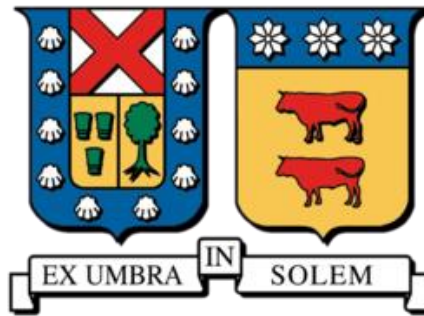


UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA Y DE MATERIALES

VALPARAISO - CHILE



**ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON
REPOSO A 35 °C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE
CALCOPIRITA Y CALCOSINA**

Presentado por

JOSÉ ANTONIO ROSAS VILCHES

Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Metalúrgico

Profesor Patrocinante: Dr. Jorge Ipinza Abarca

MARZO 2022

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por el inalcanzable e incondicional apoyo que me brindaron en cada uno de los momentos difíciles que este proceso de titulación conllevó. También, agradecer por su amor y su esfuerzo por que sin esos dos pilares no habría podido alcanzar este logro tan importante de mi carrera profesional.

Agradezco a mis amigos que me acompañaron en mi vida universitaria, generando grandes momentos y aprendizajes, y que con el paso del tiempo algunos se volvieron hermanos. Gracias por sus consejos, apoyo y disposición de acompañarme en esta travesía.

Gracias al Dr. Jorge Ipinza, por su apoyo, guía y motivación en este largo trabajo que hemos llevado a cabo. Le agradezco su dedicación, paciencia y disposición infinita que me demostró en el desarrollo de este último trabajo de mi carrera.

Agradezco a todos los que me apoyaron en este proceso, que se dedicaron un momento para hablar conmigo y motivarme para poder sacar este último trabajo a cabo. Son muchas las personas que me falta por agradecer, pero me faltarían páginas.

Gracias infinita a todos los que me acompañaron y formaron parte en esta gran travesía.

RESUMEN EJECUTIVO

En la década del 80, la biolixiviación de sulfuros de cobre secundarios de baja ley (calcosina y covelina) permitía extracciones sobre 85% en cerca de 400 días de lixiviación en pila y fue implementada exitosamente a escala industrial. Sin embargo, la extracción de cobre desde sulfuros de cobre primarios de baja ley (menor a 0,35% Cu) usando diferentes tipos de bacterias, no es superior al 5%. El año 2010, se inician estudios de pilotaje usando sales de cloruro en el proceso de aglomerado/curado que recibe ahora el nombre de pretratamiento químico, con adición de sales de cloruro, ácido sulfúrico concentrado y una solución lixivante, con reposos de 20 días, permitiendo la extracción del 94% del cobre contenido en minerales de sulfuros secundarios en menos de 140 días. Actualmente se estudian alternativas que modifican esta técnica para lograr resultados similares con minerales de cobre primario (calcopirita y bornita).

En esta memoria de título se analiza el efecto del pretratamiento químico con un reposo a 35 °C sobre la disolución del cobre en el lavado ácido de los glómeros y en la cinética de extracción mediante lixiviación en botellas de minerales de cobre primario (M2) y secundarios (M1). Los principales resultados del lavado ácido de los glómeros, muestra que el pretratamiento químico y reposo a 35 °C es esencial para la transformación de los sulfuros de cobre. Esta transformación no produce sulfatos de cobre, sino que compuestos que requieren condiciones más agresivas con presencia de iones Cu^{2+} y Fe^{3+} , siendo relevante la presencia de Cl^- . Por otro lado, los resultados de la cinética de lixiviación en botellas muestran extracciones de cobre en M2 de 87% en 72 h, usando un pretratamiento químico (Fe^{3+} y NaCl), reposo a 35 °C y $90 \text{ gL}^{-1} \text{ Cl}^-$ en la solución lixivante de PLS. Con estas condiciones, la extracción de cobre en M1 es de 100% en 24 h.

ABSTRACT

In the 1980s, bioleaching of low grade secondary copper sulfides (chalcocite and covellite) allowed extractions over 85% in about 400 days of heap leaching and was successfully implemented on an industrial scale. However, copper extraction from low grade primary copper sulfides (less than 0.35% Cu) using different types of bacteria is not higher than 5%. In 2010, pilot studies were initiated using chloride salts in the agglomeration/curing process, now called chemical pretreatment, with the addition of chloride salts, concentrated sulfuric acid and a leaching solution, with 20-day rests, allowing the extraction of 94% of the copper contained in secondary sulfide ores in less than 140 days. Currently, alternatives that modify this technique are being studied to achieve similar results with primary copper ores (chalcopyrite and bornite).

In this dissertation, the effect of chemical pretreatment with a rest at 35 °C on copper dissolution in acid washing of glomers and on the extraction kinetics by bottle leaching of primary (M2) and secondary (M1) copper ores is analyzed. The main results of the acid washing of the glycomers show that chemical pretreatment and resting at 35 °C is essential for the transformation of copper sulfides. This transformation does not produce copper sulfides, but compounds that require more aggressive conditions with the presence of Cu^{2+} and Fe^{3+} ions, being relevant the presence of Cl^- . On the other hand, the results of the leaching kinetics in bottles show copper extractions in M2 of 87% in 72 h, using a chemical pretreatment (Fe^{3+} and NaCl), resting at 35 °C and $90 \text{ gL}^{-1} \text{ Cl}^-$ in the PLS leaching solution. With these conditions, the copper extraction in M1 is 100% in 24 h.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

GLOSARIO

SIMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDAD
kt d⁻¹	Kilotoneladas por día	-
PLS	Pregnant Liquid Solution (Solución Rica de LX)	-
SX	Extracción por solvente	-
Fe³⁺	Ion férrico	-
NaCl	Cloruro de Sodio	-
UGM	Unidad Geometalúrgica	-
HCl	Ácido clorhídrico	-
H₂SO₄	Ácido sulfúrico	-
Cu	Cobre	-
Cl	Cloro	-
NH₄⁺	ion amonio	-
K⁺	Ion Potasio	-
H⁺	Ion Hidrogeno	-
g L⁻¹	Gramos por litros	-
mV	Milivolt	-
ENH	Electrodo normal de hidrogeno	-
kg H⁺ t⁻¹	Kilos de acido por cada tonelada de mineral	-
Fe²⁺	Ion Ferroso	-
E_h	Potencial de voltaje	mV
t	Tiempo	d
τ	Tiempo para que la reacción ocurra completa	d
X_A	Fracción másica de la extracción de cobre	-
cP	Centipoise	-
kg m⁻³	Kilogramo por metro cubico	-
m.s.n.m	Metros sobre el nivel del mar	-
L s⁻¹	Litros por segundo	-
Mg	Magnesio	-

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Ca	Calcio	-
kJ	Kilo Joules	-
DRX	Difracción de Rayos X	-
M	Molar (moles por litro)	-
Cl⁻	Ion cloruro	-
I	Fuerza iónica	-
P₈₀	Pasante del 80% de mineral	mm
ASTM	American Society for Testing and Materials	-
kg NaCl t⁻¹	Kilogramos de Cloruro de sodio por tonelada de mineral	-
C.A.	Consumo de ácido	kg H ⁺ t ⁻¹
S:L	Razón Solido – Liquido	-

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN EJECUTIVO	3
ABSTRACT	4
GLOSARIO	5
ÍNDICE GENERAL	7
ÍNDICE DE FIGURAS	10
CAPÍTULO 1.....	16
INTRODUCCIÓN.....	16
1.1. Introducción general.	16
1.2. Planteamiento del problema.	17
1.3. Hipótesis.....	18
1.4. Objetivos.	18
1.4.1. Objetivo general.	18
1.4.2. Objetivos específicos.	18
CAPÍTULO 2.....	20
ANTECEDENTES GENERALES.....	20
2.1. Aglomeración y curado de minerales.	20
2.2. Efecto del hierro y sílice en solución.	22
2.3. Consumo de ácido.	23
2.4. Lixiviación.....	24
2.4.1. Lixiviación de minerales sulfurados.....	27
2.5. Influencia de la ganga en la lixiviación.	28
2.6. Diagramas de estabilidad $E_h - pH$ (Marcel Pourbaix)	29

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

2.7. Cinética de lixiviación.....	33
2.8. Agente lixivante.....	37
CAPÍTULO 3.....	39
Analisis critico del ESTADO DEL ARTE.....	39
3.1. Hidrometalurgia del cobre en medio clorurado.....	39
3.2. Agua de mar en la minería.	42
3.3. Lixiviación de minerales sulfurados de cobre.	49
3.4. Lixiviación de la calcopirita.	53
3.4.1. Lixiviación ácida en medio cloruro.....	57
3.5. Estudios en medios clorurados.	63
3.6. Procesos de lixiviación en medios clorurados.	79
CAPÍTULO 4.....	82
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	82
4.1. Reactivos.....	82
4.2. Equipos e Instrumentos.....	82
4.3. Muestras de mineral	83
4.4. Preparación de muestras representativas	83
4.5. Determinación de la humedad natural del mineral.	85
4.6. Densidad aparente.....	86
4.7. Humedad de impregnación.	87
4.8. pH natural de una muestra de mineral.....	87
4.9. Ensayo de ISO-pH.....	87
4.10. Pretratamiento químico del mineral.	88
4.11. Ensayo de lavado en agua acidulada.	89

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

4.12. Ensayos cinéticos de lixiviación en botella.	89
CAPÍTULO 5.....	91
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	91
5.1. Caracterización física y química de las muestras minerales.....	91
5.2. Caracterización química de las soluciones lixivante.....	94
5.3. Efecto del pretratamiento químico en la formación de compuestos de cobre solubles con diferentes tipos de soluciones acuosas.	94
5.4. Efecto de la adición de iones férricos y ferrosos en el pretratamiento químico con las diferentes muestras de sulfuros de cobre en estudio	97
5.5. Efecto de la adición de NaCl en el pretratamiento químico y lavado ácido.....	111
5.6. Cinética de lixiviación en botellas.....	119
5.6.1. Cinética de lixiviación en botellas sin pretratamiento químico.....	119
5.6.2. Cinética de extracción de cobre sin pretratamiento químico con efecto de la adición de Cl ⁻ en la solución lixivante.	129
5.6.3. Cinética de lixiviación en botella con pretratamiento químico	136
CONCLUSIONES.....	143
recomendaciones	145
Referencias.....	146
Anexos.....	155
Anexo A.....	155
Anexo B.....	155
Anexo C.....	156

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Mecanismo de acción del ácido sulfúrico en las partículas [1].	21
Figura 2.2. Rango de adición de ácido recomendado en el proceso de aglomeración [1].	24
Figura 2.3. Diagrama de estabilidad del sistema Cu-H ₂ O a 25°C y presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies. [1].	30
Figura 2.4. Diagrama de estabilidad del sistema Cu-Cl-H ₂ O a 25°C y presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [1].	31
Figura 2.5. Diagrama de estabilidad del sistema Fe-H ₂ O a 25°C y presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [1].	32
Figura 2.6. Diagrama de estabilidad del sistema Cu-Cl-H ₂ O a 25°C y presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [1].	33
Figura 2.7. Mecanismo de reacción del núcleo recesivo para minerales oxidados y sulfurados [1].	34
Figura 2.8. Proceso de lixiviación a través del mineral en función del tiempo [1].	35
Figura 2.9. Resultados experimentales de lixiviación de minerales de baja ley en columnas piloto para un material oxidado y otro sulfurado. Mineral ROM, ensayos a temperatura ambiente [1].	37
Figura 3.1. Diagrama de especies del sistema Cu – Cl – H ₂ O a 25°C en función de [Cl]. Condiciones: Cu ⁺ = Cu ²⁺ = 0,1M [13].	41
Figura 3.2. Imagen de la superficie y de una sección transversal del cristal de calcopirita lixiviada a 100 h (fila superior) y 480 h (fila inferior) en 1 M CuCl ₂ - 0,2 M HCl a 90 °C [52].	59
Figura 3.3. Concentración (M) de Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ⁺ y Cu ²⁺ versus tiempo (h) [53].	60
Figura 3.4. Solubilidad del sistema CuCl-NaCl-H ₂ O a diferentes temperaturas según Winand. ○ = 5°C; ● = 22°C; Δ = 50°C; ▲ = 75°C [61].	65
Figura 3.5. Solubilidad de Cu(I) en el sistema CuCl - FeCl ₂ - ZnCl ₂ – NaCl - HCl a 30°C según Winand. Líneas continuas = iso-concentración de Zn ²⁺ ; línea segmentada = iso-	

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

concentración de Fe^{2+} ; concentración de Zn^{2+} : $\circ = 0$; $\bullet = 0,64 \text{ M}$; $\blacktriangle = 0,5 \text{ M}$;
concentración de Fe^{2+} : 1 = 0,2 M; 2 = 0,25 M; 3 = 0,5 M; 4 = 0,75 M; 5 = $\geq 1 \text{ M}$ [61]. ... 66

Figura 3.6. Datos de solubilidad en soluciones complejas de cloruro de Cu(II) a 50°C. $\bullet$ =
sistema $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; Δ = $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; 1 = $[\text{Zn(II)}] =$
0,5 M; 2 = $[\text{Zn(II)}] = 1,5 \text{ M}$; $\circ$ = sistema $\text{CuCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; 3 = $[\text{Fe(III)}] =$
0,5 M; 4 = $[\text{Fe(III)}] = 1 \text{ M}$; 5 = $[\text{Fe(III)}] = 1,5 \text{ M}$ [61]. 67

Figura 3.7. Solubilidad de CuCl_2 en agua, en función de la temperatura [61]. 68

Figura 3.8. Diagrama Potencial-pH para sistema cobre-agua a 25°C y presión
atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [61]. 69

Figura 3.9. Diagrama Potencial-pH para sistema cobre – azufre - agua a 25°C y presión
atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [61]. 70

Figura 3.10. Diagrama Potencial-pH para sistema cobre – cloro - agua a 25°C sy presión
atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [61]. 71

Figura 3.11. Diagrama de predominancia existencia, pCl^- versus pSO_4' para el sistema
0,01 M Cu^{2+} en 0,73 M de H_2SO_4 , $\text{pH} = 0,09$. SO_4' representa concentración generalizada
de sulfatos ($\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^-$) [62]. 72

Figura 3.12. Diagrama de predominancia existencia, pCl^- versus pSO_4' para el sistema
0,01 M Cu(I) en 0,73 M de H_2SO_4 , $\text{pH} = 0,09$ [62]. 73

Figura 3.13. Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+ - \text{Cu}^0 - \text{Cl}^- - \text{SO}_4'$ calculado
de datos termodinámicos [62]. 74

Figura 3.14. Efecto de la concentración de cloruro en la especiación de Cu^{2+} y Fe^{3+}
basado en los datos de la Tabla 3.4. y de la concentración total del ión metal de 1×10^{-3}
 mol/dm^3 78

Figura 5.1. Microfotografía de luz reflejada con un aumento de 500X para los minerales
(a) M1 y (b) M2. 93

Figura 5.2. Disolución de cobre en el agua de lavado para M1 con pretratamiento químico
con adición variable de ácido sulfúrico y diferentes medios acuosos, 7 días de reposo
mantenido a 35°C en estufa. 95

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Figura 5.3. Disolución de cobre en el agua de lavado para M2 con pretratamiento químico con adición variable de ácido sulfúrico y diferentes medios acuosos, 7 días de reposo mantenido a 35°C en estufa.....	96
Figura 5.4. Pretratamiento químico de M1, con y sin adición de ion férrico, con adición variable de ácido sulfúrico, usando refino o PLS.	98
Figura 5.5. Consumos de ácido de M1, para los diferentes pretratamientos químicos con refino y PLS, sin y con dosis de férrico, con diferentes adiciones de ácido sulfúrico.	99
Figura 5.6. Pretratamiento químico de M2, con y sin adición de ion férrico, con adición variable de ácido sulfúrico, en medio refino o PLS.	100
Figura 5.7. Consumos de ácido de M2, para los diferentes pretratamientos químicos con refino y PLS, sin y con dosis de férrico, con diferentes adiciones de ácido sulfúrico. ...	101
Figura 5.8. Disolución de cobre en el lavado ácido después del pretratamiento químico de M1 con solución PLS con diferente adición de ácido sulfúrico, férrico o ferroso, 7 días de reposo, mantención a 35°C en estufa de secado.	102
Figura 5.9. Consumo de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico de M2, usando una impregnación con PLS, con diferentes adiciones de ácido sulfúrico, férrico o ferroso.	103
Figura 5.10. Disolución de cobre en el lavado ácido después del pretratamiento químico de M1 con solución PLS con diferente adición de ácido sulfúrico, férrico o ferroso, 7 días de reposo, mantención a 35°C en estufa de secado.	104
Figura 5.11. Consumo de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico de M2, usando una impregnación con PLS, con diferentes adiciones de ácido sulfúrico, férrico o ferroso.	105
Figura 5.12. Disolución de cobre durante el lavado ácido de M1, con pretratamiento químico con solución PLS con diferentes dosis de iones férrico o ferroso y ácido sulfúrico con una dosis de 15 [kg H ⁺ /t], 7 días de reposo, a 35°C.	106
Figura 5.13. Consumos de ácido durante el pretratamiento químico de la muestra M1 en función de la dosis de iones férrico y ferroso.	107
Figura 5.14. Disolución de cobre durante el lavado ácido de M2, con pretratamiento químico con solución PLS con diferentes dosis de iones férrico o ferroso y ácido sulfúrico a una dosis de 10,2 [kg H ⁺ /t], 7 días de reposo, a 35°C	108

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Figura 5.15. Consumos de ácido en el pretratamiento químico de la muestra M2 en función de la dosis de iones férrico y ferroso con una solución soporte de PLS.	109
Figura 5.16. Evolución del pH durante la formación de la natrojarosita [72].....	110
Figura 5.17. Disolución de cobre de la muestra M1 en la etapa de lavado por efecto de la combinación de ácido sulfúrico, cloruro de sodio, férrico y ferroso en el pretratamiento químico.	113
Figura 5.18. Consumo de ácido neto de la muestra M1 para las diferentes condiciones de aditivos en el pretratamiento químico.	114
Figura 5.19. Disolución de cobre en el lavado ácido desde la muestra M2 con adición de ácido variable y aditivos (NaCl, ferroso y férrico) en el pretratamiento químico.	116
Figura 5.20. Consumo de ácido de la muestra M2 con diferentes adiciones de aditivos y ácido sulfúrico en el pretratamiento químico.	117
Figura 5.21. Disolución de cobre en la etapa de lavado ácido de la muestra M2 en función tiempo de reposo del mineral.....	118
Figura 5.22. Consumo de ácido de la muestra M2 en función del tiempo de reposo...	119
Figura 5.23. Cinética de extracción de cobre de M1 sin pretratamiento químico (manteniendo el reposo a 35 °C) utilizando lixiviación en botella con diferentes medios acuosos como lixivante, pH=1,5, temperatura ambiente.	120
Figura 5.24. Variación del potencial redox en los diferentes medios de lixiviación de M1, sin pretratamiento químico, pH=1,5, temperatura ambiente.....	121
Figura 5.25. Variaciones de indicadores $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ y $[Fe^{3+}]/[Fe_T]$ en función del tiempo de M1 sin pretratamiento químico, (1) agua acidulada, (2) Refino y (3) PLS.	123
Figura 5.26. Cinética de extracción de cobre de M2 sin pretratamiento químico, con reposo a 35 °C, utilizando lixiviación en botella a temperatura ambiente con diferentes medios acuosos como lixiviantes y pH=1,5.....	125
Figura 5.27. Variación del potencial redox con los diferentes medios de lixiviación de M2, sin pretratamiento químico, pH=1,5, temperatura ambiente.....	126
Figura 5.28. Variaciones de indicadores $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ y $[Fe^{3+}]/[Fe_T]$ en función del tiempo para M2, sin pretratamiento químico, en diferentes medios lixiviantes: (1) agua acidulada, (2) Refino y (3) PLS.....	128

Figura 5.29. Cinética de la lixiviación de la muestra M1 sin pretratamiento químico, con reposo a 35 °C, con solución lixivante de PLS sin y con 90 g L ⁻¹ de cloruro a pH 1,5 y lixiviación a temperatura ambiente	130
Figura 5.30. Variación del potencial redox durante la cinética de lixiviación sin pretratamiento químico, reposo a 35 °C de la muestra M2 usando PLS, sin y con 90 gL ⁻¹ Cl ⁻	131
Figura 5.31. Variaciones de las razones de [Cu ²⁺]/[Fe ³⁺] y [Fe ³⁺]/[Fe _T] durante el avance de la cinética de lixiviación de la muestra M1 sin pretratamiento químico: (1) PLS sin cloruro, (2) PLS+90 g L ⁻¹ Cl ⁻	132
Figura 5.32. Cinética de lixiviación de la muestra M2 sin pretratamiento químico, reposo a 35 °C, con solución lixivante de PLS sin y con 90 g L ⁻¹ Cl ⁻ y pH 1,5.	133
Figura 5.33. Variación del potencial redox de la cinética de lixiviación con lixivante PLS sin y con 90 g L ⁻¹ Cl ⁻ para la muestra M2, sin pretratamiento químico.....	134
Figura 5.34. Variaciones de las razones [Cu ²⁺]/[Fe ³⁺] y [Fe ³⁺]/[Fe _T] para la muestra M2 durante el avance de la cinética de lixiviación, sin pretratamiento químico. (1) PLS, (2) PLS+90 g L ⁻¹ Cl ⁻	135
Figura 5.35. Cinética de lixiviación de la muestra M1 con pretratamiento químico usando un PLS con dosis de 20 kg H ⁺ t ⁻¹ , 11 kg Fe ³⁺ t ⁻¹ , 12 kg NaCl t ⁻¹ y posterior lixiviación en botella con un PLS ajustado a 90 g L ⁻¹ Cl ⁻¹ y pH 1,5 y temperatura ambiente.	137
Figura 5.36. Variación del potencial redox de la cinética de lixiviación de la muestra M1 con pretratamiento químico en medio PLS con dosis de 20 kg H ⁺ t ⁻¹ , 11 kg Fe ³⁺ t ⁻¹ , 12 kg NaCl t ⁻¹ y posterior lixiviación en botella en una solución PLS ajustado a 90 g L ⁻¹ Cl ⁻¹ y pH 1,5 a temperatura ambiente.	138
Figura 5.37. Variaciones de la razón [Cu ²⁺]/[Fe ³⁺] y [Fe ³⁺]/[Fe _T] en función del tiempo de la muestra M1 con pretratamiento químico con un PLS con dosis de 20 kg H ⁺ t ⁻¹ , 11 kg Fe ³⁺ t ⁻¹ , 12 kg NaCl t ⁻¹ y posterior lixiviación en botella con una solución PLS ajustada a 90 g L ⁻¹ de Cl ⁻¹ y pH1,5.	139
Figura 5.38. Cinética de lixiviación de la muestra M2 con pretratamiento químico en medio PLS con dosis de 13,6 kg H ⁺ t ⁻¹ , 9 kg Fe ³⁺ t ⁻¹ , 12 kg NaCl t ⁻¹ , reposo a 35 °C y posterior	

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

lixiviación en botella a temperatura ambiente usando una solución PLS ajustada a 90 g
 $\text{L}^{-1} \text{Cl}^-$ y pH 1,5..... 140

Figura 5.39. Variación del potencial redox durante el avance de la cinética de lixiviación
de la muestra M2 con pretratamiento químico en medio PLS con dosis de $13,6 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$,
 $9 \text{ kg Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$, $12 \text{ kg NaCl t}^{-1}$ y posterior lixiviación en botella usando una solución PLS a
 $90 \text{ g L}^{-1} \text{Cl}^-$ y pH1,5, temperatura ambiente..... 141

Figura 5.40. Variaciones de la razón $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ y $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}_T]$ durante el avance de la
cinética de lixiviación de la muestra M2 con pretratamiento químico en medio PLS con
dosis de $13,6 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$, $9 \text{ kg Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$, $12 \text{ kg NaCl t}^{-1}$ y posterior lixiviación en botella con
un PLS ajustado a $90 \text{ g L}^{-1} \text{Cl}^-$ y pH1,5..... 142

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción general.

Antofagasta Minerals S.A. (AMSA) tiene la adquisición del 50% de Compañía Minera Zaldívar Limitada, el otro 50% corresponde a la empresa Barrick Gold Corporation, una minera de cobre ubicada en el norte de Chile. Adicionalmente, el Grupo Antofagasta será el operador de la mina Zaldívar.

En la mina Zaldívar, se utiliza el método de explotación a rajo abierto. Los bancos de la mina tienen una altura de 15 m y sus ángulos generales de talud varían entre los 38 y 53°. Las rampas de transporte del rajo han sido diseñadas con un ancho de 30 m, de modo de permitir la circulación de vehículos de gran tonelaje.

Una vez ejecutada la tronadura, el material extraído es cargado en camiones y, dependiendo de su ley, se envía al botadero de estéril (acopio para material sin ley), al “dump leach” (botadero para material de baja ley, menor a 0,4% ley de cobre total que se somete a lixiviación sin pasar por chancado), o al proceso de chancado primario (material de alta ley, mayor a 0,4% ley de cobre total)

El mineral extraído se transporta en camiones de 250 t a una tolva de alimentación del chancador primario, a una tasa de aproximadamente 60 kt d⁻¹. Este mineral de alta ley alimenta a un chancador primario giratorio.

El material que sale de este chancador es enviado a los chancadores secundarios, desde donde a través de cintas transportadoras se envía hacia el área de stock pile, para luego pasar al área de pre-harneado y chancador terciario. Desde aquí, de acuerdo con su tamaño o granulometría, se selecciona el material que será derivado a pilas de lixiviación o al proceso de flotación.

El material fino de bajo tamaño es enviado a las celdas de flotación, donde se mezcla con agua, cal, colectores y espumantes. Esta mezcla se agita y produce burbujas que llevan a la superficie las partículas de cobre adheridas a ellas; para luego pasar a los

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

espesadores y por un filtro que extrae el exceso de humedad, constituyéndose en concentrado de cobre, produciendo 3.000 t anuales.

El material que queda de este proceso (cola o relaves) se transporta por gravedad a través de una tubería de 4 km hasta el depósito de relaves, donde se produce la evaporación de agua, quedando finalmente sólo material sólido.

El mineral chancado se envía por correas transportadoras hacia el área de apilamiento, donde se deposita en una pila de 2.100 m de largo por 650 m de ancho y una altura de 9 m, para luego ser irrigado por goteo con una solución de ácido sulfúrico y férrico.

Una vez lixiviado el material, se retira de la pila mediante un sistema de roto-pala y es depositado en el área de pilas de ripios, donde permanecerá hasta el cierre de la faena.

La solución obtenida del proceso de lixiviación se lleva a una piscina (PLS) y de allí, por gravedad, hasta la planta de extracción por solventes (SX).

En esta etapa del proceso, y luego de pasar por tanques y filtros, el cobre es transferido desde el área de lixiviación a una solución purificada denominada electrolito, que luego pasa a la etapa siguiente de electro-obtención.

El electrolito es cargado en celdas de la planta de electro-obtención, donde la corriente eléctrica continua que circula entre las placas de ánodos y cátodos induce al cobre a depositarse en los cátodos, obteniéndose cobre de alta pureza, produciendo 100.000 t anuales de cobre en cátodos.

1.2. Planteamiento del problema.

El pretratamiento químico de minerales sulfurados de cobre de baja ley, comprende la mezcla del mineral con sales de cloruro, seguido con la adición de una solución ácida (agua acidulada, refino, ILS, IPLS o PLS) y ácido sulfúrico concentrado con una humedad por debajo del valor de la humedad de impregnación, seguido por un tiempo prolongado de reposo (entre 7 y 30 días). Esta técnica se ha aplicado con éxito en la lixiviación de sulfuros de cobre secundario (Cu_2S y CuS) logrando una extracción de cobre del orden

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

de 94% en 120 días. Sin embargo, en el caso de los sulfuros de cobre primario (CuFeS_2 , Cu_4FeS_5) no supera el 50% Cu.

En esta memoria de título se estudia un pretratamiento químico modificado que incluye la adición de iones férrico o ferrosos en la mezcla indicada previamente, con diferentes soluciones de humectación (agua ácida, refino y PLS) y un reposo a 35 °C durante un periodo de 7 días. Las muestras ensayadas con este pretratamiento químico modificado se utilizan para un ensayo de lavado ácido para determinar la disolución de los compuestos producidos durante este pretratamiento. Además, se evalúa el efecto de este pretratamiento químico modificado en la cinética de extracción de cobre. Estos experimentos se realizan con muestras mineralógicamente diferentes: i) M1, dominante en calcosina y ii) M2, dominante en calcopirita, con el objeto de contrastar la nueva técnica con minerales cuya conducta en un pretratamiento químico convencional es bien conocida y es una componente de las patentes de Full Salt (BHP) y Copperchlor (AMSA).

1.3. Hipótesis.

La modificación del pretratamiento químico mediante la adición de hierro (ferroso o férrico) y un reposo controlado a 35 °C incrementará la extracción de cobre desde los minerales de cobre primario y secundarios debido a la transformación de los sulfuros metálicos en compuestos más solubles que los observados en el pretratamiento convencional.

1.4. Objetivos.

1.4.1. Objetivo general.

Estudiar un pretratamiento químico modificado que incluye la adición de hierro (ferroso o férrico) y un reposo a 35 °C para incrementar la extracción de cobre desde minerales primarios y secundarios en la lixiviación.

1.4.2. Objetivos específicos.

- Realizar una evaluación termodinámica del sistema $\text{Cu} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{SO}_4$, identificando las principales condiciones para la estabilidad de las especies cloro-cobre y cloro-hierro.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

- Determinar el efecto del pretratamiento químico modificado sobre el grado de disolución de los compuestos formados a partir de los sulfuros de cobre.
- Determinar el efecto del pretratamiento químico modificado sobre la cinética de extracción de cobre.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES GENERALES

2.1. Aglomeración y curado de minerales.

El aglomerado/curado consiste en la adhesión de las partículas finas a las gruesas, mediante el contacto entre el mineral y el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Esta técnica se realiza 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. Sin embargo, el origen de este proceso surge de la necesidad de realizar un curado químico del mineral con ácido sulfúrico concentrado para estabilizar el cuarzo y evitar su conversión en medio ácido a grupos del tipo silanol, estructuras gelatinosas que afectan la porosidad del lecho de mineral. Para lograr una mezcla mejorada se utilizó un reactor aglomerador cilíndrico que debido a su trayectoria interna formada glómeros.

Al humedecer el mineral con la cantidad de líquido apropiada (agua o refino), se alcanza la tensión superficial necesaria colisionando las partículas entre sí, de tal manera que los finos se adhieran a los gruesos.

Las fuerzas que mantienen unidas las partículas en los aglomerados se deben a la tensión superficial y unión química entre partículas [1].

En la Figura 2.1. se observa el detalle de las partículas que se entrelazan a medida que el ácido sulfúrico reacciona con la superficie del mineral durante el curado. El curado permite lograr aumento de la rapidez de la extracción de cobre debido a que el ácido concentrado reacciona con el mineral, dejando en su superficie sulfato de cobre (CuSO_4), facilitando la disolución del cobre.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

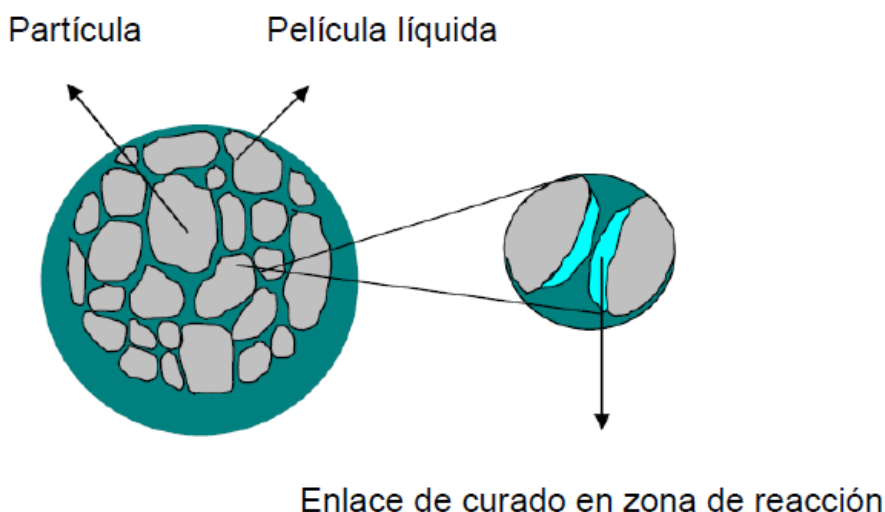


Figura 2.1. Mecanismo de acción del ácido sulfúrico en las partículas [1].

Al realizar el curado ácido ocurren una serie de reacciones químicas entre los minerales presentes y el ácido sulfúrico, algunas reacciones se pueden observar en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Principales reacciones de minerales de cobre en el curado [2].

Mineral	Reacción
Brocantita	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4) + 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeO}(\text{OH})_{(\text{s})} + 4\text{CuSO}_4$ $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$
Calcopirita	$3\text{CuFeS}_2 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 3\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 8\text{S}^0_{(\text{s})}$
Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_{2(\text{ac})} \leftrightarrow \text{CuS}_{(\text{s})} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{SiO}_{2(\text{s})}$

Los efectos que producen el aglomerado/curado convencional del mineral son variados, siendo los más importantes [1]:

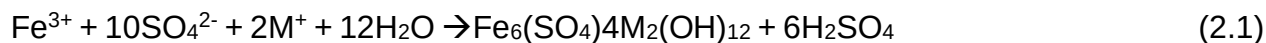
- Facilitar el transporte y el almacenamiento.
- Proporcionar una estabilidad en la pila de lixiviación, al momento del proceso.
- Sulfatación de los minerales y la deshidratación de las gangas, aumentando la cinética de extracción de la especie de interés.

- La homogenización del ácido sulfúrico facilita la sulfatación y mejora las características mecánicas del mineral y el comportamiento hidráulico general del lecho poroso, obteniendo una mayor permeabilidad en el lecho de la pila.
- El agua aparte de ser aglomerante permite formar los sulfatos metálicos hidratados.
- Estabilización de la sílice generada por descomposición de los silicatos de la ganga.

A diferencia de este proceso comentado, el pretratamiento químico consiste en la mezcla del mineral con NaCl sólido o salmuera saturada, con adición de refino y ácido sulfúrico concentrado para producir in situ la formación de HCl, permaneciendo una fracción significativa de este ácido, con mayor fuerza que el ácido sulfúrico, en la solución impregnada y la diferencia como fase gas, seguido de un periodo de reposo significativamente más largo que en el aglomerado/curado convencional (mayor a 7 días). Las reacciones exotérmicas asociadas a la formación del ácido y sus reacciones con el mineral favorecen el proceso de transformación de los sulfuros de cobre en compuestos más solubles, que en este caso no se relaciona con el sulfato de cobre, por la baja solubilidad que presenta en soluciones de lavado ácido, indicadas en diferentes memorias de título de la Universidad Técnica Federico Santa María [3]. En este caso ninguna de las reacciones mostradas en la tabla 2.1 ocurrirían debido a la formación de polisulfuros de cobre con muy baja solubilidad en medio acuoso ácido y que se incrementa con el incremento de la concentración de cloruro.

2.2. Efecto del hierro y sílice en solución.

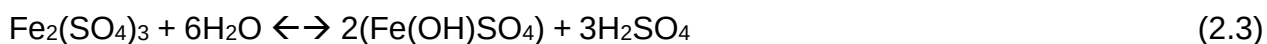
La sílice y el hierro forman compuestos del tipo jarositas cuya velocidad de precipitación aumenta con la temperatura y concentración de amonio, disminuyendo con la acidez, siendo esta última la que presenta mayor influencia. Estos precipitados impermeabilizan la superficie del mineral valioso, evitando la percolación del lixivante, generando pérdidas en la extracción del cobre. Cuando el Fe^{3+} alcanza su nivel de saturación, se hidroliza parcialmente y precipita como un sulfato férrico básico del tipo jarositas, la que es representada de la siguiente forma [1]:



ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

El ion M puede ser reemplazado por NH_4^+ , K^+ o H^+ .

La hidrólisis del hierro también puede generarse como se muestra en las siguientes reacciones:



La jarosita cubre la superficie no reaccionada de los minerales, de tal forma que interfiere con la actividad química.

La concentración de férrico total remanente en solución es una función de la constante de solubilidad de los hidróxidos, de la actividad del ion hidrógeno y de la concentración del ion sulfato. El hierro total debe mantenerse en concentraciones menores a 5 g/l, para no producir precipitaciones masivas de hidróxidos por alteraciones de pH.

El pretratamiento químico de los minerales sulfurados de cobre forma compuestos de cobre asociados a ion férrico. A causa de esto durante los primeros 15 días de lixiviación en columnas con cualquier mineral de cobre sulfurado, se observa una alta concentración de ion cloro-férrico y de ion cloro-cúprico, dos de los principales iones que participan en los pares redox, observándose potenciales sobre 700 mV/ENH. Lamentablemente, también ocurre un aumento del pH probablemente asociado a elevado consumo producto de la masiva transformación ocurrida durante el reposo. En estudios a escala piloto se ha observado inicialmente pH sobre 2,0, que favorece la precipitación del hierro férrico a la forma de hidróxidos y cloruro férrico, que pueden afectar de manera relevante el proceso de SX, aumentando la tasa de formación de borra.

2.3. Consumo de ácido.

El consumo de ácido de los minerales se debe principalmente a la ganga presente en el mineral, ocurriendo reacciones indeseables, como la mineralogía depende de cada zona, es de suma importancia realizar pruebas de consumo de ácido para ver el rango recomendable de operación.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

La Compañía Minera Zaldívar (CMZ), posee un consumo de ácido de $12 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$ con los minerales tratados durante el año 2020.

En la Figura 2.2, se observa el consumo específico de ácido para un mineral de cobre, este parámetro servirá de comparación con el consumo de ácido obtenido en los minerales sulfurado de cobre, ya que del balance se puede obtener la cantidad de ácido sulfúrico involucrada en la sulfatación y en la cinética de lixiviación de los sulfuros de cobre.

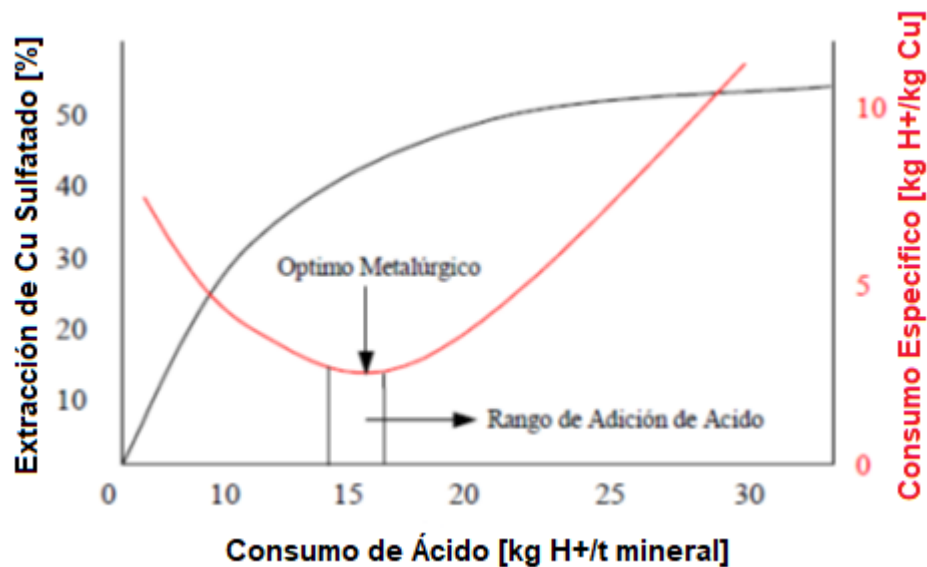


Figura 2.2. Rango de adición de ácido recomendado en el proceso de aglomeración [1].

2.4. Lixiviación.

La lixiviación es un proceso hidrometalúrgico que consiste en la disolución selectiva del mineral, obteniéndose una solución acuosa con el metal de interés y un residuo insoluble que contiene el material sin valor que recibe el nombre de ripio [1].

La disolución del mineral se produce por un agente lixivante (disolvente) que comúnmente se encuentra 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 redox de la solución lixivante [2].

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

En la lixiviación de minerales de cobre, los reactivos normales suelen ser ácido sulfúrico para minerales oxidados y sulfato férrico acidificado para minerales sulfurados secundarios. Además del reactivo que se utilice, la velocidad de disolución de los minerales depende de la naturaleza y de su estructura química.

La cinética de disolución de los minerales es rápida si no existe problema en destruir la capa pasivante, normalmente de azufre elemental, sin embargo, la cinética puede ser lenta necesitando reactivos oxidantes para lograr esta separación. En la Tabla 2.2, clasifica la cinética de disolución de minerales de cobre al ser expuestos a una solución de ácido sulfúrico diluido.

Tabla 2.2. Velocidades de disolución de las principales especies de cobre [2].

Cinética relativa	Tiempo de referencia	Minerales de cobre
Muy rápida (a temperatura ambiente)	Segundos a minutos, disolución completa	Carbonatos (malaquita, azurita), sulfatos (calcantita, brochantita y antlerita) y cloruros (atacamita)
Rápida (requiere mayor acidez)	Horas, disolución completa	Óxidos cúpricos (tenoria) y silicatos (crisocola y dioplasa)
Moderada (requieren oxidante)	Días a semanas, disolución puede no ser completa	Cobre nativo, óxidos cuprosos (cuprita, delafosita) y algunos silicatos y óxidos complejos con manganeso (neotcita, copper wad y copper pitch)
Lenta (requieren oxidante)	Semanas a meses, disolución puede ser completa	Sulfuros simples (calcosina, digenita, djurleita, covelina)
Muy lenta (requieren oxidante)	Años, disolución incompleta	Sulfuros complejos (bornita, calcopirita, enargita, tetrahedrita)

Por otro lado, en la Tabla 2.3. se presentan la disolución de diferentes minerales de cobre en diferentes medios.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Tabla 2.3. Disolución de minerales de cobre en diferentes medios [4].

	Especie	Composición	H ₂ SO ₄	NaCN (25°C)	NaCN (45°C)	Ácido – Férrico (Ácido - Ferroso)
Óxidos Verdes	Azurita	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	100	94,5	100	-
	Malaquita	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	100	90,2	100	-
	Crisocola	CuSiO ₃ ·2H ₂ O	100	11,8	15,7	-
	Atacamita	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	95	-	-	-
	Antlerita	CuSO ₄ ·2Cu(OH) ₂	100	> 90,0	100	-
	Brochantita	CuSO ₄ ·3Cu(OH) ₂	100	> 90,0	100	-
	Dioplasa	Cu ₆ (Si ₆ O ₁₈)·6H ₂ O	100	-	-	-
Otros óxidos	Cuprita	Cu ₂ O	70	85,5	100	100
	Tenorita	CuO	98	-	-	-
	Paramelaconita	Cu ₄ O ₃	60	-	-	> 90
	Copper wad	CuOMnO ₂ ·7H ₂ O	50 - 60	-	-	(75)
	Cobre Nativo	Cu	5	90,0	100	100
Sulfuros sec.	Calcosina	Cu ₂ S	3	90,2	100	100
	Covelina	CuS	5	95,6	-	70
	Enargita	Cu ₃ AsS ₄	-	65,8	75,1	3
Sulfuros primarios	Calcopirita	CuFeS ₂	-	5,6	8,2	1 - 4
	Bornita	Cu ₅ FeS ₄	2	70,0	100	95
	Tetrahedrita	Cu ₃ SbS ₄	-	21,9	43,7	-

Por lo tanto, la lixiviación de la calcopirita en medio ácido sulfúrico no solo posee una cinética de disolución muy lenta, sino que su extracción de cobre es nula, este valor se mejora pobremente al momento de agregar Fe³⁺ en el medio, llegando a 1 – 4%.

Por otro lado, los minerales calcosina y covelina, que poseen una cinética relativamente lenta, su extracción en medio ácido sulfúrico es prácticamente nula, pero al momento de agregar férrico al medio lixivante su extracción aumenta a 100 y 70% Cu, respectivamente.

2.4.1. Lixiviación de minerales sulfurados.

Las principales especies de cobre que están presentes en los minerales sulfurados son los siguientes:

- Especies primarias de cobre, principalmente calcopirita (CuFeS_2) y bornita (Cu_5FeS_4), estas se caracterizan por tener una disolución lenta o muy lenta en medio sulfato y temperatura ambiente.
- Especies secundarias de cobre, principalmente calcosina (Cu_2S) y covelina (CuS), poseen una disolución más rápida que las especies anteriores.

Los sulfuros de cobre secundarios presentes en los minerales se lixivian en pilas, y pueden ser disueltos en medio sulfato en presencia del ion férrico (Fe^{3+}) y con aireación vía ventiladores y tuberías ubicadas en la base de las pilas, de esta forma asegurando el suministro suficiente de oxígeno para la oxidación del ion ferroso (Fe^{2+}) a ion férrico (Fe^{3+}).

Sin embargo, la calcopirita es el mineral de cobre más importante debido a que corresponde al 70% de los recursos de cobre conocidos [5]. Por lo tanto, es en esta especie donde se centra este proceso de disolución.

La calcopirita es un mineral sulfurado de cobre y hierro con una composición másica de 34,63% de cobre, 30,43% de hierro y 34,94% de azufre.

Este sulfuro de cobre primario se encuentra principalmente en vetas pórfidos, normalmente asociado a otros tipos de minerales tales como: pirita (FeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), esfalerita (ZnS), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), enargita (Cu_3AsS_4), molibdenita (MoS_2), frecuentemente en una matriz de cuarzo [6].

Este mineral es refractario a los procesos hidrometalúrgicos debido a su alta estabilidad química en sistemas acuosos [7]. Se han desarrollado diversos estudios en la lixiviación de este mineral, para determinar parámetros con relación a su cinética de extracción, ya sea para una lixiviación química o bacteriana. En medio sulfato, la tasa de disolución de la calcopirita es más lenta si se compara con la disolución de sulfuros secundarios, siendo la “pasivación” de la superficie del mineral, como una

capa densa de azufre elemental o polisulfuro, uno de los fenómenos más aceptados, aunque la naturaleza de esta capa pasivante es aún controversial.

2.5. Influencia de la ganga en la lixiviación.

La lixiviación de minerales con ácido sulfúrico depende no solo de las condiciones de Eh y pH de la solución lixiviante ni de la mineralogía de la mena. Existe una serie de reacciones adicionales que ocurren entre el ácido y la ganga siendo los productos de estas reacciones pasivadores de la disolución del mineral. Como lo que ocurre al precipitar un producto de hidrólisis de carácter insoluble, como la jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) o la goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$).

La mayoría de los yacimientos del tipo pórfido cuprífero contienen una gran cantidad de silicatos, como se muestran en la Tabla 2.4, alrededor de un 95%, además a menudo la ganga contiene carbonatos, sulfatos y óxidos e hidróxidos de hierro, como la magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$) y la goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$).

La influencia de la ganga en la lixiviación se manifiesta principalmente a través del nivel de consumo de ácido, de la cinética de disolución y del grado de penetración en las grietas y microgrietas de las partículas (impregnación).

Tabla 2.4. Principales especies minerales de silicatos presentes en la ganga de los yacimientos de cobre pórfidos [2].

Especie Mineralógica	Composición más corriente para esta especie de silicato
Cuarzo	SiO_2
Clorita	$\text{Mg}_5(\text{AlFe})(\text{AlSi}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Sericita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})$
Caolinita	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Muscovita	$\text{K}_4\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})(\text{OH})$

2.6. Diagramas de estabilidad Eh – pH (Marcel Pourbaix)

En estos diagramas se muestran equilibrios electroquímicos y químicos de metales en alguna solución. Los datos de estos equilibrios contenidos en los diagramas se consideran de tal valor que estos han sido preparados para la mayoría de los metales [1].

El diagrama cuenta con 3 zonas:

- Zona de inmunidad o zona de predominio de las reacciones de reducción, corresponde a la zona donde el metal se encuentra en condiciones estables.
- Zona de corrosión activa, se caracteriza por predominio de las reacciones de oxidación, que causan la destrucción por combinación o disolución. El límite entre la zona de inmunidad y la de corrosión activa es gradual.
- La zona de pasivación corresponde a una zona de corrosión, donde la fase formada constituye una película protectora, que evita el avance del proceso de corrosión. Esta película formada puede conllevar aparición de corrosiones locales debido a la formación de imperfecciones.

En la Figura 2.3. se aprecia el campo de estabilidad del cobre en agua, observándose que el ion cúprico (Cu^{2+}) es sensible a la variación del pH. Por lo tanto, una variación del pH puede generar una disminución de la extracción del metal en cuestión.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

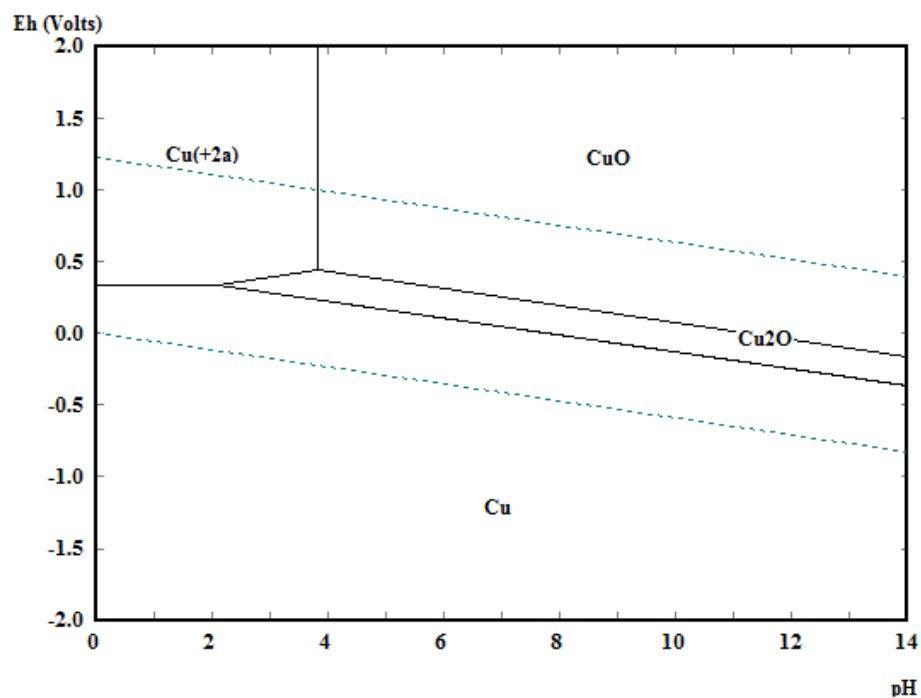


Figura 2.3. Diagrama de estabilidad del sistema Cu-H₂O a 25°C y presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies. [1].

Por otro lado, en la Figura 2.4., se observa que al agregar otro ion al sistema puede cambiar todas las zonas de estabilidad del Cu²⁺. Además, se genera complejos que son oxidante, que ayudan a la lixiviación de minerales sulfurados [8].

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

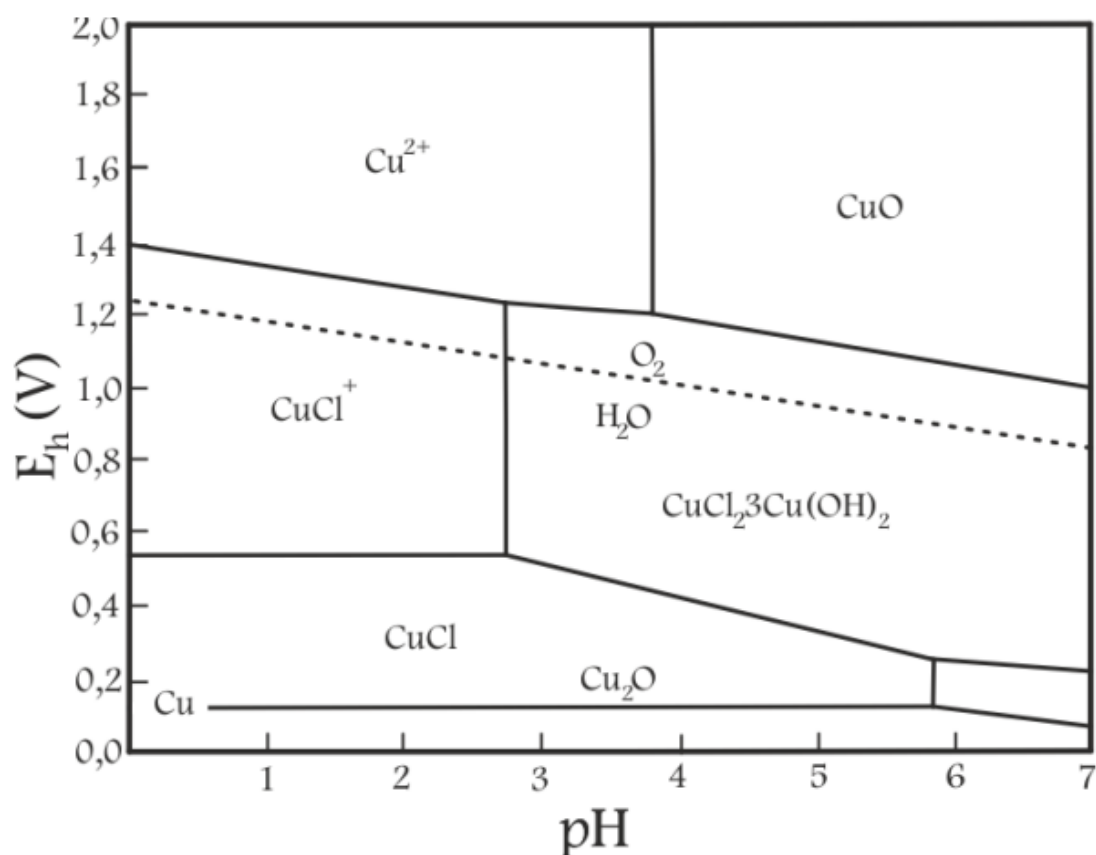


Figura 2.4. Diagrama de estabilidad del sistema Cu-Cl-H₂O a 25°C y presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [1].

En la Figura 2.5. se muestra la estabilidad del ion férrico (Fe^{3+}) en solución, siendo un agente oxidante importante en la lixiviación de minerales sulfurados de cobre, principalmente secundarios, observándose que a pH sobre 2 pierde estabilidad y se acompleja.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

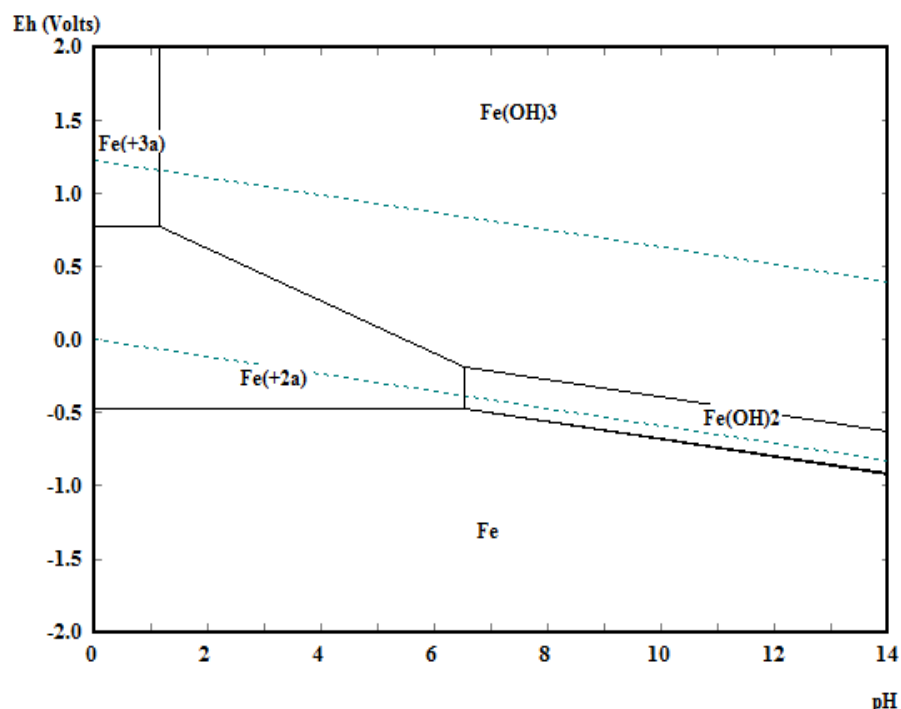


Figura 2.5. Diagrama de estabilidad del sistema Fe-H₂O a 25°C y presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [1].

En sistemas clorurados, como se observa en la Figura 2.6., la reacción predominante corresponde al complejo FeCl_2^+ , el cual es predominante en minerales sulfurados de cobre que contienen elevadas cantidades de hierro en solución.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

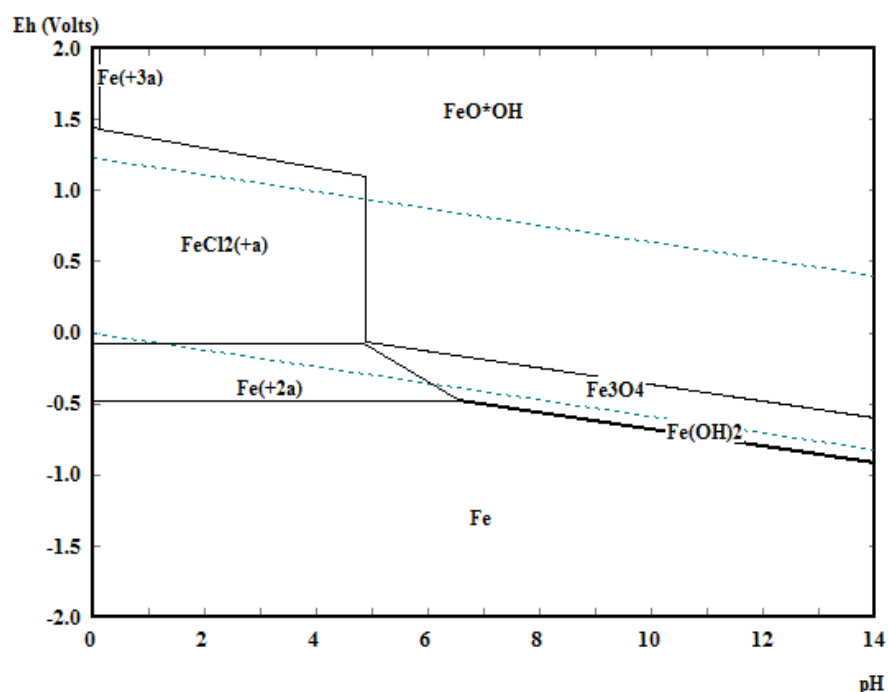


Figura 2.6. Diagrama de estabilidad del sistema Cu-Cl-H₂O a 25°C y presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [1].

2.7. Cinética de lixiviación.

La cinética de lixiviación de minerales es la determinación de las velocidades y mecanismos de disolución o extracción de metales contenidos. La determinación de la cinética proporciona los mecanismos y las etapas limitantes involucradas, por ejemplo: (a) proceso controlado por la difusión de reactivos, (b) proceso controlado por la velocidad de reacción entre el mineral y la solución lixivante. Además, permite predecir la velocidad de extracción del cobre en diversas condiciones de temperatura, concentración, etc.

La lixiviación de un mineral consiste en un conjunto de reacciones heterogéneas, las cuales ocurren en la interfase sólido – líquido involucrando varias etapas. Las principales etapas son:

1. Transporte por convección, y/o difusión de los reactantes desde una fase fluida hacia la superficie (interfase de reacción).
2. Adsorción de los reactantes sobre la superficie.

3. Reacción sobre la superficie.
4. Liberación de los productos.
5. Transporte de los productos por convección y/o difusión hacia el seno de la fase fluida.

La etapa más lenta determina la velocidad (etapa controlante o limitante del proceso). Los mecanismos de reacción se indican en la Figura 2.7.

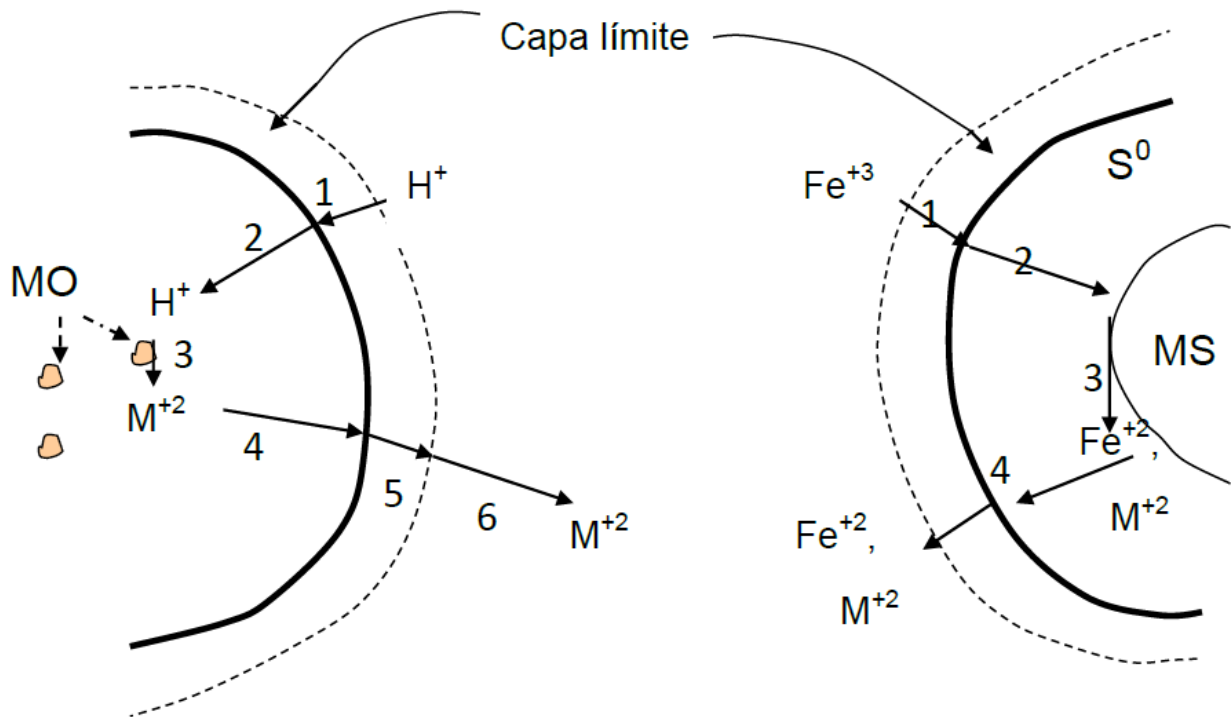


Figura 2.7. Mecanismo de reacción del núcleo recesivo para minerales oxidados y sulfurados [1].

La velocidad de lixiviación es inicialmente alta ya que el reactivo ataca directamente a las especies de cobre presentes en la superficie de la partícula. Con el tiempo la velocidad de lixiviación decae, debido a que la superficie de reacción se encuentra cada vez más alejada de la superficie de la partícula y entonces los reactivos y productos toman más tiempo en desplazarse al interior de la partícula (ver Figura 2.8).

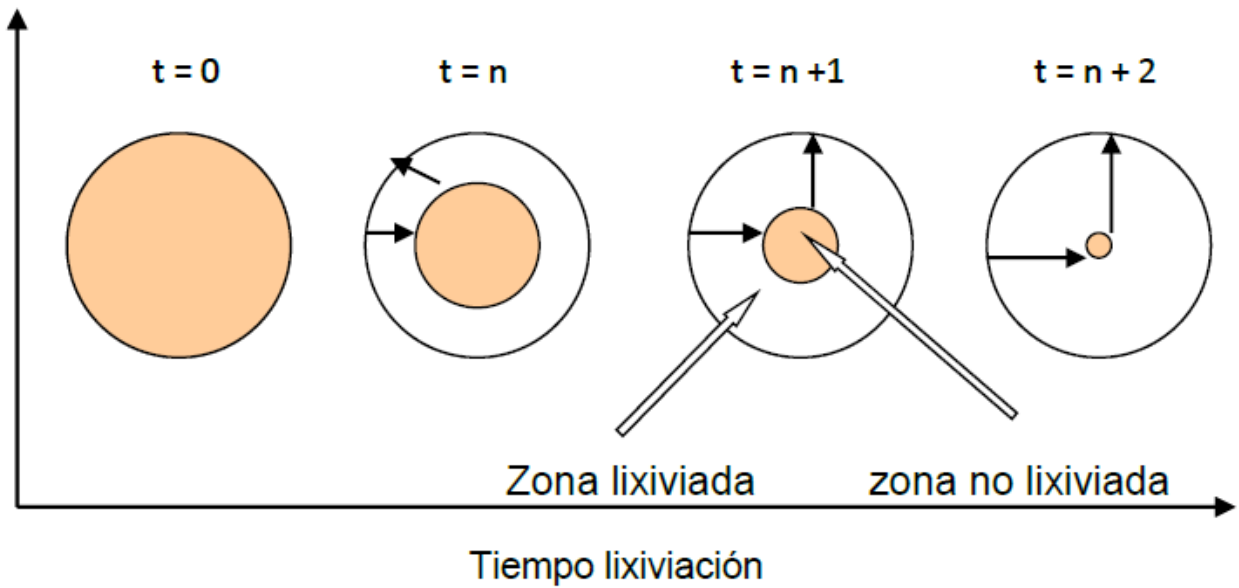
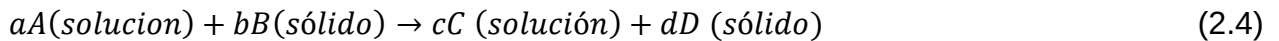


Figura 2.8. Proceso de lixiviación a través del mineral en función del tiempo [1].

Existen ecuaciones que representan la velocidad de reacción de una partícula para dos casos: (a) donde la velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de difusión del reactivo lixivante a través del sólido, (b) la velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de reacción entre el reactivo lixivante y la especie mineral.

Reacción de lixiviación general:



Las ecuaciones que determinan la velocidad de lixiviación son:

- Control reacción química:

$$t = \frac{\rho_B r^2}{b K_S C_{AL}} \left(1 - (1 - X_B) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

$$\tau = \frac{\rho_B r^2}{b K_S C_{AL}} \quad (2.6)$$

- Control difusional:

$$t = \frac{\rho_B r^2}{6 b D_{eff} C_{AL}} \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right] \quad (2.7)$$

$$\tau = \frac{\rho_B r^2}{6 b D_{eff} C_{AL}} \quad (2.8)$$

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Las partículas de mineral varían considerablemente en tamaño, porosidad, mineralogía, etc, esto dificulta la generalización y predicción de la lixiviación de cobre.

Las velocidades de disolución de los minerales sulfurados en soluciones ácido - férrico son muy pequeñas, necesitando extensos periodos para alcanzar un alto porcentaje de extracción. Esto se ha explicado por la lenta transición de las fases sólidas intermedias metaestables, las cuales dificultan el transporte tanto del agente oxidante como de los productos iónicos durante el transcurso de la reacción.

La velocidad de lixiviación de las distintas especies de cobre presentes en un mineral utilizando sulfato férrico como agente lixivante, siguen el siguiente orden:

óxidos > calcosina > bornita > covelina, pirita > enargita, calcopirita (2.9)

Las reacciones de lixiviación de óxidos de cobre son rápidas y están limitadas solo por la ausencia de ácido sulfúrico en la solución lixivante. Las reacciones de oxidación de sulfuros de cobre en presencia de sulfato férrico presentan una velocidad de lixiviación intermedia y están lejos de alcanzar el equilibrio en ambientes oxidantes [9].

La Figura 2.9. muestra los resultados empíricos de un test cinético de minerales de baja ley realizados en columnas para un material oxidado y otro sulfurado. Se observa que en ambos casos el proceso de lixiviación demora varios meses, siendo la velocidad de lixiviación de un mineral oxidado mucho mayor a la de un mineral sulfurado. No obstante, existen óxidos complejos denominados óxidos negros (copper wad y copper pitch) cuya cinética puede ser extremadamente lenta, sino se asocian a condiciones reductoras.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

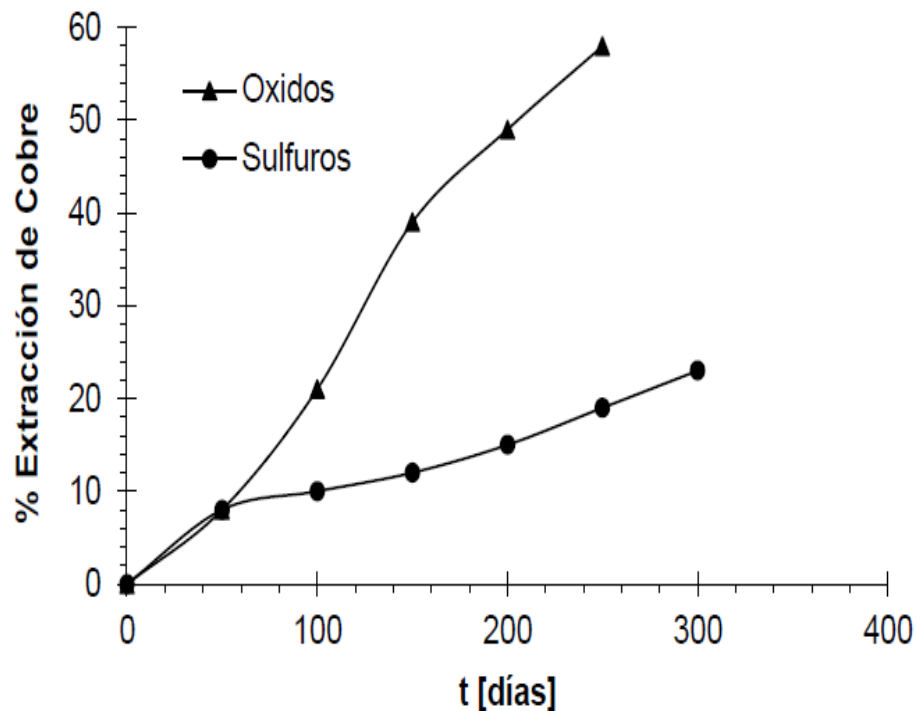


Figura 2.9. Resultados experimentales de lixiviación de minerales de baja ley en columnas piloto para un material oxidado y otro sulfurado. Mineral ROM, ensayos a temperatura ambiente [1].

Los principales factores que influyen en la velocidad de lixiviación de un mineral son: temperatura, concentración de reactivos, tipo de ganga asociado al mineral, tamaño de partícula, porosidad, asociaciones mineralógicas, entre otras.

Los procesos de lixiviación dependen ampliamente de la termodinámica de las especies que se encuentran presentes en la solución, en el caso de los minerales oxidados la lixiviación ocurre espontáneamente, no obstante, los minerales sulfurados solo pueden ser lixiviados agregando un agente oxidante, como agua oxigenada, ozono, férrico, etc.

2.8. Agente lixivante.

Existe una serie de variables que influyen decisivamente en la elección del agente lixivante ideal para cada operación, como la naturaleza del mineral o concentrado a lixiviar y deben tener algunas de las siguientes características [10]:

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

- a) Selectivo, es decir, que disuelva en forma efectiva el metal que se pretende recuperar y que sea prácticamente inerte con lo demás componentes del mineral o concentrado.
- b) Baja concentración del agente lixivante no sea muy alta y que reaccione disolviendo los valores metálicos a la temperatura ambiente.
- c) Valores metálicos disueltos que se encuentran en fase acuosa puedan recuperarse en forma simple.
- d) Barato.
- e) No tóxico.
- f) Regenerable.

Los agentes lixivante más utilizados son:

- Agua, aire, peróxido de hidrógeno.
- Disoluciones de sales en agua (sulfato férrico, cloruro férrico, cloruro de sodio, cianuro sódico).
- Ácidos (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico).
- Bases (hidróxido de sodio, hidróxido amonio).

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS CRÍTICO DEL ESTADO DEL ARTE

3.1. Hidrometalurgia del cobre en medio clorurado.

Los cloruros poseen un poder altamente solubilizante por lo que se han utilizado en diversas investigaciones para el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados.

Se han estudiado diversos procesos utilizando distintos agentes oxidantes como iones cúpricos, férricos, oxígeno, cloro, pero todos en medio lixiviante con altas concentraciones de cloruro. Debido a la naturaleza de los iones cloruros, la mayoría de los metales no ferrosos de interés son altamente solubles en agua. Las reacciones electroquímicas son altamente reversibles. Generalmente la lixiviación de los sulfuros de cobre ocurre más fácilmente en disoluciones de cloruro que en sulfato [11]. La facultad que tienen los procesos de lixiviación con cloruro de generar azufre elemental, sin alterar la pirita los hace muy útiles para el tratamiento de sulfuros piriticos complejos.

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 medio ácido. Se inicia la oxidación de los sulfuros de cobre, con el ión férrico (Fe^{3+}), dejando como producto de la reacción iones cúpricos (Cu^{2+}) y ferrosos (Fe^{2+}). En presencia de cloruro, el ión cloro-cúprico es capaz de oxidar parcialmente al ión cloro-ferroso según la reacción 3.1.



Esta reacción corresponde a un equilibrio termodinámico, por lo que la reacción se detiene para un conjunto de valores de concentración de los cuatro iones, que depende de la constante de equilibrio. La constante de equilibrio depende de la concentración de cloro. Esto se debe a la formación de complejos con el cloro. En general, mientras más altos en cloro son los complejos (CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-}) más grande es el valor de la constante de equilibrio.

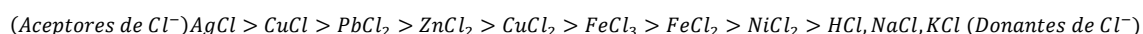
ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Luego, el ion cloro-férrico vuelve a oxidar más sulfuros y, por otra parte, el ion cloro-cuproso se oxida fácilmente, gracias al oxígeno del aire, evitando su precipitación, según la reacción 3.2.



El ion cloro-cúprico formado a través de esta reacción junto al ion cloro-ferroso, formado en las reacciones de oxidación de los sulfuros, vuelven a reaccionar generando nuevamente los iones cloro-férricos y cloro-cuprosos y 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 cloro-cuproso es muy rápida, la reacción de equilibrio queda determinada por la capacidad del sistema de producir el ion cloro-ferroso, es decir por la velocidad de oxidación de los sulfuros. Esto quiere decir que la velocidad de disolución de los sulfuros es muy rápida al comienzo y se va haciendo menor a medida que la difusión del ion cloro-férrico a través de los poros de las partículas o de los productos formados, se hace más lenta.

La mayor parte de los metales de transición tienen fuerte tendencia a formar complejos con los iones cloruros. Basados en los valores de las constantes de formación de los respectivos complejos y datos de solubilidad, se ordenan las sales de cloruro según su fuerza como aceptores de Cl^- del modo siguiente [12]:



Las salesceptoras son aquellas cuyos cationes tienden a formar complejos con el ion cloruro, mientras que las sales donantes son aquellas cuyos cationes no tienen tendencia a formar iones complejos con cloruro. En un medio sulfato, los iones cúpricos (Cu^{2+}) son más estables que los iones cuprosos (Cu^+), en cambio, en un medio clorurado los complejos con iones Cu^+ son más estables que los iones Cu^{2+} . La situación es al revés a lo que ocurre en medio sulfato y si la concentración de cloruro es suficientemente elevada es posible tener el cobre en solución predominantemente en el estado cuproso.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

En la Figura 3.1, se muestra la variación de las concentraciones de cloro- Cu^+ y cloro- 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.

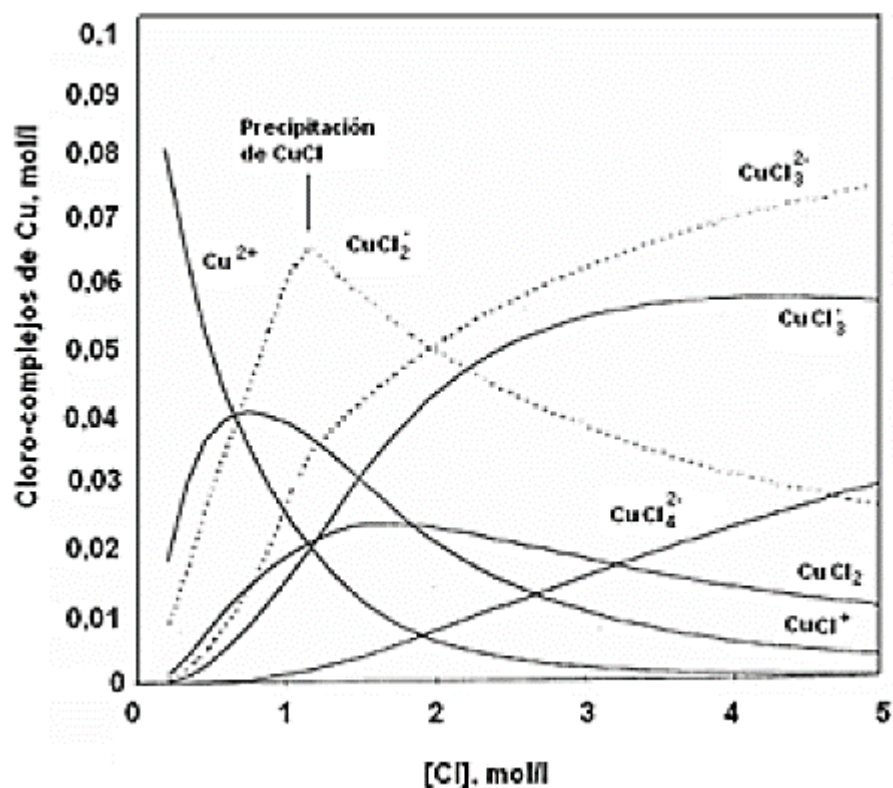


Figura 3.1. Diagrama de especies del sistema Cu – Cl – H_2O a 25°C en función de $[\text{Cl}]$.
Condiciones: $\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} = 0,1\text{M}$ [13].

En general, el cloruro contribuye a la formación de complejos de cloro - cobre que favorecen 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 que, en tal medio, el ion cuproso es estable, generando un ciclo redox virtuoso equivalente al de la biolixiviación con la cupla férrico/ferroso.

Un número de procesos han sido propuestos en la hidrometalurgia clorurada a lo largo del tiempo.

3.2. Agua de mar en la minería.

El agua de mar es una solución acuosa en la que se encuentran disueltos una amplia variedad de sólidos (sales principalmente) y gases atmosféricos, sumándose materiales sólidos suspendidos del tipo orgánico e inorgánico.

Las Tabla 3.1 y Tabla 3.2, muestran las principales sales presentes en el agua de mar.

Tabla 3.1. Principales sales del agua de mar en [mol kg⁻¹ de solución].

Componente	Unidades [mol kg ⁻¹]
NaCl	0,41040
Na ₂ SO ₄	0,02824
KCl	0,00937
CaCl ₂	0,01028
MgCl ₂	0,05282
NaF	0,00007
KBr	0,00084
SrCl ₂	0,00009
NaHCO ₃	0,00205
B(OH) ₃	0,00042

Tabla 3.2. Composición del agua de mar, asumiendo total ionización [14].

Elemento	%
Cloruro, Cl ⁻	55,082
Sodio, Na ⁺	30,646
Sulfato, SO ₄ ²⁻	7,691
Magnesio, Mg ²⁺	3,686
Calcio, Ca ²⁺	1,162
Potasio, K ⁺	1,103
Bicarbonato, HCO ₃ ⁻	0,406
Bromuro, Br ⁻	0,174
Estroncio, Sr ²⁺	0,029
TOTAL	99,979

La salinidad del mar no es igual en todas partes del mundo. A ello contribuyen diferentes factores como el derretimiento de las masas de hielo de los polos, la desembocadura de los ríos, la propia evaporación, la lluvia, las nevadas, el viento, el movimiento de las olas y las corrientes marinas. Se considera que la mayoría del agua contenida en los mares y océanos contiene, como promedio, un 3,5 % de sal (35 g L^{-1}), así como otros minerales disueltos. El Mar Muerto en cambio, presenta una salinidad aproximada de un 22%. Al variar la salinidad del agua de mar, algunas de sus propiedades cambiarán, aumentando o disminuyendo su valor. Algunas propiedades que dependen de la salinidad son: densidad, viscosidad, tensión superficial, índice de refracción, conductividad eléctrica, entre otras. La salinidad está dada, principalmente, por los cloruros, sulfatos y carbonatos que se encuentran disueltos en el agua del mar, y su distribución no es uniforme ni constante. El factor fundamental que determina las variaciones de salinidad en un área marítima definida es la pérdida o ganancia de agua.

En promedio el agua de mar posee una densidad de $1,027 \text{ kg m}^{-3}$ y una viscosidad de 1,21 cP, mientras que el pH varía entre 7,5 – 8,4, lo que equivale a una solución alcalina. Además, presenta una fuerza iónica de $0,7 \text{ mol kg}^{-1}$.

Si se considera el agua de mar como una fuente de agua para las operaciones mineras, entonces existen dos opciones de utilizarla: desalarla, extrayendo la mayoría de las sales presentes o usarla directamente en los procesos (manteniendo su concentración o diluyendo).

Varias empresas mineras en Chile, ven en el mar la alternativa frente a la escasez de agua. Una de las empresas pioneras en Chile utilizando agua de mar, fue la Compañía Minera Tocopilla (1987), la cual inicia la construcción de una planta de lixiviación, extracción por solventes y electrodeposición llamada Planta Lipesed, en Tocopilla. Esta planta es la primera en el mundo que usa agua de mar en sus procesos.

Minera Michilla, ubicada al norte de Antofagasta, usa agua de mar en sus procesos de producción, tales como lixiviación y aglomeración. Para todas sus operaciones, Michilla se abastece de agua de mar, por medio de un sistema de impulsión de agua hasta la

planta de cátodos. Este sistema de abastecimiento cuenta con tres etapas de transporte de agua: una primera etapa de captación de agua de mar, la que es impulsada hasta unos 130 m.s.n.m., la segunda etapa de bombeo, que se denomina impulsión principal, en que el agua es filtrada por medio de filtros de arena y posteriormente es impulsada con bombas hasta un punto alto, a unos 835 m.s.n.m. y finalmente, el agua es conducida gravitacionalmente hasta las piscinas de almacenamiento ubicadas en el sector de la planta de cátodos. El agua de mar se bombea desde la costa abasteciendo la planta de cátodos a razón de $6.500 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$, a una altura de 810 m y una distancia de 15 km. El agua de mar se utiliza como fluido de supresión de polvo en la etapa de chancado, para la aglomeración de mineral y para reponer las pérdidas por impregnación y evaporación en el proceso de lixiviación. La adición de agua de mar en el proceso de lixiviación genera altas concentraciones de cloro en las soluciones que se envían a la planta química. Para mantener en niveles aceptables las concentraciones de cloruro proveniente de la lixiviación con agua de mar, parte del electrolito se descarta en la planta química y se rellena el circuito con agua desmineralizada. También en la planta química, en las etapas de lavado de orgánico del proceso de extracción por solventes, se utiliza agua desmineralizada, para evitar un aumento en las concentraciones de cloruro por sobre las 30 ppm. El agua desmineralizada se obtiene por medio de un proceso de destilación por compresión de vapor de agua de mar, para lo cual, Michilla adquirida por el Grupo HMC, cuenta con tres plantas desalinizadoras que tienen una capacidad nominal para producir $2.300 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$, una de $1.300 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ y dos de $500 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. El agua desmineralizada producida se utiliza para obtener el agua potable para el campamento y make-up en los procesos de extracción por solventes y electroobtención [15].

Otro caso ícono de la minería corresponde a Minera Esperanza, yacimiento de Cu-Au-Mo ubicado a 30 km de la comuna de Sierra Gorda, Región de Antofagasta. Utiliza 100 % de agua de mar para su operación. El mayor consumo de agua de mar lo requiere la Planta Concentradora. Su producción se centra en la flotación de minerales sulfurados. La minera habilitó un ducto de 145 km de extensión desde Michilla, comuna de Mejillones, hasta la faena ubicada a 2.300 m.s.n.m. Algunos procesos requieren agua dulce, la que

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

se obtiene de la desalinización de agua de mar a través de plantas de osmosis inversa ubicada en la costa y en el yacimiento. Del total de agua, el 8 % se desaliniza.

El Proyecto Minero Algorta, ubicado en las cercanías de Baquedano, en la Región de Antofagasta, utiliza agua de mar para sus procesos. Esta minera extrae caliche para la producción de yodo, a través del riego de pilas de lixiviación con agua de mar. El agua de mar se extrae en el área industrial de Mejillones (complejo portuario) y se impulsa mediante una tubería sub-superficial que cuenta con dos estaciones de bombeo para cubrir una longitud aproximada de 65 km desde la costa a la pampa.

El Proyecto Las Luces, de Minera Las Cenizas, ubicado en Taltal a 320 km al sur de Antofagasta, utiliza agua de mar para sus procesos. Esta agua es bombeada desde el mar a 44 km de distancia mediante un sistema de tuberías, para ser almacenada en una piscina. Esta agua se utiliza en las etapas de aglomeración, lixiviación y planta de osmosis inversa. Un estudio realizado al Proyecto Las Luces mostró que el uso de agua de mar en sus procesos no afecta el resultado metalúrgico, lo que se puede traducir en una interesante alternativa para explotación de minerales [16].

La Minera Mantos de la Luna, perteneciente a Compañía Minera Tocopilla, es un proyecto minero situado a 36 km al sur de Tocopilla y contempla chancado, lixiviación en pilas, extracción por solventes y electroobtención. Esta minera también usa agua de mar para la lixiviación de minerales de cobre.

El proyecto Pampa Blanca de SQM, ubicado en la comuna de Sierra Gorda, Región de Antofagasta está proyectando utilizar agua de mar para requerimientos operacionales, con el objeto de tratar caliche y aumentar su producción de yoduro, sales ricas en nitrato y yodo.

Un nuevo proyecto minero está desarrollando la minera Santo Domingo (propiedad de Capstone Mining Corporation, 70% y Korea Resources Corporation, 30%) en la región de Atacama, donde utilizará agua de mar sin desalar para sus procesos productivos. El Proyecto Santo Domingo se basa en la explotación de reservas minerales de cobre y magnetita desde los rajos denominados Rajo Santo Domingo y Rajo Iris Norte, ubicados

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

en la Sierra de Santo Domingo en la comuna de Diego de Almagro. El mineral extraído, será procesado a través de flotación convencional para obtener concentrado de cobre, luego los relaves de la flotación serán sometidos a un proceso de separación magnética, para obtener concentrado de magnetita [17]. El proyecto polimetálico Santo Domingo, ubicado en la Tercera Región del país iniciaría su etapa de construcción en 2020. Así lo dio a conocer un comunicado de la empresa canadiense Capstone Mining Corp [18]

Algunas mineras que están comenzando a estudiar el uso de agua de mar en sus faenas mineras son Relincho y Quebrada Blanca ambas pertenecientes a Teck Cominco así como también el Proyecto Sierra Gorda perteneciente actualmente a la polaca KGHM Polska Miedz [19].

Por otra parte, muchas empresas mineras están utilizando agua de mar desalada a través de la construcción de plantas de osmosis inversa en sus faenas y a futuro, muchas otras compañías mineras se les unirán. Con esta mirada se espera que Minera Collahuasi, cuente con una planta de osmosis en el Puerto de Patache para su impulsión a la concentradora y a la planta hidrometalúrgica que tratará los sulfuros secundarios de baja ley mediante el uso de cloruro o biolixiviación.

En septiembre del 2006, comenzó a funcionar la planta desalinizadora de agua de mar de Minera Escondida ubicada en el Puerto Coloso, con el objetivo de cubrir la demanda de agua en sus procesos productivos. El agua de mar es captada por bombas sumergibles, pasando a través de tuberías hacia un sistema de sedimentación, para posteriormente ingresar a la etapa de prefiltrado y filtrado y finalizar con el ingreso a la Planta de Osmosis Inversa. La planta genera 525 L s^{-1} de agua desalinizada, la que es utilizada para procesos industriales mineros, en específico, en la planta concentradora Los Colorados, que está ubicada a 3.160 m.s.n.m. El agua desalinizada es transportada a través de un acueducto hacia la mina distante 176 km., mediante cuatro estaciones de impulsión, cuya demanda energética es cuatro veces superior a la de la planta desalinizadora misma. Minera Escondida se encuentra estudiando la viabilidad de construir una segunda planta desalinizadora de osmosis inversa [15].

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Minera Spence ubicada aproximadamente a 150 km de Antofagasta y a 63 km de Calama, se encuentra estudiando la viabilidad de construir una planta desalinizadora en la costa. La División Mantoverde de Anglo American, se encuentra ubicada en la III Región a 56 km de Chañaral y a 900 m.s.n.m. Esta empresa se encuentra en la tramitación de un proyecto de Abastecimiento de Agua Desalada para instalar una planta desalinizadora a 28 km al sur de Chañaral.

El Proyecto Caserones, yacimiento de cobre oxidado y sulfurado, ubicado a 162 km al sureste de Copiapó y a una altura de entre 4.200 y 4.600 m.s.n.m. inició su producción en el año 2014 y está negociando su abastecimiento hídrico a través de una planta desalinizadora.

Codelco Norte estaría analizando alternativas de inversión para una planta desalinizadora, o la construcción de una planta concentradora en la cual se usaría agua de mar directa o desalinizada que no genere problemas de operación.

El 2007 se inauguró la unidad minera Cerro Lindo en Perú, del grupo peruano MILPO. Utiliza agua de mar para sus operaciones. Cerro Lindo está ubicado en una zona de escasa precipitación pluvial y a una altitud entre 1.820 a 2.200 m.s.n.m. Utiliza una planta desalinizadora mediante osmosis inversa.

Posiblemente a futuro, varias mineras se unirán, para construir una sola planta desalinizadora que abastezca de agua a sus proyectos mineros, disminuyendo los costos de inversión, mantenimiento y bombeos.

Se estudió la lixiviación utilizando distintas soluciones de lixiviación como agua potable, agua de mar y agua de mar saturada en iones específicos, que no se querían obtener desde el mineral (lixiviación selectiva), con el objetivo de recuperar nitrato y potasio. Obtuvieron resultados satisfactorios utilizando agua de mar. El agua de mar saturada en iones específicos (Cloruro, Sodio, etc) produce una lixiviación selectiva que mejora la extracción de un ion específico evitando disolución de sales no interesantes para el proceso [20].

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Por otra parte, en un estudio de Philippe y otros, discuten las diferencias entre el uso de agua desalada y el uso de agua de mar natural, en un proceso minero [21].

La Tabla 3.3. muestra los resultados que obtuvieron de un análisis de agua de mar en el norte de Chile, donde muestran las concentraciones de los componentes más importantes analizados y los comparan con las concentraciones en la misma agua desalada.

Tabla 3.3. Comparación de componentes de agua de mar natural y desalada [21].

Componente	Agua de mar natural [mg L ⁻¹]	Agua de mar desalada [mg L ⁻¹]
Mg	462	0,6
Ca	1.240	1,7
Na	11.380	75
k	228	1,9
HCO ₃	157	1,7
SO ₄	2.591	3,8
Cl	20.175	119
Sales totales disueltas	36.254	204

Según los resultados de la Tabla 3.3., la desalinización remueve el 99,4 % de las sales presentes en el agua de mar.

La calidad de agua en un proceso puede afectar diferentes parámetros, entre ellos, gravedad específica, viscosidad, evaporación, corrosión, incrustaciones.

El uso de agua de mar considera costos en transporte, pretratamientos y desalinización. Si se quiere utilizar agua de mar natural, es necesario invertir en materiales resistentes a altas concentraciones de cloruro o en químicos que inhiban la corrosión.

La densidad y viscosidad influyen directamente en los costos operacionales de bombeo. Existe una diferencia entre la medida del agua de mar con la medida del agua pura de un 3 % para la densidad y de un 8 % para la viscosidad. Aunque las diferencias no sean muy grandes, puede influir en la energía requerida para el bombeo.

Al utilizar agua de mar natural pueden existir otros requerimientos. Se espera altos niveles de saturación de sales (sulfatos y carbonatos) las cuales necesitarán medidas de control y purgas para evitar precipitación de sales. También se podría requerir agua fresca para lavado de productos, eliminación de impurezas y dilución de flujos. Antes de elegir la utilización de alguna alternativa, es necesario realizar un estudio económico asociado a todos estos parámetros [21].

3.3. Lixiviación de minerales sulfurados de cobre.

Se ha estudiado la cinética de lixiviación de la calcosina sintética, Cu_2S , en soluciones oxigenadas ácidas de sulfato-cloruro [22]. El proceso de lixiviación se produce en dos etapas. En la primera fase de rápida lixiviación, los iones cuprosos difunden a través de la superficie de las partículas sólidas y se oxidan a estados divalentes. Esto causa la formación de una serie de calcosinas (deficientes en cobre) intermedias, la cual fue confirmada por difracción de rayos X (DRX). La velocidad de disolución está limitada por la difusión de oxígeno a través de la capa límite de líquido alrededor de las partículas de la superficie de reacción. La energía de activación fue $33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. La primera etapa de lixiviación se completa cuando la superficie se ha convertido a covelina (CuS).

La segunda etapa de disolución, mucho más lenta, se puede describir en términos del modelo de núcleo sin reaccionar, en el que el núcleo de covelina no reacciona porque está rodeado por una capa gruesa de azufre elemental. La velocidad de lixiviación de la covelina inicialmente está limitada por reacciones químicas en la superficie y en una segunda etapa, por ambas, reacción química en la superficie y proceso de difusión a través de poros. La energía de activación aparente en esta segunda etapa de lixiviación es de 69 kJ mol^{-1} , característico de una reacción bajo reacción química o control. En ambas etapas del proceso de lixiviación, la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de oxígeno en la solución. Se cree que el papel de los iones cloruro es

perturbar la pasivación de la capa de azufre en las superficies de las partículas, probablemente mediante la promoción de la formación del azufre cristalino como criptocristalino o producto amorfo. El efecto acomplejante de iones de cloruro con iones de cobre, se cree que es de importancia secundaria. Incluso en presencia de iones cloruro, el azufre forma una capa masiva alrededor del núcleo no reaccionado, afectando la cinética de extracción del cobre. Se ha comprobado que la capa de azufre retarda la lixiviación [22].

Más del 97 % del cobre en el Cu_2S , es disuelto en 0,5 M H_2SO_4 y 0,5 M NaCl con oxígeno puro burbujeando a 85°C en 3 h. Alrededor del 1 % de sulfuro de azufre se oxida a sulfato soluble, mientras que el resto se convirtió en azufre elemental sólido extraíble con un disolvente orgánico.

También se ha estudiado la lixiviación de la covelina sintética, CuS [23]. El modelo de núcleo sin reaccionar se puede utilizar para describir la lixiviación de este tipo de covelina, que está controlado por el proceso de reacción química superficial en la etapa inicial y luego por procesos de difusión a través de poros. La energía de activación aparente medida en la fase inicial de lixiviación es de 77 kJ mol^{-1} en el rango de temperaturas entre 75 - 95°C. Cerca del 85 % del cobre es disuelto a 90°C en soluciones de 0,5 M H_2SO_4 y 0,5 M NaCl con oxígeno puro burbujeando durante 6 h. Aproximadamente el 10 % del sulfuro de azufre es oxidado a sulfato, el resto se convirtió en azufre elemental. Cuando no hay iones cloruro presentes en la solución, o la concentración de cloruro es muy baja, no hay disolución de covelina, probablemente debido a la formación, sobre la superficie de reacción, de una capa pasiva de azufre con una estructura criptocristalina o amorfa. El efecto de los iones cloruro es promover la formación de grandes cristales de azufre, generando una mayor microporosidad, para permitir que los reactivos penetren en la capa de azufre.

La lixiviación de digenita ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) en soluciones oxigenadas concentradas de soluciones $\text{CuCl}_2 - \text{HCl} - \text{NaCl}$ [24]. La lixiviación fue muy rápida. La lixiviación en oxígeno añadido procede por el ataque de iones cúpricos en el sulfuro de cobre para producir iones cuprosos los cuales subsecuentemente son oxidados a iones cúpricos por la presencia

de oxígeno en el sistema. El estudio cinético muestra que la lixiviación procede en dos etapas secuenciales. En la primera etapa, la digenita es transformada a covelina, y en la segunda etapa, la covelina es disuelta a cobre y azufre elemental. En la primera etapa la fracción de cobre extraída varía linealmente con el tiempo mientras que la segunda etapa, presenta un modelo de núcleo reaccionado controlado por difusión a través de una capa porosa.

La lixiviación de un sulfuro de cobre(I) en una solución de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con HCl y oxígeno gaseoso fue estudiada experimentalmente a escala de laboratorio [25]. Determinaron el efecto de varios parámetros: temperatura, concentración de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl y iones cloruros, velocidad de agitación, razón sólido/líquido y tiempo. La cantidad de cobre disuelto aumenta con el aumento de los valores de todos los parámetros. El rol de los iones cloruros es interrumpir la capa de pasivación de sulfuro en la superficie de la partícula, para promover la formación de sulfuro cristalino en vez de un producto amorfo. Cabe destacar que esta última condición proporcionaría un mayor grado de porosidad en la capa de producto. La lixiviación resultó ser de un segundo orden con respecto a la concentración total de cloruros. Los resultados experimentales muestran que el mecanismo de la lixiviación es complejo. Por un modelo cinético matemático se determina que la lixiviación está controlada por la difusión.

Se estudió la lixiviación por agitación, de un residuo de cobre, proveniente de una lixiviación selectiva de níquel, que contiene principalmente calcosina como sulfuro de cobre [26]. El residuo de cobre presenta un tamaño de partícula 95 % bajo 44 μm , con un porcentaje de cobre de un 60,15 %. Las variables estudiadas fueron: efecto del flujo de oxígeno, efecto de la concentración de ácido sulfúrico, efecto del ión cloruro y efecto de la temperatura. Este residuo fue lixiviado en presencia de oxígeno, ácido sulfúrico, cloruro y alta temperatura (80 - 85 °C) con buenos resultados. El oxígeno actúa como oxidante para convertir Cu^+ en Cu^{2+} y la lixiviación de cobre aumenta con el aumento del flujo de oxígeno. Con respecto al ácido, a mayor concentración de éste, aumenta la recuperación de cobre. La adición de ion cloruro, produce una mejora en la recuperación de cobre, pero una gran concentración de este ion no produce una mejora significativa.

También se estudió la cinética de lixiviación de enargita en solución de NaOCl entre rangos de temperatura de 20 a 60 °C y rango de concentraciones de 0,07 – 0,47 M ClO⁻ y 0,003 - 0,03 M OH⁻ [27]. El tamaño de partícula fue fino (bajo 100 µm). Después de la lixiviación, los autores obtuvieron tenorita (CuO). Determinaron control químico para la lixiviación de enargita a las condiciones estudiadas y un efecto no significativo en el tamaño de partícula y de la concentración de cloruro sobre la extracción de cobre.

La Lixiviación de la enargita (Cu₃AsS₄) en una solución lixivante que contiene NaCl y H₂SO₄ usando O₂ como oxidante fue investigada [28]. El mineral usado contiene aproximadamente un 84 % de enargita con un promedio de tamaño de partícula de 58 µm. La disolución de este mineral produce azufre elemental. Las pruebas de lixiviación fueron por agitación a escala de laboratorio y presenta una lenta cinética a temperatura alta (100 °C). El flujo de oxígeno no influye en la cinética de lixiviación, lo opuesto al efecto de la concentración de H₂SO₄ y de NaCl, que ayudan a la disolución del mineral.

La cinética de lixiviación de calcosina sintética en soluciones de ácido sulfúrico oxigenado en presencia de cloruro de sodio a 85 °C [29]. La lixiviación muestra un control por la reacción química en la superficie con un aparente primer orden con respecto a la concentración de oxígeno disuelto y de cloruro. La constante de velocidad para la reacción química en la superficie es de dos órdenes de magnitud más grande que el calculado para el coeficiente de transferencia de masa del oxígeno, lo que indica la implicancia de los iones cloruros en la superficie de la reacción química. El mecanismo propuesto para la lixiviación considera la formación de una especie intermedia Cu(II)(OH)Cl, que facilitaría el proceso de lixiviación. Además, se estudió la lixiviación de covelina sintética (CuS), en una solución de ácido sulfúrico oxigenada en presencia de cloruro de sodio [30] y comparó sus resultados con datos de lixiviación de calcosina (Cu₂S). La lixiviación de covelina es analizada usando el modelo cinético de núcleo sin reaccionar, indicando que la velocidad de reacción química está controlada por reacción química en la superficie. La constante de velocidad corresponde a un orden de reacción medio con respecto a la concentración de oxígeno disuelto, y de orden cero con respecto a los iones hidrógeno en altas concentraciones de ácido.

3.4. Lixiviación de la calcopirita.

Muchos investigadores han estudiado la lixiviación de calcopirita desde el punto de vista químico y electroquímico en soluciones de sulfato, cloruro o una mezcla de ellas, determinando las variables más importantes que influyen en su disolución.

Se determinó que el uso de sulfato ferroso en la lixiviación de calcopirita es más efectivo que usando sulfato férrico, en soluciones con H_2SO_4 y a 30 °C. Al aumentar la concentración de ferroso, agregar oxígeno a la solución lixivante y al disminuir el pH de la solución lixivante, se obtiene una mayor recuperación de cobre, a las condiciones estudiadas. Alrededor de la partícula lixiviada, se forma azufre elemental [31].

Se afirma que la lixiviación oxidativa de calcopirita utilizando oxígeno disuelto y/o iones férricos se debe a la alta concentración de iones ferrosos en soluciones de ácido sulfúrico que contienen iones cúpricos. Se propone un modelo que considera que la lixiviación ocurre en dos etapas: reducción de calcopirita a Cu_2S debido a iones ferrosos en presencia de iones cúpricos y oxidación de CuS a iones cúpricos y formación de azufre elemental debido al oxígeno y/o a los iones férricos. La formación del sulfuro intermedio ocurre bajo un cierto potencial redox que es menor a un potencial crítico que es función de la concentración de iones ferroso y cúprico [32].

Una alta concentración de ion cúprico en la solución permite una mejor oxidación de la calcopirita en presencia de iones ferrosos y la extracción de cobre desde el mineral, está principalmente controlada por la razón $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o por el potencial redox de la solución. Además, cuando la concentración de iones cúpricos era baja, la oxidación de calcopirita disminuye debido a los iones ferrosos disminuyen. Esto se explica ya que la lixiviación de la calcopirita corresponde a un proceso electroquímico donde los iones ferrosos interactúan con los iones cúpricos [33].

Como se ha determinado en trabajos anteriores, la calcopirita se transforma en un sulfuro secundario como producto intermedio de lixiviación. Durante este proceso, sulfuro de hidrógeno se presenta en la solución lixivante. Los iones de plata reaccionan con el sulfuro de hidrógeno para formar un precipitado de sulfuro de plata y disminuir la

concentración de sulfuro de hidrógeno en la solución. Esto provoca un aumento en el potencial crítico de la formación de Cu_2S y la reacción ocurre más rápida. Existe una proporción directa entre la concentración de iones de plata, con el potencial crítico de formación del sulfuro intermedio [34].

Se ha estudiado la lixiviación del concentrado de calcopirita en condiciones reductoras utilizando el hierro metálico como reductor [35]. Según este estudio, se determina que no existe un efecto en la velocidad de agitación, a temperaturas mayores de 65 °C tienen un efecto negativo en la disolución del mineral, a tamaños finos de partícula son favorables para la reacción, el uso de HCl es más beneficioso que el uso de H_2SO_4 debido a la adición de iones cloruros en el sistema, 0,6 M de ácido es la concentración más beneficiosa para estas condiciones. La adición de hierro en polvo al sistema en forma de granalla, presenta buenos resultados, donde al incrementar la concentración de hierro, aumenta también la conversión de la calcopirita. Como resultado, lograron convertir calcopirita en calcosina. Según los resultados cinéticos, la reacción está controlada por el transporte de protones a través de la capa de producto.

Se evaluó electroquímicamente el comportamiento de la calcopirita lixiviada en soluciones con H_2SO_4 utilizando ciclos de voltametría cíclica, siguiendo las concentraciones de Fe^{2+} y Cu^{2+} durante la prueba. Se determinó que la presencia de iones cúpricos en la solución lixivante, conduce a un incremento en la corriente de reducción. La adición de ferroso, mejora considerablemente la velocidad de disolución del mineral. Además, se determinó que se forma la calcosina como producto de reacción, bajo las condiciones estudiadas en esta investigación [36].

Varios aspectos de la lixiviación de la calcopirita utilizando como oxidante el ion férrico, han sido ampliamente estudiados. Según el diagrama de Pourbaix del sistema Cu-S- H_2O , la disolución de la calcopirita en medio ácido sulfúrico, se logra a través de la formación de sulfuros intermedios. Por lo general, al menos se obtiene azufre elemental como un producto de formación de la lixiviación de calcopirita. Además, se reporta un mejor resultado trabajando con cloruro férrico que con sulfato férrico, debido a la presencia del cloruro. La pasivación de la calcopirita se atribuye a un alto potencial redox o alta razón

férrico/ferroso, lo que produce una rápida precipitación de iones férrico (como jarositas). La adición de iones plata, evita esta pasivación ya que se formaría una capa de Ag_2S , que es porosa y permite una buena difusión entre la solución y el sólido. Controlando el potencial redox, se obtiene una recuperación del 80 - 90 % Cu_T , a 68 °C con un potencial inicial menor a 400 mV/ENH. Al aumentar el potencial, > 500 mV/ENH, se forma una capa alrededor de la partícula, poco porosa, lo que se traduce en malos resultados. Al aumentar la concentración de iones férrico, con un potencial de 400 mV/ENH, se obtienen resultados favorables. A potencial de 600 mV/ENH, no se aprecia un efecto significativo en la disolución del mineral. Al agregar iones plata al sistema, se afecta la superficie del mineral y el equilibrio del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Esto previene la nucleación de iones férricos por hidrólisis, lo que conduce a un incremento de iones ferrosos en solución. Los iones plata, mejoran la conductividad del sistema [37] [38] [39].

La química de superficie de la disolución de calcopirita con sulfato férrico en medio ácido sulfúrico, considera un modelo de disolución de cuatro etapas, que dependen de las condiciones de la lixiviación. En cuanto a la capa de formación en la superficie del mineral, durante la lixiviación, esta correspondería a jarositas o azufre elemental.

El comportamiento químico de la calcopirita en presencia de iones cúpricos en solución del ácido sulfúrico no muestra un cambio significativo frente a cambios de la concentración del ion cobre y de la velocidad de agitación. El tamaño de la partícula es una variable muy importante para obtener buenos resultados [40].

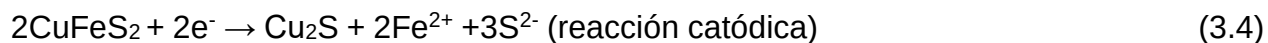
En la lixiviación oxidativa de concentrados de calcopirita en medio sulfato férrico, se determinó que la reacción disminuye sobre 440 mV/ENH, y otros por sobre 510 mV/ENH. Esto demuestra que la pasivación de la calcopirita exhibe bi-estabilidad e histéresis. Bajo 440 mV/ENH, la calcopirita está en etapa activa, independiente de la fuente geológica del mineral, temperatura o acidez. Entre potenciales de 440 y 510 mV/ENH, la calcopirita es bi-estable, y puede estar pasiva o activa, dependiendo del proceso por el cual llegó a ese potencial. Por encima de 510 mV, calcopirita se pasiva y la lixiviación es muy lenta [41].

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Se estudió el efecto de diferentes medios ácidos ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{3+}$, HClO_4 , HCl y $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{3+}$ con 0,25 M NaCl) en la lixiviación de calcopirita a 75 °C, pH 1 y 2, $E_h = 750 \text{ mV/ENH}$. Se observó que a pH = 1, la lixiviación fue más rápida en las soluciones con HClO_4 y H_2SO_4 . A pH =2, el mejor resultado se obtuvo con $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ y HCl . La adición de iones férricos en la solución de lixiviación promueve la liberación de cobre en solución a pH = 2 [42].

Por otro lado, hay estudios que utilizan pirita como catalizador de la disolución de calcopirita en un medio sulfatado, debido a la interacción galvánica entre ellos, que mejora la razón de lixiviación y evita el efecto de pasivación de la capa que se forma en la superficie de la calcopirita lixiviada. Se logra un 95 % de extracción de cobre, en menos de 24 h, utilizando una alta velocidad de agitación (1.150 rpm), una razón de pirita/calcopirita de 4, 85 °C, concentración inicial de ácido sulfúrico de 45 g L^{-1} y potencial de la solución de 410 mV/ENH. Las variables de temperatura, potencial de la solución y razón pirita/calcopirita, presentaron un efecto significativo en estas pruebas, al contrario de las variables de velocidad de agitación y concentración inicial de ácido. La disolución de la calcopirita está controlada por la reacción química en la superficie [43].

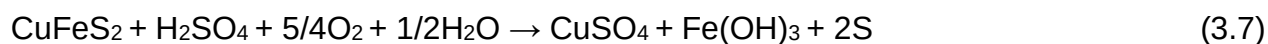
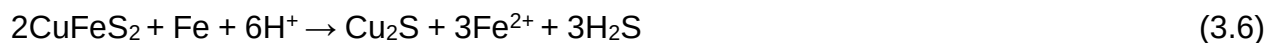
Durante el ataque químico de la calcopirita se produce una fase rica en sulfuro de cobre con hierro en solución según:



El ion sulfuro liberado, forma H_2S con los iones H^+ en solución:



La reacción total sería:



Cyprus Metallurgical Processes Corporation, patentaron un proceso de recuperación de cobre desde la calcopirita en medio lixivante de sulfato, en dos etapas utilizando oxígeno y jarositas, para producir sulfato de cobre soluble [44].

Envirotech Corporation, patentaron un proceso para recuperar cobre desde concentrados de calcopirita, el cual es dividido en dos corrientes. Una corriente de mineral es lixiado en una solución concentrada de ácido sulfúrico y ion férrico para producir sulfato de cobre; y la segunda corriente de concentrado es combinada con la solución de sulfato de cobre obtenida y con dióxido de azufre, para precipitar cobre [45].

Miller y Simkovich idearon un mecanismo para lixiviar minerales que formen capas de producto en lixiviación, agregando carbón al sistema, mejorando el proceso de lixiviación de minerales tal como la calcopirita. El carbón se mezcla con el mineral antes de la lixiviación [46].

Duyvesteyn y Hickman idearon un método para recuperar cobre desde un concentrado como sulfuro cuproso y cúprico. El concentrado se somete a una lixiviación alcalina a temperaturas entre 20 y 40 °C y se utiliza aire para la oxidación [47].

Cominco Engineering Services Ltd. patentó un proceso para la extracción de cobre desde un mineral de cobre o concentrado de cobre, usando una lixiviación por agitación a elevada temperatura y presión, en presencia de oxígeno y agua para obtener una solución ácida con cobre disuelto, la que posteriormente puede ser utilizada para la lixiviación por percolación [48].

Mintek desarrolló un proceso para la lixiviación de calcopirita usando sulfato férrico y controlando el potencial de superficie del mineral entre 350 a 450 mV. Este proceso se puede utilizar tanto en la lixiviación por agitación como por percolación [49].

3.4.1. Lixiviación ácida en medio cloruro.

Las principales ventajas de la lixiviación en medio clorurado son: i) uso de temperaturas moderadas, ii) el cloruro solubiliza los metales, iii) la pirita no es atacada por sales de cloruro, iv) la mayoría de los cloruros de metales son más solubles que

las correspondientes sales de sulfatos, v) fácil regeneración de los agentes lixiviante en procesos cíclicos y vi) la mayoría de los sulfuros generan azufre.

La disolución oxidativa de la calcopirita es un proceso de corrosión electroquímica del tipo semiconductor. La corrosión de la calcopirita es compleja debido a que está controlada por la formación de capas de sólido en la superficie, (azufre y otros productos intermedios, sólidos de oxidación) lo que produce que la transferencia de electrones entre el sólido y el líquido sea muy lenta. Se determina que una mezcla de cloruro férrico y cúprico, son los oxidantes más efectivos para tratar la calcopirita, ya que la transferencia de electrones es más rápida [50].

Después de varias investigaciones usando la lixiviación de calcopirita en un medio de sulfato férrico para la obtención de cobre en solución, muchos autores han determinado que después de un cierto tiempo, la recuperación se detiene y se ha supuesto que se debe a la formación de una capa de producto en la superficie del mineral que impide la transferencia de electrones, entre la partícula y la solución. Algunos autores indican que esta capa es de azufre elemental, mientras que otros investigadores proponen que esta capa es un compuesto sulfurado. Al añadir pequeñas cantidades de plata, la disolución de la calcopirita aumenta. Esto se debería a que se forma un sulfuro de plata en la superficie del mineral que permite la transferencia de electrones. Añadir partículas de carbón al mineral, presenta el mismo efecto que la plata. Otros autores afirman que el sulfuro formado como capa producto es del mismo tipo que la calcopirita, pero con propiedades distintas. Además, cuando compuestos conductores están presentes en esta capa de producto neutralizan la pasivación, permitiendo el flujo de electrones.

La capa de azufre no es la responsable de la pasivación de la calcopirita sino más bien se forma un sulfuro o polisulfuro resultante de la transformación de la misma calcopirita en el curso de la reacción [51].

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

En muestras de calcopirita en una solución lixivante, que contiene HCl – CuCl₂, se forma una capa porosa de azufre alrededor del cristal de calcopirita lixiviado la que es más porosa con el aumento del tiempo de lixiviación (ver Figura 3.2) [52].

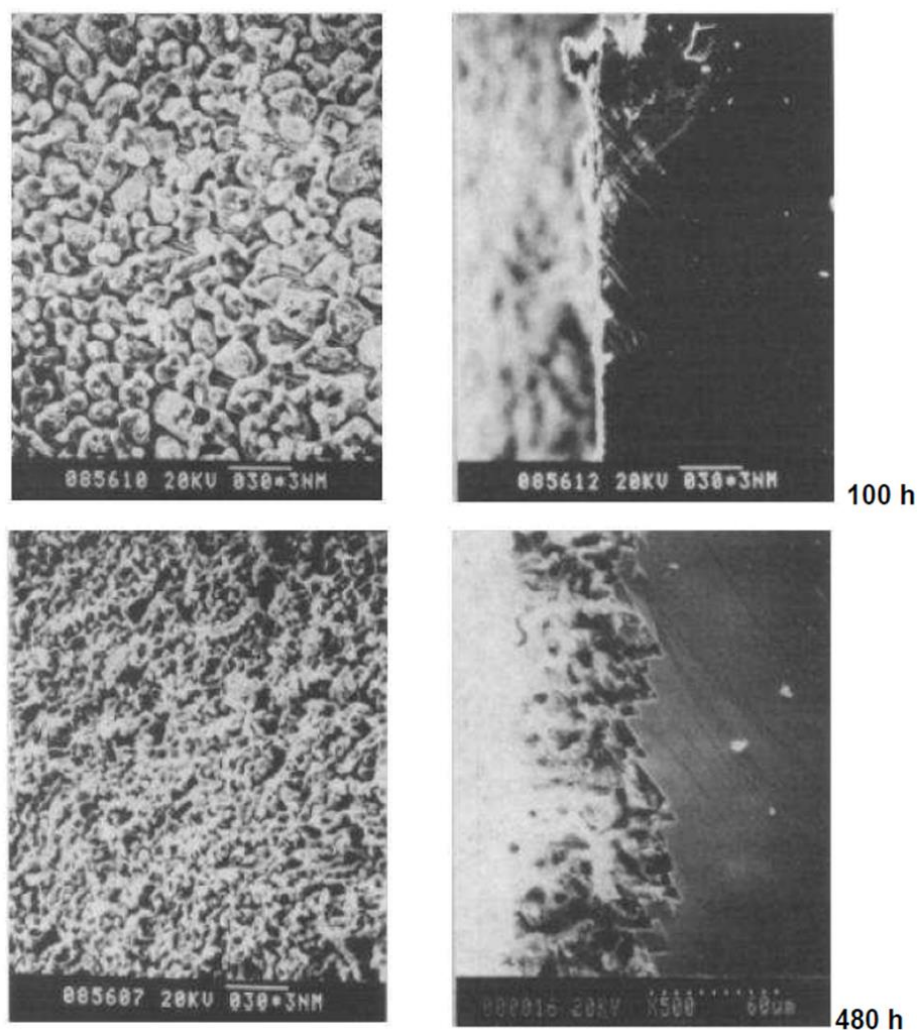


Figura 3.2. Imagen de la superficie y de una sección transversal del cristal de calcopirita lixiviada a 100 h (fila superior) y 480 h (fila inferior) en 1 M CuCl₂ - 0,2 M HCl a 90 °C [52].

La concentración de CuCl₂ y de CuCl, así como también el efecto de esta concentración en el potencial mixto son determinantes en la lixiviación de la calcopirita. A mayor concentración de CuCl₂, mayor es la razón de lixiviación y esta concentración, afecta al potencial mixto lo que no ocurre utilizando soluciones de

$\text{FeCl}_3\text{-FeCl}_2$. También, la razón de lixiviación y el potencial mixto se ve afectada por la concentración de NaCl, aumentando con el incremento de la concentración de NaCl [52].

Según la Figura 3.3., se determina la concentración de Fe y Cu a través del tiempo para determinar cómo varía la concentración de estos iones. Se determina que la concentración de hierro total aumenta con el tiempo, debido a que el hierro presente en el mineral de calcopirita es liberado, además observando la curva de Fe^{3+} fue reducido, a Fe^{2+} , casi en su totalidad por la reacción de lixiviación y a su vez esta reducción produjo que la extracción de cobre se detuviera, ya que no está presente el hierro en su forma iónica Fe^{3+} , esto confirma que la reacción que ocurre en la lixiviación de la calcopirita en medio clorurado es $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ [53].

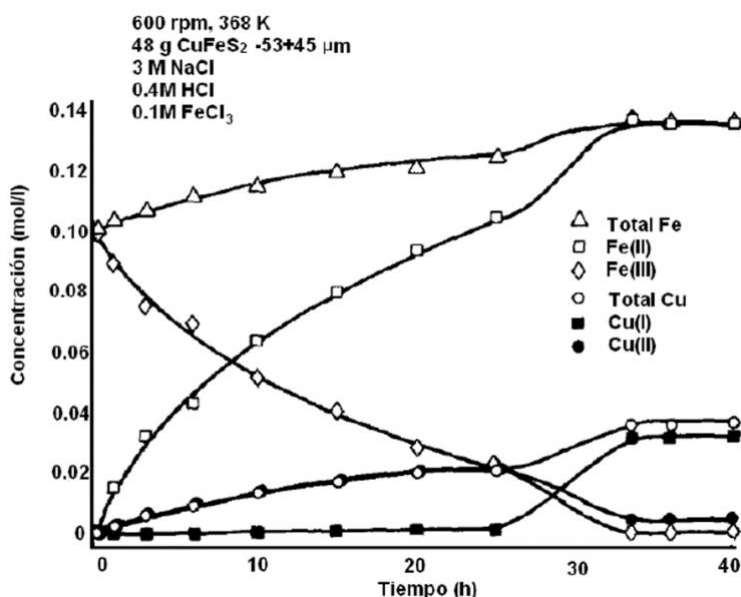


Figura 3.3. Concentración (M) de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ y Cu^{2+} versus tiempo (h) [53].

La concentración de ion férrico en la solución lixivante es importante en la lixiviación de la calcopirita, debido a que una carencia de este ion retarda la cinética de lixiviación. Estequiométricamente, debe existir una concentración de 0,2 M Fe^{3+} . Se demuestra que debe haber un exceso estequiométrico de iones férricos para obtener

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

un buen resultado ($> 0,5 \text{ M Fe}^{3+}$). La disolución del mineral no depende de la concentración de HCl en el rango 0,25 - 1 M [54].

Se estudio la lixiviación de la calcopirita en un medio sulfato – cloruro, utilizando una solución lixivante que contiene H_2SO_4 , NaCl, Fe^{3+} y Cu^{2+} . Se encontró que los iones cloruros tienen un efecto importante en el comportamiento electroquímico del sulfuro de cobre (efecto en la reducción de la calcopirita a calcosina vía bornita). Los iones cloruros mejoran la oxidación y reducción de la calcopirita. Además, la capa de sólido formada en la superficie de la partícula, debido a la lixiviación, es más porosa cuando existe presencia de iones cloruros [55].

Por otro lado, se lixivió la calcopirita usando una solución con 0,8 M H_2SO_4 y oxígeno, a 95 °C. En ausencia de Cl^- , la cinética fue muy lenta alcanzando una recuperación de cobre del 30 % en 9 h. La misma lixiviación, en presencia de Cl^- , mejora la recuperación de cobre alcanzando un porcentaje de 98 % en 9 h. Alrededor del 95% del sulfuro reacciona formando azufre elemental, y el resto, con mayor probabilidad de formar aniones oxi-sulfuros, como sulfato, tiosulfato, o tetratiónato. Al variar la concentración de cloruro en la solución lixivante, se observa que una concentración mayor a 0,5 M, no mejora la disolución de mineral [56].

Se evaluó la disolución de la calcopirita en soluciones saturadas de NaCl (250 g L^{-1}) con diferentes concentraciones de iones cúpricos ($0,09\text{-}26,6 \text{ g L}^{-1}$), temperaturas (70 - 90 °C) y pH (1 - 3). Existe una relación directa entre la razón de disolución del mineral, con la temperatura y la concentración de iones cúpricos (mayor a 9 g L^{-1}). Bajo este valor de 9 g L^{-1} , los iones cúpricos no afectan la disolución del mineral. Un aumento de la temperatura desde 70 a 90 °C, presenta un efecto positivo en la lixiviación [57].

La lixiviación de calcopirita es altamente dependiente de la temperatura.

En la lixiviación de calcopirita en un medio HCl – FeCl_3 , la recuperación de cobre se puede representar por dos reacciones simultaneas:



ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA



Debido a que los iones cúpricos forman complejos en medios clorurados y estos tienen un poder altamente oxidante. Estudios, comprueban que la adición de Cu^{2+} incrementa la extracción de cobre [58].

La adición de NaCl mejora la disolución del mineral debido a la formación de complejos. La lixiviación podría explicarse debido a la siguiente reacción:



Para determinar el efecto de la concentración de NaCl, se realizaron distintos experimentos de lixiviación con distintas concentraciones de sal, determinando que, en ausencia de NaCl, la cinética era muy lenta alcanzando una recuperación de cobre de sólo un 45 % en 10 h. Al aumentar la concentración de NaCl mejora la extracción de cobre, con un máximo de un 90 % adicionando 1 – 2 M NaCl. Además, se observa que el contenido de Fe total en solución es bajo y la concentración de Fe^{2+} es alta en presencia de NaCl, probablemente debido a que el ion Na^+ conduce a la precipitación de natrojarosita reduciendo la concentración de Fe^{3+} en los experimentos de lixiviación. La natrojarosita no se observa en experimentos en ausencia de NaCl. El área superficial y la porosidad del residuo presenta valores más altos en presencia de NaCl. La alta porosidad facilita la difusión de los iones en solución hacia el mineral [59].

El ion cloruro es usado para la lixiviación de la calcopirita según las siguientes reacciones:

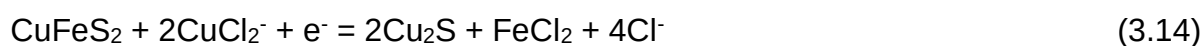


Debido a que el ion cuproso es estable en sistemas clorurados, la cupla $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ llega a ser el principal oxidante de la calcopirita siempre que exista suficiente cloruro presente.

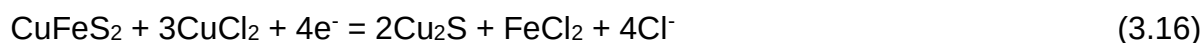
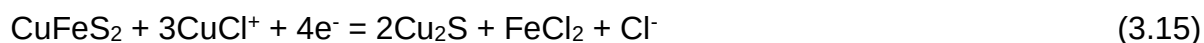


ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

La velocidad de lixiviación aumenta con el aumento de la concentración de cloruro. Las especies de cobre existen como iones cúpricos o cobre metálico en medio sulfato. En soluciones cloruradas, se deben considerar los iones cuprosos ya que existen como cloro-complejos. A bajas concentraciones de cloruro, existen los iones cúpricos o cobre metálico. Cuando incrementa la concentración de cloruros, se forman cloro-complejos de cobre(I) como CuCl , CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} y CuCl_4^{3-} . La calcopirita puede ser reducida por especies cloro-cuprosos de acuerdo con la reacción 3.11 y 3.12 [60].



El ion cúprico también forma complejos con cloruro tal como CuCl^+ y CuCl_2 cuando la concentración de Cl^- aumenta.



La lixiviación de la calcopirita es más rápida en medio clorurado que en medio sulfatado y que los iones cuprosos son los que mejoran la cinética de lixiviación de la calcopirita.

3.5. Estudios en medios clorurados.

Las solubilidades, densidades y conductividades eléctricas de soluciones acuosas de cloruros de cobre (I) y (II) en soluciones conteniendo otros cloro-complejos (hierro, zinc, sodio, hidrógeno) que son variables. El cloruro de cobre (I) muestra un comportamiento similar al observado en soluciones puras de CuCl – NaCl – HCl . Al aumentar la concentración de FeCl_2 , disminuye la solubilidad de CuCl .

Además, el incremento de la concentración total de Cl^- , incrementa la solubilidad de CuCl si el Cl^- es añadido como FeCl_2 y disminuye la solubilidad de CuCl , si Cl^- es añadido como ZnCl_2 . La solubilidad de NaCl permanece sin cambio por la adición de FeCl_2 e incrementa, por la adición de ZnCl_2 . El cloruro de cobre (II) muestra un comportamiento similar al observado en soluciones puras de CuCl_2 – NaCl – HCl . La adición de FeCl_3 disminuye la

solubilidad de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de una manera más drástica que añadiendo ZnCl_2 . Sin embargo, la adición de NaCl tiene un efecto mayor.

Estos resultados pueden ser interpretados cualitativamente cuando se toma en cuenta el carácter donador o aceptor de Cl^- de las sales de cloruros en solución. La adición de FeCl_2 disminuye muy poco la conductividad eléctrica de soluciones de Cu(I) . Sin embargo, esto puede ser fácilmente compensado por un ligero aumento en la temperatura o acidez [12].

Una alternativa en la hidrometalurgia del uso de soluciones de sulfato, son las soluciones cloruradas, que presentan algunas ventajas. Debido al acomplejamiento por iones cloruros, la mayoría de los metales de interés en la metalurgia no ferrosa, son altamente solubles en agua. Las reacciones electroquímicas en este medio son altamente reversibles [61].

Además, la lixiviación de sulfuros, usualmente, es más rápida en soluciones cloruradas que en soluciones de sulfato. La regeneración del poder lixivante puede lograrse por oxidación o por piro-hidrólisis. Se sabe que la solubilidad de CuCl en agua fría es cercana a 0,006 g/ 100 g agua, pero en soluciones concentradas en cloruro, puede alcanzar una alta solubilidad. Los límites de solubilidad son muy dependientes no solo de la concentración de ion cloruro, sino que también del tipo de sal de cloruro añadida a la solución y de los otros iones en solución. La Figura 3.4., muestra las curvas de solubilidad del sistema $\text{CuCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas. Las condiciones son: ácido libre 8 - 11 g L^{-1} de HCl y concentración de ion $\text{Cu}^{2+} < 2 \text{ g L}^{-1}$. Por la izquierda, precipita el CuCl y por la derecha precipita el NaCl .

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

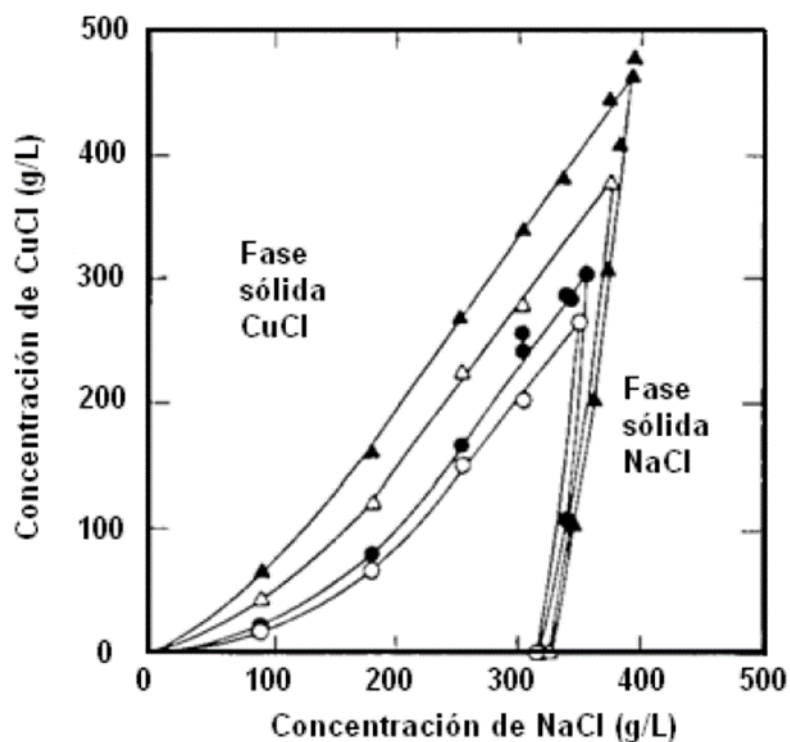


Figura 3.4. Solubilidad del sistema CuCl-NaCl-H₂O a diferentes temperaturas según Winand. ○ = 5°C; ● = 22°C; △ = 50°C; ▲ = 75°C [61].

La Figura 3.5., muestra el comportamiento en un sistema más complejo a 30°C. En concentraciones constantes de NaCl y HCl, la adición de FeCl₂ aumenta la solubilidad de Cu⁺, mientras que la adición de ZnCl₂ disminuye la solubilidad de Cu⁺. Esto se debe a que Fe²⁺ forma complejos débiles en soluciones cloruradas, por lo tanto, FeCl₂ actúa como un ligando donador de Cl⁻ a Cu⁺. Por el contrario, el Zn²⁺ forma complejos fuertes en soluciones cloruradas y el ZnCl₂ actúa como un ligando aceptor de Cl⁻ para los complejos de Cu⁺.

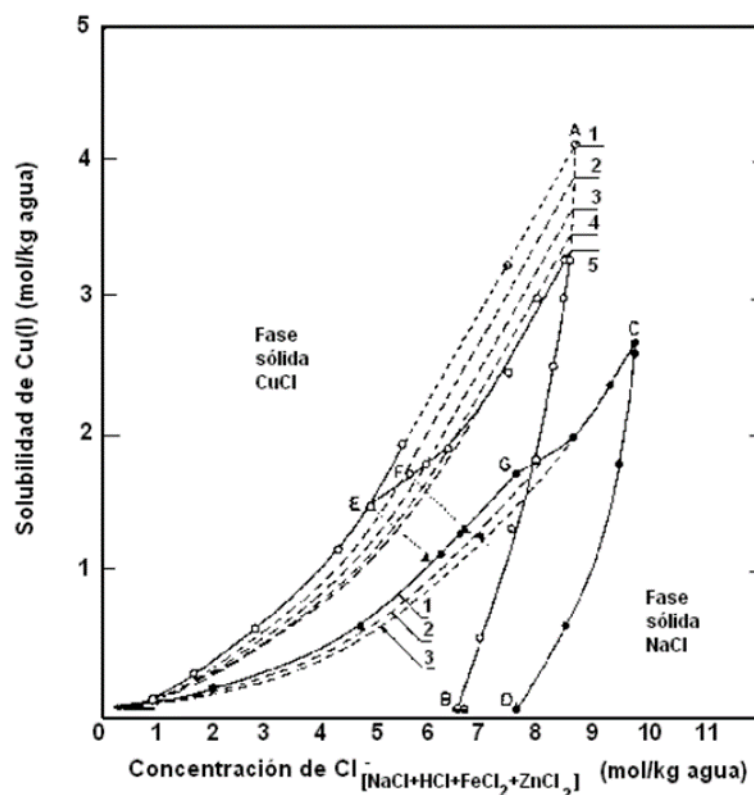


Figura 3.5. Solubilidad de Cu(I) en el sistema CuCl - FeCl₂ - ZnCl₂ - NaCl - HCl a 30°C según Winand. Líneas continuas = iso-concentración de Zn²⁺; línea segmentada = iso-concentración de Fe²⁺; concentración de Zn²⁺: ○ = 0; ● = 0,64 M; ▲ = 0,5 M; concentración de Fe²⁺: 1 = 0,2 M; 2 = 0,25 M; 3 = 0,5 M; 4 = 0,75 M; 5 = ≥ 1 M [61].

Se observa en la Figura 3.6. que, en soluciones de cloruro de cobre oxidado, la solubilidad de CuCl₂ es mayor cuando el agua está libre de otros iones. Cuando se añade NaCl, la solubilidad del Cu(II) disminuye bajo el punto invariante M, donde la fase sólida CuCl₂·2H₂O y NaCl coexisten en equilibrio con una solución con 4 M de NaCl y 0,1 M de HCl. A altas concentraciones de NaCl y HCl, la saturación de NaCl corresponde a la línea MN. Al añadir a este sistema FeCl₃ o ZnCl₂, existe un descenso en la solubilidad de CuCl₂ la que es más fuerte para soluciones con FeCl₃ que para soluciones con ZnCl₂. Al añadir ZnCl₂ a la solución correspondiente al punto invariante M, precipita la sal CuCl₂·2H₂O, mientras que al añadir FeCl₃, precipita NaCl.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

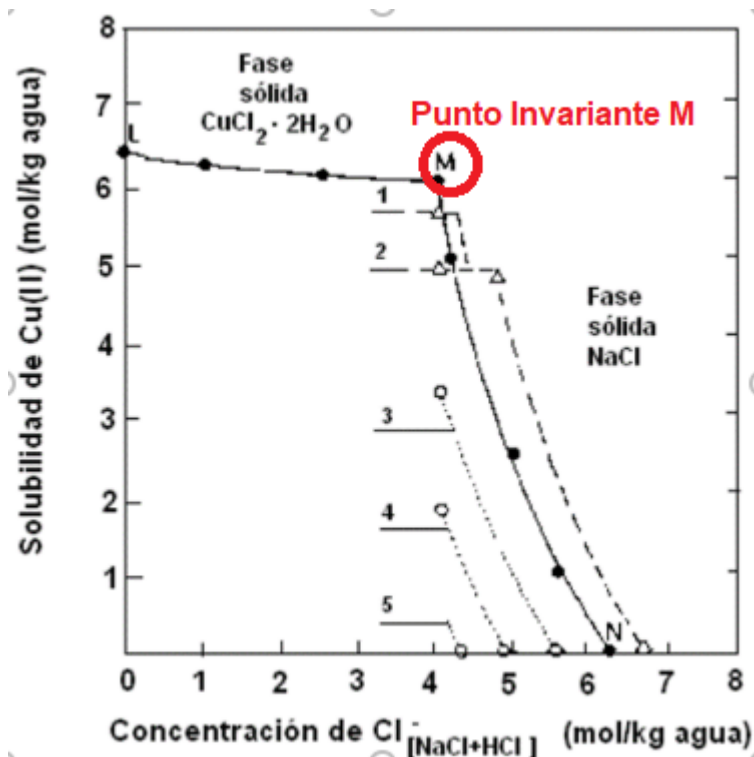


Figura 3.6. Datos de solubilidad en soluciones complejas de cloruro de Cu(II) a 50°C. ● = sistema CuCl₂ - NaCl - HCl - H₂O; Δ = CuCl₂ - ZnCl₂ - NaCl - HCl - H₂O; 1 = [Zn(II)] = 0,5 M; 2 = [Zn(II)] = 1,5 M; ○ = sistema CuCl₂ - FeCl₃ - NaCl - HCl - H₂O; 3 = [Fe(III)] = 0,5 M; 4 = [Fe(III)] = 1 M; 5 = [Fe(III)] = 1,5 M [61].

La temperatura tiene una gran influencia en la solubilidad de CuCl₂, como se ve en la Figura 3.7.

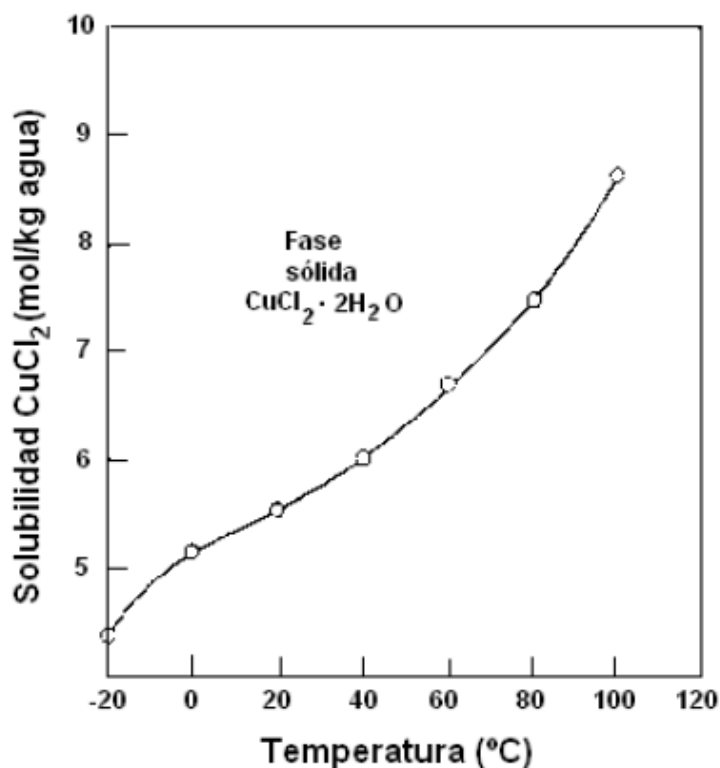


Figura 3.7. Solubilidad de CuCl_2 en agua, en función de la temperatura [61].

Por otra parte, la formación de complejos es muy importante. Las especies en solución cambian principalmente en función de la concentración del ión cloruro. Para cloruro cúprico, Cu^{2+} , CuCl^+ o CuCl_2 se observa que este último se muestra a mayores concentraciones de cloruro. También se propone la presencia de CuCl_3^- y CuCl_4^{2-} (a concentración aun mayor de cloruro)

Para cloruro cuproso, el incremento de la solubilidad con la adición de iones Cl^- se explica por la sucesiva formación de CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} y CuCl_4^{3-} (o CuCl_4^{2-}).

La Figura 3.8 muestra el diagrama potencial - pH del sistema $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$, la cual no muestra todas las especies estables en este sistema.

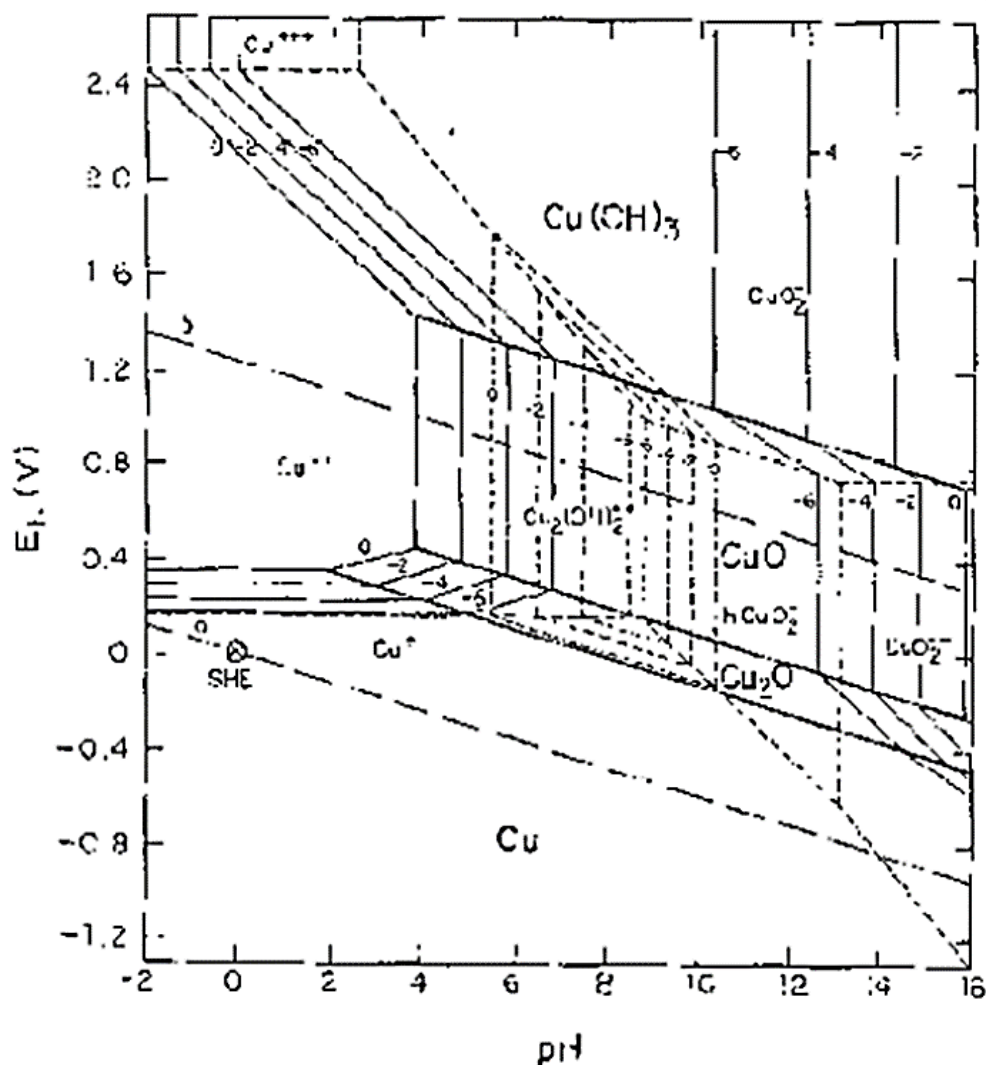


Figura 3.8. Diagrama Potencial-pH para sistema cobre-agua a 25°C y presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [61].

Por otro lado, la Figura 3.9., muestra el diagrama potencial - pH del sistema Cu – S - H₂O incluyendo los sulfuros.

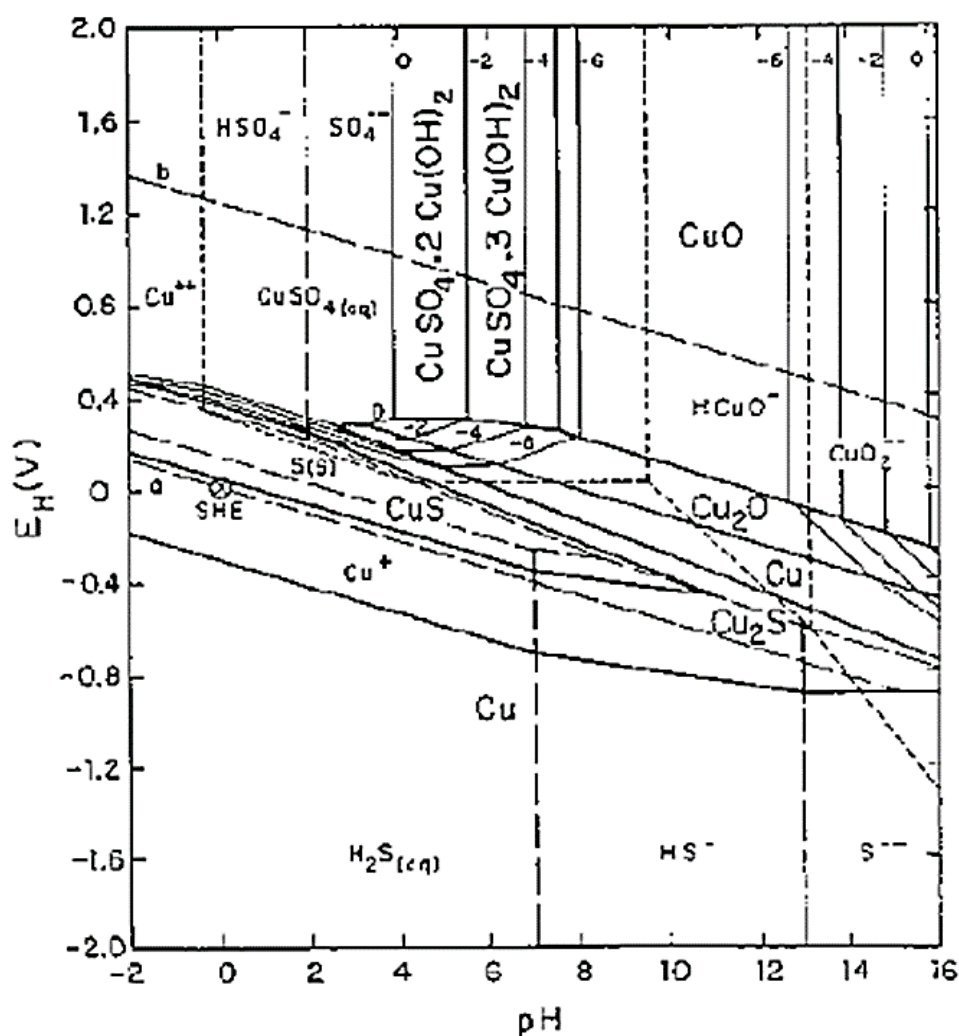


Figura 3.9. Diagrama Potencial-pH para sistema cobre – azufre - agua a 25°C y presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [61].

La Figura 3.10., muestra el diagrama potencial-pH del sistema $\text{Cu} - \text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Debido al fuerte acomplejamiento, el cobre metálico puede obtenerse sólo a potenciales negativos. La precipitación de cloruro cúprico se observa a pH más ácidos que en soluciones de sulfato [61].

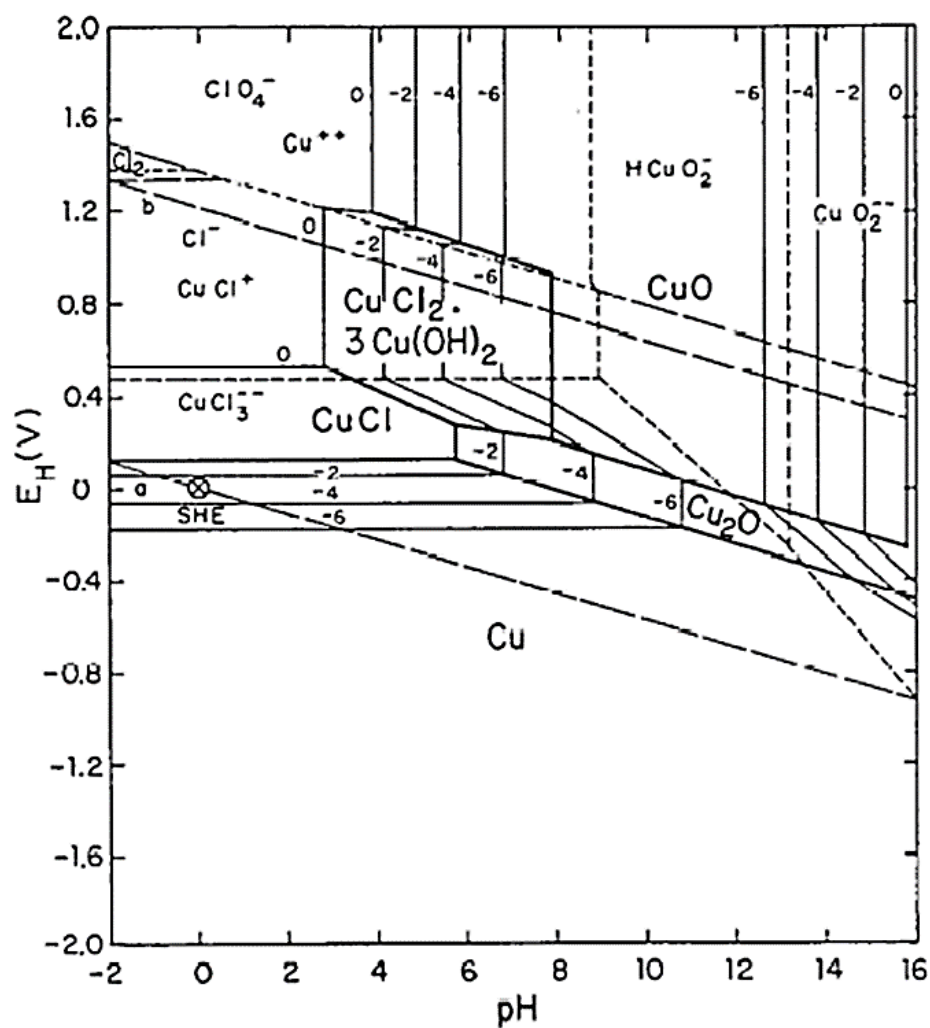


Figura 3.10. Diagrama Potencial-pH para sistema cobre – cloro - agua a 25°C sy presión atmosférica. Concentración 1 M para todas las especies [61].

Para el sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, el diagrama de predominancia o existencia se muestra en la Figura 3.11. [62].

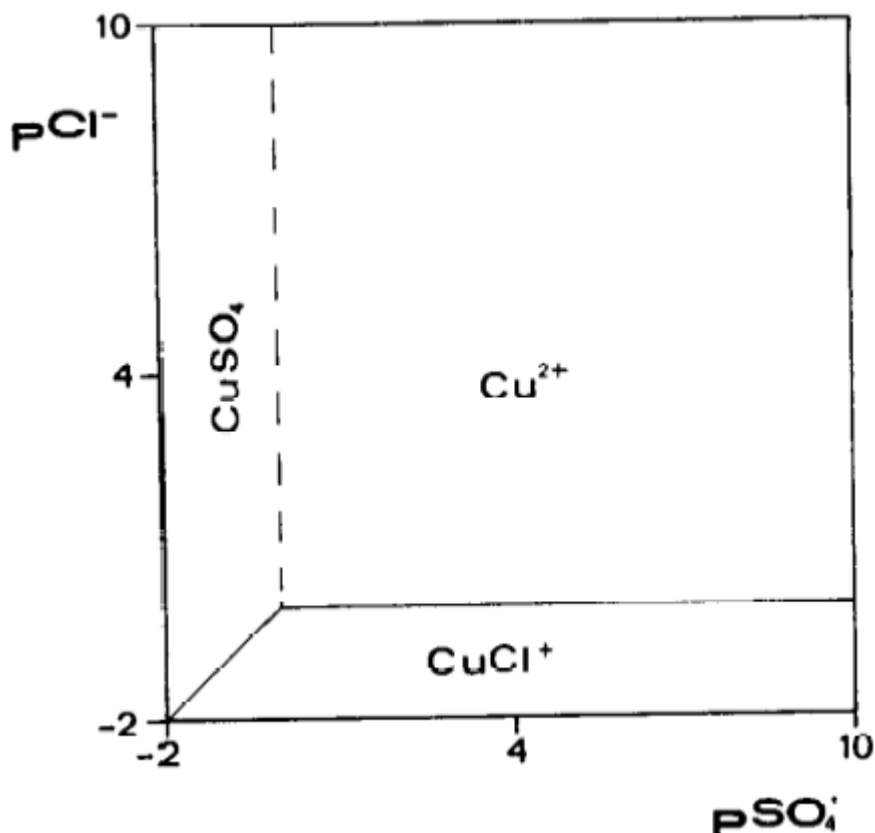


Figura 3.11. Diagrama de predominancia existencial, pCl^- versus pSO_4^- para el sistema 0,01 M Cu^{2+} en 0,73 M de H_2SO_4 , $pH = 0,09$. SO_4^- representa concentración generalizada de sulfatos ($SO_4^{2-} + HSO_4^-$) [62].

Las líneas indican igual concentración, donde la línea continua indica que el ión de intercambio es Cl^- , mientras que la línea segmentada muestra que el ión de intercambio son sulfatos (SO_4^{2-} , HSO_4^-).

Se observa que a $pSO_4^- < -0,06$ aparece la especie soluble $CuSO_4$. Si se mantiene constante $pSO_4^- = 0,14$ (correspondiente a 0,73 M H_2SO_4) para $pCl^- < -0,06$, la especie predominante en solución es $CuCl^+$ y para $pCl^- > -0,06$ es el ion Cu^{2+} .

Para el sistema $Cu^+ - H_2SO_4 - Cl^- - H_2O$, el diagrama de predominancia se muestra en la Figura 3.12.

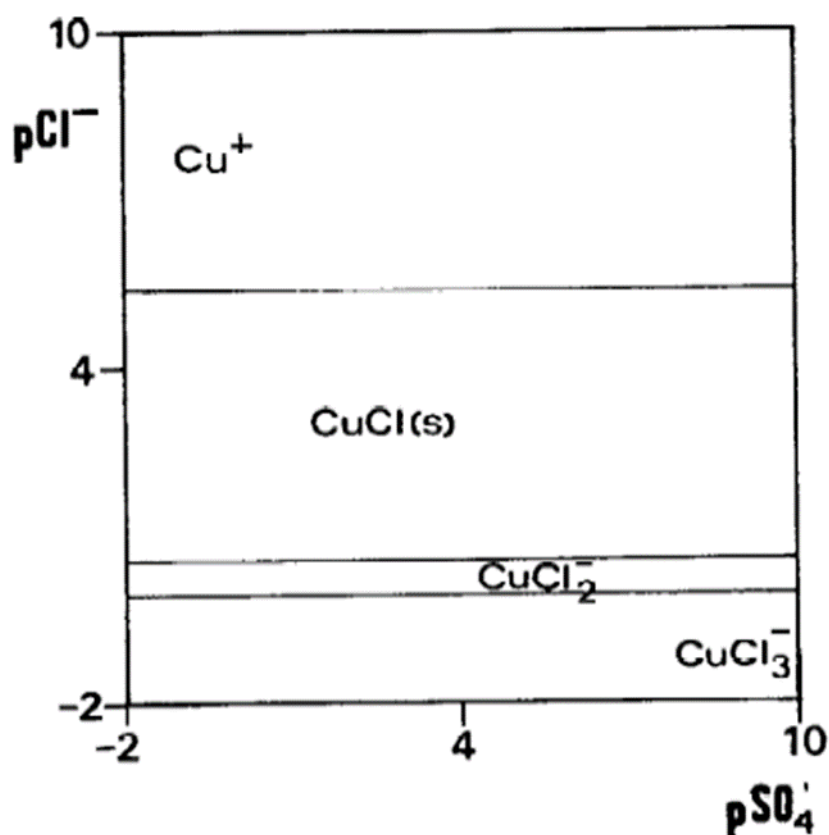


Figura 3.12. Diagrama de predominancia existencial, pCl^- versus pSO_4' para el sistema 0,01 M Cu(I) en 0,73 M de H_2SO_4 , $pH = 0,09$ [62].

Las líneas continuas que separan especies solubles de insolubles indican coexistencia de esas especies. En este caso el sólido $CuCl(s)$ coexiste en el intervalo $0,62 < pH < 5,38$. Si se mantiene constante $pSO_4' = 0,14$, la especie predominante es $CuCl_3^{2-}$ para $pCl^- < 0$, $CuCl_2^-$ en el intervalo $0 < pCl^- < 0,062$, y Cu^{2+} predomina en $pCl^- > 5,38$.

El diagrama de Pourbaix para el sistema $Cu^{2+} - Cu^+ - Cu - Cl^- - SO_4'$ calculado de datos termodinámicos, se muestra en la Figura 3.13. El diagrama se construyó con las siguientes condiciones: $[Cu^+] = [Cu^{2+}] = 0,01$ M, $pH = 0,09$ y 0,73 M H_2SO_4 a 25 °C.

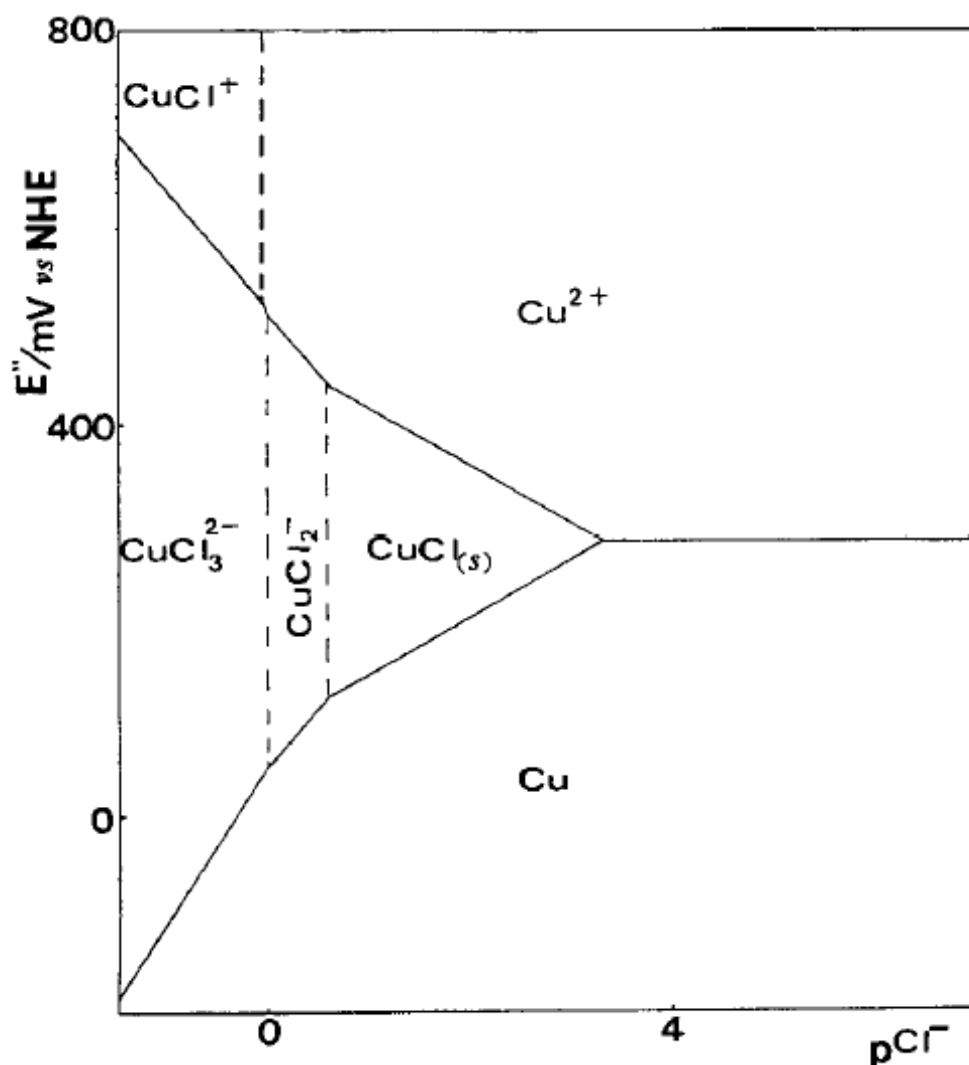
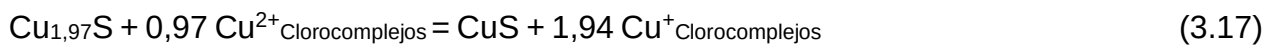


Figura 3.13. Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+ - \text{Cu}^0 - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ calculado de datos termodinámicos [62].

Se concluye que la predominancia de especies en solución depende de la concentración de Cl^- en el sistema $\text{Cu(II)} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

La cinética de lixiviación de la djurleita ($\text{Cu}_{1.97}\text{S}$) usando soluciones con Cu^{2+} en medio clorurado. El sulfato de cobre y el cloruro de sodio se hicieron reaccionar en una solución ácida, con el fin de obtener la solución acuosa para el estudio. En los rangos de $C_{\text{Cu}} = 0,02 - 0,23 \text{ M}$, $C_{\text{Cl}} = 0,6 - 1,3 \text{ M}$, $20 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$, la lixiviación de djurleita se produce como [63]:

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA



Durante la lixiviación a temperatura ambiente, se produce una fase sólida compleja con la formación de fases intermedias $\text{Cu}_{1,97-x}\text{S}$, como espiónkopita ($\text{Cu}_{1,40}\text{S}$) y pequeñas cantidades de geerita ($\text{Cu}_{1,60}\text{S}$). La cinética de djurleite en un sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cl}^-$ está controlada por la reacción química, con una energía de activación de 35 kJ mol^{-1} ($8,4 \text{ kcal mol}^{-1}$). El orden aparente de reacción con respecto a la concentración total de Cu(II) y cloruro total fueron 0,23 y 0,53, respectivamente.

La lixiviación de un sulfuro de cobre (las especies solubles incluyen djurleita y digenita) en un medio $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{O}_2$ después de un tratamiento previo por aglomeración con H_2SO_4 concentrado y NaCl . Las variables de lixiviación evaluadas incluyeron la cantidad de NaCl que utiliza, el porcentaje de sólidos en la solución de lixiviación, tamaño de partícula del mineral bruto que se lixivía, y el método preferible de la agitación en el sistema de la lixiviación. La caracterización mineralógica del material a lixiviar incluye análisis del mineral de cabeza y de los ripios de mineral, utilizando microscopía de luz reflejada, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se determinó que la lixiviación de minerales de sulfuro de cobre tipo djurleita y digenita es eficaz con la metodología empleada. Los parámetros más importantes en el proceso de lixiviación demostraron que el tamaño de las partículas y el tipo de agitación son relevantes. Un porcentaje total de extracción de cobre del 70 % se logró utilizando agitación mecánica, que aumentó a 78 % cuando se utiliza agitación por aire comprimido, debido al aporte de oxígeno libre. La mejor extracción de cobre se logró cuando se lixivía con 3 g L^{-1} de cloruro, a temperatura ambiente cercana a 20°C , y con las partículas menores a $1,65 \text{ mm}$ de diámetro [64].

Las especies cloruradas de cobre, níquel y hierro son más solubles que las especies sulfatadas. La mejora en la lixiviación de minerales en soluciones cloruradas se puede atribuir, en parte, al alto potencial oxidativo de las cuplas $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ y de la alta estabilidad de los cloro-complejos de Cu^{+} , Ag^{+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} y Fe^{3+} . La termodinámica de las soluciones cloruradas, involucra las actividades de los iones o sales, gobernadas por el potencial redox, valores de pH, equilibrio, grado de acomplejamiento, coeficientes

de partición, precipitación tal como sulfuros o hidróxidos, y electro obtención de los metales. Los coeficientes de actividad de las sales cloruradas son generalmente mayores que los valores para las correspondientes sales de sulfatos. Para la mayoría de los sulfatos de transición el coeficiente de actividad disminuye con el aumento de la molalidad. El acomplejamiento de iones metálicos con iones cloruros u otros ligandos, usualmente resultan en una disminución del potencial de reducción permitiendo mejorar la velocidad de la lixiviación de mineral o metal. El acomplejamiento selectivo y cambio en el potencial se puede usar para inhibir o mejorar la precipitación de impurezas desde las soluciones [65].

Se afirma que la lixiviación de óxidos en medios clorurados es ventajosa debido a la favorable cinética de lixiviación en condiciones atmosféricas, ya que mejora la actividad del protón y el efecto catalítico de los iones cloruros debido al acomplejamiento con iones metálicos. Los iones cloruros facilitan la disolución de óxidos de cobre (II) en soluciones ácidas [66].

Los procesos hidrometalúrgicos de óxidos y sulfuros en salmueras son ventajosos debido a que:

- Se logran cinéticas rápidas de lixiviación bajo condiciones de temperatura y presión atmosférica, causadas por la mayor actividad del protón.
- Efecto catalítico de los iones cloruro debido a su acomplejamiento con los iones metálicos.
- Hidrólisis y precipitación selectiva del hierro a alta temperatura y concentraciones moderadas de ácido y cloruro.
- Filtración relativamente fácil de la pulpa de mineral.
- Posibilidad de la regeneración del lixivante por piro-hidrólisis.

Se indica que los cloro-complejos de Fe^{3+} son más estables que los cloro-complejos de Cu^{2+} con una fuerza iónica cero. En la Tabla 3.4. se muestra las constantes de estabilidad de cloro-complejos formados por hierro (III) y cobre (II) [66].

Tabla 3.4. Efecto de la fuerza iónica (I) en constantes de equilibrio (log K) para complejos de Fe^{3+} y Cu^{2+} [66].

Equilibrio	I=0	I=1 NaClO_4	I=1 HClO_4
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^+$	0,21	1,18 (30°C)	0,93 (20°C)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}^{0}_2$	-0,4	0,87	0,79
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{CuCl}^{-}_3$	-	0,79	0,46
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{CuCl}^{2-}_4$	-	0,88	0,01 (I=0,69)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	-7,34	-7,22 (I=3)	-
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{2+}$	1,48	0,3 (0,61; I=1,2)	0,63; 0,46
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- = \text{FeCl}^{+}_2$	2,13	0,5 (0,18; I=1,2)	0,74
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- = \text{FeCl}^0_3$	-0,012	-0,8 (I=4)	-
$\text{Fe}^{3+} + \text{ClO}^{-}_4 = \text{FeClO}^{2+}_4$	-	$\leq 0,3$ (20°C; I=0,15)	-
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2,46	-2,78	-
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^{+}_2 + 2\text{H}^+$	-4,7	-	-

La Figura 3.14., muestran el efecto de la concentración de cloruro en la distribución de especies de cobre (II) (a) y hierro (III) (b).

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

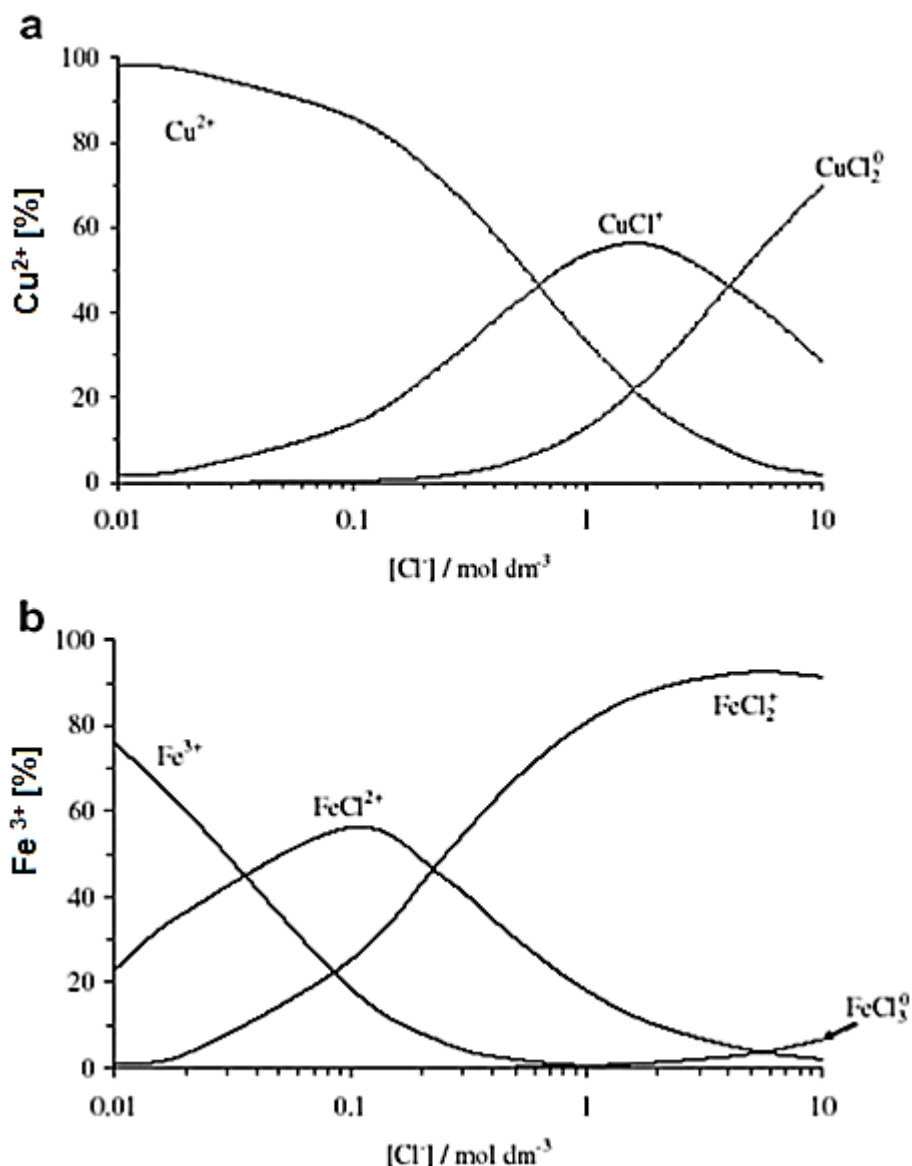


Figura 3.14. Efecto de la concentración de cloruro en la especiación de Cu^{2+} y Fe^{3+} basado en los datos de la Tabla 3.4. y de la concentración total del ión metal de $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Claramente CuCl^+ y CuCl_2 mejoran su predominancia en concentraciones de cloruro mayores a $0,5 \text{ mol/dm}^3$. También indica que la razón de disolución del óxido se facilita por la disminución en la actividad del agua, así como también por el incremento de la concentración de H^+ y Cl^- . Es importante considerar el rol de la actividad del agua y los cloro-complejos en los mecanismos de reacción de superficie.

3.6. Procesos de lixiviación en medios clorurados.

A nivel mundial, existen muchos procesos patentados por diferentes empresas, para el tratamiento hidrometalúrgico de minerales refractarios, como es el caso de la calcopirita, utilizando medio clorurado.

En Chile, existe un proceso patentado por Minera Michilla, llamado Cuprochlor y corresponde a un sistema de tratamiento hidrometalúrgico de sulfuros secundarios de cobre, que permite una mayor eficiencia en la recuperación de cobre fino respecto a los procesos de lixiviación en pilas tradicionales. El proceso consiste en modificar la etapa de aglomeración del proceso de lixiviación de minerales sulfurados. Además de agregar agua de mar y ácido sulfúrico, se adiciona cloruro de calcio. Esto produce la formación de yeso de acuerdo con la reacción (3.19), que actúa como agente adherente de las partículas finas y gruesas, mejorando notablemente la permeabilidad del mineral aglomerado.



El cloruro de calcio se disocia lográndose altas concentraciones de ion Cl^- (sobre 100 g L^{-1}), que sumado al fierro que se está disolviendo (proveniente de pirita y calcopirita entre otros), al alto contenido de ion Cu^{2+} que se genera, a la excelente aireación del mineral aglomerado y al ácido presente, crean un ciclo autocatalítico que persistirá mientras exista ácido y proporcionará una alta eficiencia en la disolución del cobre. La mayor concentración del cloruro permite crear condiciones oxidantes, logrando una rápida solubilización del cobre sulfurado durante la etapa de aglomerado, mejorando por ende la recuperación de cobre en la etapa de lixiviación. Los iones Cl^- y Cu^{2+} son la base de los mecanismos de óxido reducción, ya que permiten la formación de los iones complejos cloro-cuprosos y cloro-cúpricos, que actúan a su vez sobre los iones ferroso y férrico, regenerando los reactivos que oxidan los sulfuros de cobre. El proceso, además, involucra la necesidad de un mayor control en la etapa de lavado del orgánico cargado antes de descargarse, debido al aumento en el contenido de cloruro en la solución. Se debe evitar el traspaso de cloruro a la planta de electro-obtención. El proceso Cuprochlor posee ventajas significativas respecto al tratamiento biohidrometalúrgico de sulfuros de

tipo calcosina, covelina y bornita. Además, se logra la recuperación del Cu en orden del 93 % y los tiempos de lixiviación no superan los 100 a 110 días, contra los periodos de 1 año que requieren los procesos de lixiviación bacteriana. No presenta problemas de calidad catódica ni degradación del reactivo orgánico a pesar del alto contenido de Cl^- en las soluciones. Esto se debe al adecuado funcionamiento de la etapa de lavado. Por otra parte, se logra gran estabilidad, homogeneidad y altas permeabilidades líquidas y gaseosas en el mineral apilado. El mecanismo de lixiviación permite apilar hasta 6 metros de altura sin presentar segregación de las recuperaciones del cobre insoluble a distintas profundidades. También puede trabajar a temperaturas inferiores a las mínimas aceptadas en lixiviación bacteriana, operando además agua dulce con aguas de salares, de mar y con contenidos de iones que inhiben la presencia de bacterias (alto nivel de sulfatos, Cl, F, entre otros). Por tratarse de un proceso 100% químico, permite condiciones más amplias en rango que el caso de la lixiviación bacteriana en donde aparece la necesidad de cuidados especiales. Las temperaturas mínimas pueden ser más bajas, se puede utilizar agua de mar, no se requiere aireación basal y se puede operar con niveles de contenidos arcillosos o finos inaceptables en procesos catalizados por bacterias. La aplicación del proceso Cuprochlor logra una disminución de los tiempos de lixiviación y un aumento significativo de la recuperación, lo que significa una baja en los inventarios de cobre en proceso y menor consumo de agua [67] [68] [69] [70].

Por otro lado, la escasez hídrica del norte de Chile y el comportamiento favorable de los sulfuros primarios en soluciones con ion cloruro, como rápida cinética de lixiviación y menor consumo de ácido, ha incentivado a realizar estudios con el uso directo de agua de mar, como es el caso del trabajo colaborativo del Departamento de Metalurgia y Materiales de la Universidad Técnica Federico Santa María y la empresa K+S Chile está siendo probado en la Minera Amalia, quienes han estudiado el pretratamiento de sulfuros primarios de cobre en medio mixto $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$. El pretratamiento óptimo se logra con el contacto sólido-sólido del mineral, que tiene una granulometría P_{80} bajo 210 micrones (malla 70# ASTM), con NaCl en una proporción de 15 kg por tonelada de mineral. Bajo estas condiciones experimentales se obtuvo una recuperación de 58% de cobre, 18 puntos porcentuales más que el pretratamiento sin la adición de NaCl. El pretratamiento

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

es fundamental para éxito de la lixiviación, debido a la formación de sulfato de sodio poroso, que inhibe la formación de capas de azufre elemental en la superficie del mineral. Pero se debe evitar llegar a un pH menor a 1,5 para no afectar las recuperaciones en el proceso posterior [71].

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos.

Todos los reactivos son utilizados sin someterlo a purificación o tratamiento previo y son de grado analítico (p.a.).

- Ácido sulfúrico, Merck p.a. (95 – 97% pureza).
- Cloruro de sodio, K+S Chile (grado técnico).
- Sulfato cúprico pentahidratado p.a.
- Sulfato ferroso heptahidratado p.a.
- Sulfato férrico en solución, 150 g L⁻¹.
- PLS y refino de planta (ver Anexo).
- Mineral de cobre proveniente de Minera Zaldívar, Antofagasta Minerals S.A bajo 2.000 micrones (malla 10# ASTM).
- Agua desionizada,

4.2. Equipos e Instrumentos.

- Balanza analítica QUIMIS, modelo Q-500L210C con una capacidad máxima de 210 g y mínima de 10 mg.
- Balanza Sartorius, modelo Midrics 1, con una capacidad máxima de 60 kg.
- Agitador Mecanico IKA, modelo RW 20 digital, con una velocidad de rotación máxima de 530 rpm.
- Rodillos giratorios para lixiviación en botella.
- Medidor de pH, Eh y Temperatura, Marca Milwaukee. El Electrodo unido al equipo Milwaukee es un electrodo con potencial normal de hidrógeno.
- Pipetas aforadas y graduadas.
- Propipetas.
- Bomba de vacío.
- Embudo Buchner y Kitasato.
- Probeta.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

- Termómetro.
- Estufa de secado
- Carpeta roleadora.
- Botellas plásticas de 1L.
- Papel filtro.

4.3. Muestras de mineral

El estudio considera 2 muestras representativas provenientes del yacimiento de CMZ, identificadas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Codificación de las muestras consideradas en el estudio

Muestra	Identificación
M1	Mineral dominante en calcosina
M2	Mineral dominante en calcopirita

4.4. Preparación de muestras representativas

La finalidad de este proceso es obtener una muestra representativa para los análisis químicos, mineralógicos y ensayos de lixiviación en botella. Para estos efectos se utiliza la técnica de cono y cuarteo.

- La muestra de 10 kg de mineral -10 # ASTM, se rolea en una carpeta plástica para homogenizar la muestra. Para asegurar una correcta homogeneización se debe pasar 20 veces por cada punta de la carpeta.
- Generar un cono con la muestra (“coneo”), aplastar en forma homogénea con una superficie plana para generar la torta y separar en cuartos (cuartear) de acuerdo con lo mostrado en la Figura 4.1.
- El proceso se repite las veces que sea necesario para producir una muestra para el ensayo de 5 kg y otra similar que se almacena como testigo o respaldo, debidamente rotulada.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

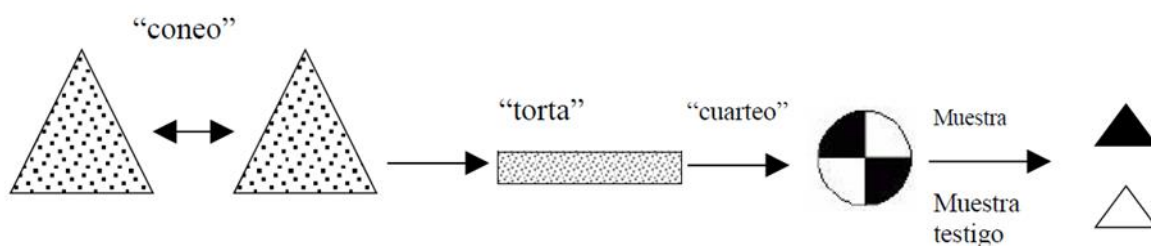


Figura 4.1. Pasos para roleo y cuarteo.

- A partir de una de las muestras de 5 kg, se obtienen submuestras para la caracterización física y química del mineral, usando los ensayos descritos previamente. La obtención de estas submuestras considera un procedimiento similar al indicado previamente de cono y cuarteo, para producir muestras de 0,6 kg, como se muestra en la Figura 4.2.

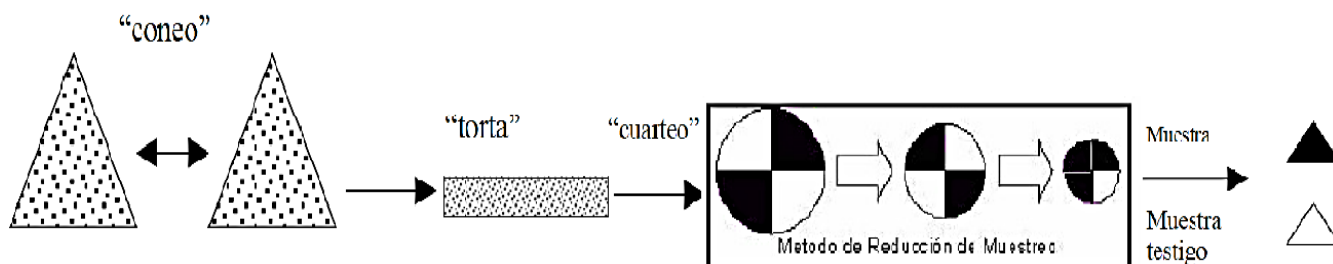


Figura 4.2. Roleo y cuarteo para la generación de muestras de 0,6 [kg].

Con esto se logra obtener 4 submuestras de 0,6 Kg, utilizadas para:

- Caracterización química del mineral de cabeza: se emplea la técnica de análisis secuencial que utiliza diferentes reactivos de ataque de la muestra para determinar el cobre soluble en ácido (óxidos) y el cobre soluble en cianuro (sulfuros de cobre secundario). Conocido el Cu total (CuT), restando el soluble y el cianurable, entrega el cobre contenido en los sulfuros de cobre primario (CuRes). El cobre en la solución se determina usando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica. Usando la misma técnica instrumental, se determina el hierro total (FeT) contenido en la solución de ataque de la muestra con ácido nítrico. La cuantificación del ion ferroso (Fe^{2+}) se hace mediante la técnica de titulación volumétrica. La Figura 4.3, muestra la subdivisión de la muestra para los siguientes ensayos:

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

- Muestra para la caracterización mineralógica de las muestras mediante microscopía óptica.
- Muestra para los análisis físicos del mineral, tales como: densidad aparente, humedad natural, entre otros.
- Muestra de testigo, la cual debe guardarse en una bolsa debidamente rotulada.



Figura 4.3. Muestras de mineral obtenidas para análisis físicos, químicos, caracterización y testigo.

4.5. Determinación de la humedad natural del mineral.

Para determinar la humedad natural, se requieren 3 muestras de 100 g cada una aproximadamente, esto es para determinar la humedad en triplicado. Se debe seguir el siguiente procedimiento:

- Pesarse la tara del vidrio reloj y rotular para identificar la muestra, usando una balanza de precisión como la mostrada en la Figura 4.4.
- Pesarse 100 g aproximadamente de muestra de mineral en vidrio reloj.
- Colocar la muestra en la estufa de secado a 105°C.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

- Pesar muestra de mineral cada una hora hasta que el peso se mantenga constante.
- Registrar el peso en hoja de toma de datos con la identificación de la muestra correspondiente.

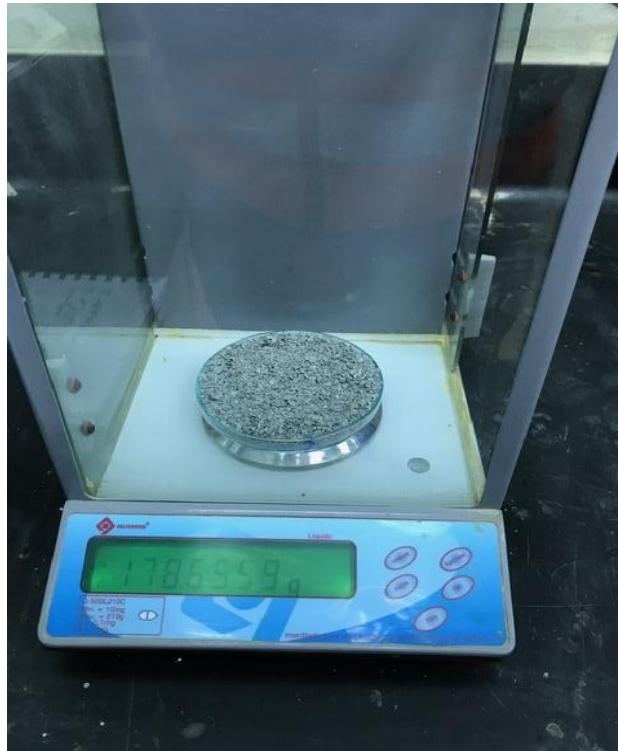


Figura 4.4. Pesaje de muestras secadas en estufa usando una balanza analítica.

4.6. Densidad aparente.

Para determinar la densidad aparente del mineral, se debe tomar 3 muestras de 100 g aproximadamente. De igual forma que en el procedimiento de humedad natural se trabaja en triplicado.

- Tarar una probeta de 250 ml.
- Colocar mineral con el que se va a trabajar (100% -10#) procurando que el extremo superior quede en ángulo de 45°.
- Golpear la probeta para ordenar las partículas de mineral dentro de la probeta.
- Medir el volumen que ocupa el mineral.
- Masar la probeta junto con el mineral.

4.7. Humedad de impregnación.

- Pesar 500 g de mineral y sumergirla en agua por 6 h.
- Introducir en una columna transparente o traslúcida de unos 250 mm de altura, con una tela inerte filtrante en el fondo.
- Esperar hasta que el mineral no drene más líquido.
- La muestra final se debe masar con la humedad de impregnación.
- La razón entre la masa húmeda y la masa seca (descontada la humedad natural) y multiplicada por 100, entrega el valor de humedad de impregnación.

4.8. pH natural de una muestra de mineral

- Masar 250 g de mineral.
- En un vaso de precipitado de 1.000 ml, agregar 500 ml de agua desionizada.
- Agregar el mineral en el vaso de precipitado con el agua desionizada para producir una pulpa de aproximadamente 33% de sólidos en peso.
- Agitar mecánicamente durante 3 h.
- Medir pH de la solución y esperar a que el pH permanezca constante durante un periodo de 15 min.

4.9. Ensayo de ISO-pH

Para obtener la dosis óptima de ácido sulfúrico para lograr un pH=1,0 en los ensayos de lixiviación, se realiza un ensayo de ISO pH (pH=1), la cual consiste en:

- Pesar 50 g de mineral, colocar en un vaso precipitado y completar con agua acidulada a pH 1 hasta 500 ml.
- Agitar mecánicamente a 300 rpm.
- Corregir pH adicionando ácido sulfúrico, para mantener constante en 1. Registrar el volumen de ácido adicionado y el tiempo en el cual se adiciona.
- Repetir el punto anterior hasta que pH se mantenga constante en un intervalo de 15 min.
- Con el volumen total de ácido adicionado y la masa de mineral se determina el consumo de ácido en kg H₂SO₄/t de mineral.

4.10. Pretratamiento químico del mineral.

El pretratamiento químico consiste en la mezcla del mineral chancado con adición de sal sólida en concentraciones de 0, 6 y 12 kg NaCl t⁻¹, humectando con refino o PLS formulado con 0, 50 y 100% del Fe³⁺ estequiométrico de la reacción de disolución (ver Anexo B), seguido con la adición de 40, 60 y 80% del ácido consumido en el ensayo de ISO-pH. Además, se evalúa el reemplazo del ion férrico por ion ferroso, calculado de forma teórica (según fórmula empírica determinada por Minera Zaldívar), generando un diseño de los experimentos.

El procedimiento general para el pretratamiento químico es el siguiente:

- Se disponen 250 g de muestra de mineral representativo sobre una carpeta plástica sobre un mesón.
- Adicionar de forma secuencial la cantidad de NaCl, solución (agua, refino o PLS), según corresponda y finalmente ácido sulfúrico, este último de forma intermitente para evitar la crepitación del mineral.
- Para determinar la cantidad de refino o PLS que se agrega en el aglomerado/curado, se debe considerar la humedad de impregnación de mineral menos los aportes correspondientes a la humedad natural y a la cantidad de ácido sulfúrico definida para el ensayo.
- El ácido sulfúrico se debe agregar en forma intermitente y con un continuo roleo, de tal forma de generar una mezcla homogénea.
- Colocar el mineral en una bolsa plástica sellada para evitar la pérdida de humedad en una estufa con temperatura controlada a 35 °C, durante 7 y 14 días de reposo. Cabe destacar que en CMZ, la inyección de aire precalentado permite que durante el reposo el mineral alcance la temperatura indicada.

4.11. Ensayo de lavado en agua acidulada.

En la biolixiviación se definió un test conocido como ensayo de sulfatación que consiste en contactar un mineral aglomerado, después de terminado el reposo (2 días), con agua acidulada para estimar la cantidad transformada de los sulfuros de cobre en sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Este mismo test, se aplica ahora a los minerales en estudio, después del reposo considerado en el pretratamiento químico, para disolver los compuestos de cobre más solubles.

El procedimiento considerado para aplicar este ensayo consiste en:

- Lavar con agua acidula a $\text{pH}=1,5$, usando una relación S:L= 1:1.
- El tiempo de lavado es de 0,5 h, al término del cual la pulpa se filtra y se obtiene una muestra representativa de la solución para análisis por cobre, hierro y cloruro.

A partir de estos resultados se definen las mejores condiciones experimentales para realizar los ensayos cinéticos de lixiviación en botella.

4.12. Ensayos cinéticos de lixiviación en botella.

Este ensayo permite lixiviar una muestra de mineral de granulometría gruesa en contacto con suficiente solución lixiviante (refino o PLS) para evaluar la extracción más probable de cobre y hierro. Las botellas son de plástico y cerradas, por lo que una de sus limitaciones podría ser la disponibilidad suficiente de aire para mantener entre 8 a 10 ppm de O_2 en la pulpa, lo que podría causar la formación de CuCl precipitado. Para evitar esto, durante la toma de muestras se aprovecha de airear la pulpa.

Las condiciones de adición de reactivos, se determina previamente en el ensayo de lavado, considerando adicionalmente lo siguiente:

- i) Razón S:L=1:3
- ii) pH 1,5
- iii) Velocidad de rotación de los rodillos de 350 rpm

El procedimiento aplicado para este ensayo es el siguiente:

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

- Colocar el mineral pretratado químicamente en una botella de 1 L.
- Agregar a la botella un volumen de 750 mL de solución a pH 1,5 (agua acidulada, refino o PLS).
- Se trabaja con 3 tipos de solución: i) agua acidulada (sin cloruro), refino (sin cloruro) y PLS (sin y con adición de $90 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$).
- Colocar las botellas en mesa de rodillos con una velocidad de rotación de 350 rpm a temperatura ambiente.
- Se detiene el equipo de rodillos y se toman muestras representativas junto con medidas de pH y potencial redox a los 15 min, 1, 8, 24, 48 y 72 h.
- Es importante que el pH no sobrepase 1,5, si sobrepasa este valor agregar ácido sulfúrico, para evitar la precipitación del hierro férrico. Registrar el volumen agregado y horario de adición en la planilla de control.
- Al término del ensayo, la pulpa se filtra mediante vacío y se lava con agua acidulada a pH 1,5. Se debe registrar el volumen de PLS obtenido, así como del agua de lavado, para su contabilización en el balance de agua y caracterización analítica.
- El ripio se debe secar en estufa a 80°C durante 24 h, para evitar la oxidación de los sulfuros. Se pesa y se obtienen muestras sólidas para análisis químico por cobre y hierro.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Caracterización física y química de las muestras minerales.

Se trabaja con 2 muestras de minerales, los cuales se identifican como M1 y M2. Estos minerales tienen la composición química indicada en la Tabla 5.1 indicando el cobre soluble en ácido sulfúrico (%Cu_{AS}) que se asocia a minerales de cobre oxidados, la segunda es el cobre soluble en cianuro (%Cu_{CN}) que se asocia a minerales de cobre sulfurados (principalmente calcosina), y el cobre residual (%Cu_{Res}) asociada a minerales sulfurados primarios (calcopirita) y finalmente el cobre total (%Cu_T) que integra todas las contribuciones de cobre desde las distintas especies mineralógicas que lo contienen. Esta información es relevante para calcular la adición de férrico estequiométrico (ver Anexo B.).

Tabla 5.1. Composición química de las muestras de minerales.

Mineral	%Cu _{AS}	%Cu _{CN}	%Cu _{Res}	%Cu _T	%Fe _S	%Fe _T
M1	0,107	0,530	0,044	0,681	0,177	3,251
M2	0,052	0,088	0,192	0,332	0,425	4,099

La Tabla 5.1 indica que M2 tiene el mayor contenido de calcopirita en relación con la muestra M1. Esto lo corrobora el análisis mineralógico, que se presenta en la Tabla 5.2.

Como se observa en la Tabla 5.2, el mineral M2 presenta mayor cantidad de minerales de cobre sulfuros primarios, los cuales al momento de lixiviarlos van a ser un desafío debido a que son refractarios en medios ácidos convencionales (H₂SO₄ y HCl). Por otro lado, el la muestra M1 presentan un mayor dominio de la calcosina y se sabe que es favorablemente recuperada usando la tecnología CuproChlor^(MR) que utiliza sales de cloruro a temperatura ambiente y con mayor razón con CuproChlor-T^(MR) que considera la temperatura en el pretratamiento químico del mineral y en la solución de riego.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

En el Anexo C. se muestra el análisis mineralógico petrográfico de los minerales estudiados.

Muestras minerales con granulometría 100% -100# ASTM fueron utilizadas para la caracterización mineralógica, particularmente para analizar el grado de liberación de los componentes de valor económico (sulfuros de cobre). La Figura 5.1 muestra un grano de calcosina (Cc) que se encuentra totalmente libre lo que se refleja en varios puntos analizados. En la microfotografía (b) se muestra que la calcosina (Cc) se encuentra bordeando a la calcopirita (Cp) y la bornita (Bn) incluida en la calcopirita (Cp).

Tabla 5.2. Composición mineralógica de las muestras minerales en estudio.

Especies	% Composición Mineralógica Global	
	M1	M2
Calcosina	44,3	2,7
Covelina	1,9	3,4
Calcopirita	1,7	22,0
Bornita	-	0,5
Pirita	31,6	66,7
Hematita	19,5	-
Magnetita	1,0	3,8
Molibdenita	-	0,9
Total	100,00	100,00

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

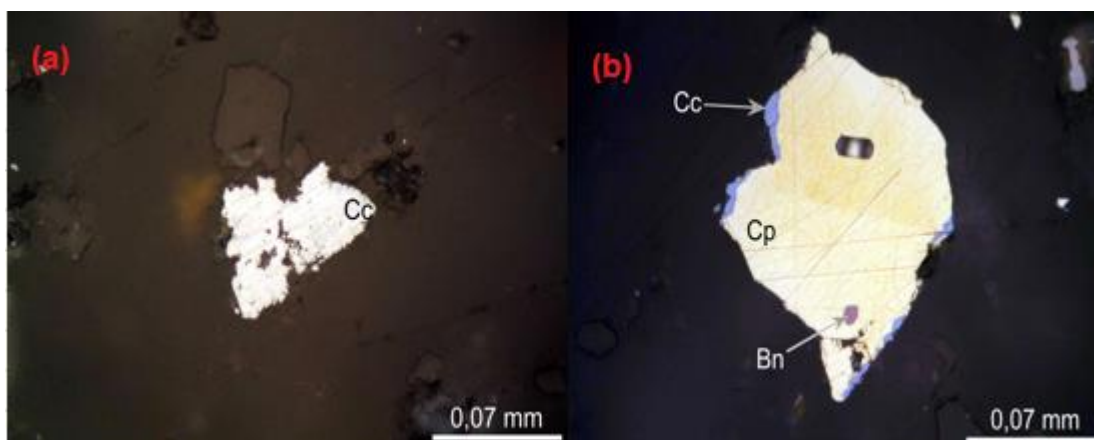


Figura 5.1. Microfotografía de luz reflejada con un aumento de 500X para los minerales (a) M1 y (b) M2.

Los minerales estudiados presentan las características físicas indicadas en la Tabla 5.3. En esta tabla se presenta el consumo de ácido sulfúrico y la adición de sulfato férrico calculado a partir de la estequiometría de las reacciones de disolución de los sulfuros principales de cobre encontrados en cada muestra.

Tabla 5.3. Propiedades físicas de las muestras y adición de reactivos

Ítem	Unidad	Mineral	
		M1	M2
Humedad natural	%	1,45	0,84
Humedad de impregnación	%	15,2	15,1
Densidad aparente	kg m ⁻³	1.434	1.445
pH mineral	n.a.	5,5	5,6
[H ⁺]	kg t ⁻¹	25	17
[Fe ³⁺] _{Estequiométrico}	kg t ⁻¹	11	9

Se debe destacar que la humedad del aglomerado de ambas muestras no debe exceder el 15% (base seca).

5.2. Caracterización química de las soluciones lixiviante.

En el estudio se utilizan tres medios acuosos: i) agua desionizada, ii) solución refino y iii) PLS, cuya composición química se indica en la Tabla 5.4. Estas soluciones se emplean, cuando se requiere, para: a) el pretratamiento químico y b) la lixiviación en botellas.

Tabla 5.4. Composición química de las tres soluciones utilizadas.

Soluciones	Composición química [g L ⁻¹]						pH	E _h [mV/ENH]
	[Cu ²⁺]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	[Fe ⁺]	[H ₂ SO ₄]	[Cl ⁻]		
Agua desionizada	0	0	0	0	0	0	6,5	615
Refino	0,13	1,69	1,66	3,35	3,96	1,13	1,7	625
PLS	1,53	1,83	1,60	3,43	1,06	1,09	2,3	644

Las muestras de mineral fueron pretratadas con 40, 60 y 80 % del consumo de ácido, considerando las tres soluciones acuosas indicadas previamente, con un tiempo de reposo de 7 días en estufa a temperatura controlada de 35 °C.

Con este pretratamiento químico, se estudia el impacto sobre la extracción de cobre de: i) solución acuosa agregada en el curado y ii) efecto de la cantidad de ácido sulfúrico.

5.3. Efecto del pretratamiento químico en la formación de compuestos de cobre solubles con diferentes tipos de soluciones acuosas.

En este caso el pretratamiento químico consiste en mezclar el mineral sin sal, con diferentes adiciones de ácido sulfúrico, usando las tres soluciones acuosas previamente indicadas, seguido del reposo y de un lavado en agua acidulada.

El incremento de la adición de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico, favorece la disolución del cobre en el lavado ácido, para los diferentes medios acuosos utilizados, mejorando significativamente esta disolución de cobre, cuando se emplea la solución refino y PLS, respecto al medio acuoso. Esta conducta probablemente se deba al rol electroquímico que juega en estos sistemas la concentración del ion férrico como oxidante fuerte, en relación con el medio agua desionizada que no lo contiene.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Se verifica en la Figura 5.2 que el consumo de ácido sulfúrico es mayor en el agua que en las otras dos soluciones acuosas, debido a que estas últimas tienen una contribución importante de protones.

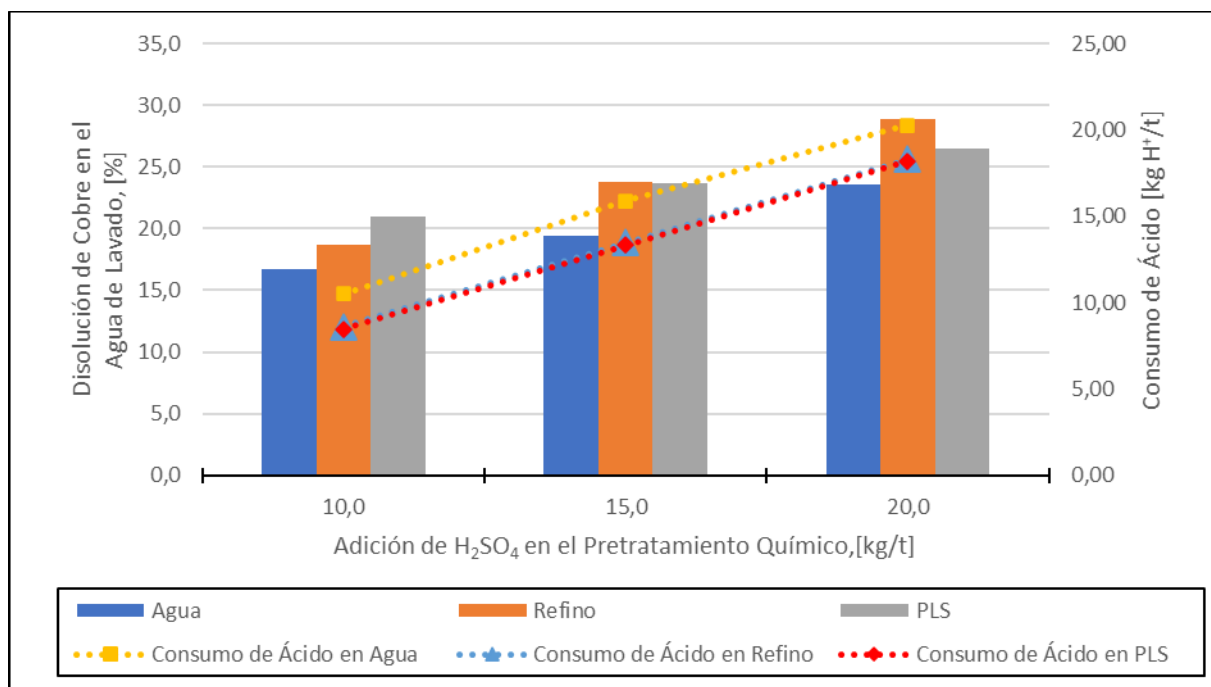


Figura 5.2. Disolución de cobre en el agua de lavado para M1 con pretratamiento químico con adición variable de ácido sulfúrico y diferentes medios acuosos, 7 días de reposo mantenido a 35°C en estufa.

La Figura 5.3 muestra la extracción de cobre desde la muestra M2, bajo las mismas condiciones señaladas para M1. Se observa una menor disolución de cobre en el agua de lavado respecto de M1, debido principalmente a la predominancia de minerales de cobre primario, dominantes en calcopirita y de baja solubilidad en medio sulfato ácido. Existe una tendencia similar a la analizada previamente con M1, en la que el aumento de las especies iónicas (aumento de la conductividad de la solución acuosa) favorece la disolución del cobre desde el mineral pretratado químicamente, debido a la acción del ion férrico como oxidante fuerte, que actúa principalmente sobre las especies minoritarias de sulfuros secundarios que están presentes en la muestra. Es altamente probable que

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

estas condiciones favorezcan la disolución de alguna fracción de la calcopirita por asociación a fenómenos galvánicos.

Puede notarse que la disolución de cobre aumenta con el incremento de la adición de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico, pero en este caso con 20 Kg/t la extracción es significativamente menor que con M1 dando cuenta de la refractariedad de la calcopirita. En efecto, se podría inferir que con la adición de 15 kg/t de ácido sulfúrico se disuelven totalmente los sulfuros secundarios que están presentes en la muestra y que concentraciones mayores de ácido no aportan más cobre al agua de lavado debido a la refractariedad de la calcopirita.

No obstante, la conducta de M2 en el lavado ácido podría mejorarse significativamente si se hubiese utilizado un tiempo de reposo mayor. En efecto, se ha reportado en la literatura técnica que los sulfuros de cobre primario requieren tiempos de reposo superiores a 30 días.

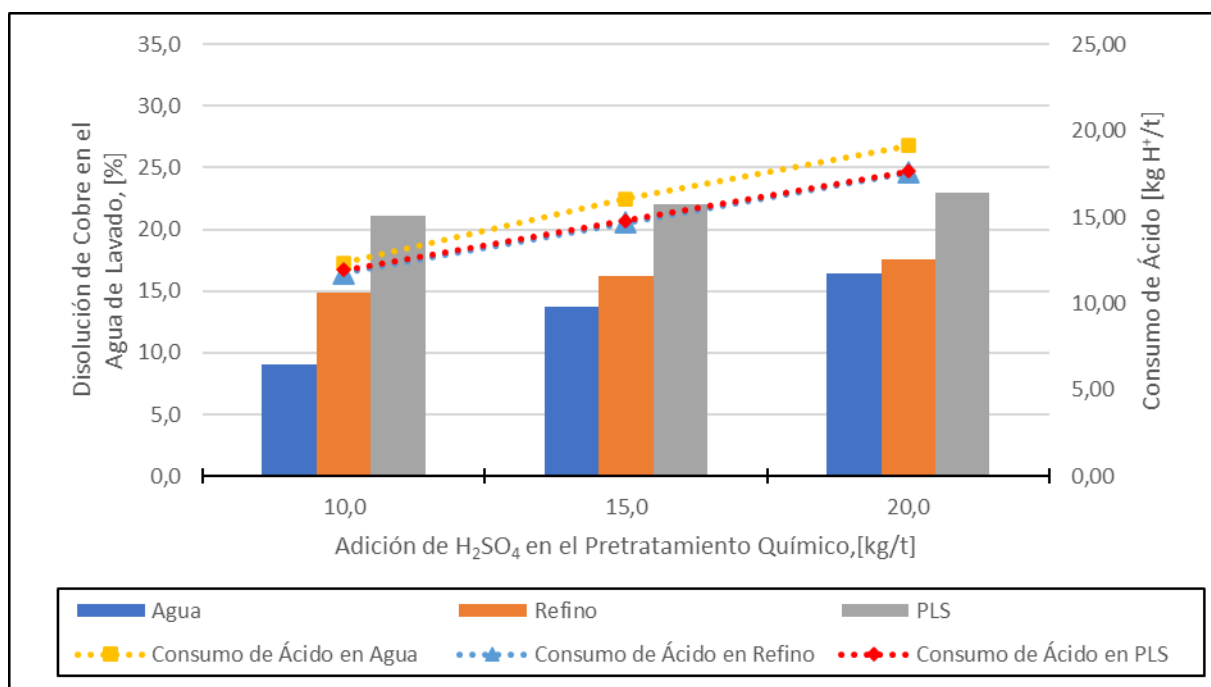


Figura 5.3. Disolución de cobre en el agua de lavado para M2 con pretratamiento químico con adición variable de ácido sulfúrico y diferentes medios acuosos, 7 días de reposo mantenido a 35°C en estufa.

5.4. Efecto de la adición de iones férricos y ferrosos en el pretratamiento químico con las diferentes muestras de sulfuros de cobre en estudio

De acuerdo con el análisis crítico del estado del arte, se ha indicado que en algunos medios lixiviantes, la concentración de ciertos iones puede afectar positivamente sobre la cinética de extracción del cobre. Existen varios autores que indican que el ion férrico tiene una incidencia relevante en la disolución de los sulfuros de cobre contenidos en minerales primarios y secundarios. Por otro lado, otros autores manifiestan la importancia de la concentración del ion cúprico por sobre las concentraciones de los iones de hierro. Así mismo se plantea también una sinergia positiva en las mezclas de iones de hierro, tanto férrico como ferroso, con contenido relevante de cúprico.

Para los 2 minerales en estudio, se realizan experimentos con adición de Fe^{2+} o Fe^{3+} en el pretratamiento químico a temperatura de 35 °C, seguido después de un lavado ácido. El caso base que consiste en el pretratamiento solo con ácido sulfúrico sin la adición de los iones precursores de la reacción, se analizó previamente en el apartado 5.3. El siguiente ensayo considera el mismo medio ácido con adición de iones férricos (como sal de sulfato férrico) y finalmente un ensayo con adición de iones ferrosos (como sal de sulfato ferroso). Las dosis estudiadas corresponden al 100% del consumo estequiométrico de ion férrico, según lo indicado en la Tabla 5.3, operando de la misma forma para el caso del ion ferroso. Estos ensayos consideran el uso de refino o PLS como solución de impregnación en el pretratamiento químico, se descarta el uso de agua desionizada ya que no genera una mejor disolución de cobre en el pretratamiento químico.

La Figura 5.4. muestra los resultados de disolución del cobre de M1, en la etapa de lavado ácido, para diferentes adiciones de ácido sulfúrico concentrado y ion férrico en el pretratamiento químico. Se puede observar que el aumento de adición de ácido en la solución refino o PLS adicionados en el pretratamiento químico, no tiene un efecto significativo sobre la disolución del cobre en la etapa de lavado realizada al término del reposo. Sin embargo, la adición de ion férrico al refino o PLS para el pretratamiento químico del mineral produce un incremento significativo de la disolución del cobre en la

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

etapa de lavado ácido. En efecto, el incremento de adición de ácido, manteniendo una adición de férrico de $11 \text{ kg Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$ produce un aumento de la disolución de cobre respecto a la condición base del orden de 49%. En esta condición la disolución de cobre en el lavado ácido es de 69% Cu.

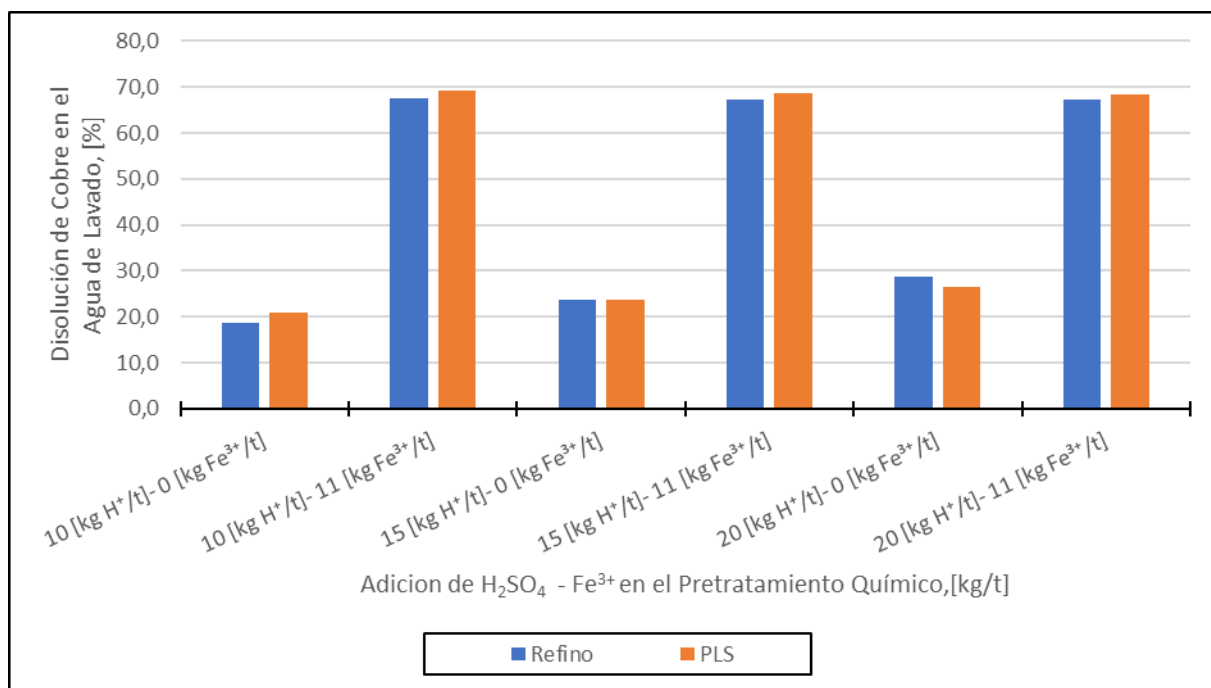


Figura 5.4. Pretratamiento químico de M1, con y sin adición de ion férrico, con adición variable de ácido sulfúrico, usando refino o PLS.

En la Figura 5.5, se observa que independientemente de la adición de ácido sulfúrico, la adición de iones férrico en el pretratamiento químico, produce una disminución del consumo de ácido, probablemente debido a un intercambio de protones contenidos en el producto de reacción con el ion férrico, que podrían ser del tipo natrojarositas, polisulfuros o una mezcla de ellos. Por otro, lado se analiza que a pesar de que se aumente la dosis de ácido sulfúrico, no existe un aumento de la disolución de cobre en la etapa de lavado, pero si se observa que existe un aumento del consumo neto de ácido, a medida que se aumenta la dosis de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico, que se debería a la alta presencia de minerales consumidores de ácido, principalmente del tipo plagioclasa.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

El consumo de ácido del mineral disminuye significativamente cuando se adiciona iones férricos en el pretratamiento químico. Asimismo, la mayor adición de ácido sulfúrico produce naturalmente un mayor consumo de ácido, pero este resulta significativamente menor cuando se agrega iones férricos en el pretratamiento químico, debido a la acción del agente oxidante sobre los sulfuros de cobre y formación de ácido sulfúrico.

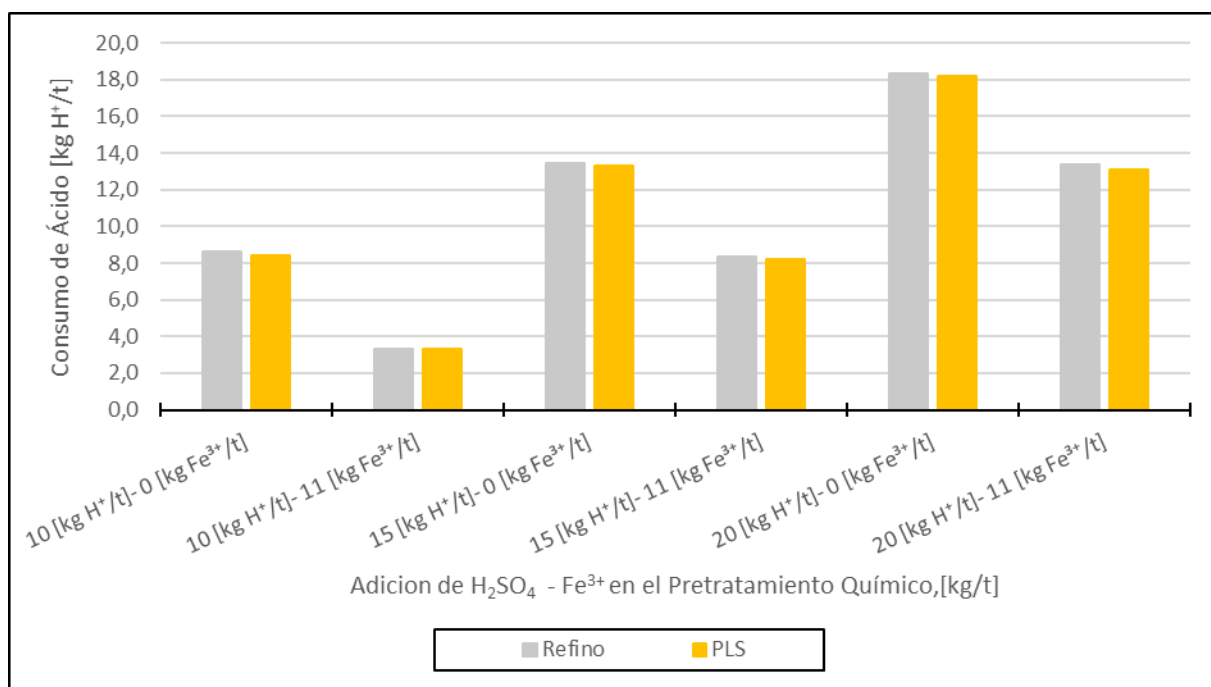


Figura 5.5. Consumos de ácido de M1, para los diferentes pretratamientos químicos con refino y PLS, sin y con dosis de férrico, con diferentes adiciones de ácido sulfúrico.

La Figura 5.6 muestra la extracción de cobre desde la muestra M2, utilizando un pretratamiento químico en las mismas condiciones declaradas previamente para M1, recordando que esta muestra es dominante en la especie calcopirita. Se puede observar que la adición de ion férrico al igual que en el caso precedente, produce una disolución mejorada en el lavado ácido, respecto a los ensayos en ausencia de este ion. Se puede notar que la disolución de cobre con adición de ion férrico en la etapa de lavado ácido, mejora significativamente cuando se utiliza PLS (alcanzo una disolución del 42% Cu) en lugar de refino (disolución solo de 35% Cu). Además, se observa que sin y con hierro férrico adicionado, el incremento del ácido sulfúrico agregado produce un aumento de la

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

disolución del cobre en la etapa de lavado, pero este resultado es notablemente menos significativo que en el caso del efecto del ion férrico. Esto puede atribuirse al bajo aporte de hierro soluble que tiene este mineral, debido a la baja solubilidad de la piritita y pirrotita en el pretratamiento químico, que hace necesaria la adición de hierro férrico para promover las cuplas promotoras de la lixiviación de los sulfuros de cobre.

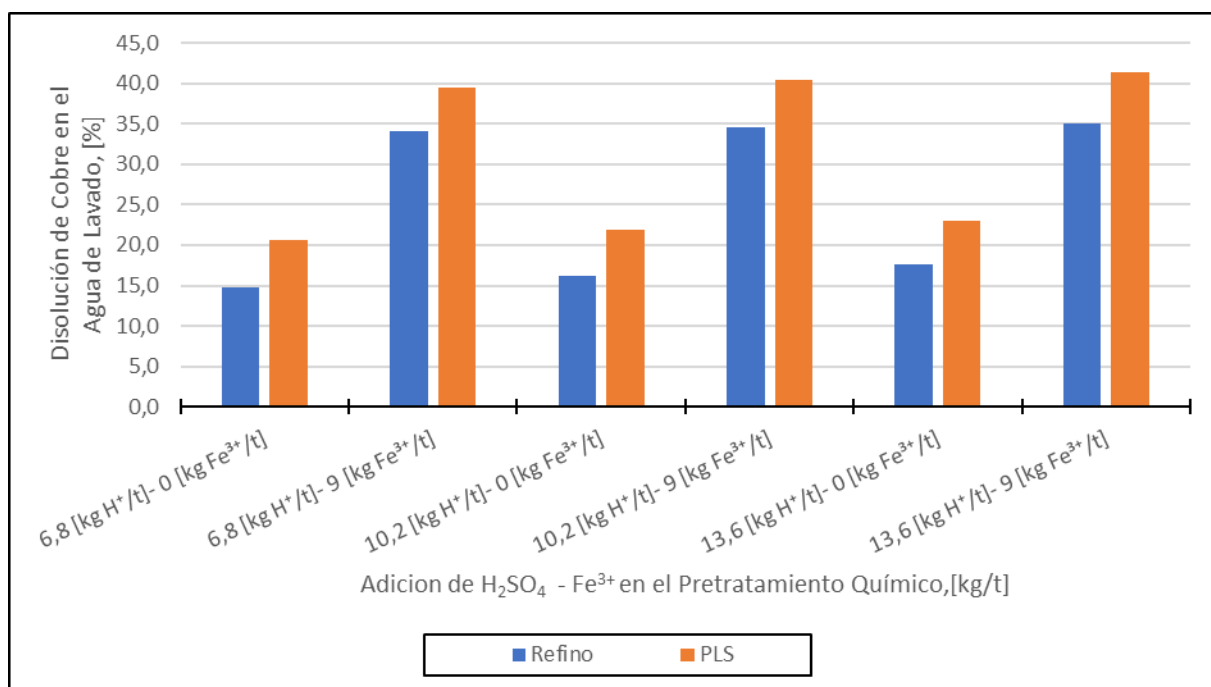


Figura 5.6. Pretratamiento químico de M2, con y sin adición de ion férrico, con adición variable de ácido sulfúrico, en medio refino o PLS.

La Figura 5.7 muestra el consumo de ácido de la muestra M2 con pretratamiento químico con refino o PLS, bajo diferentes adiciones de ácido sulfúrico, sin y con adición de iones férrico. En general, no se observan grandes diferencias entre el uso de refino y PLS, no obstante, la diferencia en concentraciones de cúprico entre ellas, reforzando el rol dominante el ion férrico en el pretratamiento químico.

El aumento de la adición de ácido sulfúrico en ausencia de ion férrico produce un aumento del consumo de ácido sulfúrico, mucho más significativo que cuando se adiciona férrico, debido a la presencia de gangas consumidoras de ácidos como los son las plagioclasas y sericita (40% Peso/Volumen). Además, el incremento del ion férrico en el pretratamiento

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

químico produce una disminución aún mayor del consumo de ácido sulfúrico, debido a una mayor formación de polisulfuros con los que se intercambia el férrico por protones.

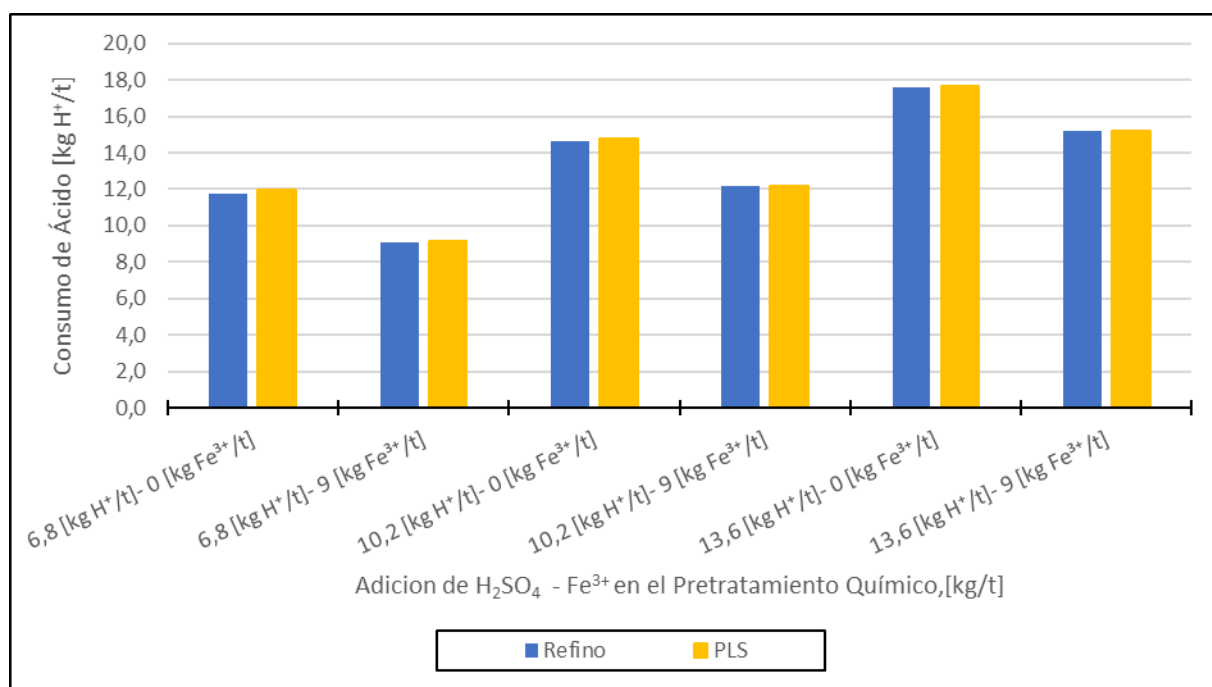


Figura 5.7. Consumos de ácido de M2, para los diferentes pretratamientos químicos con refino y PLS, sin y con dosis de férrico, con diferentes adiciones de ácido sulfúrico.

En base a los resultados anteriormente, y como se observa que la mejores disoluciones de cobre en el lavado ácido se presentan con el PLS como solución de pretratamiento, se descarta el uso de refino para los futuros estudios de pretratamientos químicos.

La Figura 5.8 muestra la disolución de cobre de M1 en el lavado ácido después del pretratamiento químico con diferentes adiciones de ácido sulfúrico, iones férrico o ferroso y una solución para la impregnación de PLS. Se observa que la mayor disolución de cobre se obtiene con adición de férrico en el pretratamiento químico y este valor no se modifica por el incremento de adición de ácido sulfúrico. Probablemente, el bajo aporte de hierro ferroso desde la muestra hace que el incremento de la concentración del ácido, no produzca un cambio significativo en la disolución de cobre desde los compuestos formados durante el reposo a temperatura controlada. Por esta misma razón, el

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

incremento de ferroso y su oxidación a férrico mediado por la acción oxidativa del ácido sulfúrico, justificaría el incremento de la disolución de cobre en el agua de lavado.

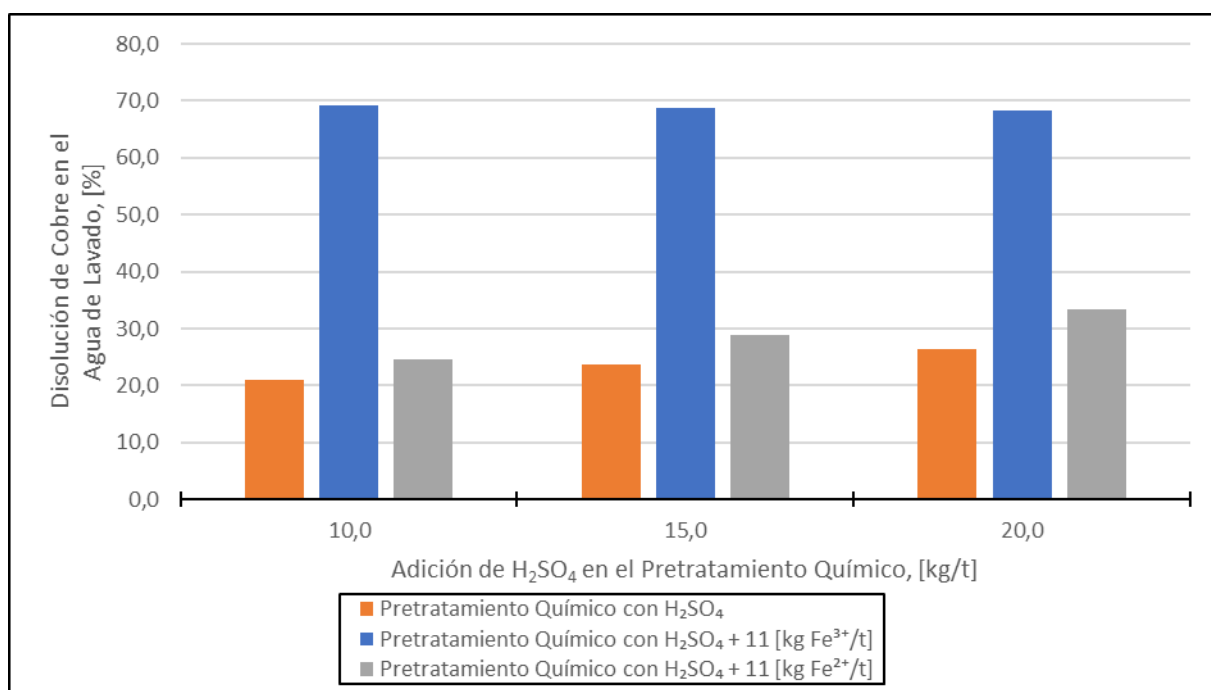


Figura 5.8. Disolución de cobre en el lavado ácido después del pretratamiento químico de M1 con solución PLS con diferente adición de ácido sulfúrico, férrico o ferroso, 7 días de reposo, mantención a 35°C en estufa de secado.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

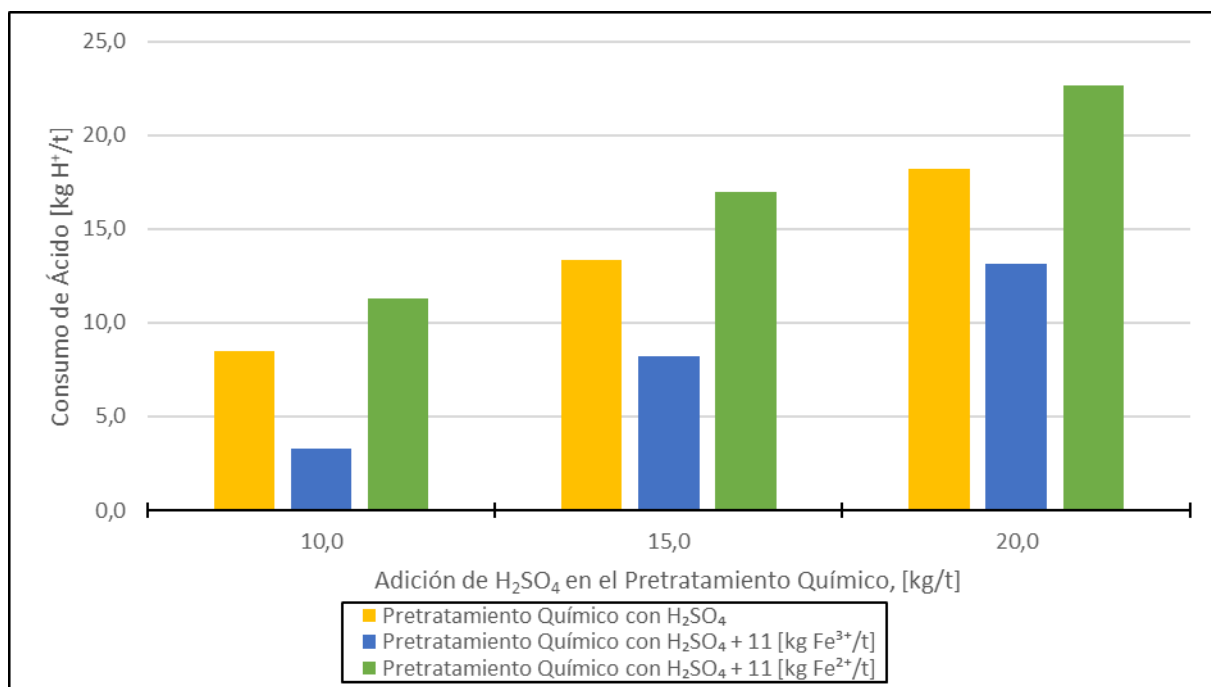
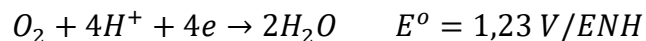
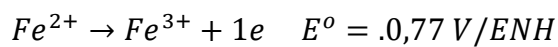


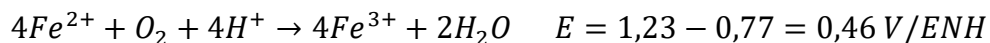
Figura 5.9. Consumo de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico de M2, usando una impregnación con PLS, con diferentes adiciones de ácido sulfúrico, férrico o ferroso.

La M2 posee un comportamiento similar a la muestra M1 analizada previamente. La Figura 5.10 muestra la disolución de cobre en la etapa de lavado ácido después del pretratamiento químico con PLS, como solución de impregnación, y adiciones variables de ácido sulfúrico, férrico o ferroso. Se puede notar que la mayor disolución de cobre en el lavado ácido, se logra con la adición de 9 kg Fe³⁺ t⁻¹ de mineral, alcanzando un valor cercano al 40% Cu, con un aumento poco significativo por el incremento de ácido sulfúrico. En efecto, con adición de solo ácido sulfúrico, la disolución de cobre es mucho menor que en la condición anterior, con valores de 22 ± 2 %Cu, dependiendo de la adición del reactivo ácido. La menor disolución de cobre se obtiene con la adición de sulfato ferroso, con valores cercanos a 15% Cu. A diferencia de lo observado con M1, la disolución de cobre es mayor solo con ácido sulfúrico, que cuando se mezcla el ácido con ferroso, debido a que en este último caso el ácido se consume en la oxidación de este ion ferroso a férrico. En efecto:

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA



La reacción global será:



La variación de energía libre será: $\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -4 \cdot 96.485 \cdot 0,46 = -177,53 \text{ KJ}$

Como la energía libre es negativa, la reacción es espontánea y el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} .

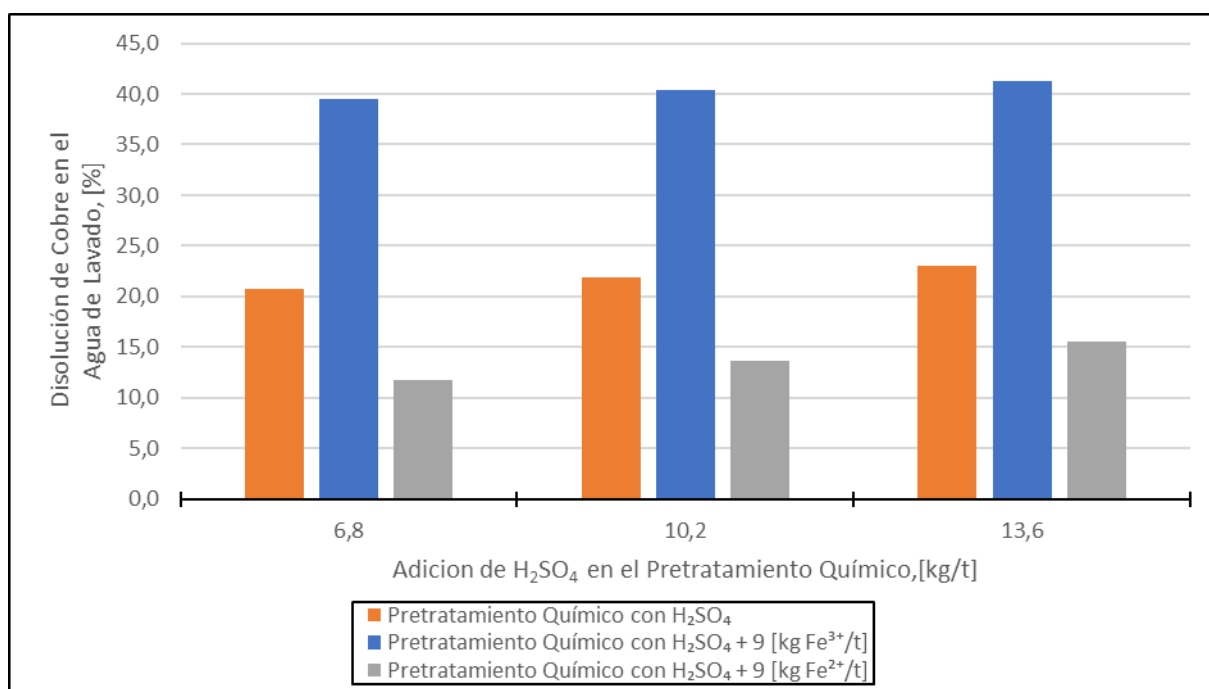
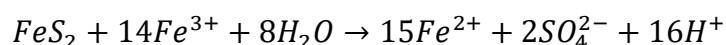


Figura 5.10. Disolución de cobre en el lavado ácido después del pretratamiento químico de M1 con solución PLS con diferente adición de ácido sulfúrico, férrico o ferroso, 7 días de reposo, mantención a 35°C en estufa de secado.

La Figura 5.11 muestra el consumo de ácido neto de M2 en la etapa de lavado ácido después del pretratamiento químico con diferentes adiciones de ácido sulfúrico, férrico o ferroso y solución soporte de PLS. Se puede observar que los menores consumos de ácido, se logran con la adición de férrico o ferroso respecto a la condición solo con ácido (ausencia de estos iones). Naturalmente la adición de ácido incrementa este consumo

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

desde 12 kg H⁺ t⁻¹ mineral con adición de 6,8 kg H⁺ t⁻¹, hasta cerca de 18 kg H⁺ t⁻¹ con adición de 13,6 kg H⁺ t⁻¹. Para este último consumo, la adición de férrico lo disminuye a cerca de 15 kg H⁺ t⁻¹ y la de ferroso a 16 kg H⁺ t⁻¹. En general podemos notar que la adición de férrico no solo incrementa la disolución del cobre en el lavado, sino que también disminuye el consumo de ácido neto. Esta acidificación del medio estaría vinculado con la formación de natrojarosita y 6 moles de ácido sulfúrico, o bien con un mayor ataque químico a la pirita de acuerdo con la reacción siguiente:



No obstante, la mineralogía de M2 contiene más del doble de pirita que la mineralogía de M1, la acidificación es mayor en este último, por lo que resultaría más probable la formación de compuestos del tipo natrojarositas.

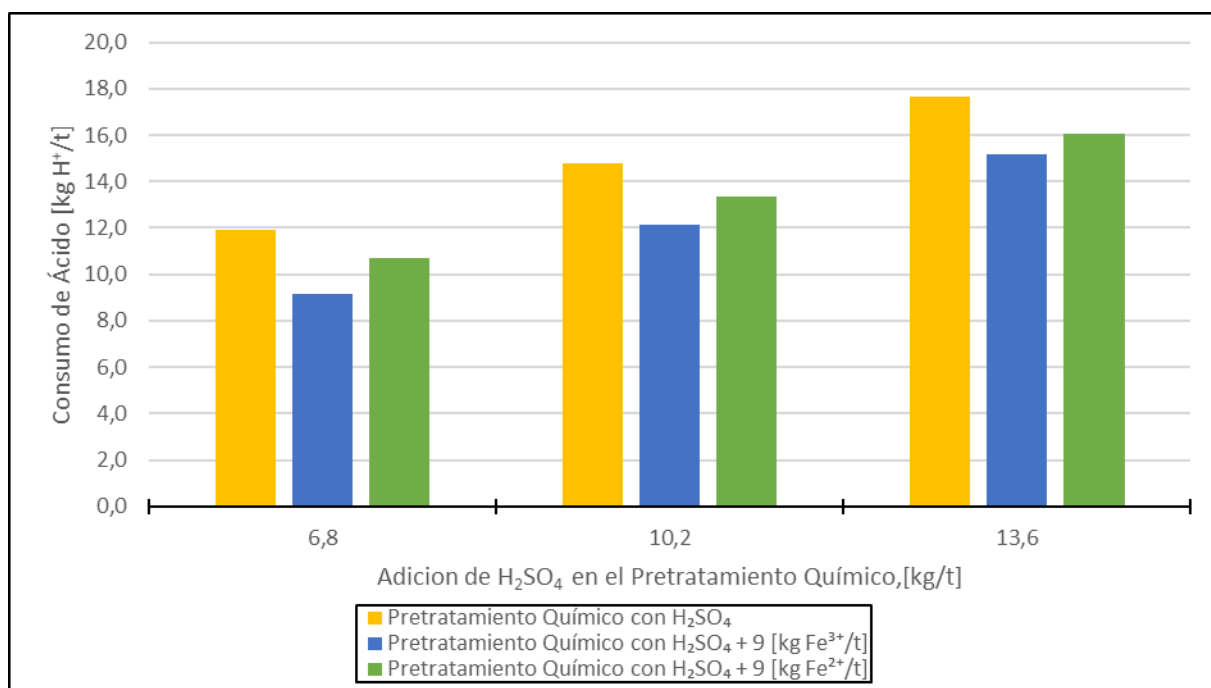


Figura 5.11. Consumo de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico de M2, usando una impregnación con PLS, con diferentes adiciones de ácido sulfúrico, férrico o ferroso.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

La adición de ferroso en el pretratamiento químico de la muestra M1, no modifica significativamente el nivel de disolución de cobre en la etapa de lavado ácido. Sin embargo, el incremento de la adición de férrico en el pretratamiento químico produce un aumento de la disolución de cobre en la etapa de lavado ácido.

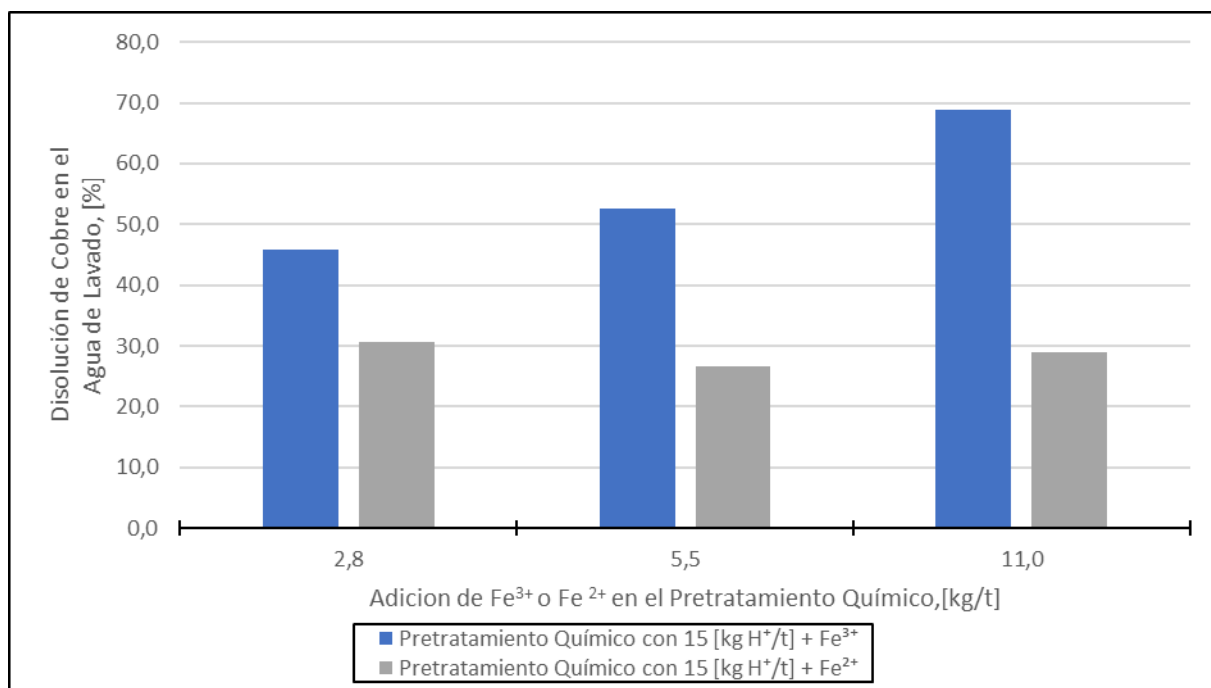


Figura 5.12. Disolución de cobre durante el lavado ácido de M1, con pretratamiento químico con solución PLS con diferentes dosis de iones férrico o ferroso y ácido sulfúrico con una dosis de 15 [kg H^+ /t], 7 días de reposo, a 35°C.

La Figura 5.13 muestra el consumo de ácido del pretratamiento químico en función de la adición de ion férrico o ferroso. Se puede notar que disminuye significativamente el consumo de ácido con el aumento de la adición de férrico, no observándose un efecto similar con la adición de ferroso, en el que el consumo de ácido es significativamente superior a lo que ocurre con el ion férrico. Esto es coherente con la supuesta formación de natrojarositas que están asociadas con la formación de H_2SO_4 .

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

El incremento de concentración del ion ferroso en el pretratamiento químico al parecer no tiene un efecto relevante en la disminución de este consumo debido a que contrariamente lo requeriría para oxidarse a férrico. Como se ha indicado previamente, la acción del férrico durante el pretratamiento químico se debería a su acción directa en la disolución de los sulfuros de cobre (incremento de la disolución de cobre en el lavado ácido) y en el reemplazamiento de los protones en la estructura de polisulfuros de cobre asociado con natrojarositas, que liberarían protones, justificando esta disminución del consumo de ácido.

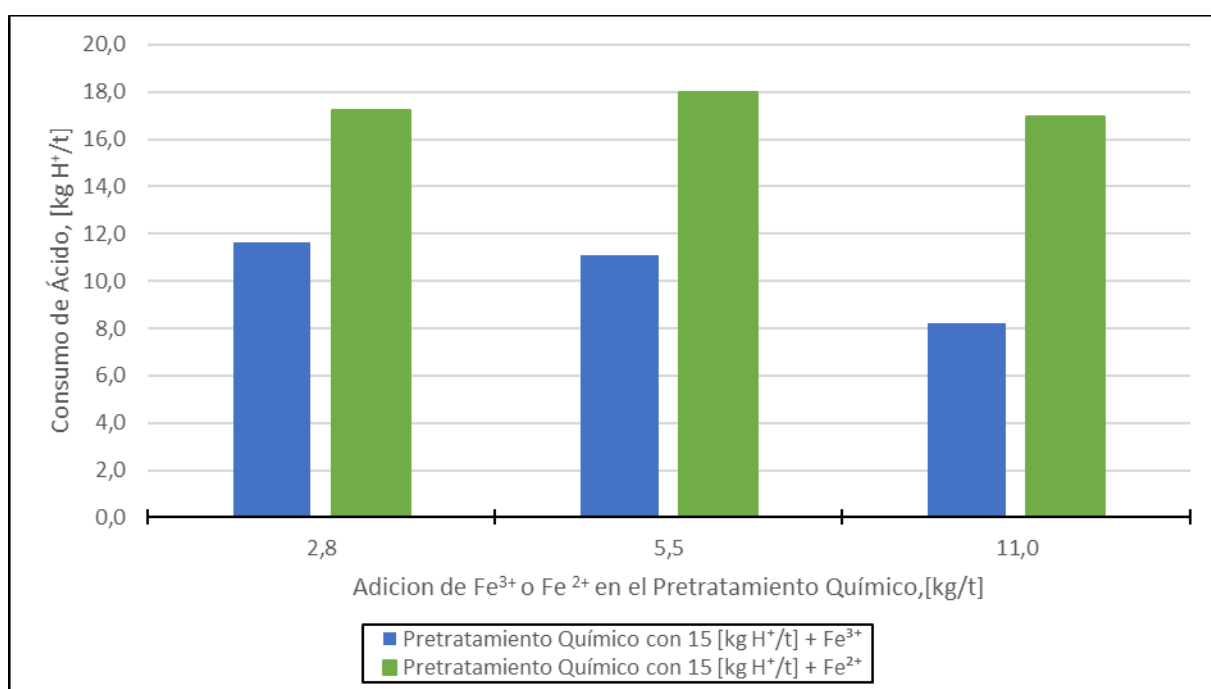


Figura 5.13. Consumos de ácido durante el pretratamiento químico de la muestra M1 en función de la dosis de iones férrico y ferroso.

La Figura 5.14, muestra la disolución de cobre de la muestra M2 pretratada con diferentes adiciones de iones férrico y de ferroso con una solución soporte de PLS. Se puede observar que, al aumentar la adición de férrico, con un valor óptimo en 4,5 kg t⁻¹ (correspondiente al 50% del consumo estequiométrico), se logra una extracción de cobre de 40% desde este mineral de calcopirita, valor significativamente menor al observado con la muestra dominante en calcosina, M1. Esto se explicaría por la necesidad de

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

mantener un potencial redox en una ventana de potencial (menor a 650 mV/ENH) para promover la disolución de la calcopirita y otros sulfuros secundarios menos refractarios como la bornita. Se puede notar que la adición de iones ferroso en el pretratamiento químico no produce ningún efecto en la disolución de cobre en el lavado ácido, por lo señalado previamente. Si bien es cierto, la adición incremental de este ion podría inducir una disminución del potencial redox, debido a la disminución de la razón $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Nótese que con la adición incremental de ferroso, la disolución de cobre en el lavado ácido, no supera el 14%.

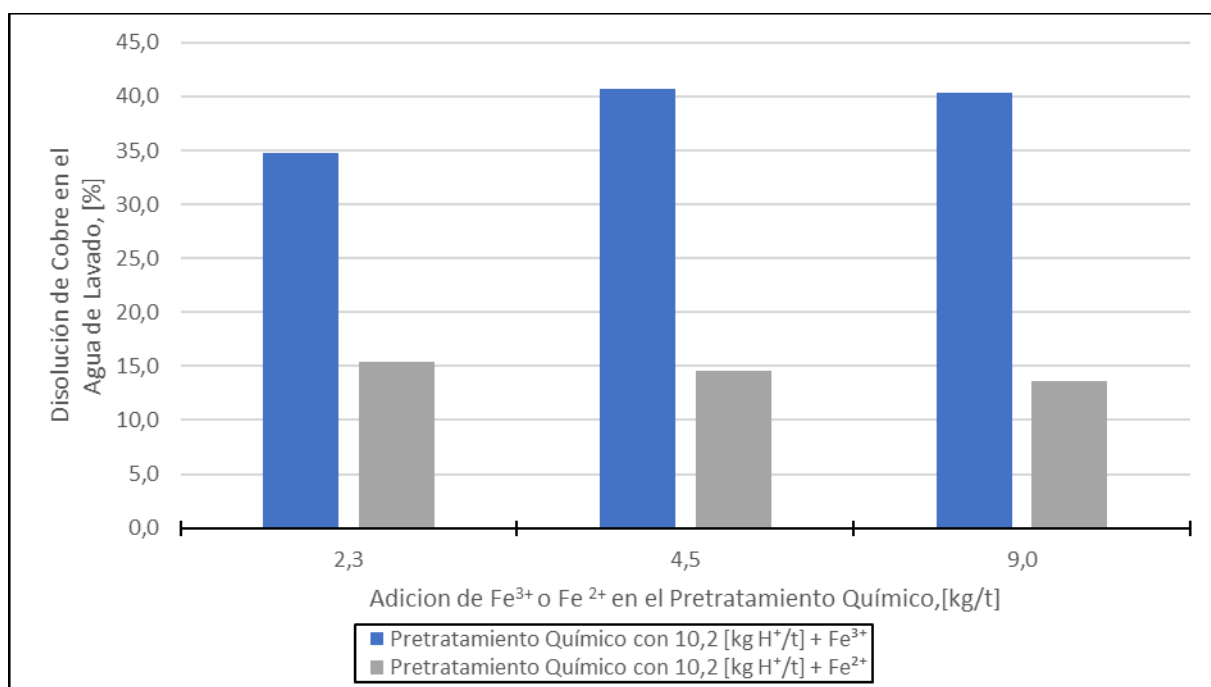


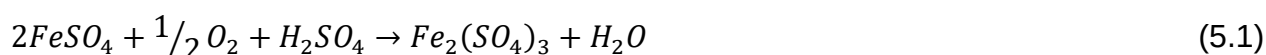
Figura 5.14. Disolución de cobre durante el lavado ácido de M2, con pretratamiento químico con solución PLS con diferentes dosis de iones férrico o ferroso y ácido sulfúrico a una dosis de 10,2 [kg H⁺/t], 7 días de reposo, a 35°C

La Figura 5.15, muestra el consumo de ácido de la muestra M2 en función de la adición incremental de ion férrico y ferroso, durante el pretratamiento químico. Se puede notar que hasta 4,5 kg t⁻¹ de adición de estos iones en forma separada en el pretratamiento químico, no inciden en la disminución de este consumo. No obstante, dosificaciones más

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

altas incrementan el consumo de ácido neto, probablemente debido a fenómenos de precipitación.

El mayor consumo de ácido sulfúrico por la adición del ion ferroso puede asociarse a la reacción de oxidación del hierro que competiría con el ion cúprico (5.1).



En el caso del férrico, esta podría deberse a la demanda de protones por la reacción de los sulfuros de cobre, que resulta consistente con las mayores disoluciones de cobre observadas en la Figura 5.15.

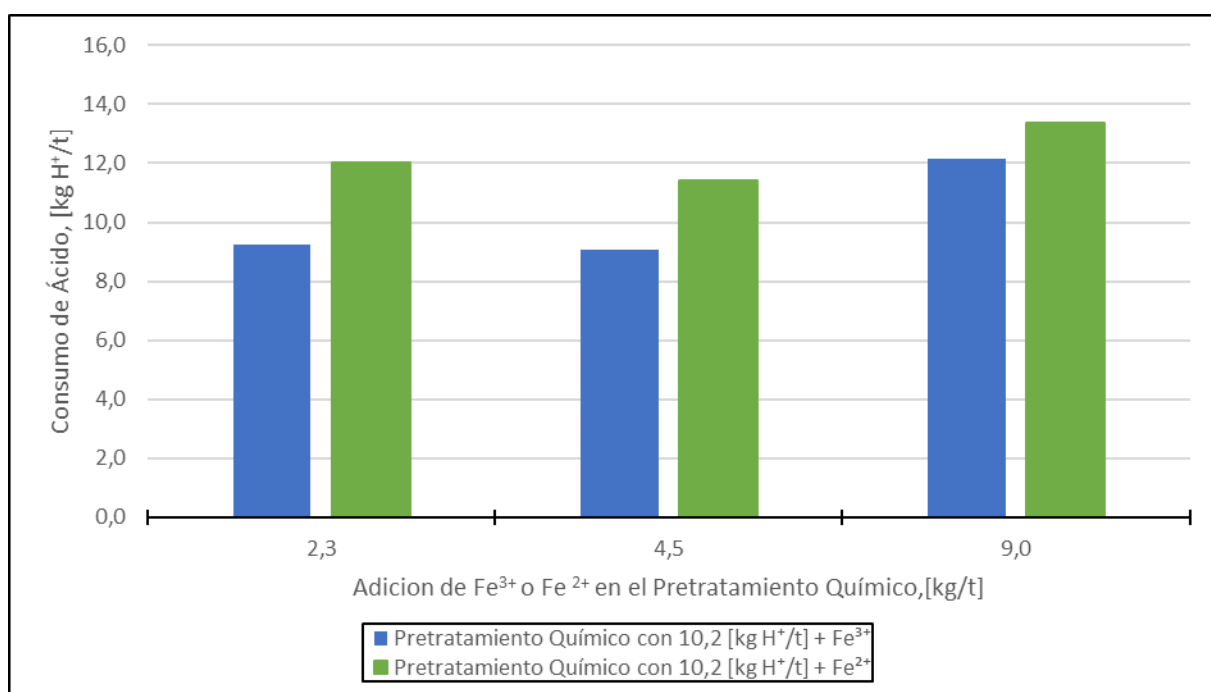


Figura 5.15. Consumos de ácido en el pretratamiento químico de la muestra M2 en función de la dosis de iones férrico y ferroso con una solución soporte de PLS.

La adición de ion férrico en el pretratamiento químico tiene un significativo efecto en la disolución de cobre en la etapa de lavado ácido, llegando a doblar el valor obtenido en ausencia de este ion. Sin embargo, la adición de ion ferroso no afecta la disolución de cobre, debido a que para oxidarse requiere emplear una concentración similar de férrico, anulando su efectividad como contribuyente indirecto de iones férrico en el proceso. La

adición de férrico también incide en una disminución del consumo de ácido que es más significativo conforme aumenta la adición de este ion. Esto podría asociarse a la formación de natrojarositas que intercambian en su estructura el protón por férrico para dar origen a $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_6$. Un estudio reciente indica 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 [(012), (021) y (113)] que cristaliza en el sistema hexagonal (grupo espacial 166). Asimismo, se observa la evolución de la cristalinidad de los precipitados obtenidos con el incremento del tiempo de maduración. La evolución de la fase acuosa presenta valores de pH que varían entre 2,24 y 1,87 para las muestras inicial y final como se muestra en la Figura 5.16 [72]. Es altamente probable que estas estructuras con diferente grado de maduración se produzcan durante la lixiviación del mineral pretratado químicamente y tampoco es descartable que ocurran en el propio pretratamiento químico y su reposo, entremezclándose con los polisulfuros de cobre y sulfuros de cobre no estequiométricos.

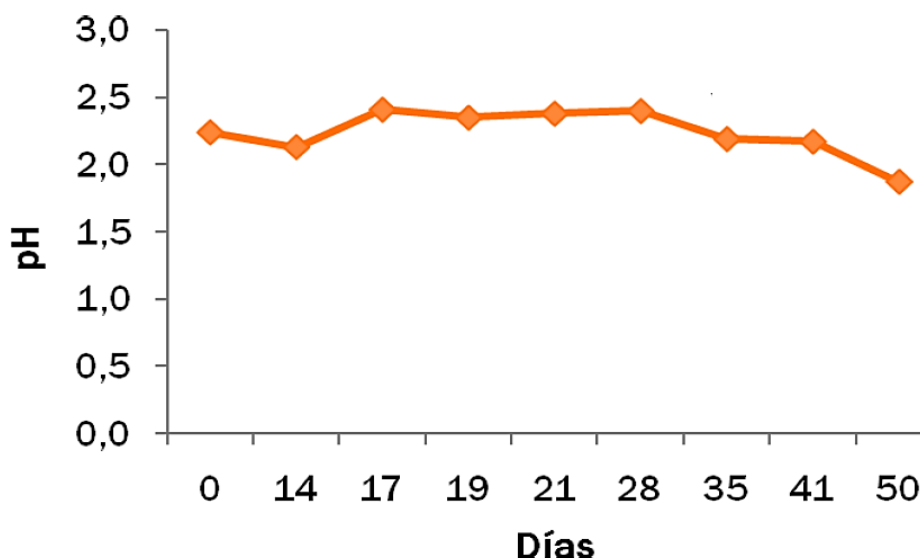


Figura 5.16. Evolución del pH durante la formación de la natrojarosita [72].

5.5. Efecto de la adición de NaCl en el pretratamiento químico y lavado ácido.

Como se estudió en los capítulos anteriores sobre el efecto de la solución utilizada en el pretratamiento químico, ácido sulfúrico, iones férricos y iones ferrosos, en este capítulo se estudiará el efecto de la concentración de iones cloruro adicionado como NaCl bajo las condiciones anteriormente indicadas, en el pretratamiento químico.

La Figura 5.17 muestra la disolución de cobre en el agua de lavado de la muestra M1, con pretratamiento químico con diferentes adiciones de aditivos (cloruro, férrico y ferroso) en función de la adición de ácido sulfúrico. Se observa que el incremento de la adición de ácido sulfúrico produce un leve aumento de la disolución de cobre desde 20,9% ($10 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$) hasta 26,5% Cu ($20 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$), probablemente asociado a su acción oxidante en el curado del mineral y sus reacciones exotérmicas con los sulfuros metálicos. La adición conjunta de ácido sulfúrico concentrado y férrico en el pretratamiento no produce un significativo en el incremento de la disolución de cobre, que independientemente de la dosificación de ácido sulfúrico, reporta una disolución de cobre cercana a 68% Cu. Este aumento de la disolución de cobre en agua de lavado ácido, refuerza el efecto del férrico en la formación de compuesto de cobre soluble.

Se puede observar que la adición de ácido sulfúrico y de sulfato ferroso en el pretratamiento químico, tiene un efecto menos significativo en la disolución de cobre (entre 24 y 33% Cu), debido principalmente a la acción de una mayor concentración de protones por el incremento de adición de ácido sulfúrico que oxidaría una cierta fracción del ferroso a férrico.

La combinación de ácido sulfúrico y cloruro de sodio en el pretratamiento químico produce un significativo incremento de la extracción de cobre conforme aumenta la adición de ácido sulfúrico desde 51,6% ($10 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$) hasta 75,8% Cu ($20 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$). En este caso, la disolución del cobre se ve favorecida por la formación de ácido clorhídrico in situ (HCl), ya sea estando en el acuoso o como gas, permitiendo la transformación de los sulfuros de cobre en compuestos más solubles que los observados en ausencia de este ion.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

La acción combinada de la adición variable de ácido sulfúrico concentrado, férrico y cloruro de sodio en el pretratamiento, incrementa notablemente la disolución de cobre desde 80,7% (10 kg H⁺ t⁻¹) hasta 82,4% (20 kg H⁺ t⁻¹), evidenciando claramente la acción del férrico en el ataque químico de los sulfuros de cobre. No obstante, puede notarse que la acción solo del férrico reporta menos cobre que la acción del cloruro de sodio solo, enfatizando la relevancia de la formación del ácido hipercloreico por sobre el ion oxidante. Se observa que la combinación de ácido sulfúrico variable con cloruro de sodio (20 kg NaCl t⁻¹) y ferroso, produce las mayores disoluciones de cobre en el agua de lavado de las combinaciones estudiadas, con una disolución de cobre desde 81,7% (10 kg H⁺ t⁻¹) hasta 83,1% Cu (20 kg H⁺ t⁻¹). Esto ocurre debido a que existe cantidad suficiente de ion cúprico para oxidar el ferroso a férrico, conforme este último se reduce en el ataque químico de los sulfuros metálicos, promoviendo un círculo virtuoso entre las cuplas redox cloro-cobre y cloro-hierro.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

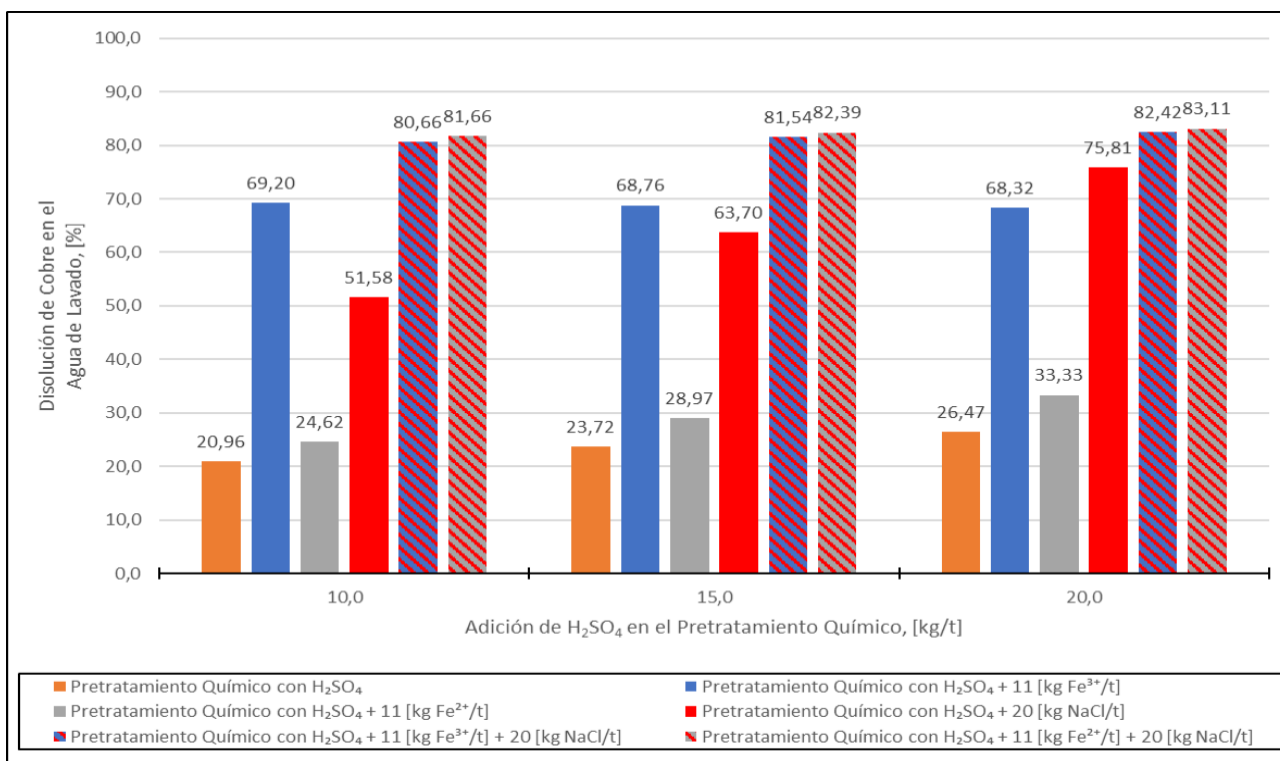


Figura 5.17. Disolución de cobre de la muestra M1 en la etapa de lavado por efecto de la combinación de ácido sulfúrico, cloruro de sodio, férrico y ferroso en el pretratamiento químico.

La Figura 5.18 muestra el consumo de ácido para todas las combinaciones de aditivos analizadas previamente para la disolución de cobre desde M1. Se puede observar que el menor consumo se obtiene con la combinación de aditivos ácido sulfúrico variable, NaCl y férrico, que como se analizó previamente es uno de los que reporta una alta disolución de cobre, en este caso el consumo de ácido varía de 1,81 kg H⁺ t⁻¹ hasta 11,92 kg H⁺ t⁻¹. También se puede destacar que la combinación de ácido sulfúrico variable, NaCl y ferroso que reporta la mayor extracción de cobre de todas las combinaciones ensayadas, tiene un consumo de ácido superior a los resultados observados cuando se reemplaza el ferroso por el férrico. En efecto, el consumo de ácido en este caso varía de 6,26 a 15,62 kg H⁺ t⁻¹. Algunas de las otras combinaciones, aunque producen consumos bajos de ácido, no logran la suficiente disolución de cobre.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

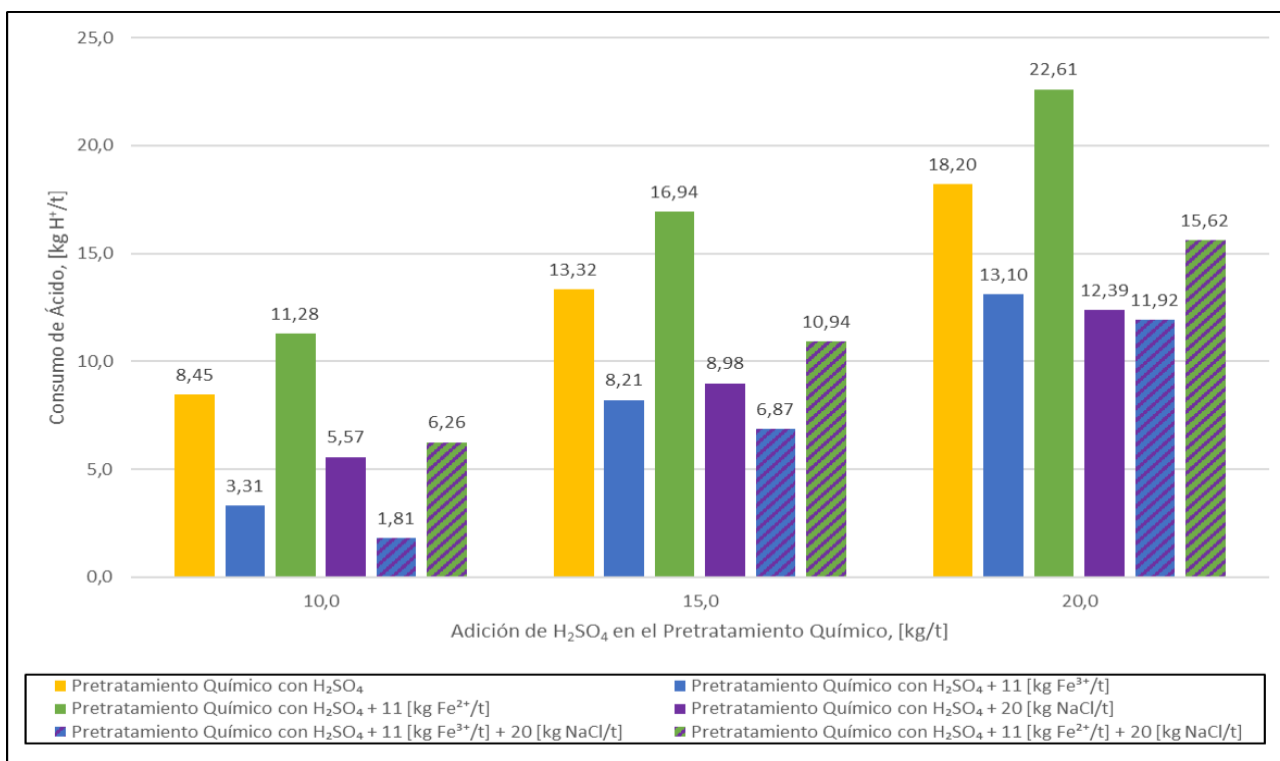


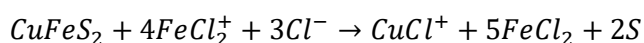
Figura 5.18. Consumo de ácido neto de la muestra M1 para las diferentes condiciones de aditivos en el pretratamiento químico.

La Figura 5.19 muestra la extracción de cobre desde la muestra M2, usando diferentes combinaciones de aditivos (NaCl, ferroso y férrico) y adiciones de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico. Se puede notar que las disoluciones de cobre en el agua de lavado, para todas las combinaciones de aditivos estudiadas resultan significativamente menores a las analizadas para la muestras M1, esperable por el dominio de calcopirita de M2 frente al dominio de calcosina en M1. No obstante, las tendencias en la disolución de cobre con estas combinaciones son similares a las observadas con la muestra M1 dominante en calcosina.

El incremento de la adición de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico sin adición de los aditivos NaCl, férrico y ferroso, muestra un incremento marginal de la disolución de cobre de 20,7% (6,8 kg H⁺ t⁻¹) hasta 22,9% Cu (13,6 kg H⁺ t⁻¹). La combinación de ácido sulfúrico variable y férrico, incrementa la disolución de cobre en la etapa de lavado ácido desde 39,5% (6,8 kg H⁺ t⁻¹) hasta 41,3% Cu (13,6 kg H⁺ t⁻¹). La combinación de ácido

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

sulfúrico variable con ferroso en el pretratamiento químico, produce el valor de disolución más bajo de todas las combinaciones de aditivos desde 11,7% (6,8 kg H⁺ t⁻¹) hasta 15,5% Cu (13,6 kg H⁺ t⁻¹). Esta conducta como se señaló previamente se debería a la desproporción entre la alta concentración de ferroso disponible y una limitada disponibilidad de ion cúprico para promover su oxidación a férrico. La combinación de ácido sulfúrico variable con NaCl, produce un incremento significativo de la disolución de cobre frente a las combinaciones de aditivos precedentes, con 25, 7% (6,8 kg H⁺ t⁻¹) hasta 28,4% Cu (13,6 kg H⁺ t⁻¹). El aumento de la disolución de cobre se ha asociado a la acción del ácido clorhídrico formado en el pretratamiento químico, favoreciendo la lixiviación del mineral bajo la dinámica de las cuplas redox de cloro-cobre y cloro-hierro, existentes en este medio cloruro. La combinación de ácido sulfúrico variable con férrico y NaCl, produce la mayor disolución de cobre desde M2, con 42,2% (6,8 kg H⁺ t⁻¹) hasta 41,3% Cu (13,6 kg H⁺ t⁻¹). Esta conducta se ha asociado a la gran disponibilidad de férrico para producir la lixiviación de los sulfuros metálicos y probablemente abundante concentración de cúprico para permitir la ocurrencia de las cuplas redox de cloro-cobre y cloro-hierro. El ion cloro-férrico oxidaría los sulfuros de cobre en compuestos más solubles. Cuando el cloruro férrico es el lixivante para la calcopirita, la disolución probablemente está dada por la siguiente reacción, cuya variación de la energía libre estándar a 25 °C, (ΔG°) es - 69,94 KJ.



La combinación de ácido sulfúrico variable con adiciones de NaCl y ferroso en el pretratamiento químico, muestran una disolución de cobre creciente en la medida que se aumenta la adición del ácido sulfúrico, con valores desde 28,0% (6,8 kg H⁺ t⁻¹) hasta 44,4% Cu (13,6 kg H⁺ t⁻¹). Nótese que este valor de disolución de cobre en el agua de lavado, es superior al logrado con la combinación de ácido, NaCl y férrico, probablemente asociado a una mayor dinámica de la cupla cúprico/cuproso por la alta concentración de ion ferroso.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

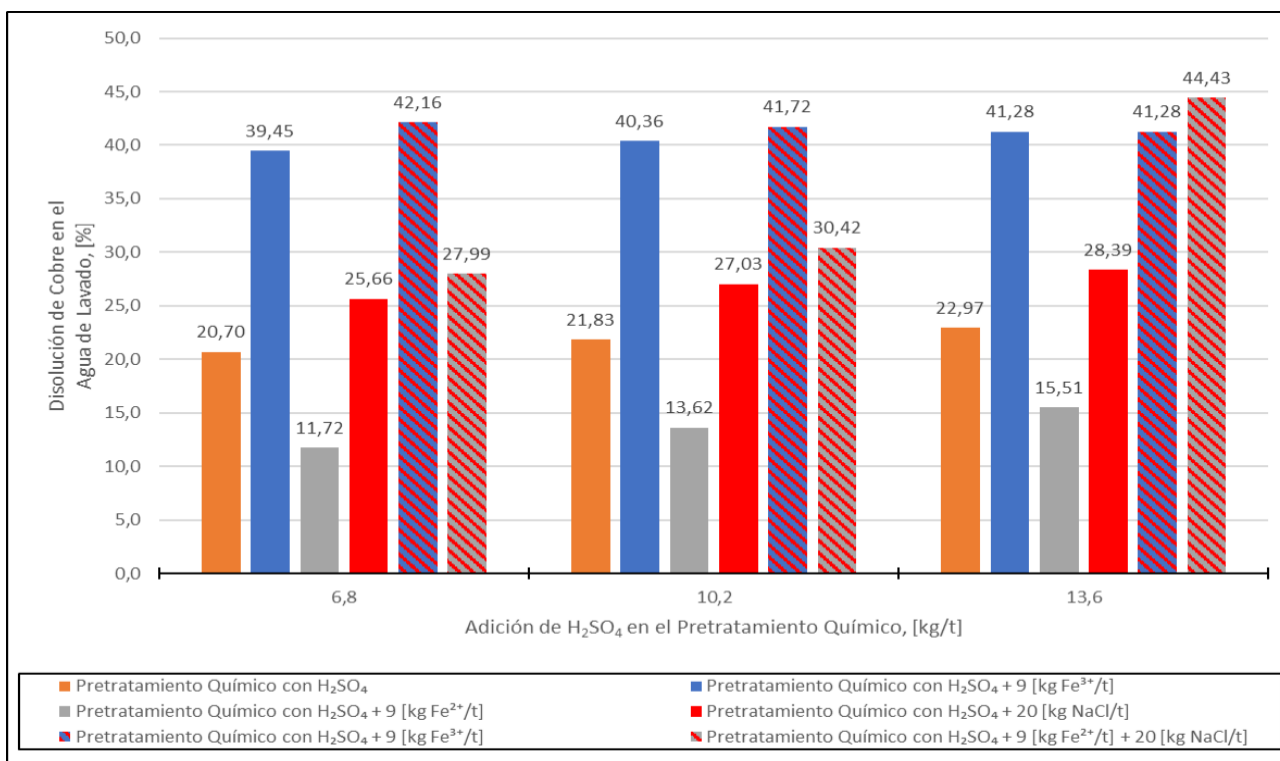


Figura 5.19. Disolución de cobre en el lavado ácido desde la muestra M2 con adición de ácido variable y aditivos (NaCl, ferroso y férrico) en el pretratamiento químico.

La Figura 5.20 muestra el consumo de ácido de la muestra M2 asociado a los ensayos de pretratamiento químico con ácido variable y adición de aditivos (NaCl, ferroso y férrico) analizados previamente. El mayor consumo de ácido se observa al usar solo ácido en concentraciones variables que va desde 11,93 kg H⁺ t⁻¹ a cerca de 17,64 kg H⁺ t⁻¹, producto de la misma adición de ácido y su reacción con los sulfuros metálicos y la propia ganga. Bajo las condiciones de la mejor disolución de cobre en el lavado, discutida previamente (adición de ácido, NaCl y férrico), corresponde a la segunda combinación de aditivos con mayor consumo de ácido. En efecto este consumo va desde 9,00 kg H⁺ t⁻¹ hasta 16,04 kg H⁺ t⁻¹. Sin embargo, resulta interesante destacar que la combinación de ácido variable con 13,6 kg H⁺ t⁻¹, NaCl y ferroso, produce una disminución significativa frente a su homólogo con férrico, con un consumo de ácido de 11,83 kg H⁺ t⁻¹. Esta conducta se asociaría a la acción del NaCl con el ácido sulfúrico para generar un ácido con mayor fuerza como es el HCl.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

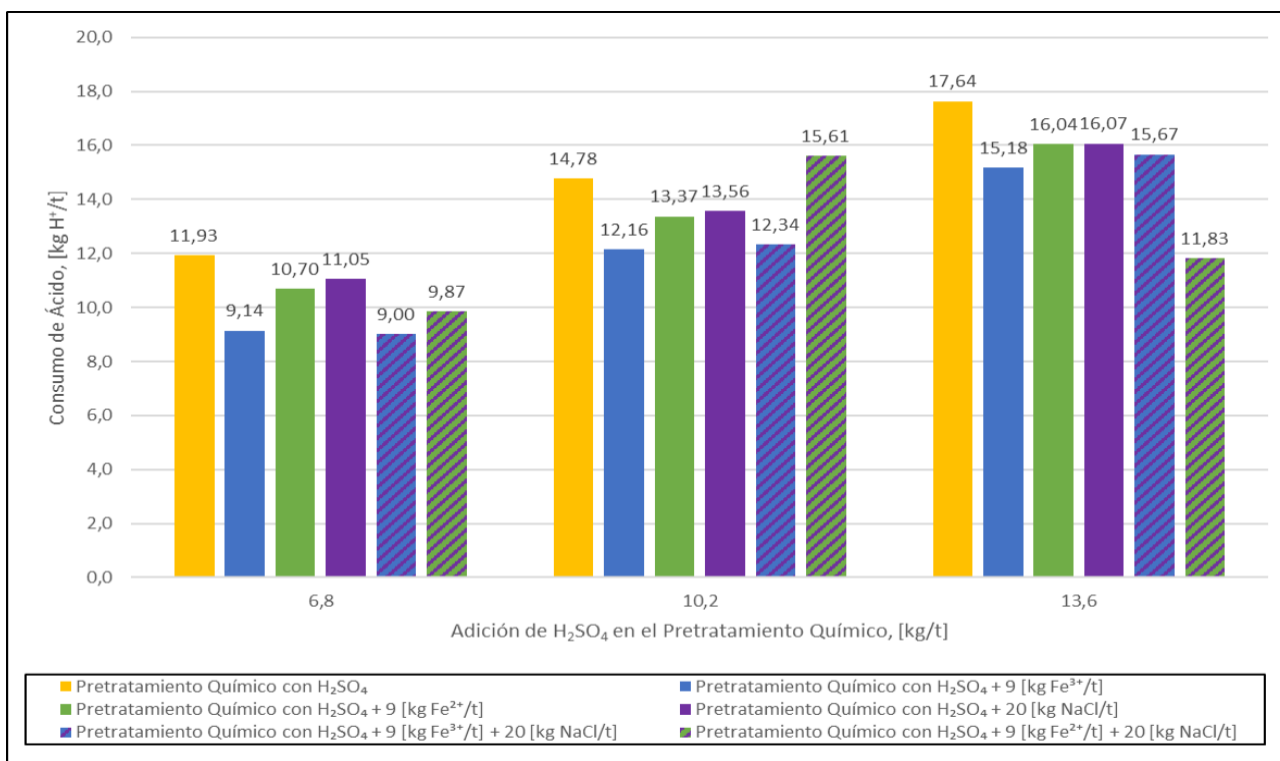


Figura 5.20. Consumo de ácido de la muestra M2 con diferentes adiciones de aditivos y ácido sulfúrico en el pretratamiento químico.

Debido a las características particulares de la lixiviación de la calcopirita, como es el caso de la muestra M2, con un bajo nivel de extracción con todas las combinaciones de aditivos (NaCl, ferroso y férrico) y adiciones de ácido sulfúrico en el pretratamiento, se estudió adicionalmente el efecto del tiempo de reposo, que se ha señalado en la literatura técnica como una variable crítica en la respuesta de disolución de cobre.

La Figura 5.21 muestra la disolución de cobre en la etapa de lavado ácido en función del tiempo de reposo considerando como aditivos del pretratamiento químico, aquellos que incrementaron la disolución de cobre desde la calcopirita: NaCl, férrico y ferroso. Se puede observar que el tiempo de reposo influye significativamente en la disolución de cobre. En efecto, para una adición fija de ácido sulfúrico y cloruro de sodio, la disolución de cobre se incrementa desde 28,4% (7 días de reposo) hasta 61,6% (14 días de reposo). Asimismo, para todas las combinación de aditivos de ácido sulfúrico, NaCl y férrico, la disolución de cobre en el lavado se incrementa desde 41,3% (7 días de reposo) hasta

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

74,6% (14 días de reposo). En el caso de la combinación de aditivos ácido sulfúrico, NaCl y ferroso, la disolución de cobre es afectada por el reposo incrementando desde un valor de 30,4% Cu (7 días de reposo) hasta 44,4% Cu (14 días de reposo). Este último valor de menor disolución que en los casos anteriores, se explica por la falta de un agente oxidante capaz de oxidar el ion ferroso en férrico, debido a que las muestras se encontraban selladas en bolsas plásticas, para evitar la pérdida de humedad.

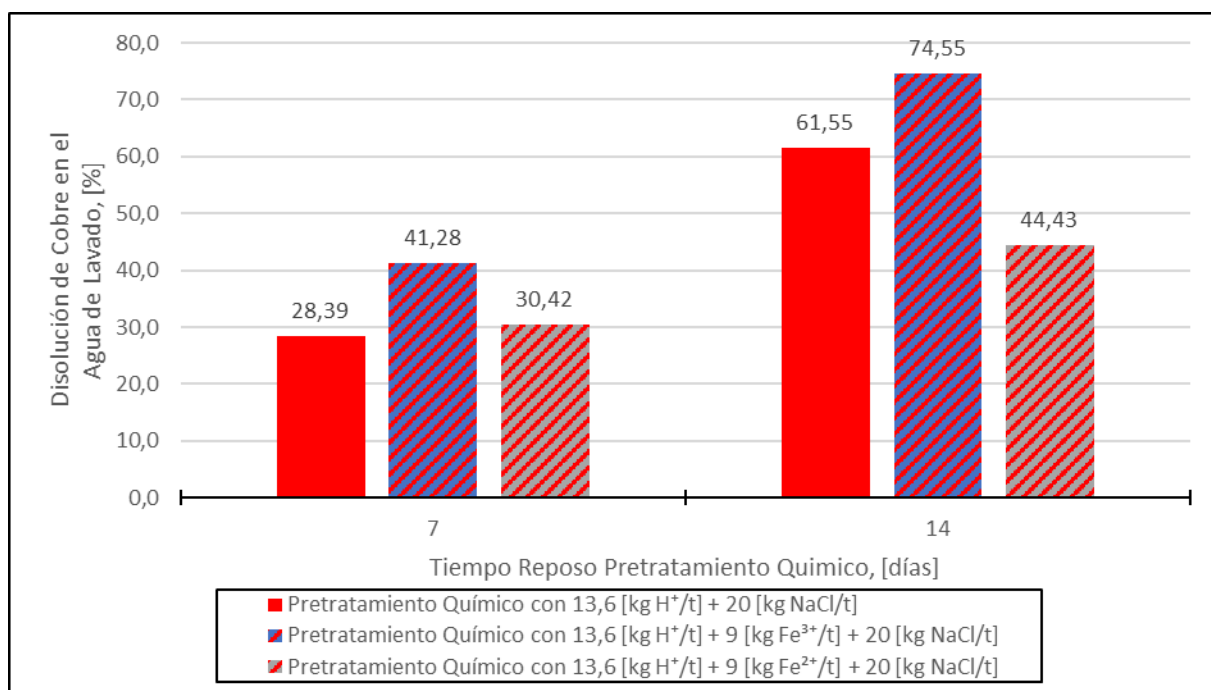


Figura 5.21. Disolución de cobre en la etapa de lavado ácido de la muestra M2 en función tiempo de reposo del mineral.

También el aumento del tiempo de reposo en el pretratamiento químico conlleva a un menor consumo de ácido, como se observa en la Figura 5.22. En particular para el ensayo con mayor disolución de cobre en el lavado ácido. Usando la combinación ácido sulfúrico, NaCl y férrico, el consumo de ácido disminuye desde 15,67 kg H⁺ t⁻¹ (7 días de reposo) hasta 12,94 kg H⁺ t⁻¹ (14 días de reposo).

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

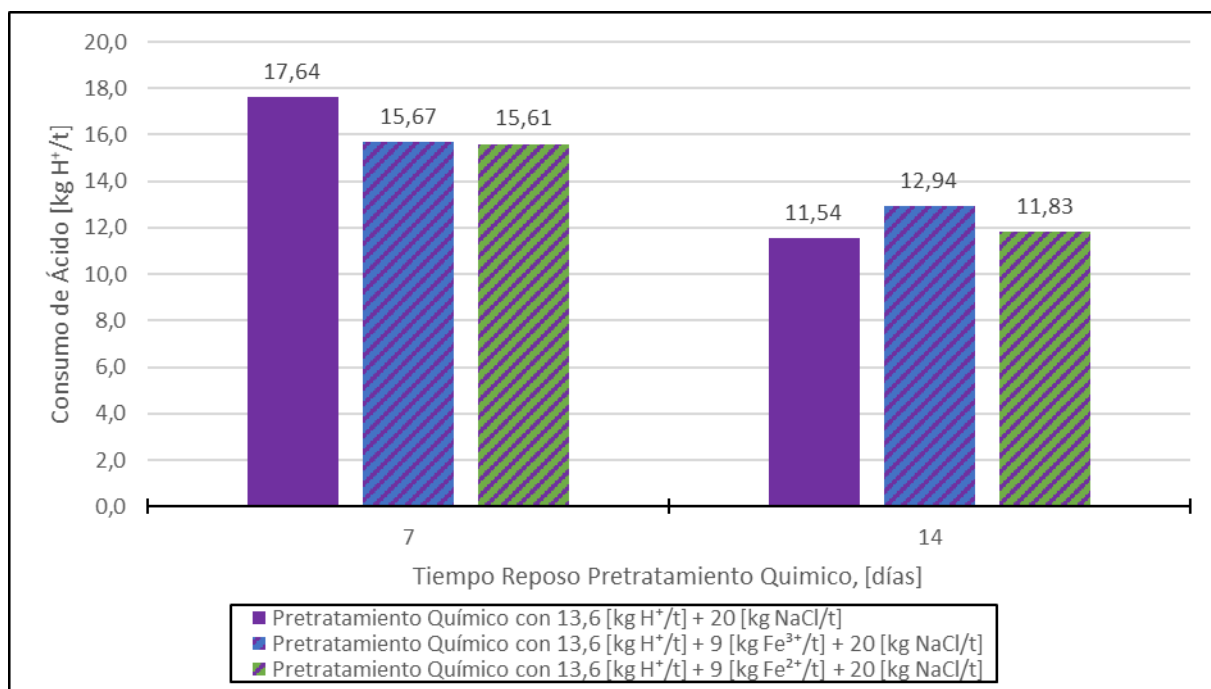


Figura 5.22. Consumo de ácido de la muestra M2 en función del tiempo de reposo.

La adición óptima de NaCl, H₂SO₄ y férrico en el pretratamiento químico permite obtener los mejores resultados en términos de disolución de cobre en la etapa de lavado ácido, para las 2 muestras de mineral estudiadas. Cabe destacar que una variable extremadamente crítica en este proceso, es el tiempo de reposo que determina las transformaciones de los sulfuros de cobre, primarios y secundarios en especies más solubles en agua acidulada. Existe un tiempo óptimo de reposo que permite la maduración de los compuestos de reacción que provienen de la transformación de los sulfuros de cobre iniciales para alcanzar una mayor solubilidad. Un exceso de reposo llevará a estructuras más cristalinas envolventes de los sulfuros reaccionados que se convertirán en una barrera para la lixiviación que se aplica a continuación de este reposo.

5.6. Cinética de lixiviación en botellas.

5.6.1. Cinética de lixiviación en botellas sin pretratamiento químico.

Para evaluar el comportamiento cinético de las 2 muestras de distinta mineralogía, se realizaron ensayos de lixiviación agitada en botellas con ISO-pH = 1,5 y temperatura ambiente, con una granulometría 100% -10# ASTM. La lixiviación del mineral sin

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

pretratamiento constituye la condición base o blanco para contrastarlo con aquellos ensayos que lo incluyen (siempre el pretratamiento químico es a una temperatura de 35 °C).

La Figura 5.23 muestra la cinética de lixiviación del mineral M1, en diferentes soluciones acuosas sin pretratamiento químico. A las 72 h de lixiviación la extracción de cobre está en el rango de 45 – 67%. Se puede observar que la mayor extracción de cobre se logra con una solución PLS (67,0%), seguido por el refino (64,7%) y finalmente la solución acidulada (43,8%). Esta conducta positiva del refino y PLS respecto del agua acidula, se ha asociado a la contribución inicial del ion promotor de la lixiviación de los sulfuros en medio ácido, el Fe^{3+} . Sin lugar a duda, esto refuerza la relevancia de presencia de este ion en la solución lixivante, que ha sido ampliamente difundida en la literatura técnica.

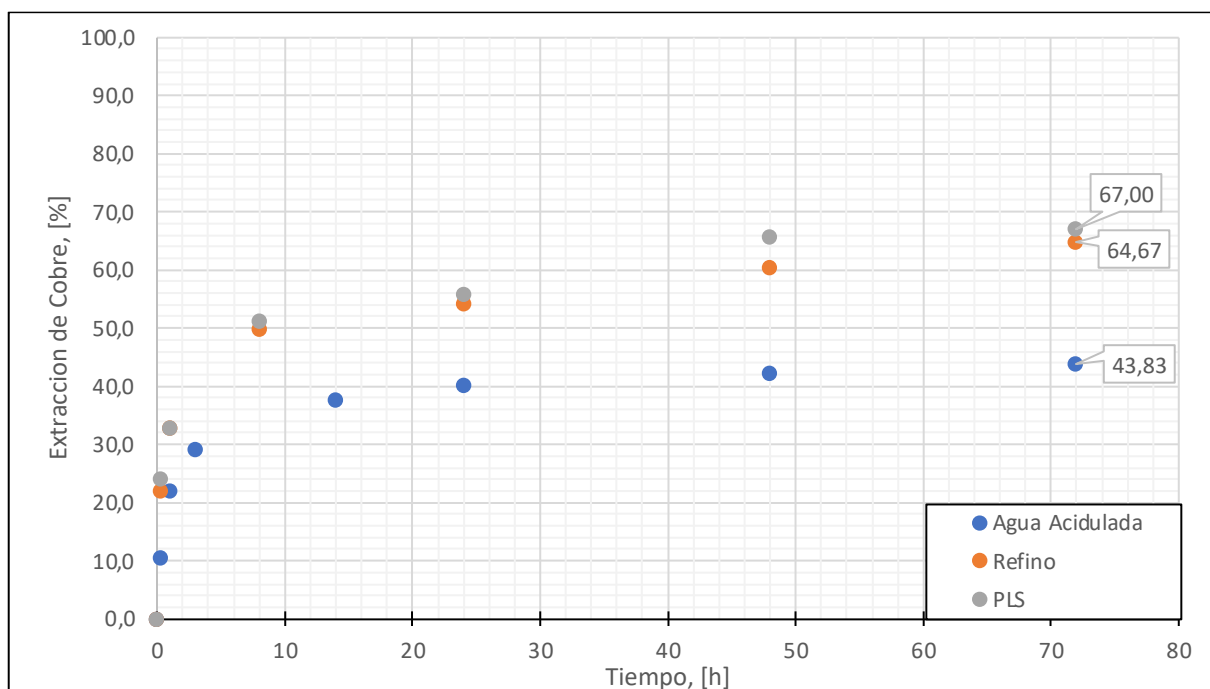


Figura 5.23. Cinética de extracción de cobre de M1 sin pretratamiento químico (manteniendo el reposo a 35 °C) utilizando lixiviación en botella con diferentes medios acuosos como lixivante, pH=1,5, temperatura ambiente.

Los potenciales redox de la muestra M1 disminuyen con el avance de la cinética de lixiviación en los diferentes medios lixivante, como respuesta frente al consumo del ion

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

férrico en la lixiviación de los sulfuros de cobre y hierro, convirtiéndose en Fe^{2+} . Se puede notar que el potencial redox inicial disminuye desde cerca de 650 mV/ENH hasta valores cercanos a 600 mV/ENH al término de los experimentos cinéticos. En estas condiciones, el control químico de la cinética cambia a control por difusión en la capa de producto en el momento en que la concentración de cúprico se hace extremadamente pequeña respecto de la concentración de ferroso, haciendo que esta permanezca prácticamente constante en la región de control por difusión en la capa de producto.

La disminución del potencial redox durante el avance de la cinética es más lenta con la solución acidulada y más rápida con el refino y PLS, probablemente debido al menor efecto lixivante de este primer medio sobre los sulfuros de cobre por la ausencia de los iones precursores de la lixiviación, Cu^{2+} y Fe^{3+} .

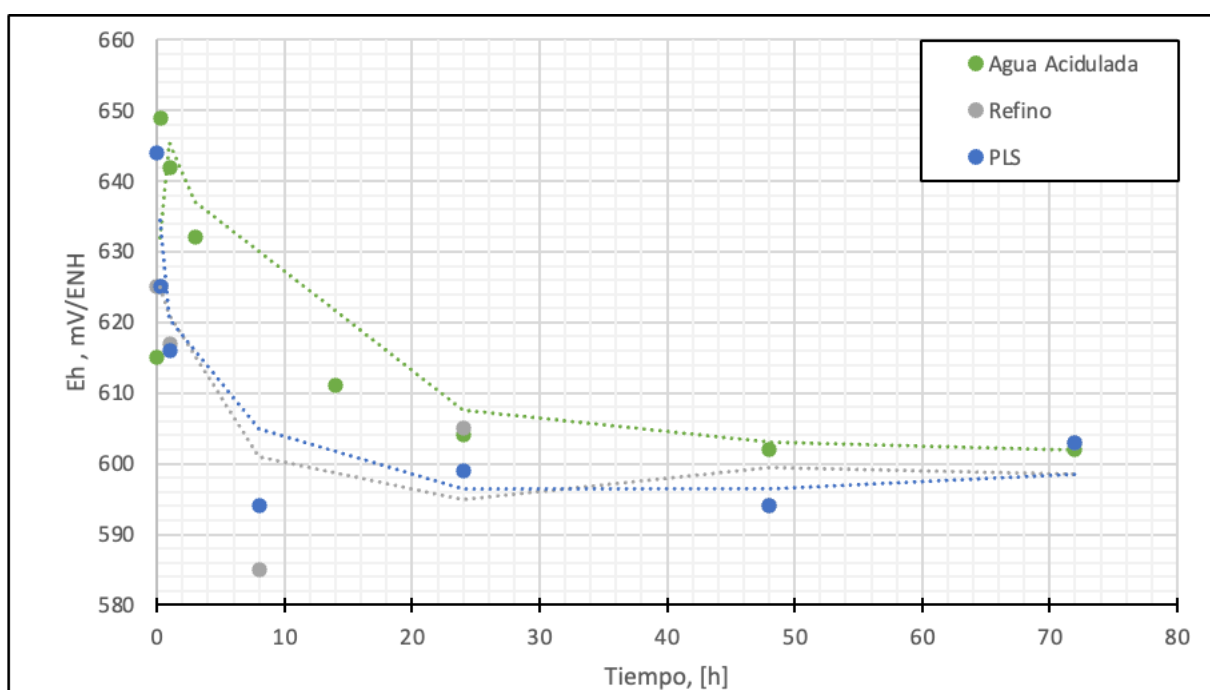


Figura 5.24. Variación del potencial redox en los diferentes medios de lixiviación de M1, sin pretratamiento químico, pH=1,5, temperatura ambiente.

La Figura 5.25, muestra la variación de las razones de $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ y $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}_T]$ durante el avance de las cinéticas de lixiviación en botella usando diferentes soluciones lixivante. En general se observa que la razón $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}_T]$ se inicia con alto valor que se relaciona

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

con la transformación de los sulfuros de cobre en especies más solubles y que disminuye conforme avanza el experimento cinético. En efecto, para el agua acidulada esta razón disminuye desde 0,45 a cerca de 0,20, mientras que en el refino desde 0,47 a cerca de 0,15 seguido por el PLS con valores de 0,47 hasta 0,15.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

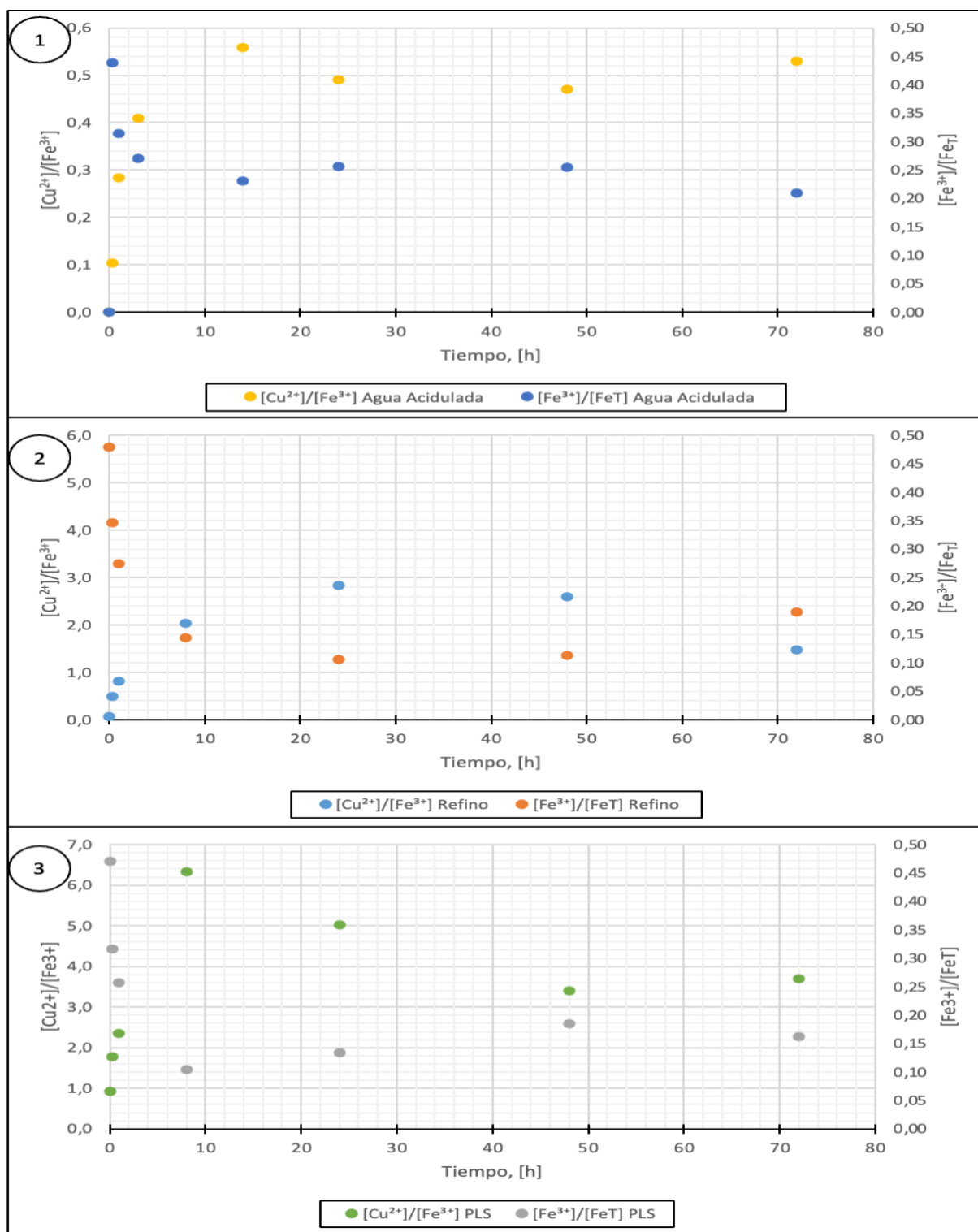


Figura 5.25. Variaciones de indicadores $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ y $[Fe^{3+}]/[FeT]$ en función del tiempo de M1 sin pretratamiento químico, (1) agua acidulada, (2) Refino y (3) PLS.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

La Figura 5.26 muestra la cinética de extracción de cobre para la muestra M2, sin pretratamiento químico pero manteniendo el reposo a 35 °C, para los diferentes medios acuosos lixiviantes en estudio. Debido a la mineralogía dominante en calcopirita, la extracción de cobre obtenida con distintos medios lixiviantes son significativamente menores a las observadas con M1. Sin embargo, la tendencia de las curvas cinéticas es similar a las observadas con los distintos medios. En efecto, la mayor extracción de cobre a las 72 h, se obtiene usando la solución PLS (28,1%), seguido por el refino (26,5%) y finalmente, la menor extracción de cobre se obtiene con agua acidulada (23,6%). Para este mineral, el bajo aporte de hierro soluble (dominante en FeS_2 y de baja solubilidad en medio ácido) lo hace dependiente del aporte de iones de cobre y hierro presentes en la solución lixivante, para promover inicialmente mediante cuplas redox la disolución de los sulfuros de cobre.

En la etapa de control químico (primeras 8 h), usando cualquiera de los medios lixiviantes, la extracción de cobre es menor a 20%, debido principalmente a la ausencia del pretratamiento químico. Respecto a este pretratamiento, la literatura técnica señala que a temperatura ambiente y con minerales bajo media pulgada, su aplicación produce una extracción de cobre en el rango de 30 a 50%.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

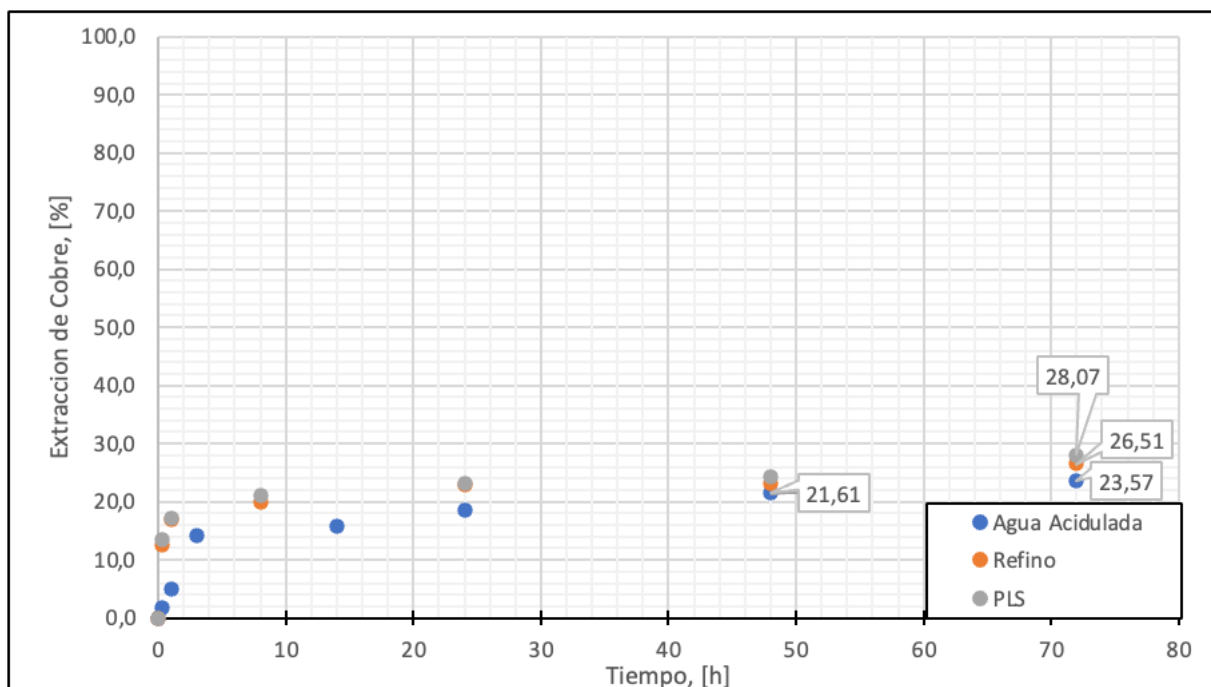


Figura 5.26. Cinética de extracción de cobre de M2 sin pretratamiento químico, con reposo a 35 °C, utilizando lixiviación en botella a temperatura ambiente con diferentes medios acuosos como lixiviantes y pH=1,5.

La Figura 5.27 indica la variación de los potenciales redox durante el avance de la cinética de lixiviación de la muestra M2. Usando el agua acidulada se logra un efecto más significativo en la disminución del potencial redox de la solución desde 650 a cerca de 645 mV/ENH, mientras que, con el refino, esta variación es de 640 a 618 mV/ENH. En el caso del PLS, la variación del potencial redox es de 644 a 630 mV/ENH. Estos bajos gradientes de potencial redox se explican por la presencia de iones oxidantes que no están presentes en el agua acidulada.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

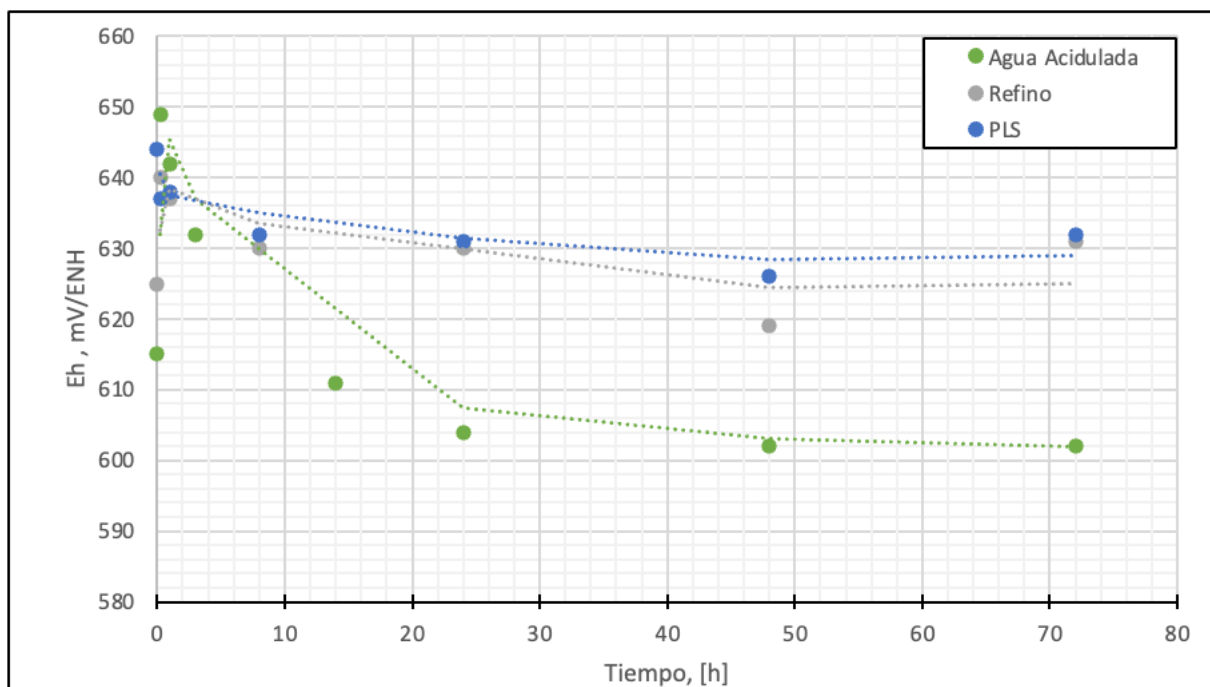


Figura 5.27. Variación del potencial redox con los diferentes medios de lixiviación de M2, sin pretratamiento químico, pH=1,5, temperatura ambiente.

La Figura 5.28 muestra que las razones $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ y $[Fe^{3+}]/[Fe_T]$ tienen una conducta similar a la observada con las muestras M1.

Durante el avance de la cinética de lixiviación se observa que la razón $Fe^{3+}/[Fe_T]$ para el agua acidulada disminuye desde 0,30 a cerca de 0,07 (variación de -0,23), principalmente asociado al consumo del ion férrico durante la lixiviación del mineral y no se descarta la precipitación de alguna fracción del hierro, dependiendo del pH alcanzado durante las primeras horas de disolución. En el caso del refino, esta razón cae desde aproximadamente 0,47 a 0,08 (variación de -0,39), por las mismas razones indicadas previamente. No obstante, en este caso se puede notar que la concentración de ion férrico es superior a la del agua acidulada, al término de la cinética se alcanzan razones similares. Este mayor consumo de este ion podría justificar la mayor extracción de cobre lograda en este último medio. El uso de la solución PLS como lixiviante produce una caída de esta razón desde un valor cercano a 0,48 a un valor del orden de 0,37 (variación de -0,11).

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Se puede observar que la razón $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ en el medio agua acidulada se incrementa hasta un valor de 0,67 y disminuye rápidamente hasta un valor cercano a 0,27 a las 72 h de lixiviación en botella. Considerando que esta solución acuosa está exenta de iones cúprico a $t=0$ h, se evidencia una disolución incremental de los sulfuros de cobre de manera preferencial al aporte de hierro contenidos en el mineral y que a partir de las 12 h, comienza lentamente a disminuir por el incremento de la concentración de férrico, probablemente promovido por el propio ion cúprico.

En el caso de la solución refino, se produce una razón $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ extremadamente baja y prácticamente constante en un valor de 0,2. Esta conducta es extraña, mostrando una alta disolución de hierro férrico desde el mineral por sobre el cobre lixiviado, que se refuerza con la contribución de estos iones por parte del refino.

Para la muestra M2 usando el medio lixiviante PLS, se observa un leve incremento de esta razón desde 0,92 hasta cerca de 1,2, mostrando claramente un incremento de la concentración del ion cúprico sobre la de férrico, lo que favorecería la mayor extracción de cobre observada.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

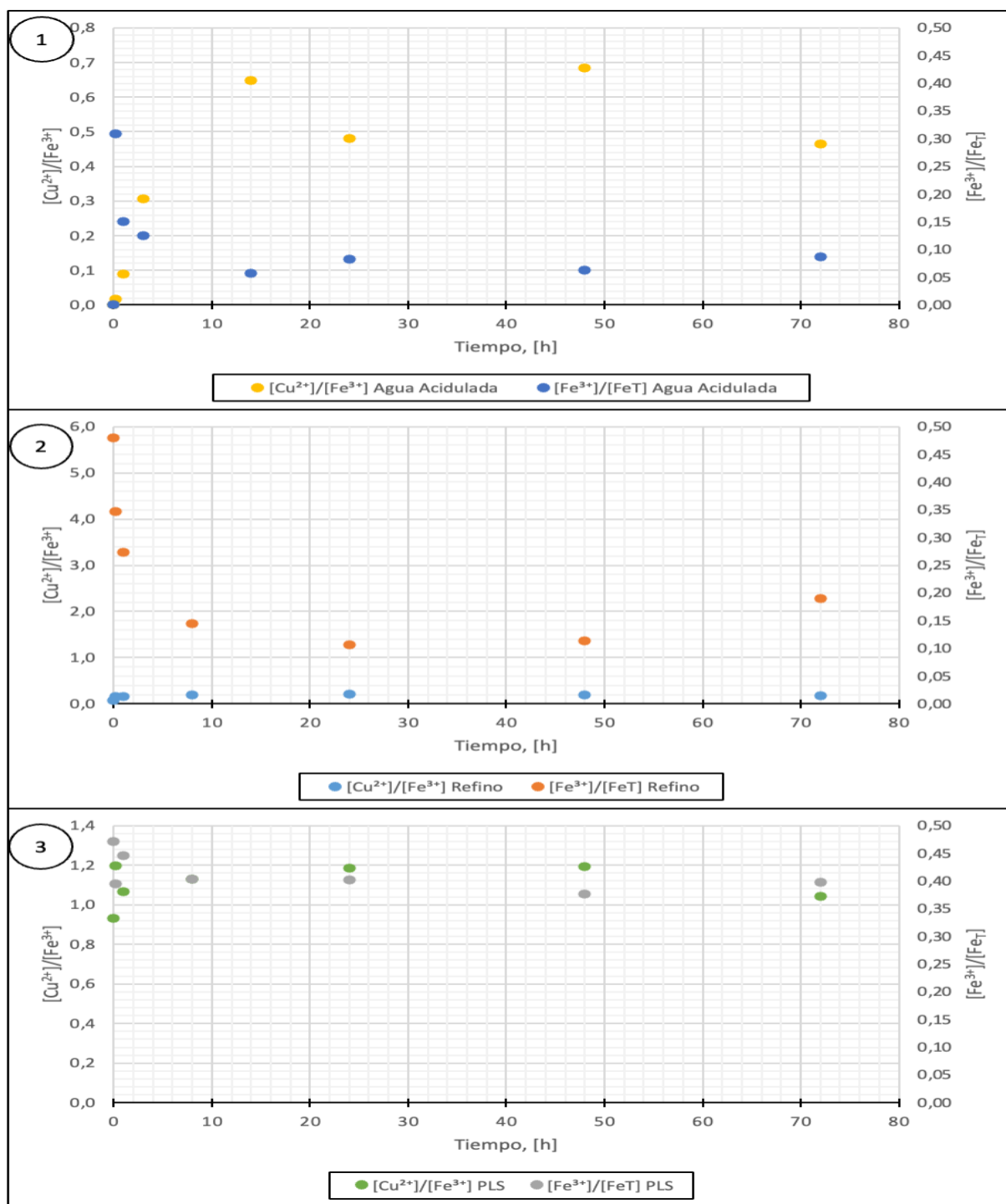


Figura 5.28. Variaciones de indicadores $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ y $[Fe^{3+}]/[FeT]$ en función del tiempo para M2, sin pretratamiento químico, en diferentes medios lixiviantes: (1) agua acidulada, (2) Refino y (3) PLS.

Los resultados experimentales del caso base sin pretratamiento químico ni adición de Cl^- en solución con una muy baja extracción de cobre, se descarta para estudios siguientes en esta memoria.

En cuanto a las soluciones de refino y PLS no presentan grandes diferencias en la extracción de cobre cuando se aplican a las 2 muestras estudiadas. Por esta razón, se considerarán ambas soluciones como medios para los estudios que se describen a continuación en esta memoria de título.

Sin pretratamiento químico y sin adición de cloruro en la solución lixivante, la cinética de lixiviación muestra valores de extracción decreciente en el orden de PLS, refino y agua acidulada, tanto para las muestras de calcosina (M1) como para la de calcopirita (M2). Las mayores extracciones de cobre se obtienen con la adición de PLS en el pretratamiento químico, obteniéndose 67% Cu (M1) y 28% Cu (M2).

Tanto el potencial redox como la razón $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ muestran valores mayores al inicio de la lixiviación y caen rápidamente hasta alcanzar un valor prácticamente constante. Estos valores son mayores con PLS y refino que con agua acidulada. Esta conducta está asociada a una alta concentración de Fe^{3+} en el comienzo de la lixiviación dando cuenta que los compuestos de cobre producto de la transformación que ocurre en el pretratamiento químico, particularmente en el reposo, están enriquecidos en este ion.

Se corrobora que un indicador de éxito del pretratamiento químico y lixiviación es la razón $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$, haciendo que el proceso sea exitoso en términos de extracción de cobre, en la medida que tienda a un valor relativamente constante en torno a 1,0. Este resultado se puede generalizar para todas las muestras ensayadas bajo distintas condiciones de las principales variables del proceso.

5.6.2. Cinética de extracción de cobre sin pretratamiento químico con efecto de la adición de Cl^- en la solución lixivante.

Para estudiar el efecto de la concentración de cloruro en la solución lixivante, se emplea la solución PLS para la lixiviación en botellas de las muestras de mineral, sin considerar

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

el pretratamiento químico, usando un valor de pH de 1,5 y una concentración de $90 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$.

La Figura 5.29 muestra la cinética de extracción de cobre de la muestra M1 usando una solución lixivante de PLS sin y con $90 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$. Con un PLS sin NaCl, se logra una extracción de 67% y con adición de cloruro de sodio 77,8% Cu mostrando la incidencia de este ion en la lixiviación de los sulfuros de cobre secundarios, particularmente de la calcosina. Este resultado muestra que además de la combinación adecuada en aditivos en el pretratamiento, conforme la solución lixivante incrementa naturalmente su concentración de cloruro producto de la recirculación normal del agua recuperada del proceso, existirá un adicional de cobre en la extracción de cobre por esta condición.

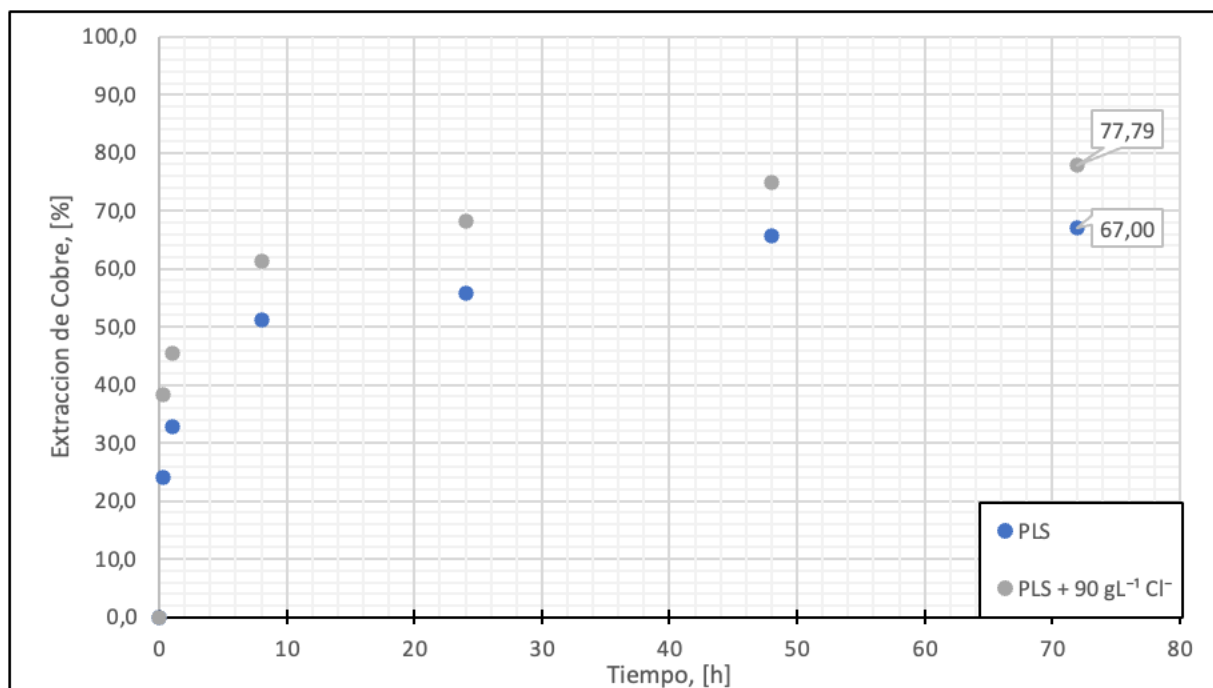


Figura 5.29. Cinética de la lixiviación de la muestra M1 sin pretratamiento químico, con reposo a 35 °C, con solución lixivante de PLS sin y con 90 g L^{-1} de cloruro a pH 1,5 y lixiviación a temperatura ambiente

La Figura 5.30, muestra la variación del potencial redox durante la cinética de lixiviación de la muestra M1. Con adición de cloruro, en la región de control químico se observa una disminución del potencial redox desde cerca de 652 mV/ENH (a tiempo cero) hasta 615

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

mV/ENH (a las 8 h). Esta conducta se debe a la acción del ion férrico en la disolución del mineral y reducción a ferroso. Después de alcanzar una concentración adecuada de cúprico, comienza la oxidación del ferroso a férrico aumentando consecuentemente el potencial redox.

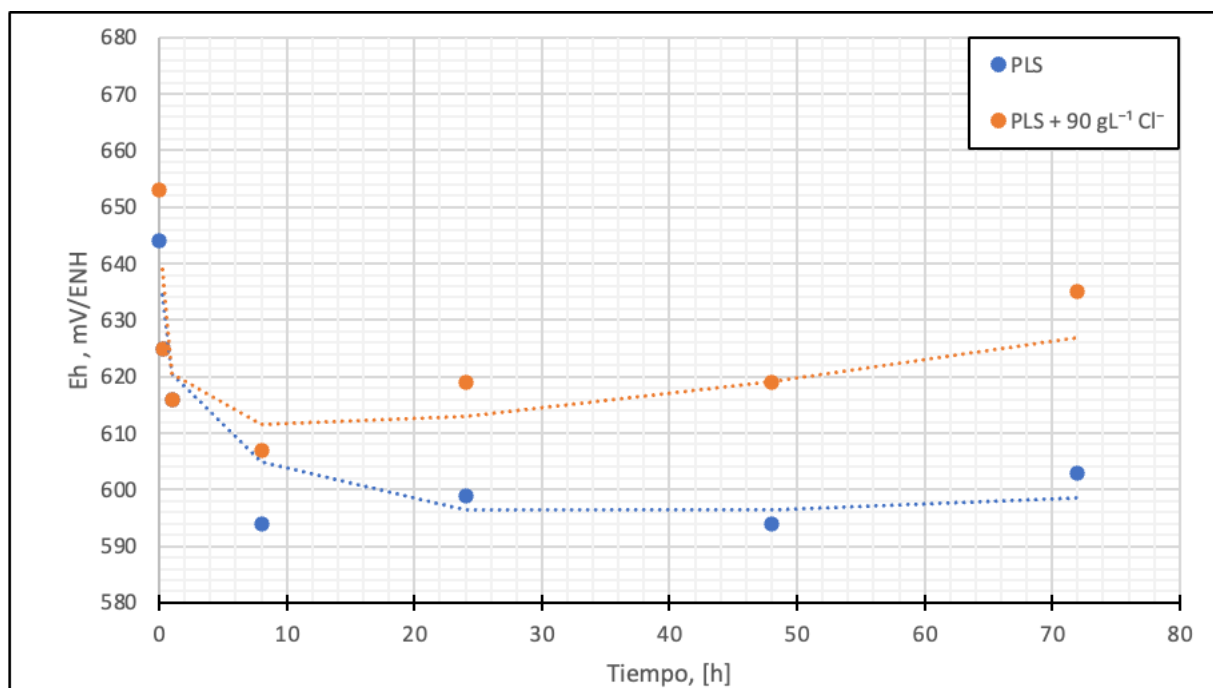


Figura 5.30. Variación del potencial redox durante la cinética de lixiviación sin pretratamiento químico, reposo a 35 °C de la muestra M2 usando PLS, sin y con 90 gL⁻¹ Cl⁻.

La Figura 5.31, muestra durante el avance de cinética de lixiviación la evolución de las razones cúprico/férrico y férrico/hierro total.

Se observa que en una solución PLS sin adición de cloruro, que la razón de $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ inicialmente se incrementa por efecto de la disolución del cobre desde el mineral, manteniéndose aproximadamente constante en una región de equilibrio de las cuplas redox cloro-cobre y cloro-hierro, para disminuir a partir de las 24 h, debido al incremento de la concentración de ferroso, por la insuficiente concentración de cúprico para oxidarlo. Enseguida existe una zona en la disminuye de manera constante. La razón (férrico/hierro total) disminuye conforme se consume en la lixiviación de los sulfuros hasta que la

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

concentración de cúprico en relación con la concentración de ferroso se hace insuficiente para lograr su oxidación, haciendo que esta razón permanezca constante en torno a 0,18.

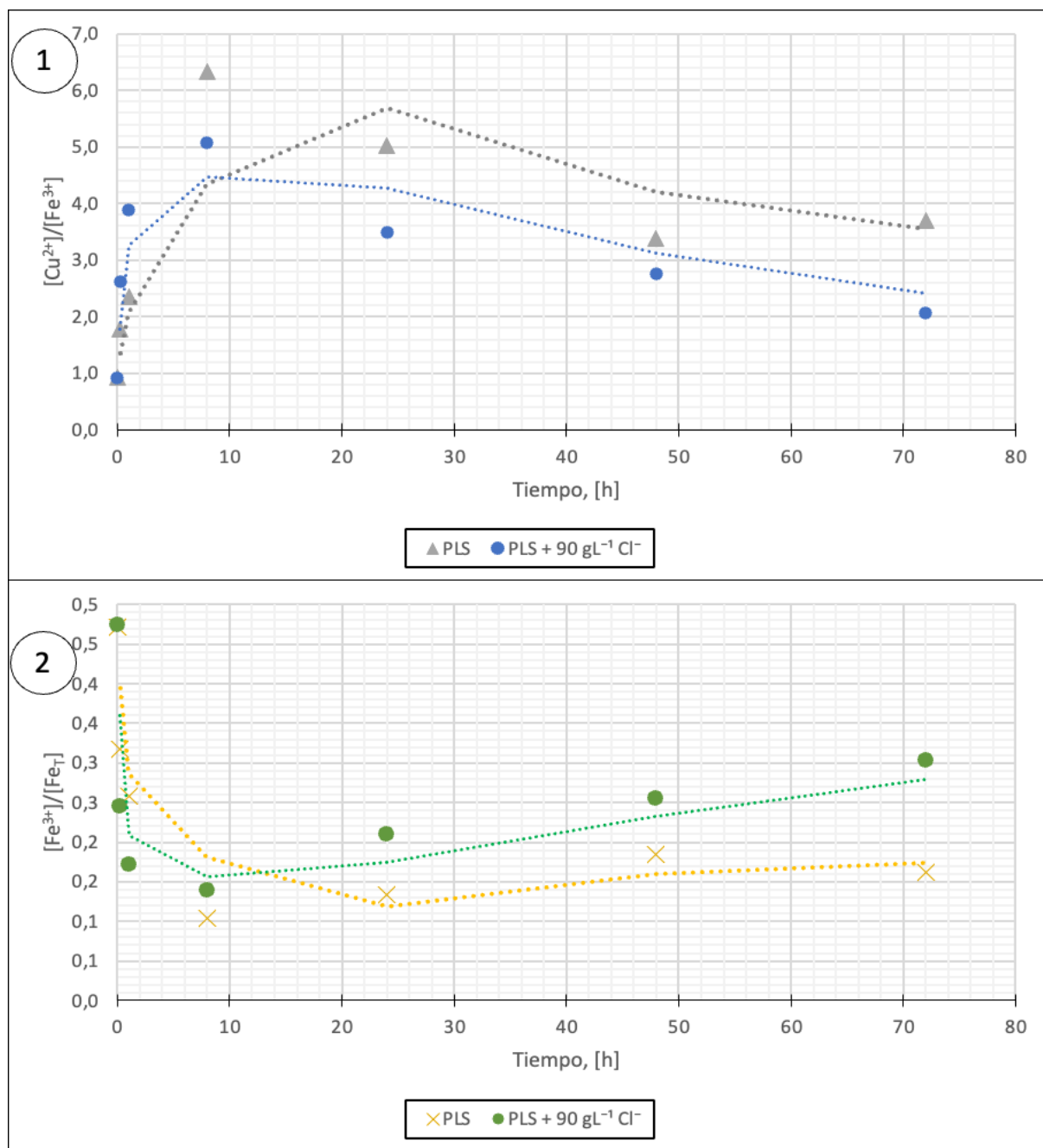


Figura 5.31. Variaciones de las razones de $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ y $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ durante el avance de la cinética de lixiviación de la muestra M1 sin pretratamiento químico: (1) PLS sin cloruro, (2) PLS+90 g L⁻¹ Cl⁻.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

La Figura 5.32 muestra la cinética de lixiviación de la muestra M2 considerando el uso de la solución lixivante PLS sin y con 90 g L⁻¹ Cl⁻. En este caso las máximas extracciones de cobre son mucho menores debido a la mineralogía dominante en calcopirita en relación con M1. En ambas condiciones se observa un limitado control químico durante el avance de la cinética, con valores cercanos a 20% en 2 h de lixiviación y un rápido cambio a control por difusión en la capa de productos. Al término de la cinética de lixiviación sin cloruro se obtiene una extracción de 28,1% y con adición de cloruro 43,7% Cu. En general, se observa una muy baja incidencia de la adición de los 90 g L⁻¹ en el PLS de riego en la extracción de cobre

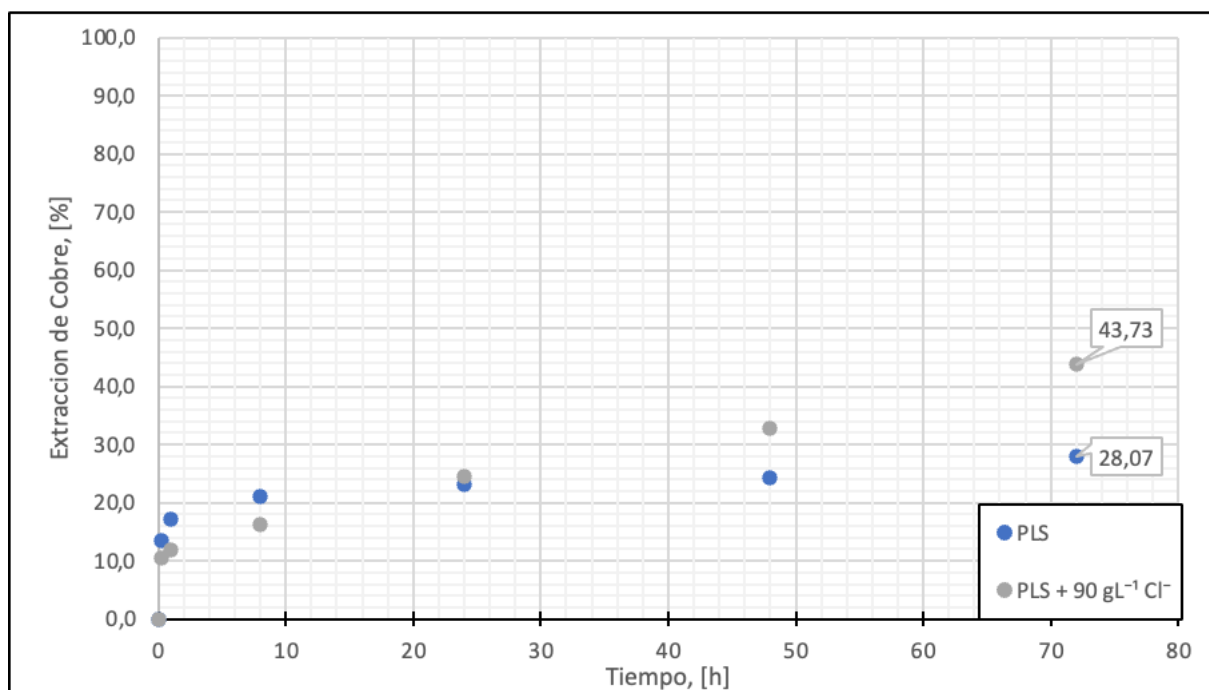


Figura 5.32. Cinética de lixiviación de la muestra M2 sin pretratamiento químico, reposo a 35 °C, con solución lixivante de PLS sin y con 90 g L⁻¹ Cl⁻ y pH 1,5.

La Figura 5.33 muestra la variación del potencial redox durante el avance de la cinética de lixiviación. Se puede notar que la variación es mucho menor que la observada con la muestra M1, debido a la menor concentración de férrico disponible para lixiviar el mineral. La adición de cloruro permite la formación de los cloro metálicos respectivos, pero debido a la baja concentración de cúprico, no se puede producir el ciclo virtuoso entre las cuplas

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

redox de cloro-cobre y cloro-hierro. La variación de potencial redox observada se debería precisamente a la acción de estos compuestos que modifican el potencial redox del sistema para llevarlo hacia el llamado potencial formal.

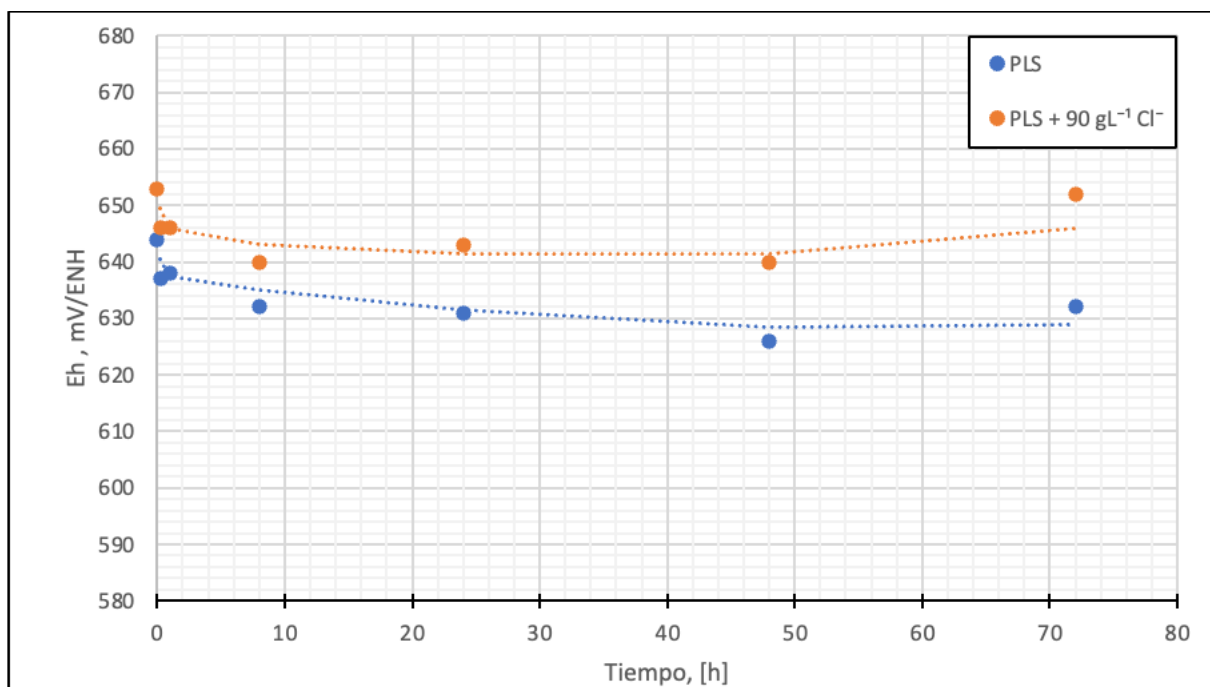


Figura 5.33. Variación del potencial redox de la cinética de lixiviación con lixiviante PLS sin y con 90 g L⁻¹ Cl⁻ para la muestra M2, sin pretratamiento químico.

La Figura 5.34 muestra la variación de la razón de cúprico/férrico y férrico/hierro total, mostrando para el PLS sin cloruro, una leve caída de la concentración de férrico desde cerca de 0,5 a un poco menos de 0,4, por acción de este ion sobre los sulfuros de cobre y su reducción a ferroso, corroborando los argumentos de la caída de potencial redox indicados previamente. La razón cúprico/férrico permanece casi inalterada y cerradamente en torno a 1,1, mostrando la baja disponibilidad de cúprico en solución.

La adición de cloruro en el PLS promueve una mayor caída de la razón de férrico/hierro total, en el caso anterior, mostrando una mayor concentración de férrico atribuible a la acción del cloruro, que va desde 0,47 a 0,37. Esta conducta se refuerza con la caída de la razón de cúprico/férrico desde 1,3 a cerca de 0,4, indicativo que la concentración de cúprico es muy baja para compensar la mayor concentración de férrico en el acuoso.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

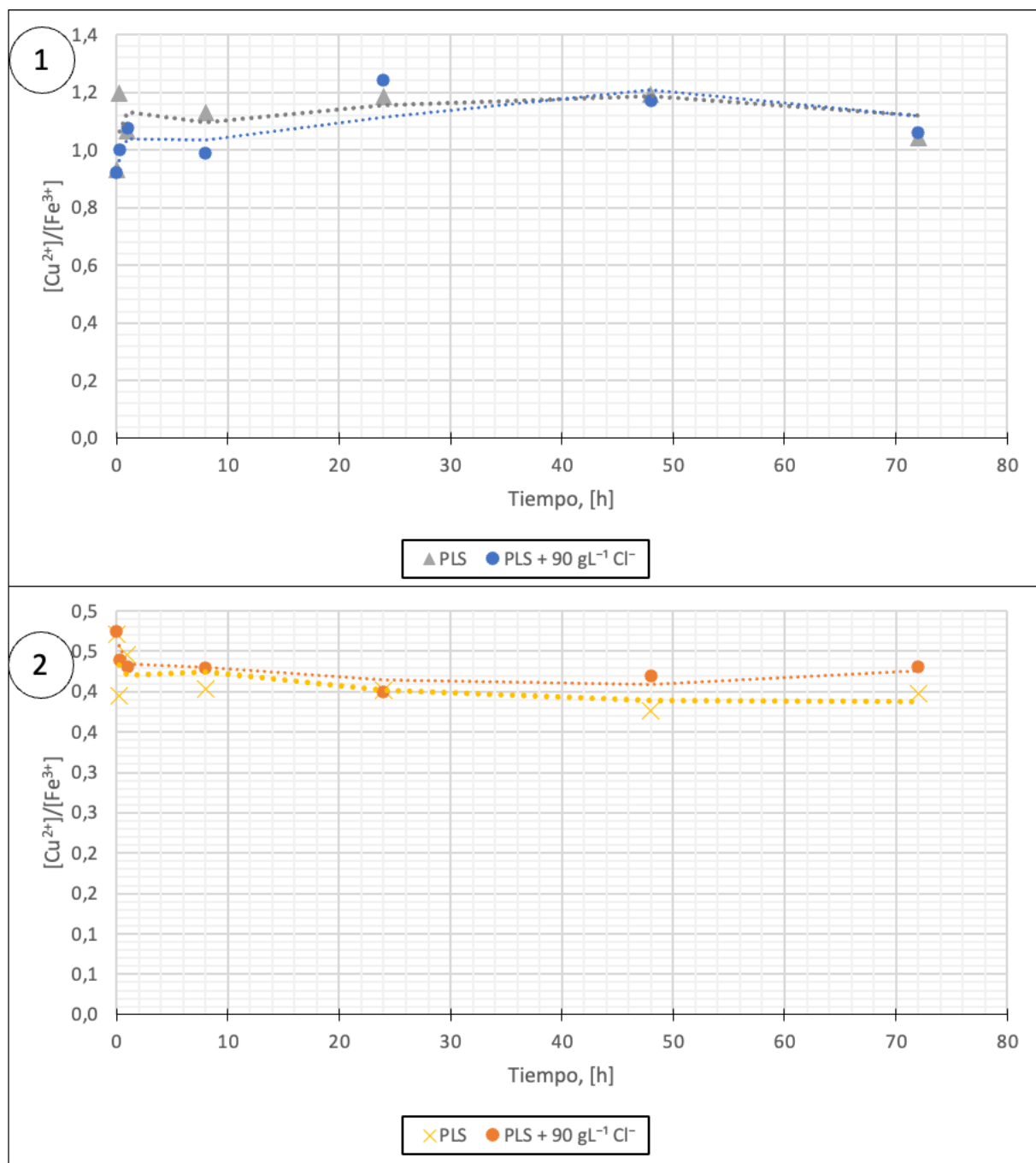


Figura 5.34. Variaciones de las razones $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ y $[Fe^{3+}]/[Fe_T]$ para la muestra M2 durante el avance de la cinética de lixiviación, sin pretratamiento químico. (1) PLS, (2) PLS+90 g L⁻¹ Cl⁻.

Se determina que el efecto del pretratamiento químico en la extracción de cobre es significativamente mayor que la que se logra usando una salmuera como lixiviante. Este efecto es más relevante en el mineral de calcopirita que con los minerales de calcosina.

5.6.3. Cinética de lixiviación en botella con pretratamiento químico

En base a todos los resultados anteriores, se utilizará un pretratamiento químico con una solución PLS con una dosis del 80% del consumo de ácido de cada mineral, con el 100% del consumo de férrico para cada mineral según la estequiometría, 12 kg NaCl t⁻¹, reposo de 7 días a 35°C mantenida constante en estufa y lixiviado con PLS a pH 1,5 y 90 gL⁻¹ de Cl⁻. Estas condiciones experimentales se obtienen a partir de los mejores resultados obtenidos en los ensayos analizados previamente.

La Figura 5.35 muestra la cinética de lixiviación de la muestra M1, con pretratamiento químico usando un PLS con dosis de 20 kg H⁺ t⁻¹, 11 kg Fe³⁺ t⁻¹, 12 kg NaCl t⁻¹ y posterior lixiviación con una solución PLS ajustada a 90 g L⁻¹ de cloruro y pH 1,5. Se puede observar que en la región de control químico se logra extraer más del 90% del cobre a las 8 h de lixiviación. La región de control difusional en la capa de producto contribuye con cerca de 9,1%, generando una extracción global de cobre de 99,1% en 72 h.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

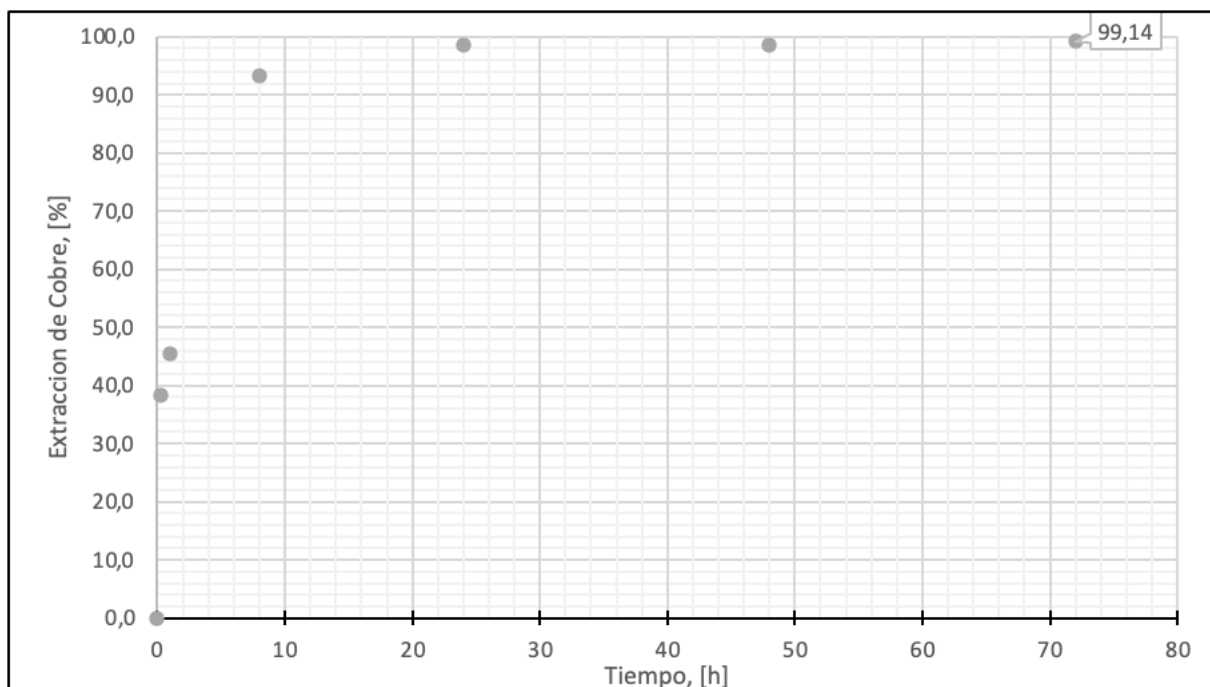


Figura 5.35. Cinética de lixiviación de la muestra M1 con pretratamiento químico usando un PLS con dosis de $20 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$, $11 \text{ kg Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$, $12 \text{ kg NaCl t}^{-1}$ y posterior lixiviación en botella con un PLS ajustado a $90 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^{-1}$ y pH 1,5 y temperatura ambiente.

La Figura 5.36 muestra la evolución del potencial redox durante el avance de la cinética de lixiviación en botella. Se observa un incremento del potencial desde 655 mV/ENH hasta cerca de 673 mV/ENH en la región de control químico, mostrando un incremento relevante de la concentración de cúprico y férrico, incrementándose muy lentamente en la zona de control por difusión en la capa de producto, desde 673 hasta cerca de 680 mV/ENH.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

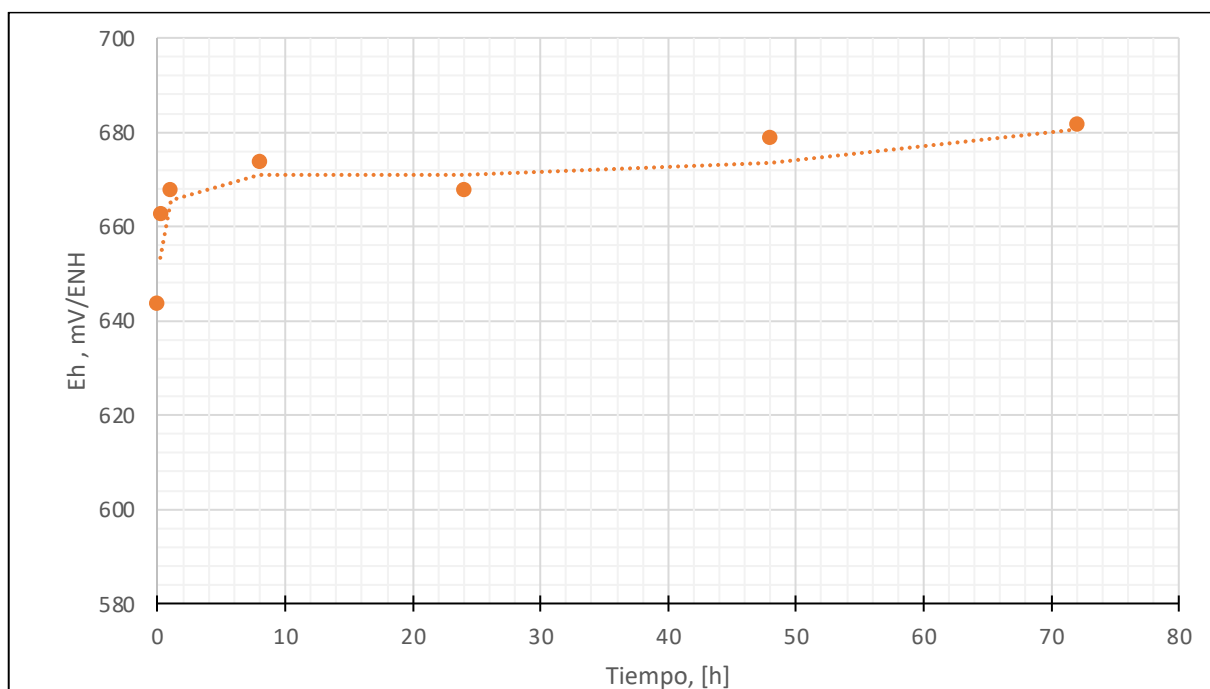


Figura 5.36. Variación del potencial redox de la cinética de lixiviación de la muestra M1 con pretratamiento químico en medio PLS con dosis de $20 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$, $11 \text{ kg Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$, $12 \text{ kg NaCl t}^{-1}$ y posterior lixiviación en botella en una solución PLS ajustado a $90 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^{-1}$ y pH 1,5 a temperatura ambiente.

La Figura 5.37 muestra la variación de las razones de cúprico/férrico y férrico/hierro total durante el avance de la cinética de lixiviación en botella. La razón férrico/hierro total se incrementa desde 0,52 hasta 0,85 en la región de control químico (primeras 8 h), permaneciendo en la zona de control por difusión en la capa de producto en torno a 0,85.

La razón cúprico/férrico permanece prácticamente constante con un valor de aproximadamente 1,0 en la región de control químico, valor que se extiende durante el control por difusión en la capa de producto hasta las 48 h, en que comienza lentamente a descender. Este resultado muestra un equilibrio entre la concentración de cúprico y férrico en el acuso, que resulta extremadamente favorable para la disolución de los sulfuros de cobre.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Este resultado es interesante puesto que refuerza el beneficio del pretratamiento químico, que en forma temprana produce una concentración alta de iones cúprico y férrico que incrementan esta razón y conjuntamente el potencial redox mostrado en la Figura 5.36.

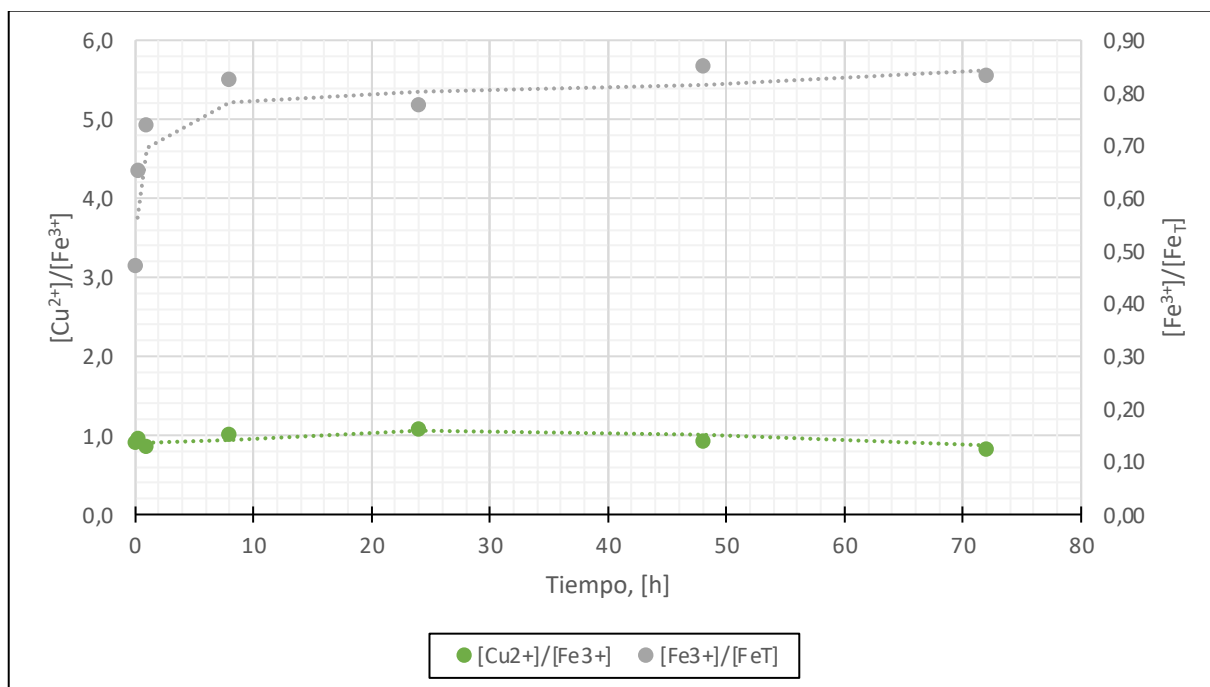


Figura 5.37. Variaciones de la razón $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ y $[Fe^{3+}]/[Fe_T]$ en función del tiempo de la muestra M1 con pretratamiento químico con un PLS con dosis de $20 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$, $11 \text{ kg Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$, $12 \text{ kg NaCl t}^{-1}$ y posterior lixiviación en botella con una solución PLS ajustada a 90 g L^{-1} de Cl^{-1} y pH1,5.

La Figura 5.38 muestra la cinética de lixiviación de la muestra CuRes, dominante en calcopirita, con pretratamiento químico usando un PLS con dosis de $13,6 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$, $9 \text{ kg Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$, $12 \text{ kg NaCl t}^{-1}$ y posterior lixiviación en botella con una solución PLS ajustada a $90 \text{ g L}^{-1} Cl^{-}$ y pH1,5 a temperatura ambiente. Se observa una región de control químico durante las primeras 8 h de lixiviación, con una extracción de 50% Cu, pasando rápidamente a un control por difusión en capa de producto que en 68 h extrae aproximadamente 28,2% Cu, que entrega una extracción global a las 72h de lixiviación de 78,2% Cu. Esta extracción de cobre es extremadamente buena considerando que el mineral es prácticamente calcopirita.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

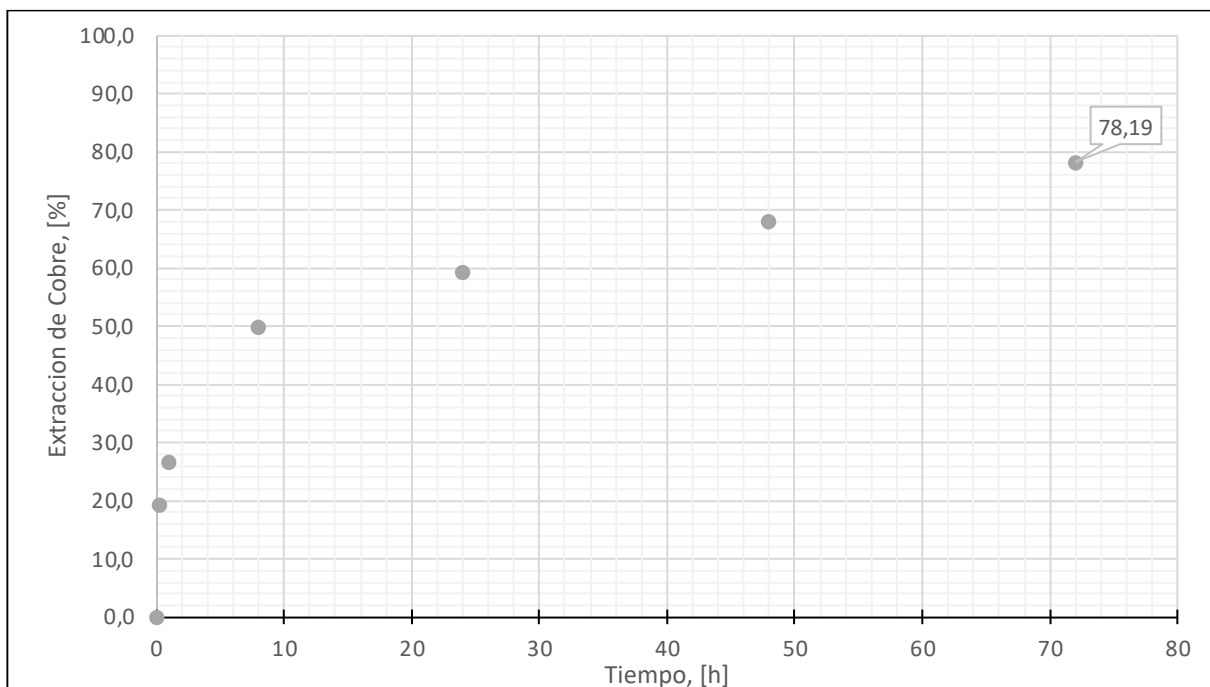


Figura 5.38. Cinética de lixiviación de la muestra M2 con pretratamiento químico en medio PLS con dosis de $13,6 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$, $9 \text{ kg Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$, $12 \text{ kg NaCl t}^{-1}$, reposo a 35°C y posterior lixiviación en botella a temperatura ambiente usando una solución PLS ajustada a $90 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$ y pH 1,5.

La Figura 5.39 muestra la evolución del potencial redox durante el avance de la cinética de lixiviación en botella de la muestra M2. Durante el control químico el potencial redox sube de 644 hasta 667 mV/ENH. En la zona de control difusional en capa de producto permanece prácticamente constante en torno a este último valor de potencial redox. El incremento de potencial observado en la región de control químico se debería al incremento de la concentración en iones cúprico y férrico, como resultado del pretratamiento químico que transformó la calcopirita en compuestos de mayor solubilidad.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

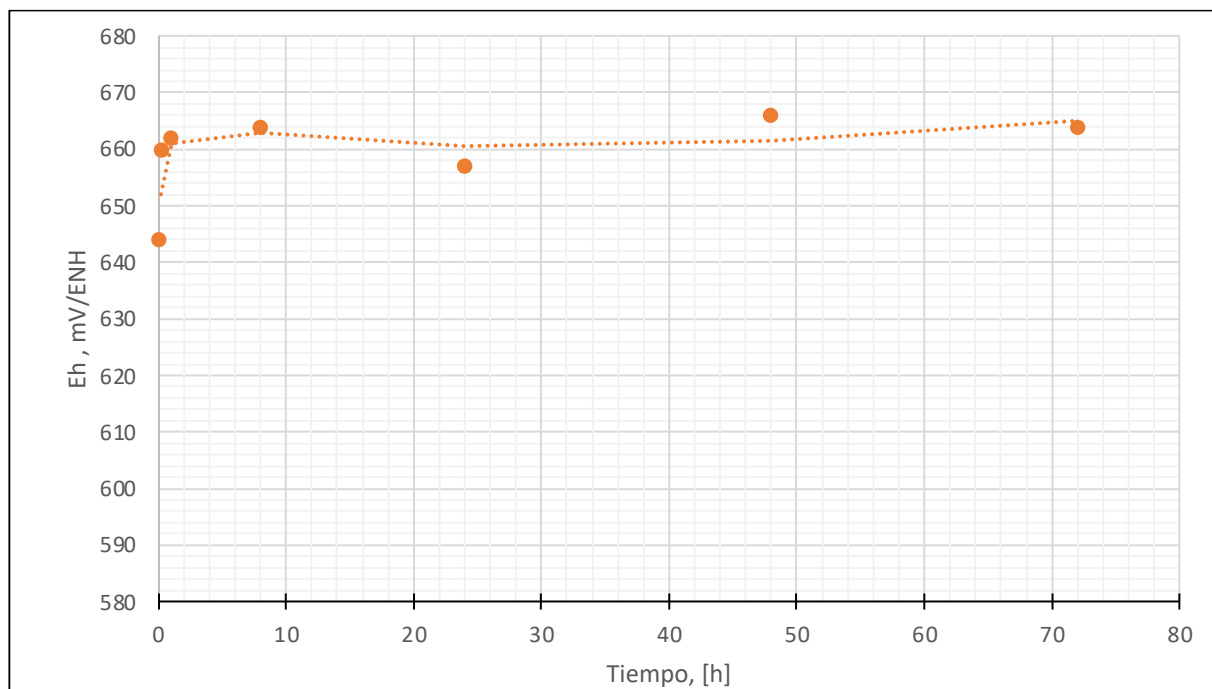


Figura 5.39. Variación del potencial redox durante el avance de la cinética de lixiviación de la muestra M2 con pretratamiento químico en medio PLS con dosis de $13,6 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$, $9 \text{ kg Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$, $12 \text{ kg NaCl t}^{-1}$ y posterior lixiviación en botella usando una solución PLS a $90 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$ y pH1,5, temperatura ambiente.

La Figura 5.40 muestra la variación de las razones de cúprico/férrico y férrico/hierro total durante el avance de la cinética de lixiviación. La razón $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_T$ se incrementa rápidamente en la región de control químico (primeras 8 h de la lixiviación) y después permanece prácticamente en este último valor en la región de control por difusión en la capa de producto. En la zona de control químico se incrementa desde 0,5 a cerca de 0,75 y se mantiene constante en este último valor en la región difusional, mostrando un incremento del ion cúprico en la solución. De acuerdo con lo observado con M1, un ajuste de las principales variables de la cinética de lixiviación que permitieran llevar la razón de cúprico/férrico a cerca de 1,0 podría incidir en un incremento significativo de la extracción de cobre.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

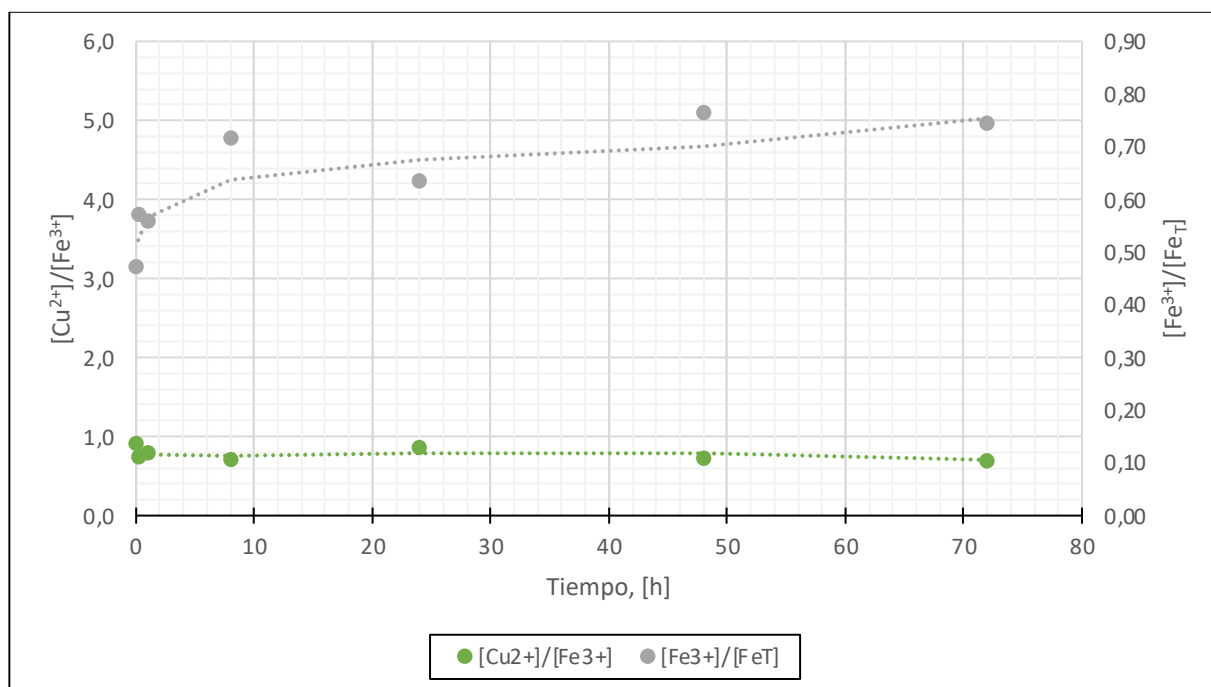


Figura 5.40. Variaciones de la razón $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$ y $[Fe^{3+}]/[Fe_T]$ durante el avance de la cinética de lixiviación de la muestra M2 con pretratamiento químico en medio PLS con dosis de $13,6 \text{ kg H}^+ \text{ t}^{-1}$, $9 \text{ kg Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$, $12 \text{ kg NaCl t}^{-1}$ y posterior lixiviación en botella con un PLS ajustado a $90 \text{ g L}^{-1} \text{ Cl}^-$ y pH1,5.

CONCLUSIONES.

Este estudio de memoria de título ha permitido avanzar en el conocimiento de los fenómenos asociados al pretratamiento químico a 35 °C y su incidencia observada a través del lavado del material aglomerado al término del reposo, así como también sobre la conducta cinética de las muestras M1 (sulfuros de cobre secundario) y M2 (sulfuros de cobre primario) mediante lixiviación en botellas.

Para una mejor comprensión las principales conclusiones del estudio se han dividido entre las obtenidas en el lavado ácido de los glómeros y en la cinética de lixiviación en botellas.

Lavado ácido de los glómeros

- El incremento de ácido sulfúrico en el pretratamiento químico sin NaCl, aumenta la disolución del sulfato de cobre en el lavado ácido, obteniéndose el mejor resultado para M1 con 20 kg $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ t}^{-1}$, existiendo poca diferencia al usar refino o PLS (23% de disolución de Cu). En cambio, en M2, con la misma cantidad de ácido, la disolución mejora significativamente con la solución PLS (23% de disolución de Cu), mostrando que este tipo de mineralogía requiere de mayor concentración de Cu^{2+} y Fe^{3+} .
- La adición de Fe^{3+} en el refino o PLS disminuye significativamente el consumo neto de ácido sulfúrico. Independientemente de la cantidad añadida, la disminución del consumo es del orden de 28% en M1 y de 25% en M2. Esta acidificación del medio estaría vinculada con la formación de natrojarosita y 6 moles de ácido sulfúrico, o bien con un mayor ataque químico a la pirita.
- En el pretratamiento químico de M2 a 35 °C con 20 kg NaCl t^{-1} , la combinación de la adición de Fe^{3+} (11 kg $\text{Fe}^{3+} \text{ t}^{-1}$) y un prolongado reposo (14 días), son las variables que mayormente contribuyen a la formación de compuestos de cobre solubles permitiendo una disolución en el agua de lavado acidulada del orden de 75%. Bajo estas condiciones se logra el menor consumo de ácido sulfúrico (aproximadamente 13 kg $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ t}^{-1}$).

Cinética de lixiviación en botellas

- El reposo del mineral a 35 °C tiene un rol significativo en la disolución de los sulfuros de cobre primario y secundarios. La muestra M1, sin pretratamiento químico, pero manteniendo el reposo del mineral a 35 °C, logra significativos valores de extracción de cobre de 43,8% (agua acidulada), 64,7% (refino) y 67,0% (PLS). Para el caso de M2, mineral de calcopirita, los valores de extracción de cobre son 23,6% (agua acidulada), 26,5% (refino) y 28,1% (PLS).
- La concentración de cloruro en la solución lixivante incrementa significativamente la extracción de cobre de M1 y M2. Sin pretratamiento químico de M1, con reposo a 35 °C, la adición de 90 g Cl⁻ L⁻¹ en el PLS produce una extracción de 78% Cu, significativamente superior al observado en ausencia de este ion (67,0% Cu). En las mismas condiciones, con M2 la extracción de cobre es de 43,7% también superior al que se logra en ausencia de este ion (28,1%).
- El pretratamiento químico de los minerales de cobre primarios y secundarios (adición de Fe³⁺ y NaCl) con reposo a 35 °C, produce cinéticas de extracción de cobre extremadamente altas. Para M1, se logra prácticamente el 100% de extracción de cobre en 25 h. Para M2, se obtiene una extracción de 78% Cu en 73 h.

RECOMENDACIONES

Para complementar los resultados obtenidos en este trabajo de memoria de título y así seguir avanzando en los conocimientos de los fenómenos asociados al pretratamiento químico con temperatura y su incidencia en la lixiviación de minerales principalmente del tipo primario, se recomienda:

- Estudiar el pretratamiento químico de los minerales de cobre primarios con diferentes temperaturas con el objeto de disminuir el tiempo de reposo.
- Estudiar la cinética de extracción de cobre de minerales primarios con granulometría de P_{80} de $\frac{3}{4}$ " y $\frac{1}{2}$ ", usando un pretratamiento químico a 35 °C y con solución lixivante con 90 g $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$, columna.

REFERENCIAS

- [1] N. Miranda, Factibilidad técnica de la aglomeración y posterior lixiviación de minerales oxidados, sulfurados y mezclas con cloruro de sodio y sulfato ferrico, Valparaíso, 2012.
- [2] E. Domic, Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones., Santiago, Chile, 2001.
- [3] N. Quispe, «ESTUDIO ELECTROQUÍMICO PRELIMINAR DEL MECANISMO CINÉTICO DE LA LIXIVIACIÓN DE LA CALCOPIRITA EN MEDIO ÁCIDO SULFÚRICO – CLORURO DE SODIO,» VALPARAISO, 2014.
- [4] A. Reghezza, *Análisis de procesos IV (versión MGM)*, Antofagasta, 2013.
- [5] J. A. M. M. L. B. F. G. A. B. E. M. Cordoba, «Leaching of chalcopryrite with ferric ion. Part I: General aspects,» *Hydrometallurgy*, vol. 93, pp. 81 - 87, 2008.
- [6] M. Lázaro, «Electrochemistry of the leaching of chalcopryrite,» *Murdoch University*, 2001.
- [7] V. A. L. M. F. C. Carneiro, «The role of sodium chloride on surface properties of chalcopryrite leached with ferric sulphate,» *Hydrometallurgy*, vol. 87, pp. 73 - 82, 2007.
- [8] D. F. Dávila, Escritor, *Modelamiento matematico en los procesos de lixiviación de minerales auríferos y cupríferos en sistemas químicos*. [Performance].
- [9] J. C. Tomas Vargas, Escritor, *Lixiviación química y bacteriana de minerales de cobre*. [Performance]. Universidad de Chile, 1999.
- [10] R. P. Jorge Ayala, Escritor, *Optimización por diseños experimentales con aplicación en ingeniería*. [Performance]. Concytec, 1995.

- [11] T. Havlik, *Hydrometallurgy: Principles and applications*, Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [12] R. W. J. Berger, «Solubilities, densities and electrical conductivities of aqueous copper (I) and copper (II) chlorides in solutions containing other chlorides such as iron, zinc, sodium and hydrogen chlorides,» *Hydrometallurgy*, pp. 61-81, 1984.
- [13] M. Ruiz, *Hidrometalurgia*, Concepción : Departamento de Ingenieria Metalúrgica de Concepción, 2007.
- [14] L. B. D. Singh, «Relative enthalpies of sea salt solutions,» de *Journal of Chemical & Engineering*, pp. 174 - 181.
- [15] Cochilco, «Buenas practicas y uso eficiente de agua en la industria minera,» 2008.
- [16] P. A. Moreno, H. Aral, J. Cuevas, A. Monardes, M. Adaro, T. Norgarte y W. Bruckard, «The Use of Seawater as Process Water at Lucas Copper-Molybdenum Beneficiation Plant in Taltal (Chile),» de *Minerals Engineering*, 2011, pp. 852-858.
- [17] J. C. A. González, «SERVICIO DE EVALUACIÓN AMBIENTAL,» Minera Santo Domingo SCM, 10 2014. [En línea]. Available: <https://infofirma.sea.gob.cl/DocumentosSEA/MostrarDocumento?docId=00/b1/1a70698190a40b442f5807a1ba7842f57022>.
- [18] C. C. M. T. y. e. p. S. C. C. M. T. y. e. p. S. Comunicaciones, «Guia de Minería de Chile,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.guiaminera.cl/construccion-de-proyecto-santo-domingo-partiria-en-2020/>.
- [19] S. R. Gonzalez, R. Muñoz, J. Zuñiga y R. Philippe, «WIM 2012 Proceeding of 3rd International Congress on Water Management in the Mining Industry,» Santiago de Chile, 2012, pp. 74 - 84 ; 214 - 221.

- [20] M. Torres, G. Meruane, T. Graber, P. Gutierrez y M. Taboada, «Recovery of nitrates from leaching solutions using seawater,» de *Hydrometallurgy*, 2013, pp. 113 - 114.
- [21] Philippe y D. Pozzo, «In sal o desal; Sea water supply options for the Mining Industry,» de *WIM 2010 Proceeding of the 2nd Internatonal Congress on Water Management in the Mining Industry*, Santiago de Chile, 2010, pp. 13 - 20.
- [22] C. Cheng y F. Lawson, «The kinetics of leaching chalcocite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions,» de *Hydrometallurgy*, 1991, pp. 249 - 268.
- [23] C. Cheng y F. Lawson, «The kinetics of leaching covellite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions,» de *Hydrometallurgy*, 1991, pp. 269 - 284.
- [24] M. Ruiz, S. Honores y R. Padilla, «Leaching Kinetics of digenite concentrate in oxygenated chloride media at ambient presurre,» de *Metallurgical and Materials Transactions*, 1998, pp. 961 - 969.
- [25] R. Vracar, I. Parezanovic y K. Cerovic', «Leaching of copper (I) sulfide in calcium chloride solution,» de *Hydrometallurgy*, 2000, pp. 261 - 267.
- [26] T. Deng, Y. Lu, Z. Wen y D. Liu, «Oxygenated chloride-assisted leaching of copper residue,» de *Hydrometallurgy*, 2001, pp. 23 - 30.
- [27] J. Viñals, A. Roca, M. Hernandez y O. Benavente, «Topochemical transformation of enargite into copper oxide by hypochlorite leaching,» de *Hydrometallurgy*, 2003, pp. 183 - 193.
- [28] R. Padilla, D. Girón y M. Ruiz, «Leaching of enargite in H₂SO₄ - NaCl - O₂ media,» de *Hydrometallurgy*, 2005, pp. 272 - 279.
- [29] G. Senanayake, «Chloride assisted leaching of chalcocite by oxygenated sulphuric acid via Cu (II) - OH - Cl,» de *Minerals Engineering*, 2007, pp. 1075 - 1088.

- [30] G. Senanayake, «A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations,» de *Hydrometallurgy*, 2009, pp. 21 - 32.
- [31] N. Hiroyoshi, M. Hirota, T. Hirajima y M. Tsunekawa, «A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching,» de *Hydrometallurgy*, 1997, pp. 37 - 45.
- [32] N. Hiroyoshi, M. Hirota, T. Hirajima y M. Tsunekawa, «A model for ferrous - promoted chalcopyrite leaching,» de *Hydrometallurgy*, 2000, pp. 31 - 38.
- [33] N. Hiroyoshi, M. Hirota, T. Hirajima y M. Tsunekawa, «Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions,» de *Hydrometallurgy*, 2001, pp. 185 - 197.
- [34] N. Hiroyoshi, M. Hirota, T. Hirajima, M. Tsunekawa y M. Arai, «A new model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions,» de *Hydrometallurgy*, 2002, pp. 257 - 267.
- [35] D. Dreisinger y N. Abed, «A fundamental study of reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis,» de *Hydrometallurgy*, 2002, pp. 37 - 57.
- [36] A. Elsherief, «The influence of cathodic reduction , Fe^{2+} and Cu^{2+} ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution,» de *Minerals Engineering*, 2002, pp. 215 - 223.
- [37] E. Córdoba, J. Muñoz, M. Blázquez, F. González y A. Ballester, «Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects,» de *Hydrometallurgy*, 2008, pp. 81-87.
- [38] E. Córdoba, J. Muñoz, M. Blázquez, F. González y A. Ballester, «Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential,» de *Hydrometallurgy*, 2008, pp. 88 - 96.

- [39] E. Córdoba, J. Muñoz, M. Blázquez, F. González y A. Ballester, «Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process,» de *Hydrometallurgy*, 2008, pp. 97 - 105.
- [40] C. Sequeira, D. Santos, Y. Chen y G. Anastassakis, «Chemical metathesis of chalcopyrite with regards to hindered dissolutions,» de *International Journal of Mineral Processing*, 2008, pp. 1 - 17.
- [41] G. Viramontes-Gamboa, M. Peña-Gomar y D. Dixon, «Electrochemical hysteresis and bistability in chalcopyrite passivation,» de *Hudrometallurgy*, 2010, pp. 140 - 147.
- [42] J. Li, N. Kawashima, K. Kaplun, V. Absolon y A. Gerson, «Chalcopyrite leaching: The rate controlling factors,» de *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, pp. 2881 - 2893.
- [43] S. Koleini, M. Jafarian, M. Abdollahy y V. Aghazadeh, «Galvanic leaching of chalcopyrite in atmospheric pressure and sulfate media: kinetic and surface studies,» de *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, pp. 5997 - 6002.
- [44] R. Johnsn y E. Coltrinari, «Recovery of copper from chalcopyrite utilizin copper sulfate leach,» de *Google Patents*, 1976.
- [45] F. Baczek, B. Wojcik, A. Jueschke, D. Lewis, J. Otto y L. Tuttle, «Recovery copper from chalcopyrite concentrate,» de *Google patents*, 1981.
- [46] J. Miller y G. Simkovich, «Enhanced leaching of minerals which form product layers,» de *Google Patents*, 1982.
- [47] W. Duyvestyn y R. Hickman, «Treatment of copper sulfide concentrates,» de *Google Patents*, 1993.
- [48] D. Jones, «Hydrometallurgical copper extraction process,» de *Google Patents*, 1993.
- [49] A. Pinches, P. Myburgh y C. V. d. Merwe, «Process for the rapid leaching of Chalcopyrite in the absence of catalysts,» de *Google Patents*, 2001.

- [50] A. Parker, R. Paul y G. Power, «Electrochemical aspects of leaching copper from chalcopyrite in ferric and cupric salt solutions,» de *Australian Journal of Chemistry*, 1981, pp. 13 - 34.
- [51] F. Barriga, I. Palencia y F. Carranza, «The passivation of chalcopyrite subjected to ferric sulfate leaching and its reactivation with metal sulfides,» de *Hydrometallurgy*, 1987, pp. 159 - 167.
- [52] T. Hirato, H. Majima y Y. Awakura, «The leaching of chalcopyrite with cupric chloride,» de *Metallurgical and Materials Transactions*, 1987, pp. 31 - 39.
- [53] M. O'Malley y K. Liddell, «Leaching of CuFeS₂ by aqueous FeCl₃, HCl, NaCl: Effects of solution composition and limited oxidant,» de *Metallurgical and Materials Transactions*, 1987, pp. 505 - 510.
- [54] T. Havlik, M. Skrobjan, P. Balaz y R. Kammel, «Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride,» de *International Journal of Mineral Processing*, 1995, pp. 61 - 72.
- [55] Z. Lu, M. Jeffrey y F. Lawson, «An electrochemical study of effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions,» de *Hydrometallurgy*, 2000, pp. 61 - 72.
- [56] Z. Lu, M. Jeffrey y F. Lawson, «The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions,» de *Hydrometallurgy*, 2000, pp. 189 - 202.
- [57] M. Lundstrom, J. Aronaa, O. Forsén, O. Hyvarinen y M. Barker, «Leaching of Chalcopyrite in cupric chloride solution,» de *Hydrometallurgy*, 2005, pp. 89 - 95.
- [58] M. Al-Harashsheh, S. Kingman y A. Al-Harashsheh, «Ferric chloride leaching of chalcopyrite : Synergetic effect of CuCl₂,» de *Hydrometallurgy*, 2008, pp. 89 - 97.

- [59] M. Carneiro y V. Leao, «The role of sodium chloride on surface properties of Chalcopyrite leaching in cupric chloride solution,» de *Hydrometallurgy*, 2007, pp. 73 - 82.
- [60] K. Yoo, S. Klim, J. Lee, M. Ito, M. Tsunekawa y N. Hiroyoshi, «Effect of chloride ions on leaching rate of chalcopyrite,» de *Minerals Enineering*, 2010, pp. 471 - 477.
- [61] R. Winand, «Chloride hydrometallurgy,» de *Hydrometallurgy*, 1991, pp. 285 - 316.
- [62] C. Nila y I. Gonzalez, «Thermodynamics of Cu - H₂SO₄ - Cl⁻ - H₂O and Cu - NH₄Cl - H₂O based on predominance - existence diagrams and Pourbaix - type diagrams,» de *Hydrometallurgy*, 1996, pp. 63 - 82.
- [63] O. Herreros, R. Quiroz, H. Longueira, G. Fuentes y J. Viñals, «Leaching of djurleite in Cu²⁺/Cl⁻ media,» de *Hydrometallurgy*, 2006, pp. 32 - 39.
- [64] O. Herreros y J. Viñals, «Leaching of sulfide copper ore in a NaCl - H₂SO₄ - O₂ media with acid pre-treatment,» de *Hydrometallurgy*, 2007, pp. 260 - 268.
- [65] G. Puvvada, R. Sridhar y V. Lakshmanan, «Chloride metallurgy: PGM recovery and titanium dioxide production,» de *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2003, pp. 38 - 41.
- [66] G. Senanayake, «Review of theory and practice of measurin proton activity and pH in concentraded chloride solutions and application to oxide leaching,» de *Minerals Engineering*, 2007, pp. 634 - 645.
- [67] M. Michilla, «Proceso Cuprochlor,» de *Minería Chilena*, 2001, pp. 41 - 46.
- [68] F. Aroca y J. Jacob, «Hydroprocess 2012 Proceedings of the 4th International Seminar on Process Hydrometallrugy,» de *In CuproChlor a hydrometallurgical technology for mineral sulphides leaching*, Santiago de Chile, 2012, pp. 96 - 180.

- [69] M. Rauld, S. Bustos, R. Reyes, F. Arriagada, H. Neuburg, M. Ruiz, J. Rojas, M. Jo, H. Yañez y R. Espejo, «Metodo para mejorar propiedades hidrodinámicas de lechos aglomerados de minerales chancado finos para ser lixiviados en pila mediante un agente aglomerante que contiene en si mismo un elemento catalizador para las reacciones de recuperacion de cobre,» 1997.
- [70] R. Vracar, I. Parezanovic y P. Cerovic, «Leaching of copper (I) sulfide in calcium chloride solutions,» de *Hydrometallurgy*, 2000, pp. 261 - 267.
- [71] C. Chile, «Sulfuros Primarios: Desafíos y Oportunidades,» 2017.
- [72] F. A. H. A. P. M. Jimenez A., «Precipitación y Maduración de Natrojarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_6$ a Temperatura Ambiente,» *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, p. Macla N°15, 2011.
- [73] «Una Minería que Mira al Mar,» de *I+D+i*, Investigación y Desarrollo en la Universidad de Concepcion , 2011, pp. 52 - 53.
- [74] O. Herreros, G. Fuentes, C. Salazar y J. Viñals, «Revisión bibliografica de la lixiviacion de especies sulfuradas de cobre en sistema de cloruro,» de *Innovación*, 2004, pp. 49 - 61.
- [75] S. Wang, «Copper leaching from chalcopyrite concentrates,» de *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2005, pp. 48 - 51.
- [76] J. Limpo, J. Figueiredo, S. Amer y A. Luis, «The CENIM-LNETI process: a new process for the hydrometallurgical treatment of complex sulphides in ammonium chloride solutions,» de *Hydrometallurgy*, 1992, pp. 48 - 51.
- [77] R. Dalton, G. Diaz, R. Price y A. Zunkel, «The Cuprex metal extraction process: recovering copper from sulfides ore,» de *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 1991, pp. 51 - 56.

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

- [78] I. Copper, «El proceso de cobre Intec. Produccion de cobre superior y sostenible,» 2001.
- [79] T. C. Limited, «El proceso CESL. Una alternativa medio ambiental superior a la fundición.».
- [80] O. Hyvarinen y M. Hamalainen, «HydroCopper: a new technology producing copper directly from concentrate,» de *Hydrometallurgy*, 2005, pp. 61 - 65.

ANEXOS.

Anexo A. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE PLS Y REFINO PLANTA.

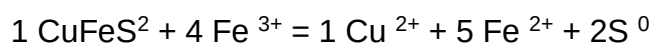
La caracterización química del PLS y refino de planta de la Minera Zaldivar se presenta en la siguiente

Tabla A.1. Caracterización química del PLS y refino de planta

Solución	[Cl] gpl	[Cu ²⁺] gpl	Eh mV	[Fe ²⁺] gpl	[Fe _{Total}] gpl	[H ₂ SO ₄] gpl	pH	[Fe ³⁺] gpl
PLS	1,09	1,53	615,00	1,83	3,43	1,06	2,24	1,60
Refino	1,13	0,13	630,00	1,69	3,35	3,96	1,70	1,66

Anexo B. CALCULO DE FÉRRICO ESTEQUIÓMETRICO.

Se calcula la cantidad de Férrico utilizando las siguientes reacciones:



La cantidad de moles en cada reacción, se utilizan las leyes de cobre %Cu_{CN} y %Cu_{Res}, se considera que las reacciones son completas es decir que todo el cobre como calcosina, covelina o calcopirita se transforma en iones cúprico.

Se considera una base de calculo 1 tonelada para tener datos en kg de férrico por tonelada de mineral.

Anexo C. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE MUESTRA.

Análisis, por microscopía óptica de luz transmitida, mineralógico petrográfico de los minerales estudiados.

Tabla A.2. Análisis Mineralógico Petrográfico de M1.

RECuento DE PUNTOS			
ESPECIES		FORMULA QUÍMICA	% VOL.
ARCILLAS	CAOLINITA	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1,65
	INDETERMINADA		2,75
BIOTITA		$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	11,54
CLORITA		$(\text{Fe}, \text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	6,59
CUARZO		SiO_2	17,03
FELD. K		KAlSi_3O_8	7,14
OX. FE		$\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	0,55
OPACOS			6,59
PLAGIOCLASA		$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$	21,98
SERICITA		$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	24,18
TOTAL			100,00

ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO CON REPOSO A 35°C PARA INCREMENTAR LA
EXTRACCIÓN DE COBRE DESDE MINERALES DE CALCOPIRITA Y CALCOSINA

Tabla A.3. Análisis Mineralógico Petrográfico de M2.

RECuento DE PUNTOS			
ESPECIES		FORMULA QUÍMICA	% VOL.
ARCILLAS	CAOLINITA	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	3,48
BIOTITA		$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	16,92
CUARZO		SiO_2	17,41
FELD. K		KAlSi_3O_8	15,42
OPACOS			3,98
PLAGIOCLASA		$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$	20,90
SERICITA		$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	21,89
TOTAL			100,00