Lixiviación de concentrados de cobre utilizando NaCl y el cobre soluble aportado por el propio concentrado^(•)

O. Herreros*, N. Bernal*, R. Quiroz*, G. Fuentes** y J. Viñals***

Resumen

Se ha estudiado la lixiviación de concentrados de cobre mediante cloro-complejos cúpricos, generados *in situ* por la reacción entre el Cu(II) procedente del cobre soluble del concentrado y cloruro de sodio en medio ácido. Se utilizaron concentrados de cobre provenientes de faenas mineras de Antofagasta, Chile. Se ha efectuado una caracterización química y mineralógica de los concentrados originales. Se ha estudiado el efecto de las siguientes variables, durante la lixiviación: concentración de cloruro, concentración de cobre soluble, tiempo de lixiviación, porcentaje de sólidos y temperatura. Se han caracterizado los residuos sólidos por DRX y microscopia electrónica. Los resultados experimentales indican que es posible obtener disoluciones con contenidos de cobre entre 15 y 35 g/l y de 2 a 5 g/l de acidez libre, con características adecuadas para entrar a la etapa de extracción por solventes. El procedimiento utiliza, solo, reactivos comunes y de muy bajo costo, como NaCl y ácido sulfúrico diluido. La ventaja de este procedimiento consiste en recuperar, a muy bajo coste, la totalidad del cobre soluble y entre 10 y 15% del cobre de sulfuros. El residuo final podría pasar a la pirometalurgia convencional.

Palabras clave Concentrados de cobre. Lixiviación.

Leaching of copper concentrates using NaCl and soluble copper contributed by the own concentrate

Abstract

Leaching of copper concentrates using cupric chlorocomplexes, generated "in situ" by the reaction between Cu(II), aported by the soluble copper content of the concentrate, and sodium chloride in acid media was studied. The concentrate samples were obtained from mineral processing plants from Antofagasta, Chile. Chemical and mineralogical characterization from original concentrates was made. Typical variables such as chloride concentration, soluble copper concentration, leaching time, solid percentage and temperature were studied. DRX and EDS analyzed some of the residues. The experimental results indicated that it is possible to obtain solutions having high copper content (15 to 35 g/L) and 2 to 5 g/L free acid in order to submit this solution directly to a solvent extraction stage. The leaching tests use common reactive and low cost such as sodium chloride and sulfuric acid.

Keywords

Copper concentrates. Leaching.

1. INTRODUCCION

El propósito de la hidrometalurgia del cobre, en especial el procesamiento de los concentrados de cobre, es crear un proceso alternativo o complementario a la pirometalurgia, principalmente, debido a razones medio ambientales, entre otras.

La lixiviación de minerales y de concentrados sulfurados de cobre siempre ha sido un desafío para los metalurgistas y ha tenido una considerable atención en la literatura. Al respecto, se encuentran suficientemente referenciadas la lixiviación en medio sulfúrico, en medio amoniacal, en medio cloruro, bacteriana y otros^[1], pero su aplicación industrial, en el caso de concentrados, ha sido limitada. En la literatura se menciona como determinante la mayor eficiencia energética de las plantas pirometalúrgicas^[2] pero, también, se advierte que las demandas ambientales, cada vez más crecientes, pueden hacer factible, en un plazo relativamente breve, estas

^(•) Trabajo recibido el día 25 de noviembre de 2004 y aceptado en su forma final el día 1 de julio de 2005.

^(*) Departamento Ingeniería Minas, Universidad de Antofagasta, Chile.

^(**) Departamento Ingeniería Metalúrgica, Universidad Católica del Norte, Antofagasta, Chile.

^(***) Departamento Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Barcelona, España.

tecnologías. En todo caso, la lixiviación de concentrados de sulfuros es un problema abierto y ha resultado exitosa para minerales del tipo calcosina (ex proceso Escondida y lixiviación bacteriana) pero, para otros materiales, por ejemplo enargita y calcopirita^[3], las extracciones metalúrgicas son bajas, lo que va en detrimento de su uso.

En lo referido a sistemas clorurados, en la literatura se indican varios procesos que utilizan soluciones lixiviantes de CuCl₂ y FeCl₃, en salmueras con NaCl [4 y 5]. Algunos de estos procesos, originados en la década de los setenta, son: CLEAR, que trabaja con una primera etapa con disolución concentrada de NaCl + KCl, 10 % sólidos, 103-107 °C y, una segunda etapa de lixiviación, a presión de 3,4 atmósferas y 150 °C; CYMET, que lixivia a altas concentraciones de cloruro 2,82 a 6,21 molar y de cobre 0,79 a 1,46 Molar; CATHRO, que comienza calentando el concentrado con azufre a 400 °C, seguido de 3 etapas de lixiviación a 106 °C; MINEMET, que lixivia a pH < 1 y con soluciones a temperatura cercana al punto de ebullición y presión atmosférica. Del análisis de las condiciones operacionales de estos procesos, resultan evidentes sus desventajas.

Recientemente, se ha patentado en Chile el proceso Cuprochlor^[6] para la lixiviación en montones (pilas), de minerales sulfurados secundarios de cobre, principalmente calcosina. Este proceso involucra la adición de cloruro de calcio como aglomerante y como aporte de cloruro. El sistema opera con disoluciones lixiviantes con 90 g/l de cloruro y 5 g/l de Cu²⁺ y montones de baja altura, obteniendo recuperaciones del 93 % del cobre insoluble de sulfuros secundarios, en 110 d, sin informar respecto a la granulometría del mineral.

Estudios respecto al efecto de los iones cloruro en la lixiviación de un concentrado de calcopirita y calcosina, indican que el cloruro promueve la formación de una capa de azufre más poroso o cristalino, lo que favorece la disolución^[7 y 8].

Esta breve revisión bibliográfica pone de manifiesto que, el sistema de lixiviación de especies sulfuradas funciona con cloro-complejos, a altas concentraciones de cloruros, generalmente, a temperaturas muy por encima de la ambiente, en algunos casos a presión, con tamaños de partículas bastante pequeños y con operaciones unitarias complejas.

La excepción parece ser el proceso Cuprochlor, en el cual se admite el relativo alto coste del cloruro de calcio (adición de 12 kg/t mineral), que no se regenera en el sistema. En este caso, se asume que existe la reacción:

$$Fe^{2+} + Cu^{2+} = Fe^{3+} + Cu^{+}$$
 (1)

donde, el ión férrico generado sería el causante de la disolución de los sulfuros secundarios.

Resulta interesante, además, considerar el proceso HydroCopper de Outokumpu^[9], patentado recientemente, y que, a grandes rasgos, involucra una lixiviación de concentrados con salmueras de NaCl en concentraciones de 250-300 g/l, temperatura de 85 a 95 °C, pH 1-2.5, contenido de sólidos entre 150 a 300 g/l, con tiempos de lixiviación entre 10 a 20 h. Se asume que los oxidantes en lixiviación son los iones cúpricos y el oxígeno. El producto de la lixiviación, CuCl, se disuelve usando cloro gaseoso generado en una etapa de electro obtención. Se puede asumir que el proceso ocurre según:

$$CuFeS_2 + 3Cu^{2+} = 4Cu^{+} + Fe^{2+} + 2S$$
 (2)

El estudio que se propone en este trabajo consiste en lixiviar a presión atmosférica, usando como lixiviantes cloruro sódico y las soluciones cúpricas que se generan del propio cobre soluble del concentrado, reactivos de muy bajo coste en comparación con los usados en los métodos citados anteriormente.

Por otra parte, las disoluciones ricas (PLS) resultantes tendrían características adecuadas de concentración de cobre, cloruros y ácido remanente para un proceso convencional de extracción por solventes o nuevos procesos de este tipo, especialmente diseñados para estas soluciones^[10 y 13]. La incógnita serían los niveles de hierro y arsénico en dichas soluciones, al lixiviar especies como calcopirita y enargita, lo que debería cuantificarse rigurosamente. A este respecto, es interesante el trabajo^[14] sobre lixiviación de concentrados de cobre con alto contenido de As en medio cloro-cloruro, que funciona con un oxidante, cloro, mucho más enérgico que el CuCl⁺ y, en ese caso la solución PLS alcanza sólo niveles de ppm en arsénico.

La generación de los cloro-complejos cúpricos a partir del cobre soluble, es posible termodinámicamente según los datos^[15 y 16]:

que ponen de manifiesto que, en un sistema clorurado y según la distribución de especies, los compuestos predominantes son: Cu²⁺ y CuCl⁺. Todos los resultados termodinámicos y de distribución de especies que se presentan a continuación, están en base a los datos de HSC.

En un sistema de lixiviación Cu²⁺-Cl⁻, el Cu²⁺ y el CuCl⁺ generado por la reacción (3) podrían disolver, desde un punto de vista termodinámico, algunas especies sulfuradas de cobre, según:

$$Cu_2S + CuCl^+ + 3Cl^- = CuS + 2CuCl_2^-$$
 (7)
 $\Delta G^0 = 9, 6 \text{ kJ/mol} (2,3 \text{ kcal/mol})$

$$Cu_2S + Cu^{2+} + 2Cl^{-} = CuS + 2CuCl$$
 (8)
 $\Delta G^0 = -46.3 \text{ kJ/mol} (-11.05 \text{ kcal/mol})$

$$Cu_2S + CuCl^+ + Cl^- = CuS + 2CuCl$$
 (9)
 $\Delta G^0 = -43.5 \text{ kJ/mol (-10.4 kcal/mol)}$

CuS + CuCl⁺ + 3Cl⁻ = 2CuCl₂⁻ + S^o (10)

$$\Delta G^0$$
 = 30, 1 kJ/mol (7,2 kcal/mol)

CuS + Cu²⁺ + 2Cl⁻ = 2 CuCl + S (11)

$$\Delta G^0$$
 = -25,8 kJ/mol (-6,2 kcal/mol)

CuS + CuCl⁺ + Cl⁻ = 2 CuCl + S (12)

$$\Delta G^0 = -23.0 \text{ kJ/mol} (-5.5 \text{ kcal/mol})$$

CuFeS₂ +3CuCl⁺ + 7 Cl⁻ = 4CuCl₂⁻ + FeCl₂ + 2S° (13)

$$\Delta G^0$$
 = 41, 0 kJ/mol (9,8 kcal/mol)

CuFeS₂ +3Cu²⁺ + 6Cl⁻ = 4CuCl + FeCl₂ + 2S° (14)

$$\Delta G^0$$
 = -73,4 kJ/mol (-17,5 kcal/mol)

CuFeS₂ +3CuCl⁺ + 3Cl⁻ = 4CuCl + FeCl₂ + 2S^o (15)

$$\Delta G^0$$
 = -65,3 kJ/mol (-15,6 kcal/mol)

De este análisis termodinámico, se observa que el Cu²⁺ tiene mayor poder oxidante que el CuCl⁺ y que las reacciones más favorables son las que generan CuCl sólido antes que el CuCl₂⁻ soluble. Por tal motivo, un efecto importante a estudiar en los ensayos de lixiviación será la concentración de cloruro con el fin de favorecer las reacciones de formación de CuCl₂⁻.

Por otra parte, para determinar la concentración de las diferentes especies de cloro-complejos cúpricos en la disolución lixiviante, puede plantearse el siguiente balance de materia:

$$C_{Cl} = [Cl^{-}] + [CuCl^{+}] + 2 [CuCl_{2(Aq)}] + 3$$

$$[CuCl_{3}^{-}] + 4 [CuCl_{4}^{2-}]$$
(16)

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuCl^{+}] + [CuCl_{2(Aq)}] + [CuCl_{3}^{-}] + [CuCl_{4}^{2-}]$$
 (17)

donde, C_{Cl} y C_{Cu} son las concentraciones totales expresadas en mol/kg y, como es habitual, los valores entre corchetes se refieren a las concentraciones de las distintas especies. Si se conocen C_{Cl} y C_{Cu} , se puede calcular la concentración de las diferentes especies, implementando una plantilla de cálculo en Microsoft Excel, aplicando la herramienta Solver.

Se ha determinado, en las condiciones experimentales de este estudio, la distribución de las diferentes especies. Los resultados se muestran en las figuras 1 y 2.

En la figura 1, se observa que a medida que la concentración de cloruro total aumenta, disminuye la concentración de Cu²⁺ y se incrementa significativamente la concentración de CuCl⁺ y levemente la de CuCl_{2(aq)}.

En la figura 2, se observa que a medida que la concentración de cobre total aumenta, aumentan las concentraciones de Cu²⁺ y CuCl⁺ y disminuye la concentración de CuCl_{2(aq)}.

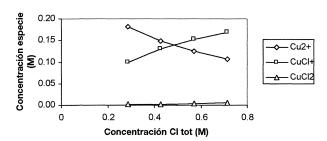


Figura 1. Distribución de especies calculadas en función de C_{Cl} (20 °C, C_{Cu} = 0,28 M).

Figure 1. Calculated species distribution as a function of C_{Cl} (20 °C, C_{Cu} = 0.28 M).

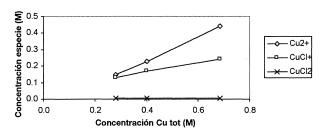


Figura 2. Distribución de especies calculadas en función de C_{CU} (20 °C, C_{CI} = 0,43 M).

Figure 2. Calculated species distribution as a function of C_{Cu} (20 °C, C_{Cl} = 0.43 M).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Los materiales utilizados para desarrollar este trabajo consisten en dos concentrados (A y B) provenientes de empresas mineras de la II Región de Chile. Se ha determinado la granulometría y la composición química. Asimismo, los concentrados han sido caracterizados por DRX y por microscopía electrónica de scanning (SEM) en conjunción con el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDS).

2.2. Experimentos de lixiviación

Las pruebas de lixiviación se realizaron usando un reactor esférico, con capacidad de 1 l. El reactor funcionó inmerso en un baño termostatizado, con un control de temperatura. La pulpa se preparaba al adicionar una cierta cantidad de concentrado a una disolución que contenía el cloruro y el ácido sulfúrico, previamente establecidos. Esta pulpa se agitaba con un sistema que poseía una hélice de teflón de 5 cm. de diámetro. La medición de potencial redox se realizó con electrodos Ag/AgCl (KCl sat), mientras que el pH se midió por sonda de pH.

Las muestras líquidas, se filtraron y analizaron por absorción atómica. En el caso del cobre en solución, éste, se determinó desde una solución diluida con HCl al 5 %, usando la longitud de onda de 327,4 nanómetros, en un equipo GBC 932AA.

Muestras seleccionadas de residuos de lixiviación se han caracterizado por DRX y SEM-EDS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterizacion de los concentrados

3.1.1. Análisis granulométrico

La tabla I muestra los resultados del análisis granulométrico. El concentrado B, tiene una granulometría típica de concentrado sulfurado de flotación, mientras que el concentrado A, de granulometría muy fina, corresponde a un producto de deslamado y posteriormente concentrado también por flotación.

3.1.2. Determinación de la composición química

Las composiciones químicas de los concentrados se muestran en la tabla II. Se observa que ambos con-

Rev. Metal. Madrid 41 (2005) 384-392

Tabla I. Análisis granulométrico de los concentrados originales

Table I. Size distribution of original concentrates

Tamaño (μm)	Concentrado A	Concentrado B
d ₁₀	_	3
d ₅₀	8	17
d ₉₀	20	79
Tamaño máximo aproximac	lo 28	220

Tabla II. Composición química de los concentrados originales

Table II. Chemical composition of original concentrates

Elemento	Concentrado A (%)	Concentrado B (%)
Cu total	26,9	27,8
Cu soluble	10,2	10,3
S	10,8	12,4
Fe	6,5	8,9
Insoluble	37,0	35,2
Mn	0,45	-
Мо	0,12	< 0,01
Zn	0,09	0,01
Pb	0,05	0,17
Se	0,05	-
Ag	0,04	0,03
As	0,02	< 0,01
Cd	< 0,01	< 0,01
Co	< 0,01	< 0,01

centrados contienen una gran cantidad de cobre soluble, lo que se aprovecha en este trabajo como aporte para generar el agente lixiviante. En la determinación del cobre soluble, el consumo de ácido fue de 0,196 g ácido/g concentrado para el concentrado A y 0,134 g ácido/g concentrado para el concentrado B.

3.1.3. Análisis mineralógico

3.1.3.1. Concentrado A

El análisis por difracción por rayos X determinó la presencia de las siguientes especies mayoritarias:

Fases de cobre: digenita (Cu₉S₅), covellita (CuS), djurleita (Cu₃₁S₁₆), brochantita (Cu₄SO₄(OH)₆), roxbyita (Cu₇S₄), calcopirita (CuFeS₂)

– Otras fases: cuarzo (SiO₂), pirita (FeS₂), albita (NaAlSi₃O₈), clorita [(Mg,Fe)₆(Si,Al)₄ O₁₀(OH)₈]

El examen por SEM/EDS mostró las especies anteriores así como otras muy minoritarias (atacamita, molibdenita y tennantita) no detectadas por difracción. La figura 3 muestra el aspecto general del concentrado, observado con electrones retrodifundidos (BSE) con el fin de eliminar de la imagen la gran cantidad de partículas de minerales de la ganga (cuarzo, etc.). La brochantita es el principal componente del cobre soluble, apareciendo en granos prismáticos de un tamaño máximo de 10 µm. Los principales sulfuros de cobre corresponden a fases del tipo Cu_{2-x}S (digenita/djurleita/roxbyita). Aparecen en granos de un tamaño máximo de 25 um, presentándose, ocasionalmente, intercrecidos con pirita o covellita. La calcopirita se ha detectado muy esporádicamente en forma de granos de, hasta unas 10 μm, pero no contribuye en forma significativa al total de cobre del concentrado.

3.1.3.2. Concentrado B

El análisis por difracción por rayos X determinó la presencia de las siguientes especies mayoritarias:

- Fases de cobre: Calcopirita (CuFeS₂), Covellita (CuS)
- Otras fases: Cuarzo (SiO₂), Pirita (FeS₂), Albita (NaAlSi₃O₈)

La figura 4 muestra el aspecto general del concentrado observado por SEM/BSE. La calcopirita aparece en granos libres de 5 hasta 200 μ m. La covellita se presenta, también, en tamaños similares, ya libre, en forma de intercrecimientos con fases Cu_{2-x}S. Estas fases Cu_{2-x}S no se han detectado claramente por difracción, debido a su carácter relativamente minoritario. La pirita aparece en granos de intervalo de tamaños similar, también, a las especies anteriores, sin observarse mixtos con covellita o calcopirita. Como especies muy minoritarias se han detectado óxidos de hierro y rutilo (TiO₂).

Una característica importante de este concentrado es la presencia de sulfatos de neoformación, producidos por la alteración superficial de los sulfuros de cobre. Estos productos tienden a actuar como un cemento entre las partículas, causando una apreciable aglomeración. Estos sulfatos proporcionan la importante cantidad de cobre soluble del concentrado y deben ser de naturaleza poco cristalina ya que no se han detectado por difracción.

3.2. Resultados de lixiviación

3.2.1. Efecto de la concentración de cloruro

Se lixiviaron los concentrados variando la concentración de cloruro del sistema entre 10 y 25 g/l. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 5 y 6.

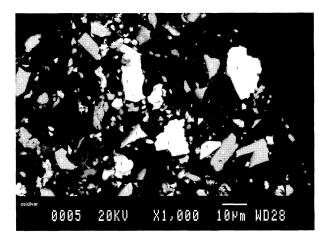


Figura 3. Aspecto del concentrado A observado al SEM/BSE. (1: Fases Cu_{2-x}S, 2: Brochantita, 3: Pirita, 4: Covellita).

Figure 3. Concentrate A appearance, picture obtained by SEM/BSE (1: Phases Cu_{2-x}S, 2: Brochantite, 3: Pyrite, 4: Covellite).

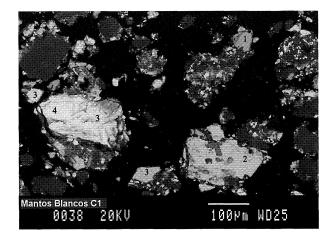


Figura 4. Aspecto general de concentrado B observado al SEM/BSE (1: Pirita, 2: Calcopirita, 3: Covellita, 4: Djurleita)

Figure 4. General appearance of concentrate B, picture obtained by SEM/BSE (1. Pyrite, 2: Chalcopyrite, 3: Covellite, 4: Djurleite).

De los resultados que muestran las figuras 5 y 6, se puede concluir que la concentración de cloruro adicionado al sistema de lixiviación tiene un cierto efecto positivo en la disolución. Por otra parte, concentraciones de 10 a 25 g/l de cloruro, aseguran la estabilidad del CuCl₂, ya que no se ha detectado CuCl sólido.

3.2.2. Efecto de la concentración de cobre

El efecto de la concentración de cobre está relacionado directamente con el contenido de cobre soluble del concentrado, es decir, con el porcentaje de sólidos en las pulpas lixiviadas. Se lixiviaron los concentrados entre 10 y 30 % de sólidos. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 7 y 8.

Según los resultados que muestran las figuras 7 y 8, el contenido de cobre soluble que contienen los concentrados tiene un marcado efecto en las concentraciones obtenidas en solución. Con obje-

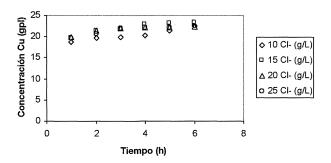


Figura 5. Concentrado A. Concentración cobre vs. tiempo, en función de C_{CI} (20 °C, 450 rpm, 15 % sólidos, pH 2, 519 mV, vs. ENH).

Figure 5. Concentrate A. Copper concentration vs. time, as a function of C_{Cl} (20 °C, 450 rpm, 15 % solids, pH 2, 519 mV, vs. ENH).

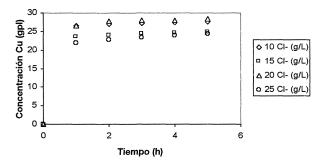


Figura 6. Concentrado B. Concentración de cobre vs. tiempo, en función de C_{CI} (20 °C, 450 rpm, 20 % sólidos, pH 1,8, 532 mV, vs. ENH).

Figure 6. Concentrate B. Copper concentration vs.< time, as a function of C_{Cl} (20 °C, 450 rpm, 20 % solids, pH 1.8, 532 mV, vs. ENH).

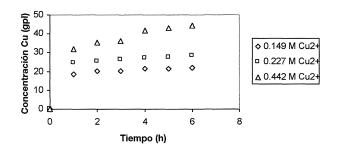


Figura 7. Concentrado A. Concentración cobre vs. tiempo, en función de C_{Cu} (20 °C, 450 rpm, C_{Cl} = 0,43 M, pH 2, 515 mV, vs. ENH).

Figure 7. Concentrate A. Copper concentration vs. time, as a function of C_{C_U} (20 °C, 450 rpm, C_{Cl} = 0.43 M, pH 2, 515 mV, vs. ENH).

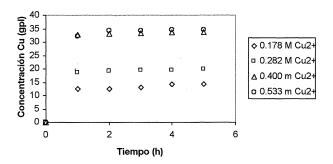


Figura 8. Concentrado A. Concentración cobre vs. tiempo, en función de C_{Cu} (20 °C, 450 rpm, C_{Cl} = 0,29 M, pH 1,8, 530 mV, vs. ENH).

Figure 8. Concentrado A. Copper concentration vs. time, as a function of C_{Cu} (20 °C, 450 rpm, C_{Cl} = 0.29 M, pH 1,8, 530 mV, vs. ENH).

to de relacionar el grado de ataque de los sulfuros de cobre con la composición de las soluciones, este grado de ataque se ha representado frente a la relación $\text{CuCl}^+/\text{C}_{\text{Cu}}$ en solución. Las figuras 9 y 10 muestran los resultados obtenidos. Tanto para el concentrado A como para el concentrado B, existe una clara tendencia de aumento de extracción de cobre de sulfuros cuando se incrementa el contenido relativo de CuCl^+ , lo que sugiere que, esta especie, es la principal responsable de la lixiviación de los sulfuros de cobre en estos medios.

Con objeto de determinar las especies sulfuradas que son atacadas en estas condiciones, muestras seleccionadas de residuos de lixiviación se han caracterizado por DRX y SEM/EDS. Los resultados de DRX (Fig. 11) muestran la desaparición de las fases de cobre soluble, brochantita y atacamita, así como la lixiviación de djurleita y roxbyita y, también, una disminución de la intensidad de los picos correspondientes a la digenita. La pirita,

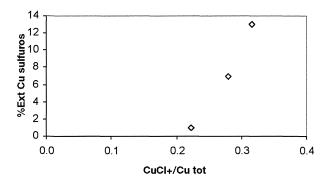


Figura 9. Concentrado A. Porcentaje de extracción de Cu de sulfuros en función de la relación $CuCl^+/C_{Cu}$ (20 °C, 450 rpm, C_{Cl} = 0,43 M, pH 2, 515 mV, vs. ENH, 5 h).

Figure 9. Concentrate A. Percentage of Cu sulfides extraction as a function of CuCl $^+$ /C $_{Cu}$ (20 $^{\circ}$ C, 450 rpm, C $_{Cl}$ = 0.43 M, pH 2, 515 mV, vs. ENH, 5 h).

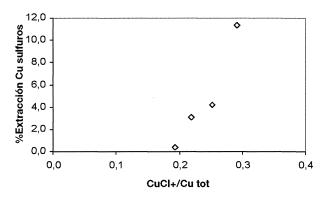


Figura 10. Concentrado B. Porcentaje de extracción Cu de sulfuros en función de la relación CuCl $^+$ /C_{Cu} (20 °C, 450 rpm, C_{Cl} = 0,29 M, pH 1,8, 530 mV, vs. ENH, 5 h).

Figure 10. Concentrate B. Percentage of Cu sulfides extraction as a function of CuCl $^+$ /C_{Cu} (20 $^\circ$ C, 450 rpm, C_{Cl} = 0.29 M, pH 1.8, 530 mV, vs. ENH, 5 h).

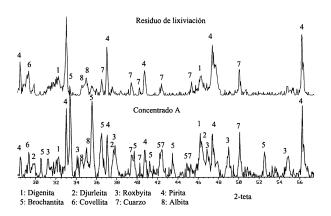


Figura 11. Espectros de difracción de rayos X del concentrado A y el residuo de lixiviación a: 20 °C, $C_{Cl} = 15$ g/l, pH 1,8, 5 h.

Figure 11. XRD spectra of A concentrate and leached residue at: 20 °C, C_{Cl} = 15 g/l, pH 1.8, 5 h.

calcopirita y covellita mantienen picos de intensidad similar a los concentrados originales.

El examen por microscopía electrónica ha confirmado los resultados por DRX. Se detectan pirita, covellita, calcopirita, molibdenita y tennantita, sin ningún signo de ataque, desapareciendo parte de las fases tipo Cu_{2-x}S. La figura 12 muestra el aspecto general de un residuo del concentrado A. No se ha detectado CuCl sólido ni CuS como intermedios de ataque de las fases Cu_{2-x}S. Por tanto, a temperatura ambiente, la principal reacción de lixiviación de sulfuros parece ser del tipo:

$$Cu_2S + 2CuCl^+ + 6Cl^- = 4CuCl_2^- + S^o$$
 (18)

No se han detectado, tampoco, capas de azufre elemental en los sulfuros residuales, lo que se atribuye al hecho de que las fases tipo Cu_{2-x}S no generan capas continuas de azufre y por tanto pueden desprenderse fácilmente por abrasión.

Los resultados precedentes sugieren que el relativo bajo ataque de los sulfuros de cobre es debido a la naturaleza lenta de las reacciones y a un control cinético de tipo químico muy sensible a la mineralogía particular del sulfuro de cobre. Para dilucidar este aspecto se ha estudiado el efecto de la temperatura.

3.2.3. Efecto de la temperatura

Para dilucidar la naturaleza lenta de la disolución de las especies sulfuradas, se lixivió el concentrado

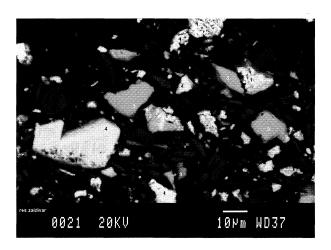


Figura 12. Residuo del concentrado A lixiviado a 20 °C y Cl total = 15 g/l y pH = 1,8, 5 h (1: $Cu_{2-x}S$, 3: Pirita, 4: Covellita).

Figure 12. A concentrate residue, leached at 20 °C, total Cl = 15 g/l and pH = 1.8, 5 h. (1: $Cu_{2-x}S$, 3: Pirita, 4: Covellita).

A, con mayor contenido de fases sulfuradas del tipo Cu_{2-x}S, variando la temperatura del sistema, entre 20 y 85 °C. El efecto de la temperatura, en el rango estudiado, en la distribución de los clorocomplejos, se muestra en la figura 13. Los resultados obtenidos de las lixiviaciones, se muestran en la figura 14. Los estudios por XRD y SEM/EDS de los residuos obtenidos a 85 °C son, cualitativamente, semejantes a los obtenidos a temperatura ambiente. No se ha observado ataque a las fases calcopirita, covellita y pirita.

Los datos de la figura 13, ponen de manifiesto que la temperatura aumenta notablemente la formación del cloro complejo CuCl⁺ y que decrece la concentración de Cu²⁺.

La temperatura favorece la formación de CuCl⁺ y, este, a su vez, aumenta el porcentaje de extracción del cobre de sulfuros tipo Cu_{2-x}S, por lo que se asume que este cloro-complejo es el reactivo que hace posible la lixiviación de estos sulfuros. La figura 15 muestra el efecto de las concentraciones

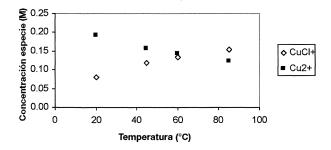


Figura 13. Distribución de especies calculadas en función de la temperatura (450 rpm, $C_{CI} = 0,4286$ M, $C_{Cu} = 0,2816$ M).

Figure 13. Calculated species distribution as a function of temperature (450 rpm, C_{Cl} = 0.4286 M, C_{Cu} = 0.2816 M).

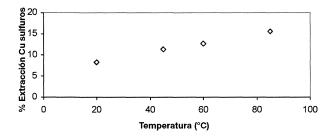


Figura 14. Efecto de la temperatura en la lixiviación del cobre de sulfuros (450 rpm, 15 % sólidos, $C_{Cl} = 0,4286\,$ M, $C_{Cu} = 0,2816\,$ M, 5 h).

Figure 14. Temperature effect on the copper leaching from Cu sulfides (450 rpm, 15 % solids, $C_{Cl} = 0.4286$ M, $C_{Cu} = 0.2816$ M, 5 h).

Rev. Metal. Madrid 41 (2005) 384-392

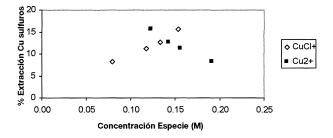


Figura 15. Porcentaje de extracción de cobre de sulfuros en función de CuCl⁺ y Cu²⁺ (450 rpm, 15 % sólidos, $C_{Cl} = 0.4286$ M, $C_{Cu} = 0.2816$ M).

Figure 15. Percentage of Cu sulfides extraction as a function of CuCl⁺ and Cu²⁺ (450 rpm, 15 % solids, $C_{Cl} = 0.4286$ M, $C_{Cu} = 0.2816$ M).

de CuCl⁺ y Cu²⁺ en la lixiviación del cobre de sulfuros.

4. CONCLUSIONES

Bajo condiciones ambientales de lixiviación de concentrados, es posible obtener disoluciones con contenidos de cobre entre 15 y 35 g/l, de ácido remanente entre 2 a 5 g/l y entre 10 y 12 g/l de cloruro, aptas para un proceso posterior de extracción por solventes.

En las condiciones anteriores se lixivian las fases brochantita, atacamita, roxbyita y djurleita. La digenita sufre ataque parcial y la covellita, calcopirita y pirita no son lixiviadas. El grado de ataque del cobre de sulfuros se incrementa al aumentar la relación $\text{CuCl}^{1}/\text{C}_{\text{Cu}}$.

La concentración de cloruro tiene un efecto significativo en la lixiviación de los concentrados, favoreciendo la formación de CuCl_2 - antes que $\text{CuCl}_{(s)}$, por lo que es recomendable trabajar con contenidos moderados de este elemento, es decir, entre 10 a 15 g/l.

La temperatura favorece la formación del clorocomplejo CuCl⁺, que es el más probable agente lixiviante del cobre de sulfuros, desde un punto de vista cinético.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas por el financiamiento otorgado para desarrollar el presente trabajo (FONDECYT N° 1030046) y a los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona por el apoyo prestado en la caracterización de los materiales sólidos.

REFERENCIAS

- [1] R. ROMAN Y B. BENNER, Min. Sc.. Eng. 5 (1973)
- [2] G. UGARTE, Rev. Minerales, 199 (1994) 35-41.
- [3] F. HABASHI, Chalcopyrite: Its chemistry and metallurgy, McGraw-Hill, New York, 1978.
- [4] O. Herreros, R. Quiroz, G. Fuentes, C. Salazar y J. Viñals, *Innovación*, (2004) 49-61.
- [5] F. CARRANZA, A. MAZUELOS Y R. ROMERO, Rev. Metal Madrid 38 (2002) 418-427.
- [6] El proceso Cuprochlor, Rev. Minería Chilena 243 (2001) 41-46, (Patente chilena 40891, 2001).
- [7] D. MAURICE Y J. A. HAWK, Hydrometallurgy 51 (1999) 371-377.
- [8] Z. Y. Lu, M. I. JEFFREY Y F. LAWSON, Hydrometallurgy, 56 (2000) 189-202.
- [9] R. LEIMALA, O. HYVARINEN, M. HAMALAINEN Y M. JYRALA, 5th International Conference Copper 2003, Santiago de Chile, (2003) 79.

- [10] F.J. ALGUACIL y M. ALONSO, Rev. Metal. Madrid 38 (2002) 263-269.
- [11] A. LÓPEZ-DELGADO, F.A. LÓPEZ y F.J. ALGUACIL, *Rev. Metal. Madrid* 36 (2000), 165-169.
- [12] F.J. ALGUACIL, B. SCHMIDT, R. MOHRMANN y E. GIEBEL, Rev. Metal. Madrid 35 (1999) 255-260.
- [13] F.J. ALGUACIL y M. ALONSO, Rev. Metal. Madrid 35 (1999) 190-194.
- [14] O. HERREROS, G. FUENTES, R. QUIROZ y J. VIÑALS, Rev. Metal. Madrid 39 (2003) 90-98.
- [15] P. DUBY, *The Metallurgy of Copper*, Library of Congress, Catalogue card N° 77-71709 (1977).
- [16] SOFTWARE HSC, Chemistry, ver. 1.12 copyright Outokumpu Research Oy, Pory, Finland.