



# LIXIVIACION DE MINERALES DE COBRE USANDO CLORURO DE SODIO SÓLIDO Y SALMUERAS

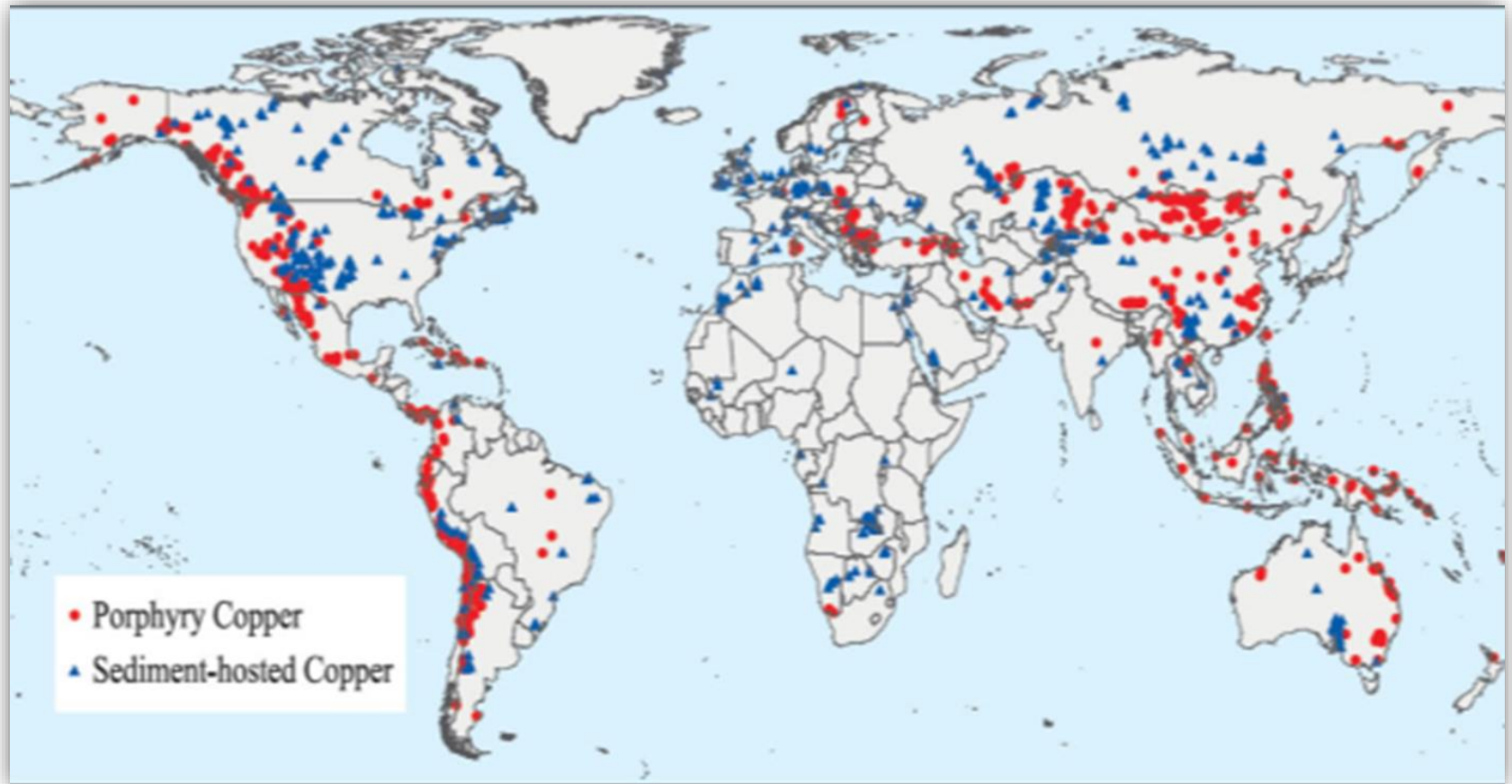
Jorge Ipinza Abarca, Dr. Sc.  
Ingeniero Civil Metalúrgico

CAPACITACIÓN ESPECIALIZADA EN INGENIERÍA  
Santiago, Agosto 04 del 2017



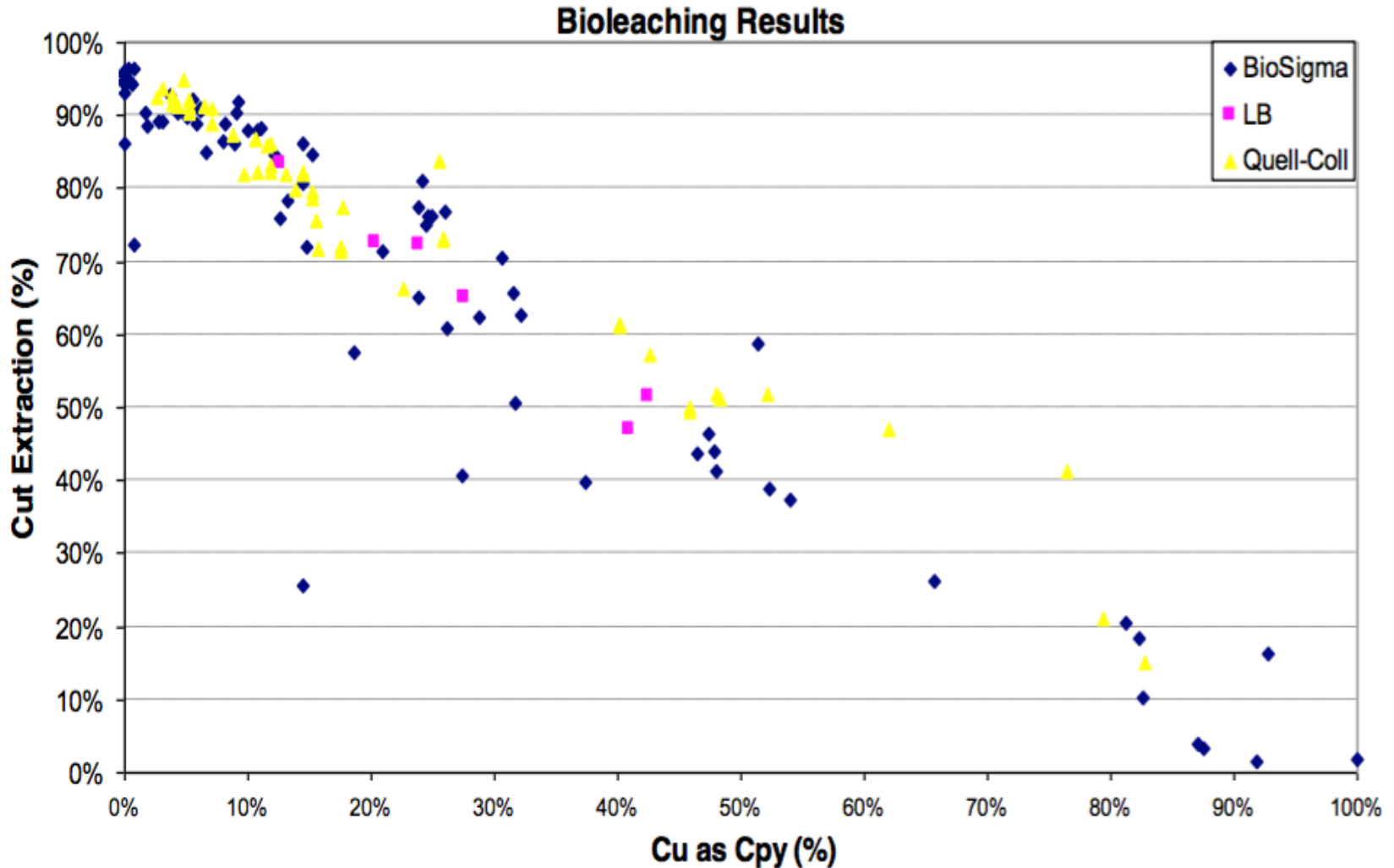
# Escenario de la Hidrometalurgia

- Agotamiento de minerales superficiales, con dominio de primarios.
- Acopio desde 200 mil millones de toneladas de materiales de baja ley (menor a 0,3% Cu) en botaderos.
- Disponibilidad de plantas de SX-EW sobre 40 %.





# Copper extraction from ores with different chalcopyrite contents, using bioleaching techniques.





# Lixiviabilidad de especies de cobre

- En algunos sulfuros de cobre, existe un potencial redox óptimo entre 550 y 580 mV donde la disolución del cobre es alta.
- El orden de reactividad de los sulfuros de cobre en medio ácido es:





UNIVERSIDAD TÉCNICA  
FEDERICO SANTA MARÍA

Departamento de  
**INGENIERÍA METALÚRGICA  
Y DE MATERIALES**



SOLVAY



# Estado del Arte de la Lixiviación de Minerales con Sales de Cloruro

Jorge Ipinza Abarca, Dr. Sc.  
Ingeniero Civil Metalúrgico

CAPACITACIÓN ESPECIALIZADA EN INGENIERÍA  
Santiago, Agosto 04 del 2017





# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (1/21)

- El poder altamente solubilizante de los cloruros ha llamado la atención en muchos estudios para el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados, particularmente de los sulfuros complejos (**Herreros et al.**,2004; **Peters**, 1992; **Winand**, 1991).
- Vale la pena recordar que el cloruro se encuentra naturalmente en el agua de mar. Como resultado de esto, se han llevado a cabo distintos procesos, los cuales se diferencian sólo por los distintos agentes oxidantes usados:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , entre otros.
- Sin embargo, todos usan un medio lixivante con altas concentraciones de cloruro, lo cual se logra mediante la adición de cloruro de sodio, o en menor medida, mediante la adición de cloruro de calcio o una mezcla de ambos.
- En todos estos procesos, el aditivo salino entrega una concentración suficientemente alta del ion cloruro el cual garantiza la solubilidad del cobre, plomo y la plata.



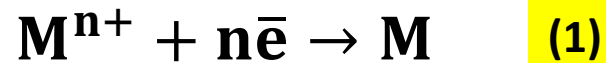
## TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (2/21)

- La adición de cloruro de calcio permite controlar los sulfatos en disolución (**Vracar et al.**, 2000) que precipitan como **CaSO<sub>4</sub>** (yeso).
- Existe una amplia información que sugiere que la lixiviación con cloruro cúprico, a elevada temperatura y concentraciones de ion cloruro, está controlada electroquímicamente (**Parker et al.**, 1981) y también existe una buena correspondencia entre el potencial mixto en el medio de cloruro cúprico y la velocidad de lixiviación (**Majima et al.**, 1988).
- Que las disoluciones de cloruro cúprico,  $\text{CuCl}_2$ , sean más eficaces que las de cloruro férrico,  $\text{FeCl}_3$ , se debe a que la dupla o par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  es más rápida y reversible que la dupla  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en la superficie de la calcopirita en medio cloruro.
- **Herreros et al.** (2005), han lixiviado concentrados de cobre parcialmente oxidados utilizando cloruro de sodio,  $\text{NaCl}$ , en medio ácido, obteniendo soluciones con 1,5 a 3,5 g/L de cobre y 2 a 5 g/L de cloruros, lo que las hace aptas para un proceso posterior de extracción por solventes.



## TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (3/21)

- La presencia de cloruro en medio ácido sulfúrico, en la lixiviación de minerales de cobre (óxidos y sulfuros) promueve la formación de especies cloro-cobre que modifican los potenciales de electrodos.
- Los potenciales de electrodos que se indican a continuación están referidos al electrodo estándar de hidrógeno. Consideremos la semi-reacción:



- y supongamos que el ion hidratado  $M^{n+}$  forma una serie de complejos  $ML$ ,  $ML_2$ ,  $ML_3, \dots, ML_q$  con un reactivo complejante  $L$ , que puede o no poseer carga iónica.





## TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (4/21)

- Para mayor simplicidad en la escritura, se omite la expresión de la carga iónica de las especies complejas. Se puede deducir que:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{C_M}{[M^+]} = 1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_q \cdot [L]^q \quad (2)$$

- donde  $\alpha$  es la fracción del ion metálico presente en forma libre hidratada,  $C_M$  es la concentración total del ion metálico en la solución y  $\beta_1, \beta_2, \dots$  son las constantes globales de formación de los complejos sucesivos.
- Aplicando la ecuación de Nernst a la semi-reacción (1) en función de las concentraciones se tiene:

$$E = E_{M^{n+}/M}^{0'} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} \quad (3)$$



## TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (5/21)

- O bien, considerando la ecuación (2):

$$E = E_{M^{n+}/M}^{o'} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{1}{C_M} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \alpha \quad (4)$$

- En estas ecuaciones  $E^{o'}$  corresponde al potencial estándar de la semireacción (1) y  $E$  al potencial medido para una concentración conocida del ligando  $L$ .
- Si se conocen los valores de las constantes sucesivas de formación de los complejos  $ML_q$ , la ecuación (2) permite calcular el valor de  $\alpha$  y conocido éste se puede calcular mediante la ecuación (4) el potencial de electrodo.



## TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (6/21)

- Inversamente, a partir de mediciones de potencial de electrodo para varias concentraciones del reactivo complejante L, es posible determinar el valor de  $\alpha$  para cada valor de [L] y si se dispone de suficientes datos experimentales, es posible además calcular los valores de las sucesivas constantes de formación  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_q$ .
- Si existen q constantes, se necesitan q ecuaciones; estas se pueden plantear a partir de los resultados de q determinaciones experimentales de E.
- La situación es más sencilla si solamente se forma una sola especie compleja  $ML_q$  dentro de un cierto campo de valores de la concentración de L. Entonces, la semi reacción será:





## TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (7/21)

- La constante global  $\beta_q$  de formación del complejo será:

$$\beta_q = \frac{[ML_q]}{[M^{n+}] \cdot [L]^q} \quad \text{y} \quad \frac{1}{\alpha} = \left(1 + \beta_q [L]^q\right) \approx \beta_q [L]^q \quad (6)$$

- En consecuencia:

$$E = E_{M^{n+}, M}^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln \beta_q - q \frac{RT}{nF} \ln [L] - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[ML_q]} \quad (7)$$

- Si los primeros tres términos, del segundo miembro de esta igualdad, se resumen en uno solo, que será el potencial formal de la semi-reacción (5), resulta:

$$E = E_{ML_q, M}^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[ML_q]} \quad (8)$$



## TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (8/21)

- Donde,

$$E_{ML_q, M}^{o'} = E_{M^{n+}/M}^o - \frac{RT}{nF} \ln \beta_q - q \frac{RT}{nF} \ln[L] \quad (9)$$

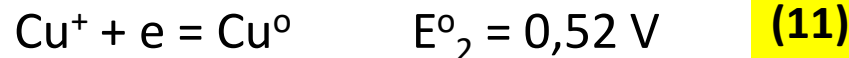
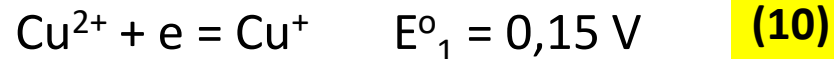
- La ecuación (9) muestra que el potencial formal disminuye a medida que aumenta la concentración del ligando en la solución.
- Esto es relevante para la lixiviación de especies de cobre (como es el caso de la calcopirita y del copper wad) que requieren potenciales menos oxidantes que los que se observan en una lixiviación en medio sulfato o bacteriana (potenciales sobre 750 mV).



# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (9/21)

## Estabilización del ion cuproso mediante la formación de cloruro cuproso

- Se ha indicado anteriormente que el ion cuproso es inestable, pero que puede estabilizarse mediante la formación del cloruro cuproso.
- La estabilización se produce cuando el potencial del par  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  se iguala al potencial del par  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ .
- En adelante todos los potenciales están referidos al electrodo estándar de hidrógeno a 25 °C. En ausencia de cloruro, se tienen las siguientes semi-reacciones:



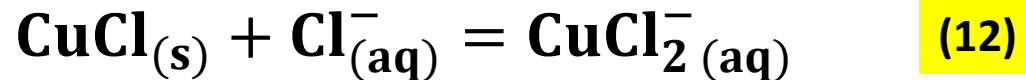




# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (10/21)

## Estabilización del ion cuproso mediante la formación de cloruro cuproso

- Debido a que  $E^{\circ}_1 < E^{\circ}_2$ , es decir la suma de los potenciales de los correspondientes pares redox es distinto de cero, y en consecuencia se produce la reacción de dismutación.
- A pesar de que el cloruro cuproso es insoluble en agua, forma un ion complejo soluble con un exceso de iones cloruro:



**El cloruro cúprico se descompone a cloruro cuproso cuando la solución se calienta.**



# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (11/21)

## Estabilización del ion cuproso mediante la formación de cloruro cuproso

En presencia de iones cloruro, el ion cuproso da lugar a los siguientes equilibrios:

Reacción	Constante de equilibrio
$\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuCl}$	$K_{ps} = 10^{-6,7}$
$\text{CuCl} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$	$K_1 = 10^{-1,8}$
$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$	$K_2 = 10^{4,9}$

(13)

(14)

(15)

En el caso del ion cúprico se tienen las siguientes reacciones:

Reacción	Constante de equilibrio
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^+$	$\beta_1 = 10^{0,1}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2$	$\beta_2 = 10^{-0,6}$
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^-$	$\beta_3 = 10^{-2,1}$
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{CuCl}_4^{2-}$	$\beta_4 = 10^{-4,3}$

(16)

(17)

(18)

(19)



## TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (12/21)

- En general, a un valor de pH constante, el área de estabilidad termodinámica de una especie compleja se incrementa a medida que aumenta la concentración del ligando, es decir del  $\text{Cl}^-$ .
- Para estos efectos se define el operador matemático:  $\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-]$  (nótese que tiene la misma definición que el operador pH).
- Por inspección de los valores de sus respectivas constantes, podemos ver que únicamente tendrán interés las especies  $\text{CuCl}^+$  y  $\text{CuCl}_2$ , cuyas zonas de existencia serán para el ion cúprico,  $\text{Cu}^{2+}$ :

$\text{CuCl}_2$	$\text{CuCl}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	
	-0,7	0,1	pCl

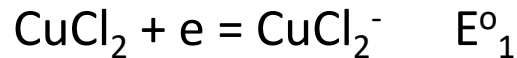


## TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (13/21)

- Para el  $\text{Cu}^+$  (suponiendo una concentración total de 0,01 M):

$\text{CuCl}_3^{2-}$	$\text{CuCl}_2^-$	0	$\text{CuCl}$	$\text{Cu}^+$
-0,5	-0,2	0	4,7	pCl

- Si consideramos el par redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  en medios ricos en ion cloruro,  $\text{Cl}^-$ , tendremos:



- Con un potencial de equilibrio dado por la expresión:

$$E = E^{\circ}_1 + 0,06 \log \frac{[\text{CuCl}_2]}{[\text{CuCl}_2^-]}$$



# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (14/21)

## Propiedades del agua de mar

Todos los cloruros son solubles, excepto los de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Hg}_2^{2+}$

Tabla . Composición del agua de mar (CRC, 1993).

Elemento	Concentración
Cloruro	19,0 g/l
Sodio	10,5 g/l
NaCl	29,5 g/l
Magnesio	130 ppm
Azufre total	885 ppm
Calcio	400 ppm
Potasio	380 ppm
Bromuro	63 ppm
Yoduro	60 ppb
Aluminio	10 ppb
Hierro	10 ppb

Densidad específica (a 15 °C)	kg/m <sup>3</sup>
Agua de mar	1030
Agua desalada (1 pase en OR)	1000
Diferencia	3%

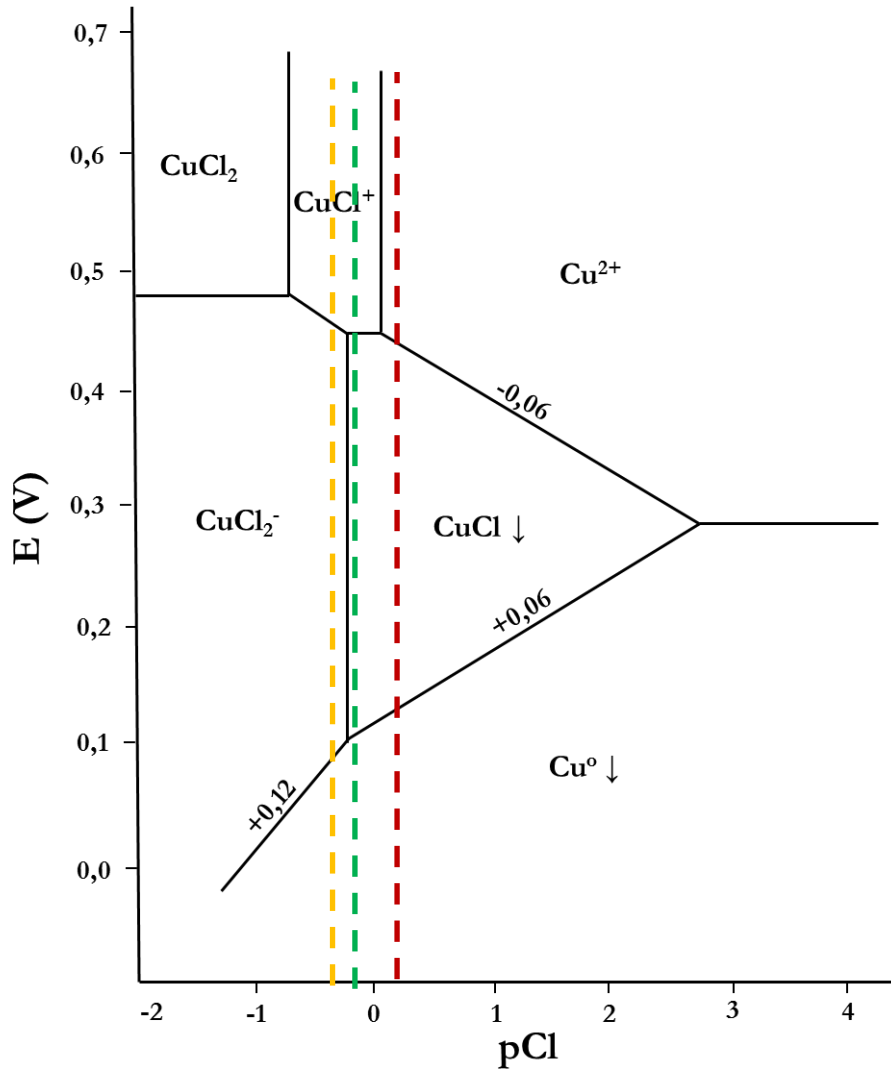
Viscosidad (a 15 °C)	Cps
Agua de mar	1.210
Agua desalada (1 pase en OR)	1.122
Diferencia	8%

Como referencia:

- (1) La densidad del PLS varía entre 1.050 y 1.200 kg/m<sup>3</sup>.
- (2) La viscosidad del PLS está en el rango de 1.2 a 6.0 cps.



# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (15/21)



El agua de mar tiene 20 g/L  $Cl^-$ .  
Como el peso atómico del cloro es 35,4, se tiene:  $20/35,4 = 0,56$  M

Luego,  $pCl = -\log[0,56] = 0,25$

Para 45 g/L  $Cl^-$ , se tiene la siguiente condición:  $45/35,4 = 1,27$  M

Luego,  $pCl = -\log[1,27] = -0,10$

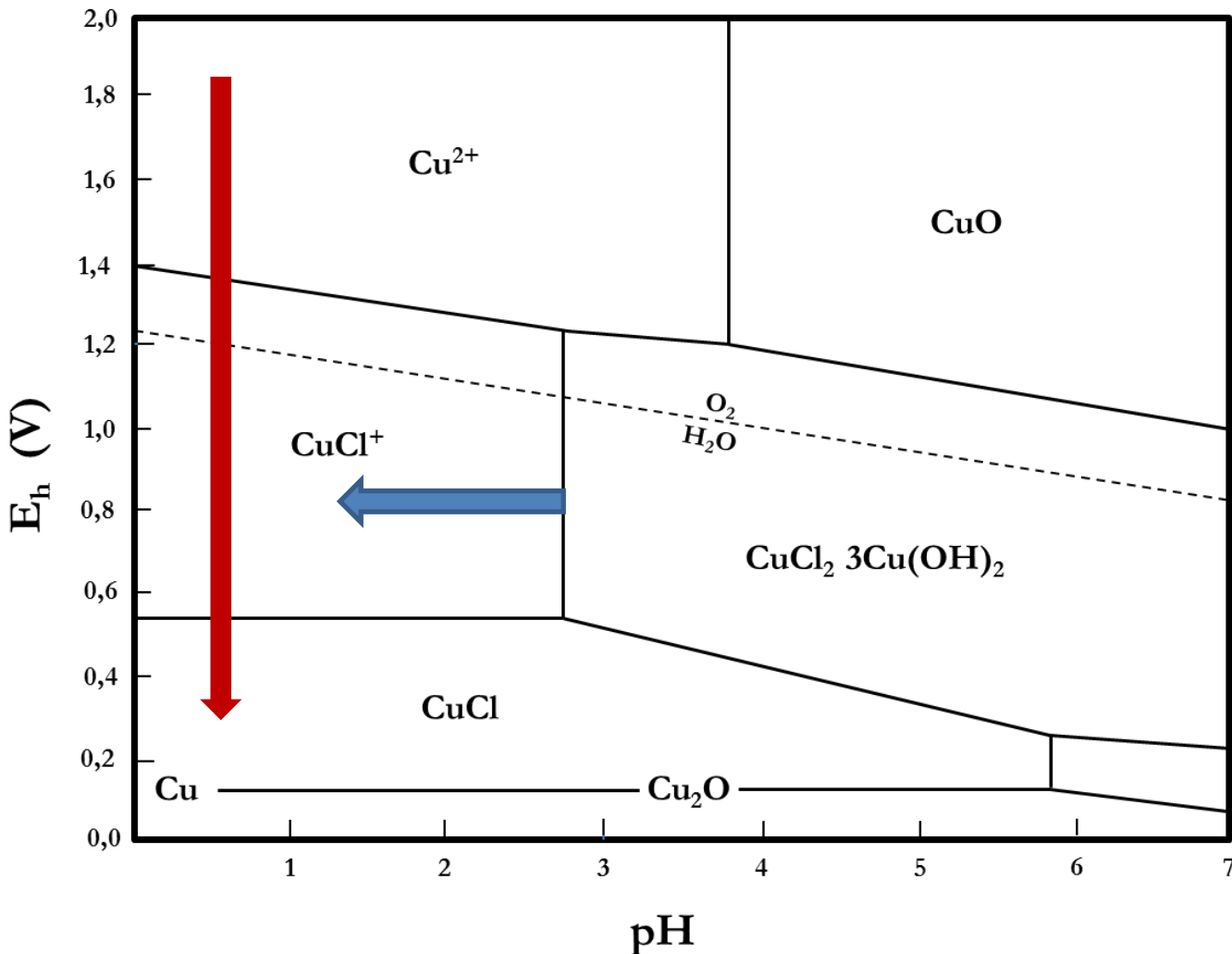
Para 90 g/L  $Cl^-$ , se tiene la siguiente condición:  $90/35,4 = 2,54$  M

Luego,  $pCl = -\log[2,54] = -0,40$





# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (16/21)



Los diagramas de Marcel Pourbaix, indican que la formación de complejos de cloro-cobre llevan a potenciales más bajos.

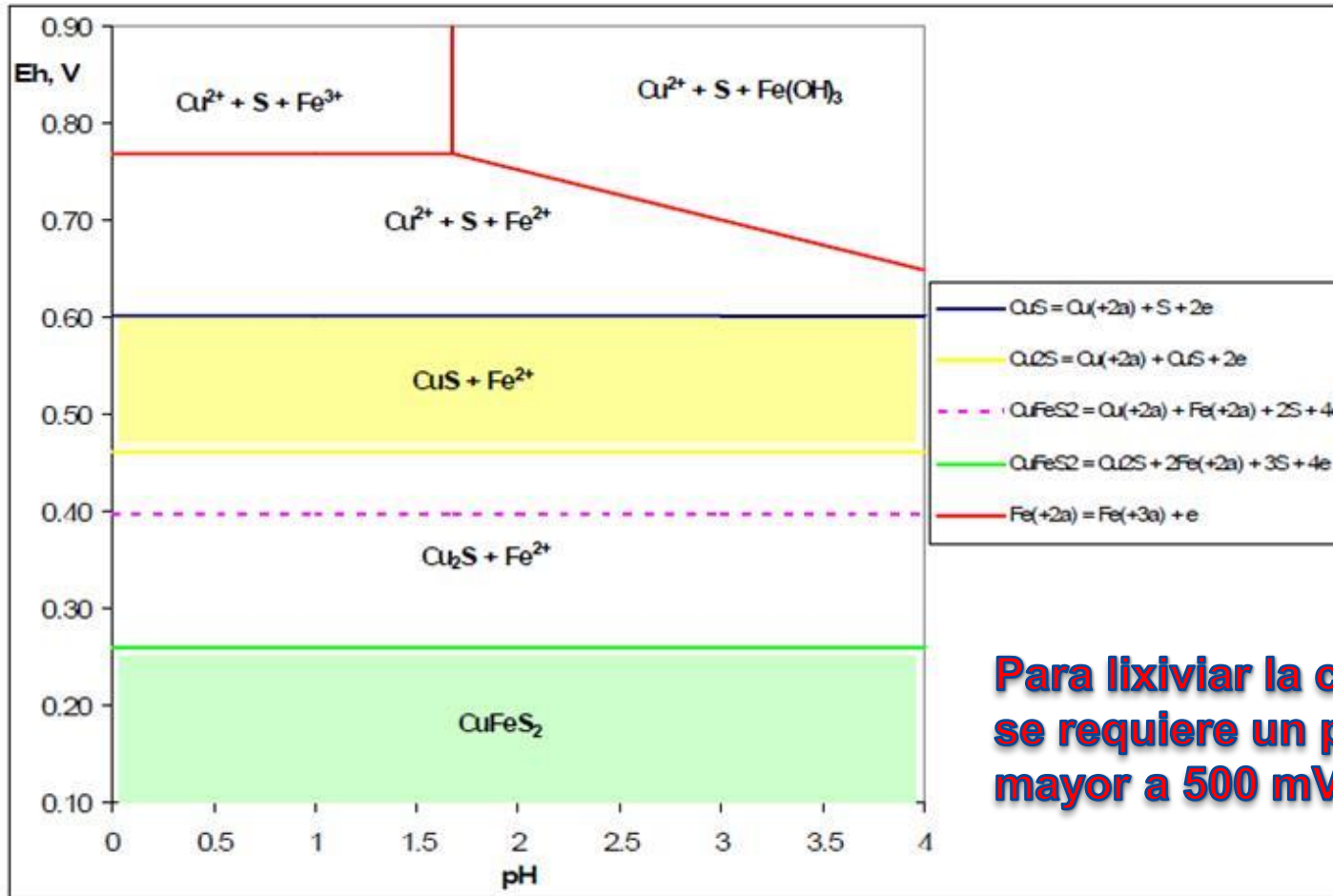
Mientras mayor es el número de ligandos (L) menor es el potencial.

A pH mayores a 2,5 se producen precipitados de cobre (solubilidad en agua??)



# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (17/21)

## Diagrama Eh-pH del sistema Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O



**Para lixiviar la calcosina se requiere un potencial mayor a 500 mV/ENH**

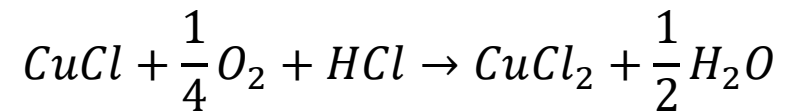
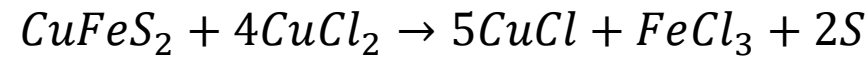
25 °C,  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ M}$ .



# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (17/21)

E(mV)	
1500	1500 Au <sup>3+</sup> /Au
	1360 Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>
	1242 Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>
1000	1012 Au(III)/Au
	771 Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>
	681 Fe(III)/Fe(II)
	584 Cu(II)/Cu(I)
500	521 Cu <sup>+</sup> /Cu
	337 Cu <sup>2+</sup> /Cu
	153 Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>
	84 Cu(I)/Cu
	SHE
	-458 Fe(II)/Fe
	-441 Fe <sup>2+</sup> /Fe
	Chloride media

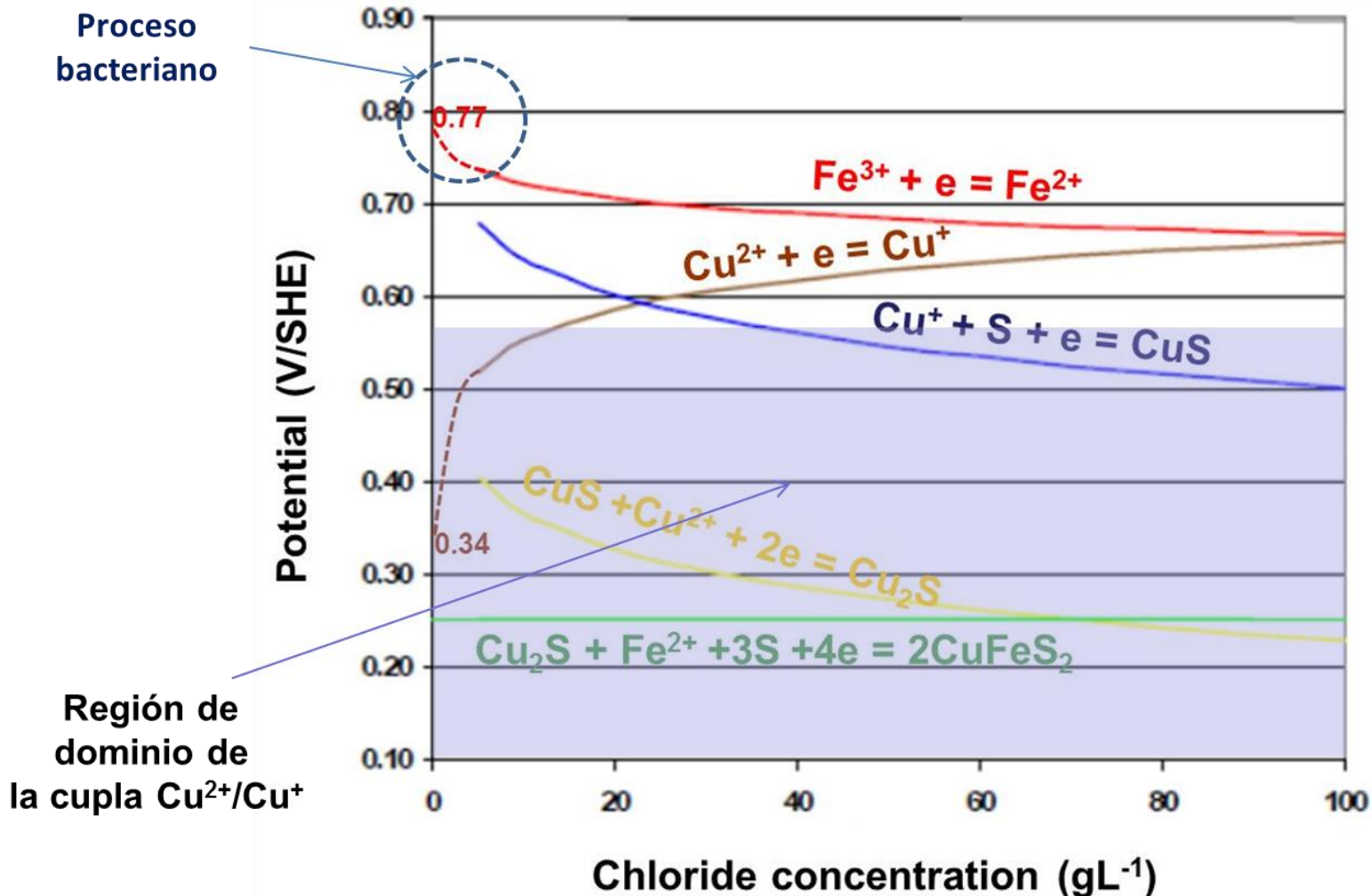
## Nikko Chloride Process





# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (18/21)

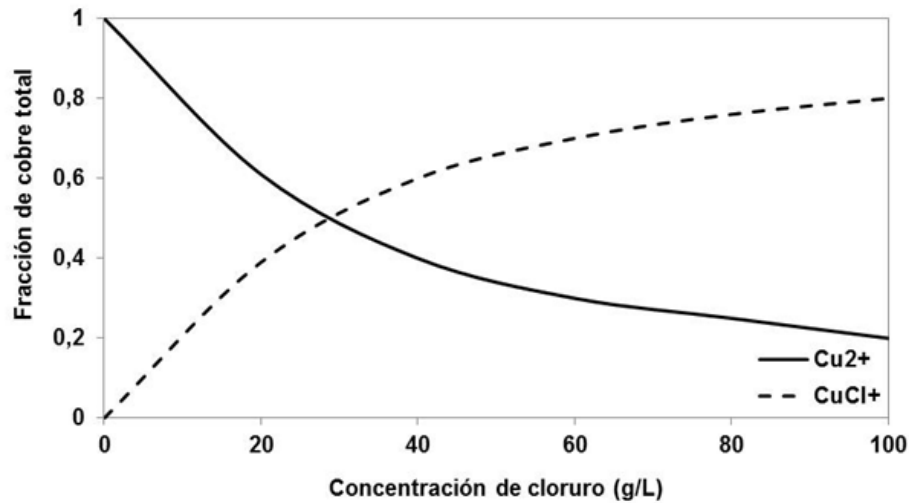
## Región de bajo potencial redox





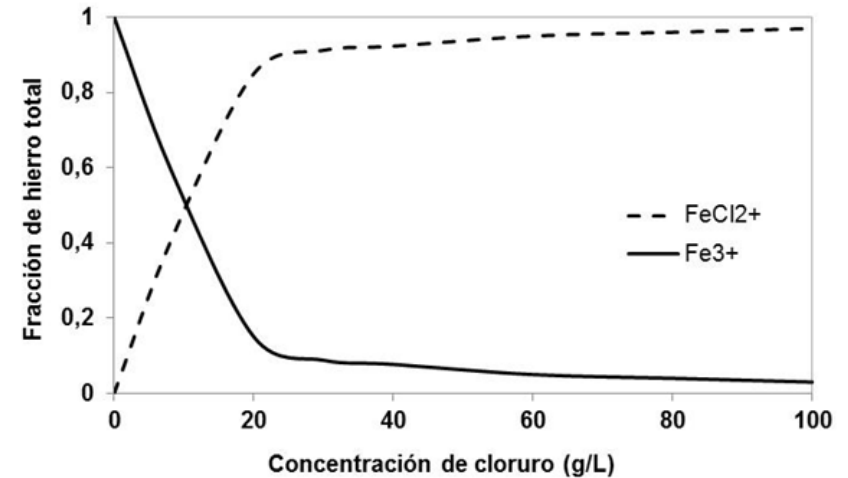
# TERMODINÁMICA DE SISTEMA COMPLEJOS (19/21)

## Diagramas de especiación



Especiación del Cu

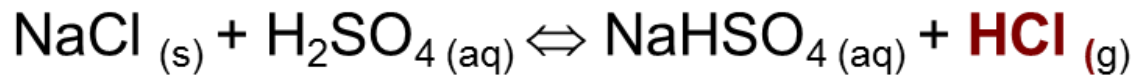
Especiación del Fe





# TERMODINÁMICA DE SISTEMAS COMPLEJOS (20/21)

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

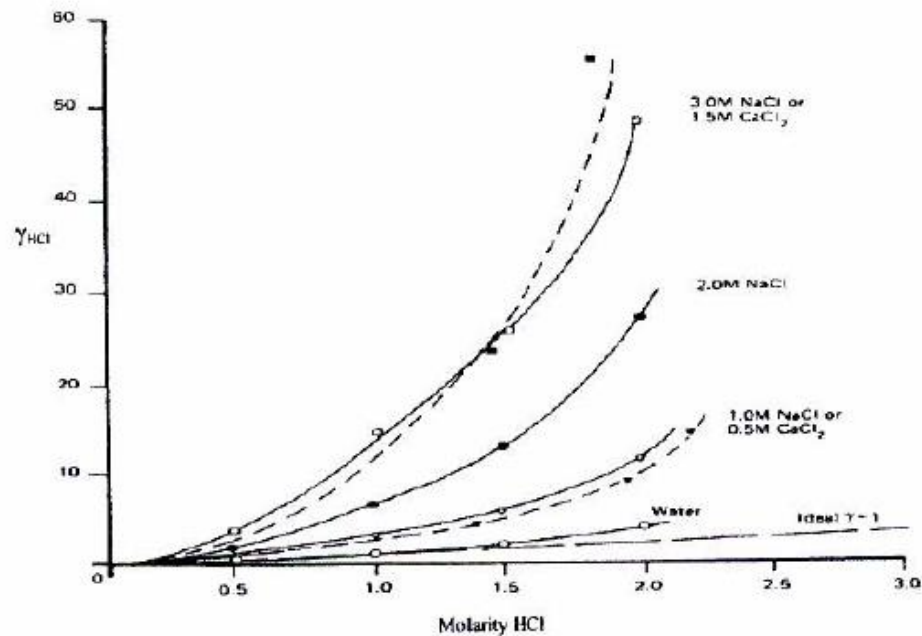






# TERMODINÁMICA DE SISTEMAS COMPLEJOS (21/21)

- La actividad del HCl aumenta significativamente con el aumento de la concentración de la sal (más con  $\text{CaCl}_2$  que con NaCl).
- $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$  aumentan la actividad del  $\text{H}^+$ . Cantidades menores de ácido sulfúrico deben usarse para mantener un pH bajo, en presencia de estas sales.





# CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORURO (1/20)

## CHEMICAL SALT NOC 017 C

### 1.- Chemical Analysis (dried basis)

Determination	Unit	Specification <sup>1)</sup>	Typical
Sodium Chloride (as NaCl)	(%)	99.60 min	99.75
Sulfate (as SO <sub>4</sub> )	(%)	0.10 max	0.15
Calcium (as Ca)	(%)	0.040 max	0.02
Magnesium (as Mg)	(%)	0.010 max	0.005
Insoluble Matter (water)	(%)	0.07 max	0.04
Moisture	(%)	0.10 max	0.10
Chromium (as Cr)	(mg/kg)	0.5 max	<0.2
Vanadium (as V)	(mg/kg)	0.1 max	<0.1
Manganese (as Mn)	(mg/kg)	1 max	<1
Iron (as Fe)	(mg/kg)	without specification	<0.2
Aluminum(as Al)	(mg/kg)	without specification	<0.2
Ammonia ( as NH <sub>3</sub> )	(mg/kg)	1.5 max	0.4
Bromide (as Br)	(mg/kg)	5 max	3
Barium (as Ba)	(mg/kg)	without specification	0.1
Silicon (as Si)	(mg/kg)	without specification	<0.6
Strontium (as Sr)	(mg/kg)	without specification	<3
Iodide (as I)	(mg/kg)	without specification	<1
Mercury (as Hg)	(mg/kg)	without specification	<0.1
Ratio Ca:Mg	(%)	2:1 min	2
Antiagglomerant (as YPS)	(mg/kg)	In agree with customer	No addition



<sup>1)</sup> The sample dissolves in water. All analysis after filtration through a 2.5-µm filter.



# Barreras de reacción

- Existen cuatro candidatos comúnmente propuestos como los compuestos que disminuyen la disolución de la calcopirita dependiendo de las condiciones experimentales aplicadas:
  - sulfuros deficientes en metales
  - azufre elemental ( $S_8$ )
  - polisulfuros ( $XS_n$ )
  - jarositas ( $xFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ )



## Estrategias para evitar estas barreras

- Lixiviar a un potencial-pH que evite la pasivación.
- Adicionar plata para evitar la formación de polisulfuros de cobre (**¡costoso!**).
- Molienda fina para obtener un  $P_{80}$  menor a  $10 \mu\text{m}$  (para lograr que el mineral se lixivie antes de su pasivación). (**¡costoso!**)
- Usar altas temperaturas ( $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) o condiciones agresivas (transpasividad). (**¡costoso!**)
- Adicionar compuestos de nitrógeno (caliche) para catalizar la oxidación y vencer la pasivación (**¡Temor por problemas en SX!**)
- Usar bacterias termófilas que eviten la pasivación (**¡No logrado!**).
- Usar cloruro en lugar de sulfato (**¡En eso estamos!**).





# CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORURO (1/20)

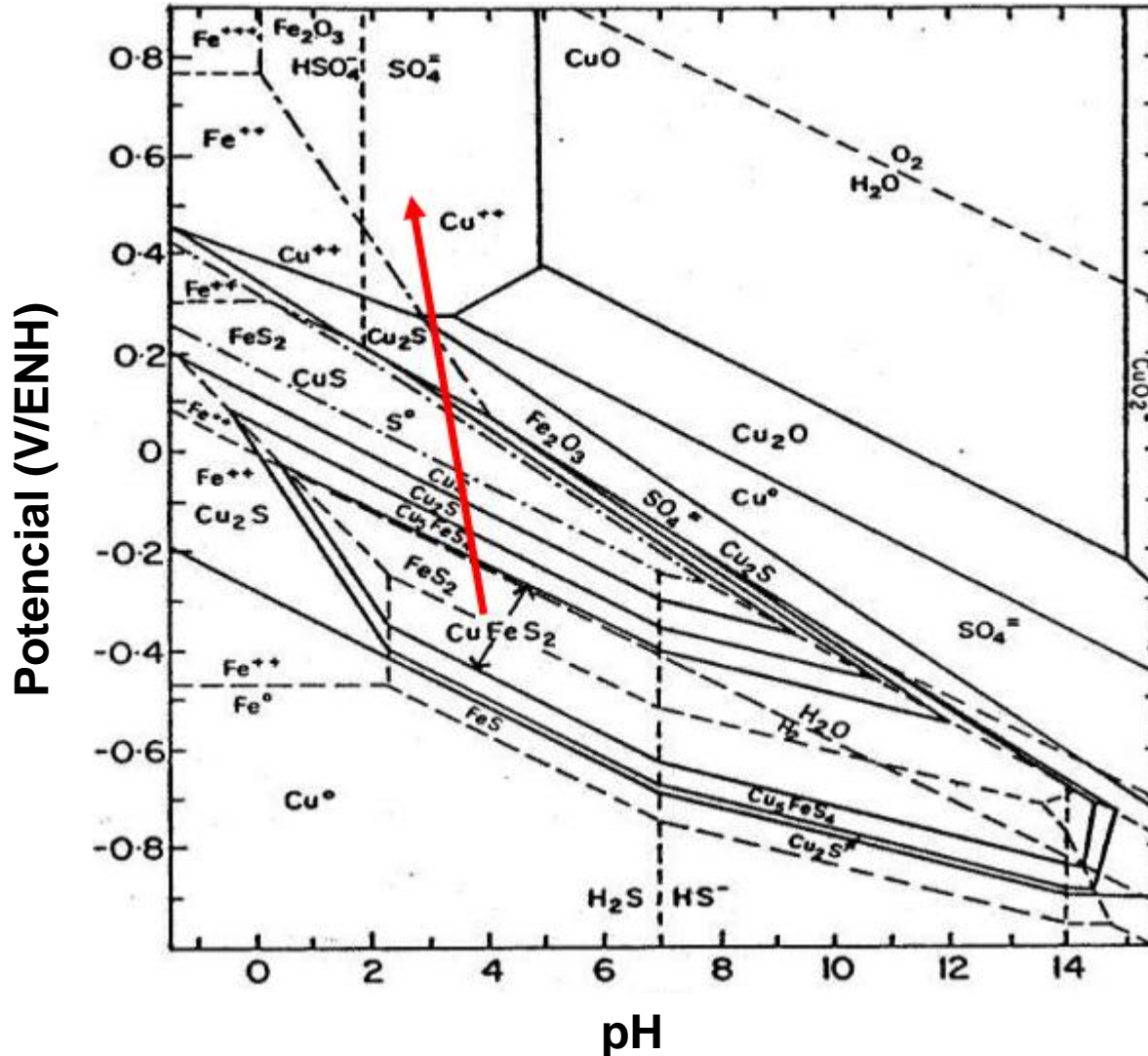


Diagrama Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O

1

Se observan muchas fases entre la especie  $\text{CuFeS}_2$  (sólida) y el  $\text{CuSO}_4$  (acuoso).

2

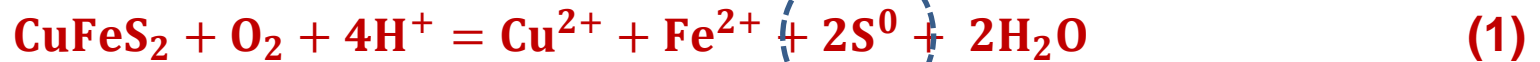
La calcopirita se pasiva por un hierro-sulfuro de cobre deficiente ( $\text{CuS}_n$ ) en procesos de lixiviación en medio sulfato.



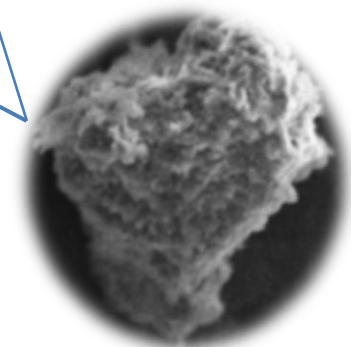
# CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORURO (2/20)

## Reacciones en medio sulfato

- La disolución de la calcopirita en un medio oxigenado en soluciones ácidas se puede representar por la ecuación (1).



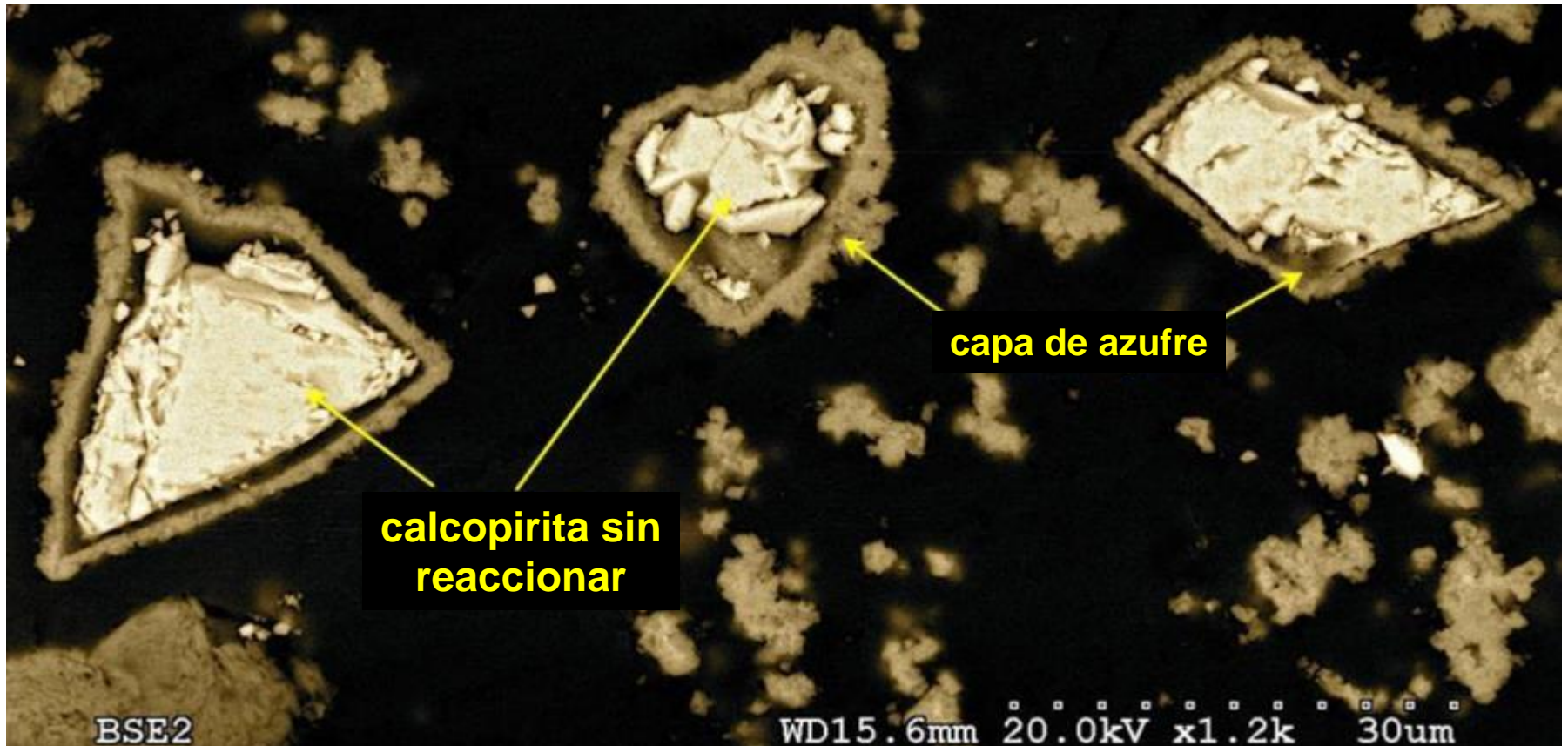
- Cuando ocurre la lixiviación, puede ocurrir una oxidación férrica de la calcopirita por las ecuaciones (2) y (3), siendo disuelta por los iones férricos, produciendo iones ferrosos los que se reoxidan por el oxígeno en las soluciones ácidas:





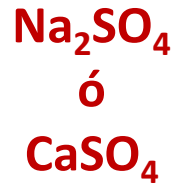


# CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORURO (3/20)



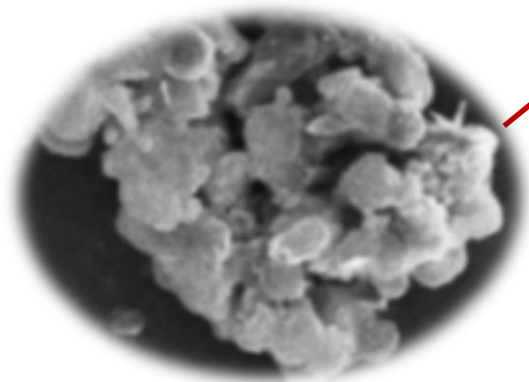


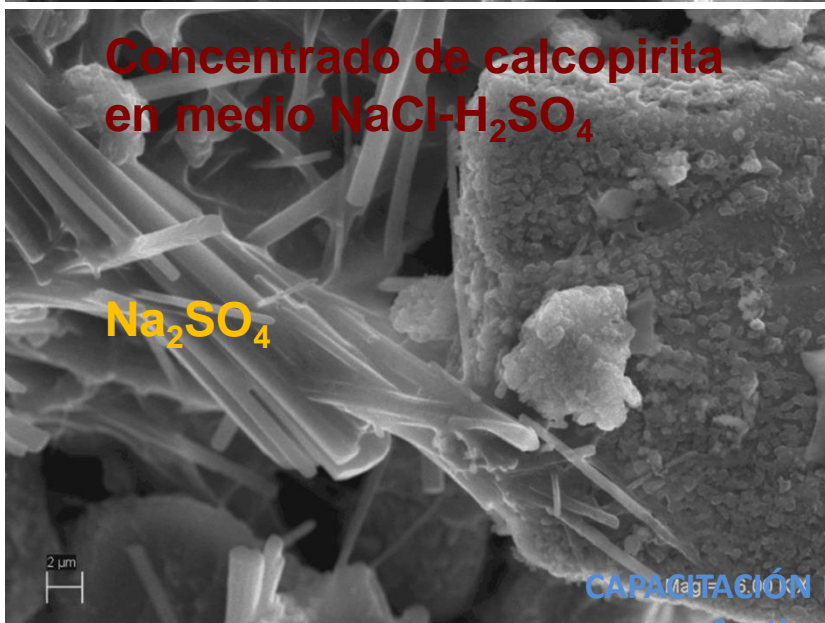
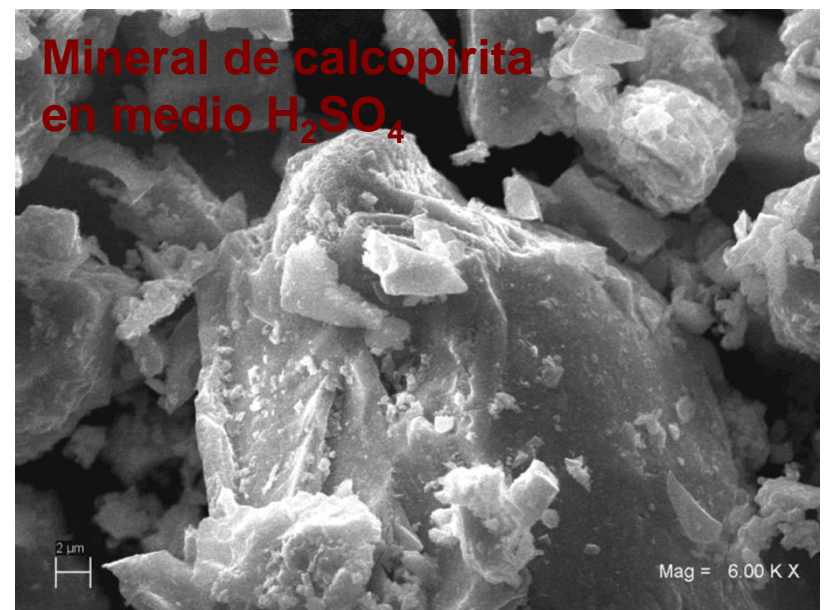
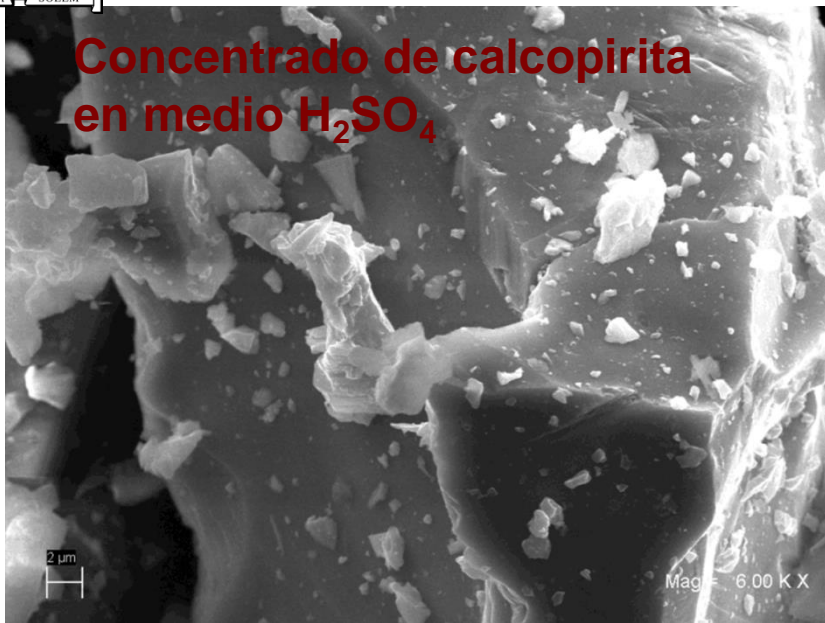
# Reacciones en medio cloruro – ácido sulfúrico



Mayor afinidad del sulfato por sodio y calcio.

Reacción	$\Delta G^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )
$\text{CuFeS}_2 + 3 \text{Cu}^{2+} + 6 \text{Cl}^- = 4 \text{CuCl} + \text{FeCl}_2 + 2 \text{S}$	-73.4
$\text{CuFeS}_2 + 3 \text{CuCl}^+ + 3 \text{Cl}^- = 4 \text{CuCl} + \text{FeCl}_2 + 2 \text{S}$	-65.3



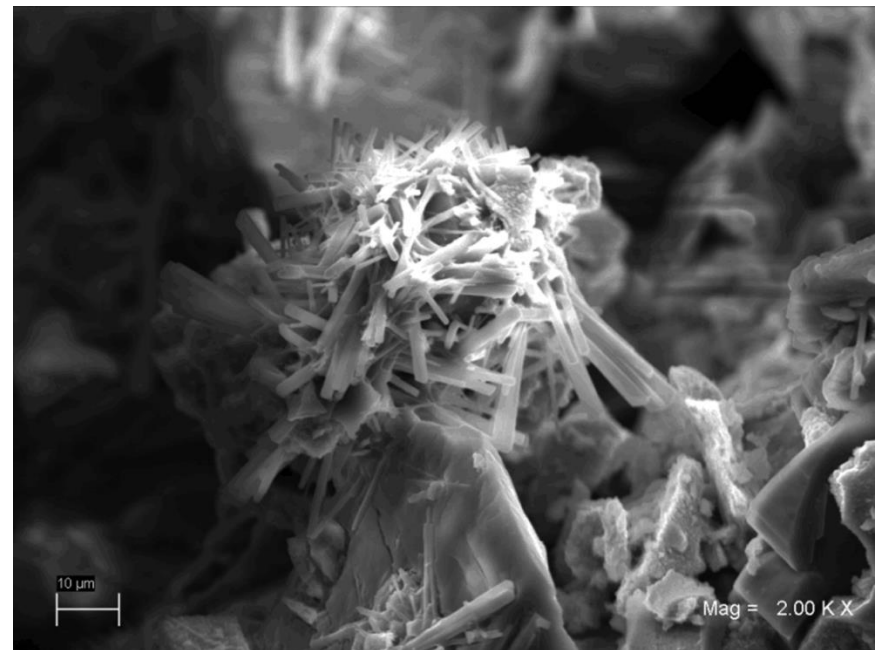
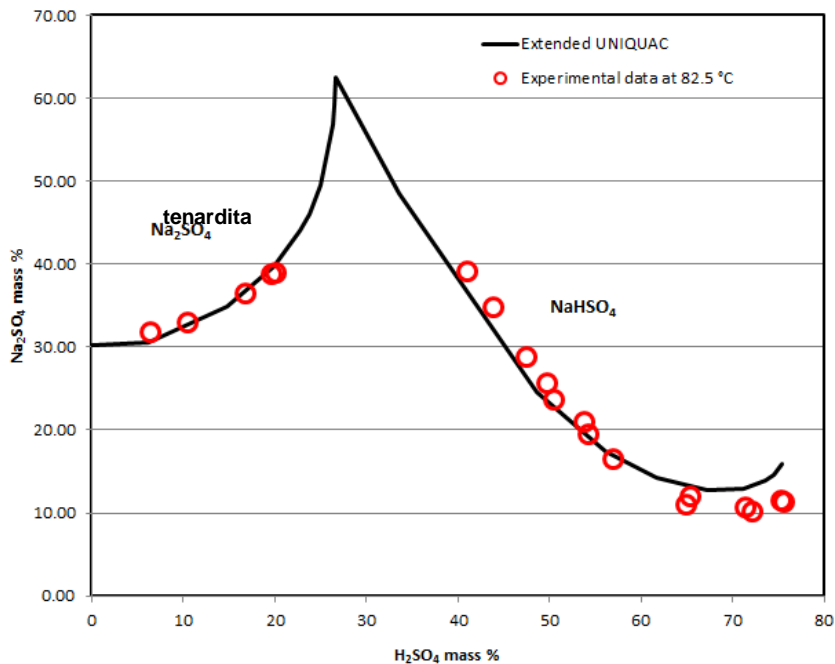






## Optimum pretreatment

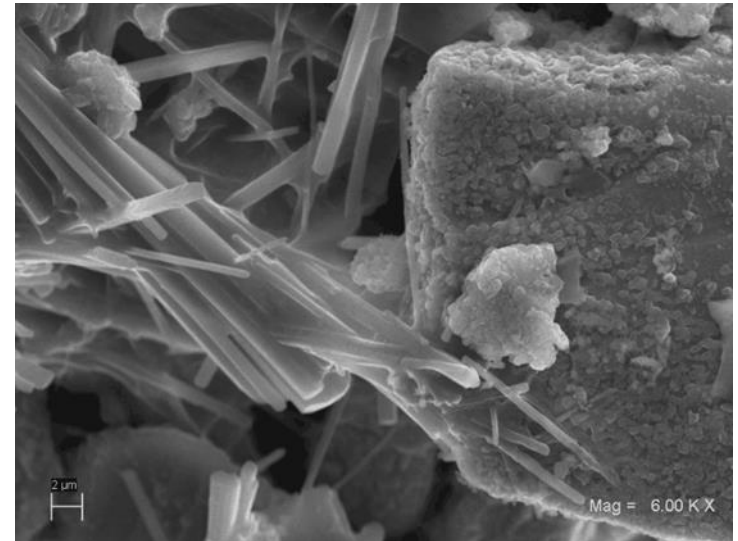
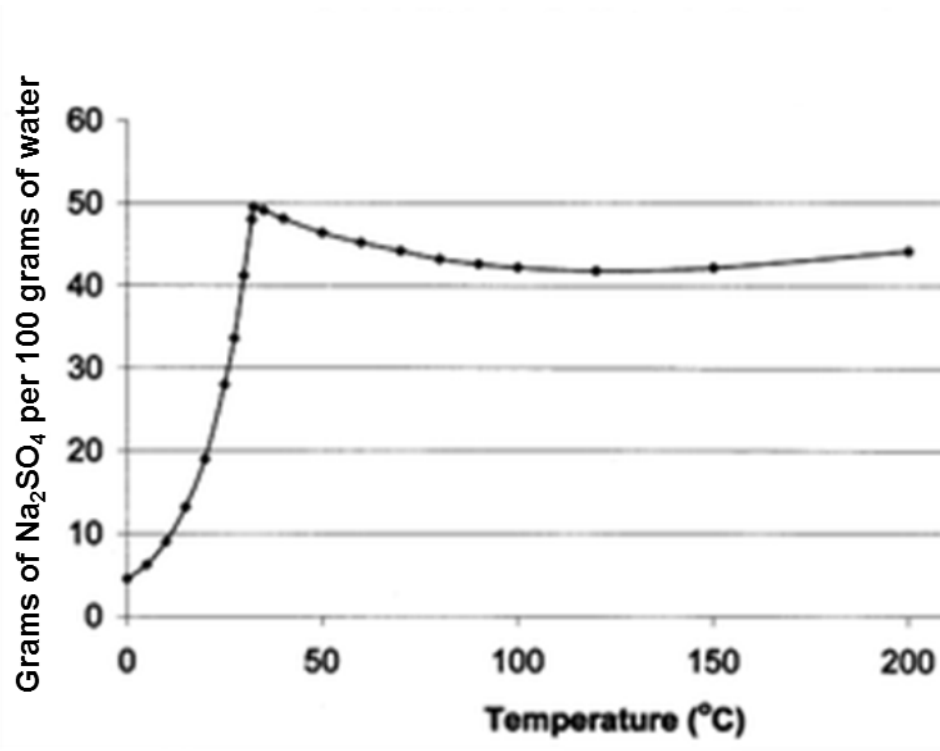
- There is an optimal combination of additions of concentrated sulfuric acid, water and sodium chloride (NaCl), which maximize the precipitation of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (solid) and HCl (gas), increasing the formation of copper sulphate. The formation of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  decreases the generation of elemental sulfur on the surface of chalcopyrite.





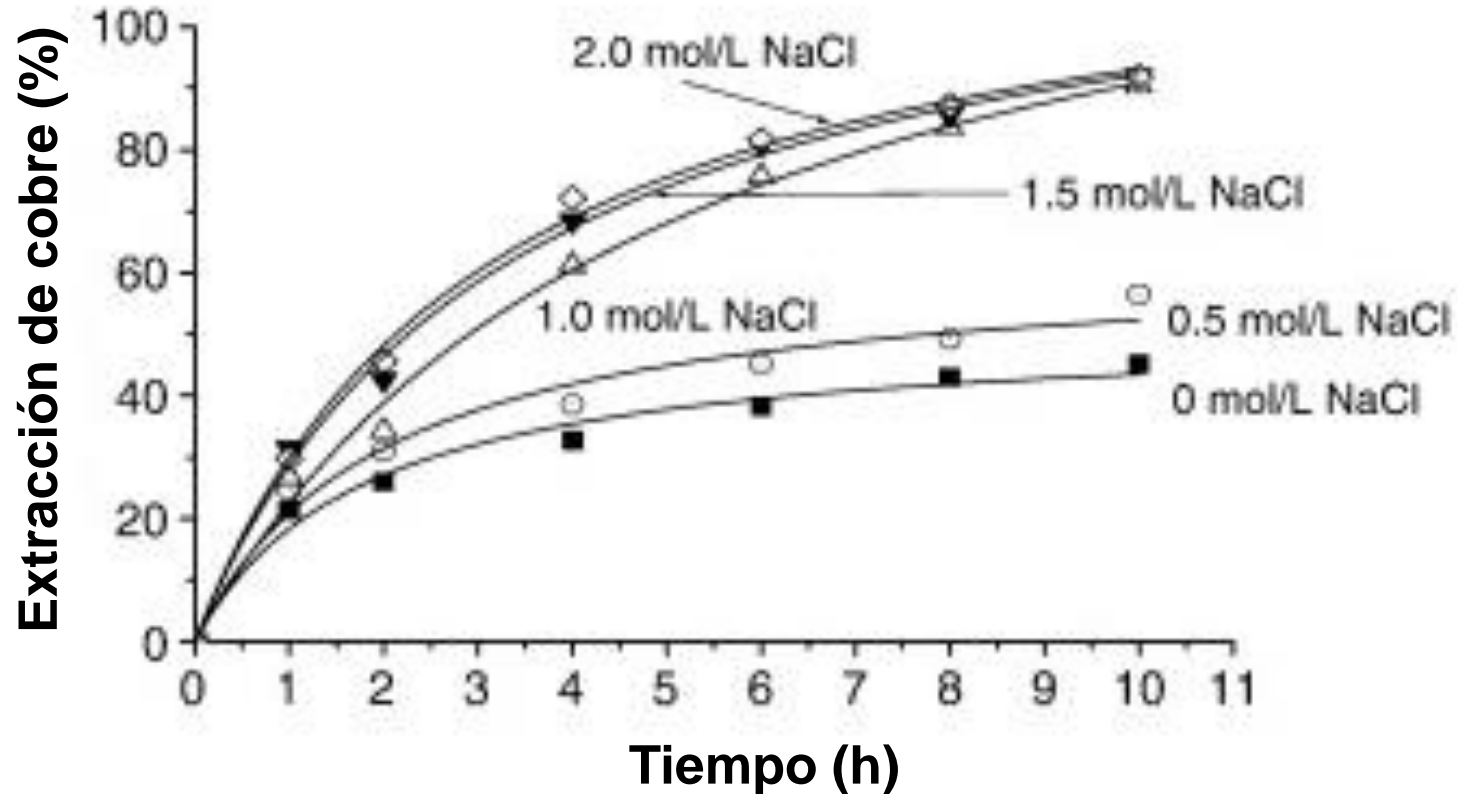
# Solubility of sodium sulfate in water as a function of temperature

Mix the water with the concentrated sulfuric acid and the reactions of dissolution of the chalcopyrite and pyrite are highly exothermic (heat release in a spontaneous manner), so that the ore is cured at temperatures above 50 °.





# Cinética de reacción



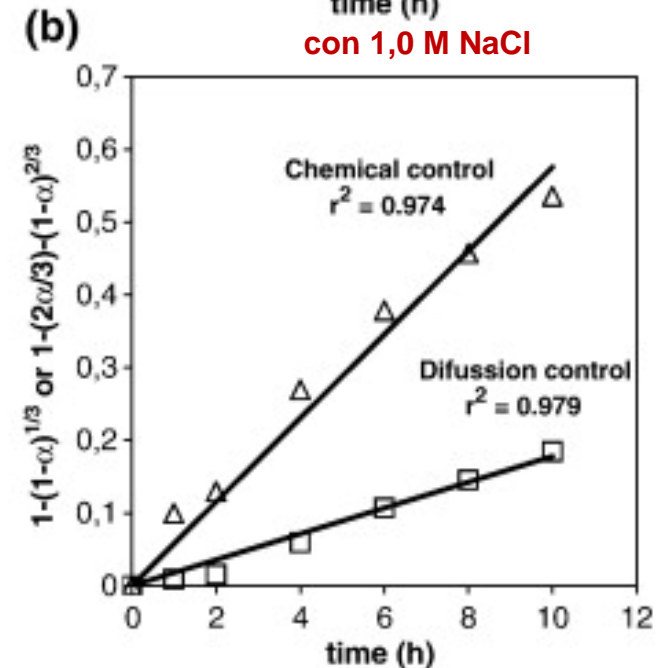
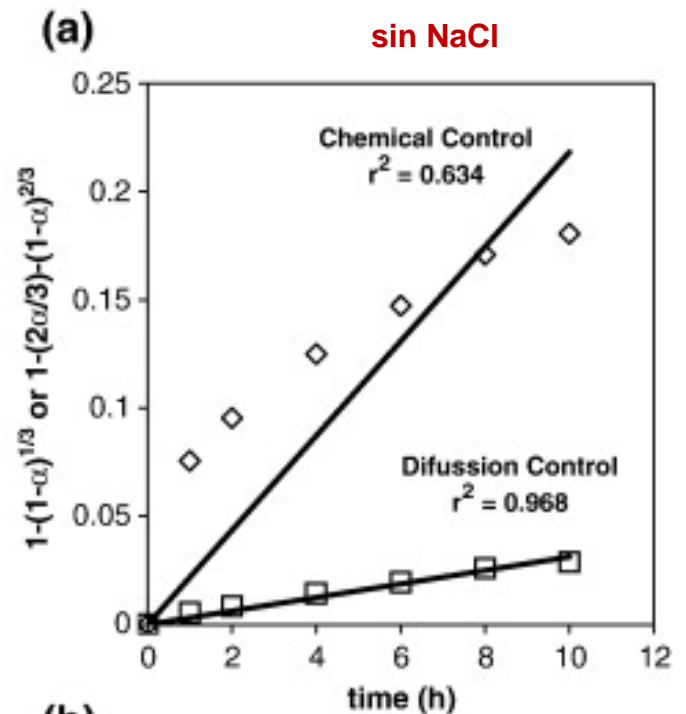
Efecto de la concentración de cloruro sobre la extracción de cobre durante la lixiviación de la calcopirita con sulfato férrico. Condiciones experimentales:

$D_{50}$  : 5,5  $\mu\text{m}$ , 50 g/L  $\text{Fe}^{3+}$ , pH (inicial) 1,5, 0,45 L/min  $\text{O}_2$ , 5% sólidos (p/v), 95 °C.



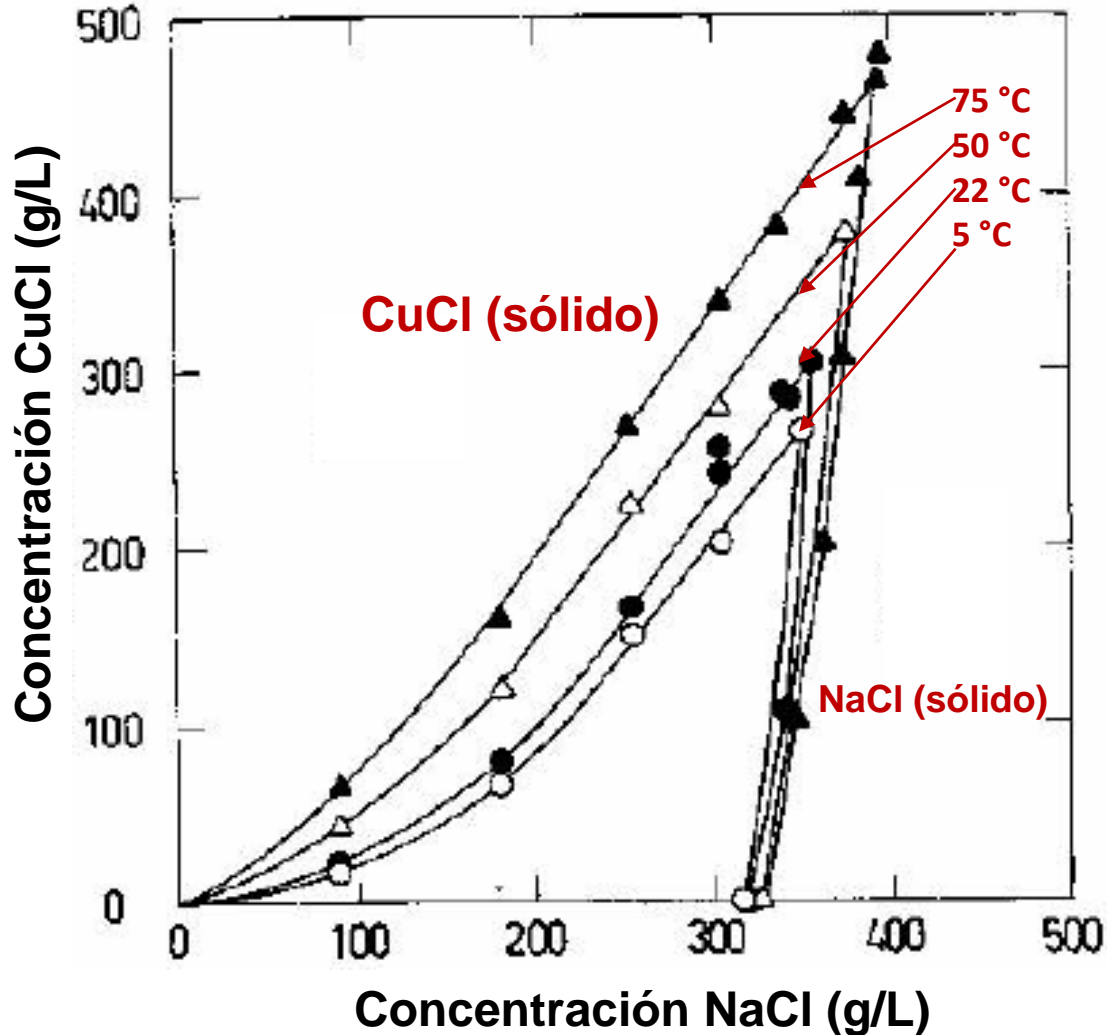
Con y sin adición de NaCl, el modelo de control por difusión en capa de producto, ajusta bastante bien la data experimental.

Sin embargo, con NaCl el efecto difusional está compartido con el control químico, indicando que puede existir un cambio de mecanismo.





# Solubilidad del sistema $\text{CuCl-NaCl-H}_2\text{O}$



8 – 11 g/L HCl libre  
2 g/L  $\text{Cu}^{2+}$

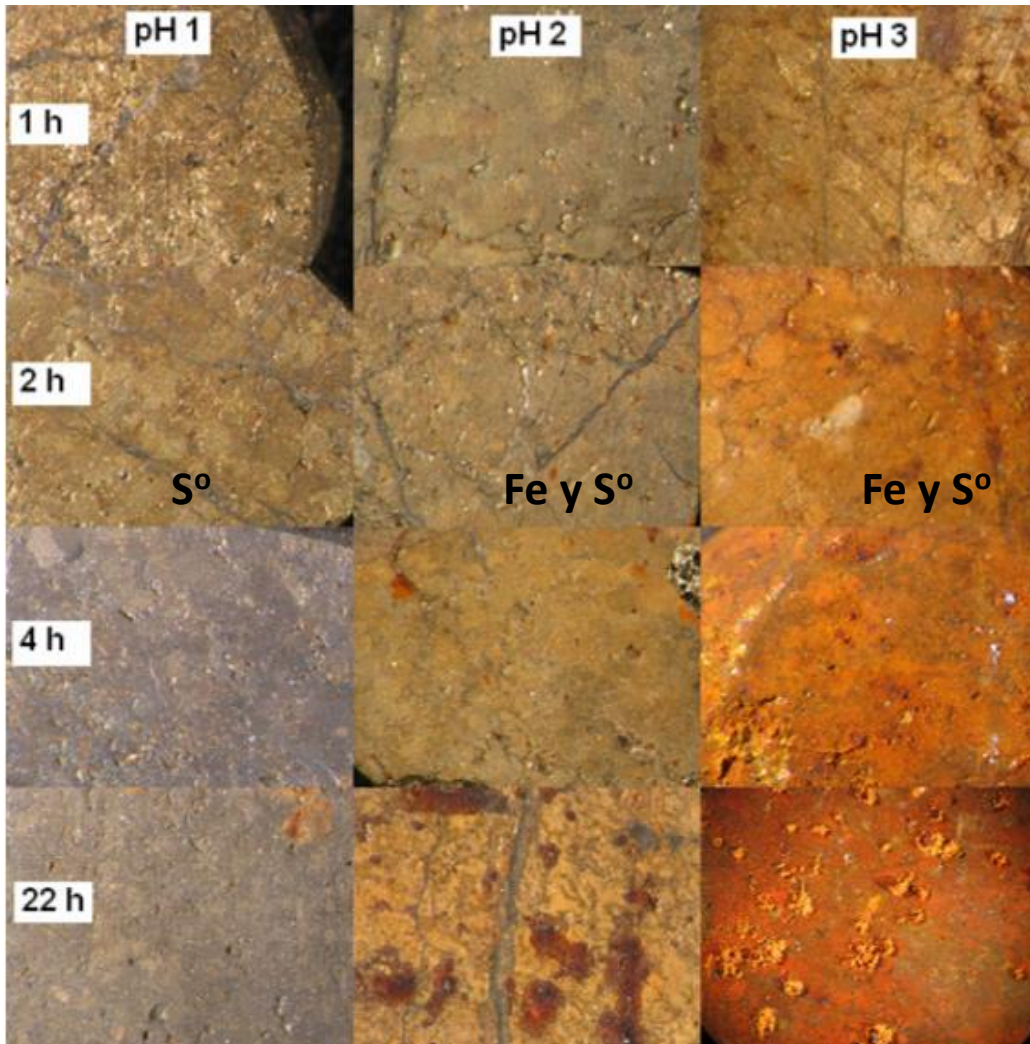


Menor temperatura  
menor precipitación  
de  $\text{CuCl}$ .





# Cinética de reacción



goethita ( $\alpha$ -FeOOH), color amarillo.

akaganeita ( $\beta$ -FeOOH), color café.

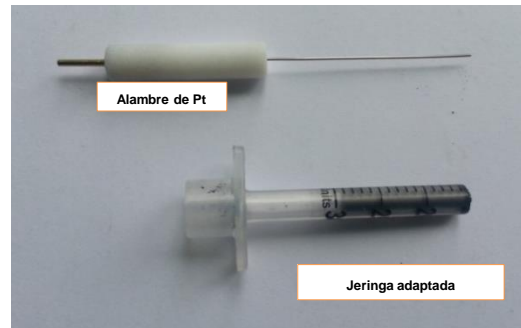
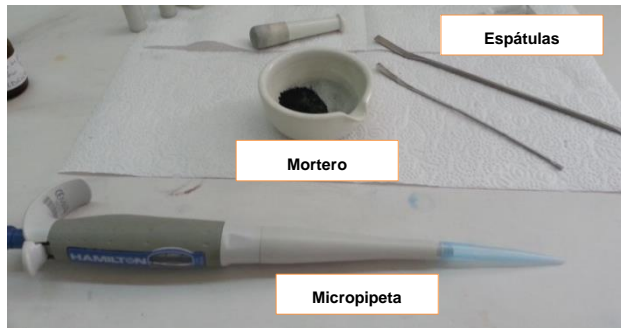
lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) color naranja.

hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), color café-rojizo.

Color de las capas de productos de reacción en función del pH y tiempo de Lixiviación . La solución de riego contiene 280 g/L NaCl, 30 g/L Cu<sup>2+</sup>, 90 °C.



# Metodología de Voltametría Cíclica



- Grafito (Sigma-Aldrich) < 20  $\mu\text{m}$ .
- El aceite mineral (Sigma-Aldrich), grado espectroscópico.

Electrodo de trabajo:

- Electrodo CPE

Electrodo de referencia:

- Ag/AgCl ( $E=+0,220 \text{ V/SHE}$ ).

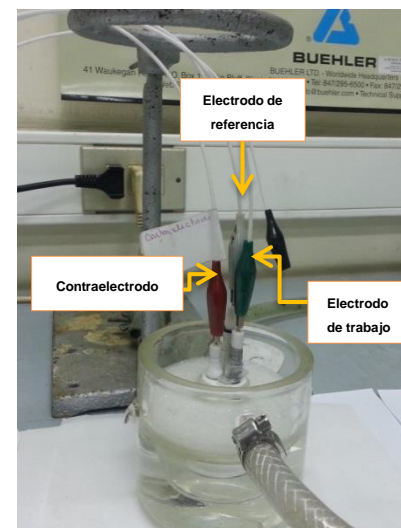
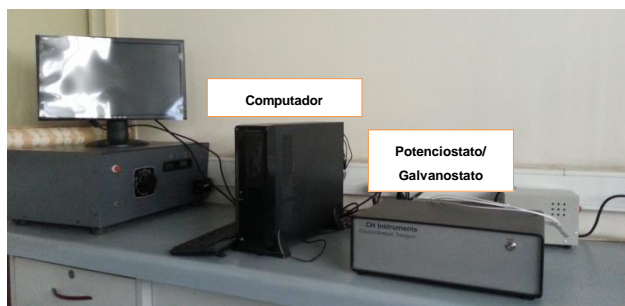
Contraelectrodo:

- Alambre de Pt de 1mm de diámetro.



# Metodología de Voltametría Cíclica

## Sistema electroquímico:



### Voltametría cíclica

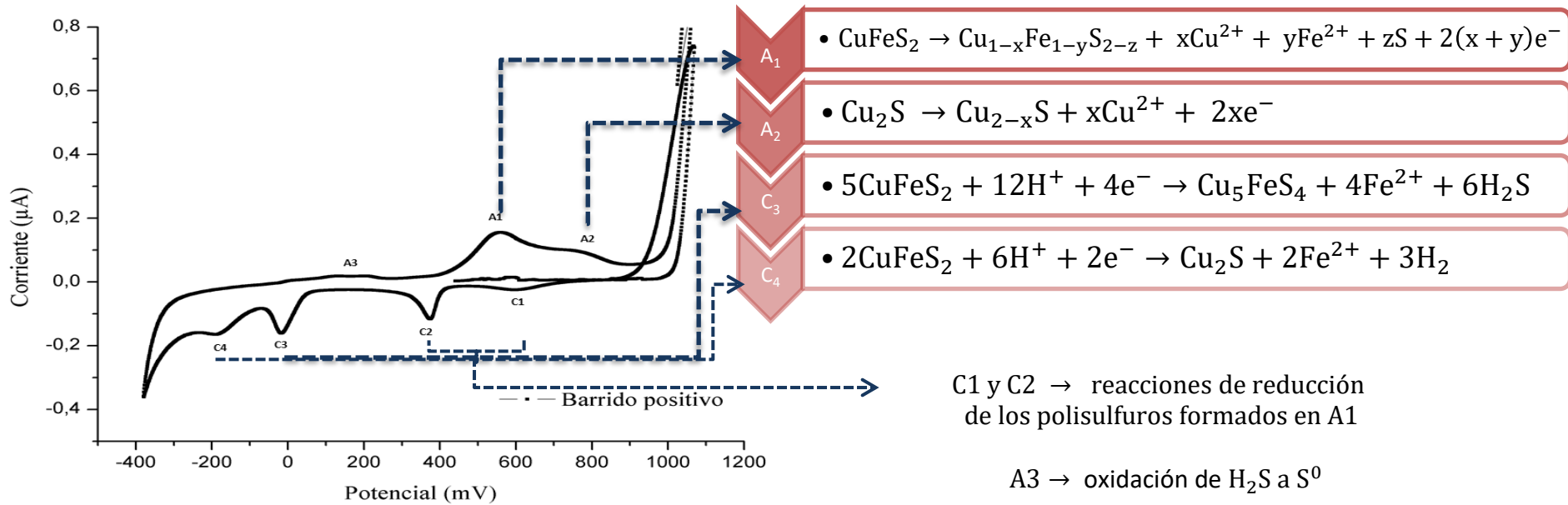
Potencial de inversión positivo	1100 mV/ SHE
Potencial de inversión negativo	-400 mV/SHE
Velocidad de barrido (v)	20 mVs <sup>-1</sup>
Tiempo de estabilización del sistema	3 minutos
Valor de potencial inicial de barrido	450 mV





# Cinética de reacción concentrado de CPY

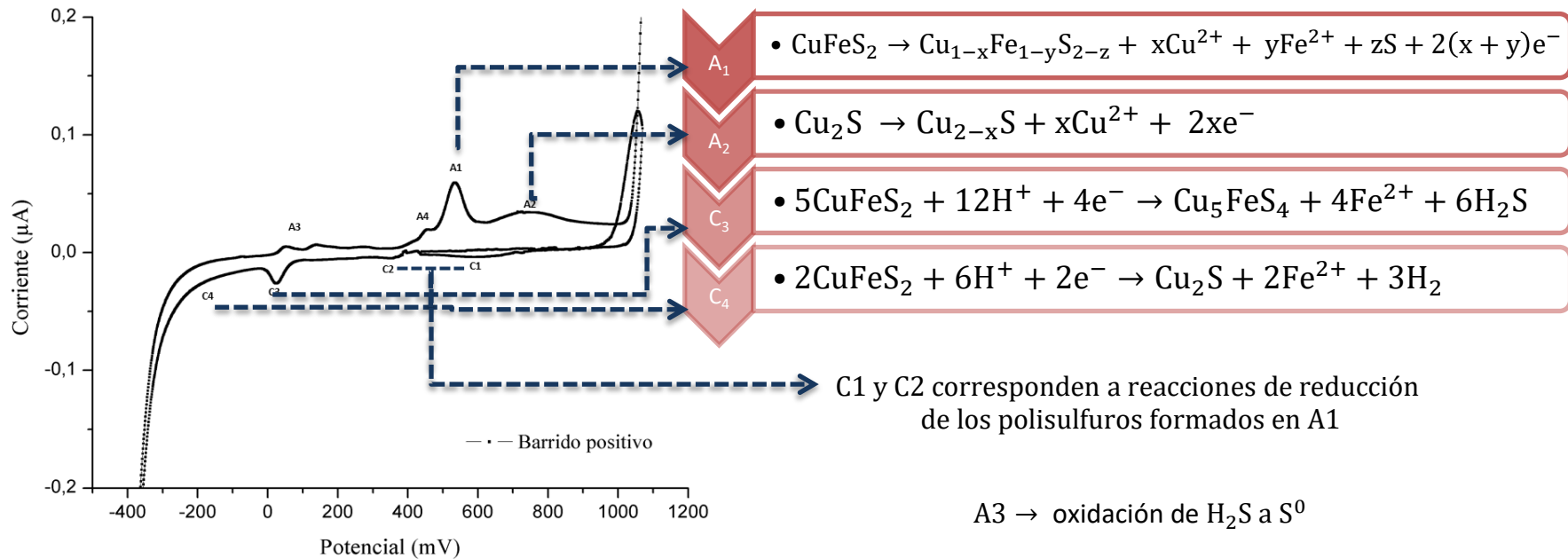
Voltametría cíclica CPE-CC en 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 °C a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>





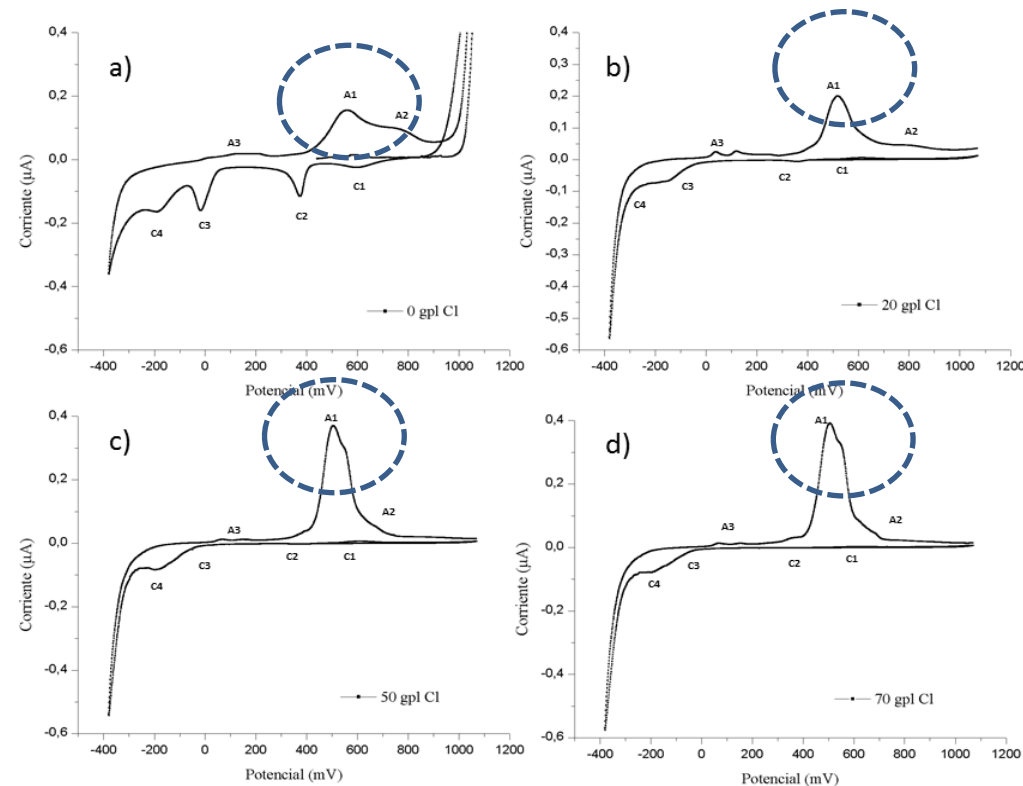
# Cinética de reacción mineral de CPY

Voltametría cíclica CPE-CPY en 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 °C a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>



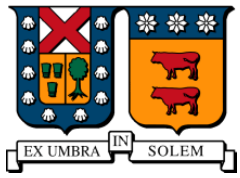


Voltametría cíclica CPE- CC sin pre-tratamiento en 0,1M  $H_2SO_4$ , a  $25^\circ C$ , velocidad de barrido de  $20 mVs^{-1}$ . a) 0 gpl  $[Cl^-]$ , b) 20 gpl  $[Cl^-]$ , c) 50 gpl  $[Cl^-]$ , d) 70 gpl  $[Cl^-]$ .

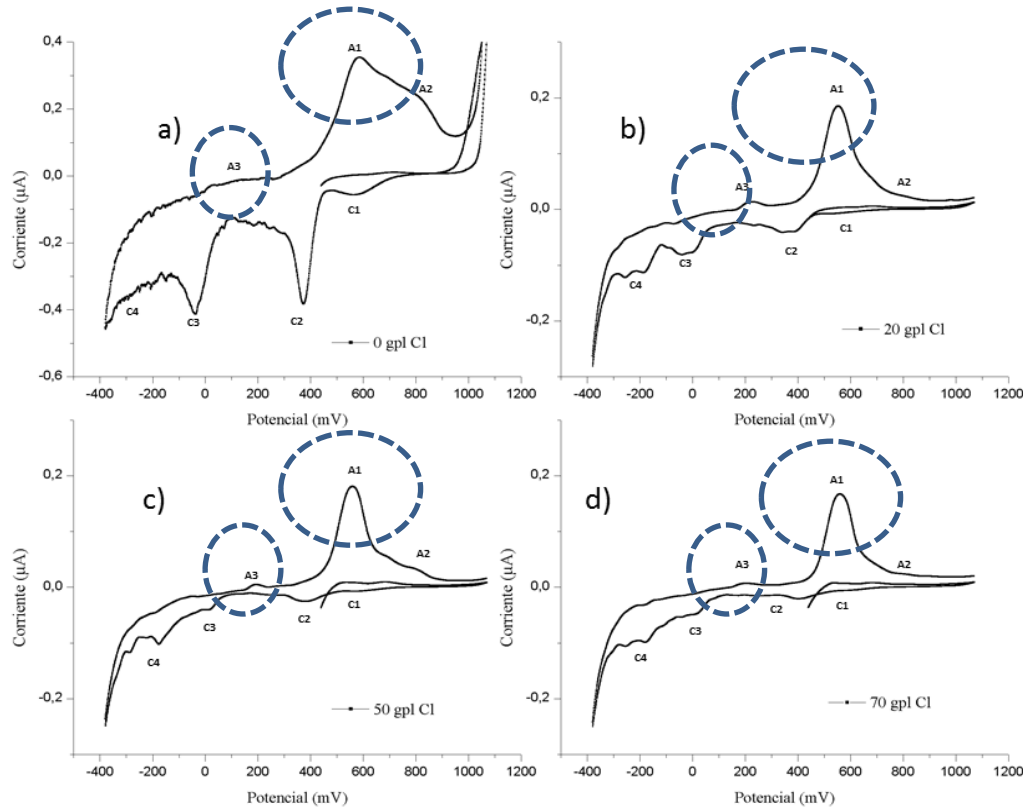


- Aumento del ión cloruro en la solución  $\rightarrow$  el compuesto formado en A1 es más conductor y menos amorfo.
- Los picos C1 y C2, resultarían menos solubles en el medio  $H_2SO_4$  y extremadamente solubles en un medio  $NaCl - H_2SO_4$ .





Voltametría cíclica CPE- CC con pre-tratamiento  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  y reposo de 15 días en  $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$ , a  $25^\circ\text{C}$ , velocidad de barrido de  $20\text{ mVs}^{-1}$ . a)  $0\text{ gpl } [\text{Cl}^-]$ , b)  $20\text{ gpl } [\text{Cl}^-]$ , c)  $50\text{ gpl } [\text{Cl}^-]$ , d)  $70\text{ gpl } [\text{Cl}^-]$ .



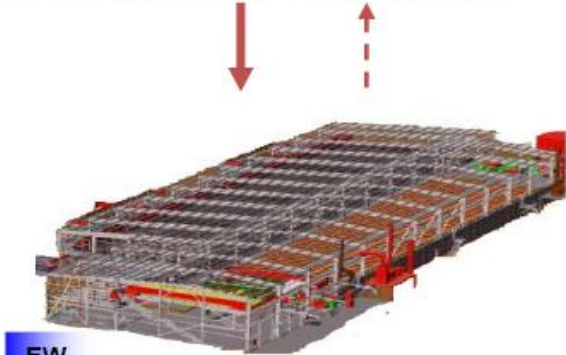
- La intensidad de la corriente disminuye, indicando que el compuesto (A1) es altamente soluble en el medio  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$ .
- El pico A3 es más notorio  $\rightarrow$  mayor presencia de azufre elemental como producto de reacción.
- Alta solubilidad de productos asociados a C1, C2 y C3.



# Proceso Chapi-Lix (Milpo-Perú)



SAL







# Lixiviación Química (Milpo-Perú)



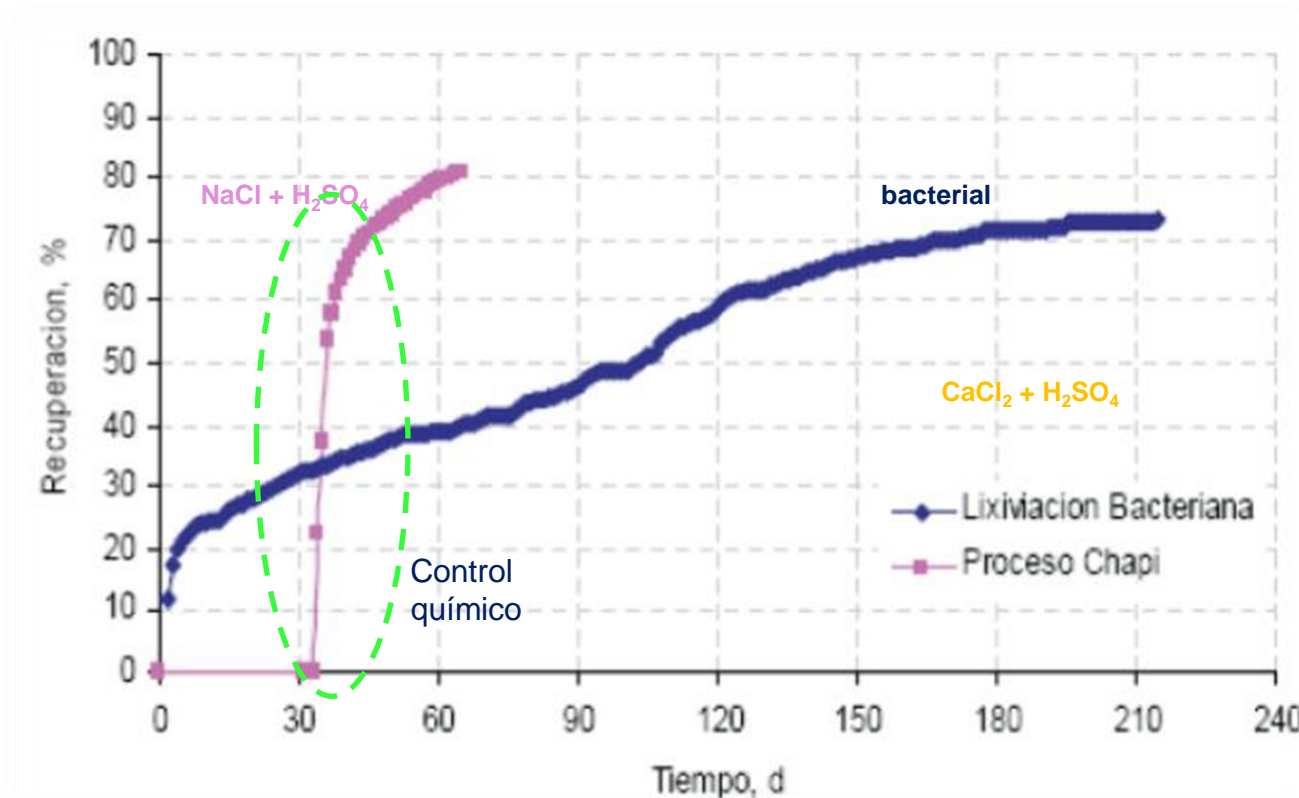
**LX en medio NaCl-ácido sulfúrico**

**CAPACITACIÓN ESPECIALIZADA EN INGENIERÍA**  
Santiago, Agosto 04 del 2017



# Cinética química versus bacteriana

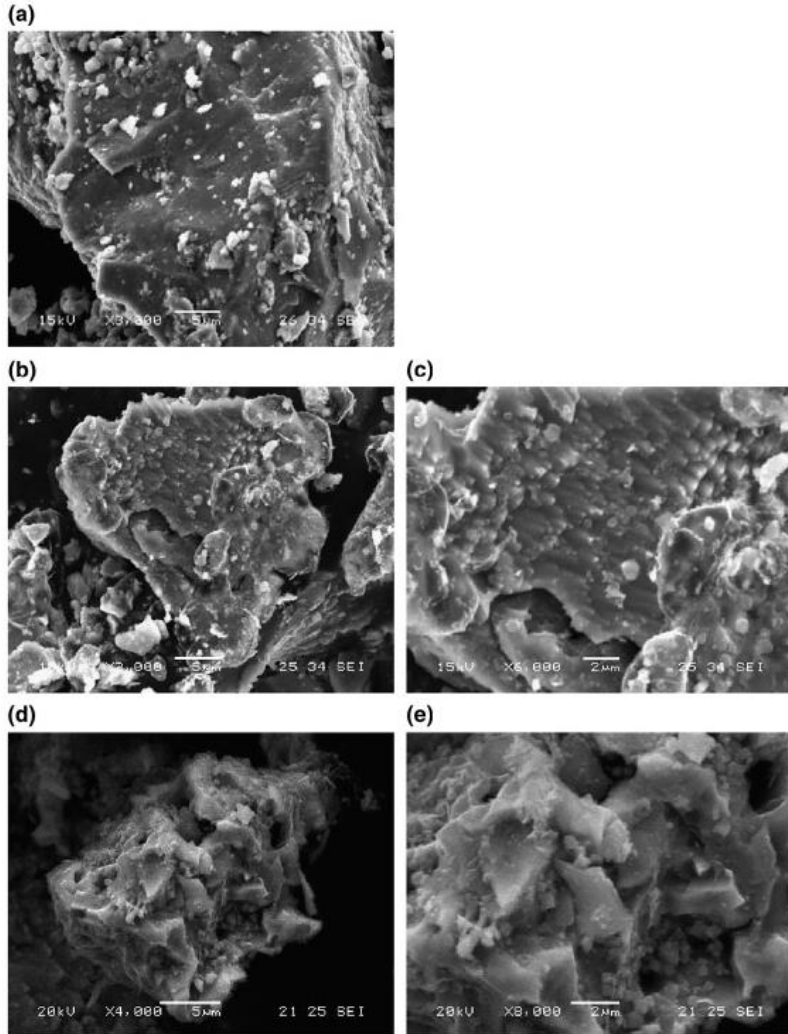
- Cinética de lixiviación de sulfuros de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{CuS}$ )



En medio cloruro ( $\text{NaCl}$  o  $\text{CaCl}_2$ )- $\text{H}_2\text{SO}_4$  se puede alcanzar un 90% de extracción de cobre en 90 días.



## IMPORTANCIA DE LA GANGA METÁLICA Y NO METÁLICA



Observación SEM del concentrado y partículas lixiviadas muestran diferentes morfologías. Después de 4 h de lixiviación se ve una película laminar cubriendo el producto en ausencia de cloruro (b y c). Se observa que el producto crece siguiendo la morfología de la partícula de calcopirita.

En presencia de NaCl la morfología del azufre elemental es diferente (d y e). Se forma una estructura menos densa y crece en direcciones preferenciales sugiriendo algún grado de cristalinidad.

Se ha sugerido que el principal producto sólido de la reacción es el azufre elemental.



# IMPORTANCIA DE LA GANGA METÁLICA Y NO METÁLICA

## Parámetros superficiales de concentrado de calcopirita

Parámetro	Concentrado de calcopirita	Ripio lixiviación con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaCl}$	Ripio lixiviación con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$1,51 \pm 0,23$	$1,14 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,04$
Volumen de microporos ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	$(6,60 \pm 0,84) \times 10^{-4}$	$(6,28 \pm 0,05) \times 10^{-4}$	$(4,48 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
Área de microporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$1,86 \pm 0,23$	$1,78 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,02$

La alta porosidad facilita la difusión de los reactivos y productos hacia y desde los sitios de reacción, logrados con la adición de NaCl.



UNIVERSIDAD TÉCNICA  
FEDERICO SANTA MARÍA

Departamento de  
**INGENIERÍA METALÚRGICA  
Y DE MATERIALES**



SOLVAY



# Aspectos operacionales de la lixiviación clorurada

**Jorge Ipinza Abarca, Dr. Sc.**  
Ingeniero Civil Metalúrgico

**CAPACITACIÓN ESPECIALIZADA EN INGENIERÍA**  
**Santiago, Agosto 04 del 2017**



# Comparación de los principales aspectos de los procesos de biolixiviación y lixiviación en medio NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aplicados a minerales secundarios en pilas.

Parámetro comparación	Biolixiviación	Lixiviación en medio NaCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Tecnología.	Tecnología con años de aplicación en la industria.	Tecnología emergente, con aspectos termodinámicos diferentes y mecanismos no comprendidos a cabalidad.
Ciclo de lixiviación.	1 a 2 años (4-10m).	100-150 días (4m).
Recuperación de cobre.	80% ± 5 pp.	75% ± 5 pp.
Consumo de ácido según tipo de mineral.	Puede disminuir si hay lixiviación de S.	Menor consumo de ácido (por generación de HCl y/o disminución de ciclo).
Inyección de aire en las pilas.	Se requiere.	Se requiere.
Requerimiento de operaciones unitarias anexas.	Asociadas con eventual calentamiento en etapas del proceso, y generación de biomasa para inoculación.	Asociadas con la adición de NaCl en la etapa de aglomeración y con el control del arrastre de cloruro hacia la nave de EW (lavado orgánico, decantadores y/o coalescedores de orgánico).
Requerimiento de materiales especiales de equipamiento.	No requiere.	Por alto cloruro requiere de Hastelloy de costo elevado y/o FRP.

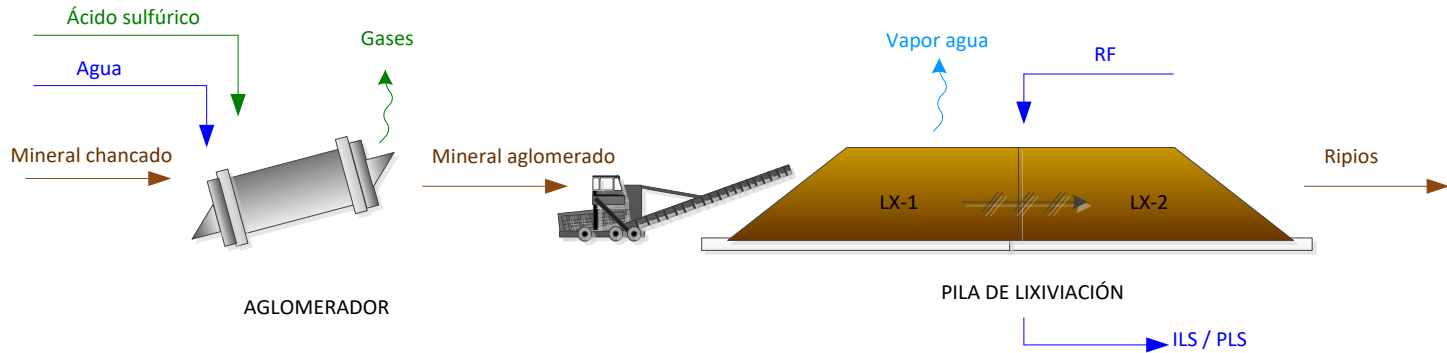


# Proceso actual



## Características del tambor

- Tambor con una cámara simple
- Vapores y gases escapan al ambiente
- Ácido sulfúrico concentrado y agua o refino se alimentan por la boca del reactor
- Tiempo de reposo: 2 a 3 días
- Ciclo de lixiviación: 300 días (lixiviación bacterial)
- Extracción máxima de cobre: 40%



### Gases en aglomeración:

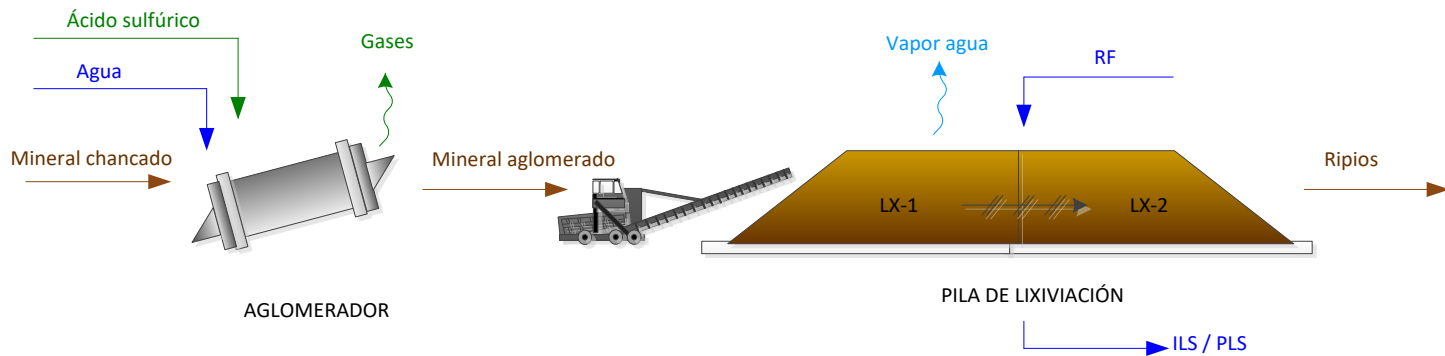
- En la etapa de aglomeración se podrían generar gases debido a la adición de ácido sulfúrico concentrado. La composición de estos gases esta asociada con la mineralogía de los minerales presentes en el yacimiento.
- Si se agrega NaCl como agente lixivante, se pueden generar Cl<sub>2</sub> y HCl gas.
- La principal norma aplicable en este caso es el Decreto Supremo N°594 de MINSAL que establece límites permisibles de emisión para estos gases.

Especie gaseosa	LPP		LPT	
	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Cl <sub>2</sub>	0,4	1,2	1	2,9

Especie gaseosa	LPA	
	ppm	mg/m <sup>3</sup>
HCl	5	6

- El HCl se considera como sustancia que puede causar rápidamente efectos tóxicos, de carácter grave o fatal, por lo cual no pueden exceder en ningún momento el LPA.



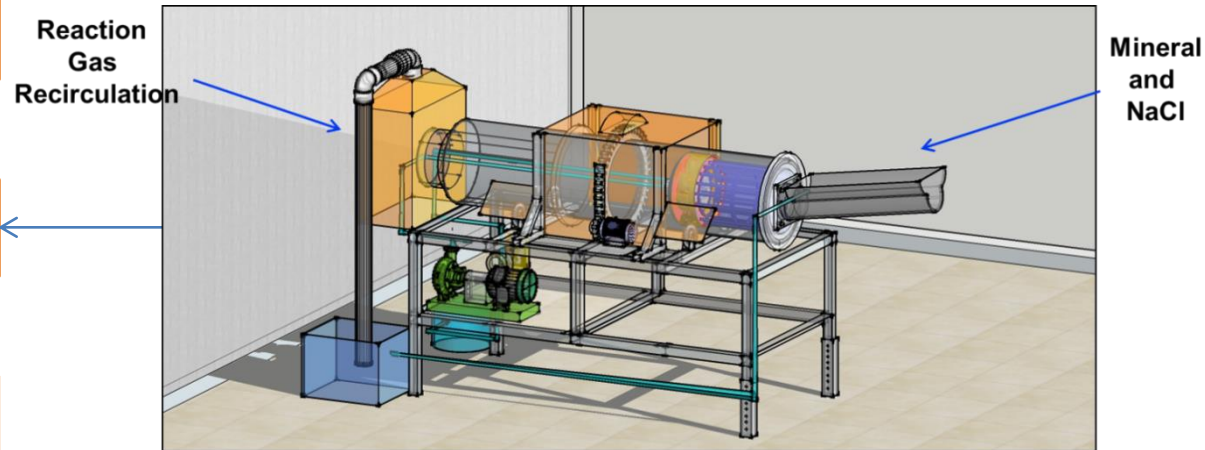


## Ripios de LX:

- Los ripios de LX son considerados residuos mineros masivos en Chile.
- Por definición, los residuos mineros masivos son considerados NO peligrosos. *No obstante, la autoridad sanitaria siempre podrá solicitar al ente generador, una caracterización de los ripios, o podrá muestrear, analizar y caracterizar la peligrosidad de dichos residuos toda vez que lo estime oportuno* (art. 23 D.S. N°148).
- Para lo anterior, se analiza la *toxicidad extrínseca* de los ripios mediante un test de *Lixiviación por Precipitación Sintética* (NCh2746.Of2003).
- Un residuo tiene la característica de *toxicidad extrínseca* cuando su eliminación pueda dar origen a una o más sustancias tóxicas agudas o crónicas en su depósito final. Se consideran sustancias tóxicas: arsénico, cromo, mercurio, plomo, selenio, bario, benceno, cadmio, etc. (art. 14 del D.S. N°148).
- Si se agrega NaCl como agente lixiviante, éste no aportaría ninguna de las sustancias tóxicas mencionadas en el art. 14 del D.S. N°148, por ende, un ripio cuya no toxicidad ya fue demostrada, no hay razón por la cual no continúe como tal.



# Nuevo Proceso



Concentrated sulfuric Acid and Water with copper contents from the process

## Características del RMT®

- Tambor con dos cámaras
- Vapores y gases son recirculados
- Ácido sulfúrico concentrado y agua o refino son alimentados por la boca de descarga del tambor
- Tiempo de reposo: 15 a 30 días
- Ciclo de lixiviación: 100 días (lixiviación química)
- Extracción máxima de cobre: 70%

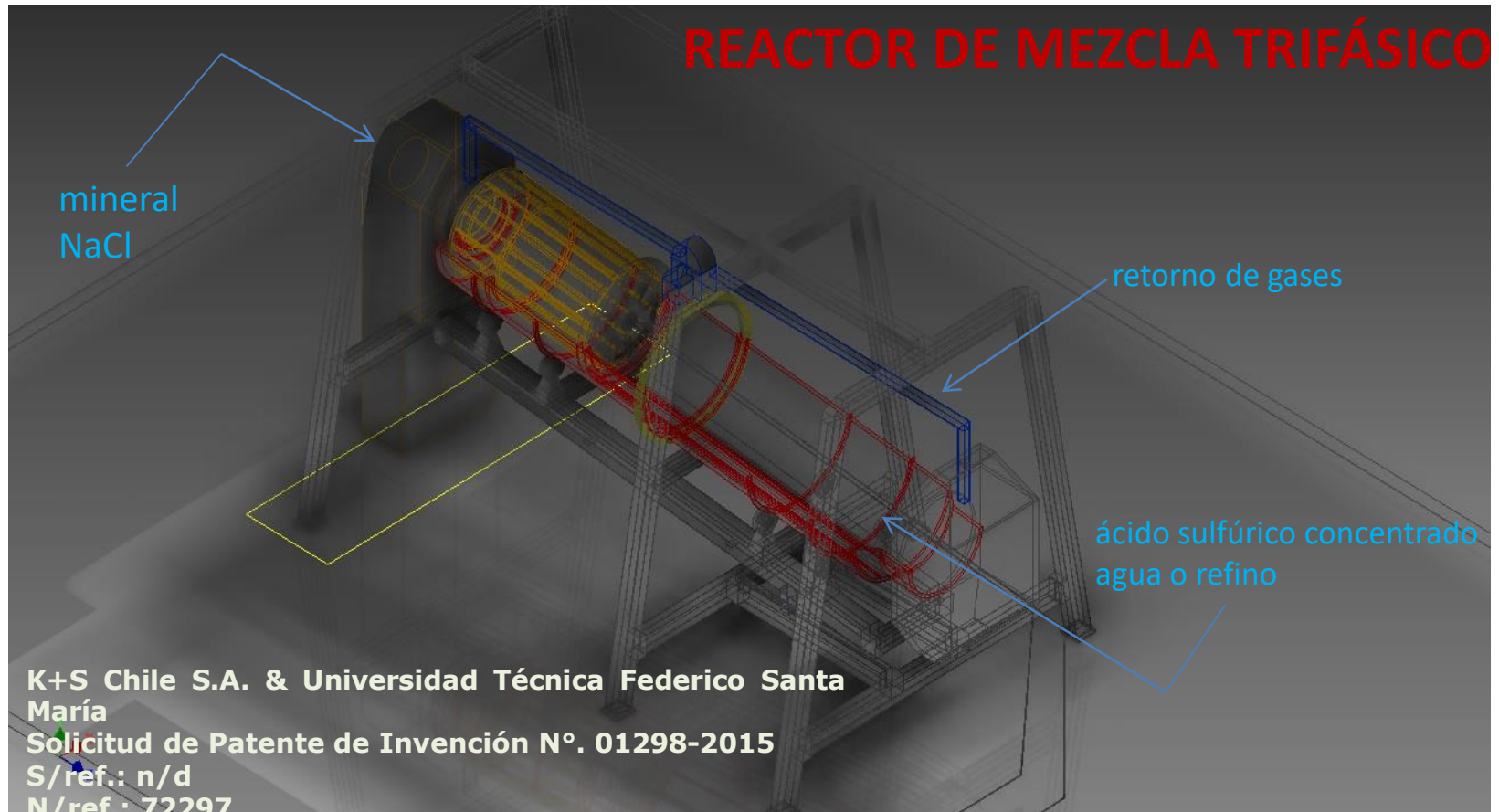


# Contraste entre el tambor aglomerador y el RMT

Tambor aglomerador	Reactor de mezcla trifásica
Su objeto es producir un glómero o pellet, en la que las partículas finas de mineral se adhieren a las más gruesas, cuyo destino es una pila de lixiviación.	Su objeto es favorecer el contacto del HCl gas con el mineral de calcopirita, que difunde rápidamente a través de las microgrietas de la roca mineral.
Adición de ácido entre 20 a 30% del consumo estándar de ácido del mineral mediante el uso de flautas.	Adición de ácido sulfúrico con valores cercanos al consumo estándar mediante difusores (nebulización del ácido).
En este proceso la fase gas no tiene un rol definido.	En este proceso la formación de una fase gaseosa es relevante para la difusión en microgrietas y promoción del ataque del mineral.
La adición de agua y ácido sulfúrico concentrado produce la sulfatación de los minerales sulfurados dentro de una cámara única, favoreciendo la posterior disolución en la lixiviación en pilas.	La adición de ácido sulfúrico concentrado y cloruro de sodio sólido produce HCl gas "in situ". La agresiva reacción química produce microgrietas en la roca, favoreciendo la difusión del gas en su interior.
Cilindro que posee un compartimiento único y abierto al ambiente.	Cilindro que se compone cámaras que incluye un extractor de los gases y su recirculación forzada hacia la zona de impregnación con refino.
Los gases diluidos generados se emiten al ambiente o requieren la instalación de scrubbers.	Los gases altamente concentrados en HCl se recirculan en el equipo.
Se obtiene un glómero compuesto de una partícula gruesa, rodeada por mineral fino.	Se descarga un material atacado químicamente y en forma de glómeros.



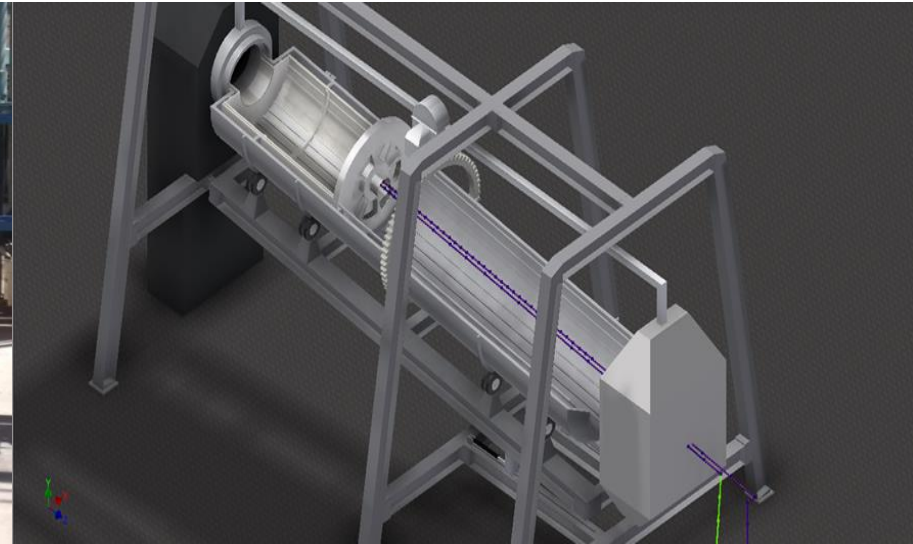
# Optimizando el uso del HCl



La eficiencia del proceso depende de la utilización optimizada del HCl formado durante el pretratamiento del mineral previo a su lixiviación.



# Mejoramiento del diseño

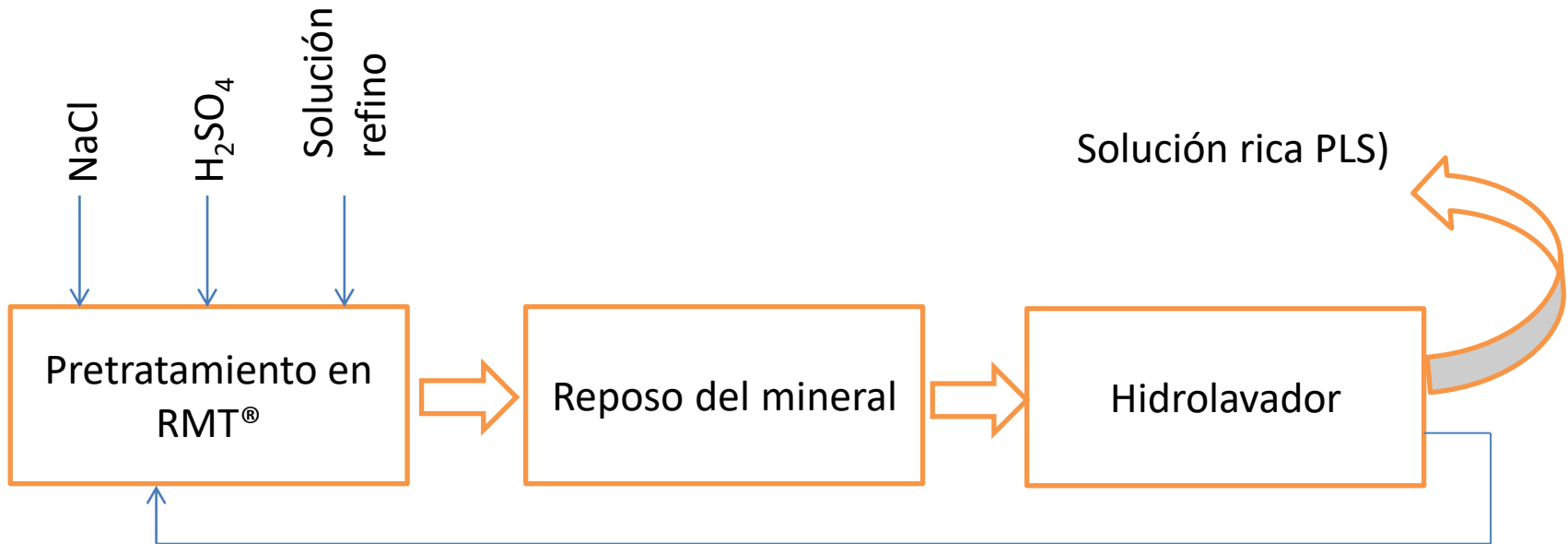


- Descarga del mineral a través de un dispositivo especial para evitar la fuga de gases.
- Disminución del diámetro de cañería de extracción de gases para favorecer la succión.
- Inyectores de ácido sulfúrico concentrado.
- Integración de instrumentos de medición de variables en línea.



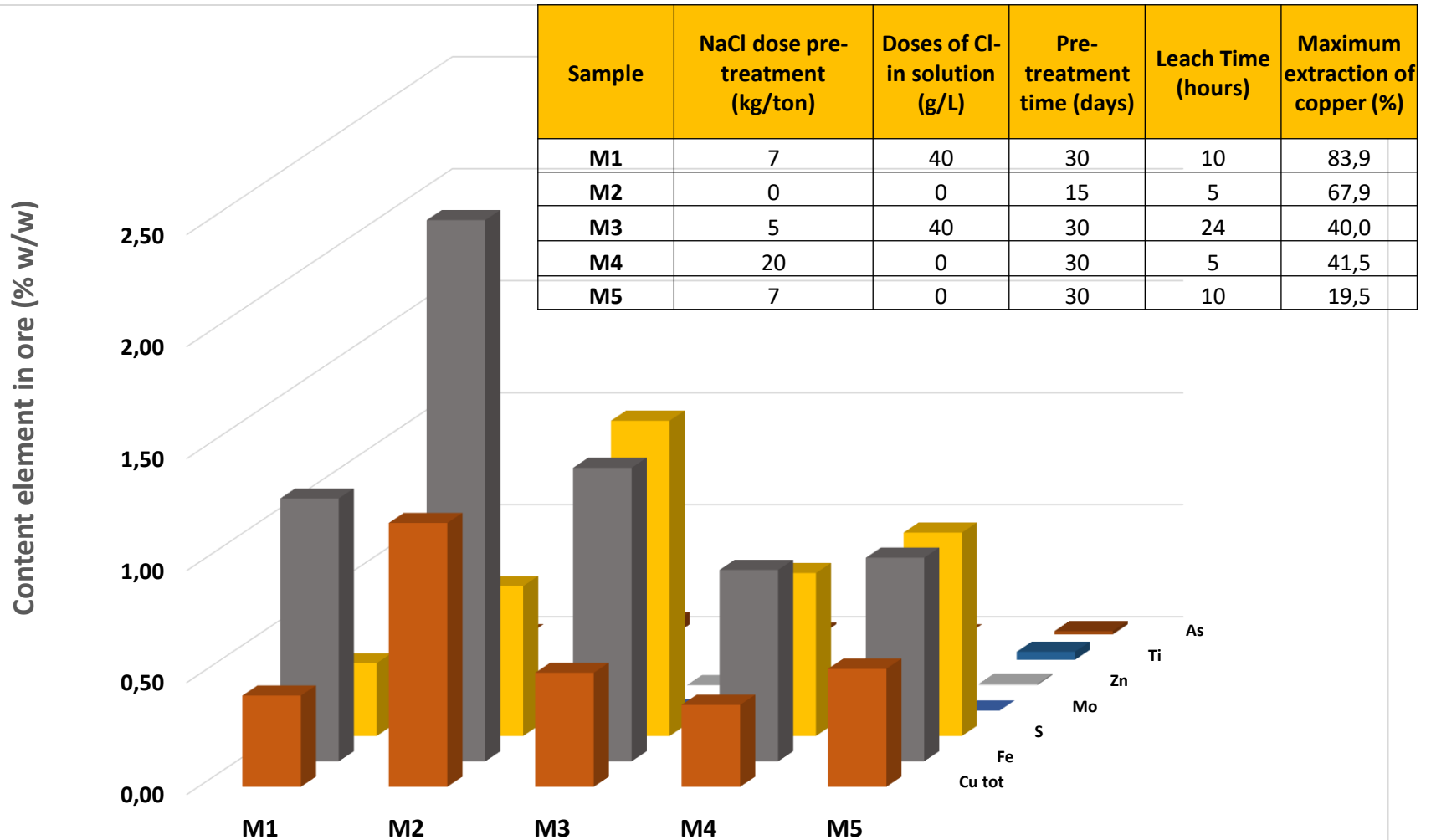
# Tecnología del futuro

- Se plantea una nueva forma de lixiviar minerales sulfurados de baja ley.





# Caracterización de Minerales de Cobre





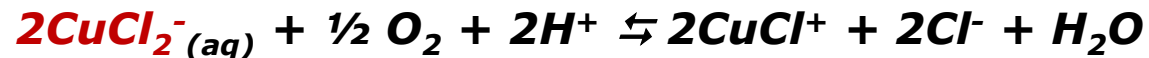


## Mecanismos Sulfuros Secundarios

- En medio cloruro, para los sulfuros secundarios, se postula un mecanismo basado en el equilibrio de la reacción de oxidación de ferroso mediante ion cúprico:



- El férrico generado oxida a los sulfuros y el cuproso se reoxida a cúprico mediante el oxígeno presente, y se reinicia nuevamente el ciclo de oxidación de los sulfuros calcosina (Cc) y covelina (Cv):



- Este mecanismo de disolución corresponde a una reacción autocatalítica, debido a que los reactivos necesarios para el mecanismo final, son internamente generados en el mismo sistema de reacciones.





# Mecanismos Sulfuros Primarios

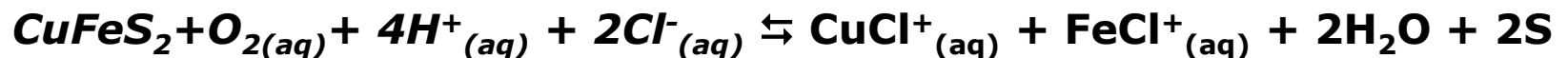
- Para la lixiviación de sulfuros primarios, en especial para la calcopirita (Cpy), se plantea que en medio cloruro el potencial es un parámetro crítico. Existen mecanismos propuestos para la disolución de la Cpy que ocurrirían a un valor de Eh <600 mV/ENH, a través de un *mecanismo no oxidativo* o un *mecanismo reductivo*.
- Para el *mecanismo no oxidativo* (vía ataque protónico) se postulan dos alternativas de disolución de la Cpy:



- La Cv y el H<sub>2</sub>S generado son oxidados por el oxígeno según:



- La reacción global de disolución de la calcopirita para ambas alternativas está dada por la siguiente ecuación:

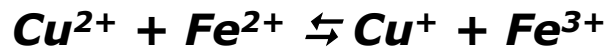
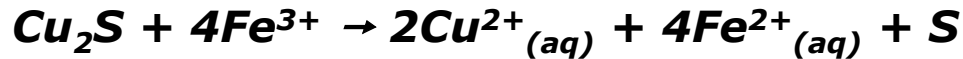
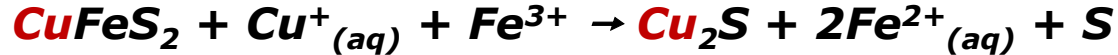




# Mecanismos Sulfuros Primarios

- Para la lixiviación de calcopirita en medio cloruro, vía *mecanismo reductivo*, se propone la reducción de la calcopirita por ion cuproso (complejo) o ferrosos, según la serie de reacciones siguientes:

Reducción mediante cuproso:

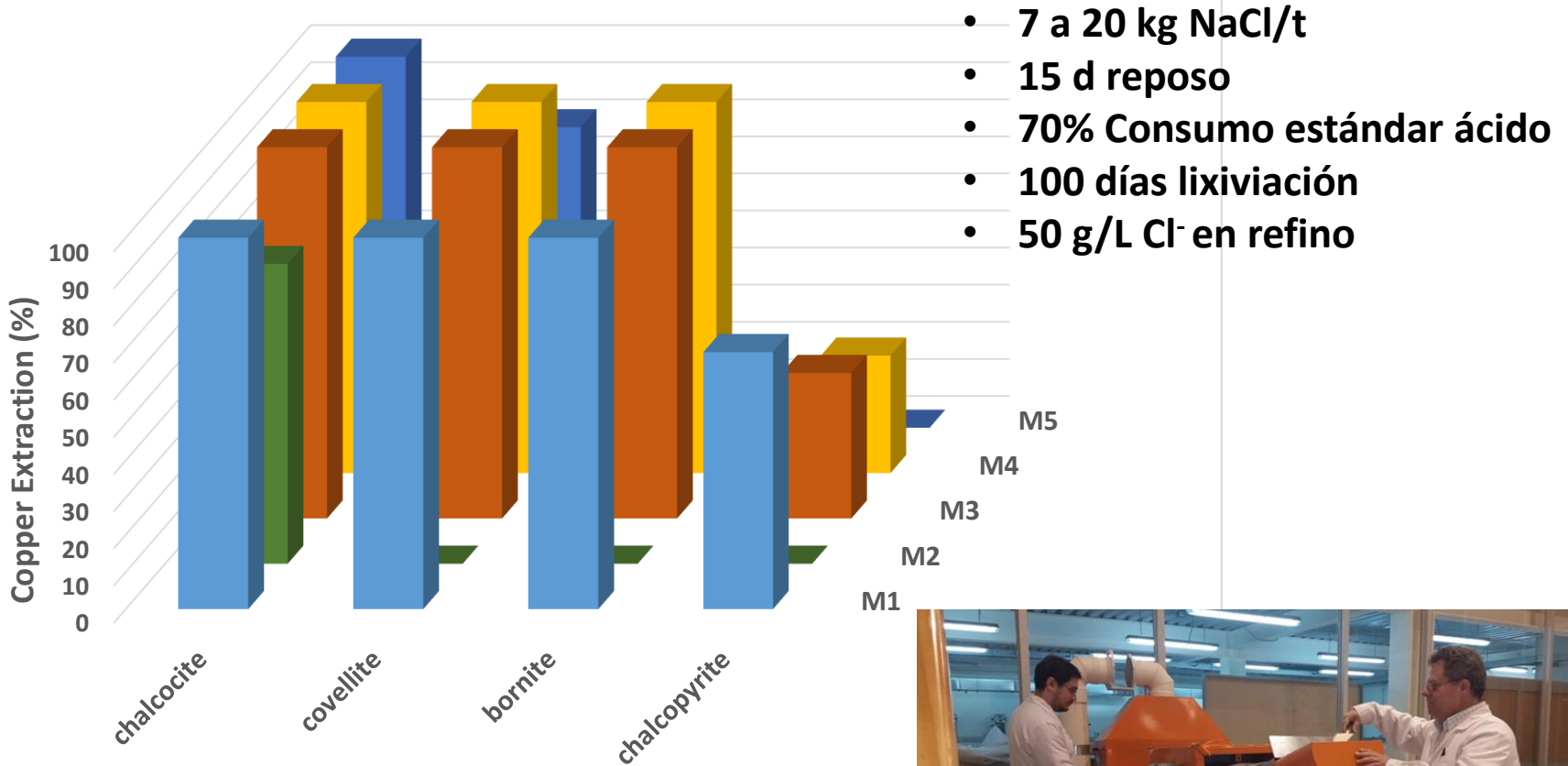


Reducción mediante ferroso:





# Extracciones de cobre en medio NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



- 7 a 20 kg NaCl/t
- 15 d reposo
- 70% Consumo estándar ácido
- 100 días lixiviación
- 50 g/L Cl<sup>-</sup> en refino



**K+S Chile S.A. & Universidad Técnica Federico Santa María**  
**Solicitud de Patente de Invención N°. 01298-2015**  
**S/ref.: n/d**  
**N/ref.: 72297**



## Efecto del cloruro en EW

- El ion cloruro en el proceso de **EW** puede ocasionar graves problemas de corrosión en los cátodos permanentes, llegando a producir pitting, que impide el despegue de los cátodos afectando los niveles de producción.
- Adicionalmente, se puede oxidar a cloro gaseoso en el ánodo incrementando notablemente la contaminación ambiental, la corrosión de las barras equipotenciales, de la unión cuerpo-barra y de la estructura de la nave en general.



# Picado de cátodos



**Deterioro de placas y barras por la presencia de altas concentraciones de cloruro**

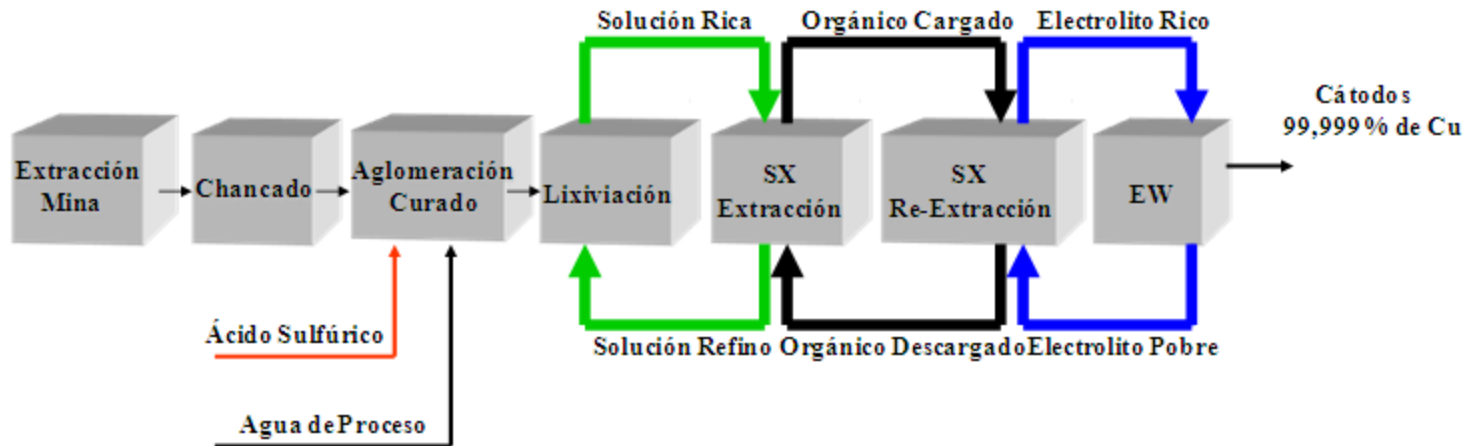


# El cloruro en la extracción por solventes

- Normalmente  $20 \pm 5$  ppm de cloruro en el electrolito de EW, resulta beneficioso en la calidad catódica. Bajo este valor se promueve la formación de cristales de cobre sobre la superficie del cátodo, produciendo un cátodo rugoso.
- Exceso de cloruro conduce a la formación de cloro gaseoso que genera corrosión por picado del cátodo y corroe las estructuras del edificio de la nave.



- El cobre disuelto en la solución rica (PLS) de lixiviación, se recupera selectivamente en la etapa de extracción por solventes (SX), y luego la solución proveniente de SX, se envía a electro-obtención (EW) donde se obtienen los cátodos de cobre por electro deposición.



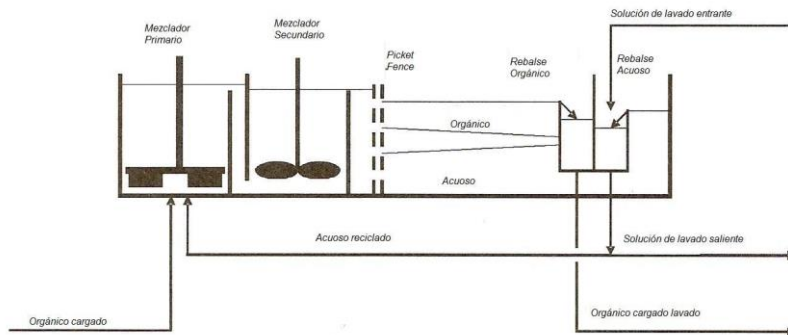
*Diagrama de flujos general de planta hidrometalúrgica*

- En un proceso de lixiviación de sulfuros secundarios, en medio cloruro, las concentraciones de cloruro se manejan en valores relativamente altos que puede variar entre 60 y 100 g/l o incluso mayor.





- Dado lo anterior, en el proceso de lixiviación en medio cloruro se debe controlar la concentración de cloruros en EW, entre 20 y 30 ppm.
- Para realizar este control se requiere, tomar acciones en la etapa de SX, para disminuir el transporte o arrastre de cloruro a la nave:
  - Agregando una o más etapas de lavado del orgánico cargado, previo a la etapa de Stripping.
  - Utilizando coalescedores de orgánico entre la etapa de extracción y la de re-extracción.

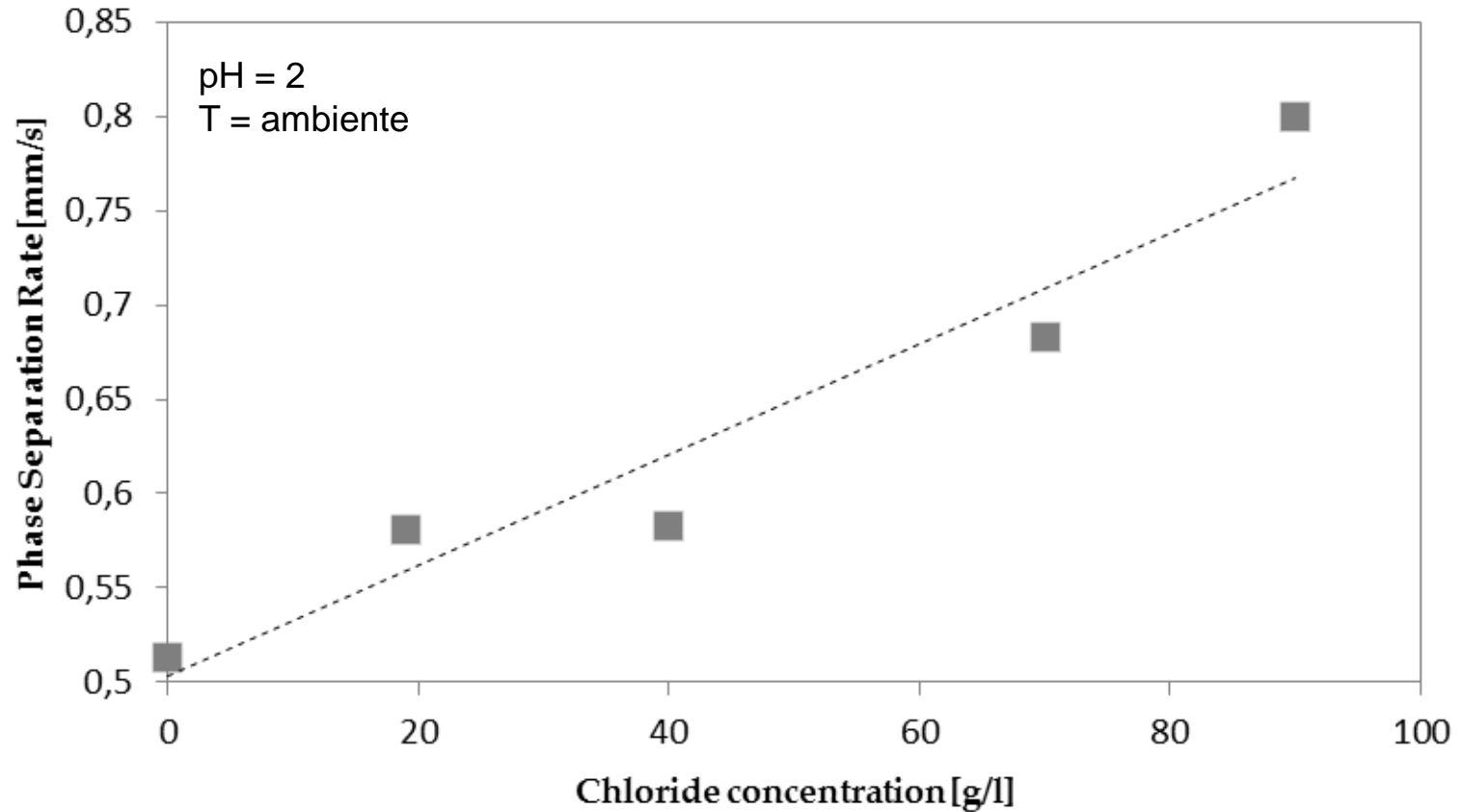


*Esquema de una unidad de lavado*

- Adicionalmente, es probable que para controlar el aumento de la concentración de cloruro en la nave, se requiera en forma simultánea aumentar la purga de electrolito que normalmente se efectúa en EW.



# 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.
- Las microgotas traspasadas serían de difícil remoción mediante un lavador convencional, requiriendo equipos que posean una mezcla más suave.
- La acidulación del agua de lavado permite disminuir de manera significativa los arrastres.



# El cloruro en la extracción por solventes

- El cloruro ingresa a la nave electrolítica de las siguientes formas:
  - Arrastres de PLS en el orgánico cargado (atrapamiento de acuoso en orgánico cargado).
  - Transferencia de borras de extracción hacia re-extracción.
  - Calidad del agua dulce y reactivos utilizados en la etapa de lixiviación.
- Concentración de cloruro sobre 30 ppm puede ser un problema mayor dependiendo del potencial redox del electrolito.



## Condiciones para minimizar las transferencias

- Uso de una apropiada continuidad de fases en E1. Esta es generalmente acuoso continuo.
- Mantención de la adecuada altura de orgánico en el decantador E1.
- Proveer de equipos de coalescencia y des-impregnación en el estanque pulmón de orgánico cargado.
- Control de la borras producidas en la etapa E1.
- Disponer de etapas de lavado para el orgánico cargado (1 a 2).
- Utilizar un extractante o una mezcla de ellos adecuada para soluciones cloruradas.

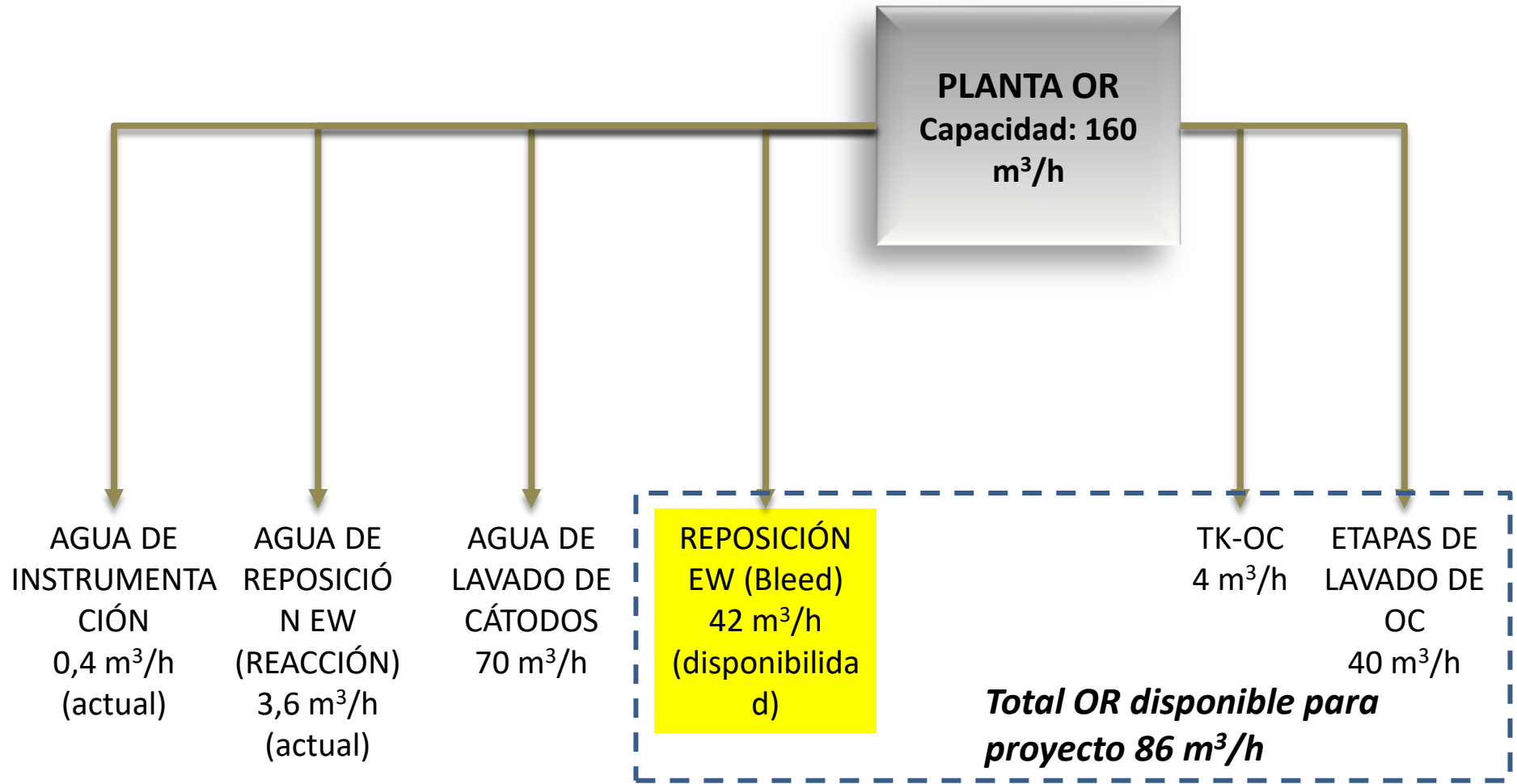


# Micro-emulsiones

- En algunas plantas de SX puede ocurrir una significativa transferencia de acuoso, vía micro-emulsiones estables.
- Estas gotitas de micro-emulsiones, no se separan eficientemente mediante técnicas convencionales, tales como coalescedores.
- También un significativo porcentaje de estas micro-emulsiones viajarán intactas a través de una etapa de lavado y luego se separarán de la fase orgánica, cuando ésta se mezcle con el electrolito.



# BASES DE DISEÑO – USO AGUA OR

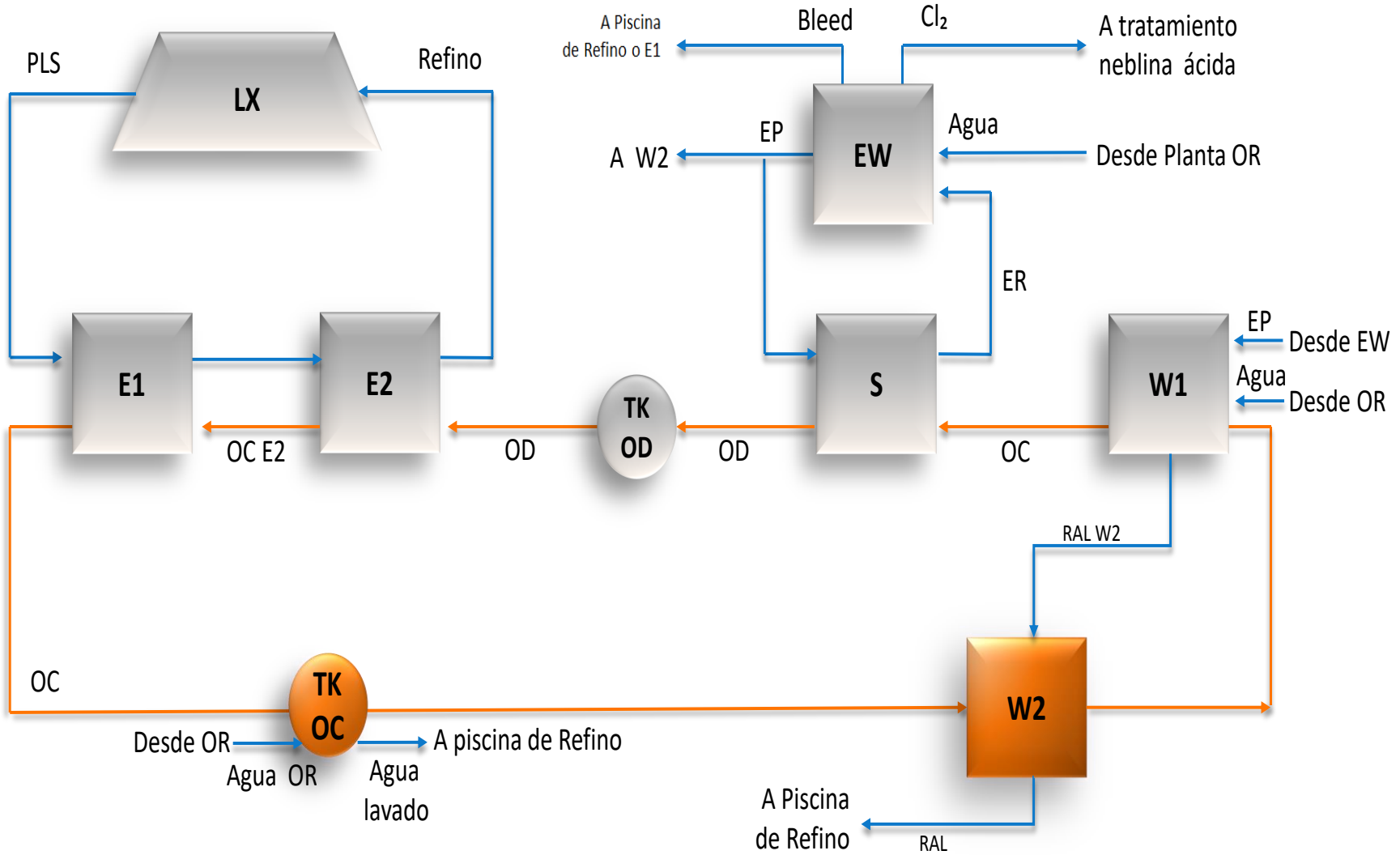






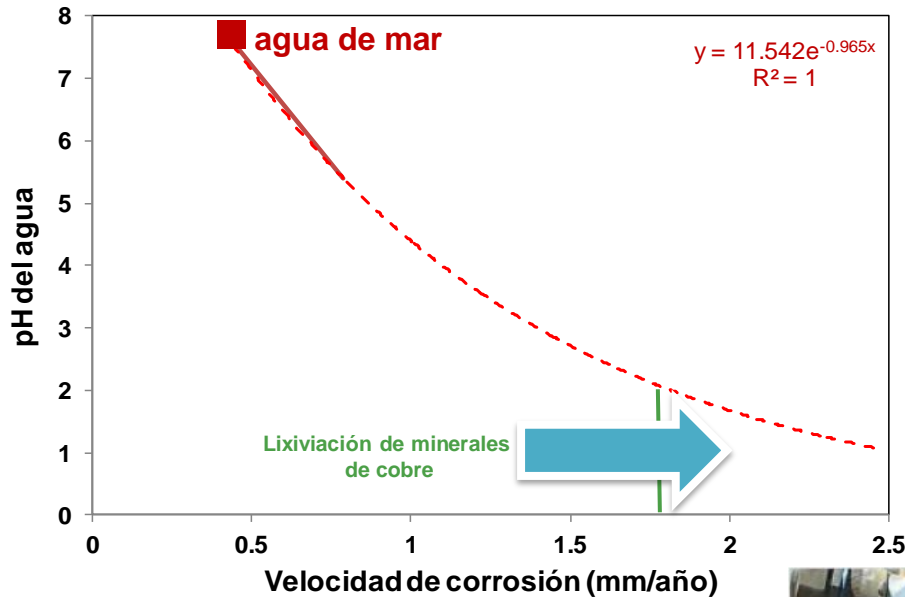
# ALTERNATIVA 1

## Uso de equipo nuevo en lavado





# CORROSIÓN EN MEDIO CLORURO



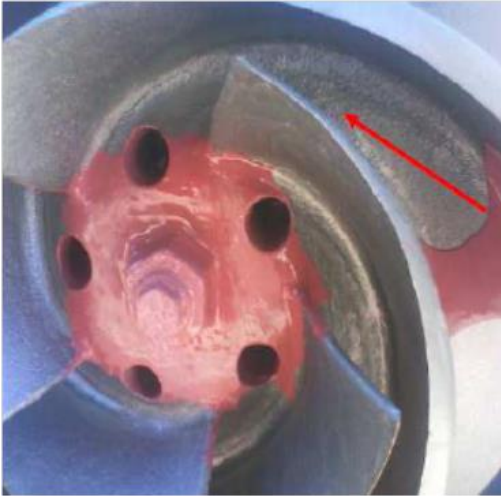
Velocidad de corrosión proyectada en función del pH de la solución (agua de mar acidificada)

Corrosión por picado de piezas de acero inoxidable en contacto con solución refino en Milpo (Perú)

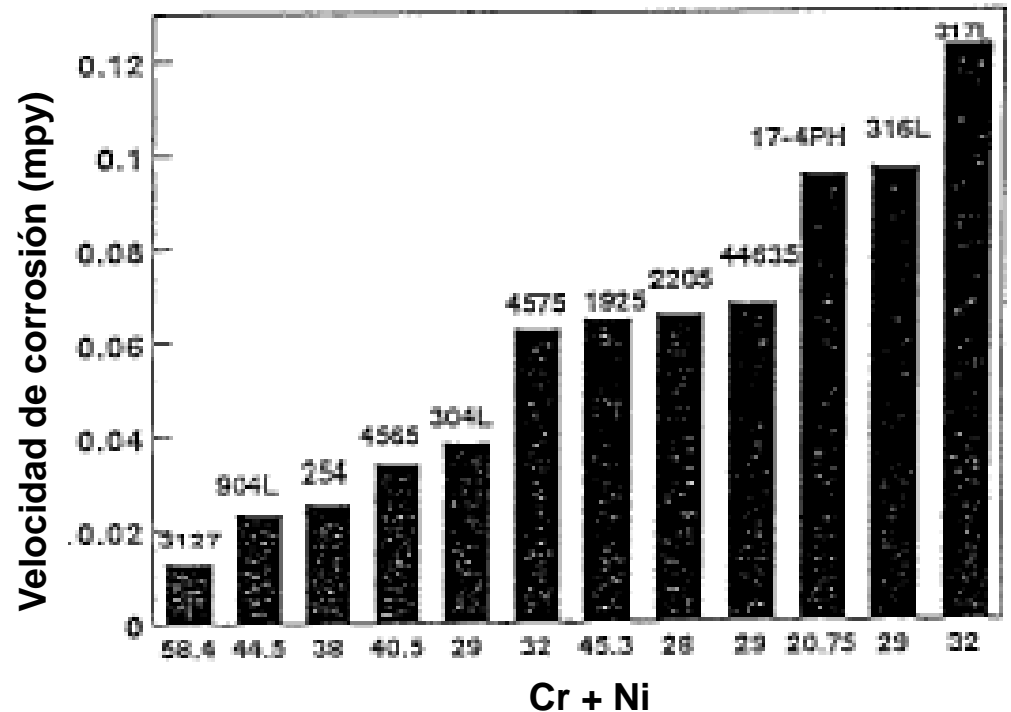




# MITIGACIÓN DE LA CORROSIÓN



Revestimiento de piezas con polímeros  
(4RC Chesterton para evitar la corrosión por pitting).



Velocidad de corrosión en agua de mar  
de aceros convencionales y aleados (Cr-Ni)



# MITIGACIÓN DE LA CORROSIÓN

La tabla muestra una serie de resinas aplicables en la industria minera distribuidos por Metraton Mining and Energy Solution (representante en Chile de Ashland).

SERIE DE RESINAS EPOXI VINILESTER	CARACTERISTICAS	APLICACIÓN SUGERIDA
<b>Derakane 411</b> <b>Hetron 922</b>	Resistente a la corrosión contra ácidos y bases fuertes. Debido a la dureza inherente y la alta elongación, ofrece ventajas de fabricación y resistencia al impacto y al daño causado por el shock térmico.	Equipos en contacto con fuertes ácidos y bases y donde se requiere resistencia a la deformación.
<b>Derakane 441-400</b>	Ofrece mayor resistencia a la corrosión y al calor de las series Derakane 411 y Hetron 922.	Equipos donde se requiere una mayor resistencia a la corrosión y/o temperatura que ofrece las series Derakane 411 y Hetron 922.
<b>Derakane 470</b>	Resistencia química y al calor excepcional. Retención alta de propiedades mecánicas en temperaturas elevadas.	Equipos donde se requiere alta resistencia a la temperatura y mejorada resistencia a los ambientes oxidantes. La resina con la mejor resistencia a los solventes de la línea Derakane.
<b>Hetron 980</b>	Excelente resistencia química contra ácidos oxidantes	Equipos donde se requiere alta resistencia a la temperatura y mejorada resistencia a los ambientes oxidantes. La resina con la mejor resistencia a los solventes de la línea Hetron.
<b>Derakane 510C</b>	Versión retardante al fuego de la serie Derakane 411 con la misma resistencia a la corrosión. Puede alcanzar Clase I o Clase II de acuerdo a la norma ASTM E-84.	Equipos que se requieren la misma resistencia a la corrosión y deformación que ofrece la serie Derakane 411 además de retardante al fuego.
<b>Hetron FR992</b>	Versión retardante al fuego de la serie Hetron 922 con la misma resistencia a la corrosión. Puede alcanzar Clase I o Clase II de acuerdo a la norma ASTM E-84.	Equipos que requieren resistencia a la corrosión y deformación que ofrece la serie Hetron 922 además de retardante al fuego.
<b>Hetron FR998/35</b> <b>Derakane 515</b>	Puede alcanzar Clase I de acuerdo a la norma ASTM E-84 sin la adición de antimonio.	Equipos que requieren mayor resistencia a la corrosión y deformación que ofrece la serie Hetron 922 además de retardante al fuego.



UNIVERSIDAD TÉCNICA  
FEDERICO SANTA MARÍA

Departamento de  
**INGENIERÍA METALÚRGICA  
Y DE MATERIALES**



SOLVAY



# Patentes industriales y su alcance

**Jorge Ipinza Abarca, Dr. Sc.**  
Ingeniero Civil Metalúrgico

**CAPACITACIÓN ESPECIALIZADA EN INGENIERÍA**  
**Santiago, Agosto 04 del 2017**



# Procesos que emplean cloruro

- La lixiviación en medio cloruro, al menos para minerales sulfurados de cobre secundarios, presenta ventajas técnicas y económicas respecto a los procesos de biolixiviación o lixiviación química en medio sulfato, haciendo de este proceso emergente, una tecnología sustentable.
- Existen numerosas patentes para la lixiviación de concentrados (sulfuros primarios y secundarios) en reactor agitado que demuestran la factibilidad técnica de este proceso.
- En la primera década de este siglo se han publicado numerosas patentes propuestas para la lixiviación de minerales sulfurados primarios y secundarios en pilas, usando la mezcla ácido ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) y cloruro ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , agua de mar y otras sales).
- Se ha observado que existe similitud entre las patentes vigentes y/o en vías de patentamiento, particularmente las asociadas a CHAPI-LIX (Freeport Mc Moran), Cuprochlor (AMSA) y varias de BHP Billiton, lo que podría generar barreras para el desarrollo de nuevos proyectos.



# Procesos que emplean cloruro

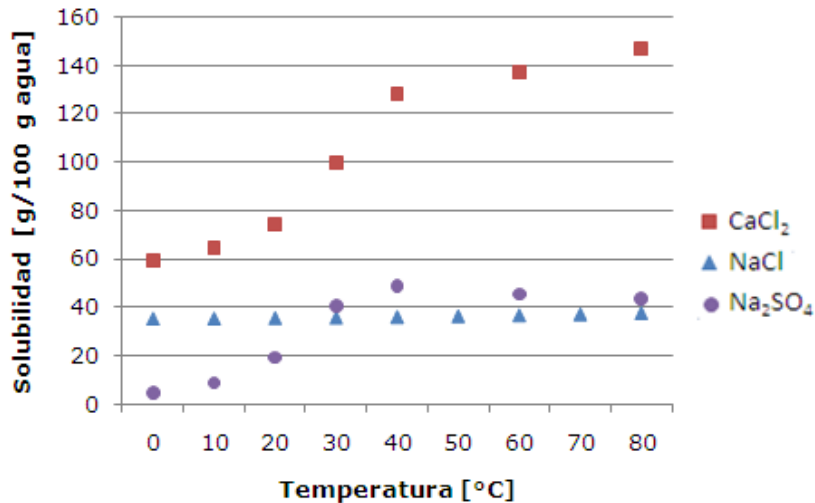
- La Lixiviación en pilas, de minerales de sulfuros secundarios de Cu, en medio  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , a temperatura ambiente, ha sido validada con éxito a escala industrial de cobre por Milpo con su proceso CHAPI-LIX (Perú).
- La clave del proceso sería la adición de NaCl junto con ácido sulfúrico concentrado en la aglomeración, seguida de un reposo de 15 a 30 días, periodo mucho mayor que el utilizado normalmente en la lixiviación química o biológica en medio sulfato.
- En el proceso CHAPI además, se reporta una disminución en el consumo de ácido sulfúrico de la planta, que conlleva una disminución en los costos operacionales.
- Se espera que a mediano o largo plazo el proceso en medio cloruro, también pueda ser validado industrialmente para minerales con alto contenido de sulfuros de cobre primarios.
- En la actualidad pocos procesos de lixiviación de concentrados se mantienen en operación, en todos se plantea un proceso en reactores a altas temperaturas, con excepción de la metodología presentada por Michilla, que propone lixiviar concentrados aglomerados o aglutinados sobre lastres de mineral o minerales de baja ley mediante la adición de  $\text{CaCl}_2$ , similar al proceso CUPROCHLOR®.





# Procesos que emplean cloruro

- En el proceso CUPROCHLOR® se utiliza  $\text{CaCl}_2$  en la aglomeración como aporte de cloruro (además del agua de mar), con el objetivo de asegurar una buena permeabilidad del lecho. Esta sal tiene la ventaja de su mayor solubilidad en comparación con el  $\text{NaCl}$ , diferencia que se incrementa a mayor temperatura, lo cual puede ser beneficioso en el proceso de aglomeración.
- El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que se genera por la reacción entre ácido sulfúrico y  $\text{NaCl}$ , posee baja solubilidad a temperaturas menores a  $20^\circ\text{C}$ , y su precipitación podría generar problemas de percolación en las pilas (más complejo aún en minerales con alto contenido de arcillas, como ocurre en las operaciones de BHP-Billiton).



*Solubilidad de diversos compuestos en agua vs  $T^\circ$  (Presión 1 atm)*



# Procesos que emplean cloruro

Processes	Status	Feed	Lixiviant	Temp. °C	Extraction	Purification	Observations	References
Bureau of Mines/Mintek	Obsolete	Concentrates	Ferric chloride	105	95% in 8 h	SX-EW	oxidation-hydrolysis route	(Dutrizac, 1992)
Cominco	Laboratory	Concentrates	Ferric chloride	95	99% in 12 h		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Dutrizac, 1992)
Cymet Clear	Pilot plant Commercial (1976-1982)	Concentrate	FeCl <sub>3</sub> -CuCl <sub>2</sub> -NaCl	98	99%	H <sub>2</sub> reduction	Atmospheric	(Wang, 2005)
Minemet Recherche	Laboratory	Concentrate	CuCl <sub>2</sub> -FeCl <sub>3</sub> -NaCl-KCl	105/150	High	Autoclave SX-EW	Pressure leach Jarosite/βFeO-OH	(Peacey J., 2005)
Cuprex GCM	Laboratory	Concentrate	CuCl <sub>2</sub> -NaCl	100	98%	SX-EW	2-stage counter-current	(Dutrizac, 1992)
Intec process	Pilot plant	Concentrates	Ferric chloride	95-100	>96%	SX-EW	Atmospheric	(Dalton et al., 1988)
		Concentrate	FeCl <sub>3</sub> -NaCl		99%	Electrolysis-EW	2 counter-current stages.	(Dutrizac, 1992)
		Concentrates	Cu <sup>2+</sup> -BrCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> -NaCl-NaBr-air	85	98% after 12 h	Via diaphragm cell EW	Atmospheric. Oxygen supplied via air	(Moyes and Houllis, 2002)
Outokumpu	Demonstration plant under construction.	Copper Concentrates	Cu <sup>2+</sup> /Cl <sub>2</sub> /NaCl/air	85-95	98%	EW	Atmospheric. 3-stage counter-current	(Lundstrom et al., 2005)
Antler. Noranda	Laboratory	Concentrates	HCl-CuCl <sub>2</sub> -CuSO <sub>4</sub>	135-145		SX-EW	2 stages. Pressure	(Peacey J., 2005)
BHAS	Operating plant.	Copper-lead matte	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Cl-	low	95%	SX-EW	Atmospheric. 100% Ag in residue at 15% Chloride	(Peacey J., 2005)
CESL	Plant , Operating	Chalcopyrite concentrates	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Cl ion	150	95-98%	Autoclave. SX-EW	2-stages pressure. Sulphur recovery	( <a href="http://www.cesl.com">http://www.cesl.com</a> )
Cuprochlor	Operating	Ore	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and CaCl <sub>2</sub> 90g L <sup>-1</sup> Chloride and 0.5 g L <sup>-1</sup> Cu	25	90%	SX-EW	Agglomeration with acid and CaCl <sub>2</sub> . Atmospheric	(Cuprochlor, 2001)
First Quantum Minerals, Kansanshi	Operating plant	Chalcopyrite concentrate	Acid and ferric ions	high	high	Autoclaves, SX/EW	Two autoclaves and a oxygen plant	(First Quantum Minerals, 2009)



# Procesos a presión y temperatura

PROCESO	TEMPERATURA (°C)	PRESION (Atm)	P80 (μm)	CONDICION ESPECIAL	EXTRACCIÓN (%)
ACTIVOX	110	12	7		70
ALBION	85	1	7		50
ANGLO-UBC	150	12	7	SURFACTANTES	70
BIOLEACH	45	1	7	MESÓFILAS	
BIOCOP	85	1	37	TERMÓFILAS	
CESL	150	12	37	12 g/L Cl-	90
DYNATEC	150	12	37	CARBÓN+ RECICLO	60
GALVANOX	85	1	37	VARIOS	95
MT GORDON	90	8	100	CALCOCITA	
PLATSOL	225	30	15	10 g/L NaCl	
SEPON-ATM	85	1	100	CALCOCITA	
SEPON-AC	225	30	100	PIRITA	
TOTAL POX	225	30	40		



# PATENTE BHP BILLITON (CERRO COLORADO Y SPENCE)

- **DN9: 1572-2001. COMPANIA MINERA CERRO COLORADO LTDA.**
- Concedida con fecha 20/08/2002
- **Resumen:** Procedimiento para recuperar cobre desde minerales sulfurados y mixtos mediante lixiviación acida, que no requiere necesariamente el desarrollo y/o la presencia de bacterias biolixiviantes, que comprende la presencia de iones cloruro y hierro.



# PATENTE BHP BILLITON (CERRO COLORADO Y SPENCE)

- **DN18: 1665-2003. COMPANIA MINERA CERRO COLORADO LTDA.**
- Denegada
- **Resumen:** Procedimiento de lixiviación de minerales sulfurados o mixtos, chancados o tal como salen de la mina, en pila o botaderos con una solución oxidante que contiene hierro, ácido y sales de cloruro a concentración de al menos 5 gramos por litro de ion cloruro.



# PATENTE AMSA (MICHILLA Y ZALDIVAR)

- **1411-1996. MINERA MICHILLA S.A.**
- Concedida
- Resumen: Procedimiento para aglomerar minerales de cobre chancados fino, mediante la adición de cloruro de calcio y ácido sulfúrico y procedimiento de lixiviación previa aglomeración del mineral.
- Nota: Su procedimiento emplea cloruro de calcio. La patente en comento, declara extensión al uso de otras sales e incluso agua de mar.



# PATENTE AMSA (MICHILLA Y ZALDIVAR)

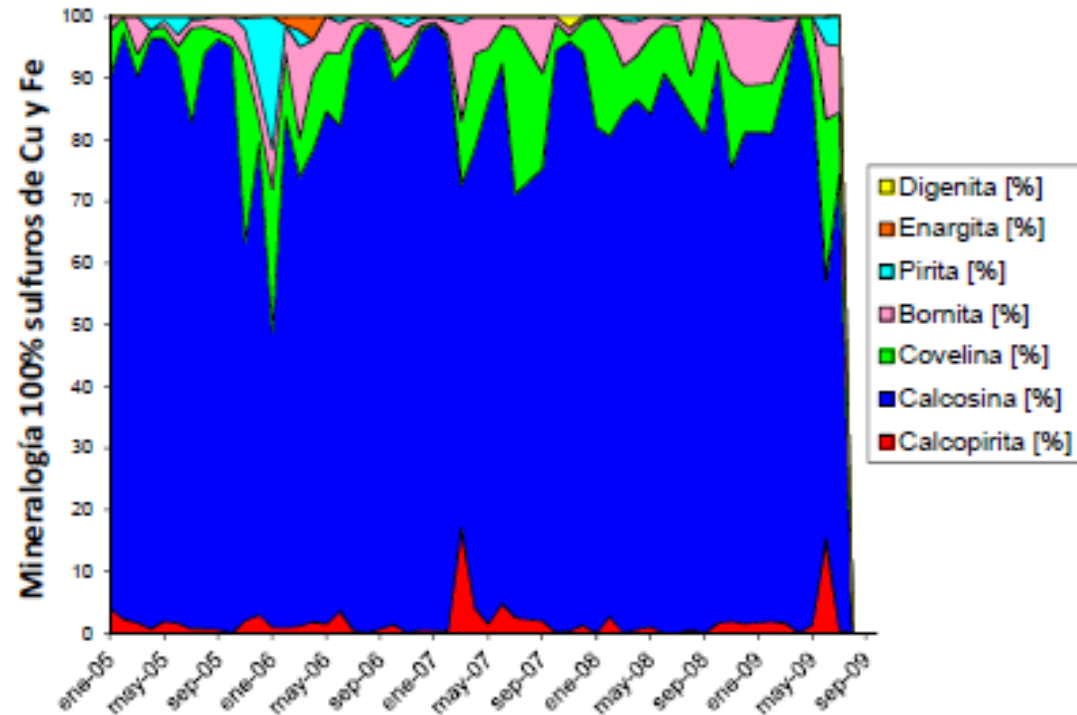
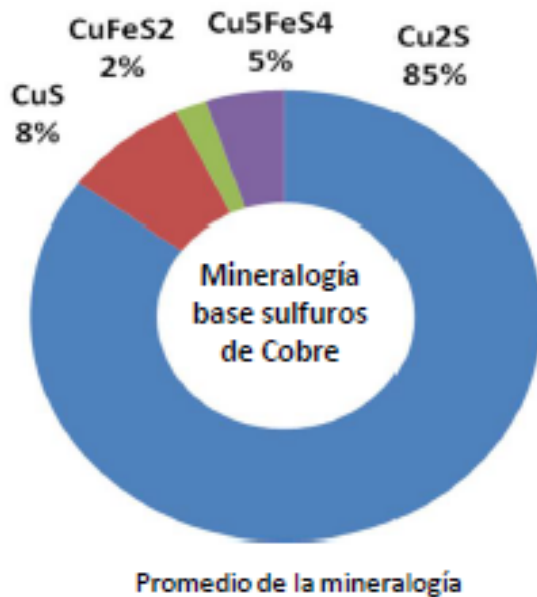
- **143-2004. MINERA MICHILLA S.A.**
- Concedida.
- Resumen: Procedimiento para obtener soluciones ricas en cobre desde un concentrado de cobre preparando una masa coloidal que contiene sales solubles de cobre, que comprende mezclar el concentrado con agua, cloruro de sodio y solución de cloruro de calcio, añadir  $H_2SO_4$  concentrado y lavar la masa formada para recuperar el cobre en solución.





# Mineralogía Cuprochlor®

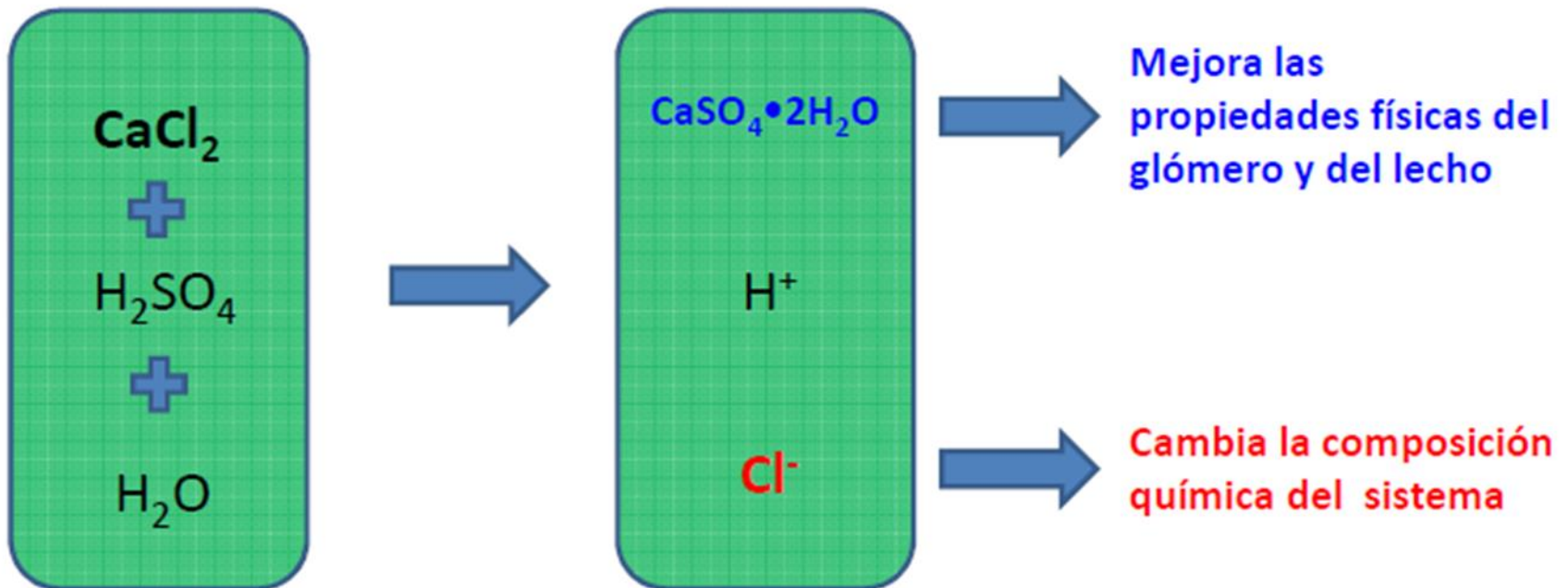
La mineralogía a la que se ha aplicado el proceso CuproChlor® es principalmente sulfuros secundarios de cobre, principalmente del tipo calcosina – covelina.





# PATENTE AMSA (MICHILLA Y ZALDIVAR)

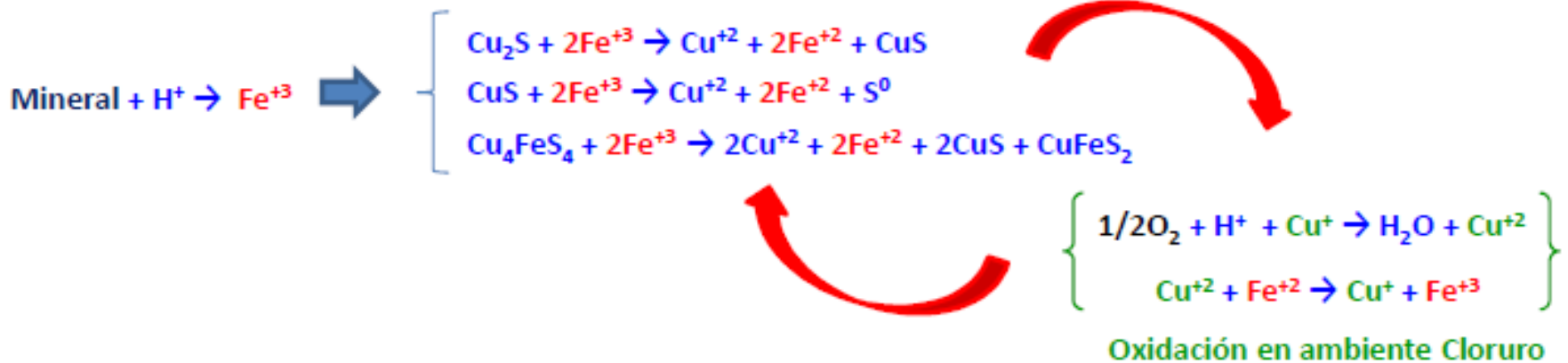
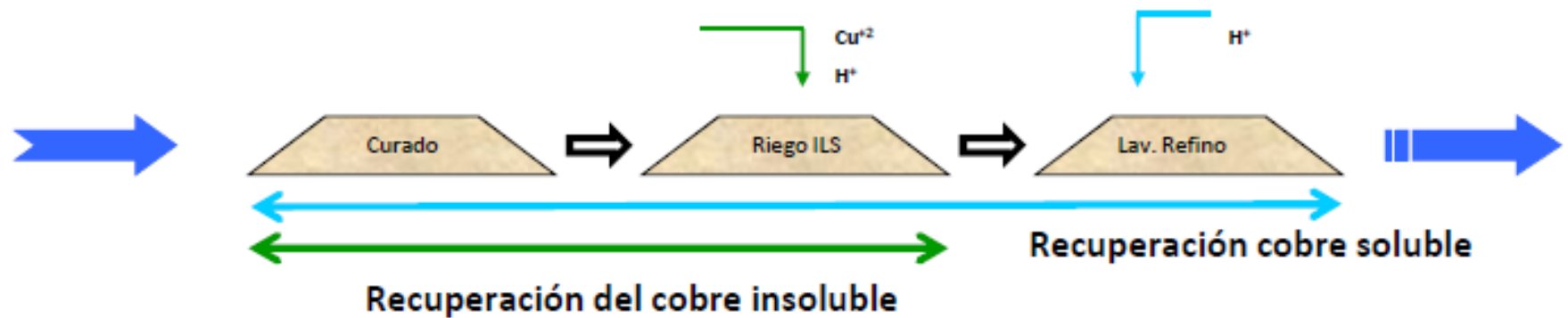
La característica más distintiva del **Proceso CuproChlor®** es la adición de la sal de **cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ )** en la etapa de **aglomeración** que permite mejorar las propiedades de la pila y proporcionando un medio cloruro para la lixiviación.





# Lixiviación en Pilas

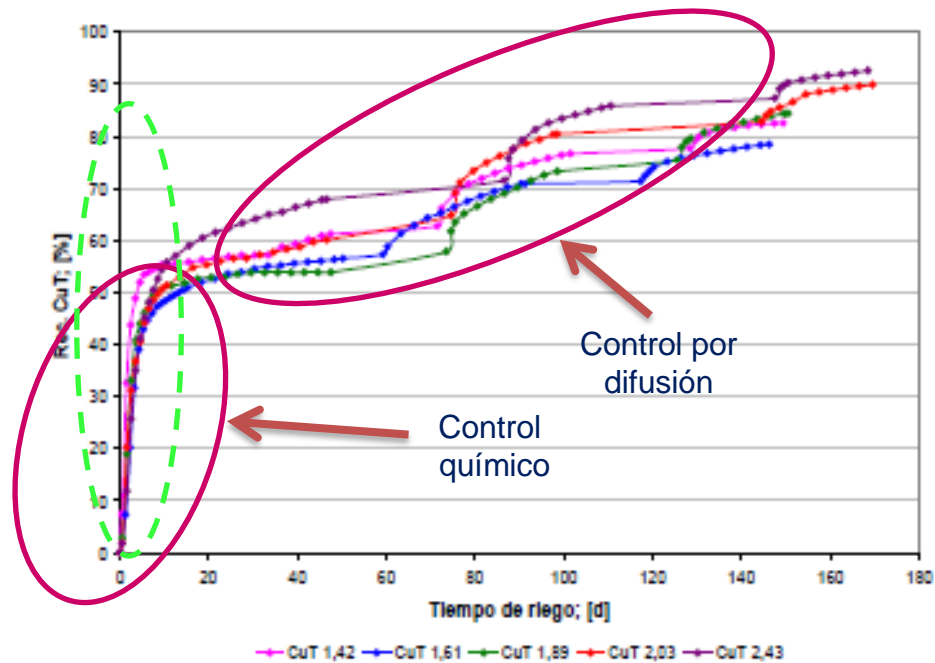
La fenomenología del proceso CuproChlor® esta basada en las Cuplas redox **Fe(II)/Fe(III)** y **Cu(I)/Cu(II)**





# 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.





# Ventajas de Cuprochlor®

- **Alta recuperación de cobre**
- **Uso directo de agua de mar**
- **Ciclos de lixiviación cortos**
- **No hay control bioquímico**
- **Configuración convencional (LIX-SX-EW)**
- **Aplicable a mezclas de minerales**



# OTRAS PATENTES

## Curado ácido

Compuesto	Reacción
<b>Azurita</b>	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + 11 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 2 \text{CO}_2 (\text{g})$
<b>Malaquita</b>	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2 \text{CO}_3 (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + 7 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
<b>Crisocola</b>	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{SiO}_2 (\text{s})$
<b>Atacamita</b>	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 6\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + 14\text{H}_2\text{O} = 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 2\text{HCl} (\text{aq})$
<b>Tenorita</b>	$\text{CuO} (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s})$
<b>Antlerita</b>	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + 11 \text{H}_2\text{O} = 3\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s})$
<b>Brochantita</b>	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + 14 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s})$
<b>Cuprita</b>	$\text{Cu}_2\text{O} (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} (\text{s})$
<b>Copper Pitch</b>	$\text{CuO} \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2.5 \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$
<b>Calcosita</b>	$\text{Cu}_2\text{S} (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{CuS} (\text{s})$
<b>Bornita</b>	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 2\text{CuS} (\text{s}) + \text{CuFeS}_2 (\text{s})$
<b>Covelita</b>	$3\text{CuS} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + \text{H}_2\text{O} = 3\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 4\text{S} (\text{s})$
<b>Calcopirita</b>	$3\text{CuFeS}_2 (\text{s}) + 8\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l}) + 28 \text{H}_2\text{O} = 3\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 3\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 8 \text{S} (\text{s})$



# OTRAS PATENTES

En un sistema de lixiviación  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , el  $\text{Cu}^{2+}$  y el  $\text{CuCl}^+$  generado por la reacción con cloruro podría disolver, desde un punto de vista termodinámico, algunas especies sulfuradas de cobre, de acuerdo a lo indicado en la siguiente tabla.

REACCIÓN DE LIXIVIACIÓN	$\Delta G^\circ$		N° reacción
	kJ/mol	Kcal/mol	
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuCl}^+ + 3\text{Cl}^- = \text{CuS} + 2\text{CuCl}_2^-$	9.6	2.3	(6)
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{CuS} + 2\text{CuCl}$	-46.3	-11.05	(7)
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuCl}^+ + 3\text{Cl}^- = 2\text{CuCl}_2^- + \text{S}$	-43.5	-10.4	(8)
$\text{CuS} + \text{CuCl}^+ + 3\text{Cl}^- = 2\text{CuCl}_2^- + \text{S}$	30.1	7.2	(9)
$\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = 2\text{CuCl} + \text{S}$	-25.8	-6.2	(10)
$\text{CuS} + \text{CuCl}^+ + \text{Cl}^- = 2\text{CuCl} + \text{S}$	-23.0	-5.5	(11)
$\text{CuFeS}_2 + 3\text{CuCl}^+ + \text{Cl}^- = 4\text{CuCl}_2^- + \text{FeCl}_2 + 2\text{S}$	41.0	9.8	(12)
$\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 6\text{Cl}^- = 4\text{CuCl} + \text{FeCl}_2 + 2\text{S}$	-73.4	-17.5	(13)
$\text{CuFeS}_2 + 3\text{CuCl}^+ + 3\text{Cl}^- = 4\text{CuCl} + \text{FeCl}_2 + 2\text{S}$	-65.3	-15.6	(14)





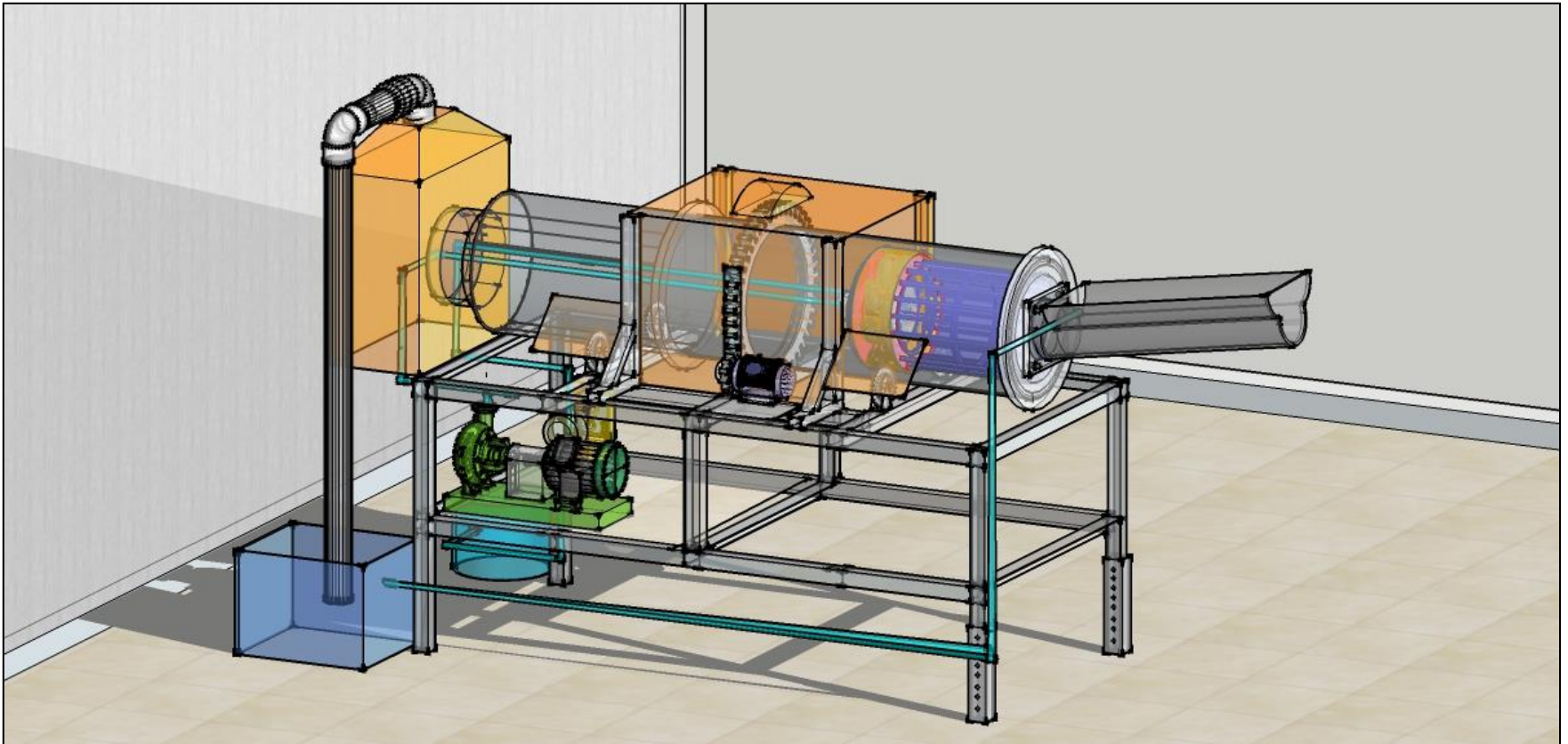
# OTRAS PATENTES

Durante la etapa de curado ácido (en el tambor aglomerador o en la correa transportadora) se deben tener presente los aspectos ambientales, en relación con los límites permisibles de emisiones gaseosas, conforme al DS745 del 23/07/1992 .

Compuesto	LPP (mg/m <sup>3</sup> )	LPA (mg/m <sup>3</sup> )
NO <sub>x</sub>	25.0	125.0
SO <sub>2</sub>	4.0	13.0
Cl <sub>2</sub>	1.2	2.9
CO	46.0	458.0
HCl	6.0	6.0
HNO <sub>3</sub>	4.2	10.0



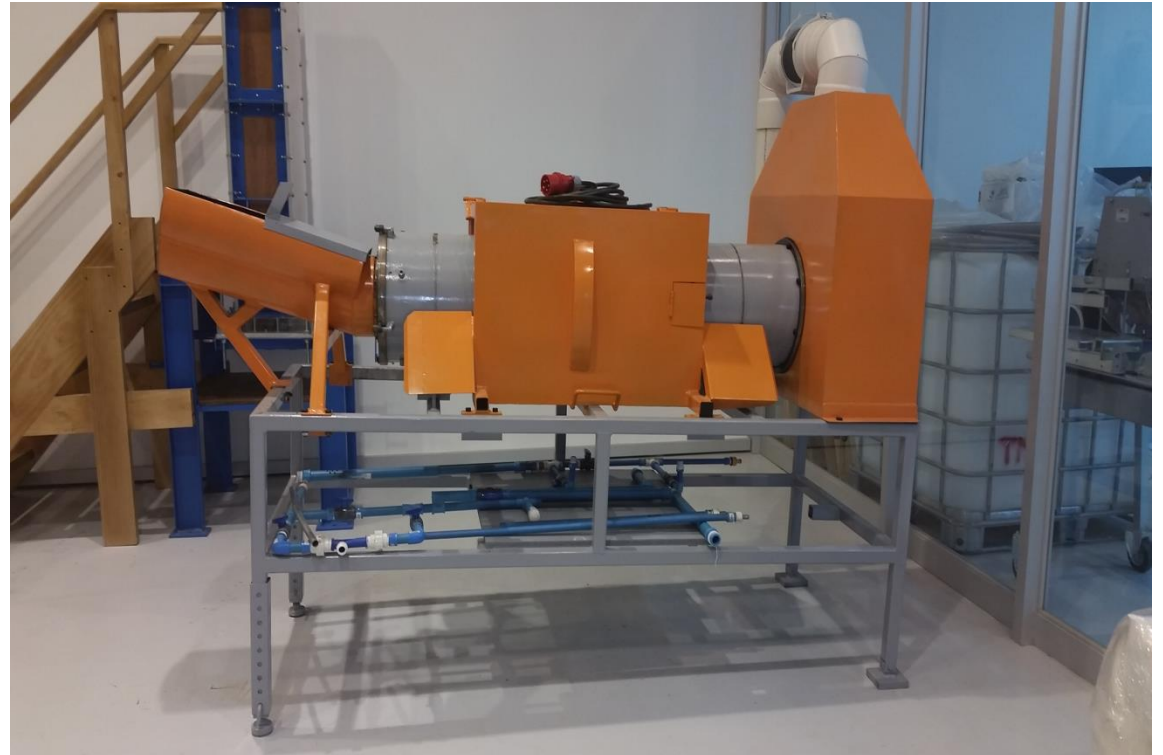
# What does the RMT<sup>®</sup> reactor?



***K+S Chile S.A. & Universidad Técnica Federico Santa María  
Solicitud de Patente de Invención N°. 01298-2015  
S/ref.: n/d  
N/ref.: 72297***



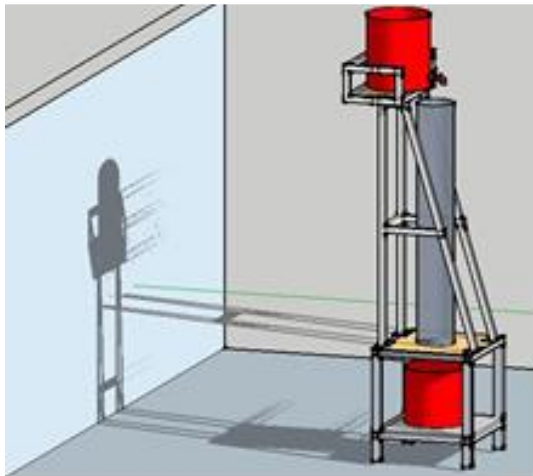
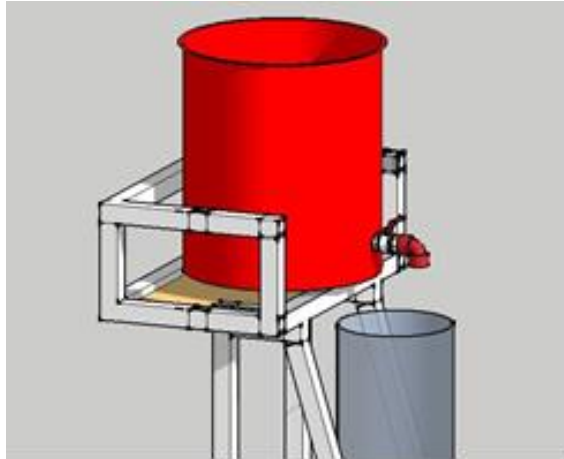
# Reactor RMT®



CAPACITACIÓN ESPECIALIZADA EN INGENIERÍA  
Santiago, Agosto 04 del 2017



# Lixiviación en columnas



45 a 100 días de riego





# LIXIVIACION DE MINERALES DE COBRE USANDO CLORURO DE SODIO SÓLIDO Y SALMUERAS

Jorge Ipinza Abarca, Dr. Sc.  
Ingeniero Civil Metalúrgico

CAPACITACIÓN ESPECIALIZADA EN INGENIERÍA  
Santiago, Agosto 04 del 2017