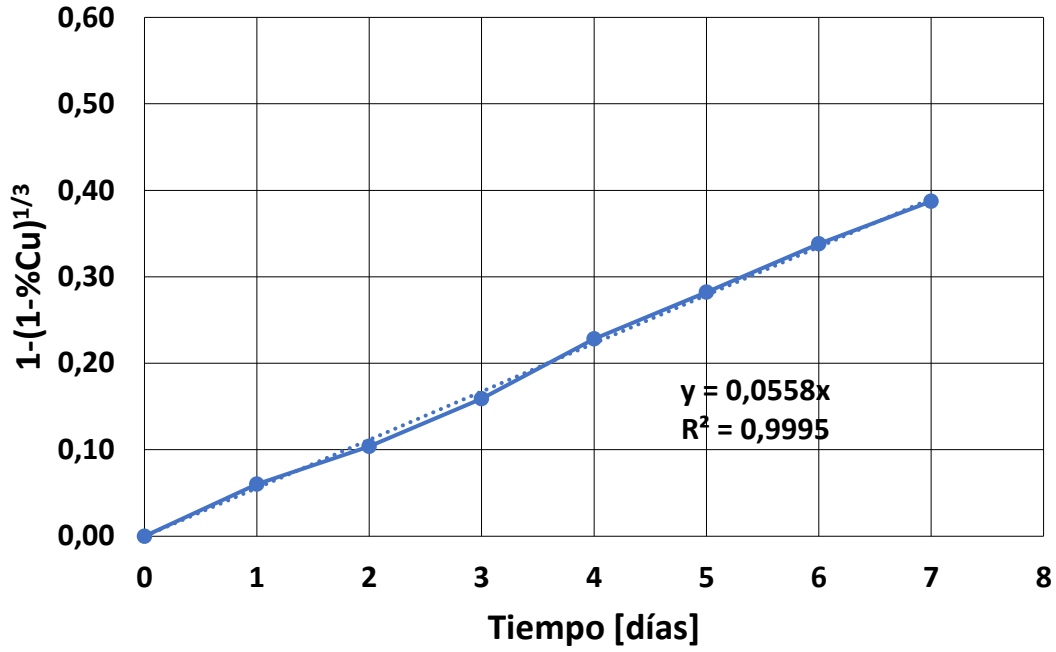


Figura 4.30: Ajuste con modelo de núcleo recesivo para la Muestra 3

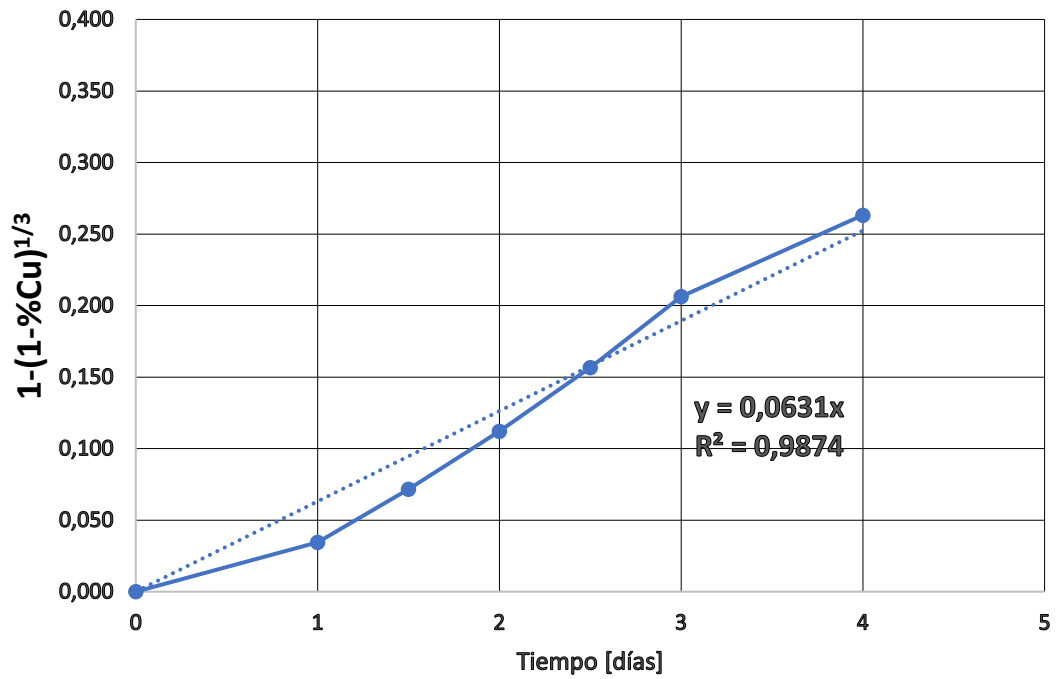


Figura 4.31: Ajuste con modelo de núcleo recesivo para la Muestra 4

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El estudio experimental de memoria de título ha permitido avanzar en el conocimiento de los mecanismos involucrados en el pretratamiento químico y su incidencia en la posterior lixiviación del mineral de cobre primario, y comparar estos resultados con los obtenidos en pilotajes industriales para minerales de cobre primarios y secundarios. En este contexto, las principales conclusiones son:

- Se verifica que el pretratamiento químico no produce el chancado químico de la roca. Sin embargo, se propone la existencia de un agrietamiento interno de la roca que favorece los fenómenos de transporte por difusión de los reactivos líquidos y gaseosos. Esto explicaría extracciones de cobre similares entre el mineral fino y grueso.
- La adición óptima de cloruro de sodio en el pretratamiento químico del mineral determina una cinética mejorada en la extracción de cobre desde un mineral de calcopirita, logrando aumentar el porcentaje de extracción de cobre desde un 3%, que es el obtenido para un mineral no pretratado químicamente, hasta un 16% de extracción, que fue lo registrado para la condición óptima de este pretratamiento, mostrando así un incremento de alrededor de 13 puntos porcentuales.
- Existe una condición óptima de cloruro de sodio y tiempo de reposo que determinan un máximo de extracción de cobre desde minerales de calcopirita a 25 [°C], que para este caso particular son de 20 [kg t⁻¹] de NaCl y 15 días de reposo, para alcanzar una extracción de cobre en el lavado con agua acidulada del orden de 20% Cu y en la lixiviación con agua acidulada clorurada de 40% Cu.
- La extracción del cobre desde el mineral de calcopirita se incrementa al aumentar el tiempo de reposo, existiendo un valor óptimo que va de 15 [d] a 25 [d] en función del tipo de mineral, NaCl y ácido sulfúrico adicionados en el pretratamiento químico, y la temperatura de la solución lixivante.
- El lavado con agua acidulada y contrastada con su respectiva lixiviación clorurada muestra que durante el pretratamiento químico y explícitamente en el reposo, ocurren productos de reacción con distinto grado de solubilidad, siendo mucho más solubles los productos formados tardíamente, los que requieren solo de condiciones de pH, mientras que aquellos expuestos a un mayor tiempo de reposo (de formación más temprana) requieren de condiciones de pH y potencial redox. La diferencia de extracción de cobre entre estos dos productos de reacción es del orden de 25% a 25 [°C].
- La aplicación de la relación para control químico del modelo de núcleo recesivo, permite validar que, en la medida que se optimizan las principales variables del proceso de pretratamiento químico y lixiviación (dosificaciones de NaCl y H₂SO₄, tiempo de reposo concentración de cloruro y temperatura del lixivante) se incrementa la pendiente en la región de control químico, es decir se incrementa la constante de reacción química.

Las principales recomendaciones para la continuidad de este estudio son:

- Realizar una secuencia de pretratamiento químico sin y con sal de un mineral de calcopirita grueso, seguidos de lavado con agua acidulada, lavado con agua acidulada y clorurado, considerando temperaturas de 25 [°C] y 45 [°C]. Analizar mediante técnica de SEM-EDS la composición del ripio después de cada aplicación de lavado (Cu, Fe, Na, entre otros).
- Analizar las soluciones de lavado por Cu, Fe y Na para comprobar la existencia de compuestos formados por estos elementos en los productos de reacción sólidos con distinta solubilidad en estos medios acuosos.
- Determinar el impacto del pretratamiento químico sobre el agrietamiento interno de la roca, usando rocas de tamaño similar, mediante mediciones de porosidad y otras propiedades físicas contrastadas con extracción de cobre en la lixiviación.

REFERENCIAS

- Abarca, R., 2019. *Efecto del pretratamiento químico con H₂SO₄-NaCl en la lixiviación del mineral de calcopirita de baja ley de minera lomas bayas*, Valparaíso: UTFSM Departamento de ingeniería metalúrgica y de materiales.
- Ballester, A., 2005. Hidrometalurgia de la calcopirita. *Hydrocopper*. *Hydrocopper*, pp. 19-41.
- Biegler, T., 1985. The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite.. *Revista de la Sociedad Electroquímica*, pp. 1322-1363.
- Bonan, M., Demarthe, J. M., Renon, H. & Baratin, F., 1981. Chalcopyrite leaching by CuCl₂ in strong NaCl solutions. *Springer*, pp. 269-274.
- Carneiro, V. L., 2007. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate.. *Hidrometallurgy*, pp. 73-82.
- Cochilco, 2009. *Biolixiviación: Desarrollo actual y sus expectativas*, Santiago: Dirección de estudios y políticas públicas.
- Córdoba, E., 2008. Parte I: Aspectos generales. En: *Lixiviación de calcopirita con ion férrico*.. Madrid: s.n.
- Domic, E., 2001. *"Hidrometalurgia, Fundamentos, Procesos Y Aplicaciones"*., Chile: s.n.
- Ferreira, R. & Burkin, A., 1975. Acid leaching of chalcopyrite. En: *Hydrometallurgy*. London: s.n., pp. 54-66.
- Guy, S., Broadbent, C. & Lawson, G., 1983. Cupric chloride leaching of a complex Copper/Zinc/lead ore. *Hydrometallurgy*, pp. 243-255.
- Havlik, T., 2008. Leaching in chloride media.. En: *Hydrometallurgy: Principles and Applications*. Inglaterra: Cambridge International Science Publishing, pp. 242-254.
- Herreros, O. & Viñals, J., 2007. Leaching of sulfide copper ore in a NaCl-H₂SO₄-O₂ media with acid pre-treatment. *Hydrometallurgy*, 89(3 a 4), pp. 260-268.
- Hiroyoshi, N., Kuroiwa, H., Miki, H. & Tsunekawa, M., 2007. Effects coexisting metal ions on the redox potentials dependence of chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 87(1 a 2), pp. 1-10.
- Hiroyoshi, N., Miki, H. & Hirajima, T., 2001. Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions.. *Hydrometallurgy*, 60(3), pp. 185-197.
- Ibañez, J. P., 2015. La lixiviación salina de concentrados de cobre, una alternativa para mejorar la rentabilidad del negocio. En: Antofagasta: Exponor, p. 29.
- Ipinza, J., 2014. Termodinámica de la lixiviación de cobre con agua de mar. Volumen 1, pp. 199-221.
- Ipinza, J., 2016. *Experiencia de uso de agua de mar*, Valparaíso: Universidad Técnica Federico Santa María .

- Ipinza, J., Ibáñez, J., Flaquer, J. & Engdahl, O., 2017. *Identificación de compuestos formados durante el pretratamiento de la calcopirita con NaCl-H₂SO₄*, Peru: Instituto de ingenieros de minas del peru.
- Jaramillo, K., 2018. *Estudio cinético y electroquímico de la disolución de piritita en medio cloruro con ion cuprico*, Santiago de Chile: Universidad de Chile.
- Jimenez, A., Fernandez, A., Hernandez, A. & Prieto, M., 2011. Precipitación y Maduración de Natrojarosita NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆ a Temperatura Ambiente.. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, Issue 15.
- Levenspiel, O., 1974. *Ingeniería de las reacciones químicas*. REPLA ed. Oregon: Departamento de Ingeniería Química del Estado de Oregon.
- Linge, H., 1977. Reactivity comparison of Australian chalcopirite concentrates in acidified ferric solution.. En: *Hydrometallurgy*. Australia: s.n., pp. 219-233.
- Lopez, E., 2012. *Estudio experimental de la permeabilidad de materiales*, Santiago de Chile: Universidad de Chile.
- Lu, Z., Jeffrey, M. & Lawson, F., 2000. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopirite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 56(2), pp. 189-202.
- Lynn, N. S., 1997. *Lixiviación de minerales*. LIMA, TECSUP.
- Moncada, P., 2017. . *Efecto de un pre-tratamiento químico en base a NaCl-H₂SO₄ y reposo en el proceso de lixiviación de un mineral calcopirítico de baja ley*, Valparaíso: Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales.
- moncada, P., 2017. *Efecto de un pre-tratamiento químico en base a NaCl-H₂SO₄ y reposo en el proceso de lixiviación de un mineral calcopirítico de baja ley*, Valparaíso: UTFSM Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales .
- Napier-moon, T. J., Morrel, S. & Kojovic, T., 2005. *Mineral comminution circuits. Their operation and optimisation*, Australia: Series.
- Ouchterlony, F., 2003. *Bend it like Beckham or a widerange yet simple fragment size distribution for blasted and crushed rock*, Leoben: Semantic scholar.
- Ouchterlony, F., 2005. The swabrec function: linking fragmentation by blasting and crushing.. *Mining Technology*, pp. 29-44.
- Prasad, S., 1998. Procesos alternativos para el tratamiento de la calcopirita: una revisión. *Ingeniería de Minerales*, 11(8), pp. 763-781.
- Quispe, N. M., 2014. *Estudio electroquímico preliminar del mecanismo cinético de la lixiviación de la calcopirita en medio ácido sulfúrico-cloruro de sodio.*, Valparaíso: UTFSM .
- Rio, C. d., 2016. *Estudio del equilibrio químico de la reacción de extracción por solvente en soluciones ácidas con cloruro de sodio*, Santiago de Chile: UTFSM .
- Ruiz, M., 2007. Hidrometalurgia. Departamento de Ingeniería Metalúrgica . En: Concepción: Universidad de Concepción, p. 197.

Sonnleitner, K., 2017. *Acondicionamiento salino de sulfuros, óxidos y mixtos para optimizar la extracción de cobre.*, Santiago: Departamento de ingeniería metalúrgica y de materiales.

Velasquez, L., 2009. *The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media.*, Australia: Murdoch university.

Velásquez, L., 2010. Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados. *Revista de metalúrgia*, 49(2), pp. 131-143.

Yoo, K. y otros, 2010. Effect of chloride ions on leaching rate of chalcopyrite. *Ingeniería de minerales*, 23(6), pp. 471-477.

ANEXOS

PROTOCOLO EXPERIMENTAL

- Paso I. Para comenzar, se toman muestras de 1 Kg de mineral para ser homogeneizado mediante 10 ciclos de roleo.
- Paso II. Posteriormente, se adicionan los insumos establecidos en cada uno de los ensayos partiendo por el NaCl, para luego, continuar con la adición de ácido sulfúrico, finalizando la etapa de humectación con refino hasta alcanzar el porcentaje de humedad de impregnación definido para el sólido. Cabe señalar que, en el intertanto de cada adición de insumos, el sólido nuevamente es homogeneizado con el fin de mejorar su distribución dentro del mineral.
- Paso III. Completada la adición de los insumos, el mineral se esparce por sobre la superficie prevista para el reposo de tal manera de exponer la mayor cantidad de muestra a la aireación natural.
- Paso IV. Se deja reposar la muestra por un periodo de 15 días, sin humectaciones posteriores, hasta finalizar el plazo.
- Paso V. Luego, se vierte agua acidificada a pH 1,5 sobre la muestra pretratada en una cantidad volumétrica equivalente al volumen del sólido, tomando en consideración su densidad aparente.
- Paso VI. La pulpa generada se vierte al interior de una botella y se somete a agitación por un periodo de 2 horas.
- Paso VII. Luego de lo anterior, la pulpa es filtrada de tal forma de separar una dosis de solución líquida que permita medir la acidez y el potencial redox, la que posteriormente será enviada a análisis químico por Cobre total, Cloro total, Fierro total, y ión ferroso.
- Paso VIII. Los sólidos obtenidos desde el filtraje son clasificados mediante la serie de tamices ASTM. Esta clasificación es realizada en húmedo con la ayuda de agua en cada una de las mallas, por lo cual, finalizada su clasificación, los sólidos deben ser secados en estufa durante un periodo de 24 horas a una temperatura de 80° C, para luego ser pesados de acuerdo con la malla en la que fueron retenidos.