UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES
VALPARAÍSO - CHILE

ANÁLISIS FISICOQUÍMICO SOBRE LA FACTIBILIDAD DE DISOLVER COBRE EN MEDIO NaCl + H_2SO_4 DESDE UNA ESCORIA TIPO OLIVÍNICA

Trabajo de memoria de titulación presentado en conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para optar al título de Ingeniero Civil Metalúrgico

PROFESOR PATROCINANTE : JUAN PATRICIO IBÁÑEZ

PEDRO ALEJANDRO SCHERER WITTO

2022

RESUMEN

Las escorias de cobre que se producen actualmente en las fundiciones suelen tener una estructura fayalítica, dado que el principal fundente utilizado corresponde a SiO_2. Estas escorias destacan por su alta viscosidad debido a que forman una red de cadenas poliméricas, las cuales pueden alojar partículas de mata en zonas donde al ácido se le dificulta penetrar y disolver el cobre contenido.

La propuesta de trabajo comienza con la modificación de la estructura fayalítica de la escoria a una estructura olivínica, la cual se obtiene adicionando CaO también como fundente, con una composición de 38 % FeO, 32 % SiO_2 y 30 % CaO. La adición de CaO modifica la matriz al romper las cadenas poliméricas, liberando las partículas de cobre para poder ser disueltas por el ácido.

A través de simulaciones en HSC6 y PHREEQC se analiza la factibilidad de disolución de cobre desde la escoria olivínica en medio cloruro-sulfato. Se plantean las reacciones principales que dominan el proceso, se caracterizan la solución lixiviante y PLS, y se simula la cinética a diferentes $[Cu^{+2}]$, $[Cl^{-}]$, potencial oxidante, acidez y temperatura.

Según los resultados obtenidos, sí es factible procesar escorias olivínicas por vía hidrometalúrgica. La disolución ácida de olivino resulta ser más espontánea que la de fayalita. Además, el aumento de $[Cl^{-}]$ conlleva a mejoras en la extracción de cobre y sin aumentar tanto la de fierro, ya que el aumento de 10 a 35 [g/L] de cloruro aumenta de 74 % a 96 % la extracción de cobre y sólo de 25 % a 27 % la de fierro. Sin embargo, el PLS obtenido queda con 0,9 [g/L] de cobre total y 9,5 [g/L] de fierro total. Dentro de las variables estudiadas en la cinética, en todos los casos se vio una alta influencia, menos con el potencial oxidante. Esto último se contrapone con la literatura estudiada, ya que se ha reportado que el uso de H_2O_2 genera muy buenos resultados en extracción de cobre desde diferentes tipos de escoria, y con buena selectividad sobre el fierro.

ABSTRACT

The copper slags currently produced in foundries usually have a fayalitic structure, since the main flux used corresponds to SiO_2. These slags stand out for their high viscosity due to the fact that they form a network of polymeric chains, which can capture particles of matte in areas where it is difficult for the acid to penetrate and dissolve the contained copper.

The work proposal begins with the modification of the fayalitic structure of the slag to an olivine structure, which is obtained by adding CaO also as a flux, with a composition of 38 % FeO, 32 % SiO_2 and 30 % CaO. The addition of CaO modifies the matrix by breaking the polymer chains, releasing the copper particles to be dissolved by the acid.

Through simulations in HSC6 and PHREEQC, the feasibility of dissolution of copper from olivine slag in chloride-sulphate medium is analyzed. The main reactions that dominate the process are set, the leaching solution and PLS are characterized, and the kinetic at different [Cu^{+2}], [Cl^{-}], oxidizing potential, acidity and temperature is simulated.

According to the results obtained, it is feasible to process olivine slags by hydrometallurgical process. The acid dissolution of olivine turns out to be more spontaneous than that of fayalite. In addition, the increase in [Cl^{-}] leads to improvements in copper extraction without increasing iron extraction, since the increase from 10 to 35 [g/L] of chloride increases copper extraction from 74 % to 96 % and only from 25 % to 27 % iron extraction. However, the PLS obtained is left with 0.9 [g/L] of total copper and 9.5 [g/L] of total iron. Among the variables studied in the kinetics, a high influence was observed in all cases, except for the oxidizing potential. The latter is in contrast with the literature studied, since it has been reported that the use of H_2O_2 generates very good results in copper extraction from different types of slag, and with good selectivity on iron.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN **1**

1.1. PIROMETALURGIA Y GENERACIÓN DE ESCORIA 1

1.2. ESCORIA DE COBRE 3

1.3. LIMPIEZA DE ESCORIA DE COBRE 4

1.4. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA 5

1.5. HIPÓTESIS 5

1.6. OBJETIVOS 6

1.6.1. OBJETIVO GENERAL 6

1.6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 6

2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO **7**

2.1. ESCORIA DE COBRE 7

2.1.1. COBRE EN LA ESCORIA 7

2.1.2. ESTRUCTURA ESCORIA DE COBRE 8

2.1.3. MODIFICACIÓN ALCALINA DE LA ESTRUCTURA DE ESCORIA . . 11

2.2. LIXIVIACIÓN DE COBRE 15

2.2.1. ANTECEDENTES GENERALES DE LIXIVIACIÓN 15

2.2.2. CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN 17

2.2.3. LIXIVIACIÓN DE SULFUROS: PASIVACIÓN 19

2.2.4. LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORURO SULFATO 20

2.2.5. TERMODINÁMICA DE DISOLUCIÓN EN MEDIO CLORURADO . . . 23

2.2.6. LIXIVIACIÓN DE ESCORIA DE COBRE 27

2.2.6.1. DISOLUCIÓN DE CALCOCINA 28
2.2.6.2. DISOLUCIÓN DE OLIVINOS 32

3. METODOLOGÍA DE TRABAJO 40

4. RESULTADOS 44

4.1. REACCIONES RELEVANTES DE DISOLUCIÓN DE COBRE 44
4.2. CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIÓN LIXIVIANTE 52
4.2.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO 53
4.2.2. EFECTO DE LA ACIDEZ 62
4.2.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA 66
4.3. CARACTERIZACIÓN PLS 70
4.4. CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DE ESCORIA OLIVÍNICA DE COBRE 77
4.4.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE IÓN CÚPRICO . . . 79
4.4.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE IÓN CLORURO . . . 79
4.4.3. EFECTO DE LA ACIDEZ 80
4.4.4. EFECTO DEL POTENCIAL OXIDANTE 81
4.4.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA 82
4.5. PROPUESTA EXPERIMENTAL 83

5. CONCLUSIONES 85

REFERENCIAS 87

ÍNDICE DE TABLAS

4.1. Reacciones pretratamiento químico 44

4.2. Disociación de ácido sulfúrico y clorhídrico 45

4.3. Generación de complejos cúpricos de cloro 46

4.4. Generación de complejos cuprosos de cloro 46

4.5. Disolución de calcocita (Cu_2S) en medio clorurado 48

4.6. Disolución de covelita (CuS) en medio clorurado 50

4.7. Oxidación de cloruro cuproso (CuCl) 50

4.8. Disolución de fayalita, magnetita y olivino en medio clorurado 51

4.9. Disolución de mineral por acción de la cupla Fe(III)/Fe(II) 52

4.10. Potencial oxidante de diferentes cuplas Cu(II)/Cu(I) 57

4.11. Concentraciones obtenidas en el PLS con diferentes $[Cl^-]$ 74

4.12. Mapa experimental propuesto para el estudio de disolución de cobre desde una escoria con matriz olivínica 84

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Agregado de sulfuros de cobre que conforman una partícula de gran tamaño [1]. . . 8

2.2. Esquema de estructura de las cadenas que conforman un nesosilicato. En este caso los puntos negros son oxígeno y las x el catión, es decir, Fe^{+2} [2]. 9

2.3. Bloque de escoria, es posible ver a nivel macro como a medida que se aleja de la zona expuesta al aire, las partículas de cobre aumentan su tamaño [1]. 10

2.4. Microestructura bloque de escoria. A: parte inferior, B: parte superior. F: Fayalita, G: Fase vítrea, S: Magnetita, P: Poros, C: Cobre. [1]. 11

2.5. Microestructura diferentes escorias. A = Escoria de conversión, B = Escoria de fusión, C = Escoria de horno eléctrico, D = Escoria granulada [3]. 12

2.6. Estructura molecular de los silicatos según los cationes que lo componen [4]. . . . 13

2.7. Efecto de la adición de CaO (óxido básico) a la estructura de silicatos [5]. 14

2.8. Diagrama ternario $CaO - FeO - SiO_2$ [6] 15

2.9. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-O-S a 25 °C. [7]. 16

2.10. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-O-S-Fe a 25 °C. [7]. 17

2.11. Modelo del núcleo sin reaccionar [8]. 18

2.12. Efecto de la concentración de NaCl en la extracción de cobre [9]. 21

2.13. Efecto de la concentración de NaCl en la extracción de cobre [9]. 22

2.14. Micrografías SEM del subproducto sulfurado que se genera en la lixiviación de calcopirita [10]. 22

2.15. Efecto de la $[Cl^-]$ y de el potencial de equilibrio del sistema sobre los campos de estabilidad de los diferentes complejos de cobre [11]. 24

2.16. Diagrama Pourbaix Cu-Cl-H_2O, 25°C, concentraciones molares unitarias, presión atmosférica [11]. 27

2.17. Efecto del lavado del sólido con un solvente capaz de retirar la capa de azufre [12]. 29

2.18. Efecto del % de oxígeno presente en el aire inyectado al reactor [12]. 31

2.19. Efecto la concentración de ión cloruro en la disolución de calcocita [12]. 32

2.20. Potencial de las cuplas y de la oxidación de minerales en función de la concentración de ión cloruro. (▲) Cu^{2+}/Cu^{+}, (♦) Fe^{3+}/Fe^{2+}, (■) oxidación CuS, (•) oxidación Cu_2S [13]. 33

2.21. Efecto del potencial de la solución, se observa cómo este es determinante para que la segunda etapa pueda proceder. (▲) 550 [mV], (■) 600 [mV], (•) 500 [mV] con aumento a 550 [mV] tras 400 [h] [13]. 34

2.22. Efecto del pH y temperatura en la velocidad de disolución de forsterita [14]. 35

2.23. Recopilación de resultados experimentales de la velocidad de disolución de diferentes minerales olivínicos a 25 [°C] [15]. 37

2.24. Arreglo logarítmico lineal de Arrhenius para la etapa de control por reacción química [16]. 38

2.25. Arreglo logarítmico lineal de Arrhenius para la etapa de control difusión por capa reaccionada [16]. 39

4.1. Campo de estabilidad de los complejos cloro-cobre según $[Cl^{-}]$ y Eh [11]. 49

4.2. Generación de ácido clorhídrico a partir de la adición de NaCl a solución ácida de H_2SO_4 54

4.3. Especiación de la cupla de cobre Cu(II)/Cu(I) en función de $[Cl^{-}]$ 55

4.4. Razón entre el ión Cu^{+} libre y el total de especies Cu(I) 56

4.5. Efecto de $[Cl^{-}]$ en el potencial oxidante de la solución 57

4.6. Razón entre el ión Cu^{2+} libre y el total de especies Cu(II) 58

4.7. Efecto del ión cloruro en la acidez de la solución lixiviante 59

4.8. Concentración de productos de la disociación de H_2SO_4 59

4.9. Especiación de los complejos Cu(I)-Cl en función de la concentración de cloruro . 60

4.10. Especiación de los complejos Cu(II)-Cl en función de la concentración de cloruro . 61

4.11. Comparación entre las principales especies cúpricas presentes en la solución lixiviante. 62

4.12. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl para diferentes $[Cl^{-}]$ [17]. 63

4.13. Especiación de la cupla de cobre en función de la acidez de la solución. 63

4.14. Especiación de la cupla de cobre en función de la acidez de la solución. 64

4.15. Especiación de las especies iónicas Cu(II) en función de la acidez de la solución. . 65

4.16. Especiación de las especies iónicas Cu(I) en función de la acidez de la solución. . . 65

4.17. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl a 25 y 50 °C [17]. 66

4.18. Comparación de la especiación de complejos Cu(I)-Cl a 25 (izq) y 50°C (der) . . . 67

4.19. Comparación de la especiación de complejos Cu(II)-Cl a 25 (izq) y 50°C (der) . . . 67

4.20. Fracción molar en solución de los principales agentes oxidantes a 25 (izq) y 50°C (der) 68

4.21. Especiación de la cupla de cobre a 25 (izq) y 50°C (der) 69

4.22. Potencial oxidante de la solución lixiviante a 25 y 50°C 70

4.23. Variación del % de extracción de cobre y fierro según la $[Cl^{-}]$ 74

4.24. Especiación de la cupla de cobre en PLS tras lixiviación sulfato-clorurada 75

4.25. Especiación del ión cuproso en PLS tras lixiviación sulfato-clorurada 75

4.26. Especiación del ión cúprico en PLS tras lixiviación sulfato-clorurada 76

4.27. Especiación del ión ferroso en PLS tras lixiviación sulfato-clorurada 76

4.28. Se muestran los minerales que probablemente precipitan desde la solución 77

4.29. Simulación de la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica con las condiciones base expuestas anteriormente 78

4.30. Efecto de $[Cu^{+2}]_i$ en la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica . . 79

4.31. Efecto de $[Cl^{-}]_i$ en la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica . . 80

4.32. Efecto de la acidez en la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica . 81

4.33. Efecto del potencial oxidante en la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica 82

4.34. Efecto de la temperatura en la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica 83

INTRODUCCIÓN

El cobre en la corteza terrestre se presenta mayoritariamente como un sulfuro y en menor grado como óxido. En el primer caso como principales ejemplos se tiene a la calcopirita o bornita (sulfuros primarios) y la calcosina o covelina (sulfuros secundarios), y sus yacimientos están presentando una disminución de la ley, la cual está bajando de 0,8 %. Cuando la ley de mineral está bajo un 0,5 % se suele definir como mineral de baja ley y su procesamiento se torna complejo. La producción de cobre a partir de estos minerales sulfurados sigue la ruta pirometalúrgica, que consta de un proceso de conminución, concentración por flotación, fundición y electrorrefinación. Por el lado de los óxidos, donde se encuentran los carbonatos, sulfatos, silicatos (por ejemplo, malaquita, brochantita y crisocola, respectivamente), se procesan por vía hidrometalúrgica, es decir, un proceso de disolución selectiva, purificación y concentración, y finalmente recuperación por electrólisis para obtener cátodos. Los sulfuros secundarios se pueden procesar por esta ruta, cuando por su ley no se les permite ser procesados por pirometalurgia.

1.1 PIROMETALURGIA Y GENERACIÓN DE ESCORIA

La mayoría de las menas de cobre son del tipo Cu-Fe-S, dando origen a minerales que no son fáciles de disolver por medios acuosos, por lo que se traza un proceso de conminución y flotación para generar un concentrado, el cual se funde, y este producto fundido se convierte en cobre impuro, para finalmente refinarlo a fuego y electrolíticamente, obteniendo cátodos de cobre de alta pureza. Es durante el proceso de fusión y conversión donde el cobre se purifica desde un 30 % a un valor mayor a 99,95 %, ya sea por pirorefinación o refinación electrolítica, generando así un gran volumen de escoria y gases, de hecho, por cada tonelada de cobre producida, se generan cerca de 2,2 toneladas

de escoria, y además, cada año se generan cerca de 25 millones de toneladas a nivel mundial de este deshecho [18, 19].

El proceso de fundición consta de alimentar grandes hornos con el concentrado de cobre, el cual se lleva a una temperatura cercana a los 1250 °C para fundirse, además se adiciona aire enriquecido para oxidar al Fe y S, generando 3 fases: eje o mata rico en cobre, constituida por Cu_2S y FeS, la escoria consituida principalmente por sílice, óxidos de hierro, aluminio, magnesio, entre otros, y los gases de salida, ricos en SO_2. Para formar la escoria se agrega SiO_2 como fundente, y su asociación con los con los óxidos de fierro forma la fayalita. Las siguientes reacciones, que resumen de buena manera al proceso de fusión, son exotérmicas, por lo que contribuyen al aumento de temperatura del horno:

$$\mathrm{CuFeS_2(s) + O_2(g) \longrightarrow (Cu, Fe, S)_{mata} + FeO_{escoria} + SO_2(g)} \tag{1.1}$$

$$\mathrm{2\,FeO\,(s) + SiO_2\,(s) \longrightarrow 2\,FeO \cdot SiO_2\,(l)} \tag{1.2}$$

La mata y la escoria, que se separan espontáneamente debido a su diferencia en densidad, se retiran del horno por conductos separados, la escoria se envía a tratamiento para recuperar el cobre, y la mata pasa al proceso de conversión. Por otro lado, los gases son enviados a la planta de tratamiento para producir ácido sulfúrico.

La conversión de la mata fundida en cobre impuro se logra mediante la adición de aire enriquecido para remover la totalidad del Fe y S a través de su oxidación, lo cual ocurre en dos etapas:

I. Formación de escoria para eliminar FeS:

$$\mathrm{2\,FeS\,(l) + SiO_2(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,FeO \cdot SiO_2(l) + SO_2(g) + Q} \tag{1.3}$$

II. Formación de cobre blíster:

$$\mathrm{Cu_2S\,(l) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Cu\,(l) + SO_2(g) + Q} \tag{1.4}$$

Ambas reacciones son exotérmicas, esto hace que la conversión sea un proceso autógeno, es decir, que no requiere adición de combustible para mantener la temperatura de operación del horno convertidor (1200 °C). La transición de la etapa (i) a la (ii) se da cuando el contenido de Fe es menor al 1 % y la etapa (ii) comienza a finalizar cuando el S llega al 0,02 %. La escoria producida se envía a tratamiento de recuperación de cobre y los gases a la planta de ácido sulfúrico [7].

1.2 ESCORIA DE COBRE

A lo largo de la producción de cobre a través de la historia, la escoria se ha considerado como un residuo metalúrgico masivo, el cual se deposita directamente en vertederos autorizados. Al ser un pasivo ambiental relativamente estable, este puede quedar por tiempo indefinido, en Chile hay vertederos que datan de hace más de 150 años, y dado que las políticas de cierre de faena no tenían grandes consideraciones con los residuos, estos quedaron abandonados. Un estudio de caracterización de estas escorias abandonadas, en el que se estima un total de 3,5 millones de toneladas, muestran que estas presentan un contenido de CuO entre un 0,6 y 1,2 %, y además algunas tienen altos niveles de Ca, lo que le otorga propiedades aptas para el uso en cementos, por lo que existe una posibilidad de rentabilidad económica [20].

Uno de estos vertederos, ubicado en el sector de Playa Negra, cerca del puerto de Caldera, Atacama, data de fines del siglo XIX. El hecho de estar depositado en una playa por tantos años, pasando por marejadas y tsunamis, ha logrado que esta se mezcle con la tierra y el mar, haciendo de este balneario un sitio no asociado al turismo. Se realizó un estudio ambiental del escorial, obteniéndose como resultado la presencia de metales pesados tanto en el mar como en la arena. Si bien los metales pesados en el mar están todos bajo los índices permitidos por la ley, el Pb se encuentra peligrosamente en el límite (0,11 mg/L), y, por otro lado, al examinar la arena de la playa, se ve que estas contienen una gran fracción de fierro (20 %). Cabe destacar que también se encontró trazas de antimonio, cadmio, arsénico, cobre, zinc, manganeso y plomo, tanto en el mar como en la arena [21].

En los últimos años, la escoria de cobre ha pasado a convertirse en una fuente secundaria de

metales (Cu, Ni, Co, Mo, Fe), con una composición, mineralogía y estructura variable según el proceso pirometalúrgico empleado y el modo de enfriamiento. Cuando el ambiente en los hornos fue muy oxidante, es posible encontrar el Cu en forma de CuO o Cu_2O, por otro lado, cuando hay mucha magnetita, hay más atrapamiento mecánico de mata, por lo que el cobre queda atrapado como gotitas de mata en forma de Cu_2S u otros sulfuros. Además, cuando el enfriamiento es muy rápido (escoria templada en agua) las partículas de cobre quedan finas y dispersas. Estudio de la escoria de El Teniente, Chile, muestra que el cobre presente es cercano al 0,9 %, es decir, mayor a los yacimientos de cobre actuales de Chile, y además con un contenido de molibdeno de 0,12 %. En esta escoria el cobre se encuentra en forma de sulfuro, con una estequiometría variable entre Cu-Fe-S, destacando la presencia de bornita, calcosina, digenita y calcopirita. La mayoría de las partículas contenedoras de cobre son agregados de varios sulfuros con un tamaño cercano a los 100 [um], pero fuera de este agregado suele quedar la calcopirita fina y dispersa, con un tamaño de partícula menor a 20 [um] [1].

1.3 LIMPIEZA DE ESCORIA DE COBRE

La limpieza de escoria de las fundiciones de Chile se logra mediante diferentes tecnologías, entre las que destacan el uso de hornos de limpieza de escoria (HLE) o eléctricos (HELE), ambos tienen como objetivo generar un ambiente reductivo para convertir la magnetita en óxido ferroso. En el caso del HLE la reducción se logra con la inyección de aire y combustible, y en el HELE con los electrodos de grafito, y una pequeña inyección de aire y combustible según sea necesario. También está la flotación de escorias, la cual genera un concentrado que se realimenta a la fusión. Requiere de control en el enfriamiento de escoria, para darle tiempo a las partículas de cobre de coalescer hasta un tamaño entre 40 y 100 [um], luego un proceso de chancado y molienda hasta obtener una granulometría cerca de 45 [um] [22]. En la División Chuquicamata de CODELCO funden el concentrado con un horno flash (HF) y 2 convertidores teniente (CT), y la conversión se realiza en 4 convertidores Perice-Smith (CPS). Para el tratamiento de la escoria generada se utilizan 1 HELE anexado a uno de los CT, y el resto de la escoria generada (HF, CT, CPS) en 2 HLE. La escoria generada por los HLE y HELE va a botadero [23]. En Caletones, El Teniente, CODELCO, la escoria se procesa mediante el uso de 4 HLE, que trabajan a una capacidad entre 3500 y 4000

[tpd] [22], pero existe además un proyecto que contempla la flotación de escorias, con el objetivo de reducir la emisión de arsénico y estar bajo la norma establecida en el 2013 por el Ministerio de Medio Ambiente [24].

1.4 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Las escorias de fundición son uno de los principales residuos industriales del país en la actualidad, cada año se generan cerca de 4,5 millones de toneladas que se acumulan en vertederos, existiendo un total de decenas de millones de toneladas, que se catalogan como “pasivos industriales”. Por ende, es necesario buscar la forma de establecer un proceso basado en economía circular, que considere un objetivo para la escoria generada. Entre esos objetivos se encuentra la opción de reutilizarla como material de construcción, cemento, abrasivos, u otro material en el que se pueda aprovechar los niveles de fierro y otros metales. Sin embargo, como país especializado en la extracción y comercio de cobre, es imperativo anexar un proceso que permita extraer el cobre presente en la escoria, ya que a botadero llegan con un porcentaje de cobre similar e incluso mayor al que existe en los yacimientos actuales.

Una alternativa para la recuperación del cobre destinado a botaderos es a través de un proceso de lixiviación. No obstante, la escoria producida presenta un carácter vítreo debido al sílice presente, lo cual le da un carácter refractario frente a los procesos de lixiviación. Sin embargo, la modificación del carácter vítreo de la escoria mediante un proceso de fusión alcalina con fundente en base a carbonatos podría generar una escoria con características más propicias para su disolución mediante una solución ácida.

1.5 HIPÓTESIS

Debido a la modificación de la estructura vítrea de la escoria fayalítica mediante un proceso de fusión alcalina, sería posible extraer el cobre contenido en ella mediante un proceso de lixiviación en medio cloruro sulfato.

1.6 OBJETIVOS

1.6.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar la factibilidad de disolver Cu en medio NaCl + H_2SO_4 desde una escoria tipo olivínica mediante una evaluación fisicoquímica teórica.

1.6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Plantear las reacciones relevantes del proceso de disolución de cobre esperadas desde el punto de vista fisicoquímico.
2. Caracterizar termodinámicamente la solución lixiviante y PLS en términos de pH, Eh y las concentraciones de Cu, Fe, NaCl y H_2SO_4 mediante software apropiado.
3. Modelar un proceso de disolución agitada a partir de los parámetros fisicoquímicos obtenidos en los objetivos específicos 1 y 2.
4. Proponer un reactor a escala piloto para validar el proceso definido en el objetivo específico 3.

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

2.1 ESCORIA DE COBRE

Se define a la escoria como una solución de óxidos fundidos, donde los más importantes (óxido ferroso y sílice) coexisten en forma de fayalita ($2FeO * SiO_2$). Además, contiene óxido férrico, alúmina, cal y magnesia. La estructura molecular de la escoria se define según los óxidos que la componen, los que se clasifican en óxidos ácidos, básicos y neutros. Los óxidos ácidos, como la sílice y alúmina, polimerizan y forman largas cadenas en la escoria fundida [7].

2.1.1 COBRE EN LA ESCORIA

Las pérdidas de cobre en la escoria son debido a la disolución de cobre en forma de ión cuproso o bien como atrapamiento mecánico de gotas de mata en la escoria. En el primer caso, lo que sucede es que un mal control y exceso de oxígeno en el sistema puede oxidar a la calcosina y convertirla en óxido cuproso, y también puede ser por una deficiencia de fundente, de manera que aumente la actividad del FeO y oxide a la calcosina.

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Cu_2O + 2\,SO_2 \tag{2.1}$$

$$FeO + Cu_2S \longrightarrow FeS + Cu_2O \tag{2.2}$$

Por otro lado, el atrapamiento mecánico se lleva a cabo mediante pequeñas gotas de mata que no alcanzan a sedimentar. Además del tamaño de las gotas, la sedimentación se dificulta con altas

temperatura y contenido de sílice en la mata, ya que esto aumenta su viscosidad. Un ambiente oxidante también genera problemas en el atrapamiento mecánico, porque propicia la formación de magnetita a partir de los óxidos ferrosos, aumentando aun más la viscosidad [7].

Por lo tanto, la especiación del cobre en la escoria está determinado por cómo haya sido el procedimiento de fusión y conversión, determinando así si el cobre se presenta como óxido o sulfuro.

En la mayoría de los casos, el cobre está presente como sulfuro y corbe metálico. En estudios previos se ha encontrado el cobre unido al fierro y azufre con estequiometría muy variable. Se ha podido indentificar bornita (Cu_5FeS_4), calcocita (Cu_2S), digenita (Cu_5S_9), calcopirita ($CuFeS_2$) y cobre metálico (Cu^0). Varios de estos minerales se suelen agrupar para formar las partículas de cobre, en tanto, la calcopirita se muestra dispersa en finas partículas, como es posible apreciar en la siguiente figura:

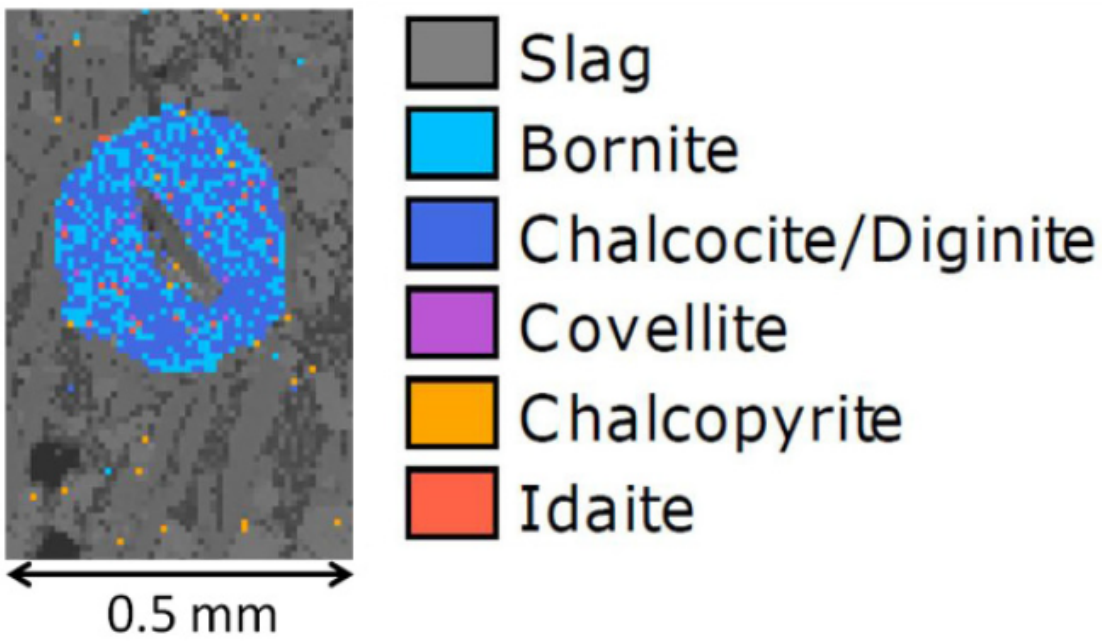


Figura 2.1: Agregado de sulfuros de cobre que conforman una partícula de gran tamaño [1].

2.1.2 ESTRUCTURA ESCORIA DE COBRE

Las cadenas poliméricas que caracterizan a la escoria fayalítica se forman debido a la capacidad del silicio de formar fuertes enlaces covalentes con el oxígeno, dando origen a la estructura de los

silicatos, un tetraedro con el silicio al centro y los oxígenos en los vértices, el cual tiene una carga negativa de -4, ya que cada oxígeno requiere de otro electrón para estabilizar electrónicamente a la estructura, entonces los tetraedros se unen con otros tetraedros adyacentes compartiendo oxígenos, generado una red tridimensional estable y de carga neutra. Sin embargo, la fayalita se clasifica más específicamente como un olivino (nesosilicato), que corresponden a silicatos que no comparten oxígenos entre tetraedros adyacentes, sino que se unen a través de un catión, en este caso, el Fe^{2+}. Como resultado se tiene un mineral de con un empaquetamiento atómico altamente compacto.

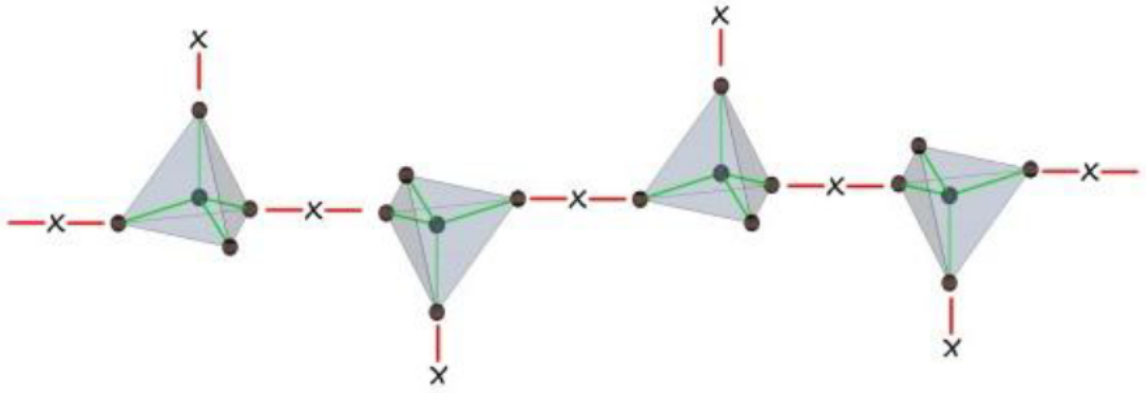


Figura 2.2: Esquema de estructura de las cadenas que conforman un nesosilicato. En este caso los puntos negros son oxígeno y las x el catión, es decir, Fe^{+2} [2].

La estructura de la escoria tiene directa relación con el método de enfriamiento empleado, dividiéndose en dos fases principales: cristalina y amorfa. La razón entre una estructura vítrea (amorfa) y una cristalina del sólido viene dada por la capacidad de este de reordenar sus átomos desde la fase líquida, donde un enfriamiento rápido (en agua, por ejemplo) tiene como resultado un alto porcentaje de fracción volumétrica vítrea [25].

Lo anterior se puede ejemplificar con un estudio de una escoria de Caletones, El Teniente CODELCO [1], que para solidificarla sólo se vertía sobre el botadero, dejando enfriar una capa de un espesor cercano a los 5 [cm]. Al ser enfriada al aire, comienza con alta velocidad, solidificando rápidamente, de manera que empieza a funcionar como aislante para la zona inferior, que se enfría lentamente. Esto genera una diferencia de tamaño de grano entre la zona expuesta al aire (superior) y la zona que queda aislada (infeior). Además, por la contracción volumétrica de la solidificación, se generan poros en la zona central de la pieza.

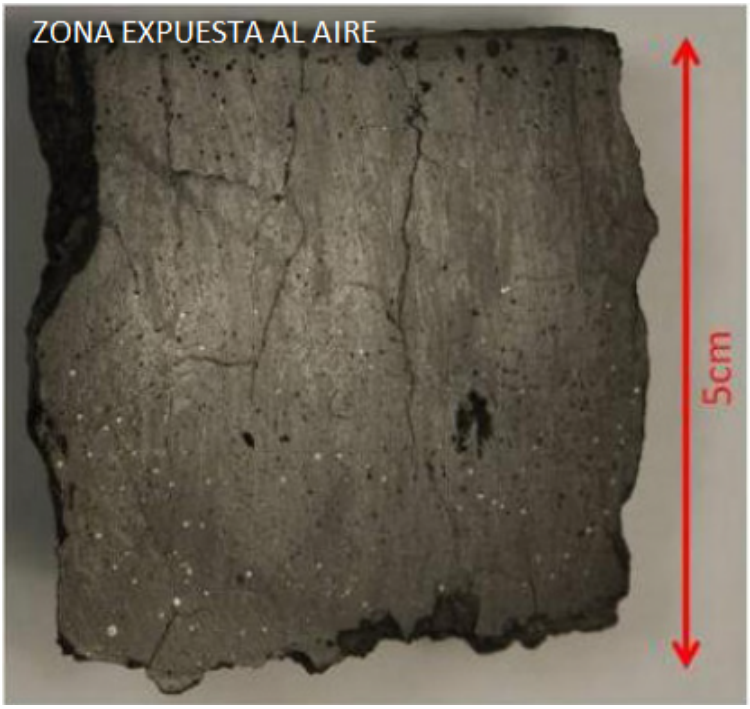


Figura 2.3: Bloque de escoria, es posible ver a nivel macro como a medida que se aleja de la zona expuesta al aire, las partículas de cobre aumentan su tamaño [1].

También es posible ver en la Figura 2.3 la diferencia de tamaño de las partículas de cobre (puntos blancos brillantes) entre la zona inferior y superior. En la zona superior no tienen tiempo de coalescer y solidifican como pequeñas partículas, mientras que al interior sí alcanzan a agruparse y formar grandes partículas de sulfuros, de tamaño >100 [um].

El enfriamiento relativamente rápido, sumado a la gran volumen de fayalita en el sólido, genera un mayor porcentaje volumétrico de fase vítrea. La morfología de los cristales de fayalita formados es de tipo dendrítica, con granos finos y alargados, por otra parte, la magnetita se presenta como partículas finas distribuidas entre la matriz fayalítica (Figura 2.4).

Las partículas de cobre están alojadas en la fase vítrea o entre los granos de fayalita y magnetita, lo que en un principio puede dificultar la penetración de un agente lixiviante para disolver al sulfuro de cobre. En la Figura 2.5 se muestra una comparación entre la microestructura de 4 escorias: de conversión (EC), de fusión en horno flash (EF), horno eléctrico de limpieza de escoria (HE), y escoria granulada (EG), provenientes de la Fundición Huelva, operada por Atlantic Copper S.A. [3]. Se puede observar que el cobre queda atrapado entre las estructuras antes mencionadas.

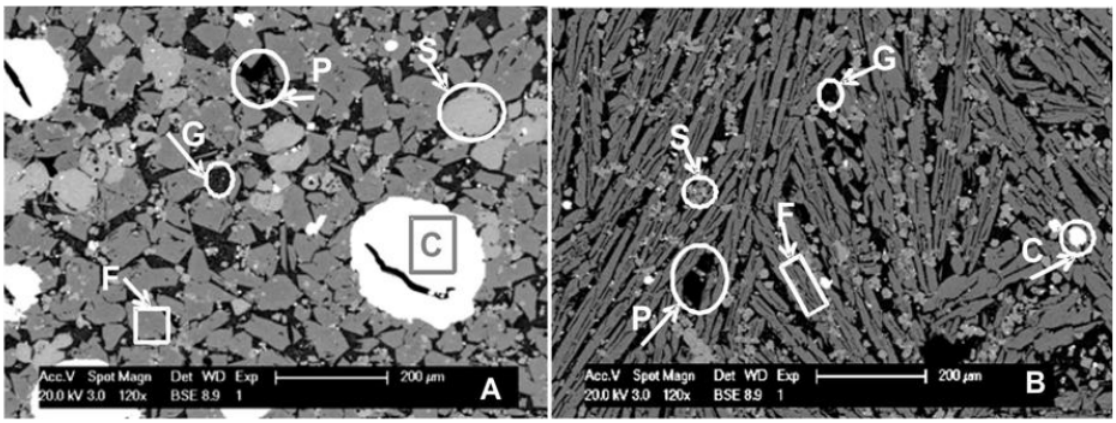


Figura 2.4: Microestructura bloque de escoria. A: parte inferior, B: parte superior. F: Fayalita, G: Fase vítrea, S: Magnetita, P: Poros, C: Cobre. [1].

En EC se puede ver, en mayor medida, fayalita (50-56 %) en forma de granos alargados, con los intersticios rellenos por material vítreo. También un gran porcentaje de magnetita (27-34 %), por lo que hay cobre en forma de mata atrapado. La magnetita se muestra como un cristal bien solidificado del orden de los 100 [um]. La cristalinidad de la magnetita sugiere que solidifica mucho antes que la fayalita, pues se forma desde los FeO que no se disuelven. En EF se ve un grano más acicular de fayalita, y la magnetita en forma de red, lejos de formar un grano bien estructurado, lo que indica una solidificación con un enfriamiento rápido. Además, en esta escoria el volumen de magnetita es cercano a un 11 %. En HE la estructura es similar a HF, pero los granos de fayalita son más predominantes, dado que equivalen a un 72-73 % del volumen, y la magnetita entre 6-8 %. Finalmente la EG presenta unas dendritas muy pequeñas de fayalita, y muy baja magnetita (<5 %), con una predominancia de fase vítrea. En todos los casos se ve una estructura con granos que ocultan al cobre.

2.1.3 MODIFICACIÓN ALCALINA DE LA ESTRUCTURA DE ESCORIA

La intención de la modificación alcalina es obtener una escoria olivínica, la cual se caracteriza de la forma $2(CaO, FeO)SiO_2$ [26]. Como se ha planteado anteriormente, la escoria de cobre puede presentar una estructura cristalina o amorfa (vítrea) según el tipo de enfriamiento empleado y qué tan violento sea este. Un enfriamiento lento produce una estructura en mayor porcentaje cristalina, y uno rápido favorece una estructura amorfa. Sin embargo, no es sólo el enfriamiento la única variable,

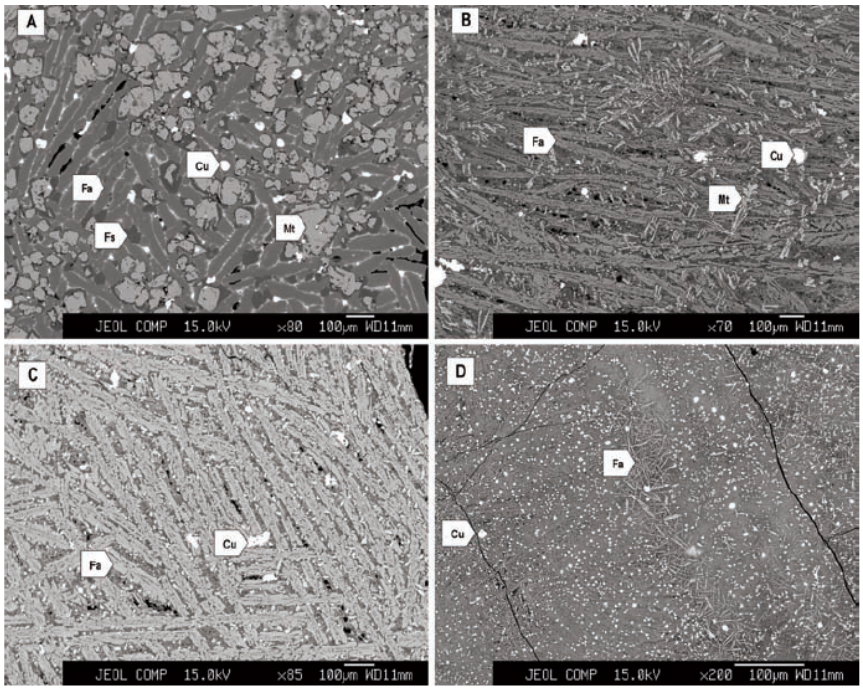


Figura 2.5: Microestructura diferentes escorias. A = Escoria de conversión, B = Escoria de fusión, C = Escoria de horno eléctrico, D = Escoria granulada [3].

también la composición, ya que la escoria tiene cerca de un 35-40 % sílice y 30-40 % óxido ferroso, por ende, se van a formar grandes cadenas poliméricas de fayalita, que se van a entrelazar formando una red tridimensional de alta viscosidad (a la que se suma la presencia de magnetita) capaz de atrapar a las partículas de cobre. Esto es debido a que la naturaleza de la sílice corresponde a la de un óxido ácido (al igual que la alúmina), que son los que polimerizan y forman largas cadenas. Esta naturaleza iónica de la escoria, compuesta por cationes (Fe^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}) y aniones ($O2^{-2}$, $SiO4^{-4}$), es la que determina el tipo de óxido en que se clasifica, según el grado de silicatos. La clasificación se puede observar en la Figura 2.6.

El grado de silicato o índice de silicatación (i) viene dado por la razón entre la cantidad de oxígeno en la sílice y el del resto de los óxidos que componen al sólido.

$$i = \frac{\text{O de } SiO_2}{\text{O de otros óxidos}} \tag{2.3}$$

Por otro lado, está el grado de saturación (r), que representa la fracción de óxidos básicos entre los

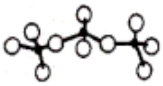
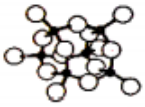
Tipo de Escoria	Grado de Silicato*	Ejemplos de Composiciones	Aniones Principales	Estructuras Moleculares	
Básica	< 1	$3FeO*SiO_2$ $2FeO*CaO*\ SiO_2$	O^{2-} ,SiO_4^{4-}		SiO_4^{4-}
Neutra	1	$2CaO*SiO_2$ $CaO*FeO*\ SiO_2$	SiO_4^{4-}		
		$4CaO*3\ SiO_2$ $2CaO*2FeO*3$ SiO_2	Cadena de aniones de silicato		$Si_3O_{10}^{8-}$
Acida	> 1	$4(CaO*\ SiO_2)$	Anillo de aniones de silicatos		$Si_4O_{12}^{8-}$
		$3(CaO*2SiO_2)$	Anillos de aniones de silicato conectados		$Si_6O_{15}^{6-}$

Figura 2.6: Estructura molecular de los silicatos según los cationes que lo componen [4].

óxidos ácidos, y se plantea de la forma:

$$r = \frac{\%\text{CaO} + \%\text{MgO} + \%\text{MnO} + \%\text{FeO}}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} \tag{2.4}$$

En este caso, cuando r>1 se considera a la escoria como un óxido básico, de manera que la estructura de los silicatos se va a mostrar principalmente como tetraedros aislados, y no habrá una predominancia de cadenas poliméricas de fayalita como en el caso de las escorias ácidas.

La incorporación de un óxido básico (CaO) a una escoria que ya tiene una estructura ácida olivínica (estructura de nesosilicato, Figura 2.2) provoca que se rompan las cadenas poliméricas, ya que el catión Ca^{+2} es capaz de romper los puentes de oxígeno que unen a toda la matriz. Además, considerando su gran tamaño (radio Ca^{+2} = 0,99 [Å], radio Fe^{+2} = 0,75 [Å]) se genera una distorsión en la estructura, como se muestra en el esquema de la figura siguiente:

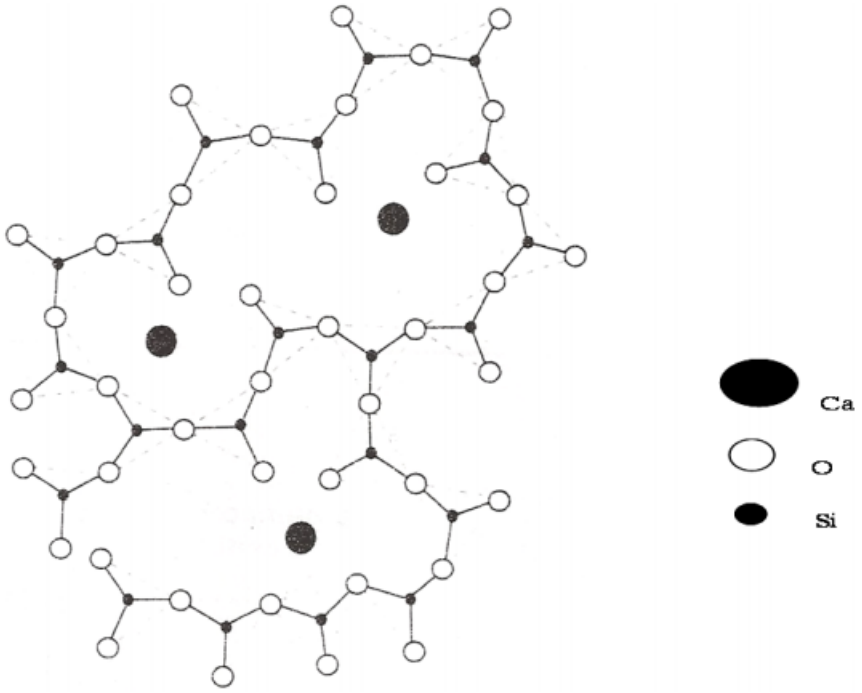


Figura 2.7: Efecto de la adición de CaO (óxido básico) a la estructura de silicatos [5].

Esta modificación de la estructura, en la que el Ca^{+2} irrumpe en la red y rompe los polímeros característicos de la fayalita, se logra por la acción del catión alcalino sobre el enlace Si-O-Si, generando enlaces Si-O-Ca, los que a diferencia del enlace Si-O-Fe, no se mezclan correctamente en la red amorfa. Además, la fuerza de enlace aumenta en el siguiente orden $Si - O - Ca < Si - O - Fe \ll Si - O - Si$ [27]. Todo esto hace que se genere un ambiente más abierto para que sea posible la acción de un agente lixiviante, es decir, favorece la disolución al tener enlaces más débiles y libera a las partículas de cobre para que puedan ser disueltas por la acción del ácido y así pueda extraerse de la escoria y recuperarse mediante vía hidrometalúrgica.

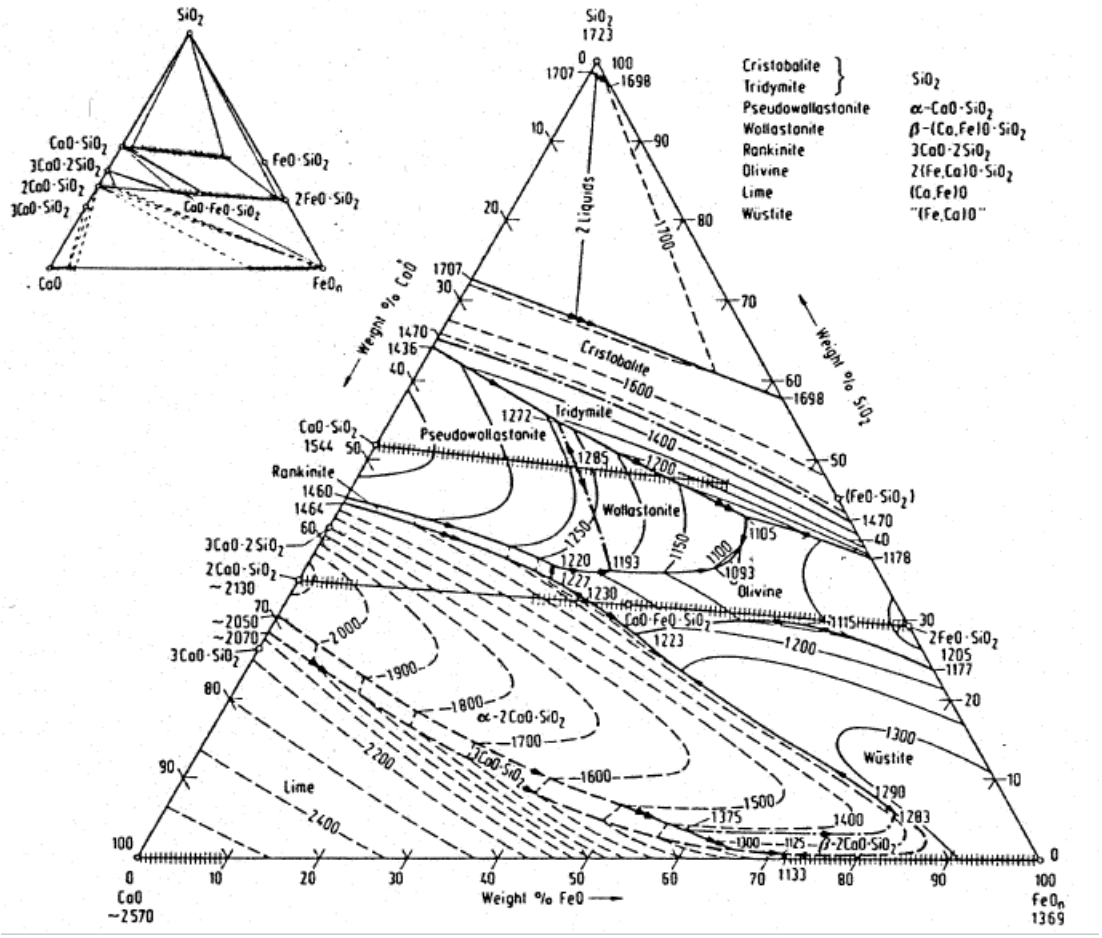


Figura 2.8: Diagrama ternario $CaO - FeO - SiO_2$ [6]

2.2 LIXIVIACIÓN DE COBRE

2.2.1 ANTECEDENTES GENERALES DE LIXIVIACIÓN

La lixiviación corresponde al proceso en el cual se somete el mineral a contacto con una solución capaz de disolver los constituyentes de interés, logrando obtener una solución que contiene a las especies disueltas en forma de iones. En el caso de minerales de cobre, la solución lixiviante más utilizada es a base de ácido sulfúrico, el cual disuelve rápidamente a los óxidos de cobre, y con la ayuda de otros agentes, también puede disolver sulfuros más refractarios como la calcopirita.

La Figura anterior muestra el diagrama de Purbaix del sistema Cu-O-S, y se ve que la tenorita

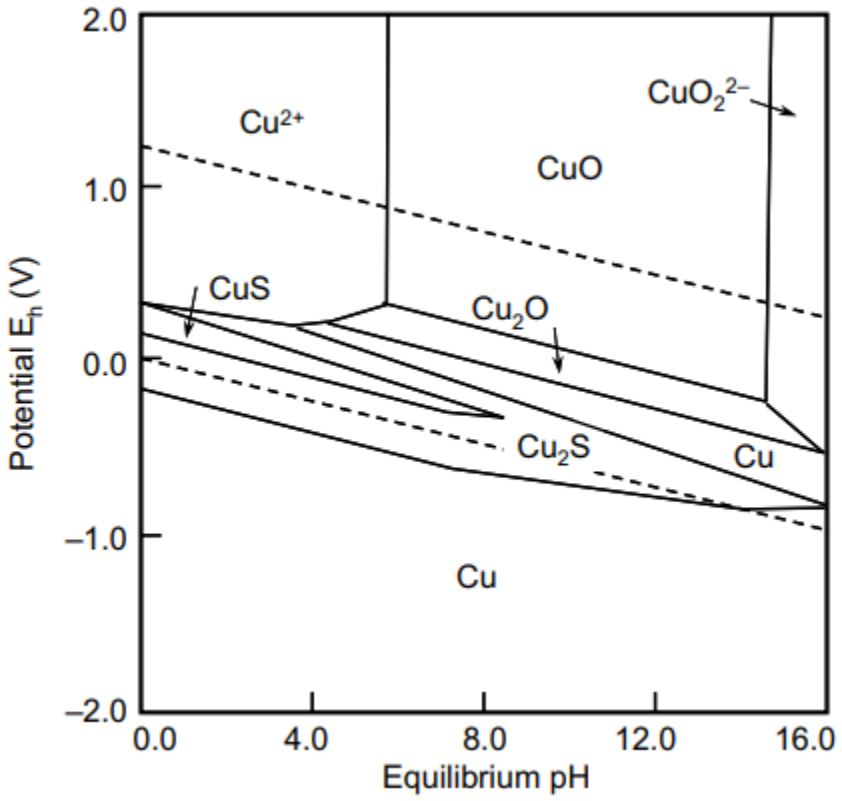


Figura 2.9: Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-O-S a 25 °C. [7].

(CuO) puede ser disuelta en forma de ión cúprico (Cu^{+2}) sólo acidificándola a un pH menor a 5. Por otro lado, cuando se lixivia minerales sulfurados es necesario adicionar un agente oxidante que permita al ácido liberar al ión cúprico. Este agente suele ser oxígeno o ión férrico, los cuales actúan de la siguiente forma:

$$\mathrm{Cu} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} + \mathrm{H_2SO_4} \longrightarrow \mathrm{Cu^{+2}} + \mathrm{SO_4^{-2}} + \mathrm{H_2O} \tag{2.5}$$

$$\mathrm{Cu} + 2\,\mathrm{Fe^{+3}} \longrightarrow \mathrm{Cu^{+2}} + 2\,\mathrm{Fe^{+2}} \tag{2.6}$$

Luego el ión ferroso vuelve a oxidarse por acción del O_2. De esta manera la cupla redox Fe^{+3}/Fe^{+2} a como un catalizador de la disolución de cobre. En la Figura siguiente se puede ver dónde se posicionan los sulfuros de cobre en el diagrama de Pourbaix Cu-Fe-S-O, y se ve que la mayoría de ellos necesitan lixiviarse en una solución ácida más la presencia de un agente oxidante.

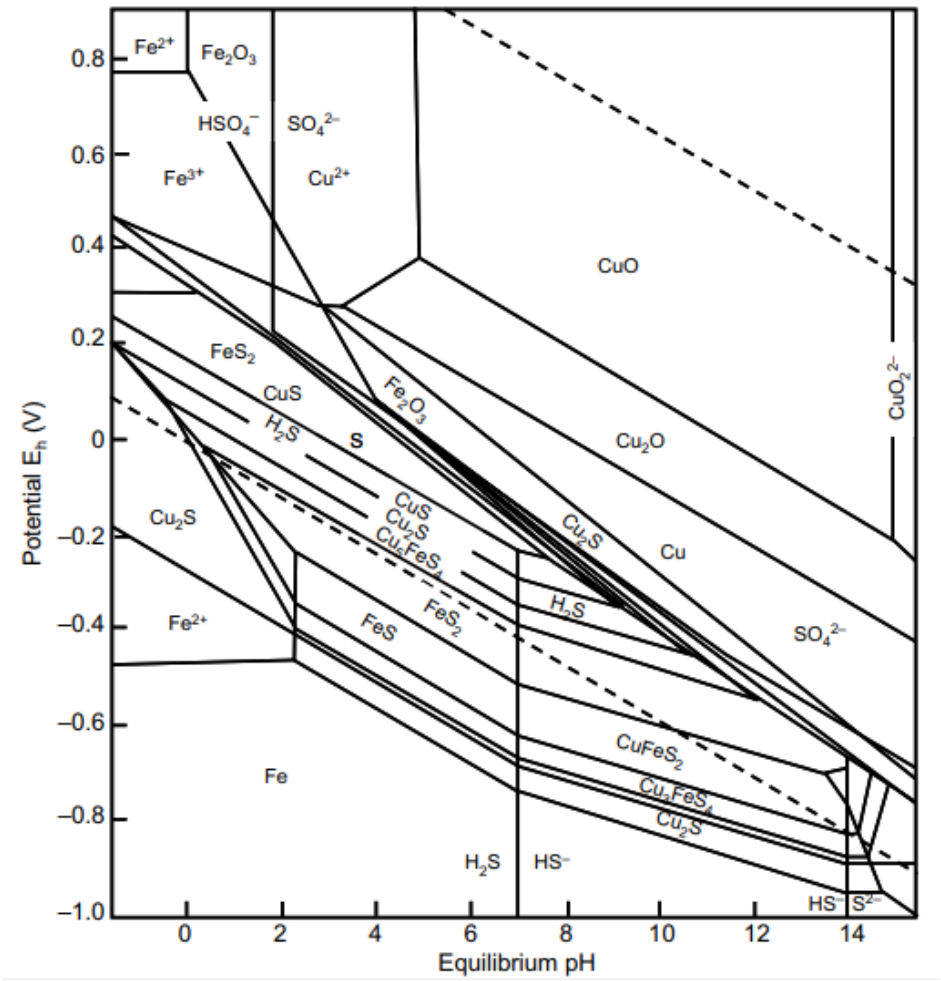


Figura 2.10: Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-O-S-Fe a 25 °C. [7].

2.2.2 CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN

Cuando se habla de cinética de lixiviación, el modelo más acertado es el de **núcleo sin reaccionar** , ya que la reacción comienza en la superficie de la partícula, dejando como rastro una capa inerte [28] denominada “capa ceniza”, la cual cada vez se hace más gruesa, y, por ende, el núcleo se encoge. Es posible dividir este modelo en 3 etapas, primero una etapa de **difusión a través del fluido**, luego **difusión a través de la capa ceniza**, seguido por la **reacción química**, para que después los productos de la reacción difundan de vuelta hacia el exterior. Lo anterior queda esquematizado en las Figura siguiente.

De estas tres etapas, la que sea más lenta, será la que domine el proceso global de lixiviación,

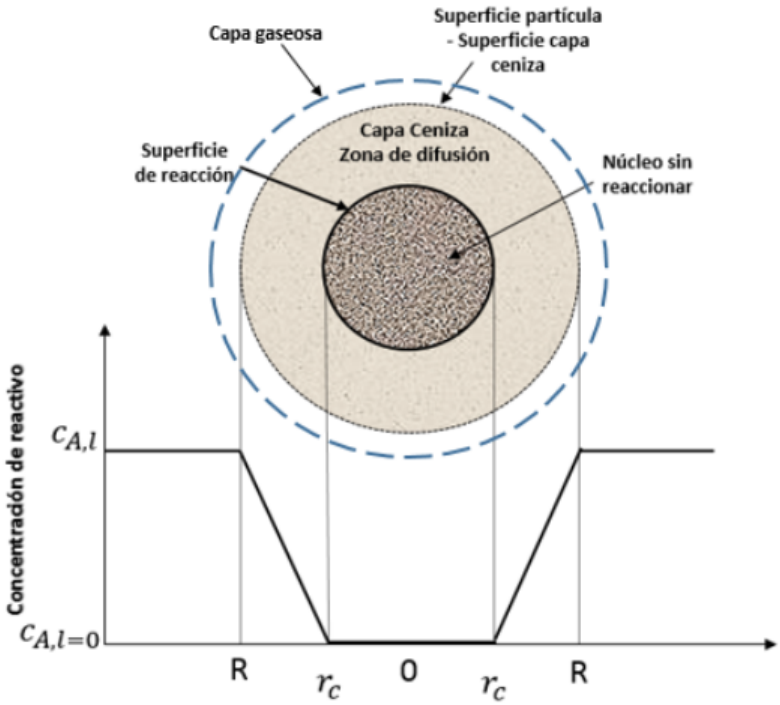


Figura 2.11: Modelo del núcleo sin reaccionar [8].

es decir, la que controle la cinética. En el caso de ser una etapa controlada por difusión a través del fluido, la cinética de conversión se expresa como muestra la ecuación 2.7. Para un proceso con cinética controlada por la difusión a través de la capa ceniza, la ecuación 2.8, y cuando el control de la cinética lo establece la reacción química, entonces se expresa con la ecuación 2.9. Es importante comentar que a lo largo de un proceso de lixiviación puede haber más de una etapa de control, ya que lo común es que al inicio exista control por reacción química, luego un control mixto, y culmine con control por difusión a través de la capa ceniza.

$$\frac{t}{\tau} = X \tag{2.7}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) \tag{2.8}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \tag{2.9}$$

donde X es la fracción que ha reaccionado, τ el tiempo requerido para la conversión completa y t el tiempo transcurrido. Destacar que $1/\tau$ es equivalente a la constante cinética k [8].

2.2.3 LIXIVIACIÓN DE SULFUROS: PASIVACIÓN

El estudio de lixiviación de sulfuros se basa, principalmente, en la calcopirita, debido a que es el mineral sulfurado de cobre más abundante en la tierra y por ende, el principal sulfuro tratado, tanto piro como hidrometalúrgicamente.

La cinética de disolución de la calcopirita se ha estudiado bajo diversas condiciones experimentales y en diferentes medios. Se ha establecido que el modelo de control cinético es en base a la reacción química, difusión a través de la capa ceniza, o una combinación de ambos. También, es sabido que la temperatura es la variable con mayor efecto en la cinética de disolución de calcopirita. Otro parámetro importante a mantener bajo control es la acidez. Existen reportes que le restan importancia, e indican que no es de gran influencia en la cinética, sin embargo, en otros se establece como condición importante que el pH sea siempre menor a 2, ya que sino el fierro puede precipitar como jarosita, y por ende, existe un pérdida de catalizador para la reacción [29].

Sin embargo, el punto más importante al momento de lixiviar calcopirita es el comportamiento de la cinética de disolución. Se ha observado que, cuando se lixivia calcopirita por medio tradicionales, como lo es una solución de ácido sulfúrico con contenido de ión férrico, la lixiviación es lenta e incompleta, y más del 90 % del sulfuro oxidado termina como azufre elemental. A medida que avanza el proceso de disolución, se observa que una capa, compuesta prácticamente de azufre, envuelve a las partículas, la cual se va haciendo cada vez más gruesa, de manera que cada vez genera mayor oposición al flujo de reactantes y productos a través de la capa reaccionada, llegando a ser nulo. Este fenómeno es el que se denomina "pasivación de la calcopirita", y su nombre viene desde la corrosión, ya que es similar a la capa superficial que se forma en metales como el acero inoxidable que impide que la corrosión siga avanzando hacia el interior.

El mecanismo por el cual esta capa pasivante se forma queda representado por las 3 ecuaciones siguientes [30]:

1. Disolución calcopirita:

$$\mathrm{CuFeS_2} \longrightarrow \mathrm{Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_2} + \mathrm{xCu^{+2}} + \mathrm{yFe^{+2}} + 2\,(\mathrm{x} + \mathrm{y})\,\mathrm{e^-} \tag{2.10}$$

Donde $y \gg x$ debido a que el fierro tiende a disolverse antes que el cobre desde la calcopirita. Este primer paso representa a la disolución de la calcopirita, lo que forma al compuesto denominado S_1. Este es el paso más rápido de la disolución.

2. Disolución S_1:

$$\mathrm{Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_2} \longrightarrow \mathrm{Cu_{1-x-z}S_2 + zCu^{+2} + (1-y)Fe^{+2} + 2\,(z+1-y)\,e^-} \tag{2.11}$$

Esta ecuación es más lenta que la anterior, ya que el compuesto S_1 ya comienza a pasivar la reacción de disolución de calcopirita. En este caso se forma el compuesto S_2, el cual puede estar representado como se muestra en la ecuación o también como CuS_n, donde n = $\frac{2}{1-x-z}$.

3. Disolución S_2:

$$\mathrm{Cu_{1-x-z}S_2} \longrightarrow \mathrm{(1-x-z)Cu^{+2} + 2\,S^0 + 2\,(1-x-z)\,e^-} \tag{2.12}$$

Este es el paso más lento de los 3, ya que la pasivación está avanzada, por ende, el proceso está casi totalmente inhibido.

A modo de convención, pero no de forma confirmada, se ha propuesto que S_1 y S_2 son bornita y covelita, respectivamente, lo cual coincide con lo que el diagrama Eh-pH dice sobre la oxidación de la calcopirita, sin embargo, estos son minerales que se suelen lixiviar con mayor facilidad que la calcopirita, por lo que no se explicaría por qué existe este fenómeno de pasivación.

2.2.4 LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORURO SULFATO

El medio cloruro ha sido ampliamente investigado debido a su gran eficiencia de disolución de sulfuros de cobre. En el pasado, era difícil pensar en el uso del ión cloruro, debido a su agresividad corrosiva en las tuberías y bombas necesarias para su transporte, sin embargo, hoy en día existen materiales con mayor vida útil en tal ambiente.

En los estudios de lixiviación en medio cloruro se han encontrado grandes ventajas, como por ejemplo una cinética mejorada de disolución, dado que en presencia de ambiente salino, la capa de azufre o polisulfuros que envuelve al mineral en disolución toma características cristalinas y porosas, en vez de amorfa como es en medio sulfato. Esta mejora en la cinética permite proceder con la lixiviación a temperatura ambiente, a diferencia del medio sulfato, que para obtener buena cinética se requiere elevar la temperatura. Por otro lado, se generan las condiciones necesarias para que el ión cuproso sea estable, lo cual permite que el ión cúprico, junto al férrico, funcionen como oxidantes. Los mejores resultados obtenidos por medio de generar un ambiente clorurado se ven en la siguiente imagen.

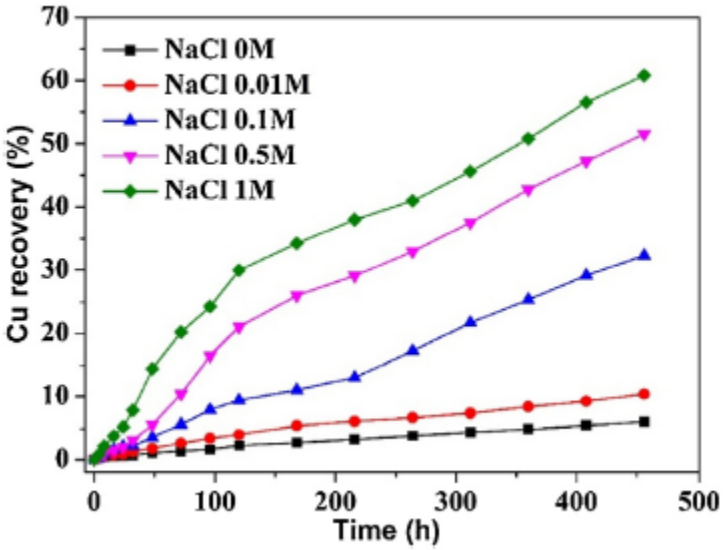


Figura 2.12: Efecto de la concentración de NaCl en la extracción de cobre [9].

En un estudio previo [9] atribuyen la mejora en extracción de cobre desde la calcopirita en medio cloruro a 3 factores principales: (1) formación de complejos entre los iones de cloro y cobre, (2) aumento en la corriente anódica en la superficie del mineral y (3) cambio en la morfología superficial del producto de la reacción. Esto último es la causa principal de la mejora en la cinética, ya que la morfología es porosa, lo cual permite la difusión de especies desde la superficie que reacciona hasta la solución lixiviante. A continuación se presenta un equema de la morfología del subproducto de la disolución de calcopirita, y también micrografías SEM mostrando el mismo subproducto.

En otro estudio relativo a la disolución de calcopirita en medio cloruro [31] se postula además

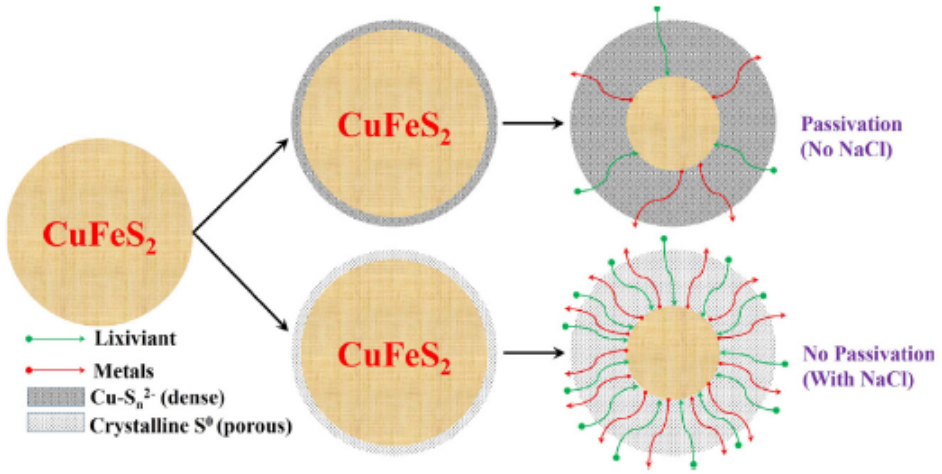


Figura 2.13: Efecto de la concentración de NaCl en la extracción de cobre [9].

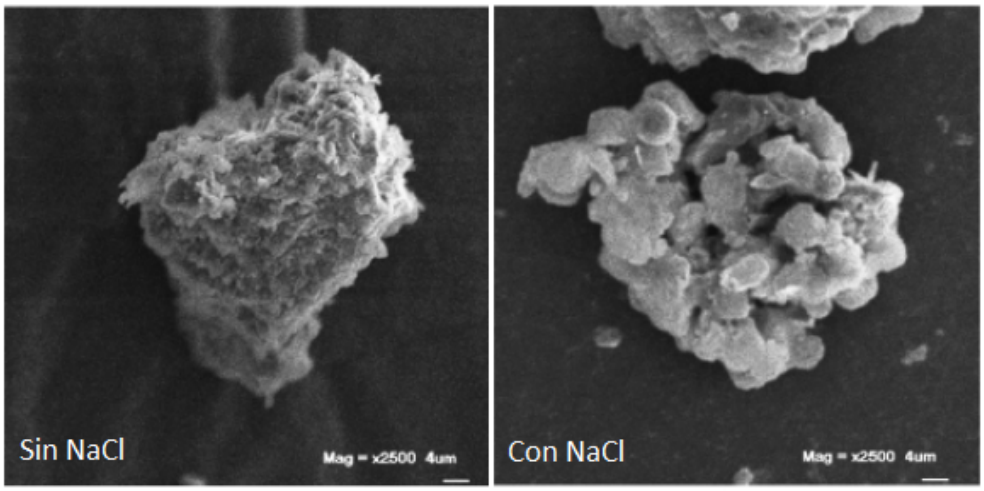


Figura 2.14: Micrografías SEM del subproducto sulfurado que se genera en la lixiviación de calcopirita [10].

que el ión cloruro favorece a la solvatación, es decir, a la interacción entre las partículas del solvente con las del soluto, de manera que aumenta la actividad de los protones, por lo tanto, se requiere una menor adición de ácido para obtener y mantener el pH bajo. También destaca la importancia de las impurezas presentes en el sólido, ya que, por ejemplo, el Fe aumenta la solubilidad del Cu^{+}, dado que el complejo $FeCl_2$ es menos estable que los de Cu^{+}, por ende, le cede Cl^{-}. Sin embargo, los complejos de Zn^{2+} son más estables que los de Cu^{+}, entonces, le quita iones Cl^{-}, haciendo que disminuya su solubilidad.

Por otra parte, también se ha expuesto en otro estudio [32] que el ión cloruro afecta al comportamiento electroquímico de la calcopirita. Cuando se lixivia oxidativamente a un potencial constante,

se observa que la corriente disminuye con el tiempo, llegando a un estado estacionario, esto es, en otras palabras, lo que se ha denominado como la pasivación. No obstante, en presencia de cloruro, el valor de la corriente es mayor en el estado estacionario. Esto se debe a que en ambibente sulfato, la única cupla redox que suele haber es Fe^{3+}/Fe^{2+}, pero en ambiente clorurado, la cupla Cu^{2+}/Cu^{+} toma mayor importancia, aumentando el flujo de electrones. Resultados muestran que con cloruro se alcanza 7 veces más corriente en el estado estacionario que sin cloruro. Se ha observado también que la razón del ión ferroso por sobre el férrico aumenta con respecto a un sistema sin cloruro, eso se debe, además de que una pequeña porción del férrico precipita como natrojarosita, a que la oxidación del ión cuproso es favorable por sobre la del ferroso.

2.2.5 TERMODINÁMICA DE DISOLUCIÓN EN MEDIO CLORURADO

Como se ha mencionado anteriormente, la adición de cloruro al sistema sulfato genera una aceleración de la cinética de disolución de cobre desde la calcopirita, lo cual está basado en la generación de una capa de azufre porosa y la formación de complejos clorurados de cobre y fierro.

Cuando la calcopirita comienza a disolverse en medio sulfato, el cobre y fierro suelen liberarse mayoritariamente como ión cúprico y ferroso, respectivamente. Sin embargo, al añadir cloruro al sistema, el cobre comienza a presentarse también en forma de ión cuproso. El motivo por el cual el ión cuproso toma relevancia, es que genera complejos cloro-cobre más estables que el ión cúprico.

En general, la formación de los complejos se logra mediante una adición sucesiva del ligando (Cl^{-}) al ión metálico (Cu^{2+} o Cu^{+}), expresado de la forma:

$$\mathrm{Cu}^{+m} + \mathrm{Cl}^{-} \longrightarrow \mathrm{CuCl}^{m-1} \tag{2.13}$$

$$\mathrm{CuCl}^{m-1} + \mathrm{Cl}^{-} \longrightarrow \mathrm{CuCl_2}^{m-2} \tag{2.14}$$

$$\mathrm{CuCl_2}^{m-2} + \mathrm{Cl}^{-} \longrightarrow \mathrm{CuCl_3}^{m-3} \tag{2.15}$$

La formación de complejos de fierro se puede plantear de manerea análoga.

La generación de complejos tiene impacto directo en las cuplas redox que le otorgan potencial al sistema. A medida que aumenta la concentración de cloruro, aumenta también la estabilidad del ión cuproso. En el siguiente esquema se observa qué complejo se forma según la concentración de cloruro. Se define pCl = $log[Cl^{-}]$, este tiene la misma notación que el pH, es decir, a mayor concentración de cloruro, menor valor de pCl.

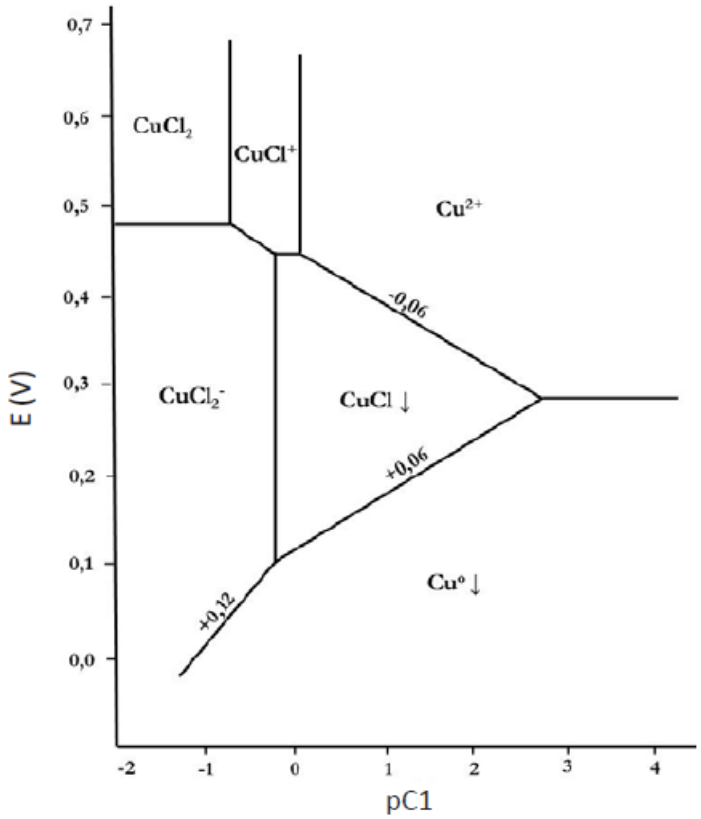


Figura 2.15: Efecto de la $[Cl^{-}]$ y de el potencial de equilibrio del sistema sobre los campos de estabilidad de los diferentes complejos de cobre [11].

Es posible observar que los complejos de cobre comienzan a formarse por el complejo CuCl, el cual es sólido y precipita, lo que es muy contraindicado en lixiviación en pilas, ya que este sólido tapa los poros y caminos que recorre la solución lixiviante y le quita permeabilidad a la misma. En ausencia de cloruro las cuplas de cobre que dominan el proceso son:

$$Cu^{2+} + e^{-} = Cu^{+},\ con\ E_1 = 0,15\ [V] \tag{2.16}$$

$$Cu^{+} + e^{-} = Cu^{0},\ con\ E_2 = 0,52\ [V] \tag{2.17}$$

Debido a que la suma de los potenciales redox es diferente de cero, ocurre el fenómeno de dismutación, lo que consiste en que un elemento en solución se oxida (cuproso a cúprico) y se reduce (cúprico a cuproso). En presencia de iones cloruro, los complejos del ión cuproso se forman de la siguiente manera:

$$Cu^{+} + Cl^{-} = CuCl,\ con\ K_p s = 10^{-6,7} \tag{2.18}$$

$$CuCl + Cl^{-} = \mathrm{CuCl_2}^{-},\ con\ K_1 = 10^{-1,8} \tag{2.19}$$

$$Cu^{+} + 2Cl^{-} = \mathrm{CuCl_2}^{-},\ con\ K_2 = 10^{4,9} \tag{2.20}$$

Por otro lado, los del ión cúprico:

$$Cu^{2+} + Cl^{-} = CuCl^{+},\ con\ \beta_1 = 10^{0,1} \tag{2.21}$$

$$Cu^{2+} + 2Cl^{-} = \mathrm{CuCl_2},\ con\ \beta_2 = 10^{-0,6} \tag{2.22}$$

$$Cu^{2+} + 3Cl^{-} = \mathrm{CuCl_3}^{-},\ con\ \beta_3 = 10^{-2,1} \tag{2.23}$$

$$Cu^{2+} + 4Cl^{-} = \mathrm{CuCl_4}^{-2},\ con\ \beta_3 = 10^{-4,3} \tag{2.24}$$

Donde K_{ps} representa la constante de solubilidad del sólido CuCl, K_n la constante de formación del complejo cloro-cobre respectivo, y β_n la constante de equilibrio de la reacción total, y se define como $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot ...K_n$.

Mientras más ligandos (ión cloruro) tiene un complejo, mayor concentración de Cl^{-} necesita para estabilizarse. Observando la Figura 2.15 se puede notar que a diferentes $[Cl^{-}]$ varían los complejos que funcionan como cupla Cu^{2+}/Cu^{+}. A altas concentraciones (pCl <-0,7), la cupla está dada por $CuCl_2^{-}/CuCl_2$, es decir:

$$\mathrm{CuCl_2} + e^{-} = \mathrm{CuCl_2}^{-}\ con\ E^0{}_1 \tag{2.25}$$

Con un potencial definido por:

$$E = E^0{}_1 + 0,06 log \frac{[\mathrm{Cu}^{2+}]}{[\mathrm{Cu}^{+}]}\ [V] \tag{2.26}$$

Considerando además que:

$$\beta_2 = 10^{-0,6} = \frac{[\mathrm{CuCl_2}]}{[Cu^{2+}][Cl^-]^2} \; y \; K_2 = 10^{4,9} = \frac{[\mathrm{CuCl_2}^-]}{[Cu^+][Cl^-]^2}$$

Se llega a un potencial:

$$E = 0,15 + 0,06log\frac{10^{4,9}}{10^{-0,6}} + 0,06log\frac{[\mathrm{CuCl_2}]}{[\mathrm{CuCl_2}^-]} = 0,48 + 0,06log\frac{[\mathrm{CuCl_2}]}{[\mathrm{CuCl_2}^-]} \; [V] \tag{2.27}$$

Luego, si disminuye la concentración de cloruro al rango -0,7 <pCl <-0,2, la cupla la dominan los complejos:

$$\mathrm{CuCl^+} + Cl^- + e^- = \mathrm{CuCl_2}^- \; con \; E^0{}_2 \tag{2.28}$$

Haciendo el mismo cálculo que en el paso anterior, pero en este caso con $K_2 = 10^{4,9}$ y $\beta_1 = 10^{0,1}$, se llega al potencial:

$$E = 0,15 + 0,06log\frac{10^{4,9}}{10^{0,1}} + 0,06log\frac{[\mathrm{CuCl^+}][\mathrm{Cl^-}]}{[\mathrm{CuCl_2}^-]} = 0,43 + 0,06log\frac{[\mathrm{CuCl^+}][\mathrm{Cl^-}]}{[\mathrm{CuCl_2}^-]} \; [V] \tag{2.29}$$

A concentraciones aun menores, es decir, pCl >-0,2, el ión cuproso comienza a precipitar en forma de CuCl, el cual puede dismutar en Cu^{2+} y Cu^0, pero a concentraciones muy bajas de cloruro (pCl >2,6).

El agua de mar se caracteriza por tener una concentración de cloruro cercana a los 20 [g/L], es decir, pCl = -log(20/35,5) = 0,25, lo que según el gráfico nos indica que el par redox más probable es $CuCl^+/CuCl$. Por lo tanto, para asegurar una cupla redox que no incluya al CuCl, es necesario adicionar más cloruro (en forma de NaCl, ya que es de bajo costo en el mercado) hasta aproximadamente 56 [g/L], y así asegurar el funcionamiento de la cupla $CuCl^+/CuCl_2^-$.

Sin embargo, cuando se trabaja a concentraciones de cloruro en las que se forma CuCl, este puede ser oxidado mediante la adición de O_2 o por el aporte de fierro desde el mineral en forma de Fe^{2+}, el cual en presencia de O_2 puede oxidarse a Fe^{3+}. Ambos casos quedan expresados en las ecuaciones siguientes:

$$2\,\mathrm{CuCl} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H^+} \longrightarrow 2\,\mathrm{CuCl^+} + \mathrm{H_2O} \tag{2.30}$$

$$\mathrm{CuCl} + \mathrm{Fe^{3+}} + 2\,\mathrm{H^+} \longrightarrow \mathrm{CuCl^+} + \mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{H_2} \tag{2.31}$$

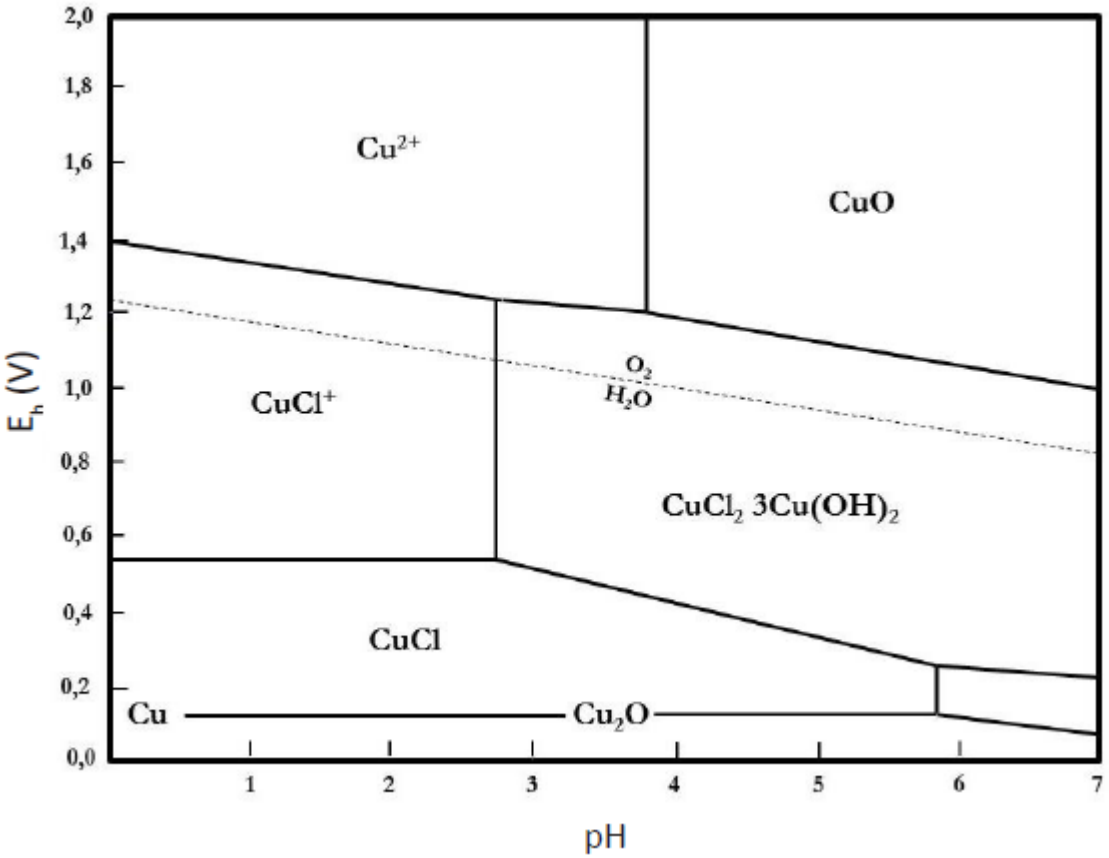


Figura 2.16: Diagrama Pourbaix Cu-Cl-H_2O, 25°C, concentraciones molares unitarias, presión atmosférica [11].

En el diagrama de la Figura 2.16 se observa que, efectivamente, para mantener al ión cúprico en solución, es más factible en forma del complejo $CuCl^+$, sólo se necesita la existencia de cloruro libre para que el pontencial se mantenga por sobre los 500 [mV], y acidez suficiente para asegurar pH menor a 2,7, a diferencia de un ambiente sin cloruro, donde el potencial oxidante requerido ronda los 700 [mV].

2.2.6 LIXIVIACIÓN DE ESCORIA DE COBRE

Como se definió anteriormente, la escoria de cobre es una mezcla de diferentes óxidos, principalmente de fierro (hematita, magnetita) y silicio (fayalita), y destacan otros como la cal y alúmina. Además, en su interior se encuentran metales disueltos en distintos puntos de la matriz, como cobre, plomo, zinc, nickel. Para el caso de estudio presente se asume una escoria con alto contenido de

calcio, de manera que tenga una estructura olivínica, y también que el cobre se encuentra presente en forma de mata atrapada mecánicamente, es decir, como calcosina (Cu_2S).

2.2.6.1. DISOLUCIÓN DE CALCOCINA

El proceso de disolución de calcocina puede describirse mediante el modelo del núcleo sin reaccionar o SCM por sus siglas en inglés (shrinking core model). Autores anteriores [12] definen esta disolución como un proceso de 2 etapas: primero la transformación de calcocita en covelita ($Cu_2S \rightarrow CuS$) y luego la transformación de covelita en azufre elemental. La primera etapa es de cinética rápida, y consiste en que uno de los átomos de cobre, en forma de ión cuproso, difunde a través del sólido hacia la superficie, donde se oxida a ión cúprico y queda disuelto en solución, dejando detrás una capa de covelita. Por otra parte, la disolición de covelita es de cinética lenta, dejando como producto partículas con un centro de covelita y una capa envolvente de azufre elemental o polysulfuros deficientes de cobre.

En vista a lo anterios es posible suponer que la lixiviación de covelita también genera una capa pasivante de azufre, aún en presencia de cloruro. Para comprobar esto se realizó una disolución de calcocita, la cual al estar avanzada se interrumpió para lavar una porción del sólido con un solvente (xileno), y luego se procedió a continuar la lixiviación de ambos sólidos. Se observó una mejora en la extracción de cobre desde el sólido lavado respecto al sólido sin lavar. Esto muestra que al retirar la capa de azufre la lixiviación puede continuar, dado que se libera área superficial para la reacción. Además, cabe destacar que el azufre elemental es hidrofóbico, por lo tanto dificulta la interacción de la covelita con la solución lixiviante. Esto puede observarse en la Figura 2.17.

El mecanismo de disolución propuesto por los autores corresponde a un proceso de dos etapas, las cuales son:

1. Disolución de calcocita:

   Proceso dominado por ecuación anódica y catódica, respectivamente:

$$\mathrm{Cu_2S} \longrightarrow \mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{CuS} + 2\,\mathrm{e^-} \tag{2.32}$$

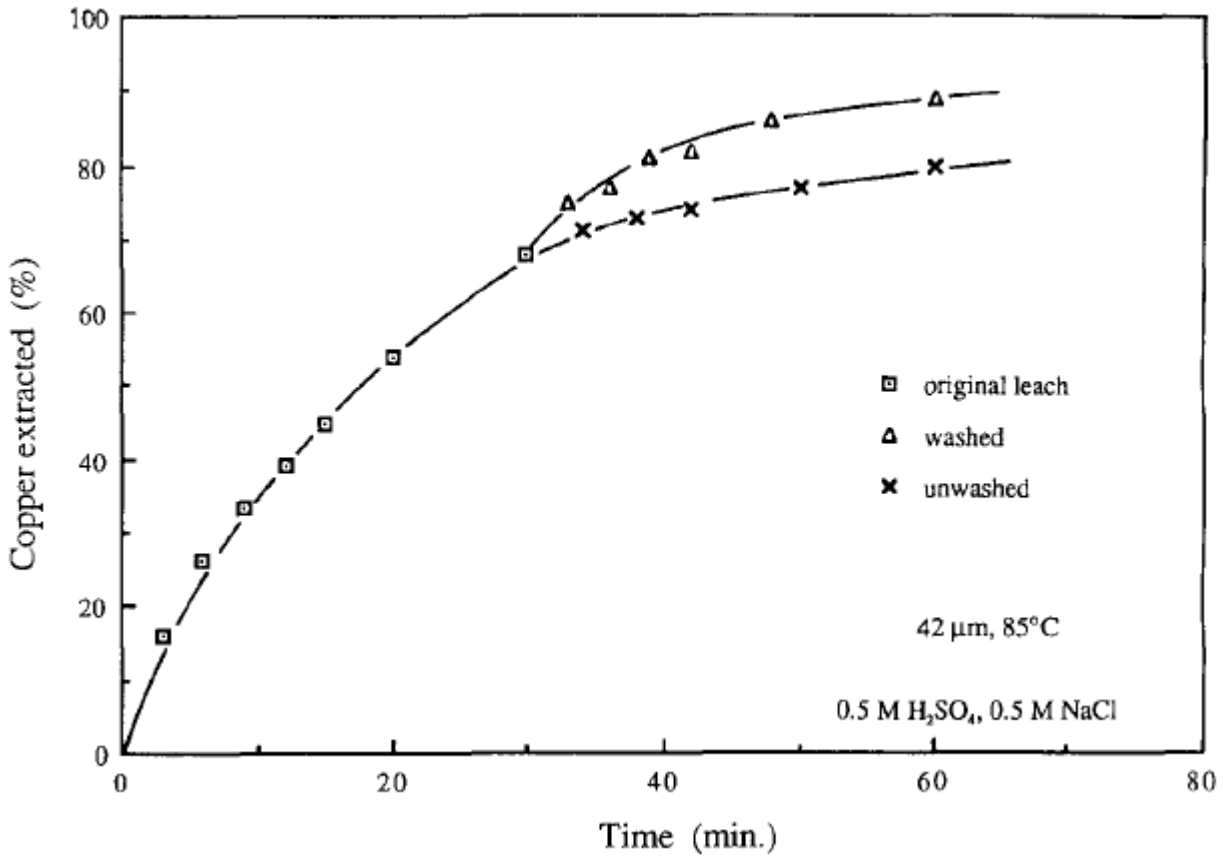


Figura 2.17: Efecto del lavado del sólido con un solvente capaz de retirar la capa de azufre [12].

$$2\,H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2\,e^- \longrightarrow H_2O \tag{2.33}$$

En presencia de cloruro el ión cúprico se acompleja en forma de $CuCl^+$. Cuando se ha extraído entre el 45 y 50 % del cobre, la disolución de covelita toma protagonismo y domina la cinética del proceso.

2. Disolución de covelita:

   Se presentan también las ecuaciones anódicas y catódicas

$$CuS \longrightarrow Cu^{2+} + S^o + 2\,e^- \tag{2.34}$$

$$2\,H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2\,e^- \longrightarrow H_2O \tag{2.35}$$

Otros autores clasifican el rol del ión cloruro como un estabilizador del ión cuproso en forma de

$CuCl_2^-$, pero al adicionar oxígeno al sistema, este oxida a los complejos cuprosos a complejos cúpricos, es decir, $CuCl^+$.

Respecto a la cinética de las etapas, se ha determinado que en la primera la cinética muestra un carácter lineal constante de la forma $X = kt$, donde X corresponde a la fracción de cobre disuelta, k a la constante cinética y t al tiempo. Por ende, se concluye que su cinética está dominada por el transporte de masa en la película líquida. Más especificamente, al movimiento del oxígeno hacia la superficie de la partícula. Se determinó que tiene una energía de activación equivalente a 33,5 [kJ/mol]. Por otra parte, en la segunda etapa se tiene una cinética más lenta, y mucho más influenciable por la variación de temperatura. Esta etapa tiene una cinética dominada por la reacción química, la cual al avanzar pasa a estar controlada por la difusión a través de la capa ceniza. La energía de activación determinada es de 69 [kJ/mol].

Realizando el análisis de la cinética mediante Arrhenius, con las condiciones de 0,5 M H_2SO_4, 0,5 M $NaCl$, y a 85 °C, se determinó que las constantes cinéticas k, para 3 tamaños de partícula distinto (12, 36 y 58 [μm]) son 0,1326, 0,0558 y 0,0383 [min^{-1}] respectivamente.

Dentro de las variables analizadas, se observó que el aumento entre 0,02 M y 2 M en la concentración de ácido sulfúrico no tuvo mayor influencia en la extracción final de cobre. Sin embargo, la mayor cinética se obtuvo a una concentración de 0,5 M (valor pH entre 0,3 y 0,5), aunque, debido a que el oxígeno disuelto tiene un rol funamental en la disolución, es necesario tener en cuenta que al disminuir el pH, también disminuye la solubilidad del oxígeno. El efecto de la presión parcial de oxígeno en el sistema puede apreciarse en la Figura 2.18:

Se observa que al usar aire normal (21 % O_2) o aire enriquecido (>21 %), la extracción final de cobre es relativamente similar, pero la cinética de extracción aumenta considerablemente al aumentar la cantidad de oxígeno presente. Un efecto similar tiene la concentración de ión cloruro, con la diferencia de que en este caso sí hay mayor diferencia en la extracción final al aumentar la concentración del ión desde 0,02 a 0,1 M, y desde 0,1 a 0,25 M. Después, al seguir aumentándolo hasta 0,5 M se observa que sigue acelerándose la cinética, pero la extracción se mantiene similar respecto al sistema con 0,25 M de ión cloruro.

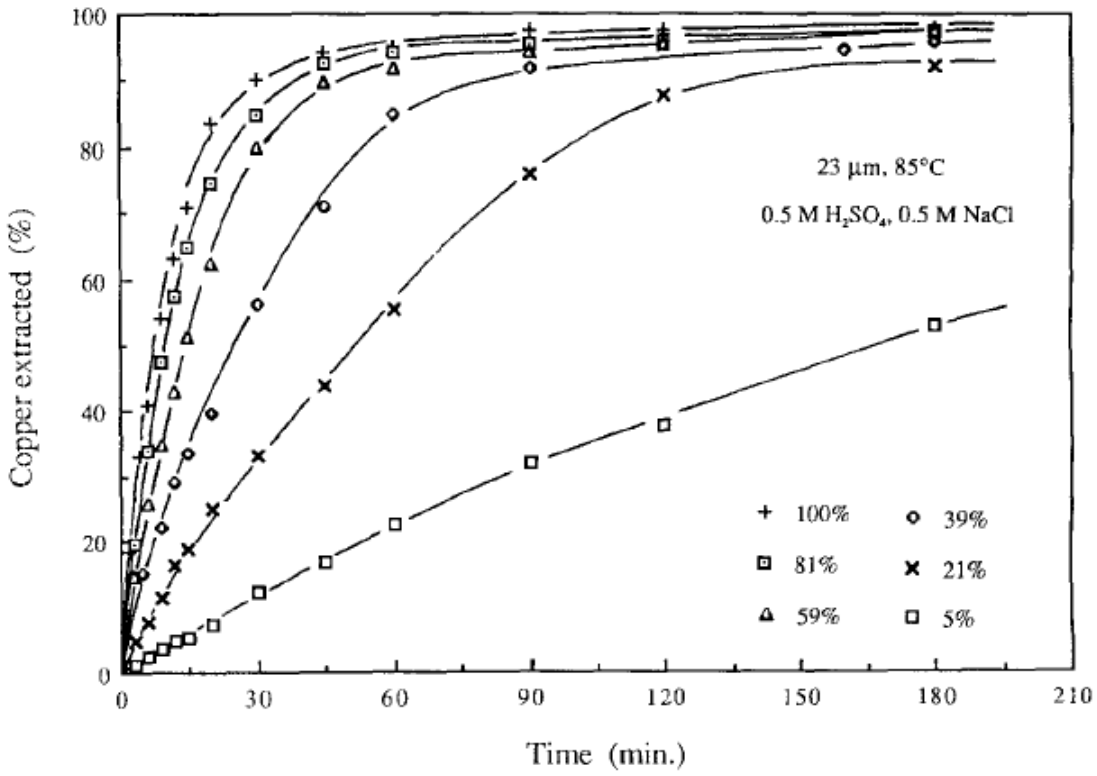


Figura 2.18: Efecto del % de oxígeno presente en el aire inyectado al reactor [12].

En otro estudio acerca de la lixiviación de calcocita [13], también se establece que el método de disolución consta de 2 etapas, pero recalca que no son dos procesos totalmente definidos y continuos, sino que corresponde a una degradación de la calcopirita hacia minerales intermedios, llegando a la covelita como producto final de la primera etapa, pasando por minerales como djulerita (Cu_31S_16), digenita (Cu_9S_5), guerita (Cu_8S_5) y yarrowita (Cu_9S_8). Se postula, además, que la segunda etapa comienza a desarrollarse apenas se forma la primera capa de covelita, es decir, mientras aún se está desarrollando la primera etapa, sólo que como la primera es mucho más rápida que la segunda, entonces pareciera que esta no comienza hasta haber culminado la etapa inicial.

Se compara también la disolución de covelita sintética respecto a la covelita formada como producto intermedio de la lixiviación de calcocita, llegando a la conclusión de que la covelita intermedia se disuelve con mayor facilidad que la sintética, ya que al ser un producto de una anterior disolución, quedan espacios remanentes que aumentan el área superficial de reacción.

Se realizó un estudio termodinámico (Figura 2.20) para observar el funcionamiento de las cuplas

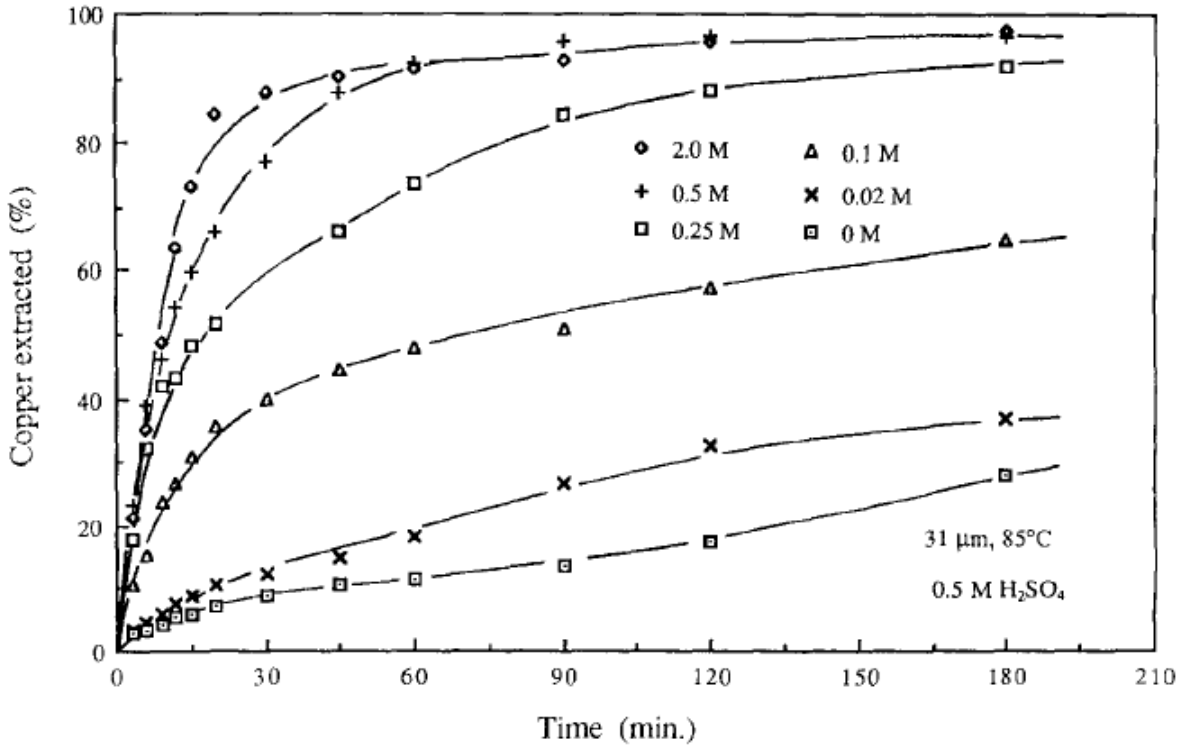


Figura 2.19: Efecto la concentración de ión cloruro en la disolución de calcocita [12].

Cu^{2+}/Cu^{+} y Fe^{3+}/Fe^{2+}, donde, basándose en que la oxidación espontánea de un mineral requiere que la cupla oxidativa tenga mayor potencial que la oxidación del mineral, se traza un límite en los 20 [g/L] de cloruro y potencial de 580 [mV], por sobre el cual las cuplas mencionadas tienen el potencial para oxidar a la covelita. Por otra parte, la calcocita se oxida a bajas concentraciones de cloruro. Lo anterior queda expuesto en la siguiente gráfica.

En la gráfica de la Figura 2.21 se muestra la relevancia de mantener el potencial alto, ya que si bien la calcocita se disuelve sin mayores dificultades, el hecho de no controlar el potencial de la solución genera un estancamiento y limita la disolución a la mitad.

2.2.6.2. DISOLUCIÓN DE OLIVINOS

En la literatura, la disolución de minerales olivínicos está enfocada principalmente en la forsterita (Mg_2SiO_4), dado que es como se presenta mayormente en la corteza terrestre. Sin embargo, entre la forsterita y la fayalita existe solución sólida completa, por lo tanto, entre los cationes que unen a

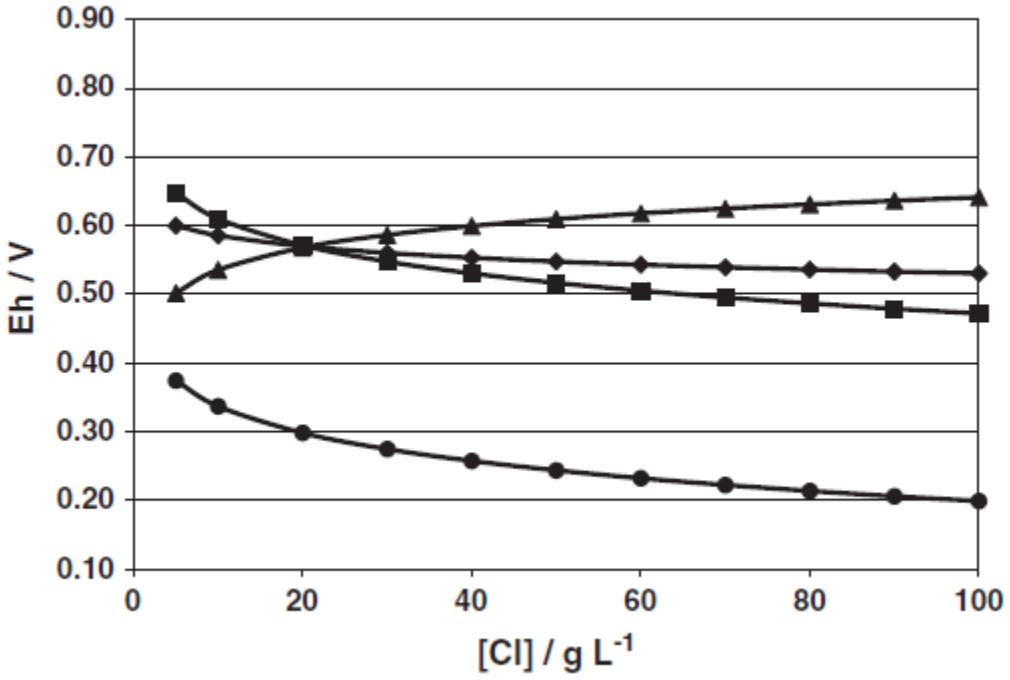


Figura 2.20: Potencial de las cuplas y de la oxidación de minerales en función de la concentración de ión cloruro. (▲) Cu^{2+}/Cu^{+}, (♦) Fe^{3+}/Fe^{2+}, (■) oxidación CuS, (●) oxidación Cu_2S [13].

los silicatos puede encontrarse tanto Mg^{2+} como el Fe^{2+} indistintivamente sin modificar la matriz olivínica.

Basándose en lo expuesto anteriormente, el mecanismo de disolución de olivinos en disolución ácida se explica en función de la forsterita, y se asume que en el caso de la fayalita tiene un comportamiento muy similar.

En estudios previos [14, 33] se estudia la disolución de ortosilicatos, dentro de los cuales se encuentran los olivinos. El mecanismo propuesto se basa en la disolución ácida de forsterita, aunque como lo explica en uno de los artículos, el modelo aplica para los minerales del grupo ortosilicato en general. La disolución ocurre de la siguiente forma:

$$(Mg, Fe)_2SiO_4 + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,(Mg^{2+}, Fe^{2+}) + Si(OH)_4 \tag{2.36}$$

Para el caso de la fayalita, sólo hay que considerar fierro (como Fe(II)) en vez de magnesio. La

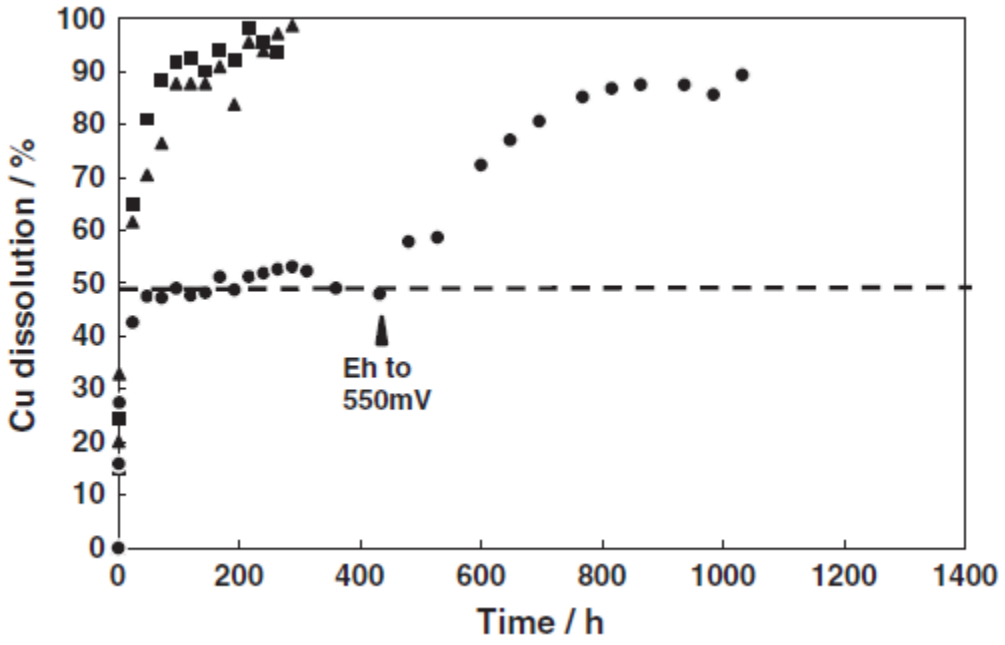


Figura 2.21: Efecto del potencial de la solución, se observa cómo este es determinante para que la segunda etapa pueda proceder. (▲) 550 [mV], (■) 600 [mV], (●) 500 [mV] con aumento a 550 [mV] tras 400 [h] [13].

reacción anterior está sujeta a una velocidad de reacción modelada por la siguiente ecuación:

$$v = k \cdot [c]^n \cdot exp(-Ea/RT) \tag{2.37}$$

Donde k es la constante cinética $[mol(mol/m^3)^{-n}/m^2 s]$, [c] representa a la concentración del reactante $[mol/m^3]$, n el orden de la reacción [-], Ea la energía de activación [kJ/mol], R la constante de gases [kJ/mol/K] y T la temperatura absoluta [K]. Por su parte, v está en $[mol/m^2/s]$.

Además, en esta publicación se muestra el orden de reacción respecto al H^+ y la E_a de diferentes minerales ortosilicatos a pH <6, y en todos los casos se ve un orden de reacción cercano a 0,5 (en el caso de la fayalita es 0,69) y energías de activación que oscilan entre 50 y 62 [kJ/mol]. Por lo tanto se puede asumir que todos presentan una misma etapa de control cinético.

Específicamente en el caso de la disolución de forsterita a pH <5,6 la cinética queda representada por:

$$v = 10^{6,02} \cdot [\mathrm{H}^+]^{0,46} \cdot exp(\frac{-70518}{RT}) \tag{2.38}$$

Al ser la concentración de protones una variable directa en la disolución del mineral olivínico, se asume que el valor del pH tiene un efecto importante (Figura 2.22). A menor pH, mayor velocidad de reacción, lo cual queda manifestado en la figura siguiente, donde se ve también que a diferentes temperaturas, la pendiente es la misma. Pero es importante recalcar que por cada catión liberado de la matriz, 2 protones son adsorbidos en el silicato, por lo tanto, se va a ver un aumento considerable del pH conforme avance la disolución. Se han probado diversos tipos de ácidos para disolver al mineral olivínico, como HCl, H_2SO_4, HNO_3 y $HClO_4$ [34, 35]. De esas pruebas se obtuvo que los mejores resultados vienen de la disolución en ácido sulfúrico. Esto se debe a que se libera el anión sulfato, el cual genera un complejo con el catión metálico, facilitando la disolución en el medio acuoso [36].

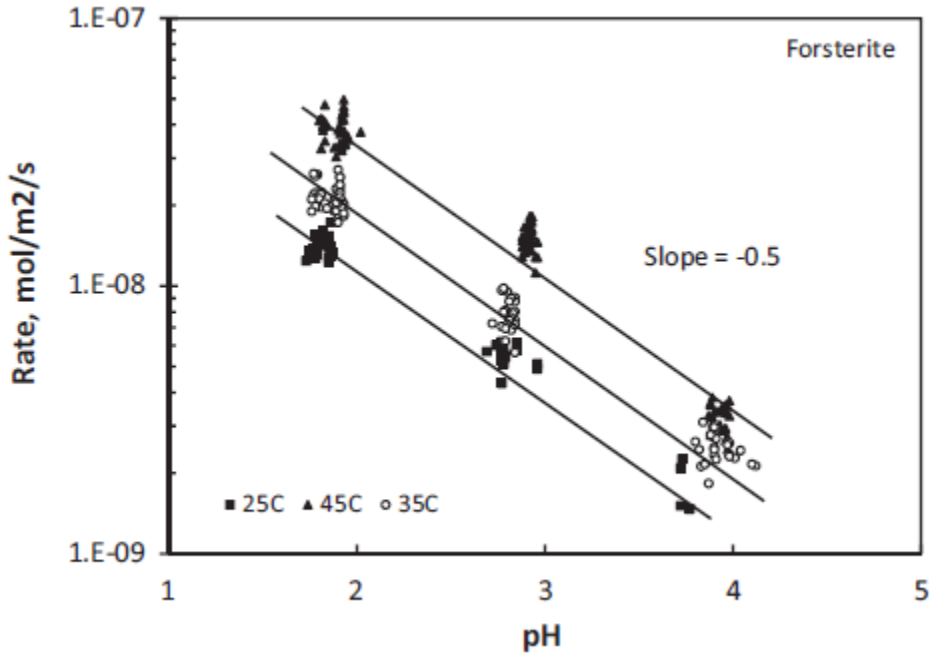


Figura 2.22: Efecto del pH y temperatura en la velocidad de disolución de forsterita [14].

En otro estudio acerca de este tema [15] también se afirma que la disolución de cationes está catalizada por la adsorción de protones (o agua) sobre el enlace Me-O, ya que la energía de enlace Me-O es mucho menor que la Si-O. Por ejemplo, en el caso de la forsterita, la energía de enlace Mg-O es de 3816 [kJ/mol], en cambio la de Si-O es de 13100 [kJ/mol], además, la del enlace Fe-O es 3845 [kJ/mol] [37, 36]. En este estudio también se habla sobre una capa de SiO_2 amorfo que se deposita sobre la superficie reaccionada, la cual hace el efecto de capa pasivante de la misma

forma que el azufre en la lixiviación de calcopirita. Esta capa de sílice amorfa relentiza la disolución, pero no la impide totalmente, por lo tanto, se puede asumir que deja espacios porosos por los que pueden transitar la solución lixiviante y los cationes disueltos. En este informe también se compara la disolución de forsterita 100 % (es decir, todos sus cationes son Mg^{2+}) y forsterita 92 %, con presencia de cationes de fierro. Se observa que la presencia de fierro disminuye la velocidad de disolución. Se postula que el efecto de este fenómeno radica en el potencial de la solución, ya que oxida al Fe(II) a Fe(III) y este forma hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$), el cual se deposita en la superficie reaccionada y también hace de capa pasivante.

Relativo a esto último, en otro estudio se ve el efecto que tiene realizar la disolución de fayalita en medio ácido con y sin presencia de oxígeno, es decir, una con aire y otra con nitrógeno solamente [38], y se obtienen mejores resultados en ausencia de O_2. El autor propone el siguiente mecanismo de disolución:

1. Rápido intercambio entre cationes y protones
2. Disolución lenta del silicato y posible formación de sílice amorfa
3. Oxidación de Fe(II) a Fe(III) en solución
4. Precipitación de $Fe(OH)_3$ en la superficie del mineral
5. Captación de los cationes por parte del hidróxido férrico

Por otro lado, el autor realizó una recopilación de información, graficando el logaritmo de la velocidad de reacción vs el pH para diferentes olivinos no forsteríticos (Figura 2.23).

Como puede apreciarse, todos los minerales presentan la misma tendencia de la forsterita que se muestra en la figura anterior. Se muestra también un estudio sobre disolución de fayalita a pH 2, y realizando una estimación visual, se puede aproximar que la cinética de reacción (en el gráfico como r_+) es cercano a $10^{-10,4}[mol/cm^2/s]$.

Se espera que la lixiviación de escoria de cobre tenga un comportamiento similar al que se muestra para la forsterita. Autores anteriores han realizado pruebas considerando el factor de la

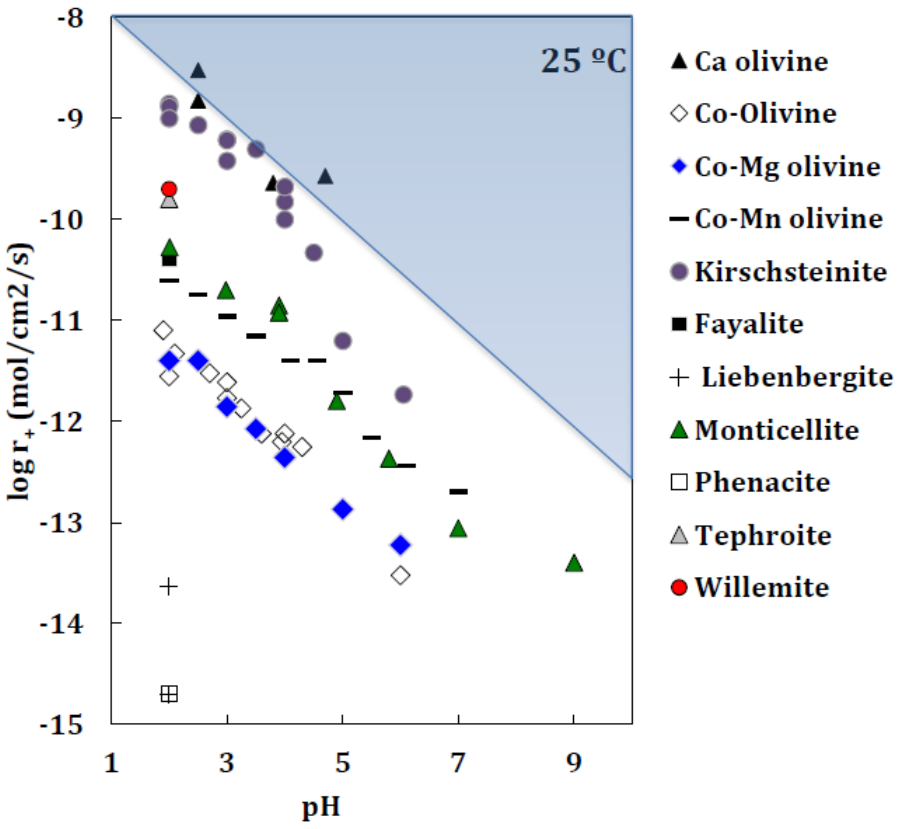


Figura 2.23: Recopilación de resultados experimentales de la velocidad de disolución de diferentes minerales olivínicos a 25 [°C] [15].

generación de Fe(III) y sílice gel que pueden dificultar el proceso disolutivo. Uno de ellos propone el uso de $NaClO_3$, que tiene la capacidad de oxidar el Fe(II) a Fe(III), que con el sodio presente forma natrojarosita, para luego, en una etapa posterior, se adicione $Ca(OH)_2$, que se encarga de hacer precipitar a la sílice gelificada [39]. Luego se filtran ambos precipitados y queda un PLS limpio y que puede pasar a extracción por solventes (SX). Esto es importante ya que la sílice en forma de gel, aparte de obstaculizar la extracción de metales en el lixiviado, propicia la formación de crud en SX. También se ha analizado el efecto de la adición de H_2O_2 a una solución lixiviante basada en H_2SO_4 [40]. Este tiene efecto directo en el potencial oxidante de la solución, lo que garantiza mejores resultados para la extracción de cobre (ya que este se encuentra en forma de mata, es decir, calcocita), de hecho, la extracción de cobre aumentó de 60 % a 85 %, y por su parte, la presencia de fierro en el PLS bajó de 90 % a menor del 5 %. Además, el filtrado de la pulpa fue mucho más fácil debido a que no se formó sílice gelificada, incluso en pulpa almacenada por un año.

Adentrándose en la cinética de lixiviación de escoria de cobre, no hay gran cantidad de reportes, y menos a temperatura ambiente. Sin embargo, en un estudio realizado a alta presion y temperatura (600 [kPa] y 200 [°C]) se analiza a cabalidad la cinética de extracción bajo el modelo del núcleo sin reaccionar (SCM) [16]. En el análisis se observa que la cinética presenta primero un control por reacción química y luego por difusión, lo que sugiere la formación de una capa que entorpece el proceso de lixiviación. También, como ya es sabido, se ve que a mayores temperaturas existe una mayor cinética. Realizando el análisis matemático en base a la linearización logarítimica de la ecuación de Arrhenius se obtienen los gráficos de las Figuras 2.24 y 2.25:

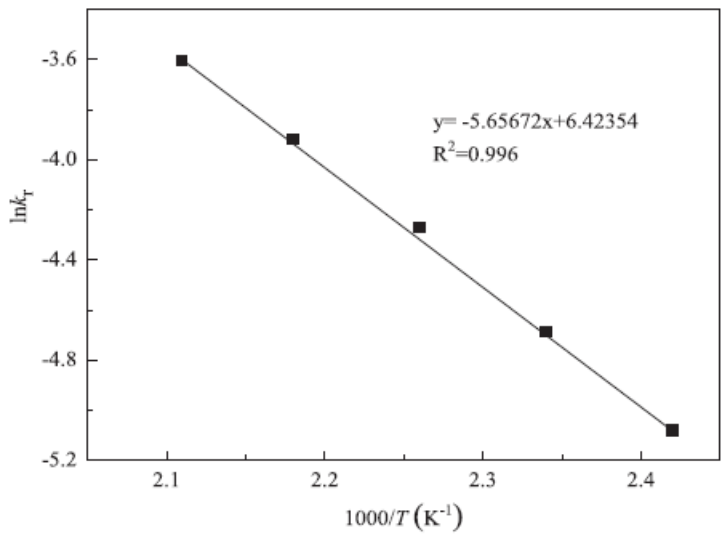


Figura 2.24: Arreglo logarítmico lineal de Arrhenius para la etapa de control por reacción química [16].

Entonces, considerando que:

$$ln(k) = ln(A) + \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1000}{T} \tag{2.39}$$

Con k la constante cinética en [1/min], A el factor de frecuencia, E_a la energía de activación en [kJ/mol], R la constante de gases ideales en [J/(mol · K)] y T la temperatura absoluta en K. Se obtiene que A para la etapa de control por reacción química es 616,18, y para la de control por difusión es 0,233. Además, las energías de activación son 47,03 [kJ/mol] y 11,35 [kJ/mol], respectivamente.

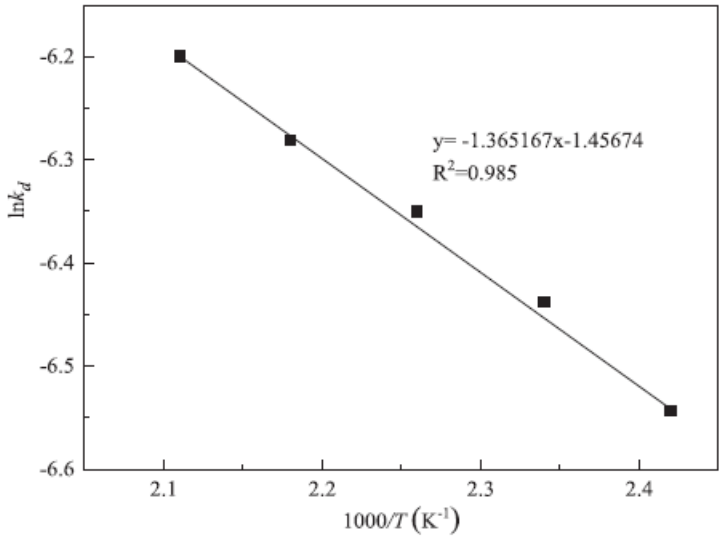


Figura 2.25: Arreglo logarítmico lineal de Arrhenius para la etapa de control difusión por capa reaccionada [16].

METODOLOGÍA DE TRABAJO

La metodología de trabajo de esta investigación comienza con un estudio de caracterización de la escoria de cobre, de manera que se obtenga un acabado registro acerca de la composición original de la escoria que llega a botadero, tanto en las principales fundiciones chilenas como otras a lo ancho del mundo. En esta caracterización se busca describir correctamente la mineralogía de los componentes principales, es decir, la fayalita ($2FeO * SiO_2$), magnetita (Fe_3O_4), y otros óxidos presentes en menor cantidad como la alúmina (Al_2O_3) y olivino ($CaFeSiO_4$). También, es importante conocer de qué forma está el cobre presente en la escoria, su mineralogía, es decir, si es un óxido o un sulfuro, o una mezcla de ambas, también el tamaño de las partículas, y la fase en la que estas partículas están inmersas.

Por otro lado, el método de lixiviación a emplear se basa en el sistema cloruro-sulfato. Este medio se obtiene por la dilución de ácido sulfúrico y la adición de cloruro de sodio, de esta manera se obtiene un sistema en el que estén presentes los iones H^+, SO_4^{-2}, Na^+ y Cl^-, a los cuales se les suma Cu^{+2} y Fe^{+2}, que suelen estar en bajas concentraciones en la solución lixiviante o de refino.

Todas las reacciones en las que se basa el sistema de lixiviación en medio cloruro-sulfato serán obtenidas del estudio bibliográfico realizado anteriormente. Estas reacciones serán simuladas en el software HSC6, para obtener los principales parámetros termodinámicos que definen su equilibrio: ΔH, ΔG y K_{eq}, tanto a 25 como a 50 [°C]. De esta forma se puede ir armando una idea de cuáles reacciones son favorables por sobre otras basándose en la espontaneidad de las mismas, y por otra parte, ΔH y el $log(K_{eq})$ son parámetros que son importantes para después utilizar en PRHEEQC.

Cuando se ha establecido el universo de reacciones que dominan el proceso, se continúa con la caracterización de la solución lixiviante en el software PHREEQC. Las variables a analizar serán:

1. **[Cl^-]**, en base a la adición de NaCl desde 0 hasta 4 [M]

2. **Acidez**, en base a la adición de H_2SO_4 desde 0 a 0,1 [M] (es decir, hasta pH 1)

3. **Temperatura**, observando el comportamiento del sistema a 25 y 50 [°C]

Para ello se establecen las condiciones iniciales de la solución, que en este caso sólo se considera una concentración inicial de cobre y fierro de 0,5 y 7 [g/L] respectivamente, y a temperatura ambiente. El potencial de la solución (Eh [V]) se observa como consecuencia de las variables anteriores, no como una variable por sí sola.

PHREEQC cuenta con diversas bases de datos con las cuales se puede trabajar. La base por defecto es la base "phreeq", la cual trabaja con el modelo de coeficientes de actividad de Debye-Hückel, que es válido para soluciones con fuerza iónica menores a 1 [mol/kgw], es decir, 1 [m], por lo tanto, para realizar este estudio, con el nivel de las variables que se propone, se utiliza la base SIT, que trabaja con el modelo del mismo nombre *(SIT = Specific Ion Interaction)*, y que corresponde a una extensión del modelo de Debye-Hückel, de manera que puede soportar la concentración que se propone para la solución lixiviante. Estos modelos (DH y SIT) basan su teoría en la interacción iónica de las especies presentes en la solución [41], y se expresan de la forma:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2 \tag{3.1}$$

$$D_H(I) = \frac{A\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} \tag{3.2}$$

Donde I es la fuerza iónica, m_i es la molalidad del ión i, z_i es la carga del ión i, A es una constante dependiente de la presión y temperatura, y D_H es el término de Debye-Hückel válido para interacciones electroestáticas de larga distancia. Entonces, para extender el modelo DH a soluciones más concentradas, el modelo SIT plantea al coeficiente de actividad de la forma:

$$log(\gamma_j) = -z_j^2 \cdot D_H(I) + \sum_k \epsilon(j,k) \cdot m_k \tag{3.3}$$

Los términos ϵ(j,k) corresponden a las interacciones entre el ión j y los iones k. El modelo SIT

asume que su valor es 0 cuando se trata de dos iones con la carga del mismo signo.

Habiendo establecido la base de datos, es necesario completarla con todos los minerales y especies que sea necesario. Esto se realiza de 2 formas: se busca en las otras bases de datos los minerales o compuestos que se van a utilizar, y en caso de existir, se importan al código de trabajo. De lo contrario, se ingresan con los parámetros termodinámicos obtenidos en HSC6 o en la literatura estudiada.

Luego, para observar el efecto de la disolución de una escoria olivínica en los componentes de la solución, se procede a disolver simultáneamente olivino ($CaFeSiO_4$ o $(CaO)(FeO)(SiO_2)$, que son los componentes principales, en las proporciones que dan origen a una escoria olivínica, es decir, 30 % CaO, 32 % SiO_2 y 38 % FeO [6]), magnetita (Fe_3O_4), y calcocita (Cu_2S). De esta manera, será posible caracterizar el PLS de manera similar a como ha sido caracterizada la solución lixiviante.

En el estudio que respecta a la cinética del proceso, PHREEQC trabaja en base a la Teoría del Estado de Transición, la cual postula que existe un complejo activado el cual se forma a una energía mayor a la de los reactantes y productos, y que corresponde al producto intermedio de la reacción. Respecto a la velocidad de reacción, esta teoría asume que es igual al producto de la concentración del complejo activado ([AB]) y la frecuencia con que este se forma (k) [42].

$$r_+ = k[AB] \tag{3.4}$$

Por su parte, el software PHREEQC usa una ecuación cinética derivada de la teoría de estado de transición, y se basa en la razón de saturación del mineral respectivo, la que depende del producto de actividad iónica (IAP) y la constante de equilibrio (K_{eq}) [43].

$$SR = \frac{IAP}{K_{eq}} \tag{3.5}$$

$$r_k = k_k \cdot (1 - SR^{\sigma}) \tag{3.6}$$

Donde σ tiene relación con la estequiometría de la reacción cuando se forma el complejo activado. Por lo general $\sigma = 1$.

Finalmente, con toda la información recopilada tanto de referencias y bibliografía como de los resultados obtenidos en las simulaciones, se propone un trabajo experimental que permita validar al modelo teórico propuesto y las conclusiones.

RESULTADOS

4.1 REACCIONES RELEVANTES DE DISOLUCIÓN DE COBRE

En este inciso se plantean las reacciones que dominan el proceso de lixiviación de escoria en una solución ácida. Para el desarrollo de este objetivo es necesario comenzar por especificar los componentes de la solución lixiviante, los cuales corresponden principalmente a ácido sulfúrico (H_2SO_4) y cloruro de sodio (NaCl), sumado a una presencia de cobre y fierro inicial, ya que suelen estar presentes en el refino en forma de ión cúprico y ferroso, respectivamente. El sistema en el cual se producen las reacciones se asume en condiciones normales de presión (1 [atm]) y temperatura (25 °C).

En el caso de que previo a lixiviar se realice un pretratamiento químico, las reacciones que lo rigen son las planteadas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Reacciones pretratamiento químico

Reacción	ΔG	logK	n° rx
$H_2SO_4 + NaCl \rightarrow NaHSO_4 + HCl$	-14,620	2,562	1
$H_2SO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$	-2,544	0,446	2
$NaHSO_4 + NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + HCl$	12,076	-2,116	3

Al modelar las reacciones a través del software HSC6 se puede obtener datos termodinámicos en equilibrio de estas (ΔG, logK), con los que se puede observar que las rx's 1 y 2 presentan carácter espontáneo, ya que ambas tienen Δ G <0. Comparando ΔG(1) con ΔG(2) se podría entender que la segunda reacción es menos espontánea. Además, se observa que la rx 3 no es espontánea a

temperatura ambiente, por lo que es necesario exceso de NaCl (con una razón molar $NaCl/H_2SO_4$ >2) en el sistema para asegurar la mayor generación de HCl "in situ" y también de Na_2SO_4 (rx 2), el cual se genera de forma cristalina en la superficie del mineral lixiviado, de manera que dificulta la formación de una capa de azufre elemental.

Importante considerar que las reacciones 1, 2 y 3 ocurren cuando el NaCl sólido entra en contacto con ácido sulfúrico concentrado, generando entonces el gas HCl, el cual al humedecerse con el agua se transforma en HCl líquido (ácido clorhídrico). Esto es lo que se busca cuando se realiza pretratamientos químicos a minerales sulfurados secundarios y primarios, en los que se genera contacto sólido-sólido (mineral-sal) sumado a la humedad aportada por el agua y H_2SO_4 [44].

Por otra parte, el ácido clorhídrico producido se disocia, liberando protones y cloruro a la solución, y a su vez, el ácido sulfúrico libera protones y sulfato (Tabla 4.2).

Tabla 4.2: Disociación de ácido sulfúrico y clorhídrico

Reacción	ΔG	logK	n° rx
$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$	-65,397	6,38	4
$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{-2}$	10,951	-2	5
$HCl \rightarrow H^+ + Cl-$	-35,961	9	6

De los datos anteriores se puede observar que en el caso del ácido sulfúrico será sólo la primera disociación la que aporte acidez a la solución, ya que el HSO_4^- es un ácido débil. Por otro lado, el HCl se disocia con 3 órdenes de magnitud más que el H_2SO_4, por lo tanto, se considera que este posee una mayor "fuerza ácida".

Sin embargo, teniendo en cuenta que el análisis se realiza para simular una lixiviación agitada, es decir, en medio acuoso, se plantea la duda de si se forma ácido clorhídrico o no, ya que el cloruro de sodio se disocia antes de reaccionar con el ácido sulfúrico, y en tal caso, no existiría la reacción ácido base en que el cloruro desprendido por la sal acepte al protón liberado por la disociación que muestra la reacción 4. Para clarificar esta duda, en el OE2 se modela la situación en PHREEQC y se verifica la generación y presencia de HCl.

Además, entre los efectos más relevantes del ambiente clorurado está la formación de complejos cloro-cobre. La formación de estos complejos es, en la mayoría de los casos, espontánea, como puede verse en la data termodinámica de HSC6 presentada en ecuaciones 7 a 15 (Tabla 4.3):

Tabla 4.3: Generación de complejos cúpricos de cloro

Reacción	ΔG	logK	n° rx
$Cu^{+2} + Cl^{-} \rightarrow CuCl^{+}$	-2,197	0,385	7
$Cu^{+2} + 2Cl^{-} \rightarrow CuCl_2$	23,751	-4,161	8
$CuCl^{+} + Cl^{-} \rightarrow CuCl_2(aq)$	25,947	-4,546	9
$CuCl_2 + Cl^{-} \rightarrow CuCl_3^{-}$	-10,170	1,782	10
$CuCl_3^{-} + Cl^{-} \rightarrow CuCl_4^{-2}$	13,133	-2,301	11

Las ecuaciones 7 a 11 corresponden a la formación de complejos a partir del ión cúprico, y considerando el valor de K en cada caso, puede observarse que las reacciones 7 y 10 son espontáneas, mientras que la 8, 9 y 11 no lo son. Los valores otorgados por HSC6 son similares a los que se muestran en una publicación sobre lixiviación salina [45]. Lo anterior puede interpretarse como que el compuesto $CuCl^{+}$ es el principal complejo, pero en caso de seguir aumentando la concentración de cloruro en el sistema, es probable que sean los complejos de mayor tamaño los predominantes en solución.

Tabla 4.4: Generación de complejos cuprosos de cloro

Reacción	ΔG	logK	n° rx
$Cu^{+} + Cl^{-} \rightarrow CuCl_{(aq)}$	-13,302	2,329	12
$Cu^{+} + Cl^{-} \rightarrow CuCl_{(s)}$	-38,744	6,788	13
$Cu^{+} + 2Cl^{-} \rightarrow CuCl_2^{-}$	-30,247	5,300	14
$CuCl_{(aq)} + Cl^{-} \rightarrow CuCl_2^{-}$	-16,945	2,969	15
$CuCl_{(s)} + Cl^{-} \rightarrow CuCl_2^{-}$	8,947	-1,489	16
$CuCl_2^{-} + Cl^{-} \rightarrow CuCl3^{-2}$	-2,292	0,402	17

Las ecuaciones 12 a 17 (Tabla 4.4) muestran los complejos que genera la interacción de los iones cloruro y cuproso. Puede notarse que el cloruro cuproso (CuCl) puede precipitar en forma sólida o quedar disuelto en forma acuosa, y según la espontaneidad de ambas reacciones (12 y 13) se deduce que es la precipitación sólida la más probable. No obstante, a partir del CuCl sólido no se siguen generando los complejos siguientes, ya que la reacción 16 no es espontánea, por lo que para tener en solución a los complejos $CuCl_2^-$ y $CuCl_3^{-2}$ es necesario disponer de una alta concentración de cloruro en el sistema (rx 14). Realizando una comparación de los valores de ΔG de los complejos cúpricos con los cuprosos se puede notar que los complejos cuprosos se generan en reacciones más espontáneas. Esto puede verse principalmente comparando ΔG de la ecuación 7 con los de las ecuaciones 12 y 13. En consecuencia, se muestra un primer indicio de que el ambiente clorurado efectivamente estabiliza al ión cuproso.

Luego de que se hayan formado los complejos de cloro y cobre, los complejos cúpricos tienden a reducirse a cuprosos, y de esta forma, oxidan al mineral liberando iones cúpricos a la solución. El hecho de que el ión cuproso esté acomplejado hace que los iones cúpricos tengan mayor tendencia a reducirse, entonces mejora el rendimiento de la cupla de cobre.

Para este caso de estudio, se asume que la escoria contiene al cobre en forma de mata retenida, y la mata se compone principalmente como un compuesto sulfídico de cobre de composición similar a la calcocina, por lo tanto, es el mineral en el cual se decide basar la disolución y extracción de cobre. Como se dijo anteriormente, su disolución se da por la presencia de agentes oxidantes, que en este caso corresponden al ión cúprico ya sus complejos de cloro (además del ión férrico liberado por la disolución de magnetita presente en la escoria (tablas 4.8 y 4.9)). Debido a que anteriormente se determinó que el complejo $CuCl^+$ es el predominante, es el que se usa a continuación para plantear las reacciones de disolución de calcocita (Tabla 4.5).

Tabla 4.5: Disolución de calcocita (Cu_2S) en medio clorurado

Reacción	ΔG	logK	n° rx
$Cu_2S + Cu^{+2} + 2Cl^- \rightarrow CuS + 2CuCl$	-12,956	2,270	18
$Cu_2S + CuCl^+ + Cl^- \rightarrow CuS + 2CuCl$	-10,760	1,885	19
$Cu_2S + Cu^{+2} + 4Cl^- \rightarrow CuS + 2CuCl_2^-$	4,038	-0,708	20
$Cu_2S + CuCl^+ + 3Cl^- \rightarrow CuS + 2CuCl_2^-$	6,235	-1,092	21

Tal como se ha visto en publicaciones anteriores, la disolución ácida de calcocita en medio cloruro es espontánea. En la reacción 18 se muestra la disolución en un ambiente clorurado similar al del agua de mar, es decir, con aproximadamente 20 [g/L] de cloruro (pCl=0,25), por ende, el proceso se da con el funcionamiento de la cupla de cobre $Cu^{2+}/CuCl_{(aq)}$ (ver figura 4.1). Sin embargo, a medida que se aumenta la concentración de cloruro (-0,2 <pCl <0,1), la cupla que toma lugar en la disolución es $CuCl^+/CuCl_{(aq)}$ o $Cu^{2+}/CuCl_{(aq)}$ (rxn's 19 y 20). En una solución con $[Cl^-]$ mayor a 56 [g/L] (pCl<-0,2), la cupla encargada de la disolución es $CuCl^+/CuCl_2^-$ (rx 21).

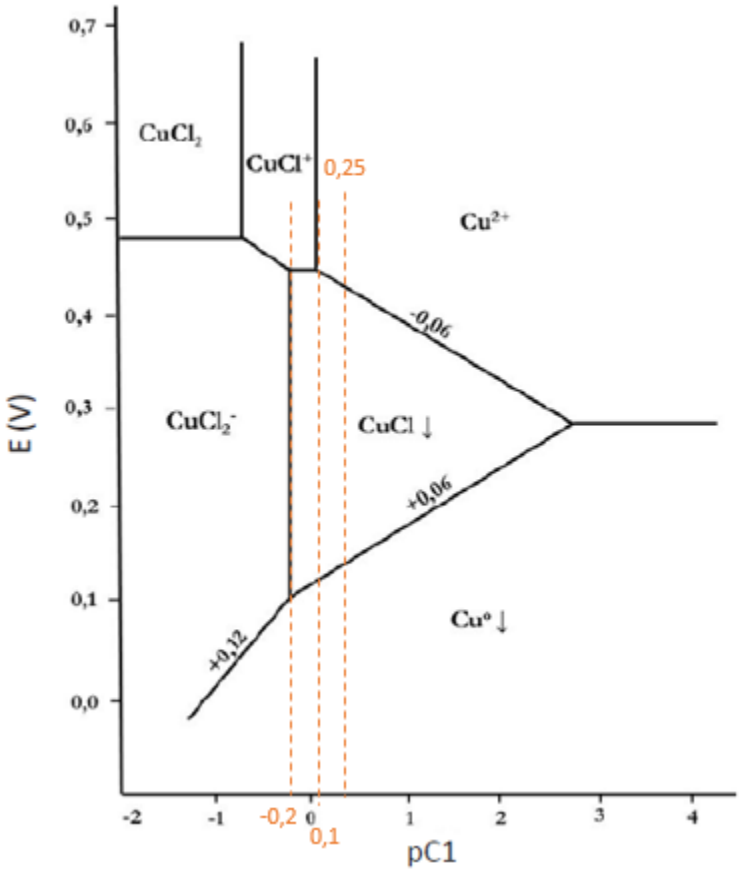


Figura 4.1: Campo de estabilidad de los complejos cloro-cobre según [Cl$^-$] y Eh [11].

Las reacciones 20 y 21 no son espontáneas, por lo que es necesario que la solución lixiviante contenga cloruro en exceso, es decir, que la razón mol(Cl^-)/mol(Cu_2S) sea mayor a 4, de manera tal que se pueda garantizar la reducción del ión o complejo cúprico. Otra opción es aumentar la temperatura, ya que cercano a los 70 [°C], la reacción 20 se hace espontánea, y la reacción 21 lo hace sobre los 100 [°C].

Luego, con las mismas condiciones de [Cl-] (20 y 56 [g/L]), y por ende, las mismas cuplas, se modelan las reacciones de disolución de covelita, el producto intermedio de la lixiviación de calcocita:

Tabla 4.6: Disolución de covelita (CuS) en medio clorurado

Reacción	ΔG	logK	n° rx
$CuS + Cu^{+2} + 2Cl^{-} \rightarrow S + 2CuCl$	14,047	-2,461	22
$CuS + CuCl^{+} + Cl^{-} \rightarrow S + 2CuCl$	16,244	-2,846	23
$CuS + Cu^{+2} + 4Cl^{-} \rightarrow S + 2CuCl_2^{-}$	31,042	-5,439	24
$CuS + CuCl^{+} + 3Cl^{-} \rightarrow S + 2CuCl_2^{-}$	33,239	-5,824	25

Se puede notar que la segunda etapa de la lixiviación, la disolución de covelita, no es espontánea, por ende, es necesario realizar alguna modificación al sistema para generar condiciones que permitan a los agentes oxidantes disolver al mineral. Entre estas opciones está aumentar la concentración de cloruro, aumentar la temperatura o aumentar el potencial oxidante. Esto último es lo que proponen los autores anteriores, y se muestra en las figuras 2.18 y 2.20. En la primera figura se muestra que al inyectar O_2 en forma de aire (normal o enriquecido) hay un aumento importante, en la cinética y en la extracción final (desde el 50 % hasta 90 % en 180 minutos). En la segunda figura, se presentan los potenciales de las cuplas de cobre y fierro en comparación con el potencial de oxidación de Cu_2S y CuS, en la que se ve que el aumento de $[Cl^{-}]$ genera un aumento del potencial de la cupla de cobre, y que, en este caso, sobre los 20 [g/L] existe ya un ambiente en el que puede disolverse a la covelita.

Como se plantea anteriormente, el principal complejo que hace de agente oxidante es el $CuCl^{+}$, por lo tanto, este, junto al ión cúprico, son los principales encargados de la lixiviación. Entonces, al considerar el ΔG, se puede asumir que las reacciones 18, 19, 22 y 23 son las más frecuentes, en consecuencia, se va a generar CuCl sólido, el cual es necesario que se disuelva. Como es un complejo cuproso, requiere oxidación, y esto puede lograrse con la inyección de oxígeno o férrico (Tabla 4.7) en el sistema.

Tabla 4.7: Oxidación de cloruro cuproso (CuCl)

Reacción	ΔG	logK	n° rx
$2CuCl + \frac{1}{2}O_2 + 2H^{+} \rightarrow 2CuCl^{+} + H_2O$	-133,930	23,446	26
$CuCl + Fe^{3+} = CuCl^{+} + Fe^{2+}$	-22,736	3,984	27

La reacción 26 es de alta espontaneidad, de modo que con O_2 se garantiza la oxidación del complejo $CuCl$ a $CuCl^+$, el cual puede continuar su trabajo de oxidación en el proceso. La oxidación del complejo CuCl puede llevarse a cabo también con ión férrico (rx 27), y dado que el cloruro tiene mayor afinidad con el cobre, se formaría el complejo $CuCl^+$ en vez de $FeCl_2$. Pero, también se necesitaría oxígeno para volver a convertir el ión ferroso en férrico, por lo tanto, es preferible mantener la oxidación de CuCl en base a oxígeno.

Por otra parte, se analiza la disolución de escoria en medio clorurado, simulando la disolución de una escoria de matriz fayalítica (Fe_2SiO_4) y otra de matriz olivínica ($CaFeSiO_4$), a lo cual se le suma la disolución de magnetita (Fe_3O_4), componente que suele estar presente en la escoria y genera el atrapamiento mecánico de la mata.

Tabla 4.8: Disolución de fayalita, magnetita y olivino en medio clorurado

Reacción	ΔG	logK	n° rx
$Fe_2SiO_4 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + SiO_2 + 2H_2O$	-135,617	23,761	28
$Fe_3O_4 + 8H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$	-62,113	10,883	29
$CaFeSiO_4 + 4H^+ \rightarrow Ca^{2+} + Fe^{2+} + SiO_2 + H_2O$	-176,499	30,925	30

Se puede observar en la Tabla 4.8 que la disolución de escoria con matriz olivínica es más espontánea que la de matriz fayalítica, lo cual da un primer indicio de que la disolución ácida podría ser favorecida por este cambio de estructura. Teniendo esto en cuenta, se espera que queden iones de fierro y calcio en el PLS.

El aporte de ión férrico por parte de la magnetita (rx 29) también es un fuerte agente oxidante. Aunque los iones de fierro tienen menor tendencia a formar complejos de cloro que los iones de cobre, de igual manera pueden oxidar al mineral para su disolución:

Tabla 4.9: Disolución de mineral por acción de la cupla Fe(III)/Fe(II)

Reacción	ΔG	logK	n° rx
$Cu_2S + 2Fe^{+3} + Cl^- \rightarrow CuS + CuCl^+ + 2Fe^{+2}$	-56,232	9,852	31
$CuS + 2Fe^{+3} + Cl^- \rightarrow S + CuCl^+ + 2Fe^{+2}$	-29,228	5,121	32

Se puede observar que las reacciones 30 y 31 presentan ΔG más negativos que los que se muestran en las tablas 4.5 y 4.6, respectivamente. Por lo tanto, se puede asumir que el ión férrico tiene gran capacidad de oxidar y disolver a la calcocita, y más aún, a la covelita.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIÓN LIXIVIANTE

La caracterización de la solución lixiviante y PLS se realiza mediante el software PHREEQC, en el cual se utiliza la base de datos SIT, el cual es una extensión de modelo Debye-Hückel, y define matemáticamente al coeficiente de actividad (γ) como:

$$Log(\gamma) = -z \cdot D(I) + \sum \epsilon_{(j,k)} \tag{4.1}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} m_i \cdot z_i^2 \tag{4.2}$$

$$D(I) = \frac{A\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} \tag{4.3}$$

Donde z corresponde a la carga del ión, m la molalidad, I la fuerza iónica y D el término de Debye-Hückel. Los términos $\epsilon_{(j,k)}$ corresponden a las interacciones de corta distancia no electroestáticas entre el ión j y los iones k. El modelo SIT asume que este término tiene valor 0 cuando se trata de dos iones con la carga del mismo signo [46, 47].

Además, desde otras bases de datos (CORE10 y PHREEQC) se extraen reacciones que permiten completar la base de datos en uso para poder generar el sistema de disolución con los complejos de cloro y cobre. Existen algunos de los componentes de las reacciones mencionadas anteriormente

que no existen en las bases de datos integradas al software PHREEQC. En tal caso es necesario adherirlas, para lo cual los parámetros termodinámicos necesarios corresponden a la constante de equilibrio en forma de logK y la entalpía de reacción, es decir ΔH. Considerando las primeras reacciones (de la 1 a la 6), el único compuesto que se agrega es el NaHSO4, para lo cual se extraen los datos de HSC6, planteando la reacción:

$$Na^{+} + H^{+} + SO_4^{-2} \rightarrow NaHSO_4$$

donde ΔH y log K equivalen a 23,601 [kJ/mol] y -2,269, respectivamente.

Para esta sección se observa el efecto de la temperatura, [Cl-] y pH en las concentraciones de las especies más importantes y en otras características de la solución. Las condiciones iniciales para las simulaciones en PHREEQC son:

1. Acidez: pH = 1
2. Temperatura: T = 25 [°C]
3. Concentración: [Cu] = 0,5 [g/L] = $7{,}87 \cdot 10^{-3}$ [M]
4. Concentración: [Fe] = 7 [g/L] = $1{,}25 \cdot 10^{-1}$ [M]
5. Concentración: [NaCl] = 58,4 [g/L] = 1 [M]

4.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO

En las reacciones 1, 2 y 3 planteadas en el OE1, se muestra que existe generación de HCl en el sistema, sin embargo, como se discutió previamente, esto se pone en duda debido a que en este caso se trabaja en sistema acuoso. Por lo tanto, a continuación, se presenta una curva que muestra la fracción de cloruro ingresada al sistema que se ha transformado en HCl, quedando disuelto en la solución:

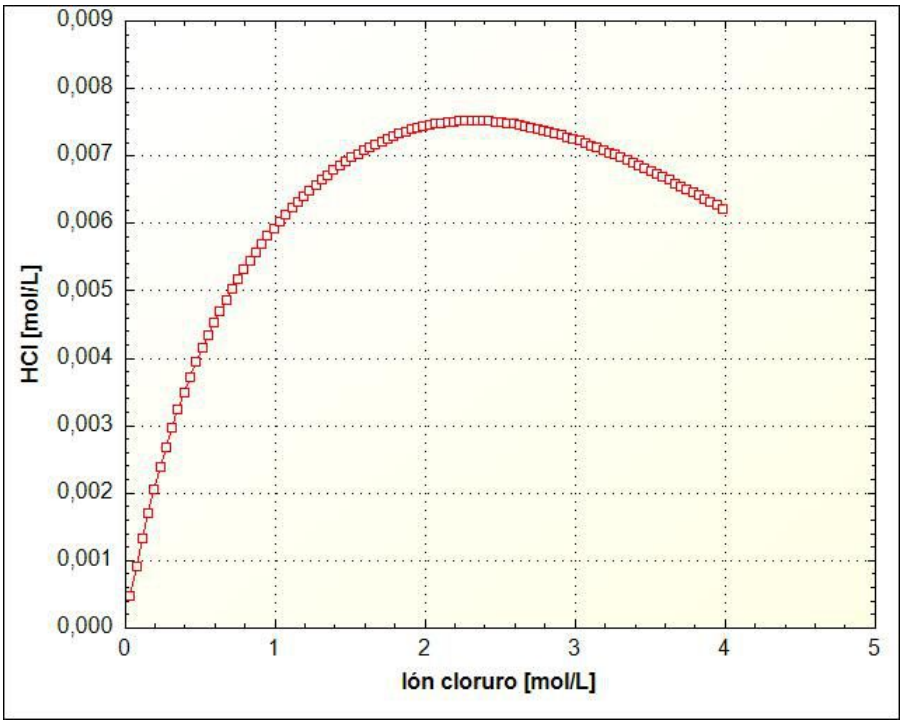


Figura 4.2: Generación de ácido clorhídrico a partir de la adición de NaCl a solución ácida de H_2SO_4

A pesar de existir presencia de HCl acuoso en solución, se ve que este es despreciable. Esto concuerda con lo expuesto anteriormente, donde se especifica que la formación de ácido clorhídrico requiere que exista contacto entre NaCl sólido con H_2SO_4, y humedecer el HCl(g) que se forma con agua para que este pase a ser HCl líquido.

Por otra parte, dentro de las principales características de la solución lixiviante al momento de disolver sulfuros, en especial a la covelita, es el potencial oxidante. Por lo tanto, para comenzar el análisis, se estudia el efecto del cloruro en la cupla de cobre, es decir, en la estabilización de Cu(I) por sobre Cu(II).

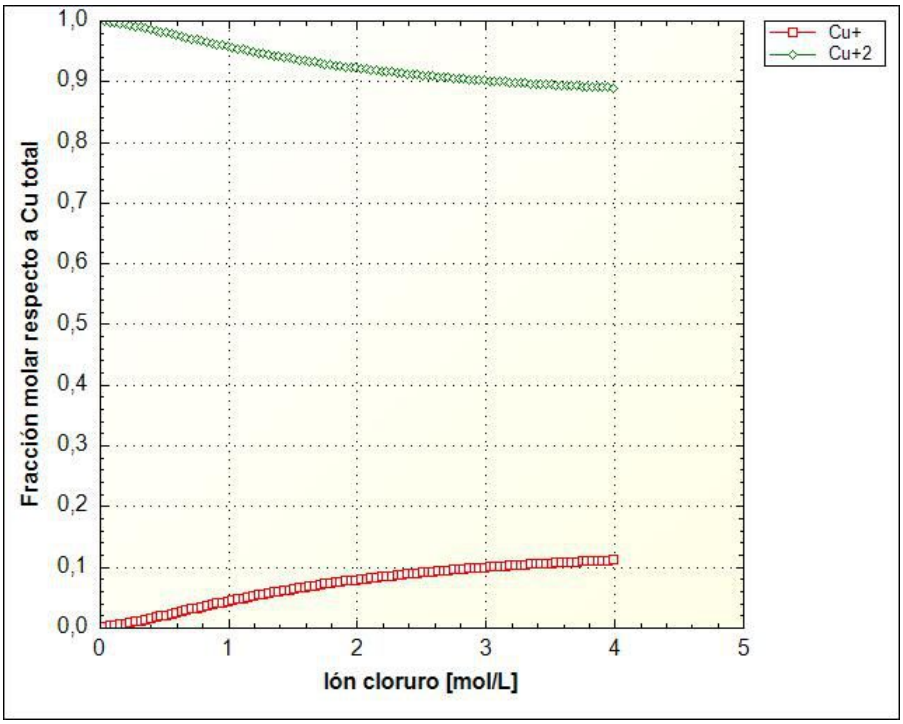


Figura 4.3: Especiación de la cupla de cobre Cu(II)/Cu(I) en función de $[Cl^-]$

En la figura anterior se muestra el efecto que tiene el cloruro sobre la cupla de cobre. Las curvas del gráfico presentan la fracción molar total de cada ión, ya sea libre o en forma de complejo. Tal y como se ha venido discutiendo, se observa que el aumento de $[Cl^-]$ genera mayor estabilidad en el ión cuproso, y por lo tanto una disminución en la cantidad de cúprico. Esto tiene incidencia directa en el potencial de la solución, ya que, el aumento de $[Cl^-]$ y consecuente estabilización del ión cuproso hacen que la concentración de este último prácticamente no exista por sí sola, sino que exclusivamente en forma de complejos. En la publicación de Carneiro y Leao [32] se discute también sobre la estabilidad de los complejos, llegando a la conclusión de que los complejos cuprosos son más estables que los cúpricos y que los de hierro. También postulan que dentro los complejos cuprosos, en la solución se forman complejos de 1 hasta 4 cloruros por cobre(I), mientras que en el caso del ión cúprico, es principalmente el $CuCl^+$ el complejo predominante. En la figura 4.4 se presenta un gráfico en el cual se muestra la razón entre el ión cuproso libre y el total del ión, es decir, la cantidad de Cu(I) que no se presenta como complejo cloro-cobre:

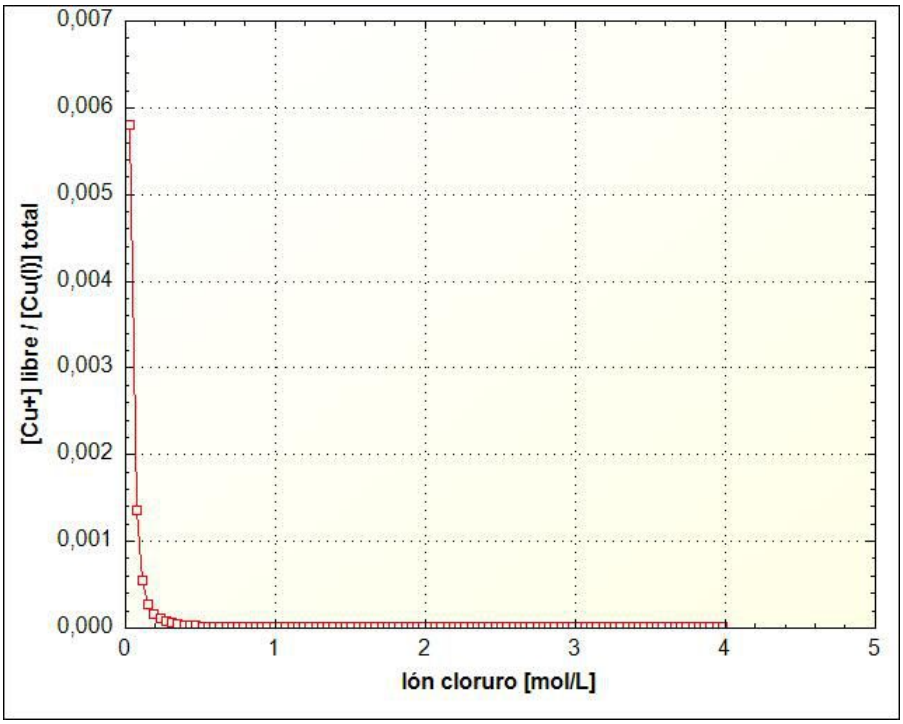


Figura 4.4: Razón entre el ión Cu^{+} libre y el total de especies Cu(I)

Puede notarse que, independiente de $[Cl^{-}]$, la presencia de ión cuproso libre es despreciable, entonces que se presente como un complejo de alta estabilidad hace que las especies relativas al ión cúprico mantengan su tendencia a reducirse y así oxidar al mineral. Como se ve en la figura 4.5, el potencial de la solución aumenta junto con la $[Cl^{-}]$. Esto coincide con lo mencionado en por Lundström [48], donde se sostiene que un mayor potencial se ve en las cuplas cuando el ión cuproso se presenta como complejo (Tabla 4.10), y también con lo publicado por Hashemzadeh and Liu [49], donde se manifiesta una correlación lineal positiva entre el log($[Cl^{-}]$) y el potencial, mostrando un aumento de 120 [mV] al aumentar $[Cl^{-}]$ de 0,5 a 3 [M]. Además, Sanz et al realizaron voltametrías cíclicas para examinar el potencial de la cupla Cu(II)/Cu(I) a diferentes concentraciones de cloruro, observando que ΔE entre los peaks anódico y catódico es menor para mayores $[Cl^{-}]$, por lo tanto, aumenta la reversibilidad de la cupla, y también aumenta del potencial E(V) vs NHE [50]. En este último estudio se postula que el aumento de potencial se debe a que los iones no se encuentran libres en solución, sino como complejos, y que el potencial viene dado por la energía libre de Gibbs de formación de dichos complejos (ΔG ⇒ ΔE).

Tabla 4.10: Potencial oxidante de diferentes cuplas Cu(II)/Cu(I)

Cupla	Eh [V]
Cu^{+2}/Cu^{+}	0,161
$CuCl^{+}/Cu^{+}$	0,133
$CuCl^{+}/CuCl_3^{-2}$	0,471
$Cu^{+2}/CuCl_3^{-2}$	0,499
$CuCl^{+}/CuCl_{(aq)}$	0,530
$Cu^{+2}/CuCl_{(aq)}$	0,563

Tomando en cuenta esto se pueden comparar las curvas de las figuras 4.3 y 4.5, y notar que ambas tienen la mayor pendiente en el inicio del gráfico, lo que indica que al estabilizar a Cu(I) mediante los complejos Cu(I)-Cl tiene un impacto directo en el potencial oxidante de la cupla Cu(II)/Cu(I).

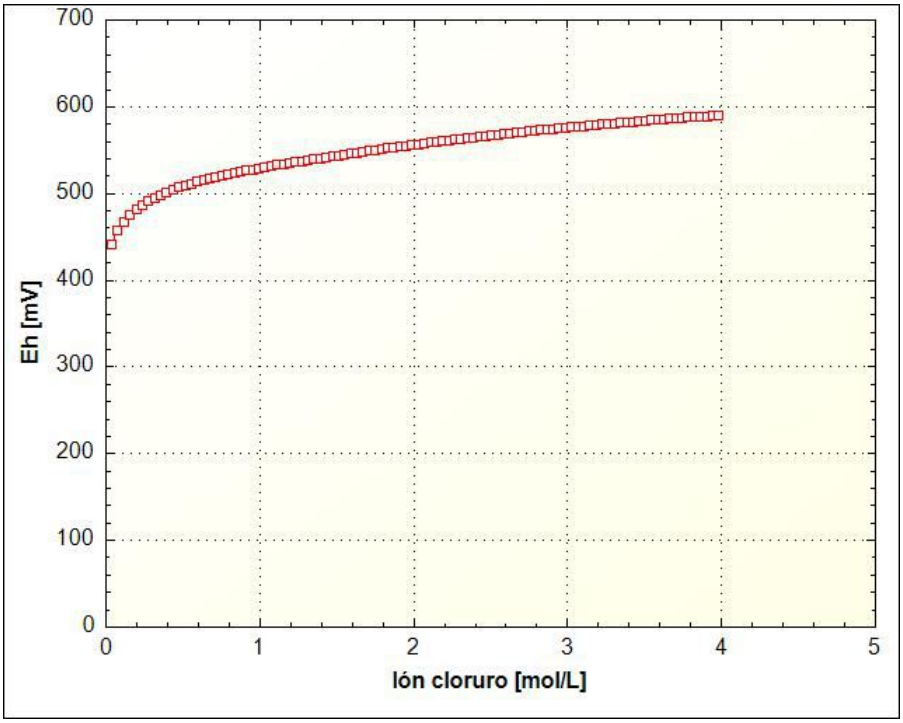


Figura 4.5: Efecto de $[Cl^{-}]$ en el potencial oxidante de la solución

Para mostrar la diferencia estabilidad de los complejos cuprosos y cúpricos de cloro, se presenta en la figura 4.6 la relación entre el ión Cu^{+2} libre y la presencia total de Cu(II). Puede notarse

claramente que la tendencia a convertirse en complejo cloro-cobre es mucho más leve si se compara con el comportamiento del ión cuproso (figura 4.4), y no existe una predominancia importante de los complejos por sobre el ión cúprico libre. El hecho de que se mantenga Cu^{+2} disuelto en solución es necesario para las reacciones 18, 20, 22 y 24.

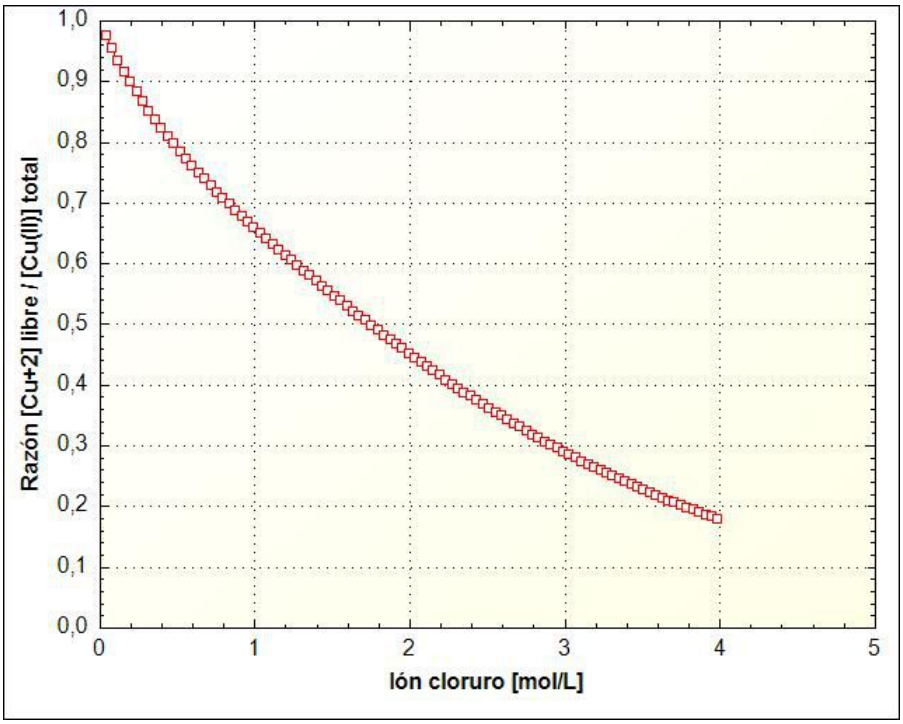


Figura 4.6: Razón entre el ión Cu^{2+} libre y el total de especies Cu(II)

Además, se ha podido observar que no sólo es el Eh lo que aumenta, sino que también la actividad de los protones [31], ya que para una misma adición inicial de H_2SO_4 0,1 [M], el pH se ve disminuido. El efecto del ión cloruro en la acidez del sistema se observa en la figura 4.7. Asimismo, en la publicación de Senanayake se muestra que la presencia de sodio modifica el equilibrio del bisulfato [51] (HSO_4^-), ya que propicia la formación de $NaSO_4^-$ y libera al protón a la solución ($Na^+ + HSO_4^- \rightarrow H^+ + NaSO_4^-$, K = 0,06935; $HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{-2}$, K = 0,01206). En la figura 4.8 se puede observar que aproximadamente a partir de $[Cl^-]$ = 2 [M] la concentración del bisulfato comienza a disminuir, por lo que se puede asumir que se está disociando.

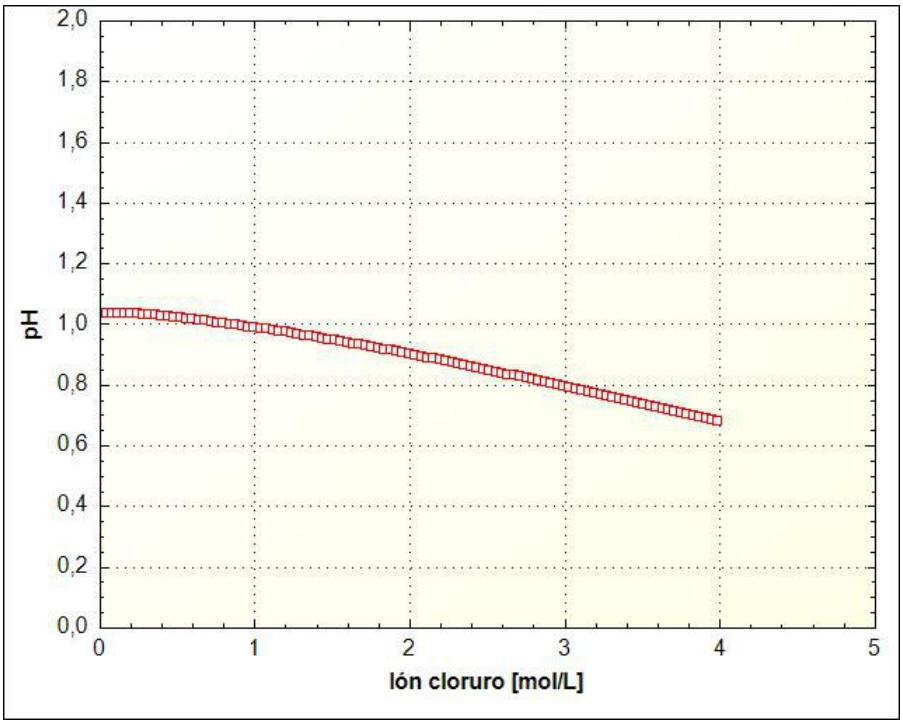


Figura 4.7: Efecto del ión cloruro en la acidez de la solución lixiviante

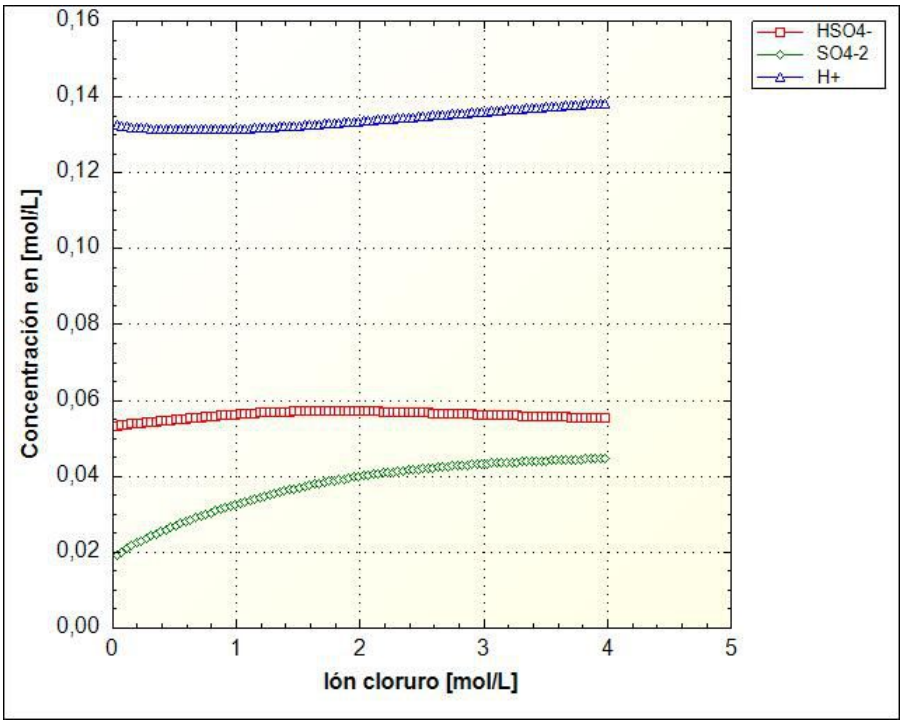


Figura 4.8: Concentración de productos de la disociación de H_2SO_4

Habiendo ya establecido que el efecto del ión cloruro en la cupla de cobre es estabilizar al ión

cuproso (a expensas del cúprico) en forma de complejos, generando así un aumento en el potencial oxidante de la cupla, y que también tiene un efecto marcado en la acidez de la solución al aumentar la actividad de los protones y mantener un pH bajo, se procede con la especiación de los iones presentes en la solución. En primer lugar, se presenta en las figuras siguientes la especiación de complejos cuprosos y cúpricos. La figura 4.9 muestra que las especies predominantes son $CuCl_2^-$ y $CuCl_3^{-2}$, por sobre una concentración despreciable de CuCl; lo anterior es concordante con lo planteado por Valásquez [31].

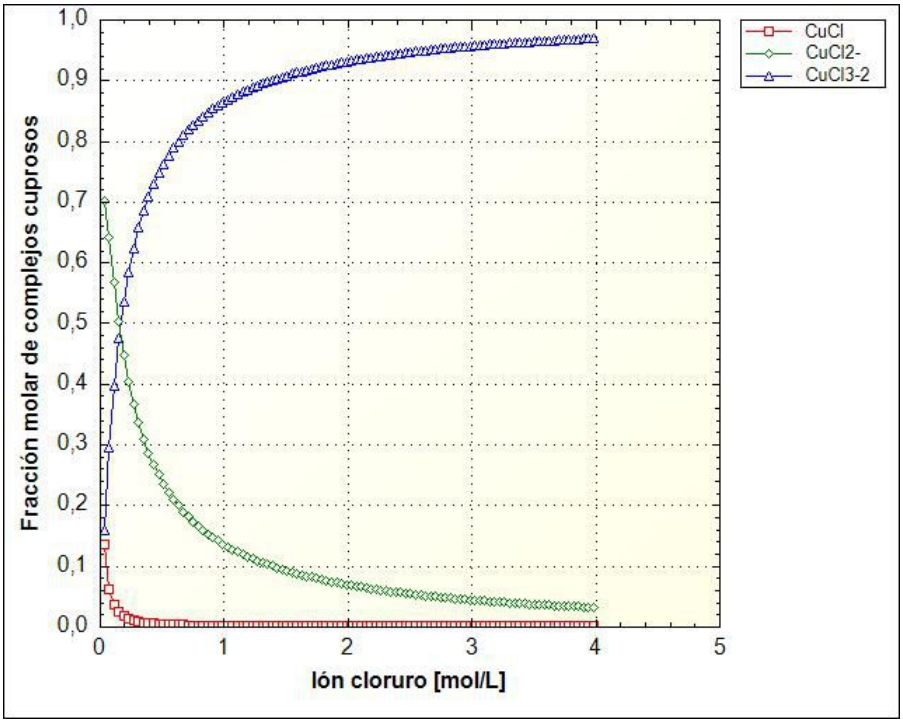


Figura 4.9: Especiación de los complejos Cu(I)-Cl en función de la concentración de cloruro

Es importante destacar que la especiación reportada por Velásquez indica que es a partir de los 67 [g/L] ($\approx 1,9$ [M]) de cloruro el complejo $CuCl_3^{-2}$ toma predominancia, mientras que en el presentado acá desde los niveles más bajo de cloruro es el complejo de mayor tamaño el que predomina. Esto puede ser por el bajo nivel de cobre en la solución, ya que en este caso se tiene 0,5 [g/L], correspondiente a la cantidad de cobre en un refino, y en el caso de Velásquez tiene 5 [g/L], que es similar a un PLS.

La figura 4.10, muestra que el principal complejo cúprico es $CuCl^+$, sin embargo, por sobre

$[Cl^-]$ = 3 [M] se presenta un comportamiento asintótico y una leve disminución cuando $[Cl^-]$ = 4 [M]. Además, es interesante el comportamiento ascendente de la concentración de $CuCl_2$, ya que si se extrapolan las curvas de especiación a mayores concentraciones de cloruro, se obtendría una predominancia de $CuCl_2$ por sobre $CuCl^+$.

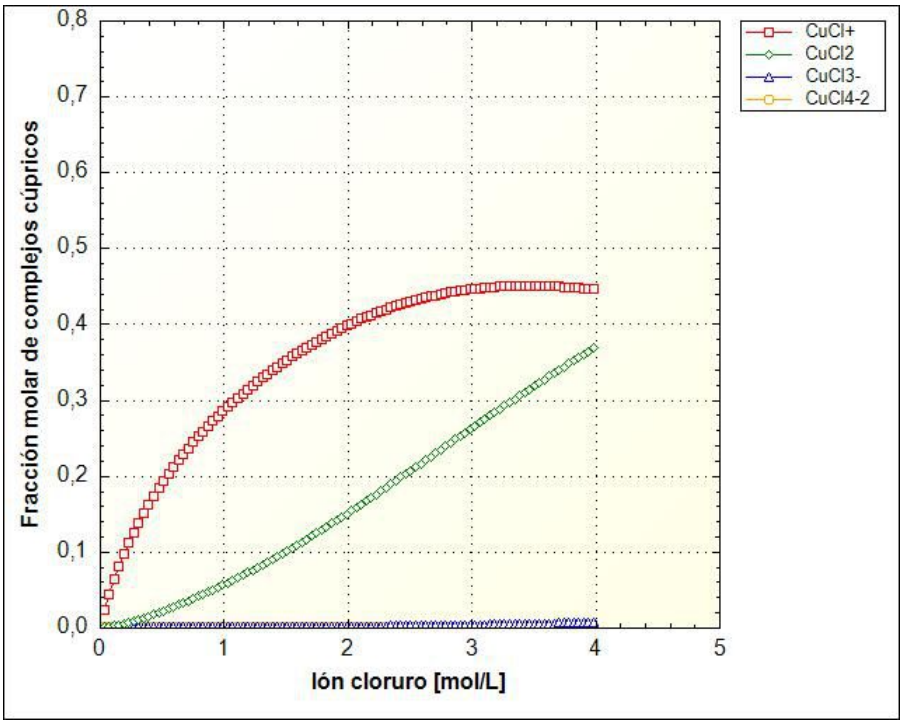


Figura 4.10: Especiación de los complejos Cu(II)-Cl en función de la concentración de cloruro

Sin embargo, para las condiciones de trabajo cercanas a los 30 [g/L] de cloruro (0,85 [M]) es solamente el complejo $CuCl^+$ quien aporta en la oxidación del mineral. Esta distribución del ión cúprico en medio cloruro también fue reportada por Zhang et al. [52]. En su estudio concluyen que soluciones de $CuCl_2$ y $NaCl$ hasta 5 [mol/L], predominan el $CuCl^+$ y $CuCl_2$ con presencia despreciable de $CuCl_3^-$ y $CuCl_4^{-2}$.

Por otra parte, tomando en cuenta que el ión cúprico se presenta más como Cu^{+2} libre que como complejo (figura 4.6) es que también se decide comparar la presencia de este y el principal complejo, es decir, el $CuCl^+$. En la figura 4.11 se puede observar la predominancia del ión cúprico libre como agente oxidante, pero no por ello puede ignorarse la presencia de $CuCl^+$ en la solución, que inclusive a partir de una concentración de cloruro superiores a 2,2 [M] aproximadamente, es decir, cerca de

75 [g/L], es el complejo quien toma predominancia

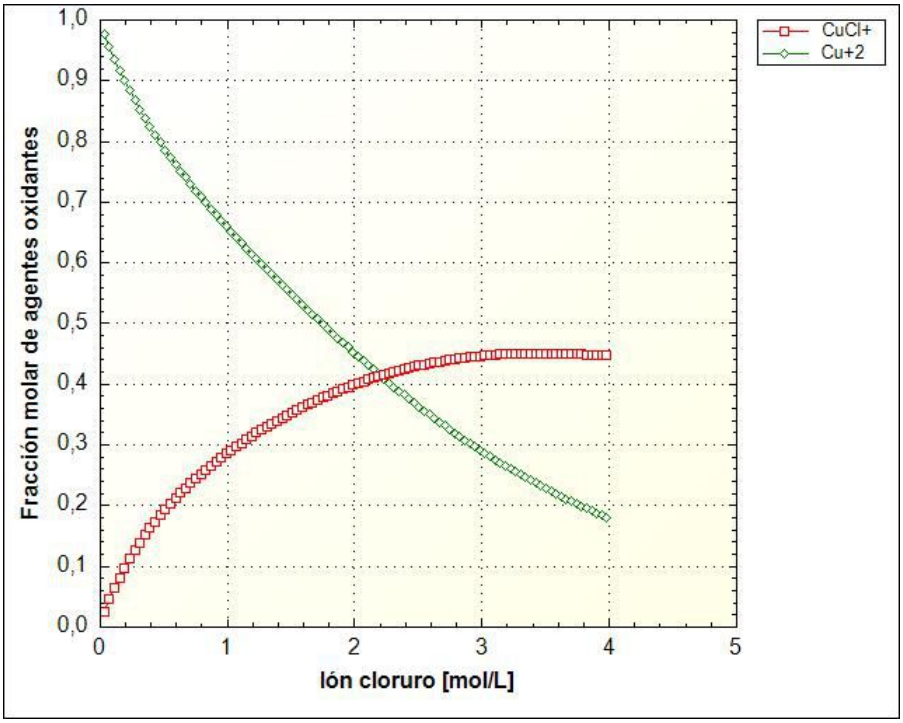


Figura 4.11: Comparación entre las principales especies cúpricas presentes en la solución lixiviante.

En el gráfico de especiación de Velásquez este cambio de predominancia se observa a menor concentración de cloruro, y es que, como se mencionó anteriormente, su sistema se compone además de un alto contenido de cobre. Teniendo un sistema con 5 [g/L] de cobre, el complejo $CuCl^+$ toma predominancia como agente oxidante entre los 25 y 30 [g/L] de cloruro.

4.2.2 EFECTO DE LA ACIDEZ

En esta sección se monitorea el cambio de especiación de complejos según el grado de acidez de la solución. Para ello es importante tener presente el diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl-H_2O, el cual se muestra a continuación a diferentes $[Cl^-]$.

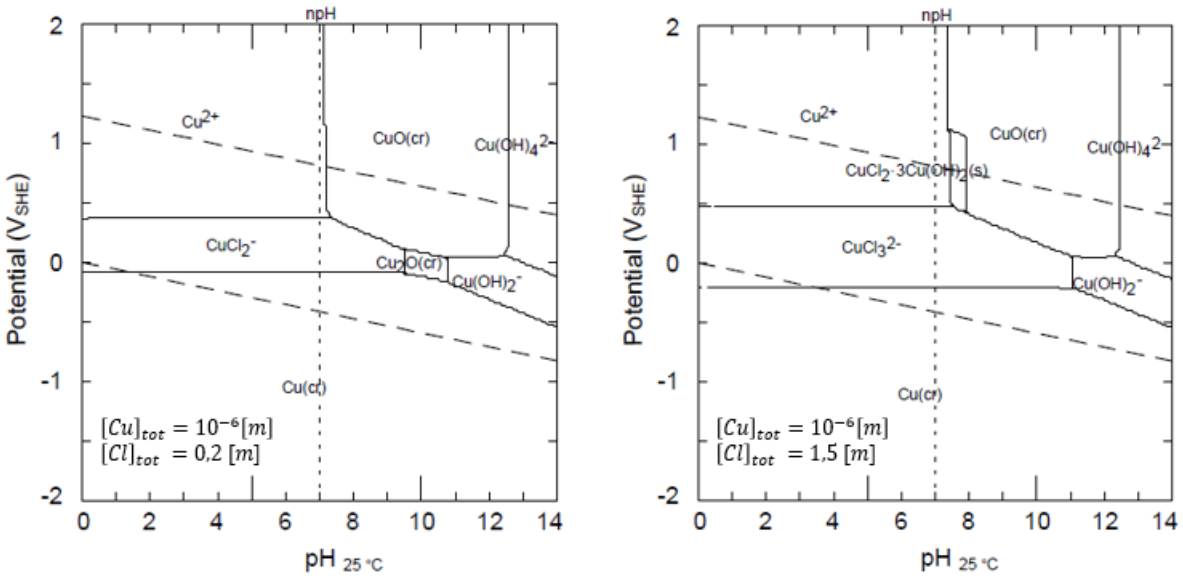


Figura 4.12: Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl para diferentes $[Cl^-]$ [17].

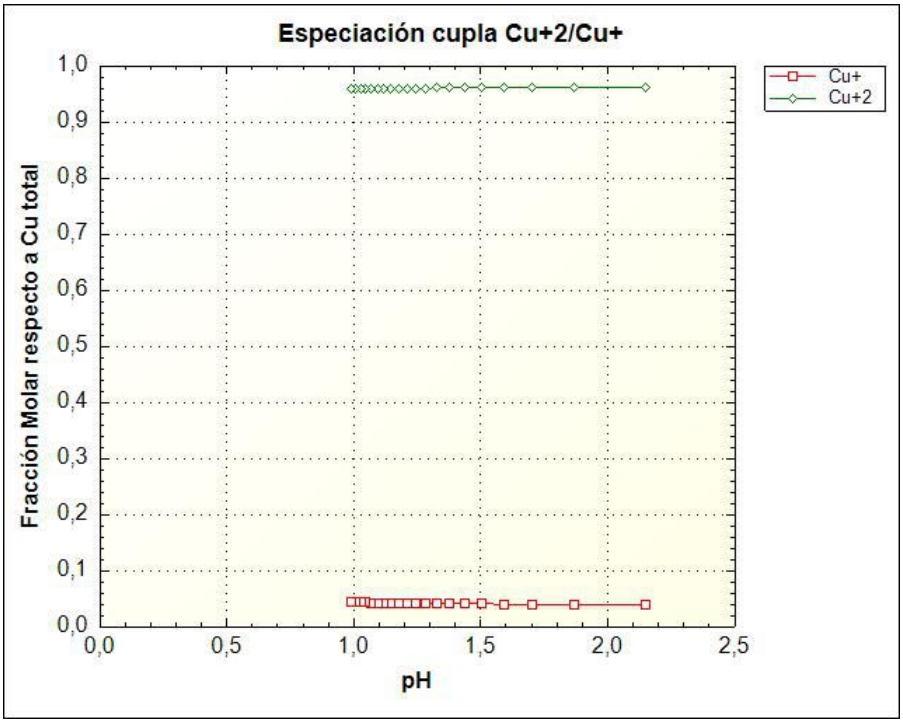


Figura 4.13: Especiación de la cupla de cobre en función de la acidez de la solución.

Respecto a la cupla de cobre, en la figura 4.13 se muestra que la acidez, en el rango estudiado, no influye de sobremanera en una solución con 1 [M] de Cl^-. Sigue siendo mucho más relevante el

cobre en forma de Cu(II) debido a la predominancia del medio sulfato de la solución.

En concordancia con lo anterior, se observó en la simulación el nivel de acomplejamiento de los iones Cu(I) y Cu(II). El ión cúprico se mantiene constante en torno a un 34 % del ión acomplejado, independiente de la acidez, y por su parte el ión cuproso está como complejo en su totalidad, y aunque se aprecia que, a mayor acidez, aumenta la fracción de Cu(I) libre, es un aumento despreciable. Se podría pensar que, si aumenta el nivel de Cu(I) libre, entonces el potencial debiese disminuir (en una cantidad mínima también). Esto se manifiesta en la solución y queda plasmado en la figura 4.14, donde se observa una leve disminución del potencial al aumentar la acidez de la solución lixiviante, sin embargo, no vale la pena tomarla en cuenta en este caso, ya que la disminución no supera los 10 [mV].

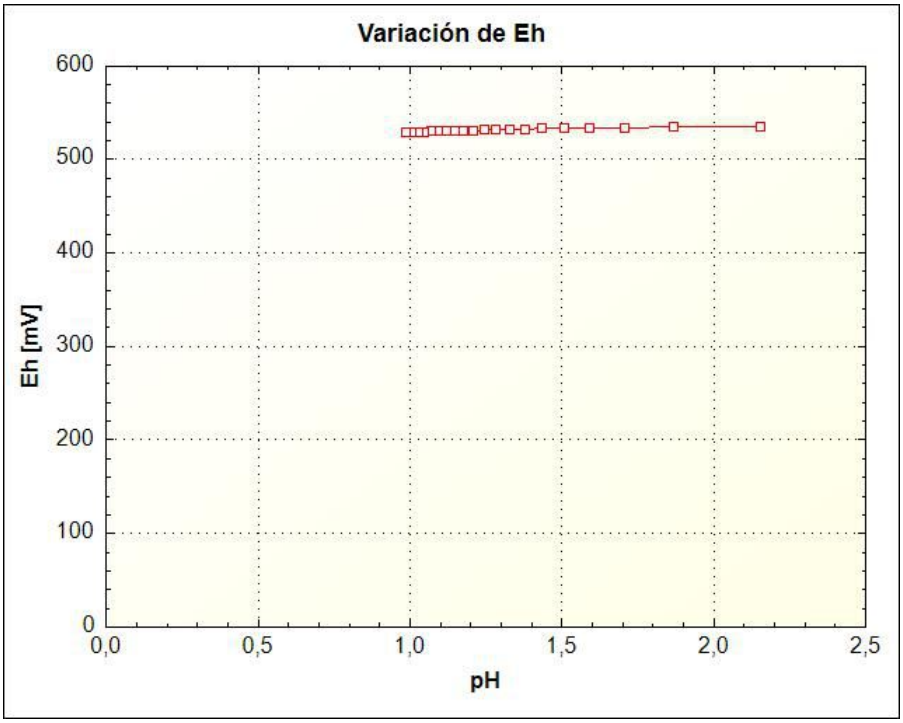


Figura 4.14: Especiación de la cupla de cobre en función de la acidez de la solución.

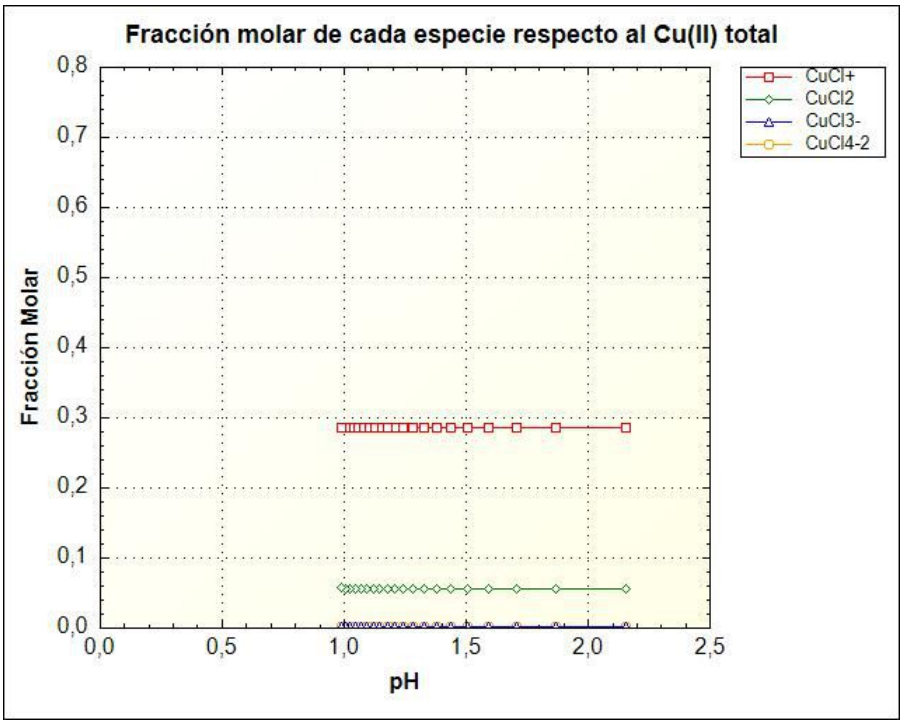


Figura 4.15: Especiación de las especies iónicas Cu(II) en función de la acidez de la solución.

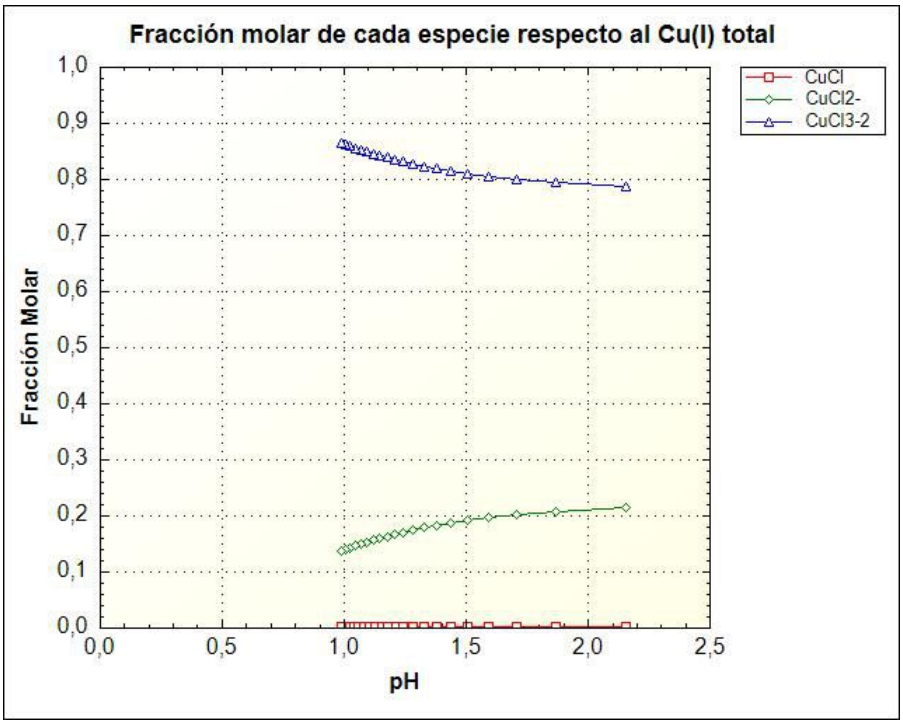


Figura 4.16: Especiación de las especies iónicas Cu(I) en función de la acidez de la solución.

Como se mencionó antes, el ión cúprico no varía con respecto a la fracción libre y la acomplejada,

y eso aplica también cuando se observa la especiación de complejos (figura 4.15). En el rango de pH estudiado se ve que la especiación de complejos no se ve afectada, el complejo $CuCl^{+}$ sigue siendo el predominante, y corresponde aproximadamente al 29 % del Cu(II).

Por otra parte, en el caso del Cu(I), se comentó que existe un leve aumento del ión libre, pero considerado despreciable al ver el orden de magnitud del aumento. Al comparar esto con lo presentado en el gráfico de la figura 4.16, es interesante ver que, al aumentar la acidez, el complejo $CuCl_2^-$ comienza a transformarse en $CuCl_3^{-2}$, y por su parte el $CuCl$ se mantiene en cantidades casi nulas.

4.2.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

En los diagramas de pourbaix de la figura 4.17 se observa que, para una misma composición de cloro y cobre totales, al aumentar la temperatura desde 25 [°C] a 50 [°C], el complejo de cobre en forma de Cu(I) pasa de ser estable en forma de $CuCl_3^{-2}$ a $CuCl_2^-$.

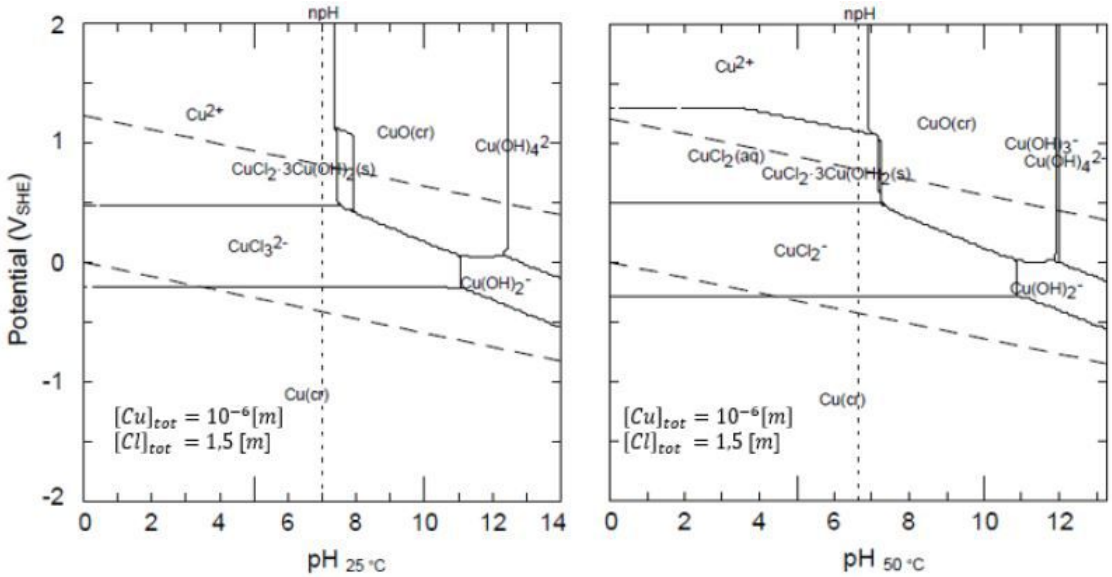


Figura 4.17: Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl a 25 y 50 °C [17].

Lo expuesto anteriormente es similar a lo obtenido en la simulación en PHREEQC, que se muestra en la figura 4.18.

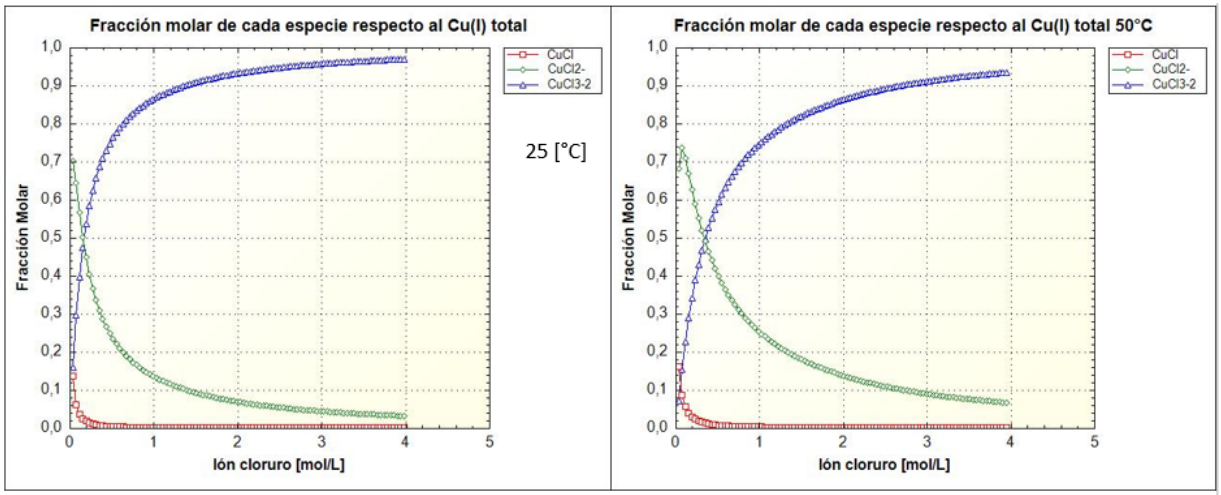


Figura 4.18: Comparación de la especiación de complejos Cu(I)-Cl a 25 (izq) y 50°C (der)

Al ubicarse en el gráfico de la figura 4.18 entre 1 y 2 [M], se ve que para los mismos niveles de ión cloruro en solución, el comportamiento de los complejos $CuCl_2^-$ y $CuCl_3^{-2}$ es el mismo descrito por los autores, es decir, que el aumento de temperatura favorece la estabilidad del primer complejo. Sin embargo, en los diagramas Eh vs pH de los autores mencionados se muestra que, al seguir aumentando la temperatura hasta 100 [°C], vuelve a ser predominante el complejo $CuCl_3^{-2}$. En el estudio realizado por Meng y Bard [53] también presentan diagramas de especiación de complejos, pero en función de la actividad del ión cloruro, la cual puede asociarse también con la concentración del mismo. Obtienen los mismos resultados en cuanto a un aumento de $CuCl_2^-$, pero en base a una disminución en la formación de $CuCl$.

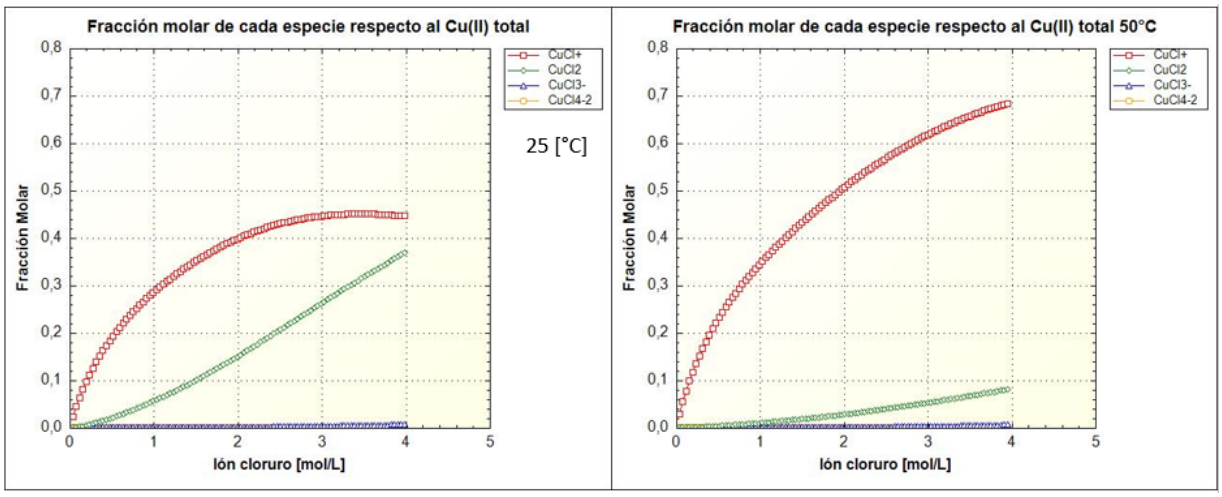


Figura 4.19: Comparación de la especiación de complejos Cu(II)-Cl a 25 (izq) y 50°C (der)

En cambio, cuando se observa el comportamiento de los complejos cúpricos de cloro, se ve que el $CuCl^+$ se ve principalmente favorecido con el aumento de temperatura, ya que, para toda concentración de cloruro, el complejo $CuCl^+$ muestra una mayor presencia en la solución a los 50 [°C] con respecto a la solución a 25 [°C], en desmedro del complejo $CuCl_2(aq)$, el cual se presenta en menor cantidad al aumentar la temperatura. El resultado anterior se contrapone a lo obtenido por Meng y Bard [53], ya que, en su caso, al aumentar la temperatura de 25 a 90 [°C] baja la fracción máxima de $CuCl^+$ y aumenta la de $CuCl_2$.

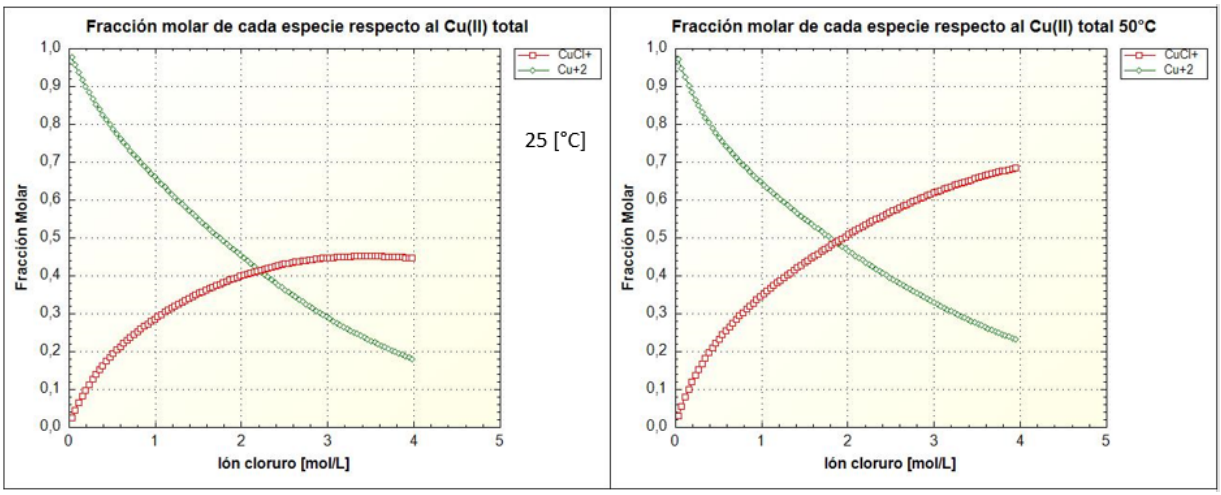


Figura 4.20: Fracción molar en solución de los principales agentes oxidantes a 25 (izq) y 50°C (der)

Con respecto a los agentes oxidantes que lixivian a los sulfuros de cobre, se observa que, al aumentar la temperatura, la predominancia del complejo $CuCl^+$ por sobre el ión cúprico libre toma lugar a una menor concentración de cloruro, sin embargo, ambas son en torno a una concentración de cloruro de 2 [M]. Además, la fracción de ambos aumenta, por lo tanto, se asume que el $CuCl^+$ aumenta su concentración a costa de los otros complejos de mayor número de ligandos.

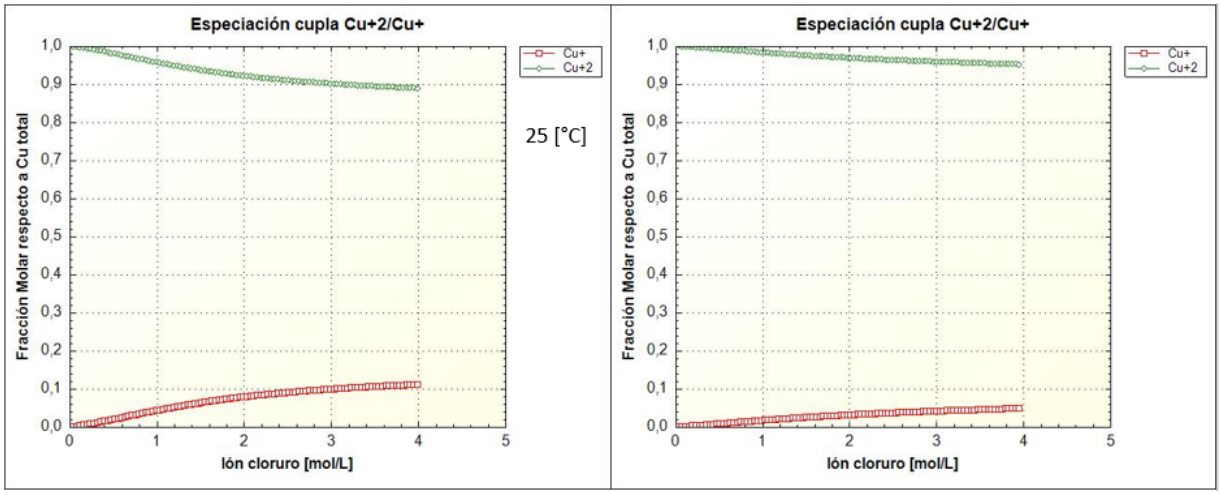


Figura 4.21: Especiación de la cupla de cobre a 25 (izq) y 50°C (der)

Siguiendo en la senda de la especiación de cobre, cuando se observa la cupla Cu(II)/Cu(I) se ve que el hecho de aumentar la temperatura hasta 50 [°C] provoca una disminución en la estabilidad del ión cuproso. La variación en el equilibrio de las reacciones de reducción de las especies cúpricas a cuprosas se explica mediante la ecuación de Van't Hoff.

$$ln\frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^0}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \tag{4.4}$$

La ecuación dice que el efecto que tiene la variación de temperatura en la constante de equilibrio K está determinado por la entalpía estándar de la reacción, es decir, según si la reacción es exotérmica (ΔH <0) o endotérmica (ΔH >0). En HSC6 se han simulado 3 reacciones de reducción de $CuCl^+$, el complejo cúprico predominante, reducido a $CuCl(aq)$, $CuCl_2^-$ o $CuCl_3^{-2}$. Las 3 reacciones son exotérmicas, es decir, con entalpía estándar negativa, por lo tanto, si $T_2 > T_1$ entonces $K_2 < K_1$ y la reacción se desplaza hacia los productos.

Una vez visto el efecto que tiene la temperatura en el equilibrio de las especies de Cu(I) y Cu(II), se puede observar el efecto que esta tiene sobre el potencial oxidante de la solución. Para esto es necesario analizar la situación mediante el uso de la ecuación de Nernst.

$$E_h = E^0 - \frac{RT}{nF} ln(Q) \tag{4.5}$$

Considerando que el sistema está en equilibrio, se puede asumir que Q = K. Como se vio en el párrafo anterior, al aumentar la temperatura baja la constate de equilibrio y aumenta la fracción molar de las especies cúpricas, aumentando la brecha entre Cu(I) y Cu(II) totales. Esto tiene influencia en el potencial oxidante, ya que tanto la temperatura como la razón [Cu(I)]/[Cu(II)] son variables de Eh, sin embargo, Q está influenciado además por $[Cl^-]$, que también es un reactivo necesario para la formación de $CuCl_2^-$ o $CuCl_3^{-2}$ a partir de $CuCl^+$. Por lo tanto, se puede deducir que el efecto de la temperatura es mucho más relevante como factor del término –RT/nF, entonces, el aumento de temperatura se traduce en una disminución del Eh, en este caso, entre 40 y 60 [mV], dependiendo de $[Cl^-]$, como se ve en la figura siguiente.

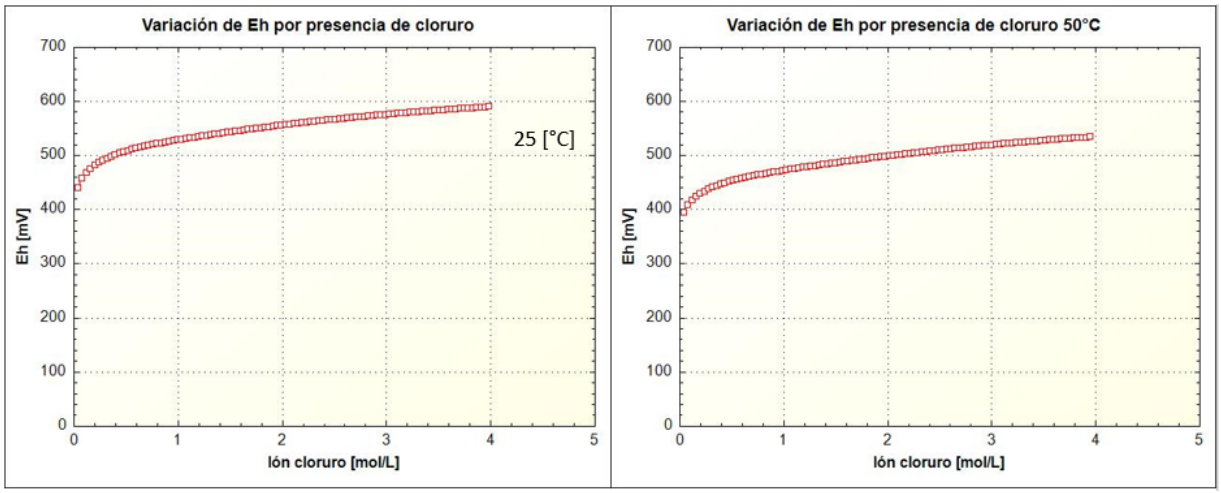


Figura 4.22: Potencial oxidante de la solución lixiviante a 25 y 50°C

4.3 CARACTERIZACIÓN PLS

Con el objetivo de generar una caracterización de PLS es necesario establecer las bases que permitan generar los supuestos en cuanto a porcentajes de extracción de cobre y fierro según diferentes variables que hayan sido analizadas por autores previos. En publicaciones anteriores sobre extracción de metales de valor a partir de escoria de cobre se han estudiado diversas variables,

comenzando por el tamaño de partícula, el tipo de ácido (clorhídrico o sulfúrico), la temperatura, el potencial, posibles aditivos modificadores de potencial (ión férrico y peróxido de hidrógeno) y el uso de NaCl, tanto como aditivo a la solución lixiviante y como sólido en pretratamiento químico del curado ácido. Sin embargo, el uso de NaCl fue estudiado en el uso de lixiviación de escoria proveniente de la hornos convertidores y anódicos, por lo que la cantidad de cobre es del orden del 30-40 %, considerablemente mayor que en la escoria de fusión (0,5-2 %).

El efecto que tiene el tamaño de partícula en la extracción de cobre es de lo más relevantes entre los mencionados anteriormente. En la publicación de Herreros [54] se logró un aumento de extracción desde 50 hasta 90 % aproximadamente al reducir el tamaño de 90 a 20 [μm], y también en el estudio de Khalid et al. [55], quienes al disminuir el tamaño de 265 a 205 [μm] obtuvieron una considerable mejora en la cinética y extracción final, ya que a los 60 minutos subieron el porcentaje de extracción de 58 a 93 %, aproximadamente.

Luego, entre los tipos de ácido que se han utilizado, los más recurrentes son el ácido clorhídrico y sulfúrico. Se observó en una publicación anterior [54] una extracción de cobre similar con ambos ácidos, pero con ácido sulfúrico se obtuvo una mayor extracción de fierro, por ende, menor selectividad al momento de la disolución. Además, en el estudio de Santos et al. [56] se obtuvo una menor disolución de hierro y silicio en el medio clorurado.

En cuanto a la temperatura de lixiviación, el resultado obtenido al aumentar la temperatura es ya conocido: aumentan los niveles de extracción de metales en todos los casos. Banza et al. reportaron en 2002 [40] que la extracción de cobre a 24°C fue de 22 %, y al aumentar la temperatura a 60°C subió hasta 55 %, y al seguir aumentando la temperatura (70 y 80°C) no se obtuvieron mejores extracciones. Urosevic et al. [57] reportan que con un aumento de temperatura desde 30 a 50°C, la recuperación aumentó desde 50 hasta 60 %, y también la de hierro, que aumentó desde 25 hasta 63 % aproximadamente.

Por otra parte, cuando se estudió el efecto del potencial [40] se observó una mejora en la extracción de 60 a 75 % al subir el potencial desde 450 a 650 [mV], además de que también disminuye la extracción de hierro, que baja de 12 a 5 % aproximadamente. En esta publicación se reporta también el efecto del peróxido de hidrógeno, fuerte agente oxidante, el cual aumenta la

disolución de cobre desde 55 % hasta 77 %, además de que disminuye la concentración de fierro en el PLS. En otro reporte [57] también se utiliza H_2SO_4 + H_2O_2, y se puede ver más claramente cómo al utilizar este agente oxidante, aumenta considerablemente la cinética de disolución de covelita (producto intermedio de la disolución de calcocita), y que la extracción de fierro se mantiene baja hasta que la de cobre empieza a llegar a nivel asintótico. Los autores tabularon la temperatura de la solución en función del tiempo y la concentración de peróxido, y se puede notar que la disociación de este tiene un marcado impacto en la temperatura. También utilizaron sulfato férrico como agente oxidante, con concentraciones de ión férrico entre 5 y 40 [g/L], pero no se obtuvo mayor beneficio por parte de la disolución de cobre, ya que solamente aumentó de 20 a 25 % aproximadamente. Dimitrijević et al. [58] disolvieron escoria en HCl, estudiando el efecto de la adición de H_2O_2, sus resultados son similares a los mencionados anteriormente: una mejora notable en la extracción de cobre y también en la selectividad, ya que la disolución de hierro no se eleva hasta que la del cobre se estanca.

Finalmente, en relación al uso de NaCl indican que tiene impacto positivo en la extracción de cobre. En el caso de usar NaCl disuelto en la solución ácida de H_2SO_4 se reportaron mejores entre 10 y 15 % [59], y al usarlo de forma sólida en pretratamiento químico (aditivo del curado ácido) se obtuvo mejoras: en las lixiviaciones sin curado ácido, con curado ácido y con curado ácido + $NaCl$ se obtuvieron extracciones de 68 %, 75 % y 79 % respectivamente.

Por lo tanto, con los datos obtenidos por los autores mencionados, pueden hacerse las suposiciones necesarias para caracterizar el posible PLS a obtener a partir de una escoria olivínica en medio cloruro-sulfato. Como se ha establecido en capítulos anteriores, el medio cloruro sulfato viene dado por la mezcla en solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y cloruro de sodio ($NaCl$), a lo que se suma una pequeña cantidad de cobre y fierro similares a las que se podría encontrar en una solución de refino. Por otra parte, la escoria olivínica viene dada por una composición de 38 % FeO, 32 % SiO_2 y 30 % CaO, pero también se considera que tiene una porción de magnetita (Fe_3O_4) y calcocita como fase sulfídica portadora de cobre.

Como se mencionó, autores anteriores han medido el efecto del uso de ión férrico como oxidante para aumentar la disolución del cobre retenido en la escoria, el cual tiene efecto positivo, pero bajo,

por ende, no parece ser económicamente rentable la adición de sulfato férrico a la solución lixiviante. Sin embargo, la magnetita (Fe_3O_4) es un óxido doble ($FeO + Fe_2O_3$), por lo que se puede contemplar que libere ión férrico a la solución y pueda cumplir su rol como agente oxidante, cooperando así con las especies cúpricas. No obstante, se ha establecido que las reacciones que describen la disolución de magnetita liberan a la solución al fierro sólo en forma de Fe(II), dejando al Fe(III) en forma de hematita en primera instancia, la cual al disolverse libera los iones de fierro reducidos a Fe(II) [60].

Lo cual difiere con lo expuesto en la reacción 29 de la Tabla 4.8 obtenida de la base de datos SIT proveída por el software PHREEQC, que indica una sola reacción de disolución ácida en la que en la magnetita no se da una reducción superficial de los iones férricos previo a ser liberados en forma de ferrosos. Por lo tanto, es posible que, al lixiviar escoria, no necesariamente se pueda contar con la presencia del ión férrico aportado por la magnetita para sumar agentes lixiviantes en la solución.

Supuestos realizados para la caracterización de PLS:

- Tamaño de partícula del orden de los 50 [μm], para garantizar un buen grado de liberación de las partículas portadoras de cobre.
- Matriz olivínica queda representada por la combinación de óxidos $(CaO)(FeO)(SiO_2)$ o $CaFeSiO_4$.
- Pequeña porción de magnetita, correspondiente a 5 %, y de calcocita 1 %. Escoria: 94 % $CaFeSiO_4$, 5 % Fe_3O_4, 1 % Cu_2S .

En vista a lo anterior, se procede a simular la disolución de un sólido con la composición indicada, otorgándole diferentes porcentajes de disolución a cada mineral estimados en base a las suposiciones mencionadas. Por lo tanto, si se disuelven 50 [g/L] de escoria:

- $M_{in}(Olivino) = 50\ [g\ de\ escoria] \cdot 94\,\% \cdot 188,01\ [g/mol] = 0,2500\ [mol]$
- $M_{in}(Magnetita) = 50\ [g\ de\ escoria] \cdot 5\,\% \cdot 231,54\ [g/mol] = 0,0108\ [mol]$
- $M_{in}(Calcocina) = 50\ [g\ de\ escoria] \cdot 1\,\% \cdot 159,16\ [g/mol] = 0,0032\ [mol]$

Además, la simulación contempla que se mantenga la acidez en pH = 1,5. De esta manera PHREEQC puede generar una solución final (PLS) a partir de los componentes disueltos, sumados a los presentes en la solución lixiviante, con el comando EQUILIBRIUM_PHASES, la cual supone una disolución de los minerales hasta lograr el equilibrio, es decir, se puede asumir que es una lixiviación en tiempo infinito. La solución lixiviante se programa a pH = 1,5, potencial oxidante 500 [mV], 0,55 [g/L] de cobre inicial en forma de ión cúprico, 5 [g/L] de fierro inicial como ión ferroso, y 10, 20 y 35 [g/L] de cloruro.

Una vez culminada la simulación, es posible observar tanto la especiación de los iones en solución como las posibles fases sólidas que podrían precipitar. En cuanto a la especiación de la solución, se analizan como agentes principales al cobre y hierro. En la tabla 4.11 se observa la concentración final de cada metal en observación, y en la figura 4.23 se muestra el % de extracción. Queda en evidencia que el ión cloruro aporta de manera importante a la disolución de los sulfuros de cobre de la escoria, y no así con las especies de hierro.

Tabla 4.11: Concentraciones obtenidas en el PLS con diferentes $[Cl^-]$

$[Cl^-]$ [g/L]	$[Cu]$ [g/L]	$[Fe]$ [g/L]
10	0,83	9,29
20	0,90	9,49
35	0,96	9,78

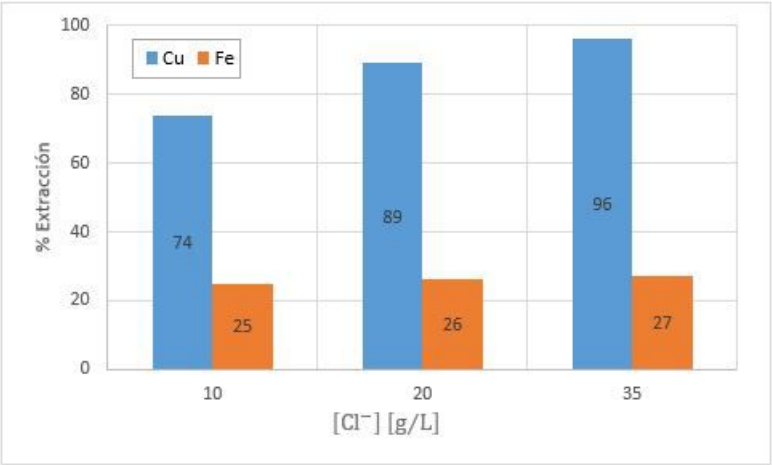


Figura 4.23: Variación del % de extracción de cobre y fierro según la $[Cl^-]$

Al ser un ambiente clorurado, gran porción del cobre se presenta como ión cuproso, la que va en aumento conforme se incrementa la cantidad de cloruro en el sistema, tal y como se ve en la figura 4.24. Además, considerando como base la lixiviación con 20 [g/L] de cloruro, se puede ver en la figura 4.25, un 73 % del ión cuproso está en forma del complejo $CuCl_3^{-2}$, y el resto como $CuCl_2^-$, demostrando otra vez que son las especies cuprosas predominantes, ya que la cantidad que se presenta como $CuCl$ o Cu^+ libre es despreciable. Por otra parte, en cuanto al ión cúprico (figura 4.26), predomina claramente en solución el ión libre (79 %) por sobre los complejos clorurados $CuCl^+$ y $CuCl_2$.

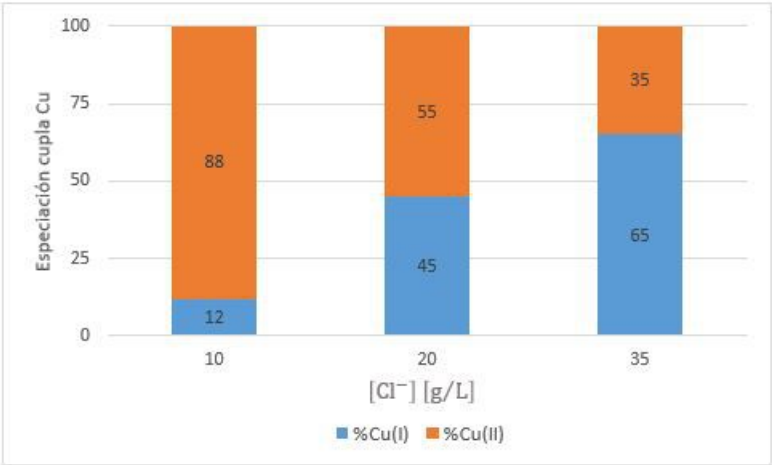


Figura 4.24: Especiación de la cupla de cobre en PLS tras lixiviación sulfato-clorurada

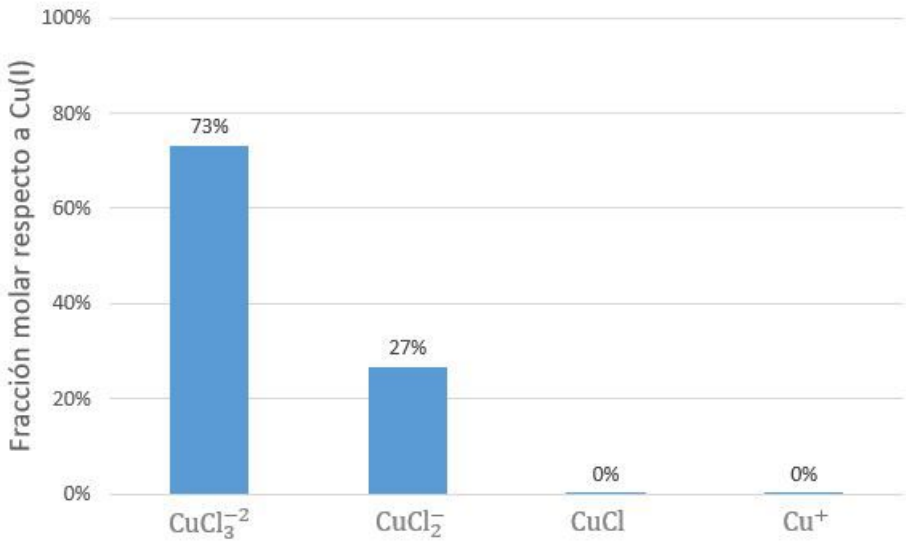


Figura 4.25: Especiación del ión cuproso en PLS tras lixiviación sulfato-clorurada

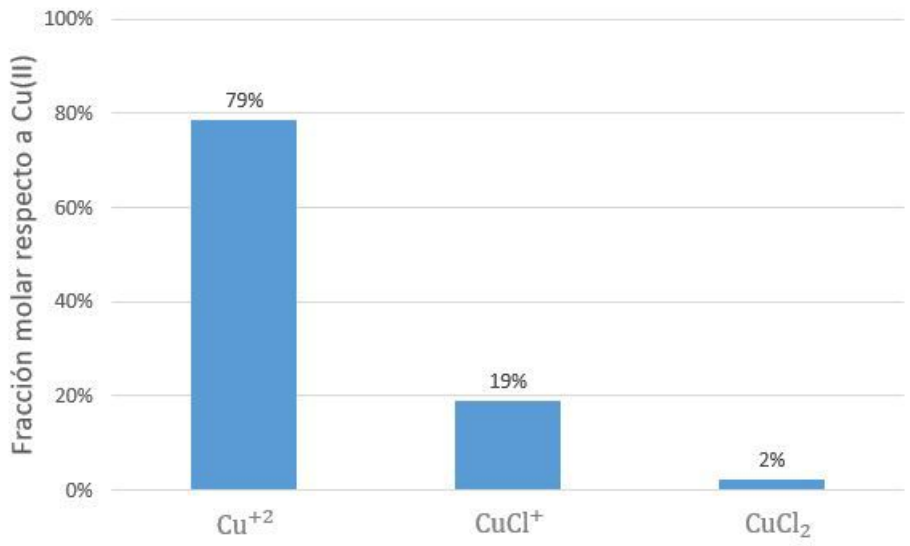


Figura 4.26: Especiación del ión cúprico en PLS tras lixiviación sulfato-clorurada

Por otro lado, con respecto del fierro presente en el PLS, este se presenta prácticamente en un 100 % en forma de ión ferroso, el cual presenta menor tendencia a asociarse con el cloruro si se compara con los iones de cobre, lo que concuerda con lo propuesto por Velásquez [31]. En la figura 4.27 se observa que el fierro se presenta principalmente como ión ferroso libre, y luego asociado con el anión sulfato.

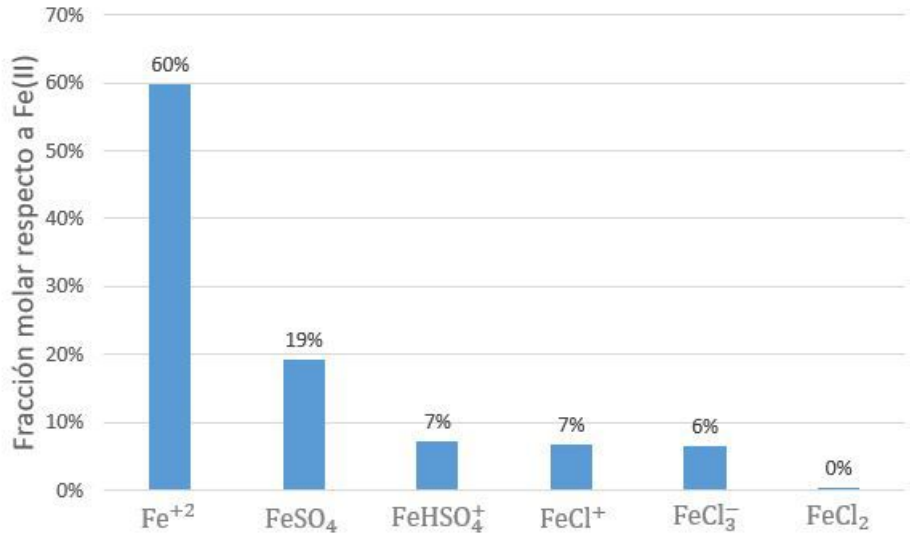


Figura 4.27: Especiación del ión ferroso en PLS tras lixiviación sulfato-clorurada

Además, como se ha mencionado en incisos anteriores, la escoria tiene una fracción másica importante de calcio y sílice, los cuales en solución se presentan equitativamente entre Ca^{+2} y $CaSO_4$, y H_4SiO_4, respectivamente. Sin embargo, la participación de estos se hace más relevante en cuánto a la precipitación de sólidos, dado que al analizar los índices de saturación de los diferentes minerales que se podrían generar (figura 4.28), se ve gran influencia de los elementos mencionados.

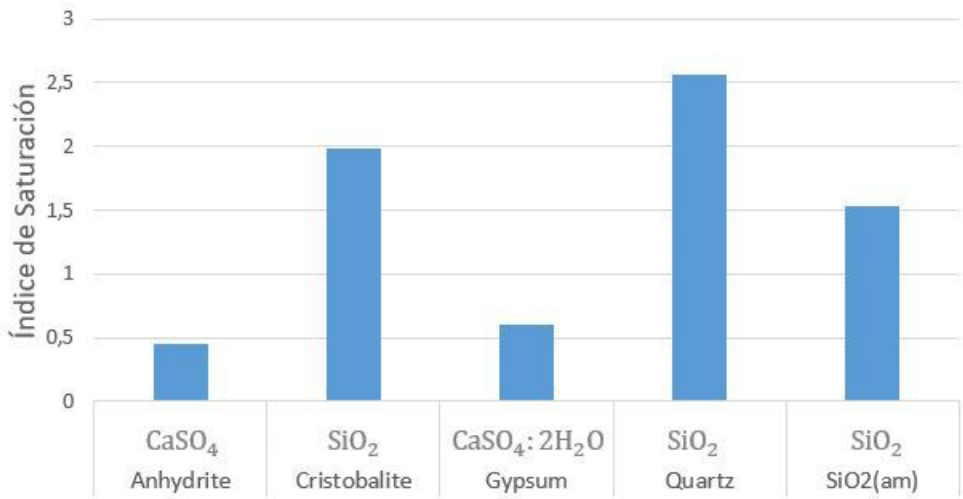


Figura 4.28: Se muestran los minerales que probablemente precipitan desde la solución

Existen diversos estudios en los que se habla de la generación de sílice amorfa, la cual dificulta la filtración del PLS obtenido. En dichas publicaciones se han propuesto métodos para mitigar esto, donde el que más se repite es el uso de peróxido de hidrógeno [57]. También se ha usado clorato de sodio e hidróxido de calcio como agente oxidante y catalizador del proceso de precipitación de sílice amorfa [39].

4.4 CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DE ESCORIA OLIVÍNICA DE COBRE

En este apartado se analiza desde el punto de vista teórico el funcionamiento cinético de la disolución de cobre desde una lixiviación ácida de escoria. Como ha sido evidenciado en la caracterización de PLS, existen diversas variables que han sido estudiadas en cuanto a porcentaje de extracción, como también con respecto a la cinética de disolución. En general, corresponde que, si

una variable aumenta el % de extracción, es por que generó un aumento en la cinética de lixiviación.

Para el desarrollo de este inciso se propone disolver la escoria olivínica en una solución lixiviante inicial con las siguientes características base: pH = 1,5; Eh = 500 [mV]; [Cu] inicial = 0,5 [g/L]; [Fe] inicial = 5 [g/L] y T = 25 [°C], lo que queda representado en la figura 4.29

En los estudios anteriores se han estudiado diversas variables, tal y como se comentó previo a la caracterización de PLS, entre las que destacan el uso de oxidantes (H_2O_2 o Fe^{+3}), la concentración inicial de ión cloruro o ión cúprico, el tipo de ácido, y también las condiciones de presión y temperatura. Las publicaciones coinciden en que la extracción de cobre tiene un comportamiento inicial de rápida disolución por reacción química, seguido de una disolución controlada por difusión con una velocidad considerablemente más lenta, en la cual se alcanza el comportamiento asintótico típico de un proceso de lixiviación agitada. Por lo tanto, los gráficos de cinética de extracción de cobre muestran el mismo comportamiento: comportamiento lineal, el cual se detiene en función del índice de saturación de la calcocita, llegando al estado asintótico.

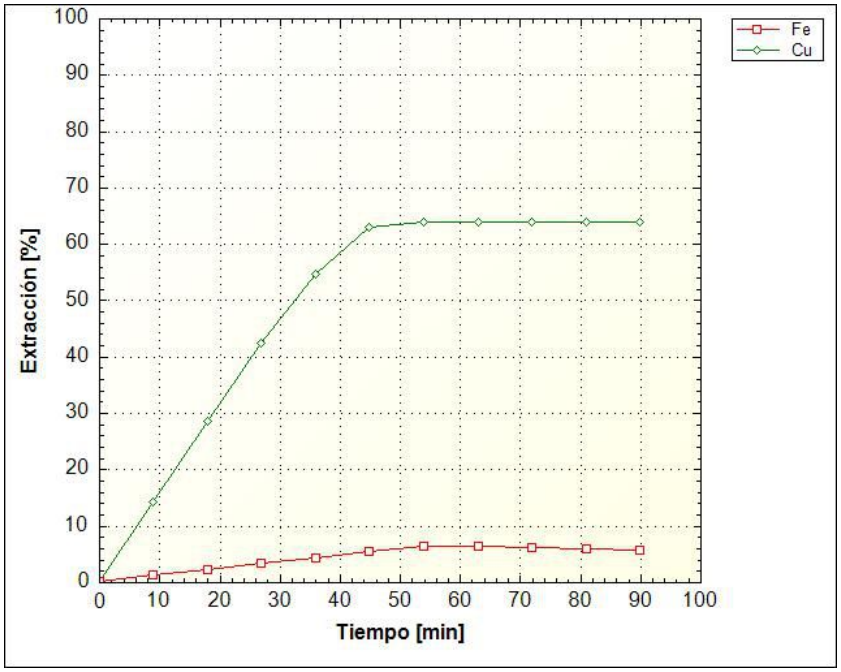


Figura 4.29: Simulación de la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica con las condiciones base expuestas anteriormente

En el caso de esta investigación se propone el estudio cinético de la concentración inicial de ión

cúprico, la de ión cloruro, la acidez del sistema (pH), el potencial oxidante de la solución (Eh) y la temperatura.

4.4.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE IÓN CÚPRICO

Como se ha mencionado antes, en el ítem de reacciones relevantes de disolución de escoria, el ión cúprico, junto a los complejos cúpricos de cloro, son los agentes oxidantes con la capacidad de disolver los sulfuros de cobre presentes en la escoria en forma de calcocita. Por lo tanto, la concentración inicial de este ión en solución supone ser una variable importante en el equilibrio de las reacciones de disolución.

En el rango estudiado, se observa que el aumento de 0,5 a 1 [g/L] de cúprico inicial genera un aumento en la extracción final del 63 % hasta 80 %, y con 1,5 [g/L] iniciales, se obtiene una extracción final cercana al 95 %.

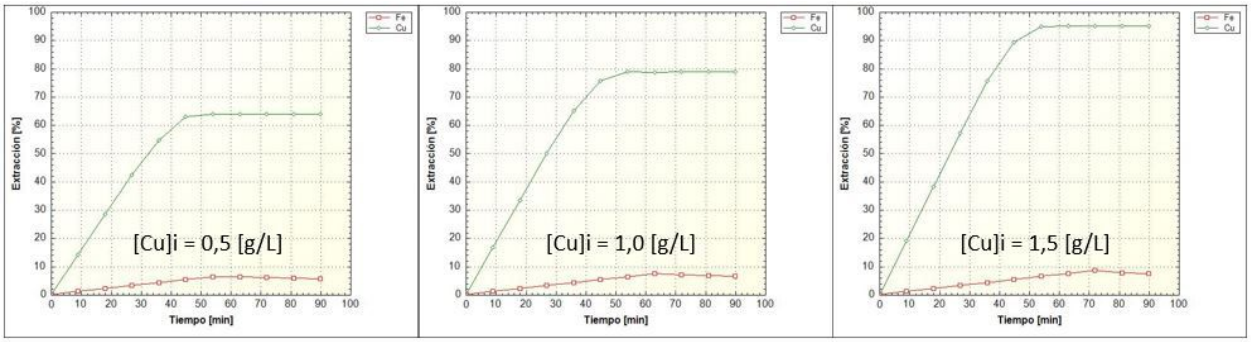


Figura 4.30: Efecto de $[Cu^{+2}]_i$ en la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica

4.4.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE IÓN CLORURO

El ión cloruro también se presenta en las reacciones relevantes de disolución de escoria como uno de los reactivos principales. Además, genera condiciones más favorables en cuanto al potencial necesario para la disolución, ya que la cupla de fierro trabaja en potenciales superiores a 700 [mV], la de cobre en medio clorurado trabaja en potenciales superiores a 500 [mV]. Sin embargo, el efecto del cloruro sobre la cinética del proceso radica en la formación de una capa porosa de azufre sobre el mineral reaccionado, como se observa en la figura 2.13. En estudios previos [61] se ha determinado

que la concentración de cloruro se encuentra dentro de las variables más relevantes en cuanto a la cinética de disolución de calcocita, por lo tanto, es imperativo considerar el uso de cloruro de sodio sumado al ácido sulfúrico para lograr una buena extracción de cobre de la escoria.

Se ve en los resultados graficados en la figura X que con 20 [g/L] de cloruro se obtiene una extracción de 63 %, al subir a 35 [g/L] se llega a una extracción del 82 %, luego con 50 [g/L] la extracción es de 91 %.

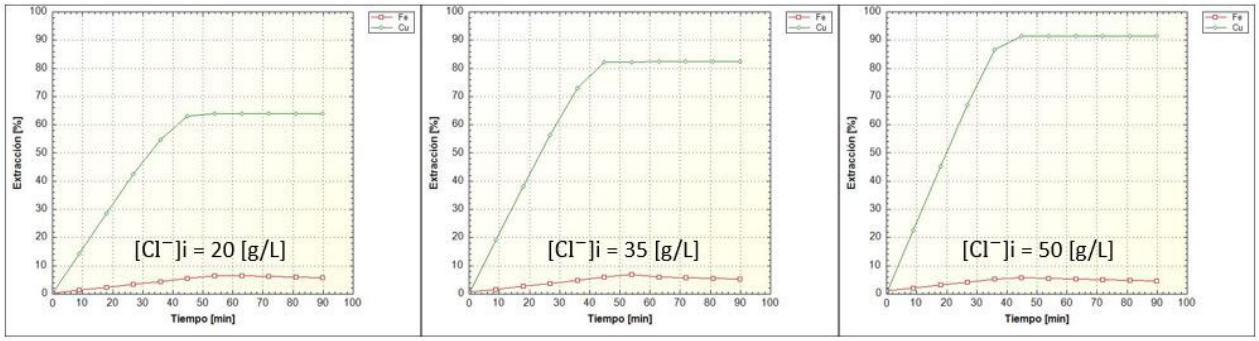


Figura 4.31: Efecto de $[Cl^-]_i$ en la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica

4.4.3 EFECTO DE LA ACIDEZ

Se simula la disolución de calcocita en 3 ambientes de acidez diferentes: pH 1, 1,5 y 2, donde es importante recordar que corresponde a una escala logarítmica, no lineal, lo que significa que existe mayor diferencia de $[H^+]$ entre pH 1 y 1,5 que entre pH 1,5 y 2. Se ha estudiado previamente el efecto de la acidez del sistema, donde los resultados muestran que su efecto no es tan relevante como la concentración de cloruro [61], sin embargo, trabajar a un menor pH sí hace que el ambiente sea más agresivo para lograr la disolución, teniendo un mayor efecto en la extracción final más que en la cinética de extracción.

En los resultados obtenido por la simulación se ve que del 63 % de extracción a un pH de 1,5 se aumenta hasta 81 % con el incremento de la acidez a pH 1, y al disminuir la acidez a pH 2 la extracción que se obtiene es de 46 %.

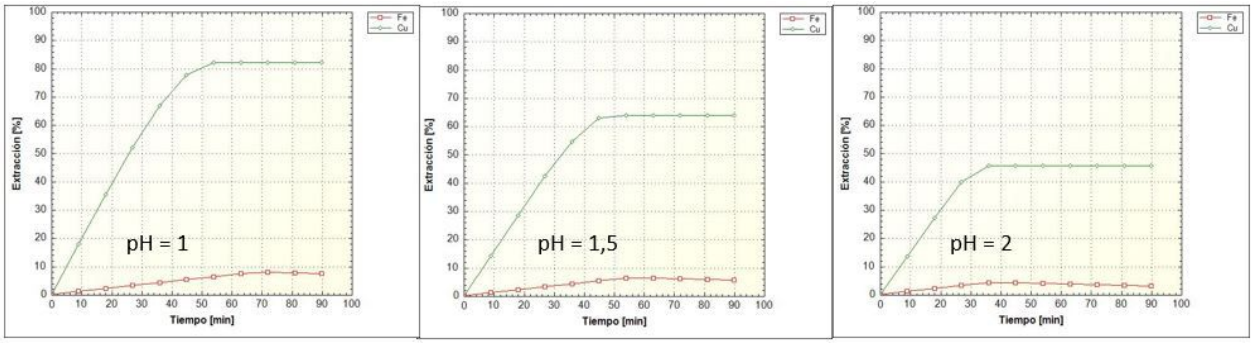


Figura 4.32: Efecto de la acidez en la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica

4.4.4 EFECTO DEL POTENCIAL OXIDANTE

Como se ha mencionado anteriormente, el potencial oxidante de la solución es importante para disolver calcocita debido a que esta se disuelve en 2 etapas: transformación de calcocita a covelita y luego de covelita en azufre poroso (considerando un medio clorurado). En la publicación de Miki et al. [13] se reporta que con un potencial de 500 [mV] la disolución se detiene al 45 % de disolución de cobre aproximadamente, lo que coincide con la culminación de la primera etapa de disolución. Al lixiviar a potenciales mayores, 550 y 600 [mV] se genera un ambiente en el que sí es factible disolver a la covelita generada, logrando mayores niveles de extracción de cobre. Por lo tanto, el potencial de la solución tiene directo impacto en la disolución de covelita, no de calcocita.

Al analizar los resultado de la simulación, se ve que al lixiviar a un potencial oxidante de 500 [mV] la extracción es de 63 %, y si se lixivia con ambiente más oxidante, de 550 [mV], la extracción lograda es de 68 %. No se aprecia un gran aumento en la extracción como con las variables anteriores. No obstante, con un ambiente con potencial oxidante de 600 [mV], la extracción llega a 79 %, mostrando una clara mejora en el proceso.

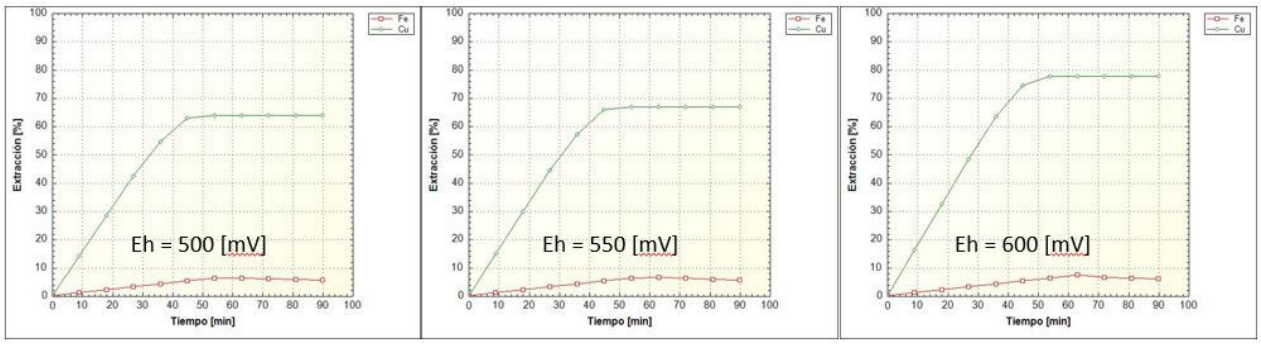


Figura 4.33: Efecto del potencial oxidante en la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica

4.4.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Es sabido que la temperatura del proceso de lixiviación tiene marcados efectos en la cinética. Al aumentar la temperatura la cinética de extracción mejora considerablemente, y si se trata de disolución de calcocita, en la segunda etapa la temperatura puede jugar un rol importante, ya que se ha reportado previamente [13] que la disolución de covelita está controlada por la reacción química o electroquímica (E_a = 71,5 [kJ/mol]). Además, en la publicación de Pérez et al. [62] se demuestra que existe buena correlación entre el uso de cloruro y altas temperaturas para la lixiviación de Cu_2S, dado que con 100 [g/L] de cloruro y temperaturas entre 65 y 95°C se obtienen extracciones entre 80 y 95 %.

En la simulación realizada el aumento de temperatura conllevó a la obtención de buenos resultados, y es que comenzando por la extracción estándar de 63 % con 25°C, se logró aumentar a 84 % con el aumento de temperatura a 35°C, y al seguir aumentando la temperatura hasta 50°C la extracción de cobre llega al 92 %.

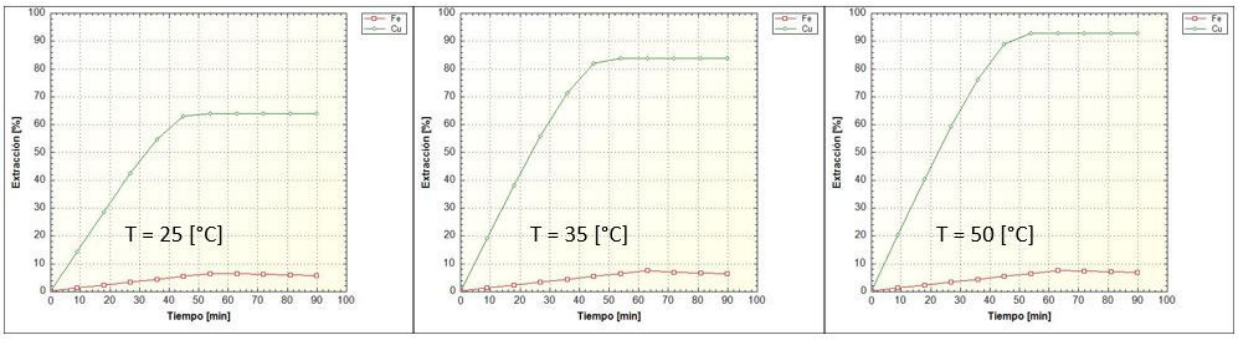


Figura 4.34: Efecto de la temperatura en la cinética de extracción de cobre desde la escoria olivínica

4.5 PROPUESTA EXPERIMENTAL

En base a los estudios realizados previamente se ha determinado que es necesario un tamaño de partícula bajo para asegurar un buen grado de liberación. Es sabido que llegar a un tamaño de 50 [μm] considera un gran gasto de tiempo y energía en molienda, por lo tanto se sugiere un tamaño de partícula 100 % bajo malla #140, es decir, bajo los 100 [μm], sino, siguiendo los parámetros del test EMELA [63] se propone realizarse con tamaño menor a malla #70, que corresponde a 212 [μm].

Por otra parte, dentro del resto de variables estudiadas, entre las que más muestran efecto son la concentración inicial de ión cúprico e ión cloruro, proveniente de la adición de cloruro de sodio. Por lo tanto, ambos son considerados para la propuesta experimental.

Además, el pH es sabido que es una variable que adquiere mayor relevancia en medio clorurado, debido al aumento de actividad de los protones a causa de la solvatación que genera el ión cloruro, por lo tanto una misma acidez puede ser obtenida a una menor concentración de hidronios. Por lo cual es recomendado analizar experimentalmente la disolución en el rango de acidez de pH 1 a 2.

Por su parte el potencial oxidante no mostró tanto efecto en la cinética y extracción final de cobre desde escoria como las variables antes mencionadas. Sin embargo, en los reportes anteriores el uso de H_2O_2 ha generado muy buenos resultados, tanto cuando se usa en conjunto con H_2SO_4 como con HCl, ya que aumenta la extracción de cobre y controla la de fierro, aumentando la selectividad y produciendo un PLS más apto para SX.

Finalmente, el comportamiento de la cinética de extracción al aumentar la temperatura es el esperado. Al aumentar la temepratura de la solución lixiviante aumenta la extracción de cobre debido a la modificación del equilibrio del sistema. Por ende, se sugiere ser estudiado en laboratorio.

Una vez determinado el efecto de las variables que se estudian con el mapa experimental propuesto, se recomienda registrar las condiciones más favorables de extracción de cobre, y adicionar un pretratamiento químico, con las respectivas variables de tiempo de reposo (días), consumo de ácido (kg/ton escoria) y de cloruro de sodio (kg/ton escoria).

Tabla 4.12: Mapa experimental propuesto para el estudio de disolución de cobre desde una escoria con matriz olivínica

N° EXP		$[Cu^{+2}]$ **[g/L]**	$[Cl^{-}]$ **[g/L]**	**pH**	$[H_2O_2]$ **[g/L]**	**T [°C]**
EXP 0		0,5	20	1,5	0	25
	A	**0,3**	20	1,5	0	25
EXP 1	B	**1,0**	20	1,5	0	25
	C	**1,5**	20	1,5	0	25
	A	0,5	**10**	1,5	0	25
EXP 2	B	0,5	**35**	1,5	0	25
	C	0,5	**50**	1,5	0	25
	A	0,5	20	**1,3**	0	25
EXP 3	B	0,5	20	**1,8**	0	25
	C	0,5	20	**2**	0	25
	A	0,5	20	1,5	**15**	25
EXP 4	B	0,5	20	1,5	**30**	25
	C	0,5	20	1,5	**45**	25
	A	0,5	20	1,5	0	**35**
EXP 5	B	0,5	20	1,5	0	**50**
	C	0,5	20	1,5	0	**65**

CONCLUSIONES

El método propuesto para extraer cobre desde la escoria generada en las fundiciones presenta promisorios resultados. En primer lugar, la matriz olivínica encapsula menos a las partículas sulfuradas de cobre, ya que las cadenas poliméricas de fayalita ya no son predominantes en la estructura de la escoria, entonces estas quedan más liberadas para ser lixiviadas. Además, la matriz olivínica presenta una disolución ácida más espontánea que una fayalítica, ya que las energía libre de cada una es -176,5 [kJ/mol] y -135,6 [kJ/mol], respectivamente.

En la simulación de lixiviación a tiempo infinito realizada con 20 [g/L] de cloruro en la solución lixiviante, se obtuvo una reacuperación de cobre del 89 %, la cual aumenta al 96 % con 35 [g/L] de cloruro, y baja a 74 % con 10 [g/L] del ión. La concentración de cobre en el PLS ronda los 0,9 [g/L]. Por otra parte, la recuperación de fierro también aumentó conforme se incrementó la concentración de cloruro, obteniendo 25 %, 26 % y 27 %, dejando una concentración de fierro en el PLS que ronda los 9,5 [g/L]. Los minerales que podrían precipitar desde la solución son relativos al SiO_2 y $CaSO_4$. Por lo tanto, la disolución ácida de los sulfuros de cobre presentes en la escoria en medio sulfato cloruro es factible.

Respecto a la cinética de la disolución de cobre y fierro desde la escoria olivínica, esta se ha presentado en la literatura previa como un proceso de 2 etapas: primero una rápida extracción lineal, y luego una etapa lenta de difusión, la cual puede ser acelerada con la adición de oxidantes (H_2O_2) o el aumento de temperatura. Dentro de las variables estudiadas, se observa que tanto la concentración inicial de ión cúprico como de cloruro presentan alta influencia en la cinética y extracción final de cobre, lográndose extracciones por sobre el 90 %. La otra variable que otorga una extracción por sobre el 90 % es aumentar la temperatura a 50 [°C], y esque esta influye directamente en la disolución de covelita. El pH de la solución lixiviante también marca diferencia, ya que al aumentar

la acidez a pH = 1 la extracción llega al 81 %, a diferencia del potencial oxidante, que no tuvo un efecto tan fuerte como el presentado en las publicaciones anteriores, puesto que el aumento del Eh de 500 a 550 [mV] tuvo poco efecto, y al aumentarlo a 600 [mV] logra solamente un 79 %.

En cuanto a la especiación de la cupla de cobre, se ha comprobado que el ambiente clorurado estabiliza al ión cuproso. Lo anterior puede observarse tanto en los parámetros termodinámicos de las reacciones de generación de complejos cloro-cobre como en la simulación realizada en PHREEQC. En primer lugar, las reacciones que forman los complejos cuprosos son más espontáneas, y también, en la caracterización de solución lixiviante y PLS se observa que a mayor concentración de cloruro, mayor es también la fracción de Cu(I). Por otra parte, el fierro se presenta en un 100 % como ión ferroso, por lo tanto se pone en duda el aporte de ión férrico de la magnetita.

Al adentrarse en la especiación de los complejos de cobre, se observa en las simulaciones que en el caso del cobre en forma de Cu(I), este se manifiesta predominantemente como $CuCl_3^{-2}$, seguido por $CuCl_2^-$. Por otro lado, el ión Cu(II) se presenta en la solución principalmente como ión libre Cu^{+2}, y luego como el complejo $CuCl^+$. El cloruro cúprico predomina por sobre el ión libre para concentraciones de cloruro superiores a 2 [M] ($\approx$ 71 [g/L]). La presencia de $CuCl$ es despreciable debido a la alta espontaneidad de su oxidación.

La adición de cloruro también tiene efecto en el potencial oxidante y en la acidez de la solución. Se observó que al aumentar $[Cl^-]$ de 0 a 4 [M] el potencial sube de 440 [mV] a 590 [mV], y el pH bajó de 1 a 0,7.

El impacto de la acidez en la especiación de la cupla de cobre, de los complejos de cobre y en el potencial oxidante de la solución es despreciable. No así la temperatura, puesto que al aumentarla de 25 a 50 [°C] la estabilidad del $CuCl_3^{-2}$ disminuye y se favorece la de $CuCl_2^-$, y también favorece la estabilidad de $CuCl^+$ por sobre las otras especies cúpricas. Además, el aumento de la temperatura a 50 [°C] tuvo impacto negativo en el potencial oxidante, con una disminución entre 40 y 60 [mV] en el rango de $[Cl^-]$ estudiado.

REFERENCIAS

[1] X. Wang, D. Geysen, S.V. Padilla, N. D'Hoker, T. Van Gerven, and B. Blanpain. Characterization of copper slag. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2013.

[2] Sara Ibáñez, Juan Gisbert, and Héctor Moreno. Nesosilicatos. *Universidad Politécnica de Valencia*.

[3] J.C. Fernández-Caliani, G. Ríos, J. Martínez, and F. Jiménez. Ocurrence and speciation of copper in slags obtained during the pyrometallurgical processing of chalcopyrite concentrates at the huelva smelter. *Journal of Mining and Metallurgy*, 2012.

[4] Juan López López. *Determinación de la actividad del cobre en el sistema SiO_2 - Cu_2O - FeO*. PhD thesis, Instituto Politécnico Nacional, México, 2008.

[5] Pedro Román Martínez. *Estudio termodinámico de escorias de cobre en el sistema SiO_2 - Cu_2O - FeO*. PhD thesis, Instituto Politécnico Nacional, México, 2010.

[6] Juan José Cabrera Bugueño. *EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DE ÓXIDO DE COBRE(I) SOBRE LA VISCOSIDAD DE ESCORIAS TIPO OLIVINA Y ALÚMINO OLIVINA*. PhD thesis, Universidad de Chile, Santiago, 2008.

[7] Mark Schlesinger, Matthew King, Kathryn Sole, and William Davenport, editors. *Extractive Metallurgy of Copper*. ELSEVIER, 2011.

[8] *Chemical Reaction Engineering*. Octave Levenspiel, 1999.

[9] Shan Zhong and Yubiao Li. An improved understanding of chalcopyrite leaching kinetics and mechanisms in the presence of nacl. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019.

[10] Z.Y. Lu, M.I. Jeffrey, and F. Lawson. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 2000.

[11] Luis Cisterna and Luis Moreno, editors. *El agua de mar en la Minería: "Termodinámica de la lixiviación de cobre con agua de mar"*. Jorge Ipinza, 2014.

[12] Chu Yong Cheng and Frank Lawson. The kinetics of leaching chalcocite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 1991.

[13] Hajime Miki, Michael Nicol, and Lilian Velásques-Yévenes. The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite and digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures. *Hydrometallurgy*, 2010.

[14] F.K. Crundwell. The mechanism of dissolution of forsterite, olivine and minerals of the orthosilicate group. *Hydrometallurgy*, 2014.

[15] Eric Oelkers, Julien Declercq, Giuseppe Saldi, Sigurdur Gislason, and Jacques Schott. Olivine dissolution rates: A critical review.

[16] Gongchu Shi, Yalong Liao, Bowen Su, Yu Zhang, Wei Wang, and Jiajun Xi. Kinetics of copper extraction from copper smelting slag by pressure oxidative leaching with sulfuric acid. *Separation and Purification Technology*, 2020.

[17] Björn Beverskog and Ignasi Puigdomenech. Pourbaix diagrams for the system copper-chlorine at 5–100 °c. *SKI Rapport*, 1998.

[18] Jei-Pil Wang and Urtnasan Erdenebold. A study on reduction of copper smelting slag by carbon for recycling into metal values and cement raw material. *Sustainability*, 2020.

[19] Bipra Gorai, R. K. Jana, and Premchand. Characteristics and utilisation of copper slags - a review. *ELSEVIER*, 2002.

[20] Amin Nazer, Jordi Payá, María Victoria Borrachero, and José Monzó. Caracterización de escorias de cobre de fundiciones chilenas del siglo xix. *Revista de Metalurgia*, 2016.

[21] Amin Nazer, O. Pavez, and L. González. Caracterización de las escorias de cobre y los efectos medioambientales del depósito abandonado en sector playa negra, región de atacama, chile. *XXIV ENTMME*, 2011.

[22] Nicolás Guarda Pfeffer. *Efecto del enfriamiento controlado en el consumo de energía y la recuperación de valiosos en el procesamiento de escorias de cobre*. PhD thesis, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2015.

[23] Alejandra Arancibia Cruz. *Mejoramiento proceso de limpieza de escoria de cobre en fundición de concentrado de Chuquicamata*. PhD thesis, Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile, 2008.

[24] Portal Minero. Planta de tratamiento de escoria de codelco avanza hacia ejecución. `http://www.portalminero.com/pages/viewpage.action?pageId=112920247`, May 2016.

[25] REVERTÉ S.A., editor. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. William D. Callister, 1985.

[26] A. Vartiainen and M. Kytö. Olivine slags - the ultimate solution to low copper slags?

[27] Yan Feng, Qiusong Chen, Yanlong Zhou, Qixing Yang, Qinli Zhang, Liang Jiang, and Hongquan Guo. Modification of glass structure via cao addition in granulated copper slag to enhance its pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, 2019.

[28] F.R. Carrillo-Pedroza, M.J. Soria-Aguilar, E. Salinas-Rodríguez, A. Martínez-Luevanos, T.E. Pecina-Triveño, and A. Dávalos-Sánchez. Oxidative hydrometallurgy of sulphide minerals. *Metallurgical Engineering*, 2012.

[29] Mohammad Khoshkhoo. Chalcopyrite dissolution in sulphate-based leaching and bioleaching systems. *Minerals and Metals Research Laboratory*, 2014.

[30] R.P. Hackl, D.B. Dreisinger, E. Peters, and J.A. King. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*, 1995.

[31] Lilian de Lourdes Velásquez Yévenes. *The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media*. PhD thesis, Murdoch University, Australia, 2009.

[32] M.F.C. Carneiro and V.A. Leao. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 2007.

[33] R.A. Kleiv and M. Thornhill. Mechanical activation of olivine. *Minerals Engeneering*, 2005.

[34] Isao Sanemasa, Minoru Yoshida, and Takejiro Ozawa. The dissolution of olivine in aqueous solutions of inorganic acids. *Chemical society of Japan*, 1971.

[35] Rafael M. Santos, Aldo Van Audenaerde, Yi Wai Chiang, Remus I. Iacobescu, Pol Knops, and Tom Van Gerven. Nickel extraction of olivine: Effect of carbonation pre-treatment. *Metals*, 2015.

[36] B. Terry. The acid decomposition of silicate minerals: Part i. reactivities and modes of dissolution of silicates. *Hydrometallurgy*, 1982.

[37] F.K. Crundwell. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part ii application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz. *Hydrometallurgy*, 2014.

[38] Raymond Siever and Nora Woodford. Dissolution kinetics and the weathering of mafic minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978.

[39] Zhang Yang, Man Rui-lin, Ni Wang-dong, and Wang Hui. Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy*, 2010.

[40] A.N. Banza, E. Gock, and K. Kongolo. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 2002.

[41] I. Puigdomenech and C. Taxén. Thermodynamic data for copper: Implications for the corrosion of copper under repository conditions. *SKB*, 2000.

[42] Jacques Schott, Oleg S. Pokrovsky, and Eric H. Oelkers. The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. *Mineralogical Society of America*, 2009.

[43] USGS. Rate expressions. `https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/html/final-20.html`, January 1998.

[44] Fabiola Torrejón Ulloa. *PRETRATAMIENTO CON NaCl-H2SO4 Y LIXIVIACIÓN DE UN CONCENTRADO DE COBRE EN MEDIO CLORURO SULFATO*. PhD thesis, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, 2017.

[45] Juan P. Ibáñez, Jorge Ipinza, and Juan C. Flaquer. La lixiviaciÓn salina de concentrados de cobre: Una alternativa para mejorar la rentabilidad del negocio. *K+S*, 2015.

[46] I. Puigdomenech and C. Taxén. Thermodynamic data for copper. implications for the corrosion of copper under repository conditions. *SKB*, 2000.

[47] Ingmar Grenthe and Ignasi Puigdomenech. Extract from modelling in aquatic chemistry. *Royal Institute of Technology*, 1997.

[48] M. Lundström, J. Aromaa, and O. Forsén. Redox potential characteristics of cupric chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 2008.

[49] Mohsen Hashemzadeh and Wenying Liu. Analysis of iron and copper speciation and activities in chloride leaching solutions of high ionic strength. *Hydrometallurgy*, 2020.

[50] Laura Sanz, Jesús Palma, Enrique García-Quismondo, and Marc Anderson. The effect of chloride ion complexation on reversibility and redox potential of the cu(ii)/cu(i) couple for use in redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2012.

[51] Gamini Senanayake. Chloride assisted leaching of chalcocite by oxygenated sulphuric acid via cu(ii)–oh–cl. *MINERALS ENGINEERING*, 2007.

[52] Ning Zhang, Dewen Zeng, Glenn Hefter, and Qiyuan Chena. Chemical speciation in concentrated aqueous solutions of cucl2 using thin-film uv–visible spectroscopy combined with dft calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 2014.

[53] Yao Meng and Allen J. Bard. Measurement of temperature-dependent stability constants of cu(i) and cu(ii) chloride complexes by voltammetry at a pt ultramicroelectrode. *analytical chemistry*, 2015.

[54] O. Herreros, R. Quiroz, E. Manzano, C. Bou, and J. Viñals. Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching. *hydrometallurgy*, 1998.

[55] Muhammad Kamran Khalid, Joseph Hamuyuni, Vivek Agarwal, Jouni Pihlasalo, Mika Haapalainen, and Mari Lundström. Sulfuric acid leaching for capturing value from copper rich converter slag. *Journal of Cleaner Production*, 2019.

[56] Rafael M. Santos, Aldo Van Audenaerde, Yi Wai Chiang, Remus I. Iacobescu, Pol Knops, and Tom Van Gerven. Nickel extraction from olivine: Effect of carbonation pre-treatment. *metals*, 2019.

[57] Daniela M. UROSEVIC, Mile D. DIMITRIJEVIC, Zoran D. JANKOVIC, and Dejan V. ANTIC. Recovery of copper from copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2014.

[58] M. Dimitrijević, D. Urošević, S. Milić, M. Sokić, and R. Marković. Dissolution of copper from smelting slag by leaching in chloride media. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2017.

[59] Camila Romero Fica. *Evaluación Técnica y Económica para el Tratamiento Hidrometalúrgico de Escorias de Convertidores Peirce Smith y Hornos Anódicos de la Fundición Potrerillos, División Salvador – CODELCO*. PhD thesis, Universidad de Concepción, Concepción, 2018.

[60] F. White, M. Peterson, and M. Hochella. Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilemite. *Pergamon*, 1994.

[61] Norman Toro, Carlos Moraga, David Torres, Manuel Saldaña, Kevin Pérez, and Edelmira Gálvez. Leaching chalcocite in chloride media—a review. *minerals*, 2021.

[62] Kevin Pérez, Ricardo I. Jeldres, Steven Nieto, Eleazar Salinas-Rodríguez, Pedro Robles, Víctor Quezada, Juan Hernández-Ávila, and Norman Toro. Leaching of pure chalcocite in a chloride media using waste water at high temperature. *metals*, 2020.

[63] Juan Patricio Ibáñez. Aplicación del test emela® a una planta industrial. *CYTEC, Solvay Group*, 2016.