

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION

Facultad de ingeniería

Departamento ingeniería metalúrgica

Profesor patrocinante

Fernando Parada Luna

Estudio de lixiviación de metal blanco a presión atmosférica en medio cloruro y sulfúrico

Fernando Javier Bobadilla Bravo

Informe de memoria de título

Para optar el título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Abril 2018

Resumen

Uno de los problemas más importantes que presentan los procesos metalúrgicos en la actualidad tienen relación con la contaminación ambiental principalmente en procesos pirometalúrgicos debido a la eliminación de SO_2 , esto obliga a las fundiciones a tratar los gases emitidos y producir ácido sulfúrico. Una de las fuentes de emisión de SO_2 más importantes es la asociada a la etapa de conversión, debido a las características propias de la tecnología más utilizada, convertidores pierce-smith.

Por lo mencionado anteriormente se están buscando otras alternativas de extracción de metales desde minerales sulfurados tales como procesos hidrometalúrgicos que poseen cierta ventaja ambiental al no generar SO_2 y evitar lo complejo de operar con cero emisiones.

En la presente memoria de título se llevó a cabo un estudio de tratamiento hidrometalúrgico de metal blanco, generado en la etapa de fusión de concentrados de cobre y que corresponde a una mezcla de sulfuros de cobre y hierro con una estequiometría equivalente a una mezcla de calcosina y pirrotita. La lixiviación del metal blanco se lleva a cabo en dos etapas, la primera, de cinética rápida que corresponde al paso de calcosina a covelina, y luego, una segunda etapa, de cinética lenta que corresponde al paso de covelina a cobre disuelto.

El estudio realizado consistió en lixivitaciones de metal blanco a presión atmosférica con ácido clorhídrico y sulfúrico además de sulfato férrico como agente oxidante del sistema. Las variables de estudio fueron la concentración de ácido, concentración de sulfato férrico, tiempo de lixiviación, temperatura y tamaño de partícula de metal blanco, siendo las condiciones óptimas encontradas 2M de concentración de ácido tanto para el HCl como para el H_2SO_4 , 25 gpl de ion férrico, 6 hrs de lixiviación, 95°C y tamaño de partículas inferior a malla 325. Los porcentajes de extracción de cobre obtenidos bajo estas condiciones fueron de 83.2 % para las lixivitaciones con HCl y 79.42 % con H_2SO_4 .

En base a los resultados obtenidos se puede mencionar que la lixiviación de sulfuros de cobre a presión atmosférica es factible y se obtienen extracciones mayores al lixiviar con ácido clorhídrico. Además, al utilizar este ácido se pudo apreciar que la extracción no presenta grandes variaciones al modificar las variables de estudio, a diferencia de la lixiviación con ácido sulfúrico que es muy sensible a los cambios de las variables.

El análisis de DRX del metal blanco detectó la presencia de bornita, la cual al someterse a lixiviación con férrico formó calcopirita, lo cual es consistente con el estudio publicado por Dutrizac et al.



Abstract

One of the most important problems presented by metallurgical processes today is related to environmental pollution mainly in pyrometallurgical processes due to the elimination of SO₂, this forces smelters to treat the gases emitted and produce sulfuric acid. One of the most important SO₂ emission sources is the one associated with the conversion stage, due to the characteristics of the most used technology, pierce-smith converters. Therefore, other alternatives for extracting metals from sulphided minerals such as hydrometallurgical processes that have some environmental advantage by not generating SO₂ and avoiding the complexity of operating with zero emissions are being sought. In the present title report, a study of hydrometallurgical treatment of white metal, generated in the stage of fusion of copper concentrates and corresponding to a mixture of copper and iron sulphides with a stoichiometry equivalent to a mixture of calcosine, was carried out. and pyrrhotite. The leaching of the white metal is carried out in two stages, the first one, of fast kinetics that corresponds to the step of calcosine to coveline, and then, a second stage, of slow kinetics that corresponds to the passage of covelin to dissolved copper.

The study carried out consisted of leaching of white metal at atmospheric pressure with hydrochloric and sulfuric acid as well as ferric sulfate as an oxidizing agent of the system. The study variables were acid concentration, ferric sulfate concentration, leaching time, temperature and white metal particle size, with the optimum conditions being 2M acid concentration for both HCl and H₂SO₄, 25 gpl ferric ion, 6 hrs of leaching, 95 ° C and particle size less than 325 mesh. The percentages of copper extraction obtained under these conditions were 83.2% for leaching with HCl and 79.42% with H₂SO₄. Based on the results obtained, it can be mentioned that the leaching of copper sulfides at atmospheric pressure is feasible and greater extractions are obtained when leaching with hydrochloric acid. In addition, when using this acid it was possible to appreciate that the extraction does not present great variations when modifying the variables of study, unlike the leaching with sulfuric acid that is very sensitive to the changes of the variables. The XRD analysis of the white metal detected the presence of bornite, which upon being subjected to leaching with ferric formed chalcopyrite, which is consistent with the study published by Dutrizac et al.

Índice de contenidos

Nomenclatura.....	1
1.-Introducción	2
1.1.-Objetivo general.....	3
1.2.-Objetivos específicos.....	3
2.-Antecedentes teóricos	4
2.1.- Generalidades de la lixiviación	4
2.2.- Cinética de lixiviación	4
2.3.- Lixiviación de sulfuros	8
2.3.1.-Estabilidad de la calcosina.....	11
2.3.2Características del azufre elemental	12
2.3.3.-Efecto del ion férrico.....	14
2.4.-Estudios de lixiviación de calcosina y metal blanco.....	16
2.4.1.- Tratamiento Mt. Gordon copper Process	16
2.4.2.-Tratamiento de Herreros y colaboradores	17
2.4.3.-Proceso de tostación y lixiviación de metal blanco por Igor wilkomirsky	18
2.4.4.-Tratamiento de lixiviación en medio cloruro de Markovic	19
2.4.5.-Lixiviación de calcosina por Chu Yong Cheng y Frank Lawson.....	20
2.4.6.- Lixiviación de metal blanco en autoclave por dra. María Cristian Ruíz, dr. Rafael Padilla, Esteban Abarzúa.....	21
2.5.-Lixiviación de bornita	22
2.5.1.- Disolución de bornita en soluciones acidas con sulfato férrico	22
3.-Desarrollo experimental	24
3.1.-Caracterización del metal blanco.....	24
3.2.-Equipo experimental y procedimiento	25
3.3.- Condiciones experimentales y procedimiento de lixiviación:.....	27
4.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES	28
4.1.- Efecto del ion férrico	28
4.2.-Efecto del tamaño de partícula	29
4.3.- Efecto de la concentración del ácido	32
4.4.- Efecto de la temperatura	33
4.5.-Modelo cinético para la lixiviación de metal blanco.....	36
5.- conclusiones.....	43
6.- Bibliografía	45
7.- Anexos.....	46
7.1.- Difractogramas de las pruebas de lixiviación.....	46
7.2.- Análisis químico.....	50

7.3.- valores obtenidos para el modelo cinético.....	53
8.- Ejemplo de cálculos.....	56
8.1.- Preparación de la solución.....	56
8.2.- Cálculo del porcentaje de extracción de cobre.....	57
8.3.-cálculo energía de activación.....	57

Índice de Figuras

Figura 1: Partícula esférica reaccionando con control por transferencia de masa.....	5
Figura 2: Partícula esférica reaccionando con control químico.....	6
Figura 3: Partícula esférica reaccionando con control por difusión.....	7
Figura 4: Representación esquemática de la reacción de calcopirita con O ₂ en medio amoniacal.....	9
Figura 5: Disolución anódica de calcosina y covelina.....	10
Figura 6: Diagrama Eh-pH, sistema Cu-S-H ₂ O a 25°C, 1 atm y 0.1 M.....	11
Figura 7: Diagrama Eh- pH del sistema S-H ₂ O a 25°C, 1 atm, 0.1 M.....	13
Figura 8: Diagrama Eh-pH del sistema Fe- H ₂ O a 25°C, 0,1 M y 1 atm.....	14
Figura 9: Formación de la pila galvánica.....	15
Figura 10: Esquema tratamiento de metal blanco propuesto por herreros.....	18
Figura 11: Extracción de cobre vs tiempo del estudio de lixiviación en medio cloruro de metal blanco por Markovic.....	20
Figura 12: equipo de lixiviación.....	26
Figura 13: Efecto de la concentración del ion férrico en la lixiviación del metal blanco.....	28
Figura 14: Efecto del tamaño de partícula en la cinética de extracción de cobre en medio clorhídrico... ..	30
Figura 15: Efecto del tamaño de partícula en la cinética de extracción de cobre en medio sulfúrico..	31
Figura 16: Extracción de Cu vs concentración de ácido.....	32
Figura 17: Efecto de la variación de la temperatura.....	33
Figura 18: Reducción de ion férrico a ferroso vs temperatura.....	34
Figura 19: Variación de la concentración de ion férrico y ferroso en lixivaciones con HCl.....	35
Figura 20: Variación de la concentración de férrico y ferroso en lixivaciones con H ₂ SO ₄	35
Figura 21: Fracción reaccionada vs tiempo en medio clorhídrico.....	36
Figura 22: Fracción reaccionada vs tiempo en medio sulfúrico.....	36
Figura 23: Ajuste del modelo cinético de control químico de la segunda etapa de lixiviación con HCl	39
Figura 24: Ajuste del modelo cinético de control por difusión de reactivos a través del producto poroso en la segunda etapa de lixiviación con HCl.....	39
Figura 25: Ajuste del modelo cinético de control químico de la segunda etapa de lixiviación con H ₂ SO ₄	40
Figura 26: Ajuste del modelo cinético de control por difusión de reactivos a través del producto poroso en la segunda etapa de lixiviación con H ₂ SO ₄	40
Figura 27: Ln(k) vs 1/T*10 ³ (K) para las pruebas de lixiviación con HCl.....	41
Figura 28: Ln(k) vs 1/T*10 ³ (K) para las pruebas de lixiviación con H ₂ O ₄	41

Índice de tablas

Tabla 1: Análisis químico de la muestra de cabeza de metal blanco.....	24
Tabla 2: análisis DRX de la muestra de cabeza del metal blanco.....	24
Tabla 3: Resultados cualitativos mediante difracción de rayos X.	37



Nomenclatura

SX: Extracción por solvente

EW: Electrowining

PLS: Pregnant leaching solution, solución proveniente de lixiviación

α : Fracción de sólido reaccionado

C_B : Concentración de B en el seno de la solución

V_A : Volumen molar de A

σ : b/a es la razón estequiométrica

δ : Espesor de la capa límite

t: Tiempo de lixiviación

r_0 : Radio de la partícula inicial

k_l : Constante cinética específica de velocidad lineal(min^{-1})

k_p : Constante cinética específica de velocidad parabólica(min^{-1})

k_0 : Constante de frecuencia

T: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$ o K)

g: gramos

g/L: gramos por litro

Eh: potencial de oxidación



1.-Introducción

La metalurgia extractiva tiene como objetivo la extracción de metales valiosos desde la corteza terrestre, donde según sea la composición química del mineral se define el método extractivo a utilizar. Los minerales oxidados se tratan generalmente vía procesos hidrometalúrgicos mientras que los minerales sulfurados se recuperan por procesos pirometalúrgicos. En Chile la metalurgia extractiva se centra principalmente en la extracción de cobre, metal que se encuentra principalmente como sulfuro, siendo Chile el mayor productor de cobre del mundo.

Por tratarse de sulfuros de cobre se requieren tratamientos pirometalúrgicos para la extracción de este metal. Estos procesos se han visto afectados por las nuevas reformas ambientales debido a la gran contaminación, principalmente atmosférica, que provocan por la eliminación de SO_2 , entre otros gases, lo que provoca que las fundiciones deban tratar los gases emitidos y generar ácido sulfúrico para disminuir la concentración de SO_2 liberada a la atmósfera.

Por el problema ambiental y económico que significa el tratamiento de gases y generación de ácido sulfúrico se están buscando nuevas tecnologías y procesos de extracción de metales desde minerales sulfurados, siendo los procesos hidrometalúrgicos una alternativa atractiva asociada a la calidad de las plantas y debido a la disminución de los recursos de minerales lixiviables existe capacidad de lixiviar, SX y EW disponible para ser utilizado en otro tipo de minerales como los sulfuros sin tener la necesidad de inversión en nuevas plantas de tratamiento hidrometalúrgico.

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales usando soluciones acuosas u orgánicas. A diferencia de la pirometalurgia, los procesos hidrometalúrgicos permiten tratar minerales de baja ley y menas complejas, permiten la separación de metales con propiedades físicas o químicas similares y es una alternativa para los procesos de fusión-conversión de sulfuros ya que no eliminan SO_2 gaseoso a la atmósfera, disminuyendo así el impacto ambiental provocado por la recuperación desde un mineral sulfurado.

Los actuales procesos de fusión de concentrados de cobre en reactores de fusión como el convertidor teniente (CT) producen metal blanco, el que consiste principalmente de Cu_2S , FeS y

otros componentes en cantidades menores. La recuperación de cobre desde el metal blanco se lleva a cabo bajo el proceso de conversión donde además se obtiene SO_2 gaseoso. Esta etapa la principal responsable de dicho gas a la atmósfera, que como se mencionó anteriormente genera un problema de contaminación ambiental y por lo tanto surge la necesidad de buscar alternativas para este proceso que sean menos contaminantes.

La presente investigación busca realizar un estudio sobre la viabilidad de implementar procesos hidrometalúrgicos para la extracción de cobre desde el metal blanco y así proponer una alternativa al proceso de conversión. Se estudió la lixiviación de metal blanco a presión atmosférica y a bajas temperaturas (menores a 100°C) realizando lixiviación agitada en medio cloruro y sulfúrico.

1.1.-Objetivo general

Estudiar la lixiviación de metal blanco a presión atmosférica en medio cloruro y sulfúrico utilizando como agente oxidante el ion férrico a escala de laboratorio.

1.2.-Objetivos específicos

- Revisar el estado del arte sobre los estudio de lixiviación de metal blanco en medio cloruro y/o utilizando férrico como oxidante.
- Estudiar las condiciones óptimas de lixiviación de metal blanco a presión atmosférica, evaluando los siguientes parámetros: tiempo, tamaño de partícula, temperatura y concentración del ácido para obtener una lixiviación con los parámetros optimizados.

2.-Antecedentes teóricos

2.1.- Generalidades de la lixiviación

La lixiviación corresponde a la disolución selectiva de los componentes de interés de una mena o concentrado para obtener una solución acuosa que contenga al metal valioso (PLS) y un residuo insoluble conteniendo el material sin valor. Este proceso se lleva a cabo fundamentalmente por transferencia de masa entre el sólido y el líquido que puede ser en condiciones ambientales o a temperaturas elevadas y/o bajo presión.

2.2.- Cinética de lixiviación

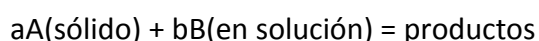
Normalmente los minerales son sólidos de baja porosidad por lo que las reacciones de disolución ocurren en una superficie claramente definida (interfase o frente de reacción), y no en todo el volumen del sólido. Además, si la velocidad de reacción es la misma en toda dirección, las partículas de sólido varían su tamaño pero conservan su forma a medida que avanza la reacción.

En el proceso global de la transformación del sólido pueden presentarse las siguientes etapas⁽¹⁾:

- Transferencia de masa (difusión) de reactivos y productos entre el seno de la solución y la superficie externa de la partícula sólida.
- Difusión de reactivos y productos a través de un producto de reacción poroso (o residuo de reacción) cuyo espesor aumenta con el avance de la reacción.
- Reacción química entre el (los) reactivo (s) en solución y el sólido en la superficie de reacción.

Transferencia de masa entre una superficie sólida y líquida

Considerando el caso de una partícula esférica no porosa que reacciona isotrópicamente, sin dejar productos sólidos según la reacción



Si al transporte del reactivo B hacia la superficie del sólido, a través de una capa límite de espesor δ es la etapa controlante, la situación que muestra en la Figura 1:

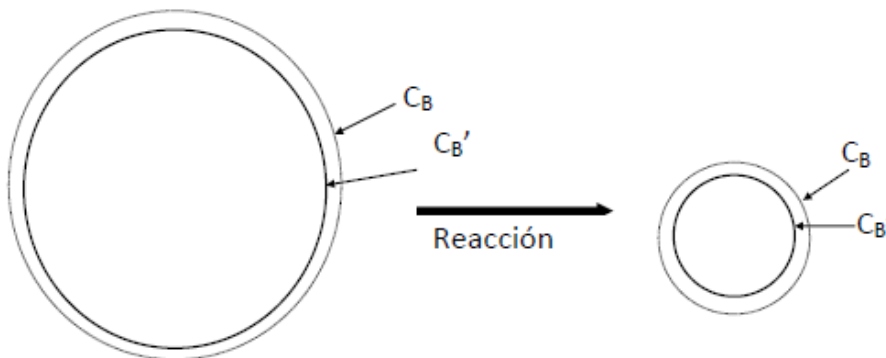


Figura 1: Partícula esférica reaccionando con control por transferencia de masa. ⁽¹⁾

La velocidad de reacción puede expresarse como ⁽¹⁾:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi r^2 D}{\sigma} \frac{dC_B}{dr} = \frac{-4\pi r^2 (C_B - C_{BS})}{\sigma \delta}$$

La ecuación cinética que representa el modelo con $C_B = \text{cte}$ en el transcurso de la reacción es ⁽¹⁾:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{V_A D C_B}{r_0 \sigma \delta} t = \frac{k_1 C_B}{r_0} t = kt$$

Donde,

α = fracción reaccionada.

V_A = volumen molar.

D = coeficiente de difusión.

C_B = concentración de B en el seno de la solución.

r_0 = radio inicial de la partícula.

δ = espesor de la capa límite.

$\sigma = b/a$ es la razón estequiométrica.

k_1 = constante específica de velocidad lineal.

n_A = número de moles de A que quedan en la partícula al tiempo t de la reacción.

C_{BS} = concentración de B en la interfase sólido-líquido.

El valor de k_1 es independiente de la geometría de la partícula sólida, por lo tanto la velocidad de avance de la interfase de reacción también será la misma independiente de la geometría de las partículas.

Control químico reacción de primer orden

Consideremos la ecuación general (anterior) para el caso de control químico con reacción de primer orden como se muestra en la Figura 2:

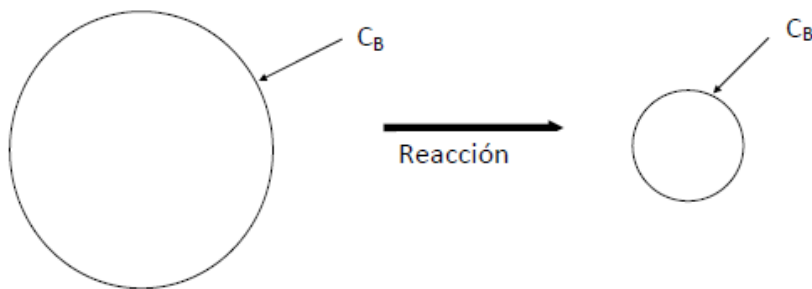


Figura 2: Partícula esférica reaccionando con control químico. ⁽¹⁾

Para condiciones de concentración constantes la ecuación cinética que representa el modelo es ⁽¹⁾:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_1 C_B}{r_0} t = kt$$

Con

$$k = \frac{k_1 C_B}{r_0}$$

Donde,

α = fracción reaccionada.

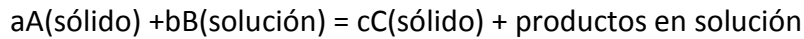
C_B = concentración de B en el seno de la solución.

r_0 = radio inicial de la partícula.

k_1 = constante específica de velocidad lineal.

Control por difusión a través de un sólido poroso

Considerando ahora la reacción de una partícula esférica densa, cuando el control de la reacción es la difusión de reactivos a través de un producto o residuo sólido poroso y la reacción general como sigue:



Y si se considera que el producto formado ocupa el mismo volumen que la fracción de sólido que ha reaccionado significaría que la porosidad en el producto compensaría por la masa neta removida durante la lixiviación y el centro de reacción continua moviéndose hacia el interior de la partícula manteniendo aproximadamente la misma forma de la partícula original. Esto puede aplicarse en muchos casos a la lixiviación de menas oxidadas y sulfuradas como también a la reacción de partículas minerales puros, resultando un núcleo recesivo de sólido no reaccionado con una capa de material poroso alrededor como lo muestra la Figura 3:

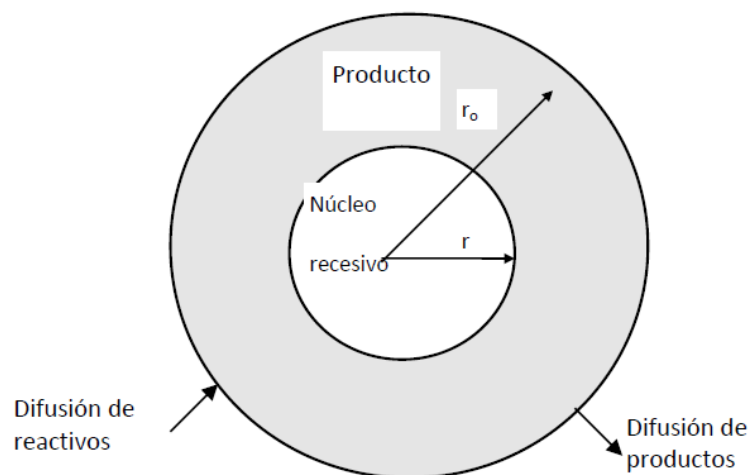


Figura 3: Partícula esférica reaccionando con control por difusión a través de una capa de producto poroso. ⁽¹⁾

Suponiendo que la velocidad de movimiento del núcleo recesivo es mucho más lenta que la velocidad de difusión del reactivo y, por lo tanto, se puede considerar que el núcleo es estacionario para los efectos del gradiente de concentración de la especie en difusión la ecuación cinética que representa el modelo es ⁽¹⁾:

$$1 - \frac{2}{3}a - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{2V_A D_E C_B}{r_0^3 \sigma} t = \frac{2k_p C_B}{r_0^2} t = kt$$

Donde,

α = fracción reaccionada.

V_A = volumen molar.

D = coeficiente de difusión.

C_B = concentración de B en el seno de la solución.

r_0 = radio inicial de la partícula.

σ = b/a es la razón estequiométrica.

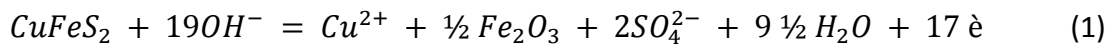
k_p = constante específica de velocidad parabólica.

2.3.- Lixiviación de sulfuros

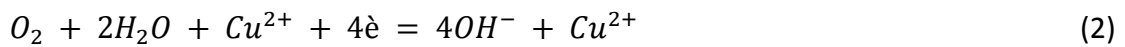
A diferencia de los óxidos, la mayoría de los sulfuros son semiconductores y sus resistividades eléctricas son lo suficientemente bajas como para que los electrones se muevan libremente en el sólido. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, los procesos de disolución de minerales sulfurados son de naturaleza electroquímica. La idea es que se produzca la oxidación del azufre contenido en la especie mineralógica para hacerlo soluble y así poder eliminarlo como sulfato o azufre elemental. Para esto se utilizan agentes oxidantes como oxígeno, agua oxigenada, ion férrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, gas cloro disuelto, hipoclorito de sodio y otros.

Existen dos pares redox que pueden ser operativos en este tipo de procesos, el primero es un par de corrosión y comprende una sola fase sólida que contiene en su superficie (que puede ser discontinua, es decir, varias partículas), zonas catódicas y anódicas, donde ocurren las semireacciones que están en cortocircuito debido a la naturaleza semiconductor del sulfuro. Como resultado el sistema desarrolla un potencial mixto del cual su corriente neta es cero, es decir, la corriente catódica es igual pero de signo opuesto a la corriente anódica. El segundo tipo es un par galvánico donde se incluyen dos o más fases sólidas. Las reacciones anódicas y catódicas ocurren en las superficies de fases diferentes. Las dos superficies deben estar en contacto por medio de un conductor eléctrico.

Un ejemplo de un par de corrosión es la lixiviación de calcopirita con oxígeno en soluciones amoniacales, donde la semi-reacción anódica es la disolución de la calcopirita ⁽¹⁾:



La semi reacción catódica es la reducción de O_2 :



Reacción que es catalizada por el Cu^{2+} .

La hematita, producida por la reacción anódica, produce una reducción del área anódica efectiva llevando a la pasivación del mineral.

La Figura 4 esquematiza este mecanismo de lixiviación:

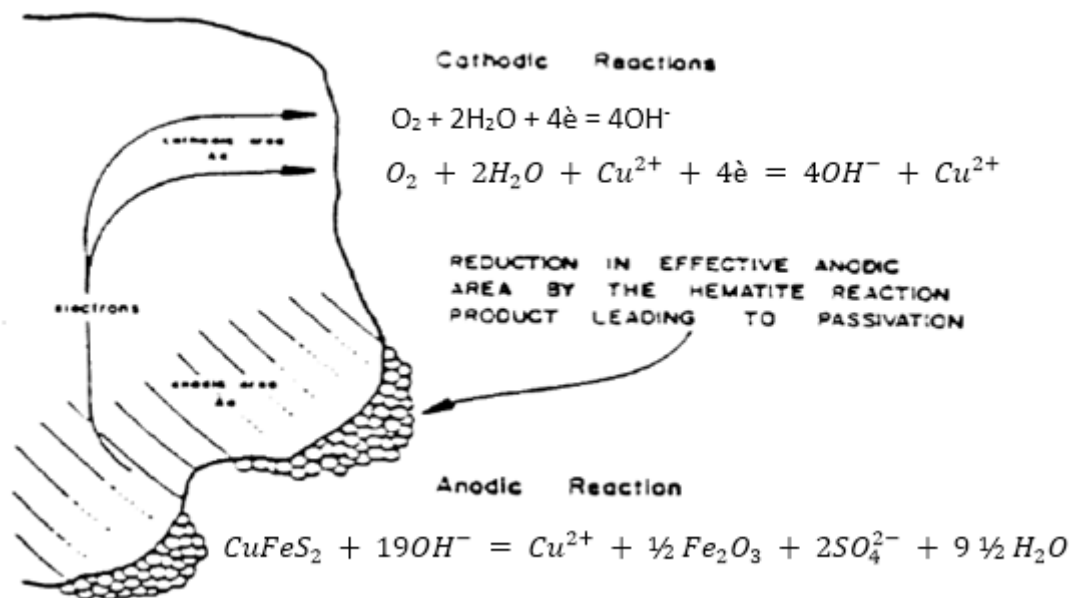
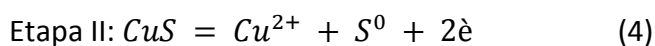
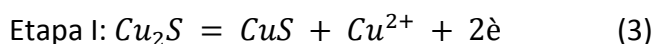


Figura 4: Representación esquemática de la reacción de calcopirita con O_2 en medio amoniacal.
(1)

Como ejemplo para ilustrar el par redox galvánico se puede utilizar la reacción de calcosina en medio ácido, reacción que ocurre en dos etapas secuenciales:



Lo anterior se ilustra en la Figura 5:

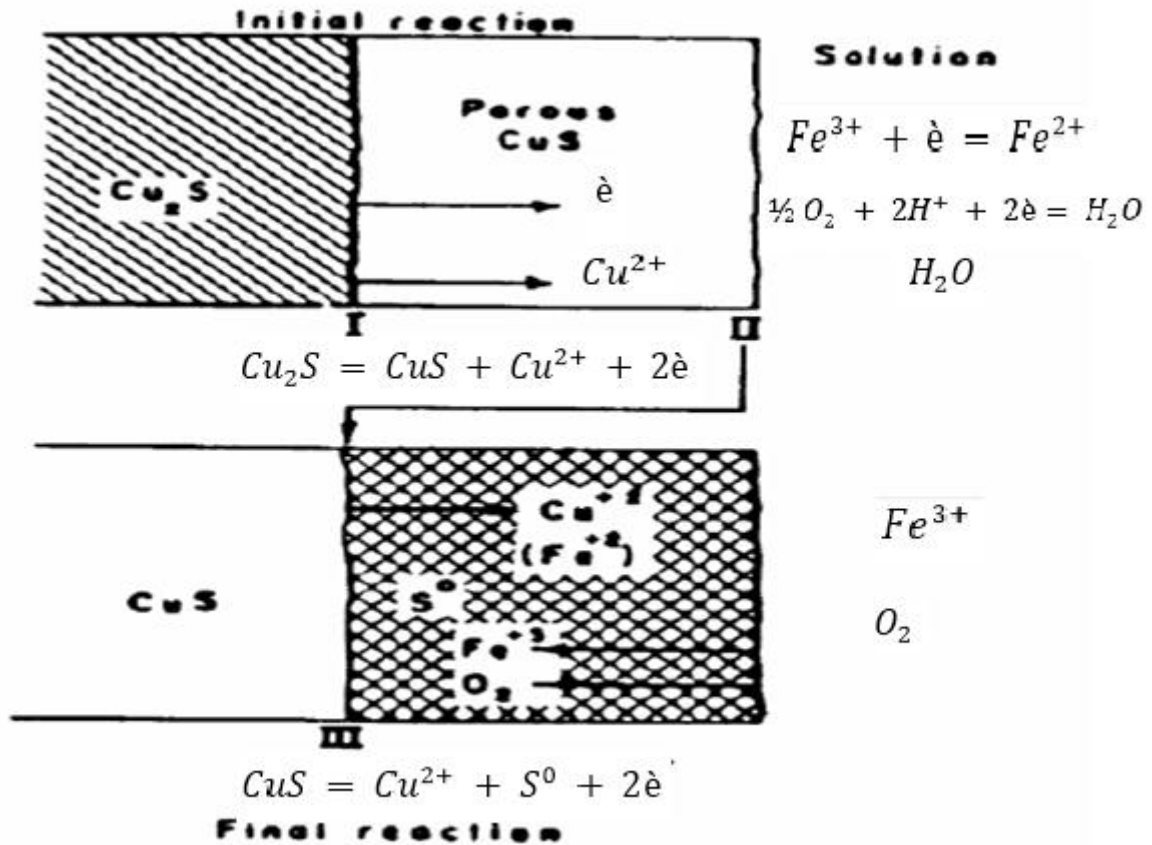
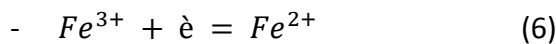
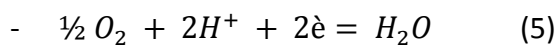


Figura 5: Disolución anódica de calcosina y covelina. ⁽¹⁾

La primera etapa de esta reacción representa un par galvánico. La reacción anódica ocurre en la interfase Cu_2S/CuS , mientras que la reacción catódica ocurre en la interfase $CuS/solución$. La reacción catódica depende del oxidante usado, por ejemplo:



Se puede observar que se produce azufre elemental en la segunda etapa, el cual no es conductor, por lo que el oxidante debe difundir a través de esta capa de azufre, lo cual resulta un retardo en la cinética. A bajas temperaturas y presión las dos etapas ocurren en secuencia, debido a que la segunda etapa es muy lenta. Sin embargo, en lixiviación a presión a alta temperatura y concentración de oxidante las dos etapas ocurren en simultáneo.

2.3.1.-Estabilidad de la calcosina

El diagrama tensión- pH que se muestra en la Figura 6 corresponde al diagrama Cu-S-H₂O, en este se pueden observar las zonas de estabilidad de la calcosina y covelina y los demás minerales involucrados.

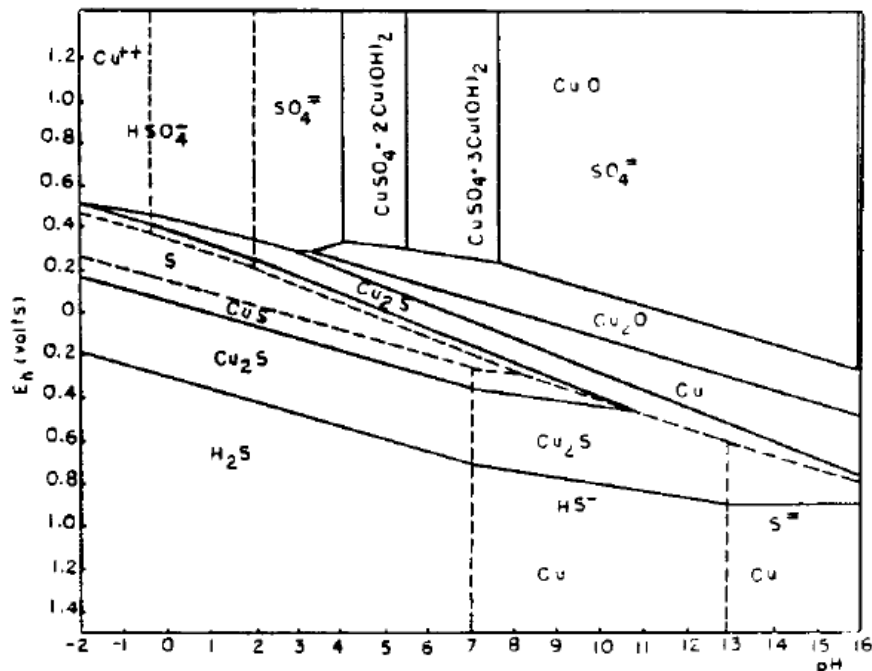


Figura 6: Diagrama Eh-pH, sistema Cu-S-H₂O a 25°C, 1 atm y 0.1 M. ⁽¹⁾

Del diagrama se puede observar que los minerales oxidados, excepto la cuprita, solo necesitan condiciones de acidez para disolverse, mientras que los minerales sulfurados necesitan condiciones ácidas-oxidantes, esto quiere decir a altos potenciales de oxidación y bajo pH. El azufre presente en los minerales se oxida parcialmente a azufre elemental o es completamente disuelto para formar ácido sulfúrico.

Se puede predecir que la calcosina no puede coexistir en equilibrio con azufre elemental (no tienen ninguna zona de estabilidad común). Para lograr su disolución esta debe reaccionar a covelina que si puede coexistir en equilibrio con el azufre elemental.

De acuerdo al diagrama una lixiviación de sulfuros de cobre en medio ácido-oxidante arrojaría como resultado Cu²⁺ y HSO₄⁻ o SO₄²⁻, sin embargo, esto no ocurre en la práctica.

2.3.2.-Características del azufre elemental

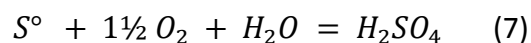
El azufre elemental, S°, es un elemento sólido no metálico, insípido, inodoro, de color amarillo intenso conformado por anillos octogonales. Se encuentra en el grupo 16 de la tabla periódica, su número atómico es 16 y su masa atómica es de 32,064. Los átomos de S° están unidos entre sí mediante enlaces covalentes mientras que los anillos se juntan mediante fuerzas de Van Der Waals.⁽²⁾

Las formas alotrópicas del azufre elemental son dos: el azufre rómbico, conocido también como azufre alfa (α), transformándose lentamente a los 95 °C a azufre monoclinico, llamado también azufre beta (β), ambas formas alotrópicas son insolubles en agua y muy solubles en disulfuro de carbono (CS₂).

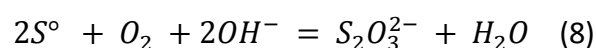
El azufre elemental al estar en su forma monoclinica comienza a fundirse a los 119,5 °C formando un fluido amarillo, mientras que si el azufre rómbico es calentado rápidamente sin dejarlo transformar a la forma monoclinica se fundirá a los 112,8 °C conservando la estructura de anillo octogonal. Para temperaturas superiores la estructura de anillos se destruye lentamente formando cadenas largas hasta que a los 160 °C la transformación se completa observándose un líquido rojo marrón oscuro muy viscoso. La viscosidad sigue aumentando hasta cerca de los 180 °C y entonces comienza a bajar producto de que las cadenas largas empiezan a romperse haciendo más fluido el líquido.

Reacción de Oxidación del Azufre Elemental

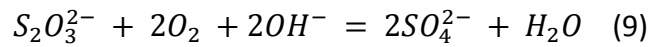
El S° es estable en medio ácido, pero se oxida lentamente en medio neutro o alcalino a temperaturas por sobre los 150°C y en presencia de oxígeno formando ácido sulfúrico según la reacción ⁽²⁾:



La oxidación del azufre elemental en medio neutro o alcalino ocurre con la formación de productos intermedios representados por la siguiente reacción ⁽²⁾:



Luego se van produciendo progresivamente distintas especies oxidadas de azufre: $S_2O_3^{2-}$ / $S_nO_6^{2-}$ / $S_2O_6^{2-}$ / $S_2O_4^{2-}$ / SO_2^{2-} / las cuales todas terminan oxidándose en anión sulfato SO_4^{2-} . Según (2):



En medio ácido en cambio el azufre elemental con oxidantes como el ácido nítrico reacciona formando ácido sulfúrico, y a temperaturas altas el ácido sulfúrico también lo ataca formando anhídrido sulfuroso (2):

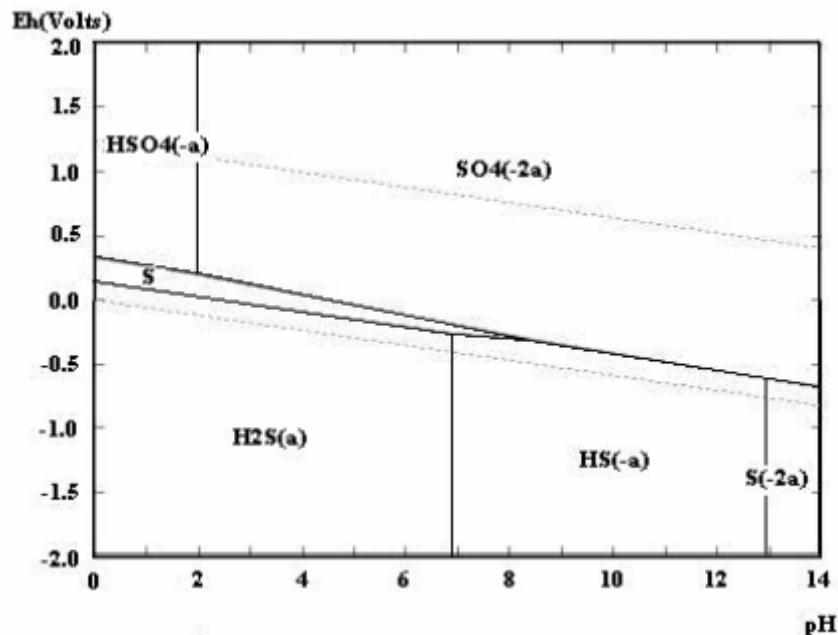
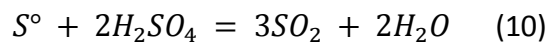


Figura 7: Diagrama Eh- pH del sistema S-H₂O a 25°C, 1 atm, 0.1 M. (2)

La figura 7 muestra el diagrama Eh-pH del azufre a 25°C, donde se puede ver que el campo de estabilidad del azufre elemental es muy pequeño sujeto a condiciones levemente ácidas a levemente reductoras a pH menor a 8. Se puede observar que el ion sulfato es la especie casi estable en todo el rango del pH, excepto en condiciones fuertemente ácidas en donde es estable el ion bisulfato. Bajo condiciones reductoras predominan las especies H₂S, HS⁻, y S²⁻.

2.3.3.-Efecto del ion férrico

El diagrama Eh-pH del sistema Fe-H₂O de la figura 8 nos muestra el rango de estabilidad del ion férrico además de otras especies.

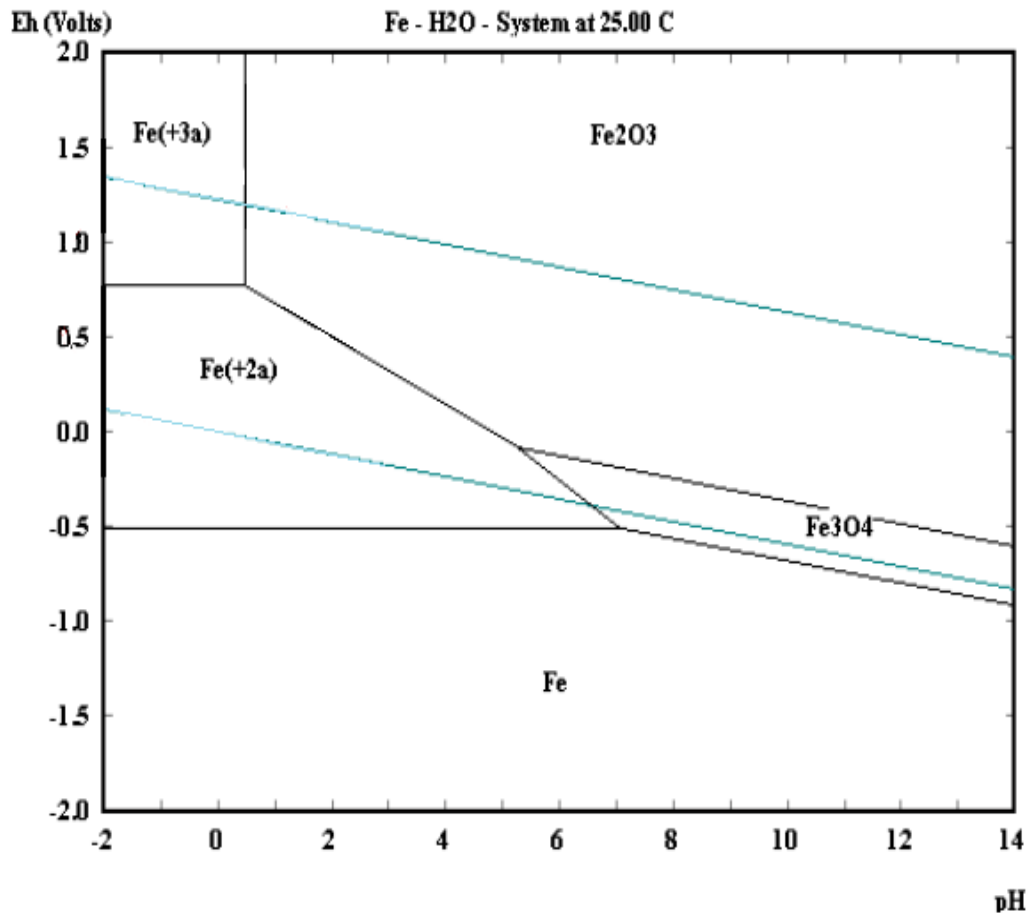


Figura 8: Diagrama Eh-pH del sistema Fe- H₂O a 25°C, 0,1 M y 1 atm. ⁽³⁾

De la Figura 8 podemos observar que las soluciones férricas poseen altos potenciales de oxidación y son estables a pH bajos, menor a 1. Siendo el potencial de la reacción de reducción del ion férrico a ferroso 0.77 voltios.

Al observar este diagrama junto con el diagrama de estabilidad para la calcosina en la Figura 6 podemos predecir que es termodinámicamente posible la oxidación de sulfuros de cobre por soluciones férricas. Esto se puede observar en la esquina superior izquierda de los diagramas donde puede apreciar la formación de una pila galvánica, entre el Fe³⁺/CuS y Fe³⁺/Cu₂S, lo cual nos indica un proceso espontáneo, el que se ilustra de manera más gráfica en la Figura 9:

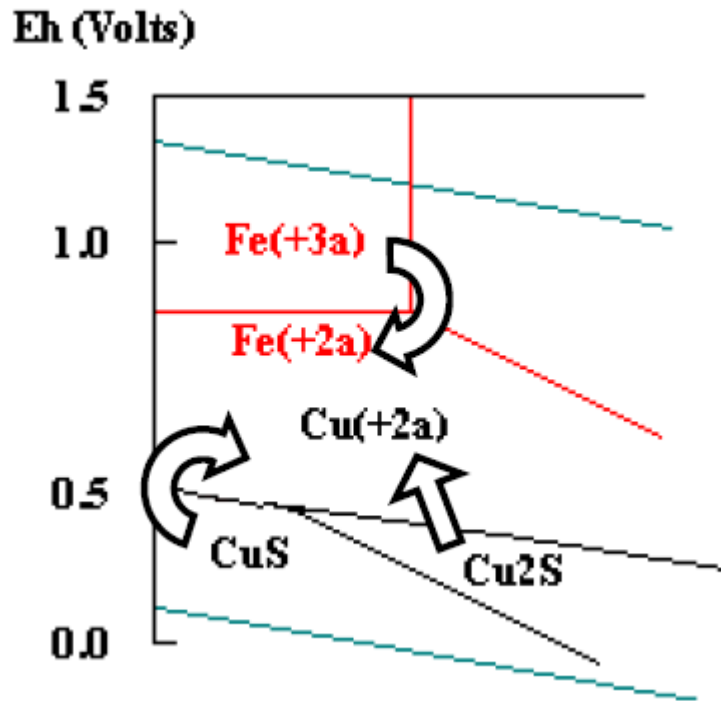
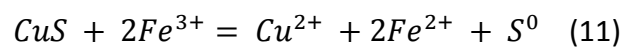


Figura 9: Formación de la pila galvánica. ⁽³⁾

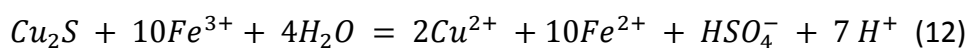
En la Figura 9 se pueden observar la zona de estudio en el diagrama Eh-pH en la lixiviación de la calcosina presente en el metal blanco, donde la reacción anódica corresponde a la disolución de la calcosina por etapas, para la etapa I corresponde la reacción (3) y la etapa II la reacción (4). La reacción catódica corresponde a la reducción del férrico a ferroso, reacción (6).

En la práctica la disolución de covelina, CuS, en este medio produce azufre elemental y muy poco sulfato. La reacción principal que ocurre es ⁽³⁾:



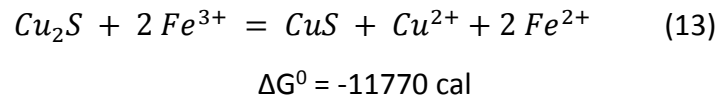
$$\Delta G^0 = -7770 \text{ cal}$$

Similarmente, la oxidación de la calcosina, Cu₂S, a iones cúpricos y bisulfato es muy favorable termodinámicamente ⁽³⁾:



$$\Delta G^0 = -79482 \text{ cal/mol}$$

En realidad la oxidación de Cu_2S en presencia de iones férricos ocurre principalmente de acuerdo a la siguiente reacción, aún cuando esta es menos favorable ⁽³⁾:



El ion férrico como oxidante se ha estudiado desde los años setenta principalmente para su aplicación en la lixiviación de minerales oxidados de uranio, derivando en forma rápida a la recuperación de metales desde minerales sulfurados, debido a la semejanza de ambos tipos de procesos obteniendo resultados favorables en los que se logra un menor tiempo de lixiviación para obtener mismas recuperaciones similares a aquellas obtenidas en lixivitaciones con oxígeno como oxidante, por ende se comprueba que el ion férrico es mejor oxidante que el oxígeno⁽³⁾. Con respecto a las condiciones oxidantes requeridas para disolver los sulfuros secundarios, tales como la calcosina y la covelina, en medio ácido ambas especies poseen una estabilidad en condiciones neutras y de oxidantes suaves. A bajos valores de pH se requieren potenciales de oxidación entre 0.2 y 0.4 Volts (ESH) para convertir los sulfuros de cobre en azufre y cobre soluble, y teniendo en cuenta que el ion férrico al reducirse a ion ferroso tiene un potencial de 0.771 Volts (ESH), se logra solubilizar cobre a partir de sulfuros a bajos pH.

2.4.-Estudios de lixiviación de calcosina y metal blanco.

Entre estudios desarrollados de lixiviación de calcosina y metal blanco tenemos la lixiviación a presión de minerales calcosíticos desarrollados por Mt. Gordon copper Process ⁽⁴⁾, los estudios realizados por Herreros ⁽⁵⁾, Chu Young Cheng y Frank Lawson ⁽⁶⁾, Markovic ⁽⁷⁾, Wilkomirsky ⁽⁸⁾ con metal blanco y Esteban Abarzúa Díaz ⁽⁹⁾.

2.4.1.- Tratamiento Mt. Gordon copper Process

En el año 2002 se implementó el Mt. Gordon copper Process por la necesidad de tratar minerales calcosíticos, con el que se obtuvieron 50.000 Ton/año de cobre catódico. La lixiviación de la calcosina se realiza en dos etapas en medio férrico, la primera etapa consiste en la lixiviación de esta con sulfato férrico formando como productos sulfato de cobre, hierro y covelina. En la

segunda etapa se lixivia la covelina con sulfato férrico formando azufre elemental y recuperando todo el cobre desde el mineral. El ion férrico es regenerado por oxidación (con oxígeno) in-situ en autoclave. Ambas etapas se llevan a cabo a temperaturas entre 77 y 80 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos y una presión total de 7.7 bar, con una presión parcial de oxígeno de 4.2 bar para la oxidación y disolver así directamente el cobre desde el mineral. El proceso es seguido por SX/EW de cobre desde la solución de lixiviación.

La recuperación de cobre con este tratamiento varía entre 91 y 93% dependiendo de la mineralogía de la alimentación y además durante la operación se presenta una reacción de disolución de la pirita, principal impureza del mineral, la cual podría oxidarse entre 2 y 3%.

2.4.2.-Tratamiento de Herreros y colaboradores

Herreros y colaboradores ⁽⁵⁾ estudiaron la cinética de disolución de metal blanco y calcosina natural a presión atmosférica con cloro molecular generado por la reacción de hipoclorito de sodio con ácido clorhídrico. Para la alimentación del proceso se utilizó metal blanco con un 76% de cobre y calcosina natural con un 73,4% de cobre. La lixiviación se llevó a cabo en un reactor de vidrio esférico en el cual por las reacciones entre el hipoclorito de sodio y el ácido clorhídrico se genera el cloro molecular. Como resultado se obtuvo una completa disolución del cobre para bajas temperaturas, con un máximo de 40°C y 60 minutos de tiempo de reacción. Para este caso se encontró que la velocidad de la reacción está determinada principalmente por la concentración de cloro y su cinética es determinada por el transporte de masa, en donde el comportamiento del metal blanco en lixiviación es similar a la calcosina natural.

Otra observación importante es que la presencia de cloro molecular favorece la lixiviación de metal blanco pero el ion cloruro presenta un efecto negativo en la disolución producto de la formación de iones tricloruro generado por la reacción entre el ion cloruro y cloro molecular.

Los resultados de este método se pueden resumir en una alta recuperación de cobre (se disuelve la totalidad de este) desde metal blanco a temperaturas relativamente bajas entre 8 y 40°C y tiempos cortos que van desde 30 a 60 min aproximadamente, esto se debe posiblemente a la rápida disolución de la capa de azufre formada durante la reacción, puesto se transforma completamente en ácido sulfúrico (según la reacción de lixiviación). A medida que aumenta la

temperatura el tiempo de reacción disminuye y además se concluyó que a pH menores a 1,2 se obtuvo la mayor recuperación tiempos cortos de lixiviación.

La reacción que ocurre es:



Que corresponde a la formación de cloro por la reacción entre el hipoclorito de sodio y el ácido clorhídrico. Las reacciones de lixiviación de la calcosina corresponden a las reacciones (3) y (4).

El esquema del tratamiento es el siguiente:

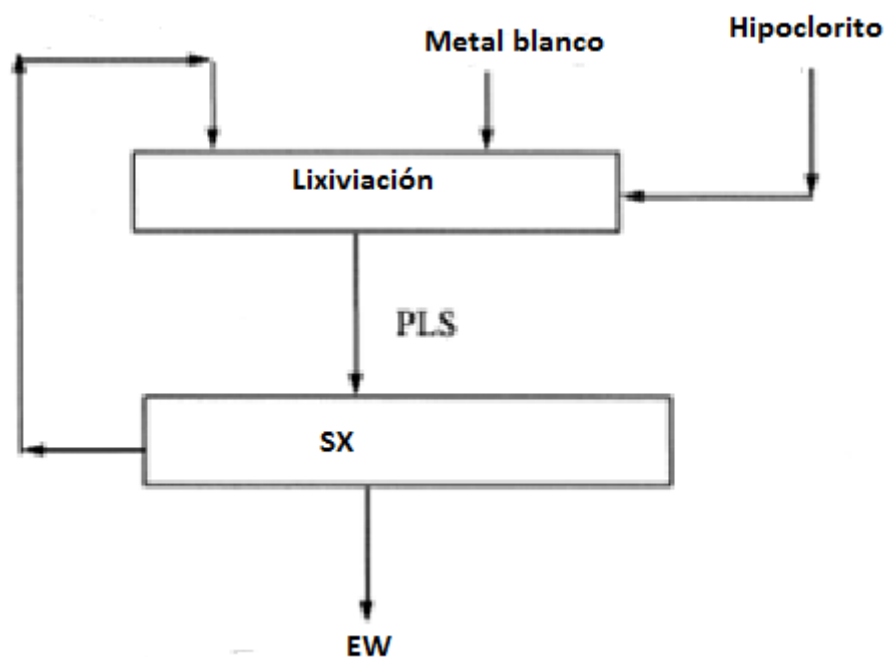


Figura 10: esquema tratamiento de metal blanco propuesto por herreros.

2.4.3.-Proceso de tostación y lixiviación de metal blanco por Igor wilkomirsky

El tratamiento propuesto por Wilkomirsky ⁽⁸⁾ contempla el granallado con un chorro de agua y molienda del eje o metal blanco para luego someterlo a tostación a muerte a 800 °C con oxígeno o aire enriquecido. La tostación genera una calcina que contiene una mezcla de óxidos, tales como, óxido de cobre (CuO), óxido de hierro (Fe₂O₃) y ferrita cúprica (CuFe₂O₄).

Posteriormente la calcina es sometida a lixiviación por 4 hr a 35 °C con electrolito agotado con una concentración de ácido sulfúrico de 160 gpl con una recuperación de cobre del 8% desde el eje y 97,1% desde el metal blanco, cuya solución cargada debe ser tratada por SX o intercambio iónico para recuperar el cobre. Debido a la formación de ferrita cúprica en la tostación, la cual no se disuelve con ácido sulfúrico, el residuo de lixiviación debe retornarse al horno de fusión para recuperar el contenido de cobre.

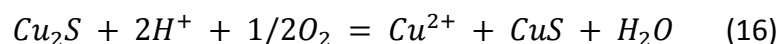
2.4.4.-Tratamiento de lixiviación en medio cloruro de Markovic

Markovic ⁽⁷⁾ estudió la lixiviación en medio cloruro de la calcosina a presión atmosférica. Utilizando ácido clorhídrico (HCl) y cloruro de sodio (NaCl) se generó el medio cloruro. La solución fue calentada hasta los 80 °C y fue oxigenada por 30 minutos antes de comenzar la lixiviación. El tiempo de reacción fue de 240 minutos. La lixiviación de la calcosina se produjo en dos etapas donde las reacciones se muestran a continuación:

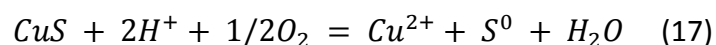
Las reacciones de disolución de la calcosina corresponden a las reacciones (3) y (4) que corresponden a las reacciones anódicas de la etapa I y II respectivamente, la reacción catódica corresponde a ⁽⁷⁾:



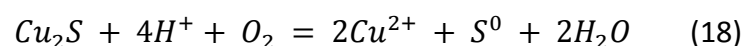
Para la etapa I la reacción global corresponde a ⁽⁷⁾:



Y para la etapa II la reacción global corresponde a ⁽⁷⁾:



Reacción global de lixiviación ⁽⁷⁾:



Los resultados se pueden observar en la Figura 11:

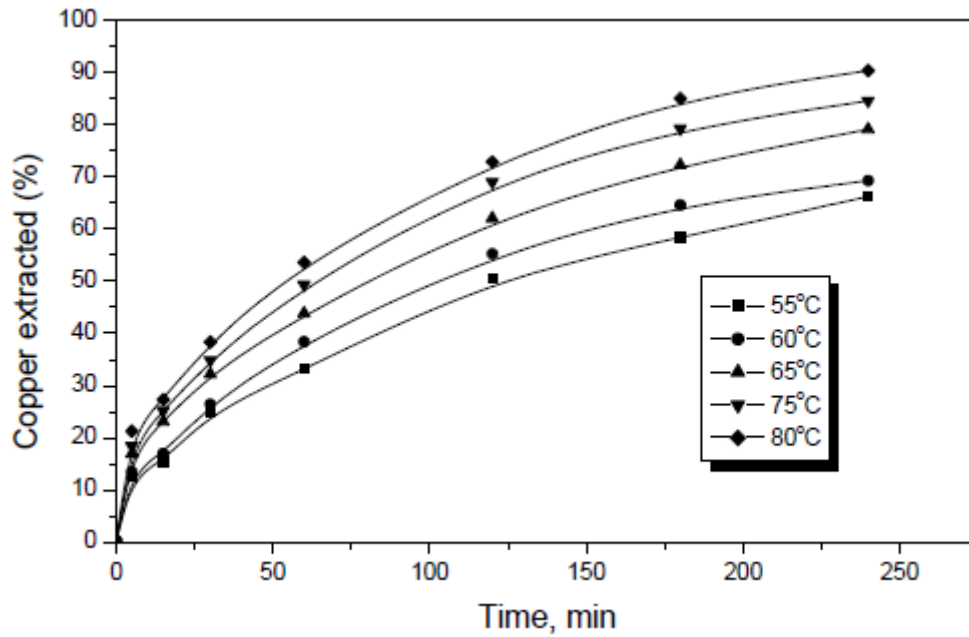


Figura 11: gráfico % extracción de cobre vs tiempo del estudio de lixiviación en medio cloruro de metal blanco por Markovic ⁽⁷⁾.

En la figura 11 se puede observar que la recuperación aumenta con la temperatura alcanzando un máximo de 90% en 240 minutos a 80°C.

Finalmente se concluyó que inyectar oxígeno al sistema previo a la lixiviación no tiene gran influencia sobre la recuperación de cobre y que el papel de los iones cloruros es prevenir que el azufre elemental se deposite sobre la covelina para que pueda reaccionar completamente, ya que el azufre al depositarse sobre la covelina bloquea la área de reacción afectando así a la recuperación de cobre.

2.4.5.-Lixiviación de calcosina por Chu Yong Cheng y Frank Lawson

Chu Yong Cheng y Frank Lawson ⁽⁶⁾ estudiaron la lixiviación de la calcosina en medio sulfato-cloruro con soluciones oxigenadas encontrando que en el proceso de disolución de la calcosina se forman una serie de compuestos intermedios y que en condiciones experimentales se disuelve en dos etapas, la primera de ellas corresponde a la disolución de Cu_2S formando CuS

mientras que en la segunda etapa la covelina se disuelve formando azufre elemental y cobre soluble.

Luego de analizar los residuos de lixiviación se encontró que el mecanismo durante la primera etapa es complicado debido a que los iones cuprosos deben difundir desde la superficie de la partícula a través de una serie de productos sólidos intermedios formados para ser oxidados a iones cúpricos. La lixiviación en esta etapa es rápida debido a que los iones cuprosos difunden a través de los productos intermedios de calcosina y son oxidados a su estado divalente. La limitante de esta etapa es la difusión del oxígeno a través de la capa límite líquida alrededor de la superficie de reacción de la partícula ya que este reacciona con los iones cuprosos y por consecuencia su concentración en la superficie de la partícula es prácticamente cero.

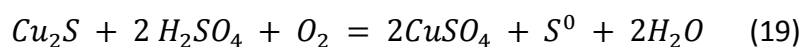
La segunda etapa de la lixiviación procede de forma paralela a la primera pero mucho más lenta. Durante esta etapa la covelina reacciona dejando una capa de azufre elemental alrededor de la partícula de covelina no reaccionada. La velocidad de lixiviación de la covelina en esta segunda etapa es controlada inicialmente por la reacción química superficial y luego por un control mixto, es decir, por reacción química superficial y por difusión a través del producto poroso.

Se encontró que la presencia de hierro en la solución acelera la cinética de disolución de cobre de la misma manera que la presencia de iones cloruro.

2.4.6.- Lixiviación de metal blanco en autoclave por dra. María Cristian Ruíz, dr. Rafael Padilla, Esteban Abarzúa.

El estudio de la lixiviación de metal blanco en autoclave por dra. María Cristina Ruíz et al ⁽⁹⁾, propone desarrollar un nuevo proceso hidrometalúrgico para tratar metal blanco, el cual es atractivo desde el punto de vista ambiental, ya que no produce contaminación por SO₂ y permite simplificar el actual proceso de fusión de concentrados.

El objetivo del estudio fue determinar las condiciones óptimas de la disolución de metal blanco en soluciones ácidas y altas presiones de oxígeno, cuya reacción de lixiviación de metal blanco en este medio está dada por:



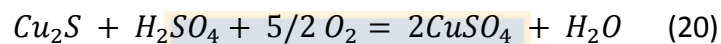
Las pruebas de lixiviación se realizaron principalmente con muestras de tamaño -200+270 # entre temperaturas de 105 °C y 150 °C y se estudió el efecto de las siguientes variables; presión

parcial de oxígeno, temperatura, concentración de H_2SO_4 , tiempo, tamaño de partícula y agitación.

Los resultados obtenidos indican que la presión de oxígeno, la agitación, el tamaño de partícula y el ácido sulfúrico no tienen un efecto significativo en la disolución de metal blanco. Mientras que la temperatura y el tiempo son las variables más importantes del proceso.

Se encontró que a bajas temperaturas la cinética de disolución de metal blanco es lenta, mientras que al aumentar la temperatura hasta los 105 °C se obtiene una rápida y total extracción de cobre.

En 90 minutos de lixiviación a 150 °C para un tamaño de partícula de -200+270 # a 0.2 M de H_2SO_4 , 10 atm de presión parcial de oxígeno y 600 rpm se obtuvo un 100% de extracción de cobre. Sin embargo, a esta temperatura el azufre elemental es casi totalmente oxidado a sulfato, es decir, la reacción dominante en este sistema sería:



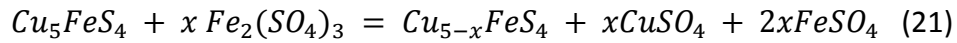
El estudio cinético muestra que la lixiviación de metal blanco procede secuencialmente en dos etapas. En la primera etapa la lixiviación es muy rápida y el mecanismo es del tipo par galvánico entre la partícula no reaccionada y la covelina formada.

En la segunda etapa la covelina se disuelve para producir cobre en solución y azufre elemental. En esta etapa el control de la reacción está dado por la difusión de oxígeno a través de la capa de azufre formado sobre la partícula de covelina. Se determinó que la energía de activación es de 26.44 kcal/mol para el rango de temperatura de 105 °C a 150 °C.

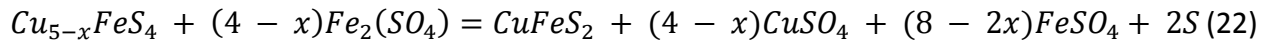
Cuando se agregó 5 g/L de sulfato ferroso a la solución de lixiviación la partícula de metal blanco se disolvió rápidamente y se formó más cantidad de azufre elemental, debido probablemente a que los iones ferrosos se oxidan generando iones férricos que son más efectivos que el oxígeno en la lixiviación de metal blanco. Sin embargo, este efecto solo se pudo apreciar a una temperatura de 110 °C.

2.5.-Disolución de bornita en soluciones acidas con sulfato férrico

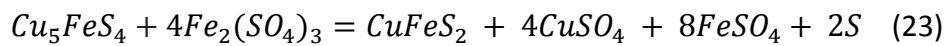
Dutrizac, R. J. C. McDonald, y T. R. Ingraham estudiaron la lixiviación de bornita en medio ácido utilizando sulfato férrico como agente oxidante a temperaturas que van desde 5 °C hasta 94 °C. Concluyeron que la disolución ocurre en dos etapas; la primera consta de formación de bornita no estequiométrica con hasta 25% de deficiencia de cobre. Según la siguiente reacción.



Luego, en la segunda etapa, la bornita no estequiométrica se convierte en calcopirita y azufre elemental en la superficie de la bornita según la siguiente reacción



La reacción global del paso de bornita a calcopirita corresponde a:



Concluyeron además que a temperaturas inferiores a 35 °C la reacción sigue la cinética parabólica y se detiene en la etapa de bornita no estequiométrica. A temperaturas más altas, continúa hasta calcopirita y sigue la cinética lineal. Tanto el proceso parabólico como el lineal tienen energías de activación de 5 a 6 kcal por mol. El proceso es controlado por la difusión a través de un sólido poroso.

La bornita natural y sintética se disuelve por el mismo proceso para todas las temperaturas.



3.-Desarrollo experimental

El trabajo experimental fue desarrollado en el laboratorio de piro-hidrometalurgia del departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción. A continuación se desarrollara una descripción de los equipos, materiales y reactivos utilizados.

3.1.-Caracterización del metal blanco

Primeramente el mineral fue sometido a molienda con un mortero y luego separado por tamizaje con un ro-tap hasta alcanzar una granulometría 100 % bajo 325 mallas Tyler. Para las pruebas de efecto de tamaño de partícula además se utilizaron las mallas 100 y 200. Luego de esto se tomó una muestra representativa como muestra de cabeza, la cual fue enviada a análisis químico donde se obtuvo la siguiente composición:

Tabla 1: Análisis químico de la muestra de cabeza de metal blanco.

Especie	Porcentaje en peso (%)
Cu	62,5
Fe	4,83
S	19,1
As	0,076

Además de esto la muestra de cabeza fue enviada a análisis de DRX (difracción de rayos X) al laboratorio de Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) obteniendo los siguientes resultados presentados en la Tabla 2:

Tabla 2: análisis DRX de la muestra de cabeza del metal blanco.

Muestra	Mineralogía cualitativa				
	Cu ₂ S (calcosina)	Cu ₅ FeS ₄ (bornita)	Fe ₃ O ₄ (magnetita)	S (azufre)	CuFeS ₂ (calcopirita)
FB Cabeza	***	**	*		

Donde *** = Fase muy abundante, ** = Fase abundante, * = Fase minoritaria, Tr = Fase traza, ? = Fase dudosa.

De los resultados del análisis químico y DRX podemos observar que el cobre es el mineral con mayor cantidad en la muestra, además este se encuentra en la forma de calcosina y en menor grado como bornita. No existe presencia de azufre elemental por ende este debe encontrarse formando los sulfuros.

3.2.-Equipo experimental y procedimiento

Para las pruebas de lixiviación se utilizó un reactor pyrex esférico de 2 L, un equipo de agitación mecánica que incluye el motor de agitación y el agitador, una plancha calefactora y un termómetro. El equipo de lixiviación montado con las partes mencionadas se muestra a continuación en la siguiente imagen:



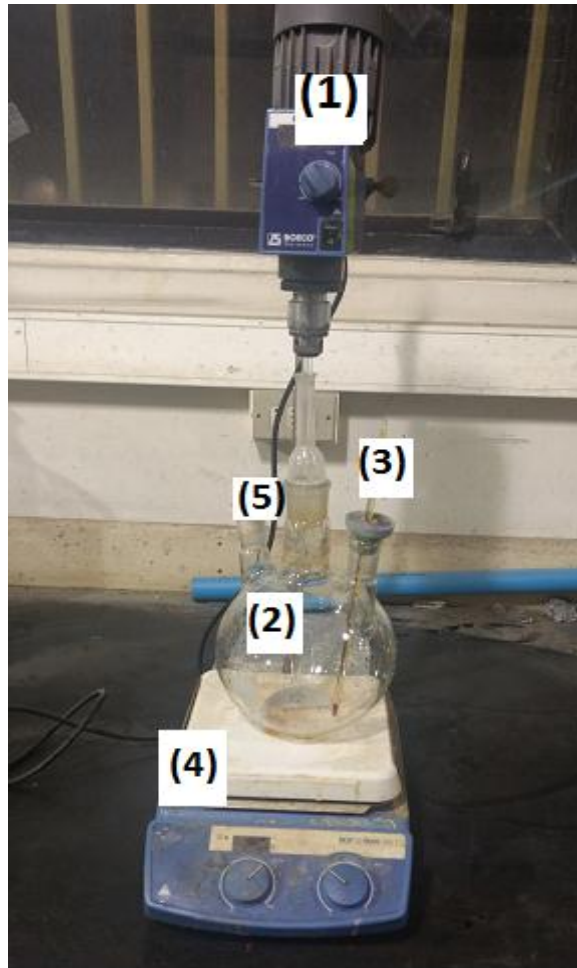


Figura 12: equipo de lixiviación. (1) Motor de agitación, (2) reactor pyrex esférico, (3) termómetro, (4) plancha calefactora, (5) tapón.

El equipo de lixiviación empleado permite un mínimo de pérdida de agua por evaporación.

Otros materiales utilizados fueron:

- Ácido clorhídrico 37% en masa
- Ácido sulfúrico 95-97% en masa
- Sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$
- Papel filtro 125 mm
- Agua destilada
- Matraz kitasato
- Bomba de vacío
- Embudo
- Tapones

3.3.- Condiciones experimentales y procedimiento de lixiviación

Las pruebas de lixiviación se realizaron en un volumen de 400 ml de solución con concentración de ion férrico, ácido clorhídrico y sulfúrico, temperatura y tamaño de partículas variables.

Las condiciones de lixiviación fueron las siguientes:

- Concentración ácido : 12.5, 18.75 y 25 gpl
- Fe(III): 2, 12, 25 y 35 gpl
- Temperatura : 50, 65, 80 y 95°C
- Razón sólido/líquido: 1/40
- Tiempo : 1, 2, 4, 6 y 12 h
- Masa solido prueba (metal blanco) :10 g
- Granulometría: -100+200, -200+325,-325 #

Primero se preparó la solución con la cantidad de sulfato férrico y volumen de ácido para obtener la concentración deseada de cada componente y se enrasó con agua destilada. Luego se calentó agitando la solución hasta la temperatura de trabajo en el reactor pyrex esférico. Una vez estabilizada la temperatura se agregó el metal blanco (10 g) y junto con esto se comenzó a cronometrar el tiempo de reacción. Terminado dicho tiempo es enfriada la solución en un baño María frío para luego ser filtrado utilizando la bomba de vacío, el matraz de kitasato y el papel filtro.

El papel filtro con el queque lavado (residuo de la lixiviación) es secado en un horno a 60 °C para luego pesar en una balanza analítica el residuo sólido no reaccionado. El pH de la solución fue medido antes de agregar el metal blanco y posterior al filtrado.

Finalmente, se midió el volumen final del PLS para luego obtener una muestra líquida y otra sólida que fueron enviadas a análisis químico.

Este procedimiento se hizo de la misma forma para ambos ácidos, así poder comparar la recuperación de cobre obtenida con cada uno.

Para el estudio de cada una de las variables se realizaron pruebas de lixiviación cambiando la variable de estudio según las condiciones propuestas anteriormente.

4.- RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de lixiviación realizadas con metal blanco con el correspondiente análisis y discusión de estos.

Para las pruebas de lixiviación se utilizaron 10 gr de metal blanco en un volumen de solución de 400 ml y se estudió el efecto de la concentración del ion férrico, tamaño de partícula del metal blanco, temperatura y concentración de ácido.

Las recuperaciones de cobre se obtuvieron a partir del análisis químico de la solución cargada con este elemento y el residuo sólido. Posteriormente mediante un balance de materia de cobre con los resultados del análisis se determinó el porcentaje de extracción.

4.1.- Efecto del ion férrico

Para el estudio del efecto del ion férrico se realizaron pruebas de lixiviación de metal blanco con un tamaño de partícula menor a 325 malla, temperatura del sistema de 95°C, concentración del ácido de 25 gpl, un tiempo de reacción de 6 h y 10 g de metal blanco.

Los resultados obtenidos se pueden observar en Figura 13.

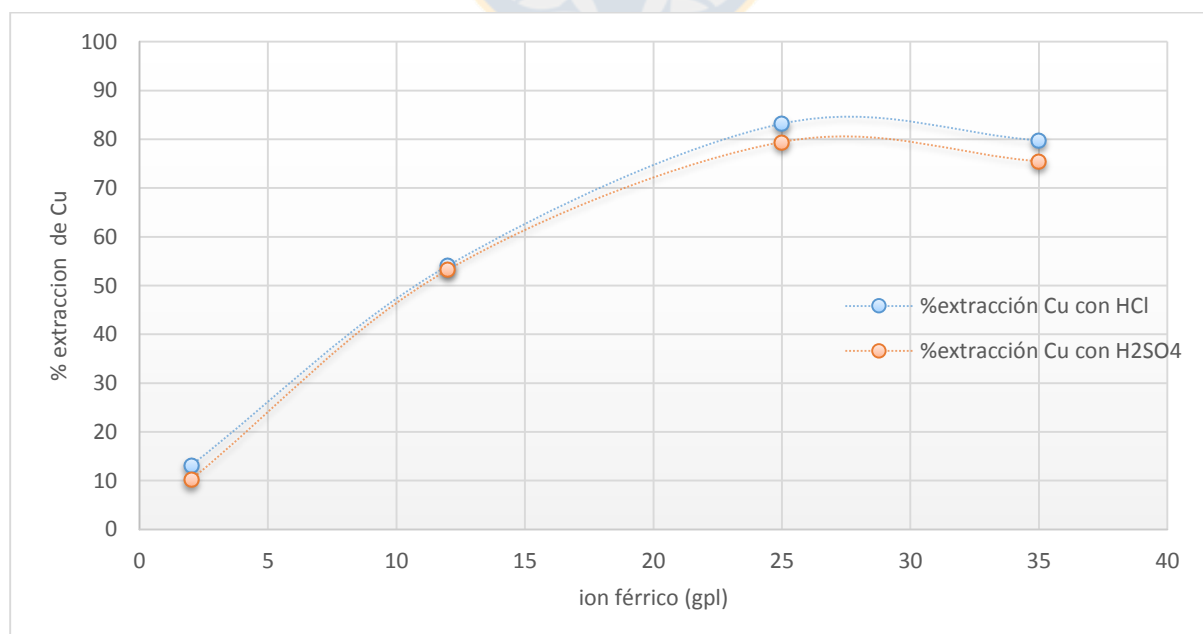


Figura 13: Efecto de la concentración del ion férrico en la lixiviación del metal blanco. Bajo condiciones de 95°C de temperatura, tiempo de lixiviación de 6 h, tamaño del metal blanco bajo malla 325 y 25 gpl de H₂SO₄ y HCl.

Se puede apreciar que el efecto del ion férrico proveniente del sulfato férrico incide de forma importante sobre la extracción de cobre. Al aumentar la concentración de férrico desde 2 gpl hasta 25 gpl la extracción de cobre incrementa desde 13,11 % a 83,2 % en medio clorhídrico y desde 10.2 % a 79.42 % en medio sulfúrico, esto nos indica que el férrico es un buen oxidante del metal blanco, por lo que su presencia favorece la disolución de este.

Tanto con ácido clorhídrico como con sulfúrico la máxima extracción se alcanzó con 25 gpl de férrico, al seguir aumentando la cantidad de este la extracción no aumentó sino que se mantuvo, ya que se estaba muy por encima de la cantidad teórica necesaria. La cantidad teórica de férrico necesaria para las reacciones de lixiviación son 3.35 g (8.375 gpl) de férrico para la disolución de calcosina y 1.56 g (3.9 gpl) para el paso de bornita a calcopirita, en total 4.91 g (12.275 gpl), cantidad menor a 10 g (25 gpl) utilizada para lograr las máximas extracciones.

4.2.-Efecto del tamaño de partícula

Para el estudio del efecto del tamaño de partícula en la lixiviación del metal blanco se realizaron pruebas de 1, 2, 4 y 6 horas con cada uno de los ácidos (clorhídrico y sulfúrico) para los diferentes tamaños.

Luego de moler el mineral con un mortero fue separado por tamizaje utilizando las mallas 100, 200 y 325 obteniendo los siguientes tamaños de metal blanco: -100+200 mallas, -200+325 mallas y -325 mallas.

Las condiciones para las pruebas de lixiviación fueron 95 °C de temperatura del sistema, 25 gpl de concentración del ácido utilizado, 25 gpl de férrico, volumen de 400 ml de solución y 10 g de metal blanco por cada prueba de lixiviación.

El efecto del tamaño de partícula en las pruebas de lixiviación con ácido clorhídrico se puede observar en la Figura 14:

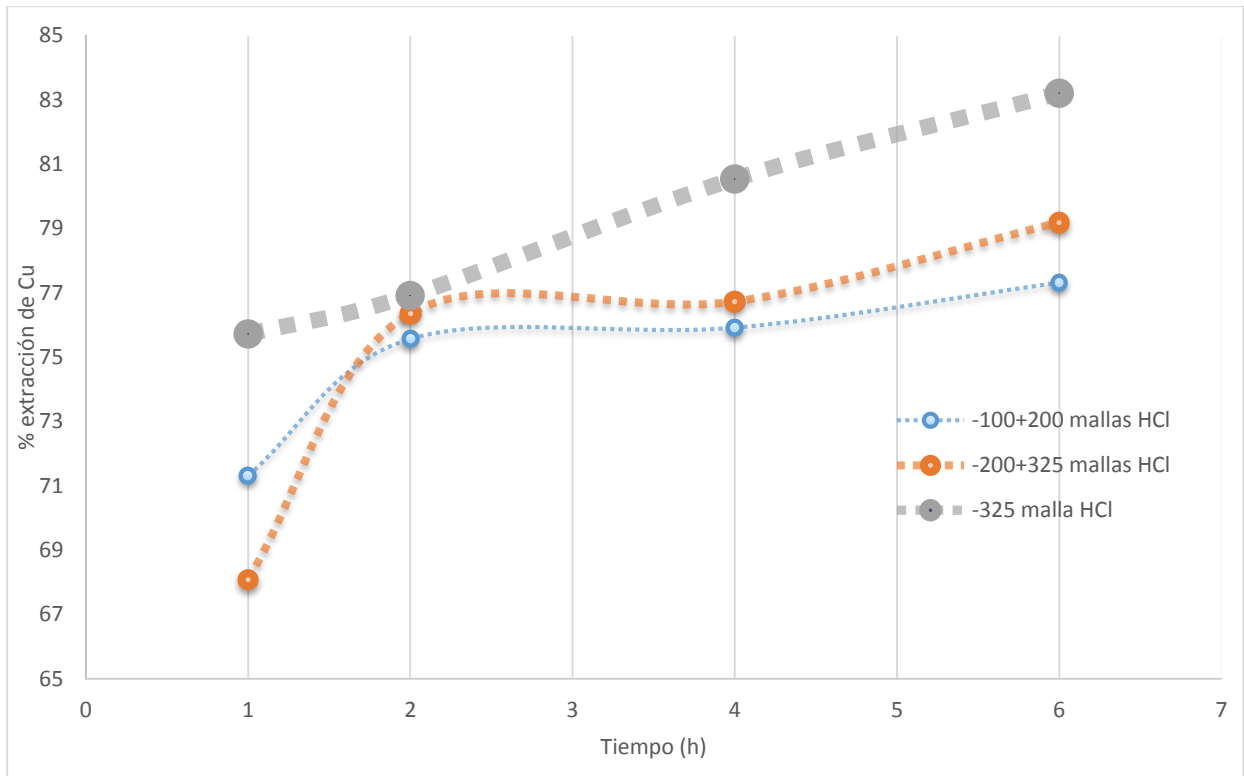


Figura 14; Efecto del tamaño de partícula en la cinética de extracción de cobre en medio clorhídrico. HCl 25 gpl, 25 gpl férrico, 95°C de temperatura y 4 hrs de lixiviación.

Como se esperaba se observan mayores extracciones para tamaños más finos de metal blanco. En general se observa un aumento cercano al 1% en la extracción de cobre al pasar del tamaño -100/+200 al tamaño -200/+325 y un aumento cercano al 4% al pasar de -200/+325 al tamaño -325 mallas. La cinética de lixiviación es rápida en la primera hora para disminuir drásticamente a tiempos mayores. Este efecto podría tener relación con la lixiviación principalmente de calcocina al inicio y covelina posteriormente.

El efecto del tamaño de partícula en las pruebas de lixiviación con ácido sulfúrico se puede observar en la figura 15:

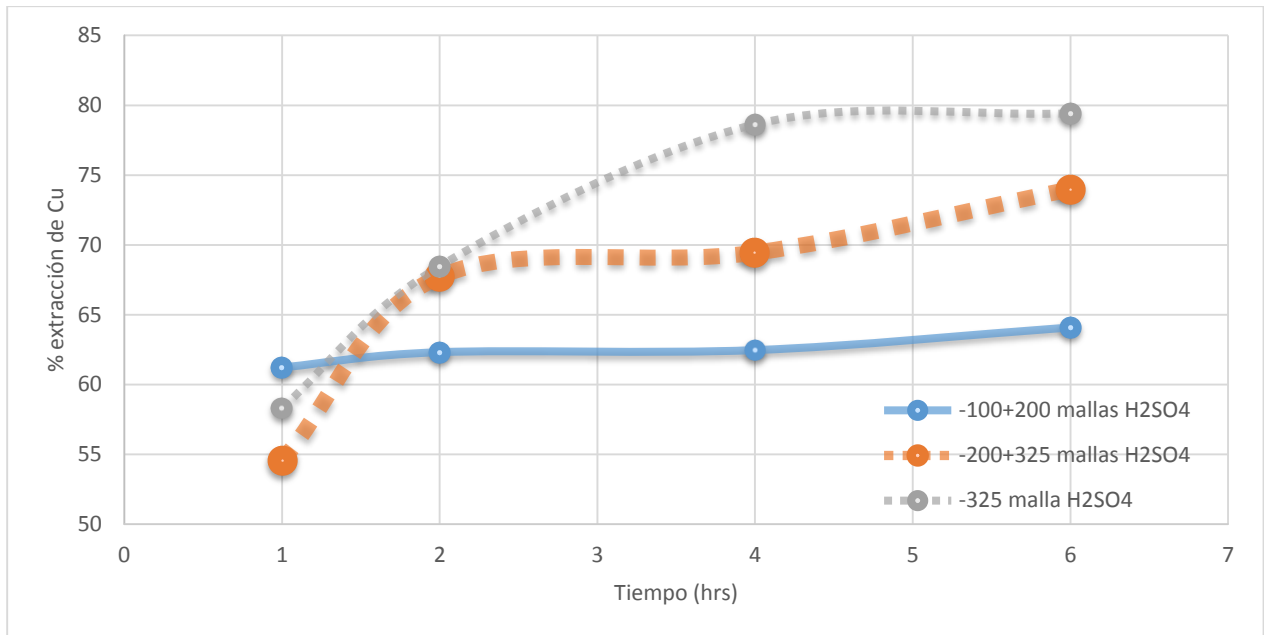


Figura 15: Efecto del tamaño de partícula en la cinética de extracción de cobre en medio sulfúrico. H_2SO_4 25 gpl, 25 gpl de férrico, 95 °C de temperatura y 4 hrs de lixiviación.

Al igual que en el caso de lixiviación en medio clorhídrico, el porcentaje de extracción aumenta al disminuir el tamaño de la partícula pero con niveles de extracción inferiores. Esto confirma el efecto del cloruro en la cinética de lixiviación de sulfuros. Se observa además, que en medio sulfúrico y tiempos más prolongados, se produce una mayor diferencia en la extracción de cobre para los diferentes tamaños. Esto indica que el efecto pasivante producido en la lixiviación de la covelina es más notorio a tamaños más gruesos.

El incremento en la extracción de cobre al disminuir el tamaño de la partícula se debe al aumento del área efectiva de reacción, ya que hay una mayor cantidad de superficie de contacto disponible para dar lugar a las reacciones lo que favorece la disolución del cobre y su extracción.

Al comparar los resultados obtenidos en las pruebas de lixiviación realizadas con cada ácido se puede mencionar que el ácido clorhídrico lixivia de mejor manera al metal blanco que el ácido sulfúrico logrando mejores extracciones de cobre, además presenta menor variación en la extracción al cambiar el tamaño de partícula del metal blanco y con respecto al tiempo de lixiviación, vale decir, la lixiviación de metal blanco en medio sulfúrico es más sensible a cambios de tamaño de partícula.

4.3.- Efecto de la concentración del ácido

Para el estudio de la concentración de ácido se realizaron pruebas de lixiviación variando la cantidad del ácido utilizado manteniendo las demás variables. Para llevar a cabo este estudio se utilizaron concentraciones de 12.5 gpl, 18.75 gpl y 25 gpl de ácido clorhídrico y sulfúrico en lixiviaciones de 4 h, tamaño de partícula inferior a malla 325, temperatura de sistema de 95 °C, 25 gpl de férrico y 10 g de metal blanco.

Los resultados obtenidos para el estudio del efecto de la concentración de ácido se observan en la figura 16:

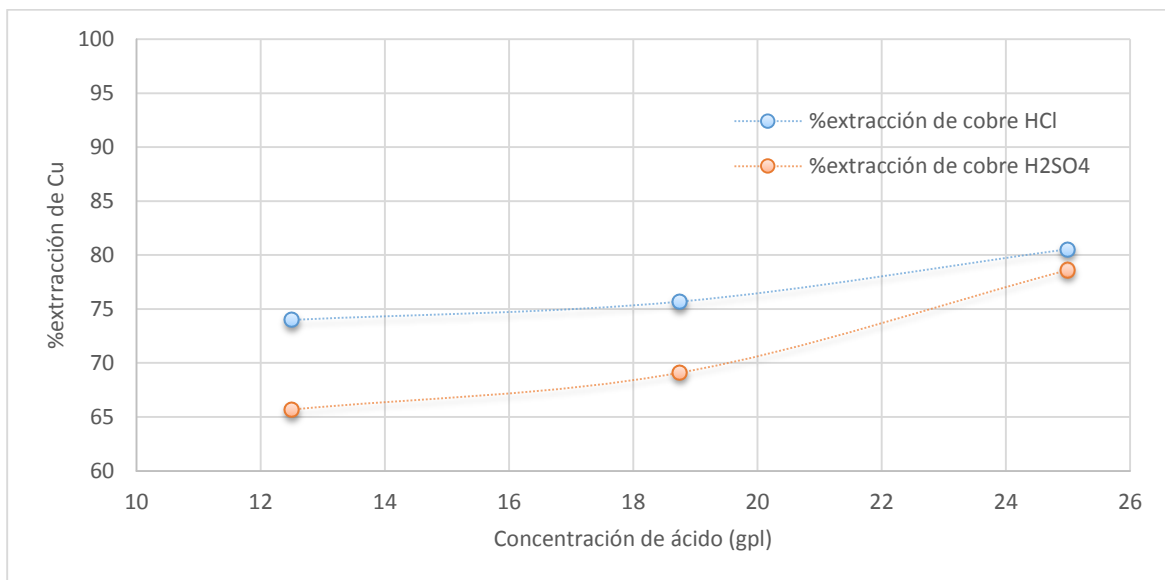


Figura 16: Extracción de Cu vs concentración de ácido. Bajo 95 °C, tamaño del metal blanco inferior a malla 325, tiempo de lixiviación de 4 h, 25 gpl de férrico y 10 gr de metal blanco.

De la Figura 16 podemos observar que el porcentaje de extracción de Cu aumenta al incrementar la concentración del ácido, esto se debe a que al aumentar la acidez del sistema disminuye el pH favoreciendo la reacción de lixiviación del metal blanco.

Según el diagrama de estabilidad del sistema Cu-S-H₂O de Figura 8, a pH bajos y en condiciones oxidantes el cobre es estable en su forma iónica como Cu²⁺ y es favorable la disolución de cobre desde la calcosina presente en el metal blanco en presencia de un oxidante como el ion férrico.

Al analizar y comparar las extracciones de cobre entre las pruebas con cada ácido podemos observar que el ácido clorhídrico posee recuperaciones más altas con respecto a los resultados obtenidos para el ácido sulfúrico. Esto se puede explicar considerando el estudio de Markovic⁽⁷⁾ el cual concluyó que el papel de los iones cloruro es prevenir que el azufre elemental

se deposite sobre el covelina para que esta pueda reaccionar completamente, ya que el azufre al depositarse sobre la covelina bloquea la área de reacción afectando así a la recuperación de cobre, además, Herreros⁽⁵⁾ encontró que la presencia de iones cloruro ayudarían a la disolución de la capa de azufre elemental que se forman sobre la covelina generando así mayores extracciones.

Considerando lo anterior, la presencia de iones cloruro tiene un efecto favorable en la cinética de la disolución de la covelina a ion cúprico.

4.4.- Efecto de la temperatura

Para el estudio del efecto de la temperatura se realizaron pruebas de lixiviación a diferentes temperaturas, estas fueron 50 °C, 65 °C, 80 °C y 95 °C manteniendo fijas las demás variables en 25 gpl la concentración del ácido utilizado, 4 h el tiempo de lixiviación, 25 gpl de férrico y 10 gr de metal blanco. Se realizaron las mismas pruebas de lixiviación para cada ácido donde solo cambio el ácido utilizado.

Los resultados obtenidos de extracción de cobre para la variación de temperatura fueron se muestran en el siguiente figura 17:

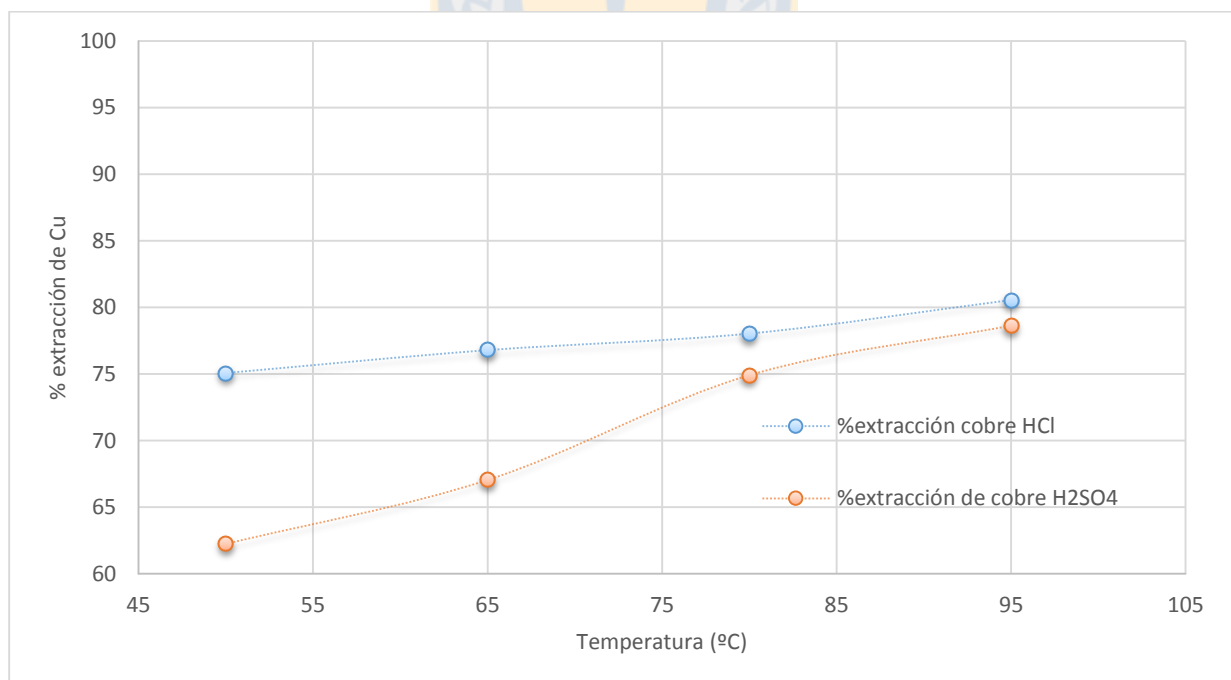


Figura 17; Efecto de la variación de la temperatura (% de extracción de Cu vs Temperatura) bajo condiciones de 25 gpl concentración de ácido, 4 h de tiempo de lixiviación, 25 gpl de férrico, tamaño de partícula inferior a malla 325 y 10 g de metal blanco.

Podemos observar a partir del gráfico que el porcentaje de extracción de cobre aumenta a medida que se aumenta la temperatura del sistema, lo que se debe a que el incremento de temperatura mejora la velocidad o cinética de reacción, en este caso reacciones de lixiviación.

Las recuperaciones de cobre son más altas en medio cloruro que en medio sulfúrico para todas las temperaturas estudiadas, con respecto a la temperatura podemos mencionar que para la lixiviación con ácido clorhídrico el aumento del porcentaje de extracción de cobre es pequeño a temperaturas bajas, casi 1 % de diferencia entre las pruebas de 50 °C y 65 °C y aproximadamente 2 % entre las pruebas de 65 °C y 80 °C. Para altas temperaturas el aumento de la extracción fue cercano a un 5 % entre 80 °C y 95 °C alcanzando una extracción de 80.54 % de Cu.

En el caso del medio sulfúrico si bien es menor la extracción lograda, el crecimiento de esta es mayor entre cada prueba realizada, es decir, es más susceptible a cambios al variar la temperatura del sistema logrando recuperaciones de Cu entre los 62.25 % y 78.63 %.

La figura 18 muestra cómo afecta la temperatura en la reducción del ion férrico a ferroso. Podemos apreciar que la reducción aumenta con la temperatura y es mayor con HCl lo cual se correlaciona bien con la extracción de cobre.

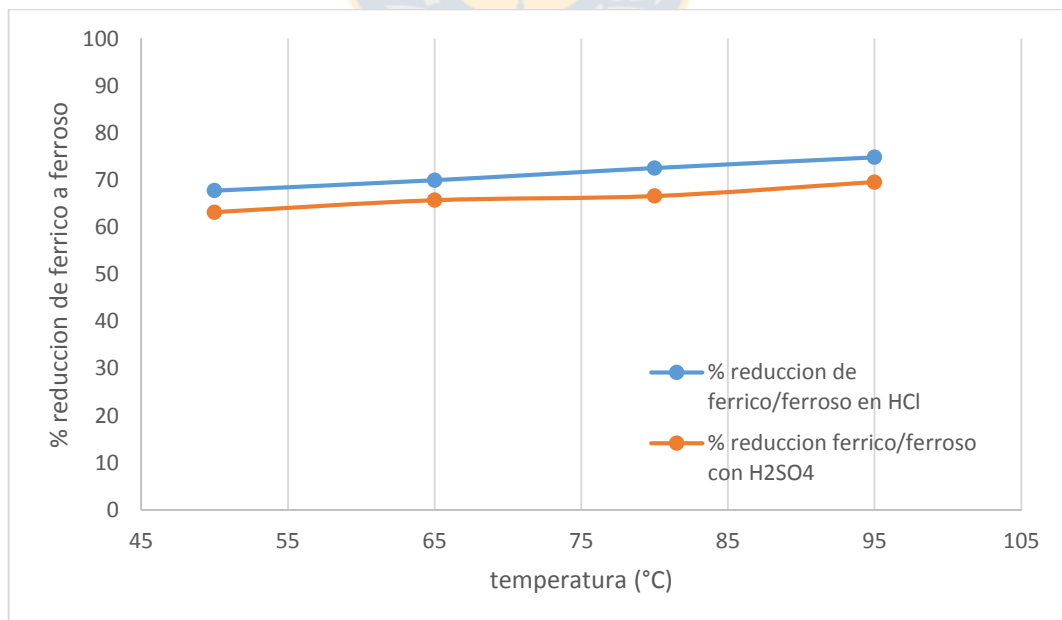


Figura 18; Reducción de ion férrico a ferroso vs temperatura. Bajo condiciones de 25 gpl de concentración de ácido, tamaño de partícula menor a malla 325, 4 horas de tiempo de lixiviación 25 gpl de férrico y 10 g de metal blanco.

La Figura 19 y Figura 20 muestran el cambio de concentración de férrico y ferroso para lixiviaciones con HCl y H₂SO₄ respectivamente durante el transcurso de la lixiviación.

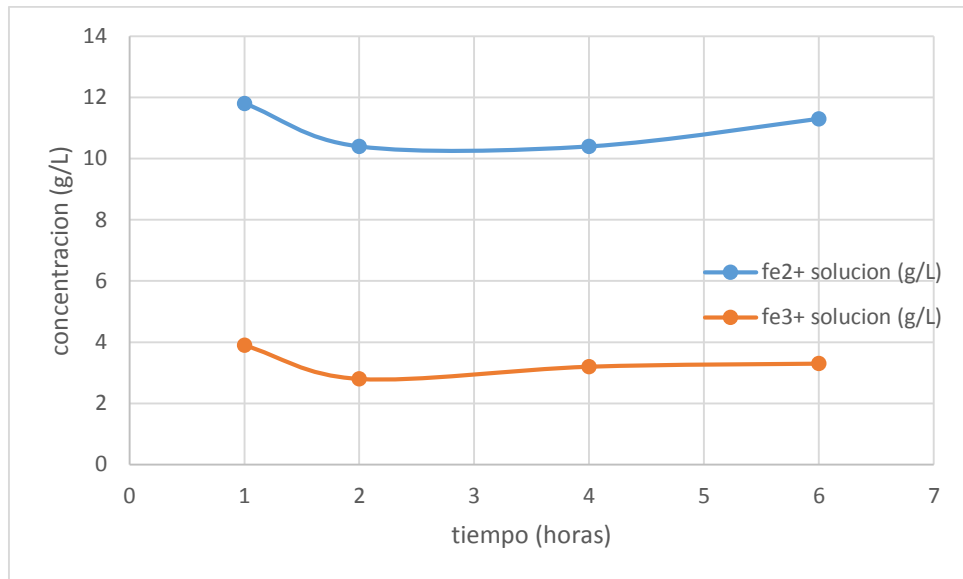


Figura 19; Variación de la concentración de ion férrico y ferroso en lixiviaciones con HCl.

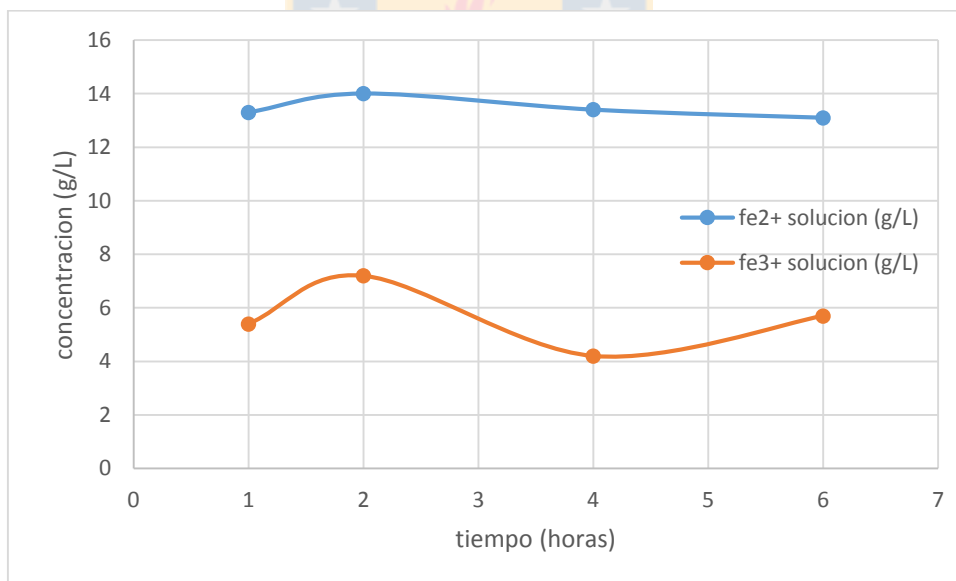


Figura 20; Variación de la concentración de férrico y ferroso en lixiviaciones con H₂SO₄.

Se puede apreciar que la concentración de ferroso aumenta en el tiempo debido a la formación de este por la reducción del férrico que a su vez presenta una disminución para luego mantenerse casi constante.

4.5.-Modelo cinético para la lixiviación de metal blanco

Con el propósito de proponer un mecanismo de control de la reacción se realizaron ajustes a los datos experimentales con el fin de graficar las ecuaciones de control por reacción química y difusión a través de un sólido poroso versus tiempo, de esta forma el modelo que se ajuste mejor podría corresponder al mecanismo de control.

Para lograr un mejor análisis de la cinética de la reacción primero se analizó la fracción reaccionada como se en Figura 21 y Figura 22 donde se presenta los resultados de la cinética de lixiviación tanto con HCl como con H₂SO₄ y expresadas como fracción transformada:

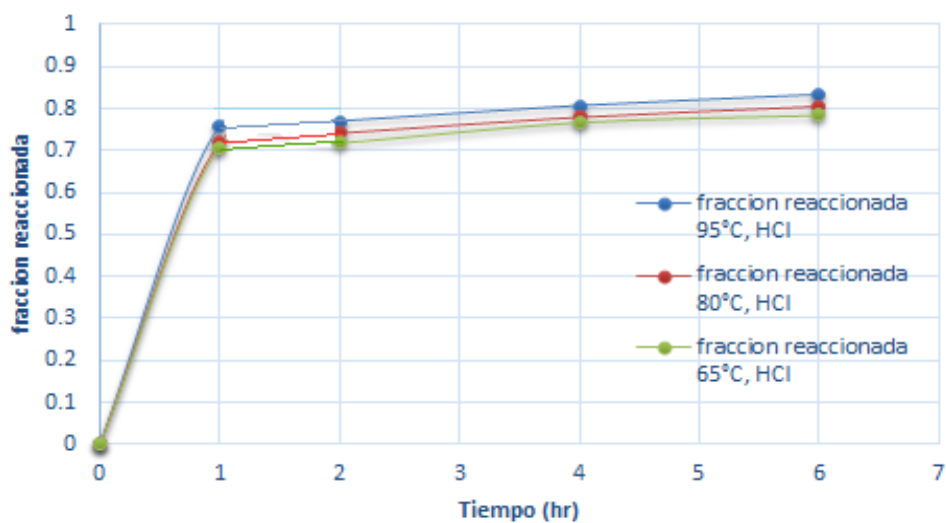


Figura 21; Fracción reaccionada vs tiempo en medio clorhídrico, 95, 80 y 65 °C, 25 gpl de HCl, tamaño de partícula menor a malla 325, 10 g de metal blanco y 25 gpl de férrico.

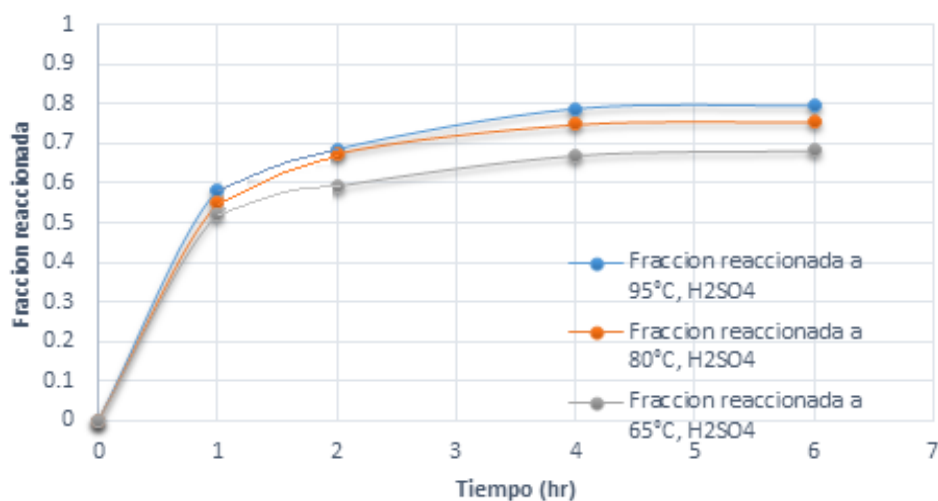


Figura 22; Fracción reaccionada vs tiempo en medio sulfúrico, 95, 80 y 65 °C, 25 gpl de H₂SO₄, tamaño de partícula menor a malla 325, 10 g de metal blanco y 25 gpl de férrico.

Se puede observar en Figura 21 y Figura 22 que para ambos ácidos la curva de fracción reaccionada muestra un comportamiento similar, es decir, a tiempos cortos la disolución del metal blanco es rápida alcanzando luego una estabilidad.

Como se mencionó en los antecedentes teóricos la disolución de metal blanco ocurre en dos etapas, primero el paso de calcosina a covelina y luego de covelina a ion cúprico, siendo esta última reacción de cinética lenta debido a la formación de una capa de azufre durante la lixiviación. En base a lo anterior se puede explicar el comportamiento de la curva de fracción reaccionada, donde a pequeños tiempos de lixiviación la pendiente de la curva es fuerte hasta comenzar a estabilizarse en aproximadamente una hora de reacción, lo que nos indicaría el inicio de la segunda etapa de la disolución del metal blanco.

Para obtener mayor información sobre el mecanismo, se enviaron a análisis de DRX muestras residuo sólido a diferentes tiempos de lixiviación, cuyos resultados se resumen en la Tabla 3.

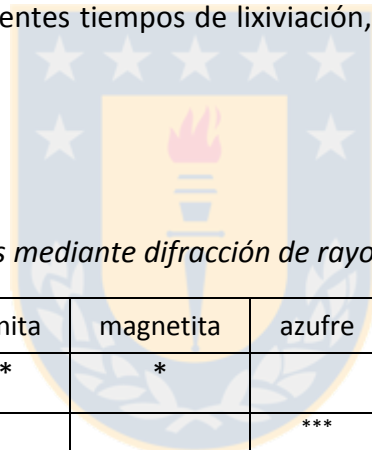


Tabla 3; Resultados cualitativos mediante difracción de rayos X.

Muestra	calcosina	bornita	magnetita	azufre	calcopirita	Hematita	Cu-S ?
Cabeza	***	**	*				
HCl 1 hr				***	***	**	**
H ₂ SO ₄ 1 hr				**	***	**	**
HCl 2 hr				***	***	*	**
H ₂ SO ₄ 2 hr				*	***	**	**
HCl 6 hrs				***	*		
H ₂ SO ₄ 6hrs			**	***	*		

Con; *** = Fase muy abundante, ** = Fase abundante, * = Fase minoritaria, Tr = Fase traza, ? = Fase dudosa.

Los difractogramas se presentaran en los anexos.

Según lo obtenido en el análisis de DRX la calcosina habría reaccionado en su totalidad al cabo de 1 hora de lixiviación generando como fase abundante un sulfuro de cobre que

podríamos atribuirlo a la presencia de covelina. En base a esto podemos mencionar que en aproximadamente una hora concluye la primera etapa de lixiviación.

En relación a la bornita podemos mencionar que ha reaccionado totalmente para generar calcopirita según la reacción (23) propuesta por Dutrizac, R. J. C. McDonald, y T. R. Ingraham⁽¹¹⁾, que probablemente por las condiciones de trabajo la cinética de la disolución de calcopirita es muy lenta por lo que se lixivia parcialmente y esta permanece en el residuo sólido.

En la segunda etapa la cinética es muy diferente. Durante esta etapa la covelina se disuelve formando azufre elemental, cubriendo la partícula con una capa de azufre limitando la difusión del oxidante y la disolución de la covelina. El ion férrico disuelto debe difundir a través de esta capa de azufre lo que provoca que la velocidad de reacción sea más lenta.

Durante esta etapa la capa de azufre formada no es capaz de conducir los electrones lo que obliga al férrico disuelto a difundir a través de esta hasta llegar a la partícula de CuS, por lo que la reacción anódica y catódica ocurre en la interfase CuS/S y la difusión del oxidante a través de la capa de azufre podría ser la limitante del proceso de lixiviación en esta etapa.

Al igual que Abarzúa⁽⁹⁾ en el estudio de lixiviación de metal blanco en autoclave, se hizo un ajuste en la escala para la fracción reaccionada una vez que comenzó la segunda etapa, considerando $\alpha = 0.7$ para las pruebas con HCl y $\alpha = 0.5$ para las pruebas con H₂SO₄ donde aproximadamente se produce la conversión de la calcosina a la covelina como se puede apreciar en la figura 21 y Figura 22. De esta forma, la fracción reaccionada para la segunda etapa tendría una expresión de

$$\alpha_2 = (\alpha - 0.7) / (1 - 0.7) \text{ para HCl}$$

y

$$\alpha_2 = (\alpha - 0.5) / (1 - 0.5) \text{ para H}_2\text{SO}_4$$

Luego de aplicar esta corrección se puede determinar el tipo de control para la segunda etapa de lixiviación de metal blanco. Según los modelos a estudiar, modelo por reacción química y modelo de control difusional, la fracción reaccionada α se relaciona con el tiempo con las siguientes expresiones respectivamente:

$$1 - (1 - \alpha_2)^{1/3} = k \cdot t$$

$$1 - 2/3 \alpha_2 - (1 - \alpha_2)^{2/3} = k \cdot t$$

Donde k es la constante cinética y α la fracción reaccionada de cobre disuelto en la segunda etapa.

En la figura 23 y figura 24 se presentan el ajuste del modelo de control químico y por difusión de reactivos a través del producto de un sólido poroso para la lixiviación realizada con HCl.

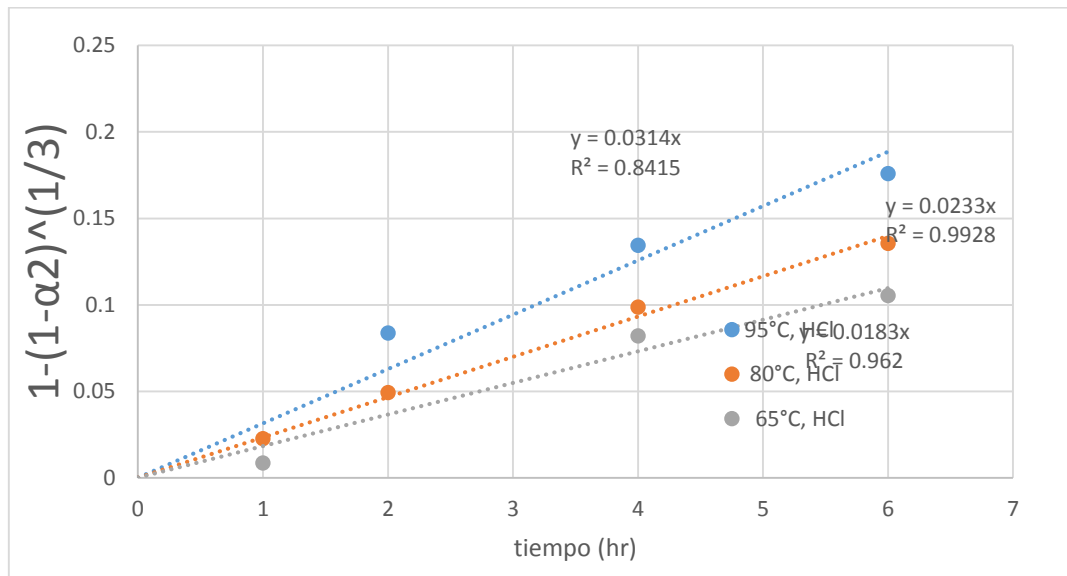


Figura 23: Ajuste del modelo cinético de control químico de la segunda etapa de lixiviación con HCl de metal blanco con un tamaño menor a malla 325, a 95, 80 y 65 °C, 25 gpl de HCl y 25 gpl de férrico.

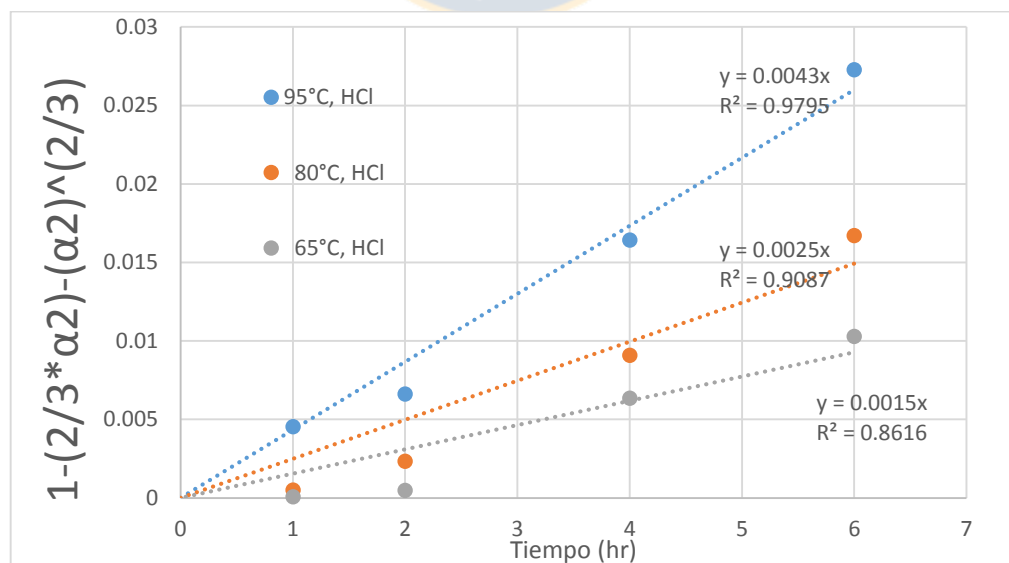


Figura 24: Ajuste del modelo cinético de control por difusión de reactivos a través del producto poroso en la segunda etapa de lixiviación con HCl de metal blanco con un tamaño menor a malla 325, 95, 80, 65 °C, 25 gpl de HCl y 25 gpl de férrico.

En la Figura 23 y Figura 24 podemos observar que los datos de la segunda etapa de lixiviación se ajustan de buena forma para ambos modelos cinéticos siendo un poco mejor el ajuste al modelo de control químico.

En la Figura 25 y Figura 26 se presentan el ajuste del modelo de control químico y por difusión de reactivos a través del producto de un sólido poroso para la lixiviación realizada con H_2SO_4 .

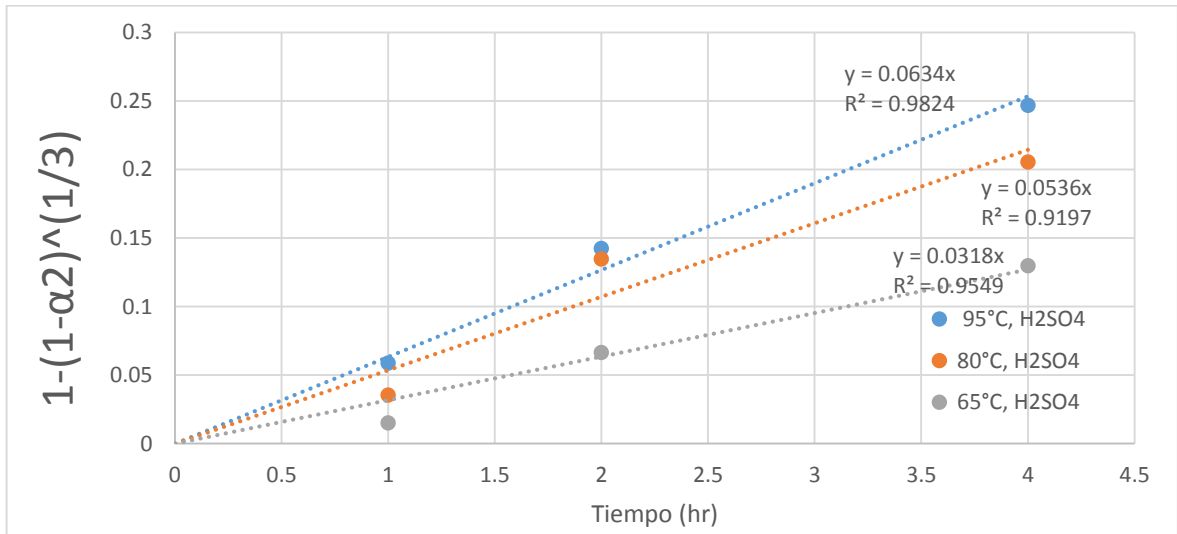


Figura 25: Ajuste del modelo cinético de control químico de la segunda etapa de lixiviación con H_2SO_4 de metal blanco con un tamaño menor a malla 325, a 95, 80 y 65 °C, 25 gpl de HCl y 25 gpl de férrico.

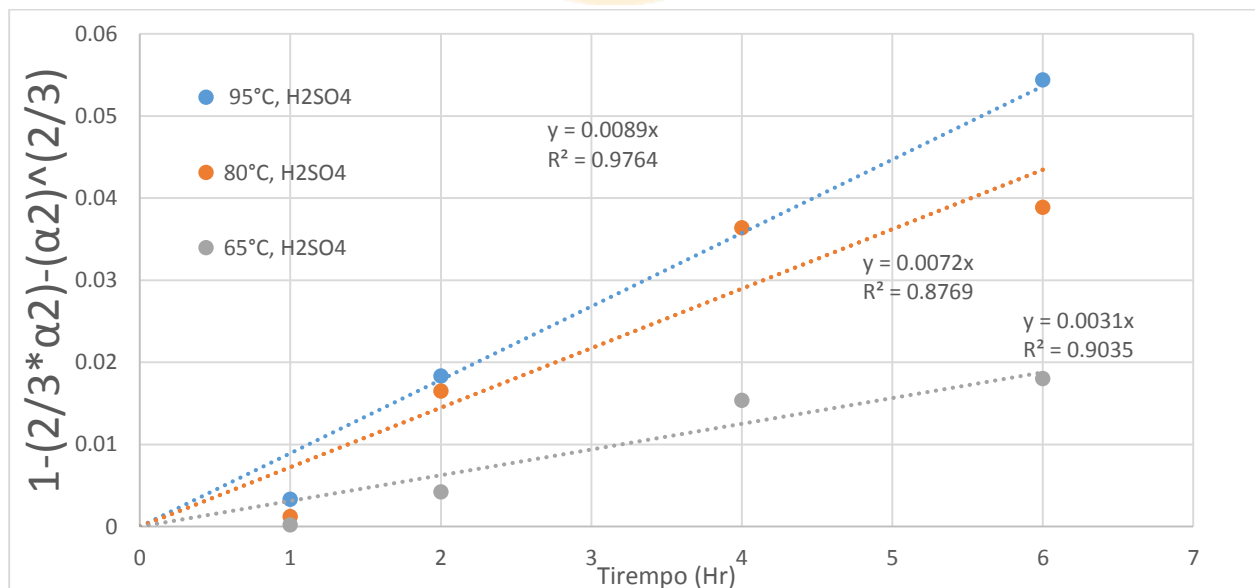


Figura 26: Ajuste del modelo cinético de control por difusión de reactivos a través del producto poroso en la segunda etapa de lixiviación con H_2SO_4 de metal blanco con un tamaño menor a malla 325, 95, 80, 65 °C, 25 gpl de HCl y 25 gpl de férrico.

En la figura 25 y Figura 26 podemos observar que los datos de la segunda etapa de lixiviación se ajustan de buena forma para ambos modelos cinéticos siendo un poco mejor el ajuste al modelo de control químico.

En la Figura 27 y Figura 28 se muestran los gráficos de las constantes cinéticas en función del inverso de la temperatura, las que ajustadas la ecuación de Arrhenius permiten determinar la energía de activación.

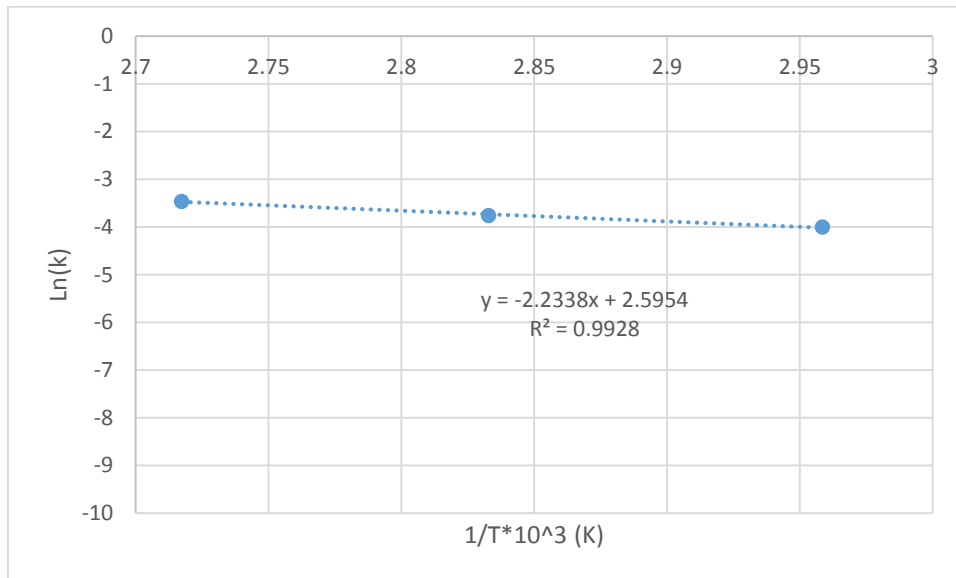


Figura 27: $\ln(k)$ vs $1/T \cdot 10^3$ (K) para las pruebas de lixiviación con HCl.

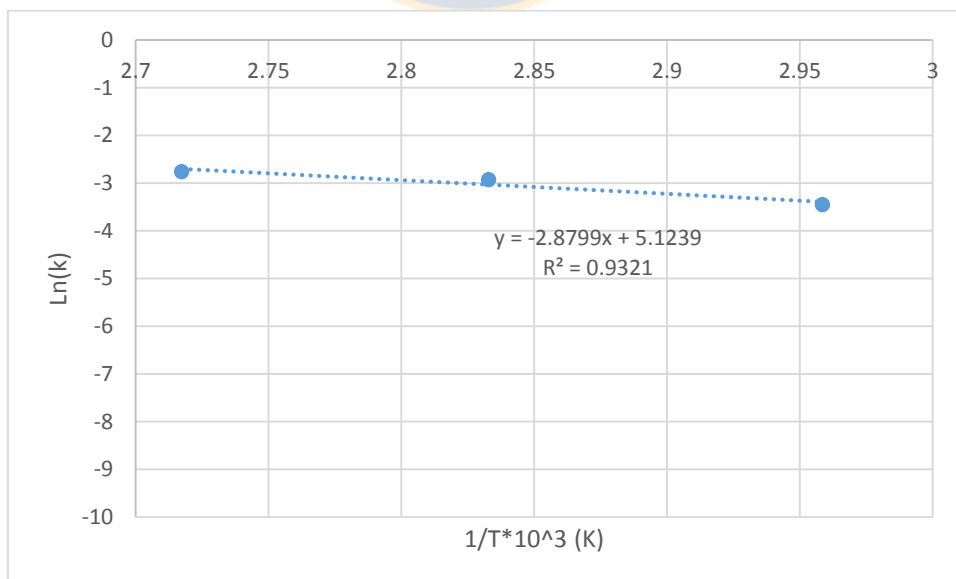


Figura 28: $\ln(k)$ vs $1/T \cdot 10^3$ (K) para las pruebas de lixiviación con H_2SO_4 .

El valor de la energía de activación fue de 4.44 Kcal/mol para las pruebas con HCl y 5.72 Kcal/mol para las pruebas con H_2SO_4 cuyos valores corresponden a los esperados para una cinética controlada por difusión de reactivos a través del producto poroso y considerando que este modelo se ajusta de buena forma a los datos experimentales obtenidos podemos decir que la cinética de la lixiviación de metal blanco para las condiciones estudiadas probablemente es controlada por difusión.



5.- Conclusión

Luego de realizar los estudios de lixiviación a nivel experimental en el laboratorio y analizar los resultados obtenidos de estos se puede concluir que es posible lixiviar metal blanco a presión atmosférica utilizando sulfato férrico como agente oxidante con ácido sulfúrico y clorhídrico logrando una extracción de 79.42% con ácido sulfúrico y 83.2% con ácidos clorhídrico bajo las condiciones evaluadas.

El porcentaje de extracción de cobre es mayor al lixiviar con ácido clorhídrico para todas las condiciones estudiadas, lo que se debería al efecto que poseen los iones cloruro sobre la capa de azufre elemental formada sobre la covelina mejorando así la cinética de la segunda etapa de la reacción.

En base a los resultados obtenidos del análisis de DRX de los residuos de lixiviación se evidencia la formación de calcopirita como fase abundante. Dicha calcopirita proviene de la lixiviación de la bornita presente en el metal blanco y probablemente por las condiciones de trabajo esta reaccionaría con una cinética muy lenta lo que podría explicar que no se logren porcentajes de extracción mayores.

Considerando la total disolución de calcosina y covelina según lo indicado en el análisis DRX se podrían esperar altas recuperaciones de cobre al realizar este estudio con metal blanco exento de bornita.

En relación al comportamiento de la lixiviación con HCl podemos mencionar que los porcentajes de extracción no presentan grandes variaciones con el tiempo a diferencia de la lixiviación con H_2SO_4 que tiene un aumento considerable debido a que la cinética en medio cloruro es más rápida, lo que nos indica que la lixiviación de metal blanco con ácido sulfúrico es más sensible al tiempo de lixiviación y a la modificación de las variables de estudio.

La disolución del metal blanco resultó ser dependiente principalmente de la cantidad de sulfato férrico observándose grandes variaciones en los porcentajes de extracción al variar la concentración de férrico para ambos ácidos, obteniendo para 25 gpl de férrico la máxima extracción de cobre, que fue de 79.42% con ácido sulfúrico y 83.2% con ácidos clorhídrico.

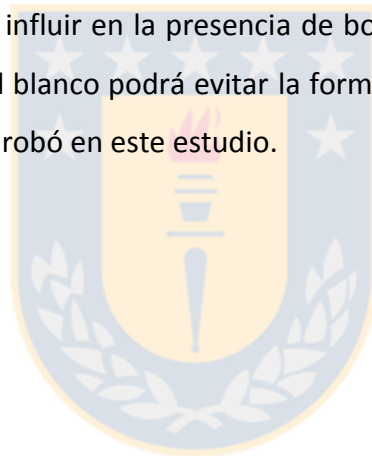
Con la variación de la temperatura la extracción de cobre en lixiviación con ácido sulfúrico presentó mayor sensibilidad a cambios que con ácido clorhídrico. Al aumentar la temperatura de

50 a 95 °C la extracción de cobre aumento desde 75.08 % hasta 80.54 % con ácido clorhídrico y desde 62.25 % hasta 78.63 % con ácido sulfúrico.

Cuando se emplearon ambos ácidos se obtuvo mayores recuperaciones a menores tamaños de partículas de metal blanco, siendo más notorio la diferencia de extracción al lixiviar con ácido sulfúrico.

En relación a la cinética se puede concluir que existe una primera etapa de cinética rápida donde la calcosina pasa a covelina, y luego una segunda etapa de cinética lenta controlada por el mecanismo de difusión a través de un sólido poroso con valores de energía de activación de 4.44 kcal/mol para lixiviaciones con HCl y 5.72 Kcal/mol para lixiviaciones con H₂SO₄, en esta última etapa la covelina se lixivia a cobre disuelto.

A modo de recomendación, se debería estudiar el efecto del tipo de enfriamiento del metal blanco, pues este puede influir en la presencia de bornita en el mismo metal blanco. La ausencia de bornita en el metal blanco podrá evitar la formación de calcopirita en la lixiviación de metal blanco, como se comprobó en este estudio.

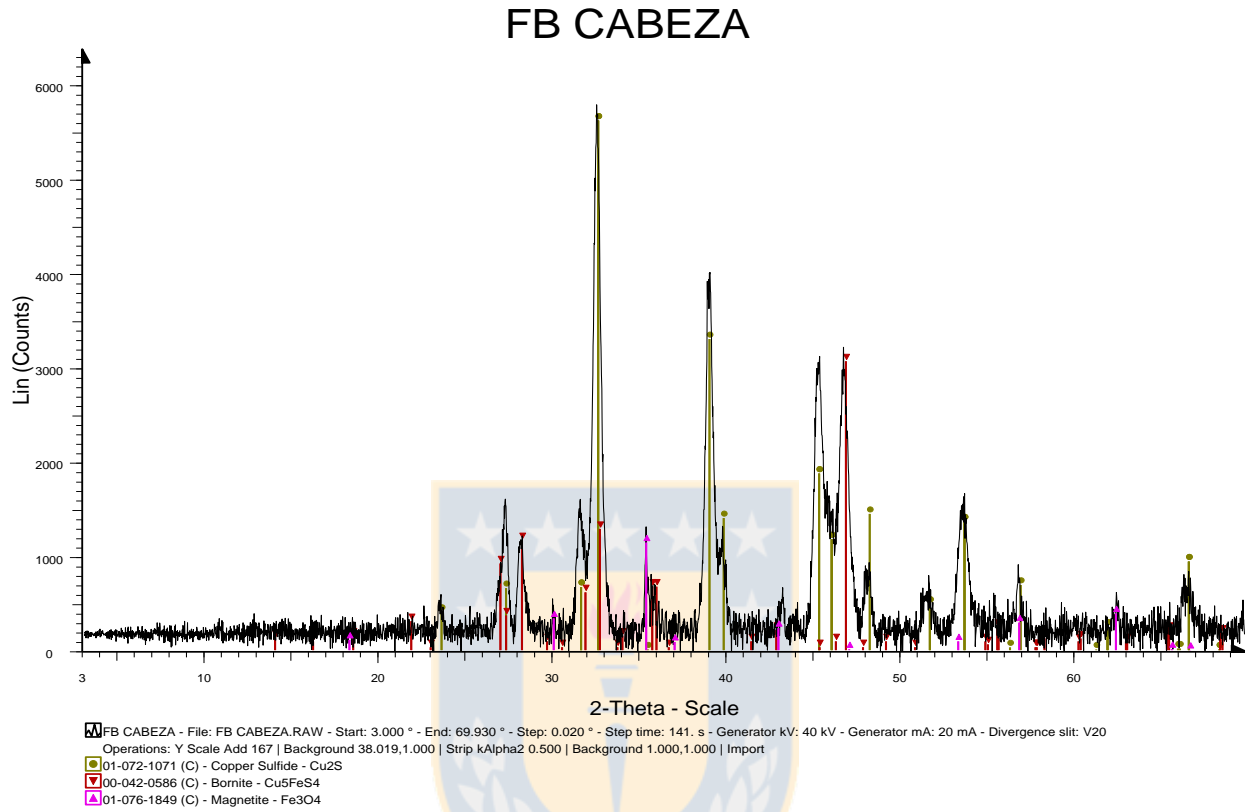


6.- Bibliografía

1. Dr. María Cristina Ruíz, “Hidrometalurgia”, departamento ingeniería metalúrgica, universidad de concepción, 2015.
2. Eduardo Gallardo Soto, “Tratamiento hidrometalúrgico del metal blanco”. Informe de memoria de título, Universidad de Concepción.
3. Carlos Obreque Benavente, “efecto del ion férrico en la lixiviación de sulfuros secundarios de cobre”. Informe de memoria de título, Universidad de Concepción. 2005.
4. D. Dreisinger, “new development in hydrometallurgical treatment of copper concentrates, the mount Gordon Copper Process”. University of British Columbia, 57-59.
5. O. Herreros, R. Quiroz, J. Viñals, “dissolution kinetics of Copper, White metal and natural chalcocite in Cl_2/Cl^- media. Hydrometallurgy, vol 51, 1999, 345-357.
6. Y.C. Lawson, Y.C. Chung, “leaching of copper sulphides and copper mattes in oxygenated chloride/sulphate leachants. Department of Chemical Eng, Monash University, Clayton, Victoria, Australia. 2005
7. B. Markovic, “Investigation of copper (I) sulphide leaching in oxidative hydrochloric acid solution. Association of metallurgical engineers of Serbia, AMES. 2015
8. I. Wilkomirsky, “Proceso de tostación y lixiviación de metal blanco”, Universidad de Concepción.
9. Esteban Abarzúa Díaz, “lixiviación de metal blanco en autoclave”, informe de memoria de título, Universidad de Concepción. 2005.
10. Dutrizac, R. J. C. McDonald, y T. R. Ingraham, “The Kinetics of Dissolution of Bornite Sulfate Solutions in Acidified Ferric”, 1970.
11. Programa HSC chemistry, versión 6.0

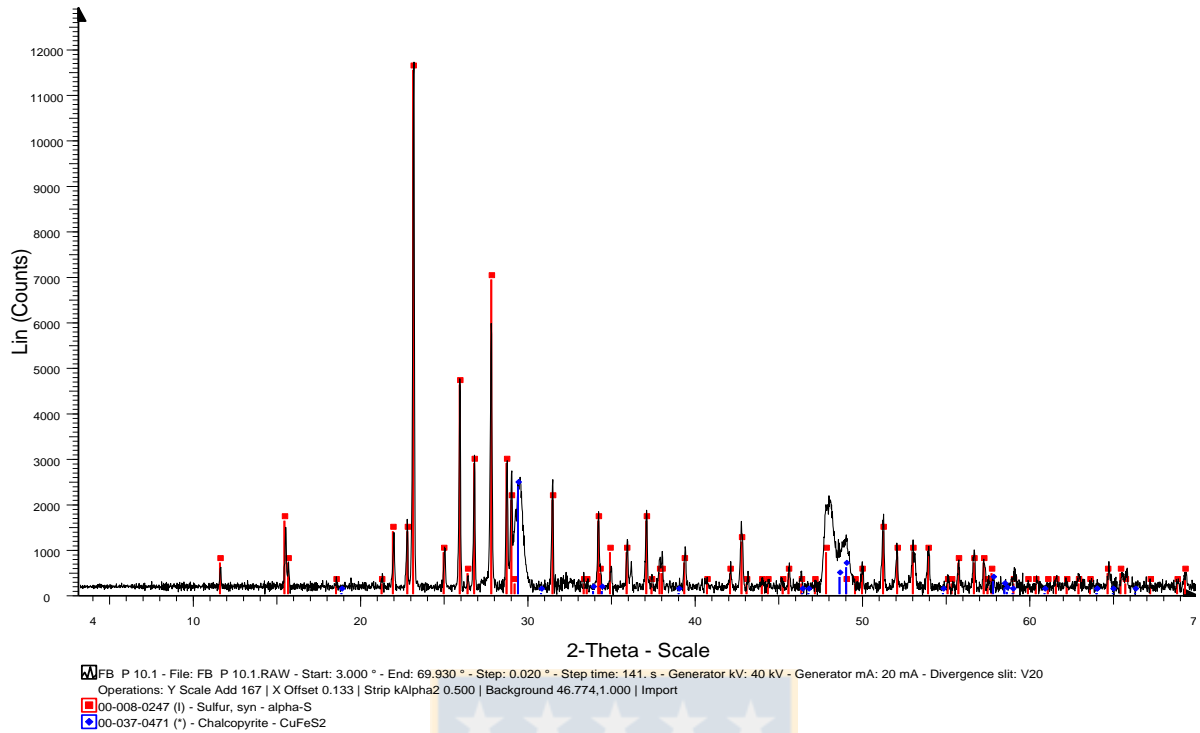
7.- Anexos

7.1.- Difractogramas de las pruebas de lixiviación.



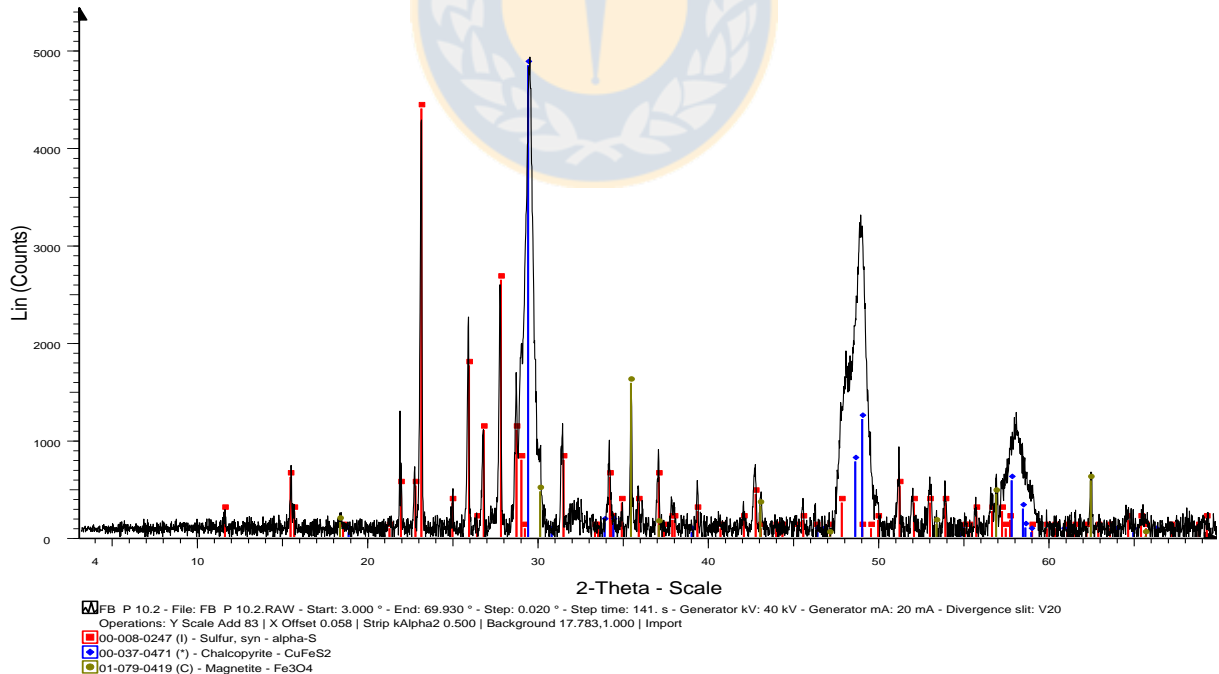
Difractograma de la muestra de cabeza del metal blanco

FB P 10.1

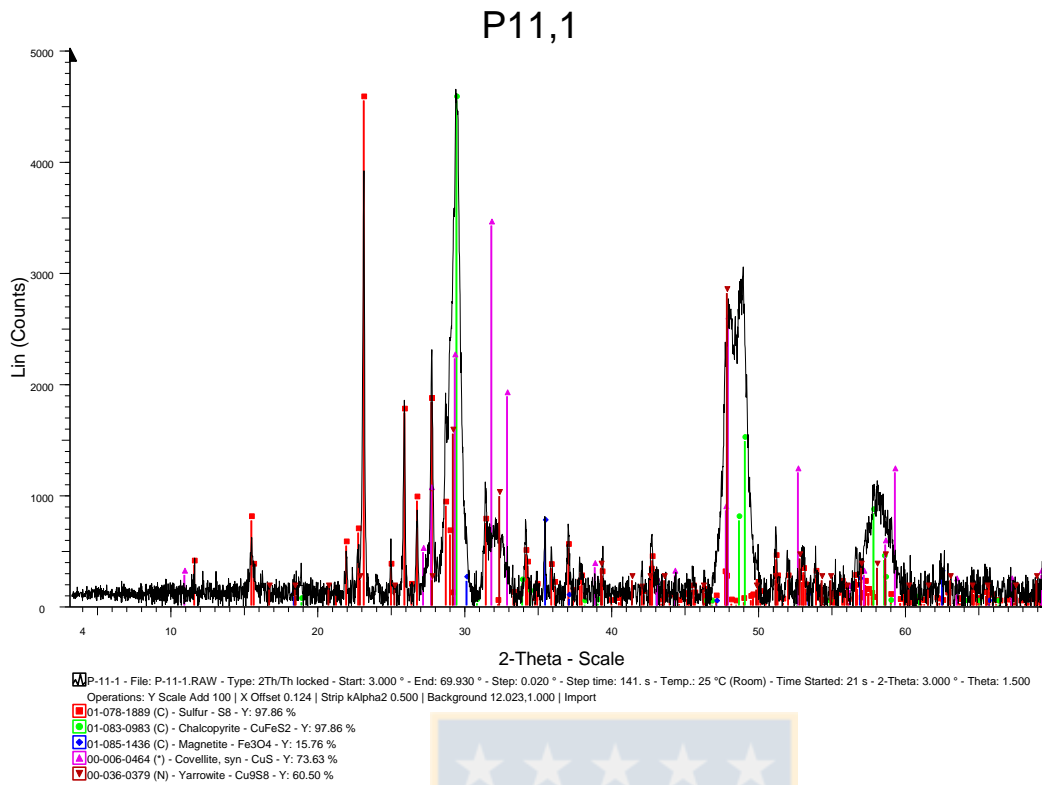


Difractograma del residuo de lixiviación con HCl obtenido a 95°C, 2M de HCl, tamaño de partícula menor a mall 325, 25 gpl de férrico, 10 gr de metal blanco y 6 hrs de lixiviación.

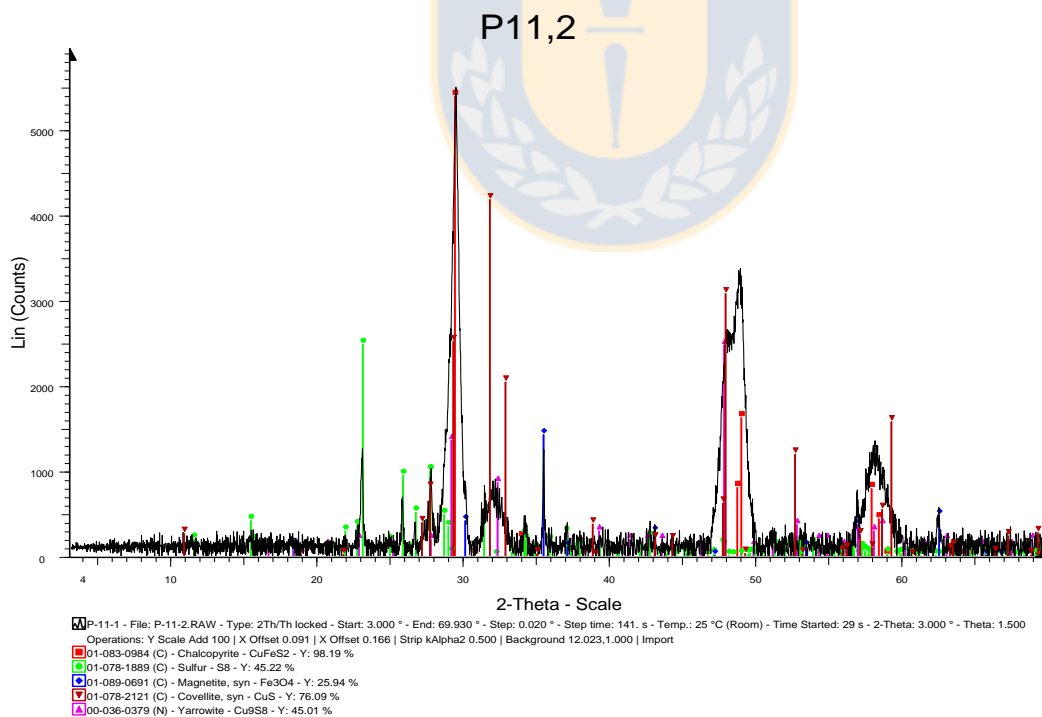
FB P 10.2



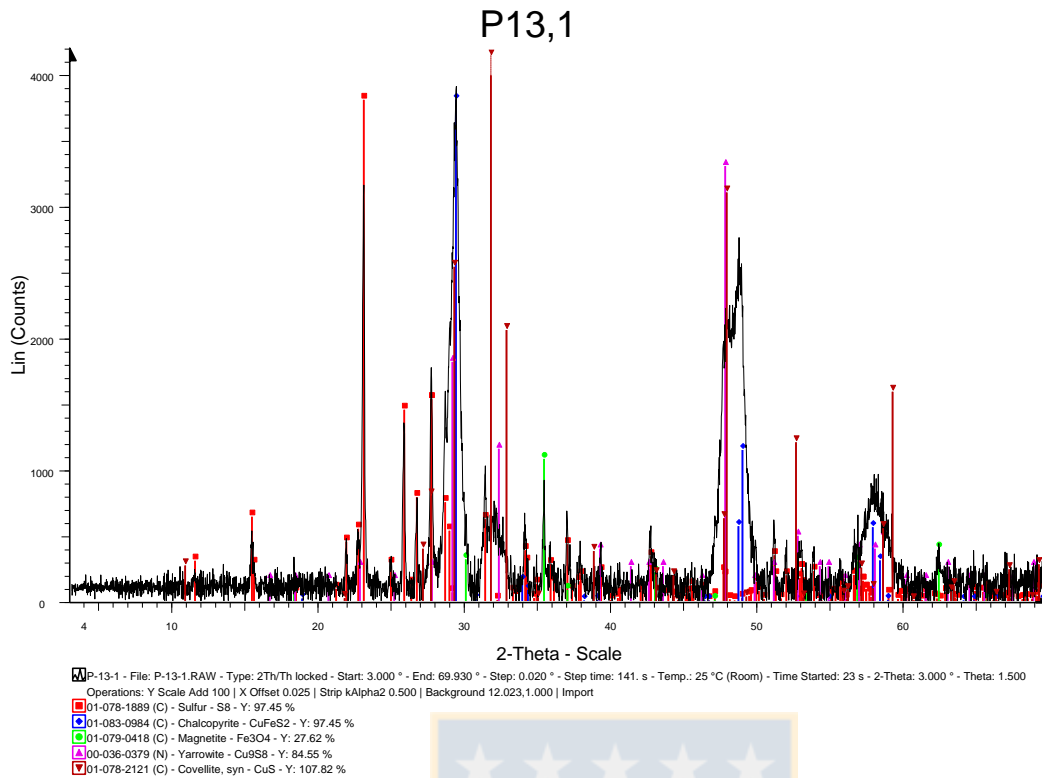
Difractograma del residuo de lixiviación con H₂SO₄ obtenido a 95°C, 2M de H₂SO₄, tamaño de partícula menor a mall 325, 25 gpl de férrico, 10 gr de metal blanco y 6 hrs de lixiviación.



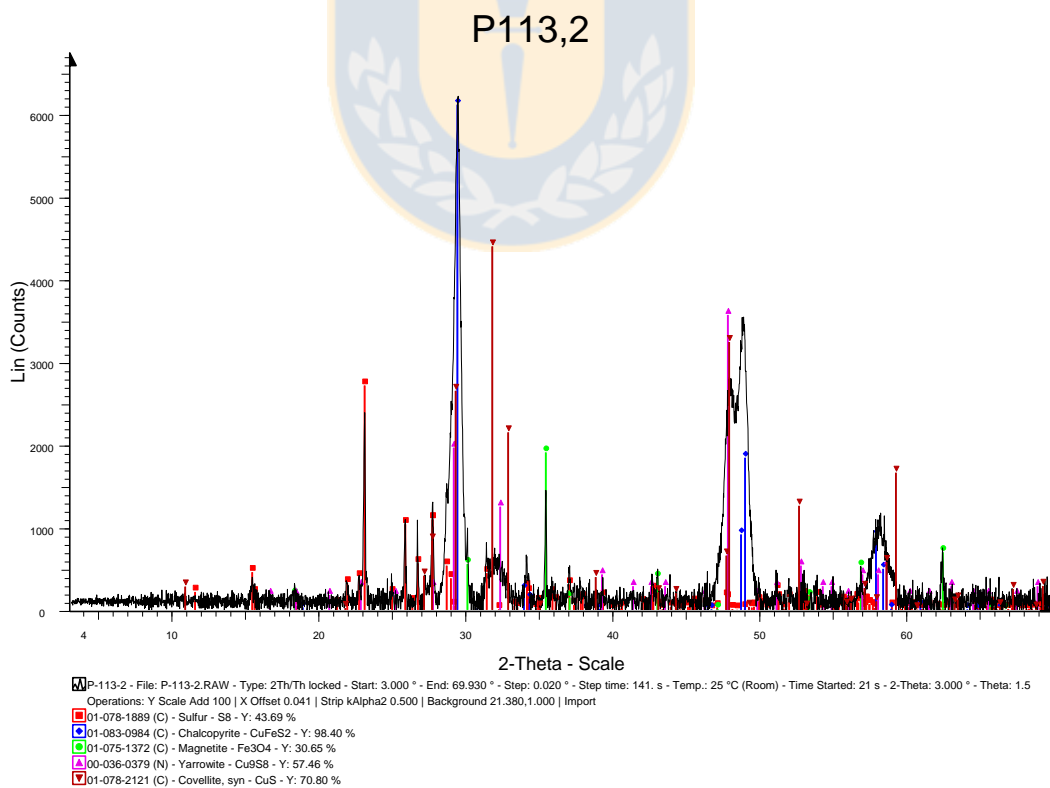
Difractograma del residuo de lixiviación con HCl obtenido a 95°C, 2M de HCl, tamaño de partícula menor a mall 325, 25 gpl de férrico, 10 gr de metal blanco y 2 hrs de lixiviación.



Difractograma del residuo de lixiviación con H₂SO₄ obtenido a 95°C, 2M de H₂SO₄, tamaño de partícula menor a mall 325, 25 gpl de férrico, 10 gr de metal blanco y 2 hrs de lixiviación.



Difractograma del residuo de lixiviación con HCl obtenido a 95°C, 2M de HCl, tamaño de partícula menor a mall 325, 25 gpl de férrico, 10 gr de metal blanco y 1 hr de lixiviación.



Difractograma del residuo de lixiviación con H₂SO₄ obtenido a 95°C, 2M de H₂SO₄, tamaño de partícula menor a mall 325, 25 gpl de férrico, 10 gr de metal blanco y 1hr de lixiviación.

7.2.- Análisis químico.

Análisis químico del residuo solido de lixiviación con HCl.

prueba	% Cu	% Fe	%S
5.2	59.6	6.92	15.13
6.2	57.7	7.48	26.4
7.2	59.2	7.57	29.9
8.2	57.5	8.2	27.9
9.2	71.2	3.81	29.6
10.2	32.7	6.79	41.5
11.2	47.2	11.5	36.3
12.2			
13.2	43.9	9.65	40.3
14.2			
15.2	58.73	13.8	25.8
16.2	53.96	13.86	28.2
17.2	49.82	14.93	35.1
18.2	51.34	15.01	33.5
19.2	51.31	13.93	25.1
20.2	49.41	16.92	33.2
21.2	46.92	16.93	34.8
22.2	44.39	17.94	31.3
23.2	44.59	16.63	28.3
24.2	52.48	15.52	31.2
25.2	52.18	18.51	29.3
26.2	49.19	17.85	36.3
27.2	47.6	17.77	34.2
28.2	47.33	10.63	30.9
30	40.6	9.98	
31	42.7	8.72	
32.2	32.3		
33.2	45.6		

Análisis químico del residuo solido de lixiviación con H₂SO₄.

prueba	% Cu	% Fe	%S
7.1	55.5	7.23	17.3
8.1	57.7	7.37	26.8
9.1	60	7.09	26.8
10.1	35.7	4.56	24.1
11.1	40.9	7.87	48.4
12.1	38.4	6.93	51.3
13.1	39	8.91	47.2
14.1	39.6	7.17	46.9
15.1	44.79	11.68	42.9
16.1	45.37	9.42	32.5
17.1	42.57	8.8	32.6
18.1	44.1	9.34	29.9
19.1	42.75	10.66	36.8
20.1	43.51	11.93	29.4
21.1	44.47	10.25	38.7
22.1	41.33	8.18	36.2
23.1	33.15	8.1	52.5
24.1	31.5	11.55	44.3
25.1	45.51	16.61	31.6
26.1	45.06	11.51	37.3
27.1	43.97	12.23	36.1
28.1	37.8	6.65	55.2
29	41.9	15.4	
32.1	32.9		
33.1	30.3		

Análisis químico del PLS de lixiviación con HCl

prueba	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Fe ³⁺ (mg/L)	Ag (mg/L)	H ⁺ (g/L)	SO ₄ (g/L)	As(mg/L)
5.2	7281	10875					5.13	5.9
6.2	9156	12688					26.4	3.8
7.2	7156	10688					29.9	2.6
8.2	11406	12344					27.9	8.2
9.2	4.44	20688					29.6	2.9
10.2	10031	19813				5.1	51.8	5
11.2	7810	25000	15600	9400	0.15	10.2	81.9	19.7
12.2	8630	15400	10900	4500	0.11	8	51.8	22.3
13.2	7660	16700	13300	5400	0.11	6.5	55.2	18.2
14.2								
15.2	11475	24250	14100	6088	0.1	5.34	46.5	
16.2	9312	22750	16075	6675	0.11	8.73	56.7	
17.2	9563	24000	21750	2250	0.13	8.87	56.9	
18.2	10188	22125	18725	3400	0.12	6.79	57.8	
19.2	6000	14000	9950	4050	0.11	6.1	52.1	
20.2	9875	22750	17650	5100	0.14	11.9	57.4	
21.2	9938	21375	17175	4200	0.14	6.1	57.7	
22.2	9250	21500	14950	6550	0.15	7.03	57.1	
23.2	10500	22500	16325	6175	0.17	10.9	56.2	
24.2	9375	24250	15475	8775	0.18	10.9	57	
25.2	9625	22125	14900	7225	0.16	7.03	56.3	
26.2	11230	25125	18675	6450	0.17	4.37	56.7	
27.2	11125	22500	18850	3650	0.17	5.82	55.1	
28.2	14188	31500	24400	7100	0.2	13.8	55.9	
30	10500	24400	20800	3600				
31	10100	23900	16900	7000				
32.2	9406	9313						
33.2	10313	11188						

Análisis químico del PLS de lixiviación con H₂SO₄.

prueba	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Fe ³⁺ (mg/L)	Ag (mg/L)	H ⁺ (g/L)	SO ₄ (g/L)	As (mg/L)
7.1	5969	8688					17.3	1.6
8.1	8063	10125					26.8	6.3
9.1	7094	11625					44.4	3.9
10.1	8344	16813				5.4	36.1	13.4
11.1	7060	13200	10400	2800	0.48	6.8	31.5	11.7
12.1	7030	13600	10400	3200	0.64	6.3	32	18.6
13.1	8340	15700	11800	3900	0.81	5.1	37.5	14
14.1	12000	27500	22725	4775	0.88	13.6	53.1	
15.1	12375	24250	19700	4550	0.96	10.9	58.1	
16.1	9125	21563	19150	2413	0.93	9.21	49	
17.1	11813	24875	20950	3925	0.97	7.76	48.3	
18.1	10750	23123	20000	3123	0.93	9.46	46.9	
19.1	7125	23875	18200	5675	0.87	6.31	46.1	
20.1	10000	21375	19100	2275	0.78	12.6	45.6	
21.1	12063	26750	21700	5050	0.88	12.1	52.6	
22.1	10250	21458	17700	3758	0.73	5.34	43	
23.1	9000	20125	14625	5500	0.72	7.52	36.8	
24.1	12063	25875	20375	5500	0.64	7.52	52.3	
25.1	11623	25813	17125	8688	0.59	11.2	47.7	
26.1	9563	23188	16300	6888	0.31	5.82	43.4	
27.1	8313	19063	14175	4888	0.38	5.82	34.5	
28.1	8938	20813	14350	6463	0.5	7.28	36.7	
29	8750	21400	13500	7900				
32.1	10188	10156						
33.1	11031	11188						

7.3.- valores obtenidos para el modelo cinético.

Fracción reaccionada de metal blanco en lixiviaciones con HCl.

tiempo	fracción reaccionada 95°C	fracción reaccionada 80°C	fracción reaccionada 65°C
0	0	0	0
1	0.7579	0.7198	0.7076
2	0.7692	0.7421	0.7195
4	0.8054	0.7803	0.7679
6	0.832	0.8062	0.7851

Fracción reaccionada de metal blanco en lixiviaciones con H₂SO₄.

tiempo	Fracción reaccionada a 95°C	Fracción reaccionada a 80°C	Fracción reaccionada a 65°C
0	0	0	0
1	0.583	0.551	0.5221
2	0.6846	0.676	0.5932
4	0.7863	0.7491	0.6705
6	0.7942	0.7561	0.6832

Modelo de control químico para lixiviaciones con HCl.

Calculo del alfa 2; $\alpha_2 = (\alpha - 0.7)/(1 - 0.7)$

tiempo	alfa	alfa 2,1	alfa 2, 2	alfa 2,3
0	0.7	-2.333333333	-2.333333333	-2.333333333
1		0.193	0.066	0.025333333
2		0.230666667	0.140333333	0.065
4		0.351333333	0.267666667	0.226333333
6		0.44	0.354	0.283666667
12				

	1-(1- α_2) ^(1/3) 95°C, HCl	1-(1- α_2) ^(1/3) 80°C, HCl	1-(1- α_2) ^(1/3) 65°C, HCl
tiempo	95°C, HCl	80°C, HCl	65°C, HCl
0			
1			0.022502567
2	0.083698952	0.049154339	0.008516774
4	0.1343536	0.098630343	0.081981792
6	0.17574294	0.135541453	0.105243105
12			

Modelo de control por difusión a través de un sólido poroso para lixiviaciones con HCl.

	1-(2/3* α_2)-(1- α_2) ^(2/3)	1-(2/3* α_2)-(1- α_2) ^(2/3)	1-(2/3* α_2)-(1- α_2) ^(2/3)
tiempo	95°C, HCl	80°C, HCl	65°C, HCl
0			
1	0.004539746	0.000498769	7.21236E-05
2	0.006614612	0.002336973	0.000483544
4	0.016434089	0.009088298	0.00635368
6	0.027266966	0.01671142	0.010298988

Modelo de control químico para lixiviaciones con H₂SO₄.

Calculo de alfa 2; $\alpha_2 = (\alpha - 0.5)/(1 - 0.5)$

tiempo	alfa	alfa 2,1	alfa 2,2	alfa 2,3
0	0.5			
1		0.166	0.102	0.0442
2		0.3692	0.352	0.1864
4		0.5726	0.4982	0.341
6		0.5884	0.5122	0.3664
12				

	$1 - (1 - \alpha_2)^{1/3}$	$1 - (1 - \alpha_2)^{1/3}$	$1 - (1 - \alpha_2)^{1/3}$
tiempo	95°C, H ₂ SO ₄	80°C, H ₂ SO ₄	65°C, H ₂ SO ₄
0			
1	0.058713095	0.035226323	0.0149559
2	0.142375403	0.134650258	0.0664513
4	0.246740116	0.205348174	0.12978118
6			
12			

Modelo de control por difusión a través de un sólido poroso para lixiviaciones con H₂SO₄.

	$1 - (2/3 * \alpha_2) - (1 - \alpha_2)^{2/3}$	$1 - (2/3 * \alpha_2) - (1 - \alpha_2)^{2/3}$	$1 - (2/3 * \alpha_2) - (1 - \alpha_2)^{2/3}$
tiempo	95°C, H ₂ SO ₄	80°C, H ₂ SO ₄	65°C, H ₂ SO ₄
0			
1	0.0033123	0.001211752	0.000221449
2	0.01834672	0.016503157	0.004220152
4		0.036395142	0.015385872
6	0.05440415	0.038862297	0.018038437

Valores para el cálculo de la energía de activación en medio cloruro.

k	ln(k)	t	1/T*10 ³
0.0314	-3.460947386	368	2.71739
0.0233	-3.759301918	353	2.83286
0.0183	-4.000854219	338	2.95858

Valores para el cálculo de la energía de activación en medio sulfúrico.

k	ln(k)	t	1/T*10 ³
0.0634	-2.758291418	368	2.7173913
0.0536	-2.926206211	353	2.83286119
0.0318	-3.448288989	338	2.95857988

7.3.- análisis quescam del residuo de lixiviación

Elemental Mass %w/w		
	Cu (QEMSCAN)	55.11
	Cu (Chemical)	32.70
	Fe (QEMSCAN)	13.73
	Fe (Chemical)	6.79
	S (QEMSCAN)	30.26
	S (Chemical)	41.50

Mineral Mass %w/w		
	Chalcopyrite	12.54
	CuFeS (idaite)	66.24
	Fe-Cu-S (bornite)	16.62
	Cu sulphide	1.37
	Sulphur	1.37
	FeOx/Hydrox	0.37
	Others	1.49

Análisis quescam del residuo de lixiviación para la prueba P10.2

8.- Ejemplo de cálculos.

Para el ejemplo de cálculos se presentarán los cálculos realizados para las pruebas p 10.1 y p 10.2, que corresponden a las pruebas de lixiviación de 6 hrs, 95°C, 2M, 25 gpl de férrico y 10 gr de metal blanco.

8.1.- Preparación de la solución

Se tiene que:

PM HCl = 36.46 gr/mol

PM H₂SO₄= 98.08 gr/mol

Densidad HCl = 1.190 gr/cm³

Densidad H₂SO₄ = 1.84 g/cm³

Concentración= 25 gpl

Pureza HCl= 37%

Pureza H₂SO₄= 98%

Luego;

$$\text{volumen HCl} = \frac{25 \cdot 0.4}{1.190 \cdot 0.37} = 22.71 \text{ ml}$$

$$\text{volumen H}_2\text{SO}_4 = \frac{25 \cdot 0.4}{1.84 \cdot 0.98} = 5.55 \text{ ml}$$

8.2.- Cálculo del porcentaje de extracción de cobre

Según el análisis químico de las muestras P10.2 y P10.2 tenemos

Extracción P10.1

Concentración de cobre en PLS P10.1 = 8.344 g/L

Porcentaje de cobre en residuo sólido P10.1= 35.7%

Volumen PLS= 780ml

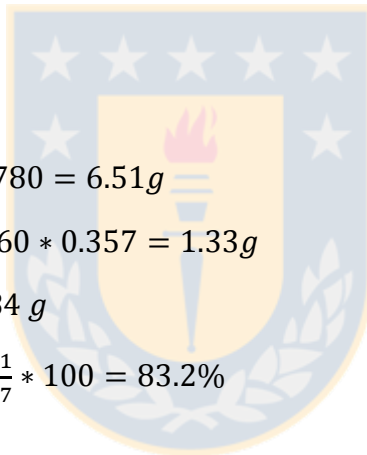
Masa residuo= 3.7160 g

Masa cobre en PLS= $8.344 \cdot 0.780 = 6.51 \text{ g}$

Masa cobre en el residuo= $3.7160 \cdot 0.357 = 1.33 \text{ g}$

Cobre total = $6.51 + 1.33 = 7.84 \text{ g}$

% extracción de cobre P10.1= $\frac{6.51}{7.87} \cdot 100 = 83.2\%$



Extracción P10.2

Concentración de cobre en PLS P10.2 = 10.031 g/L

Porcentaje de cobre en residuo sólido P10.1= 32.7%

Volumen PLS= 570ml

Masa residuo= 4.5335 g

Masa cobre en PLS= $10.031 \cdot 0.570 = 5.72 \text{ g}$

Masa cobre en el residuo= $4.5335 \cdot 0.327 = 1.48 \text{ g}$

Cobre total = $5.72 + 1.48 = 7.26 \text{ g}$

% extracción de cobre P10.1= $\frac{5.72}{7.20} \cdot 100 = 79.4\%$

8.3.-cálculo energía de activación

La energía de activación puede ser calculada utilizando la pendiente del gráfico $\ln(k)$ vs $1/T \cdot 10^3$

Donde tenemos $m = -E_a/R$; con m = pendiente del gráfico

Para medio cloruro tenemos $m = 2.2338$

$$-2.338 = -\frac{E_a}{1.987}$$

$$E_a = 4.4386 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

Para medio sulfúrico tenemos $m = -2.8799$

$$-2.8799 = -EA/1.987$$

$$E_a = 5.7226 \text{ Kcal/mol}$$

8.4.- cálculo cantidad estequiométrica de férrico

Considerando el análisis cualitativo de la muestra de cabeza y en base a ello suponiendo que un 20% del hierro total corresponde a magnetita, tenemos que

% hierro muestra de cabeza = 4.83

Masa metal blanco = 10 g

Masa hierro en metal blanco = 0.483 g

Masa hierro bornita = $0.483 \times 0.8 = 0.39$ g

Masa hierro magnetita = $0.483 - 0.39 = 0.093$ g

Masa molar hierro = 55.84 g/mol

Masa molar bornita = 501.58 g/mol

% de hierro en bornita = $55.84/501.58 \times 100 = 11.13\%$

Masa bornita en metal blanco = $0.38 \times 100/11.13 = 3.5$ gr

Masa molar cobre = 63.5 g/mol

% de cobre en bornita = $(63.5 \times 5)/501.58 \times 100 = 63.3\%$

Masa de cobre en bornita = $3.5 \times 0.633 = 2.22$ g

% de cobre en muestra de cabeza = 62.5

Masa de cobre en calcosina = $6.25 - 2.22 = 4.032$ g

Masa molar calcosina = 159 g/mol

$$\% \text{ de cobre en calcosina} = (63.5 \times 2) / 159 \times 100 = 81.4$$

$$\text{Masa calcosina} = 4.032 / 0.814 = 4.9 \text{ g}$$

$$\text{Moles de calcosina} = 4.9 / 159 = 0.03 \text{ mol}$$

Según la relación estequiométrica 1:2 entre los moles de calcosina y férrico en las reacciones de disolución de calcosina tenemos

$$\text{Moles de férrico} = 0.06 \text{ mol}$$

$$\text{Masa de férrico} = 0.06 \times 55.84 = 3.35$$

$$\text{Moles de bornita} = 3.5 / 501.58 = 0.007$$

Según la relación estequiométrica 1:4 entre bornita y férrico en las reacciones de disolución de bornita tenemos

$$\text{Moles de férrico} = 0.007 \times 4 = 0.028$$

$$\text{Masa férrico} = 0.028 \times 55.84 = 1.56 \text{ g}$$

$$\text{Masa teórica de férrico} = 1.56 + 3.35 = 4,91$$

