



LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE CALCOPIRITA Y ENARGITA EN MEDIO CLORURO DE SODIO-ÁCIDO SULFÚRICO

Jorge Ipinza, Juan Flaquer



Perú, Lima, 11 de Septiembre del 2014



Antecedentes de LX en medio cloruro

- ***Mantos Blancos (Chile)***, en 1961 lixivia en pilas mineral atacamita y crisocola. Aglomerando en correa con NaCl. Logra 90% extracción de cobre; consumo ácido: 3 kg H₂SO₄/kg cobre. La solución rica contenía 35-40 g/L Cu, 25-35 g/L Cl⁻ y 2-3 g/L H₂SO₄.
- ***Planta Broken Hills Associated Smelters Pty. Ltd.*** para el tratamiento de la mata de cobre derivada de un alto horno puesta en operación en 1984, fue la primera planta de SX, habilitada para tratar una solución de lixiviación de ácido sulfúrico con un contenido cercano a 1 M de ion cloruro.
- ***Planta de Tocopilla (Chile)***, puesta en operación en 1987, lixivia su mineral de cobre usando agua de mar y posteriormente SX.
- ***La Planta Lince (Chile)***, que entró en operaciones a fines de 1991, supera los problemas de transferencia de cloruro a EW, produciendo cátodos grado A desde un PLS con un alto contenido de ion cloruro.



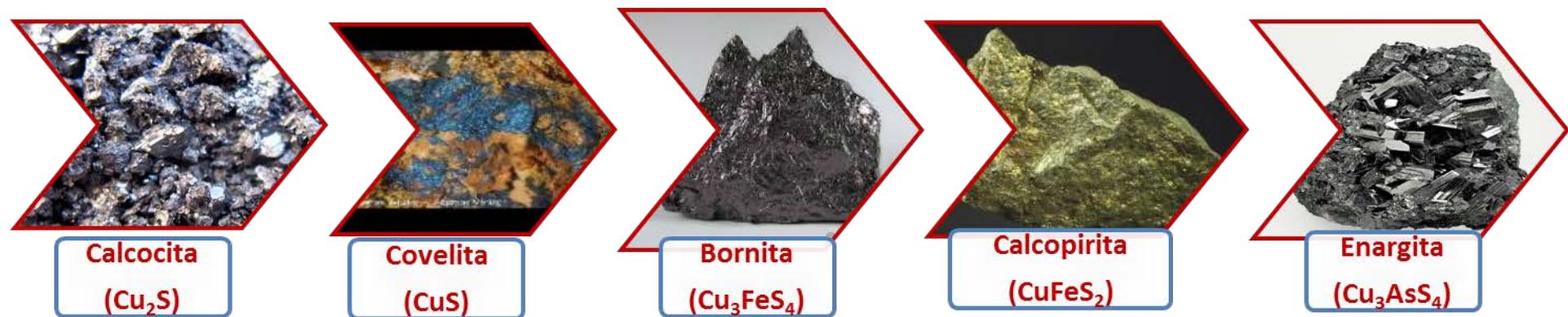
Antecedentes de LX en medio cloruro

- **Minera Michilla (Chile)**, lixivia su mineral (óxidos y sulfuros secundarios) usando agua de mar y CaCl_2 en medio ácido sulfúrico.
- **Planta Chapi del Grupo MILPO (Perú)**, a fines del 2005, lixivia minerales de cobre secundario, usando altas concentraciones de cloruro en solución de ácido sulfúrico (Proceso Chapi-LIX).
- **Proyecto Antucoya (Chile)**, después de los estudios experimentales, (2010-2011) decide lixiviar su mineral de limonitas de cobre, óxidos verdes y mixtos, usando agua de mar.
- Otros proyectos que utilizan el agua de mar en sus procesos son:
 - **Chile:** Las Luces, Mantos de la Luna (LX en pilas), Esperanza (Concentradora)
 - **Australia:** BHP RAVENSTHORPE Níquel (lixiviación)
 - **Canadá:** Texada Mines (Concentradora)
 - **Indonesia:** Batu Hijau (Concentradora)



Introducción

- La calcopirita (CuFeS_2) representa aproximadamente el 80% del cobre disponible en la corteza terrestre, y la especie principal en muchos concentrados de cobre.
- En la hidrometalurgia del cobre, un gran volumen del material de botadero está constituido por calcopirita de baja ley (menor a 0,4 % Cu).
- La calcopirita como la enargita, son refractarias a la lixiviación en medio sulfato.





Introducción

- La cinética de lixiviación del concentrado de calcopirita en medio sulfato es significativamente menor comparado con los sulfuros de cobre secundarios.
- Esta diferencia se debería en el caso de la calcopirita a la pasivación de la superficie del mineral a altos potenciales redox, promoviendo la formación de una capa de azufre elemental densa o un polisulfuro CuS_n .



CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN

- En medio cloruro-ácido sulfúrico la velocidad de disolución del cobre puede incrementarse de 3 a 5 veces la velocidad en medio sulfato.
- Altas velocidades de disolución de la calcopirita se han medido a bajos potenciales, en el rango de 450 a 650 mV/ENH (Peters, 1976; Third et al., 2000; Hiroyoshi et al., 1997; 2001).

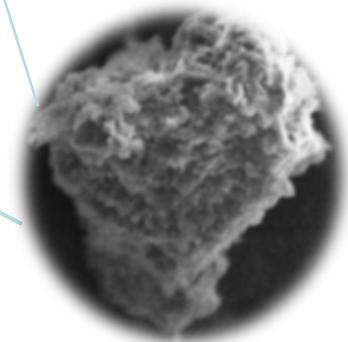


Introducción

- La disolución de la calcopirita con oxígeno en soluciones ácidas se puede representar por la reacción (1).

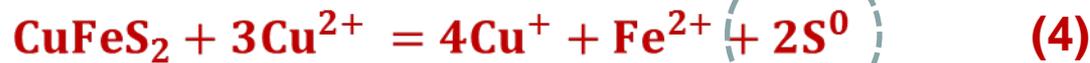


- Cuando ocurre la lixiviación, la oxidación férrica de la calcopirita se puede representar por las reacciones (2) y (3), siendo disuelta por los iones férrico, produciendo ión ferroso que es re-oxidada por el oxígeno contenido en la solución ácida:

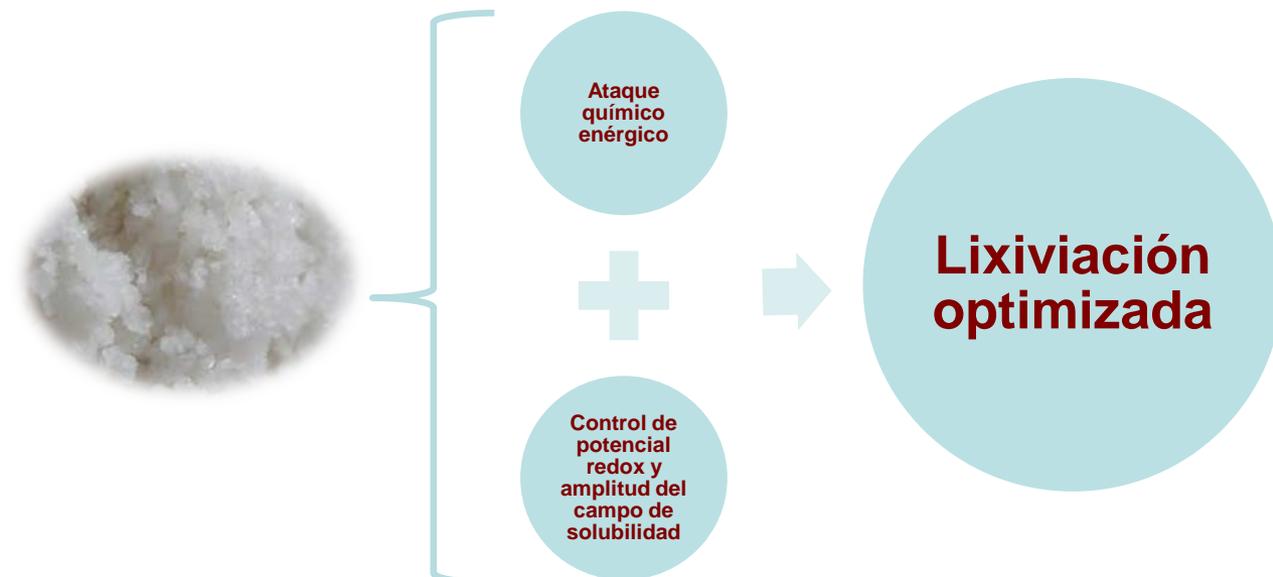


Introducción

- Las reacciones generales de la disolución de la calcopirita en un medio cloruro-sulfato se representa con las reacciones (4) y (5).
- La predominancia de la cupla redox de cloro-cobre es aún materia de discusión. Se ha sugerido que los iones cuprosos son estables a la forma de $[\text{CuCl}_n]^{1-n}$, y los iones cúpricos en la forma de $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$.
- Los complejos cuprosos son más estables que los cúpricos, siendo la razón por la que ocurre la reacción (4).

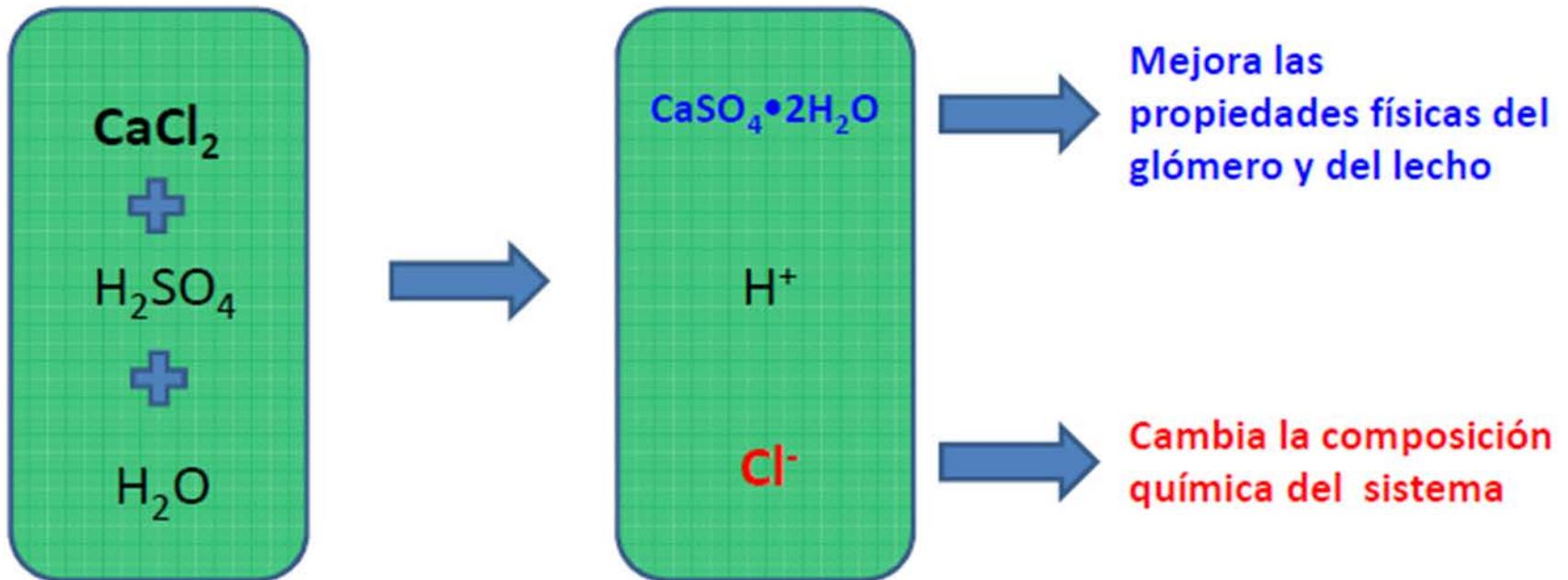


Punto de adición del cloruro de sodio



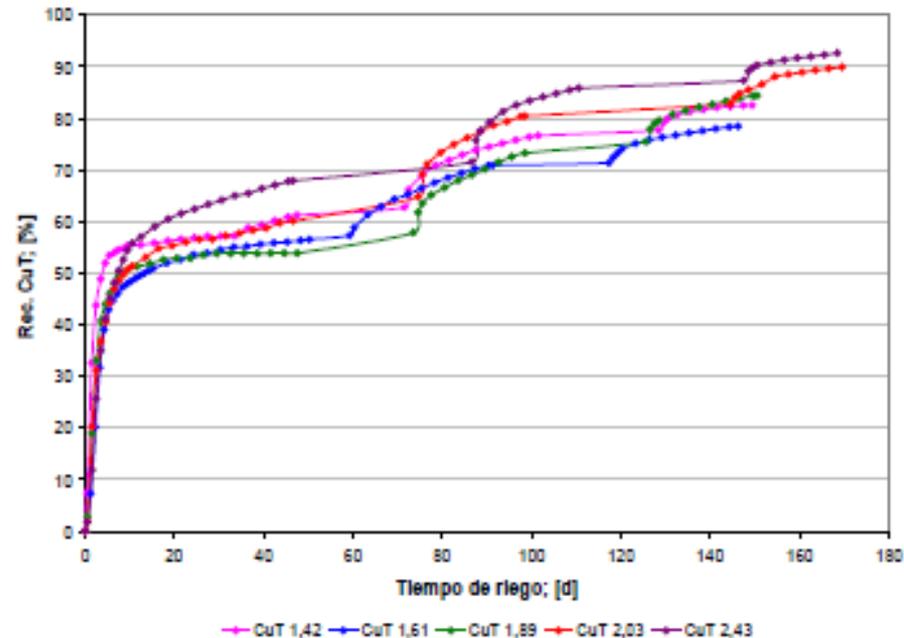
¿CaCl₂ o NaCl?

La característica más distintiva del **Proceso CuproChlor®** es la adición de la sal de **cloruro de calcio (CaCl₂)** en la etapa de **aglomeración** que permite mejorar las propiedades de la pila y proporcionando un medio cloruro para la lixiviación.



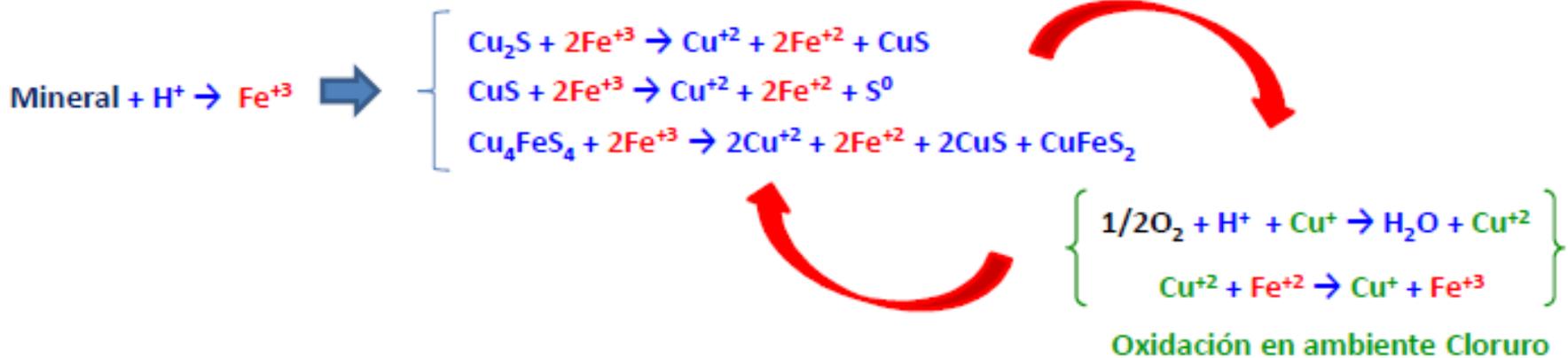
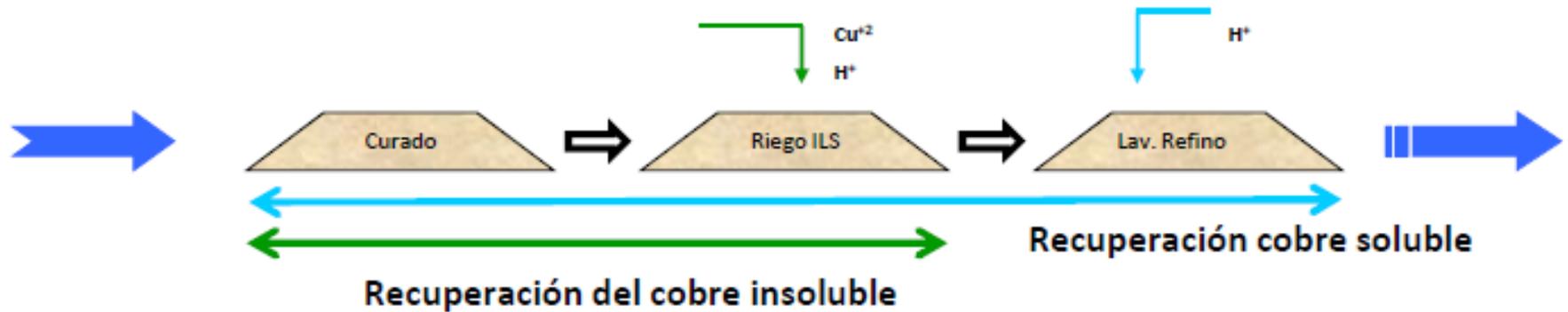
Cinética Cuprochlor®

- ✓ El proceso CuproChlor® posee una etapa de lixiviación con solución intermedia y tres etapas de lavado con refino.
- ✓ La primera etapa de lixiviación se caracteriza por un control químico, en donde en los primeros días se recupera más de la mitad del cobre.
- ✓ Las posteriores etapas de lavado son controladas por la difusión del cobre desde el mineral a la solución.



Cinética Cuprochlor®

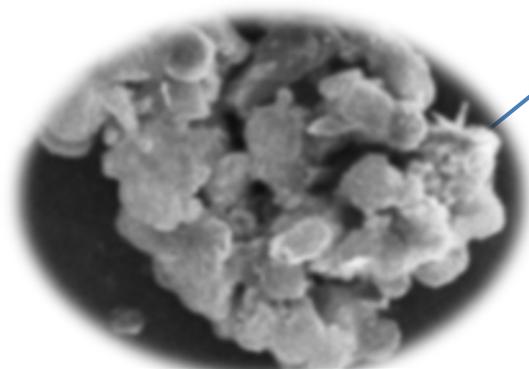
La fenomenología del proceso CuproChlor® esta basada en las Cuplas redox **Fe(II)/Fe(III)** y **Cu(I)/Cu(II)**



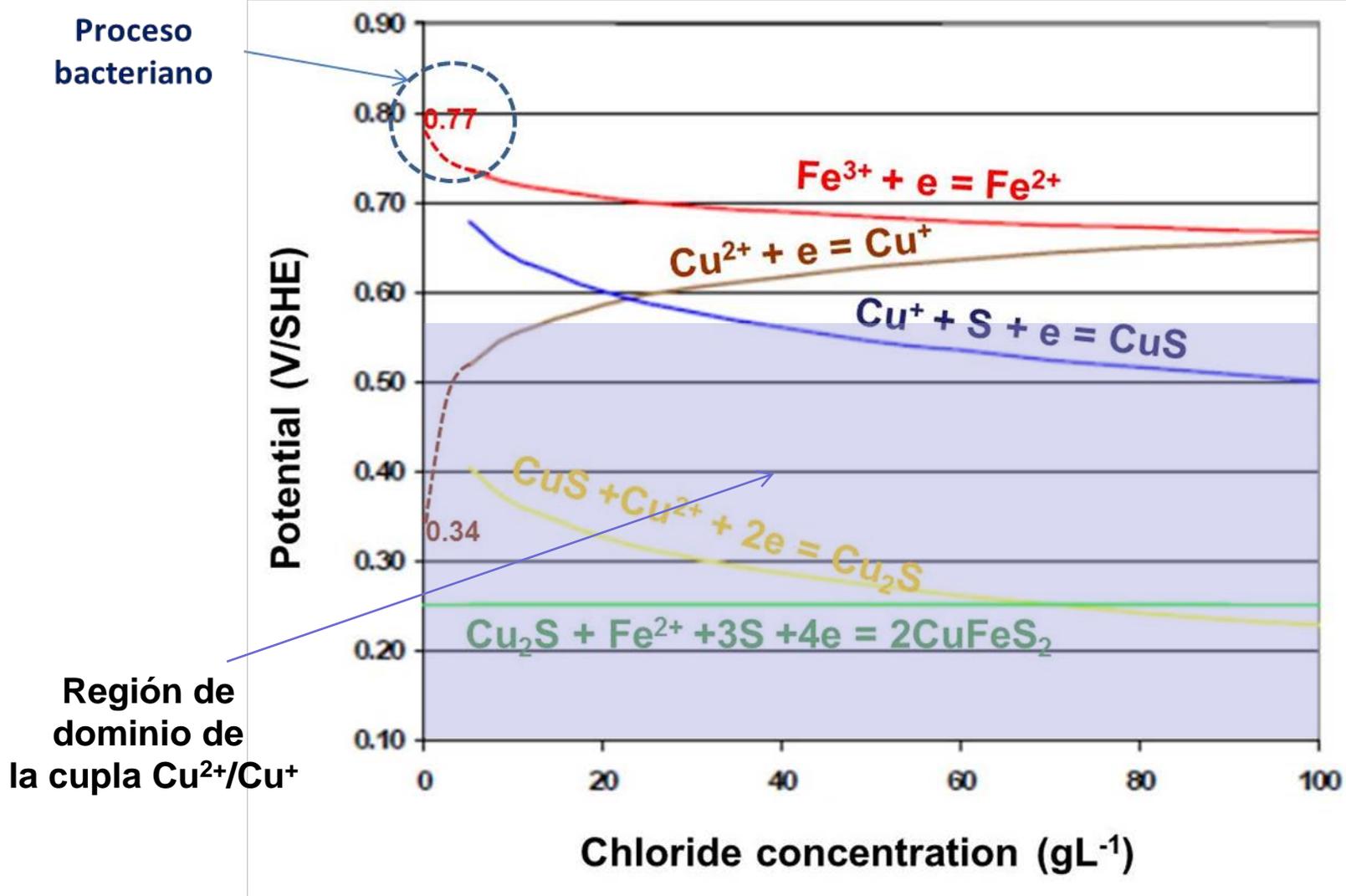
Introducción

Reaction	$K_{i=1:4}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^+$	$10^{0.474}$
$\text{CuCl}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2$	$10^{-4.53}$
$\text{CuCl}_{2(\text{aq})} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^-$	$10^{1.767}$
$\text{CuCl}_3^- + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_4^{2-}$	$10^{-2.301}$

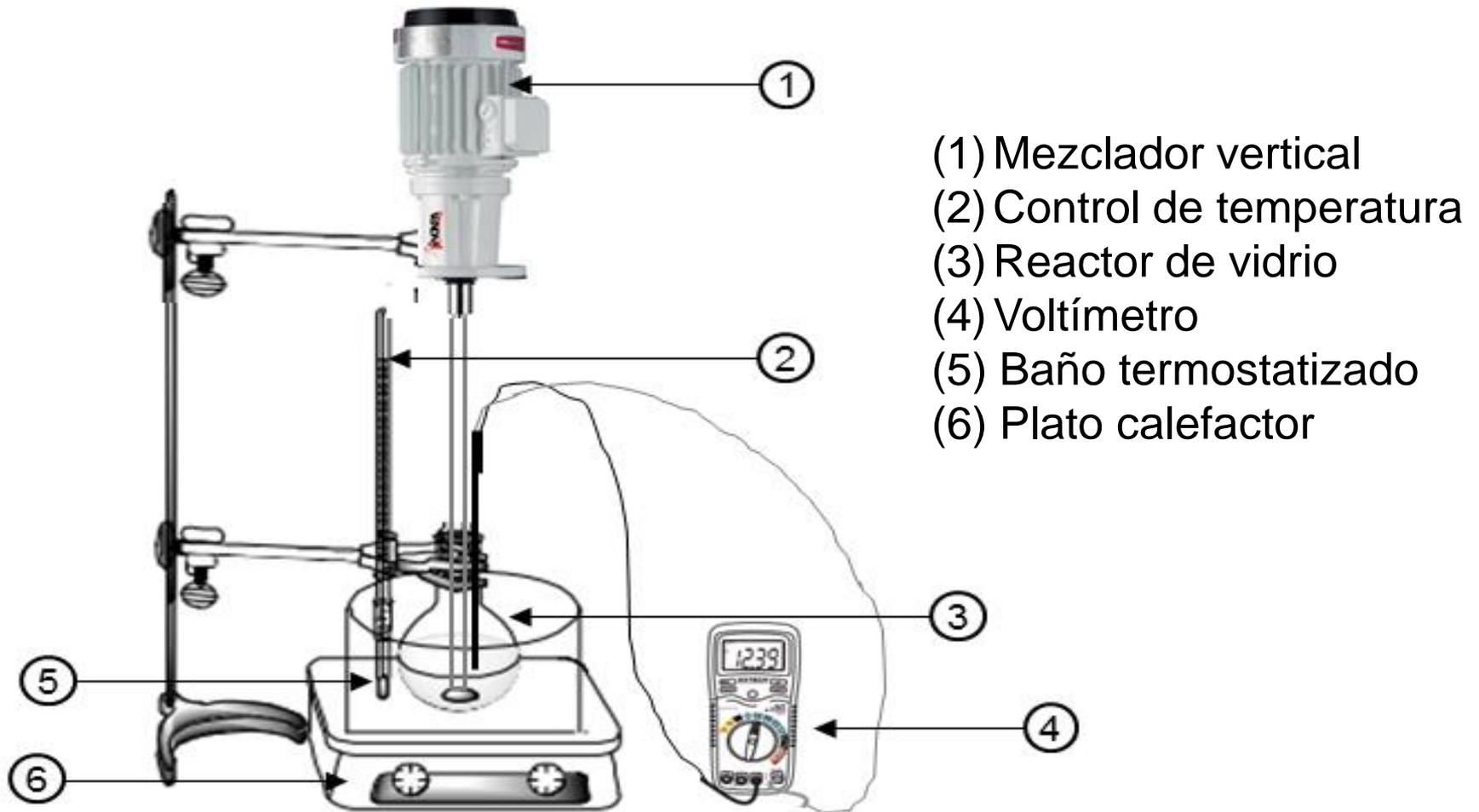
Reaction	ΔG° (kJmol ⁻¹)
$\text{CuFeS}_2 + 3 \text{Cu}^{2+} + 6 \text{Cl}^- = 4 \text{CuCl} + \text{FeCl}_2 + 2 \text{S}$	-73.4
$\text{CuFeS}_2 + 3 \text{CuCl}^+ + 3 \text{Cl}^- = 4 \text{CuCl} + \text{FeCl}_2 + 2 \text{S}$	-65.3



Región de bajo potencial redox



Experimental

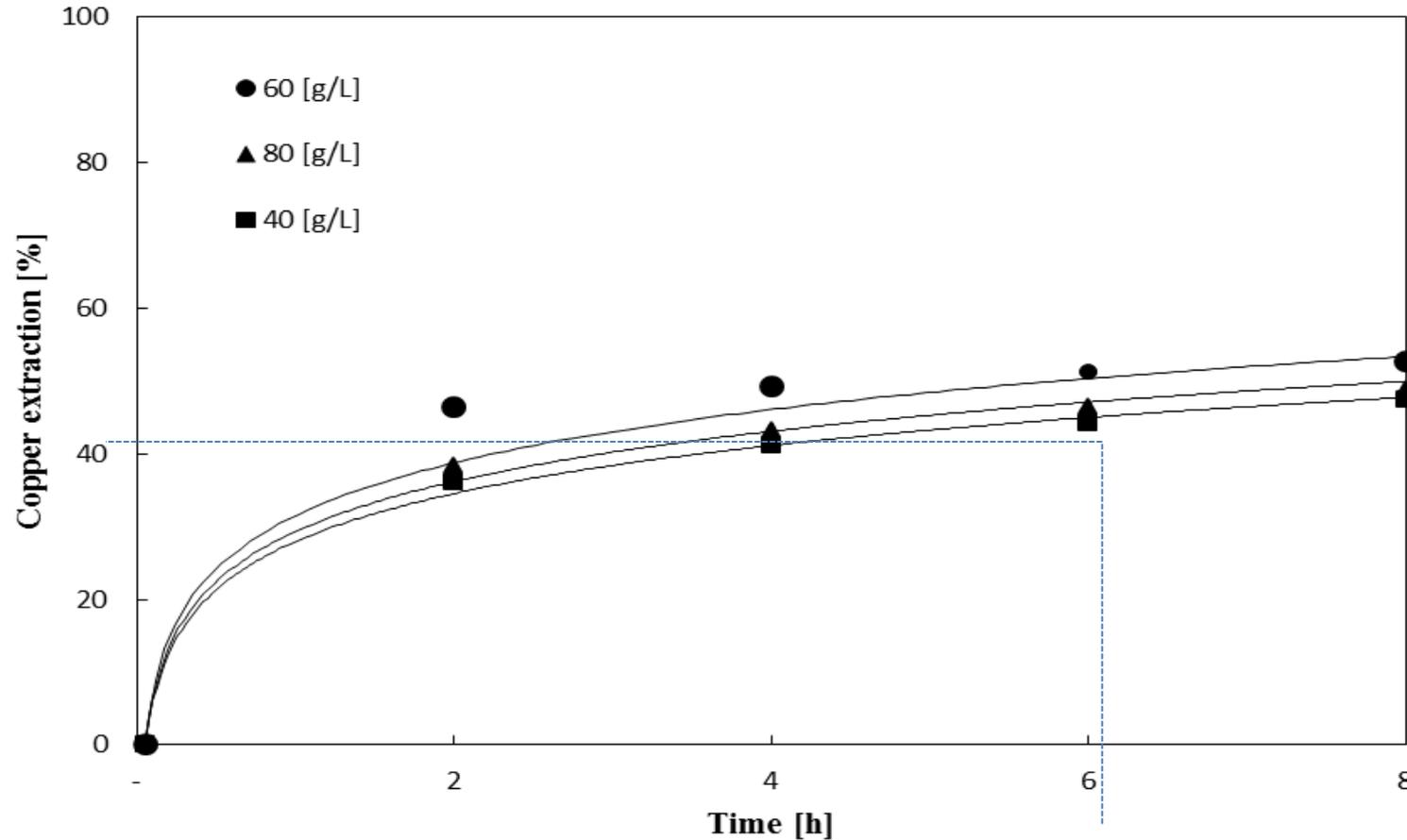


Esquema experimental

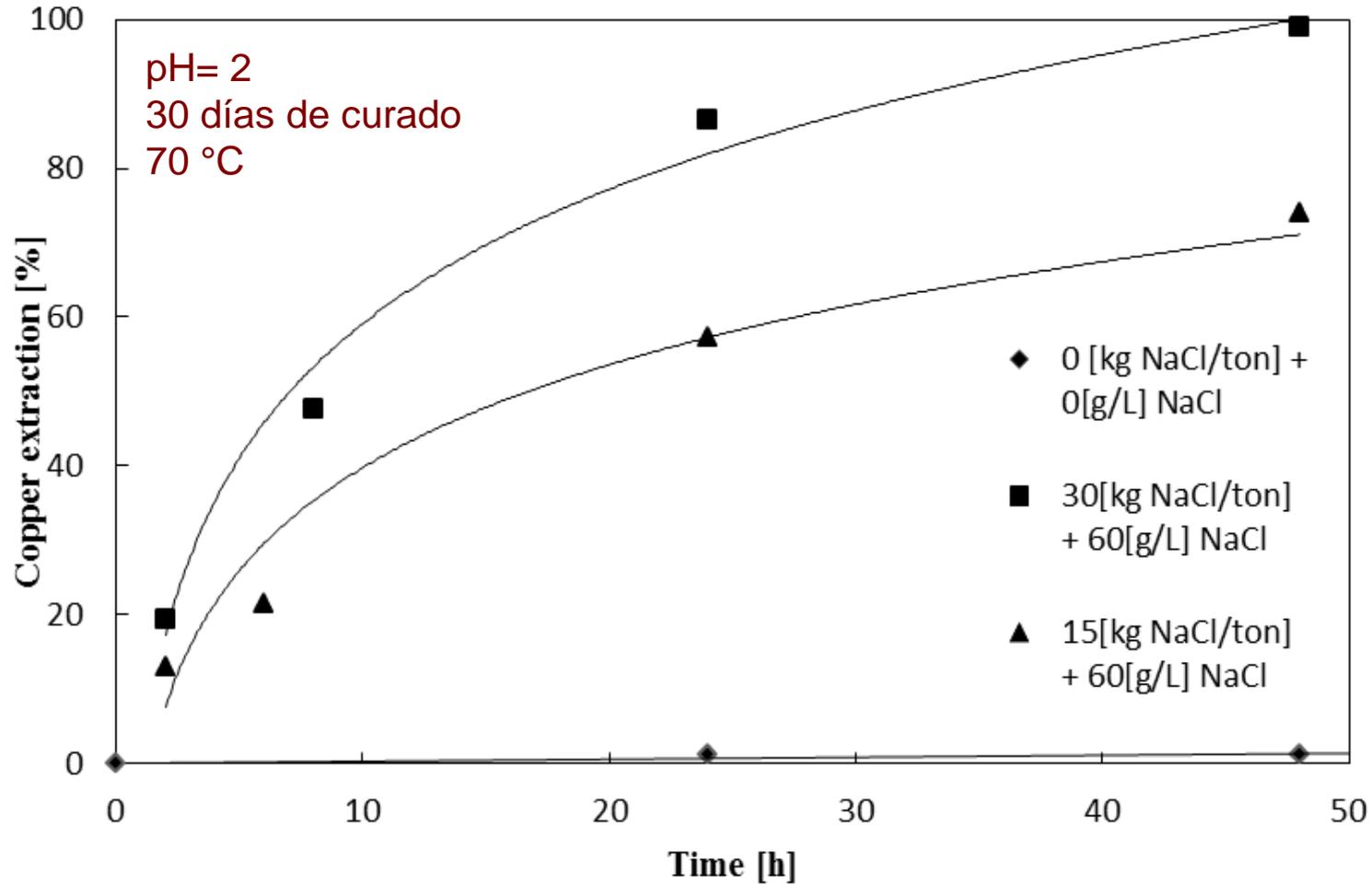


Lixiviación de concentrado de cobre de calcopirita

Effect of chloride concentration on copper extraction from a copper concentrate in NaCl-H₂SO₄-H₂O solution (70 °C)

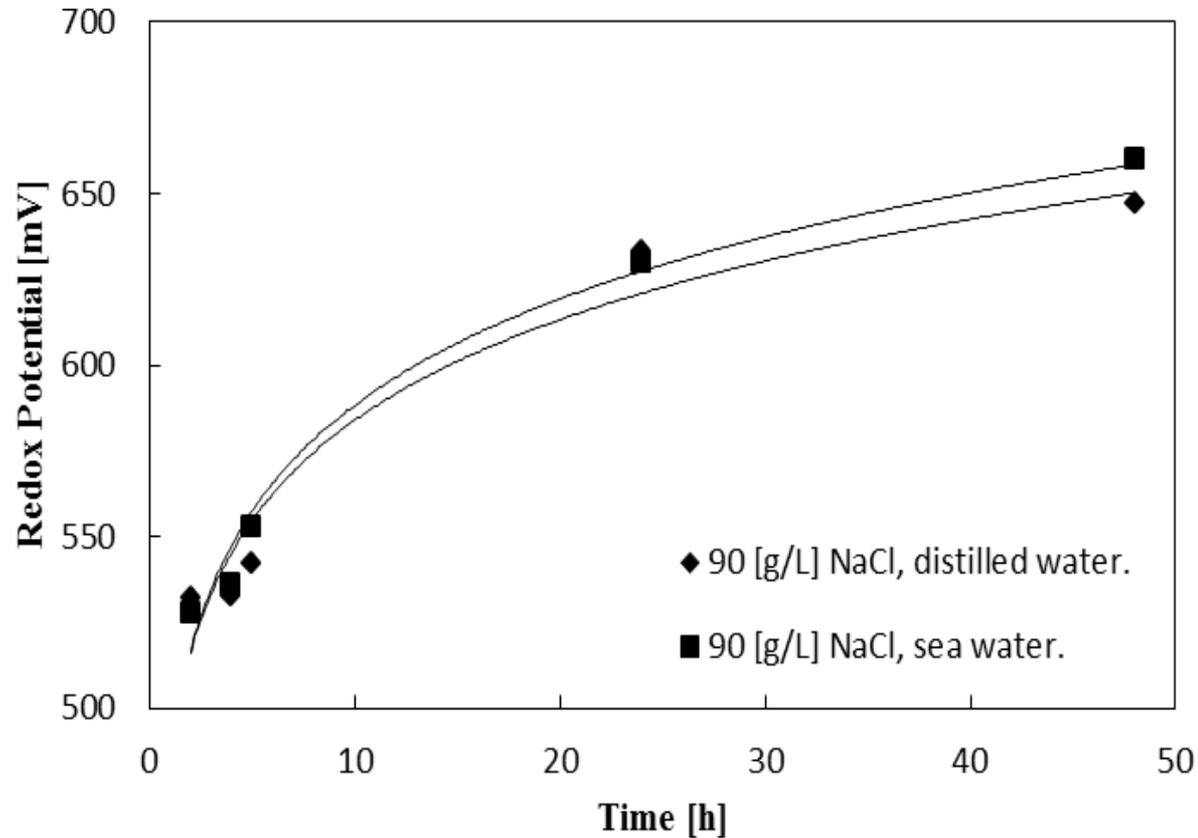


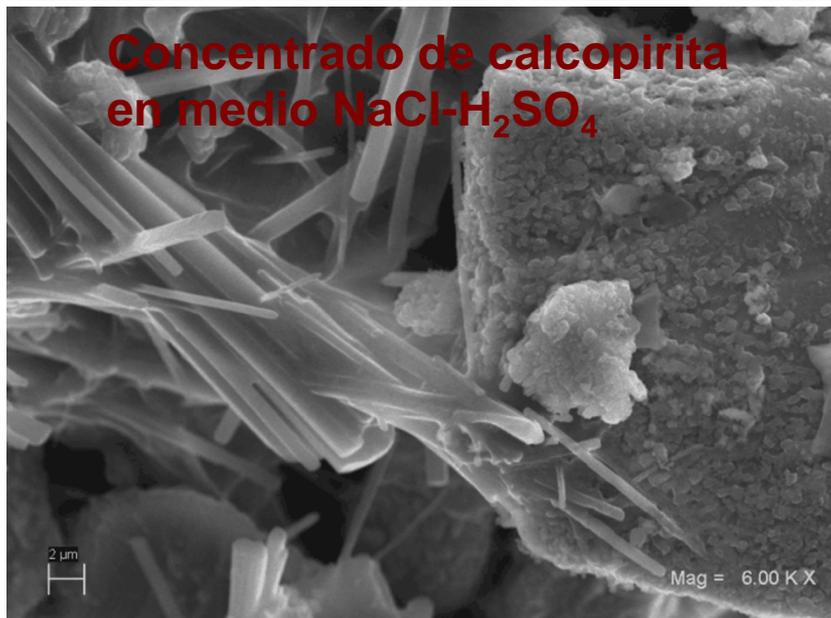
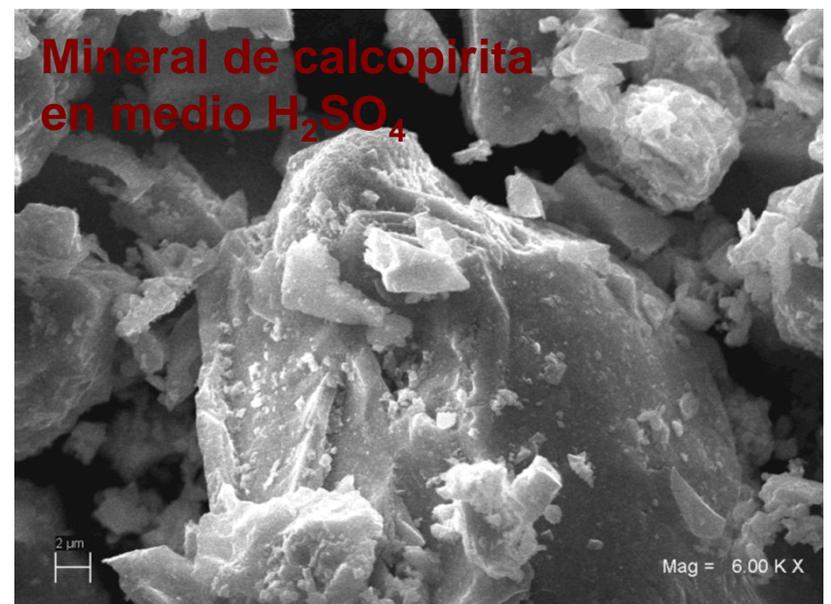
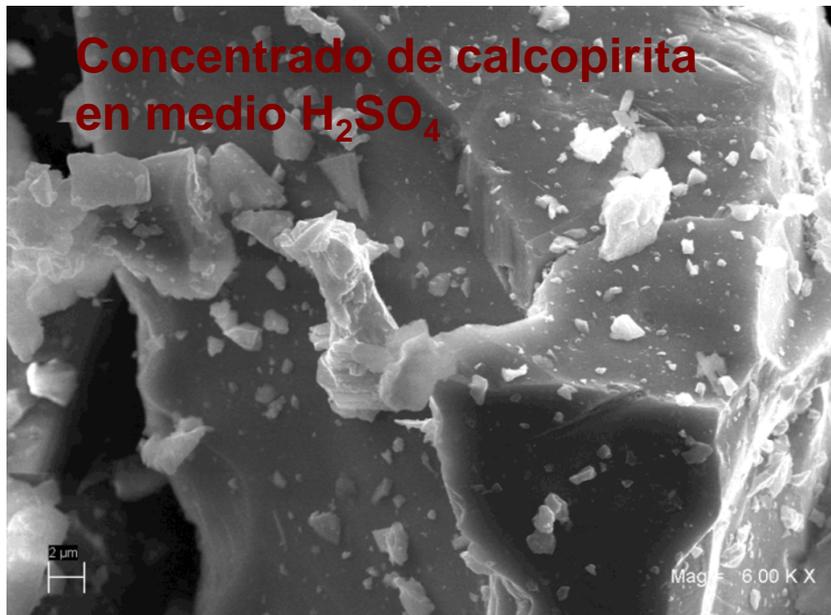
Lixiviación de concentrado de cobre Calcopirita



Agua dulce versus agua de mar

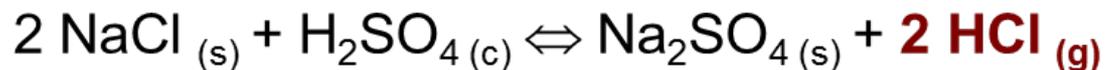
Ionic force water effect on the copper extraction and redox potential in the copper concentrate leaching





Mecanismo cinético más probable

N°	reaction	K	pKa ⁽¹⁾
1	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	2.4×10^6	-6.62
2	$\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	1.0×10^{-2}	1.99
3	$\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1.0×10^9	-9



Minerales de arsénico

- El arsénico es la mayor impureza presente en la mayoría de los minerales sulfurados. Se presenta principalmente como arsenopirita (FeAsS), en minerales y concentrados de oro, y como enargita (Cu_3AsS_4) y tenantita ($((\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13})$) en minerales y concentrados de cobre.
- También puede estar presente como rejalgar (AsS) y oropimente (As_2S_3), o bien ocluidas como elementos menores en sulfuros metálicos como la pirita (FeS_2).
- Concentrados de cobre con un contenido mayor a 0,5% de As, no tienen valor comercial.



Cinética de lixiviación de la enargita

- La disolución de arsénico desde la enargita en soluciones de H_2SO_4 - NaCl - O_2 es muy lenta a temperatura ambiente y ocurre con la oxidación del azufre de la enargita a azufre elemental de acuerdo con la ecuación:

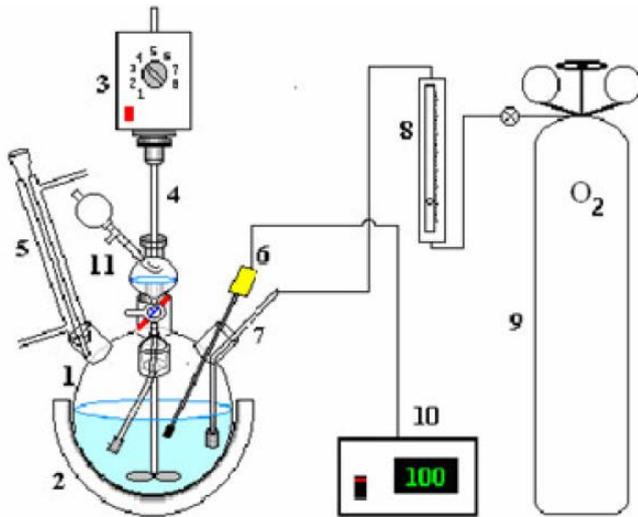


- Las variables más relevantes de la lixiviación en este medio son la temperatura y concentración de cloruro, que influyen significativamente en la disolución de As desde la enargita.
- La velocidad de agitación sobre 700 rpm y el flujo de oxígeno sobre 0,15 L/min no afectan significativamente la disolución de arsénico.
- La lixiviación en H_2SO_4 - NaCl - O_2 permite una separación química de la enargita desde concentrados de cobre previamente sulfurizados.



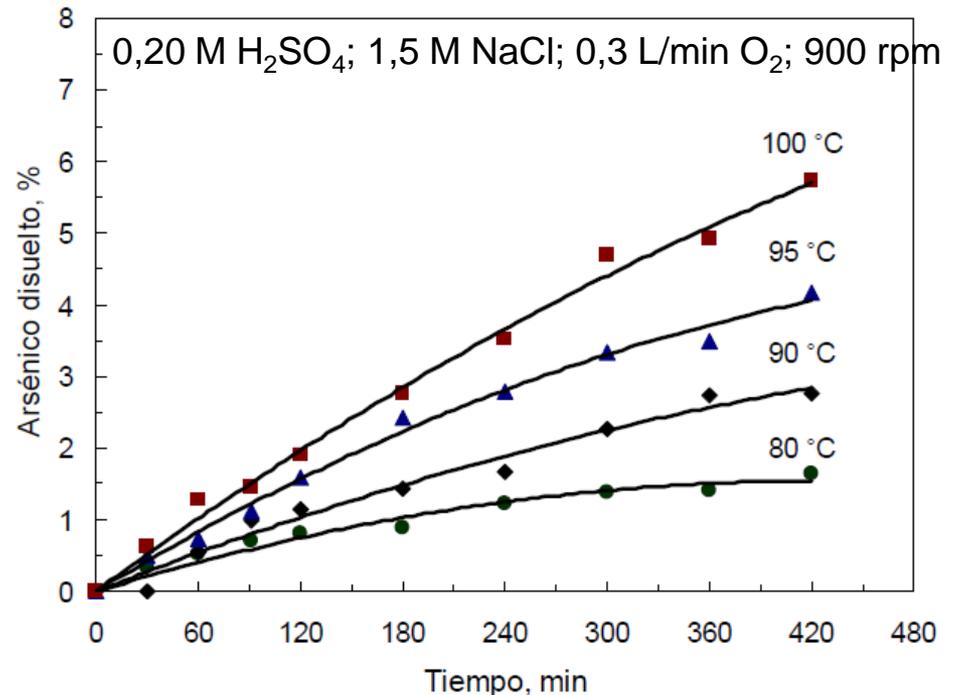
LIXIVIACIÓN CON NaCl

Efecto de la agitación en la disolución de arsénico

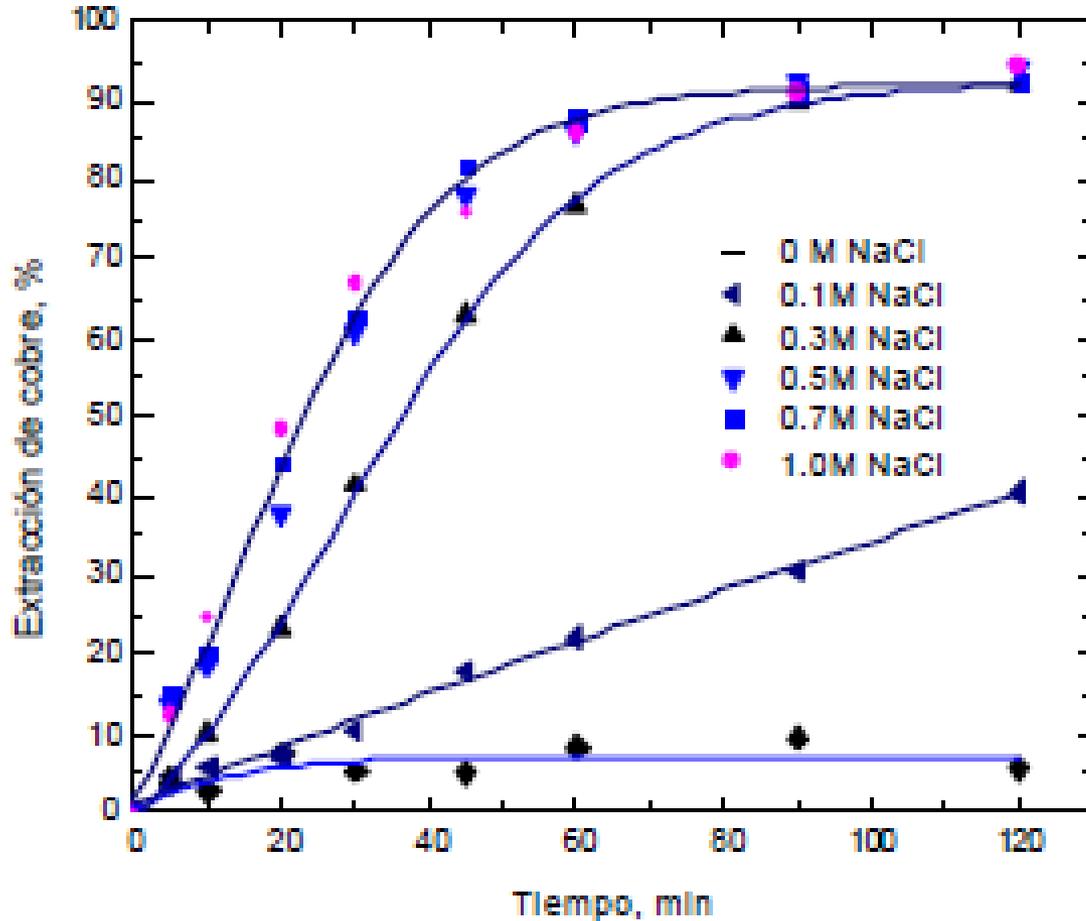


Agitación (rpm)	Arsénico disuelto (%)	
	60 min	120 min
700	1,5	1,91
900	1,3	1,91
1040	1,4	1,99

Tamaño de partícula: 49-69 μm
 0,25 M H_2SO_4 ; 1,5 M NaCl; 0,3 L/min O_2 ; 100 $^\circ\text{C}$



Cinética de lixiviación de calcinas

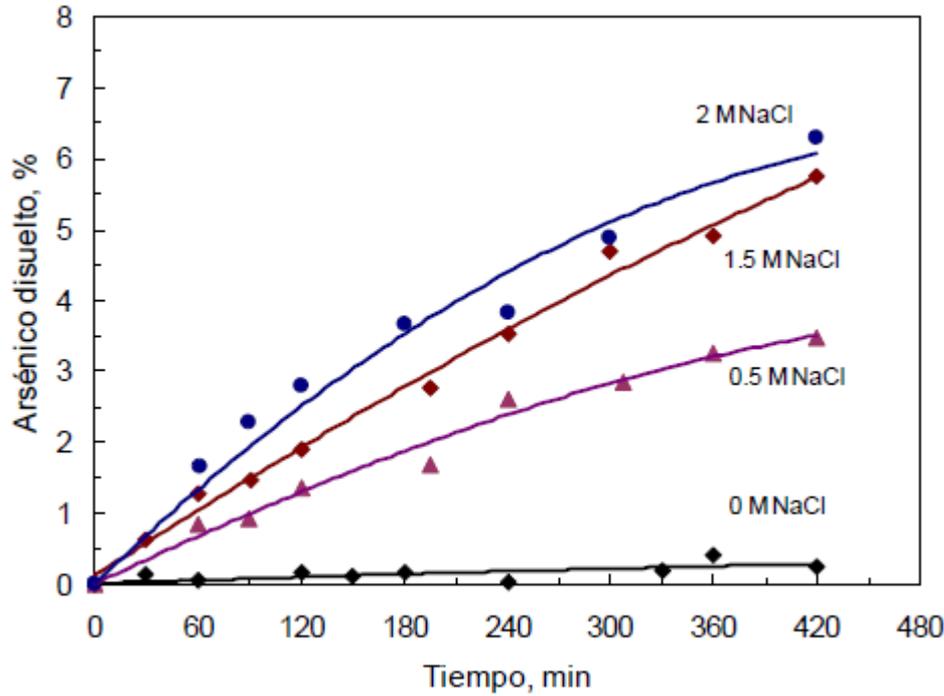


Efecto de la concentración de NaCl en la lixiviación de calcinas - 270/+325 #.

Condiciones: 100 °C, solución 0.4 M H₂SO₄, flujo de oxígeno 0.4 L/min, 600 rpm.

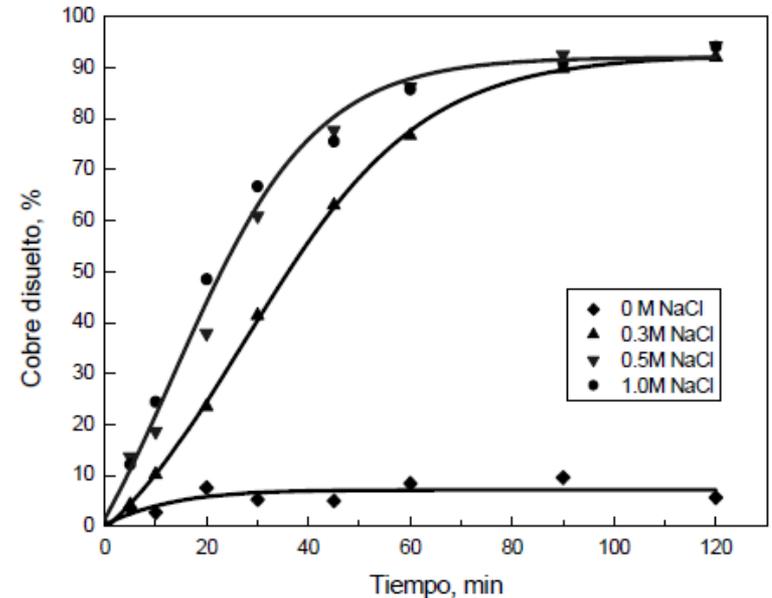


Efecto del cloruro en la disolución de sulfuros

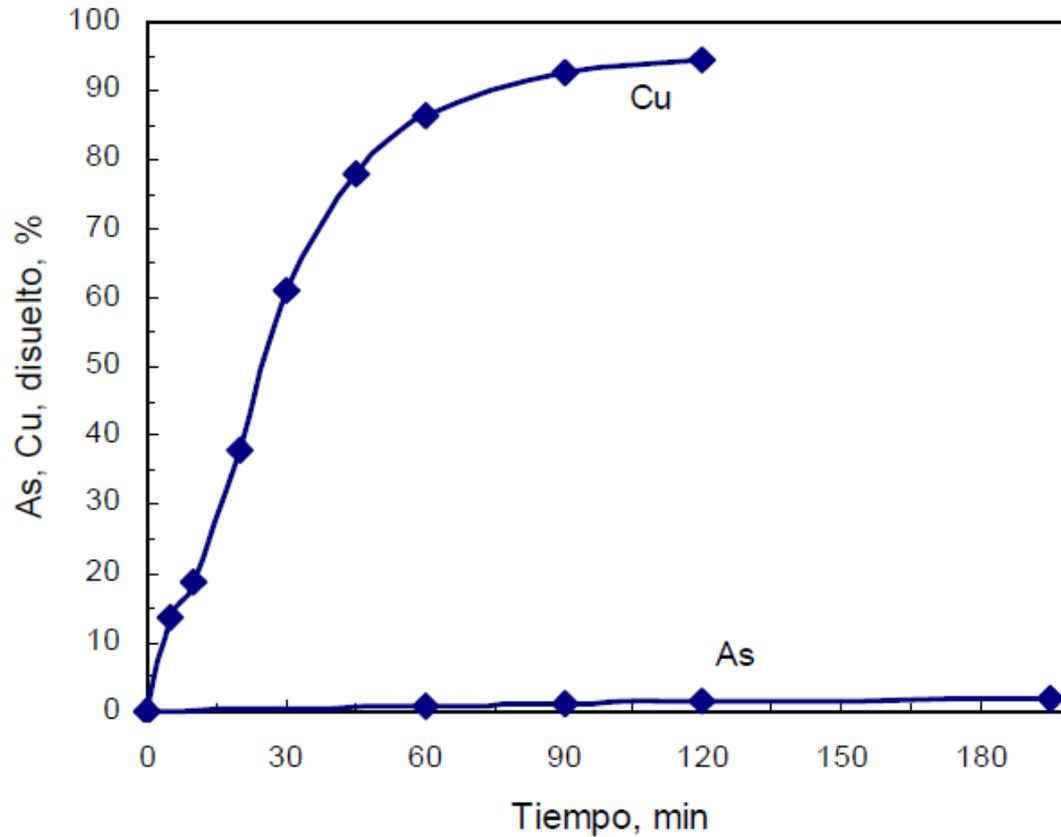


Disolución de arsénico desde la enargita

Disolución de cobre desde CuFeS_4 sulfurizada ($\text{CuS} + \text{FeS}_2$)



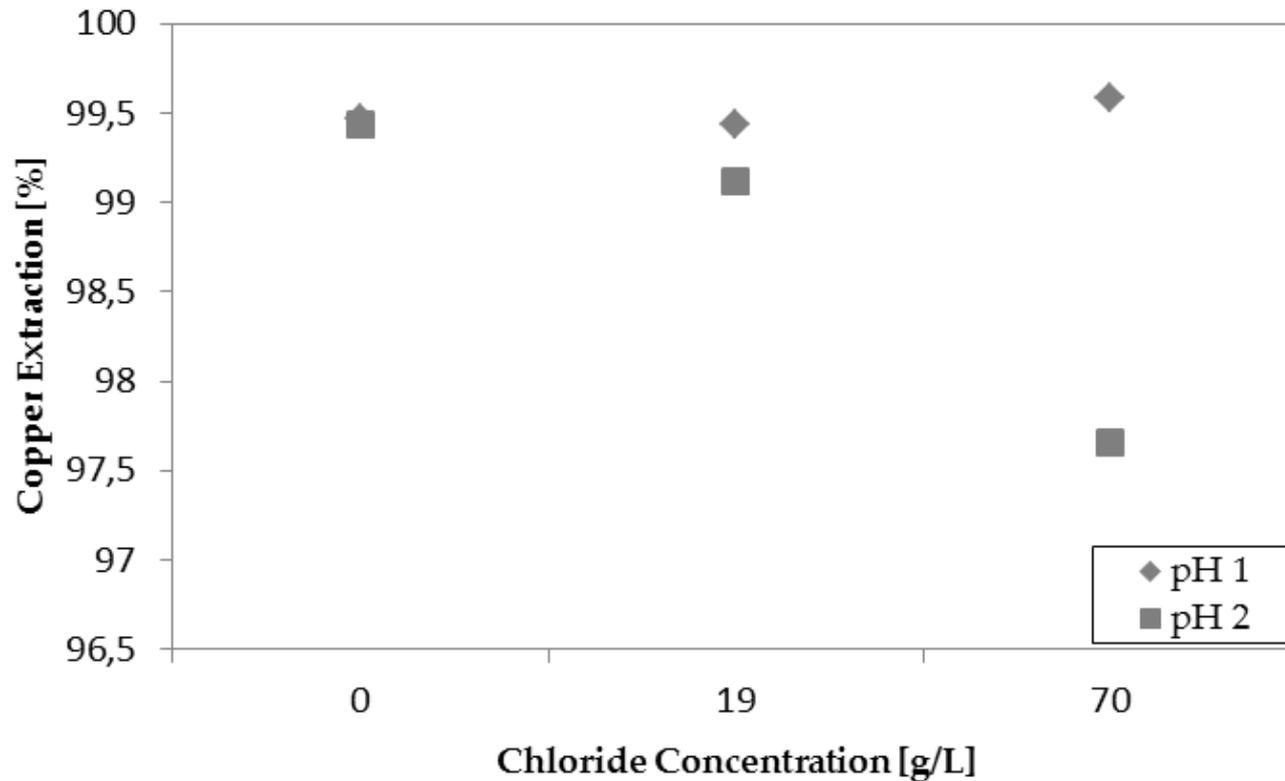
Selectividad cobre-arsénico



Disolución de cobre desde calcopirita sulfurizada versus disolución de arsénico desde enargita en condiciones similares.



Extracción de cobre en función de la concentración de cloruro

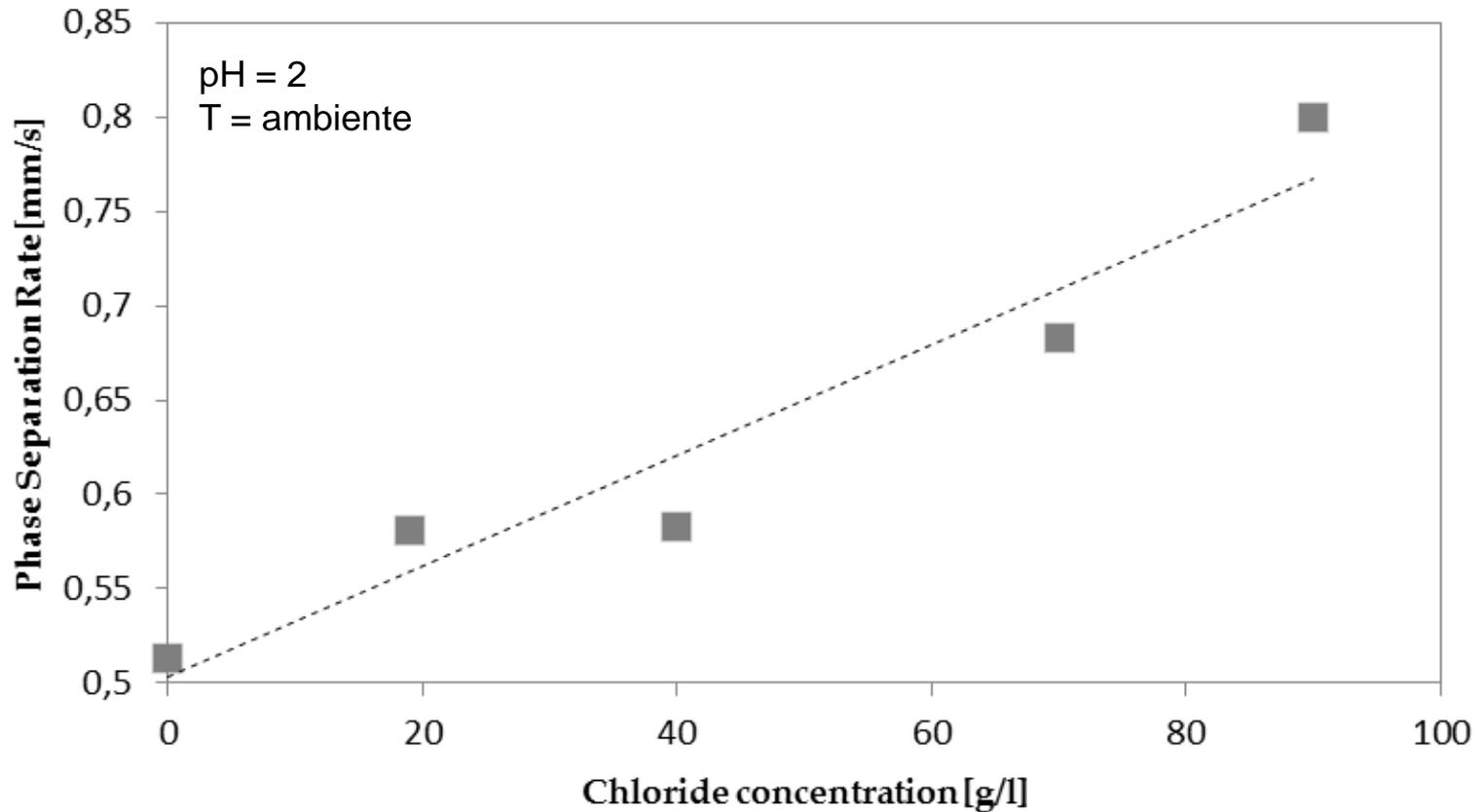


Efecto de la concentración de ión cloruro y pH

- El pH tiene un efecto significativo en la extracción de cobre.
- A pH= 1 la extracción de cobre es relativamente constante e independiente de la concentración de ión cloruro en la solución.
- Para valores de pH mayor a 1, la extracción de cobre disminuye con el aumento de la concentración de ión cloruro en la solución.
- Valores de pH más cercanos a 2 e incrementos de concentración de ión cloruro, disminuyen el potencial redox, favoreciendo la existencia de especies complejas de cobre de tipo aniónicas (CuCl_2^-).



Efecto de la concentración de cloruro sobre la velocidad de separación de fases



Velocidad de separación de fases

- A pH constante, la velocidad de separación de fases aumenta casi linealmente con el aumento de la concentración de ión cloruro.
- Este significativo incremento de la velocidad podría eventualmente aumentar el arrastre de la fase dispersa hacia la fase continua, ya que no habrá tiempo suficiente para que las gotas puedan coalescer.
- Cuando exista la tendencia a la formación de micro-gotas de acuoso, se recomienda un lavado con mezclado suave o bien con un equipo coalescedor de apoyo al lavado convencional.



CONCLUSIONES

- La ganga asociada a minerales oxidados y sulfurados, en medio cloruro-ácido sulfúrico tiende a tener una estructura más cristalina que en medio sulfato (amorfa), lo que favorece la permeabilidad en el lecho de mineral (favorable para minerales muy arcillosos).
- Es fundamental para el éxito del proceso:
 - El punto de adición del cloruro de sodio para combinarlo con el ácido sulfúrico concentrado para generar “in situ” HCl.
 - Un tiempo óptimo de reposo del aglomerado, mayor al empleado en medio sulfato.
 - La presencia de un agente oxidante para evitar la precipitación del CuCl.





UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
Laboratorio de Procesos Acuosos Aplicados a la Metalurgia