

## Lixiviación de concentrados de cobre con alto contenido de arsénico en medio cloro-cloruro<sup>(\*)</sup>

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

### Resumen

Se ha estudiado la lixiviación de concentrados de cobre con alto contenido de arsénico (hasta 2,5 %), mediante un proceso de oxidación con cloro formado "in situ", por la reacción entre hipoclorito de sodio y ácido sulfúrico. El objetivo de estas experiencias es producir una solución de lixiviación, de características adecuadas para entrar a la etapa posterior de extracción por solventes (SX), es decir, entre 4 a 6 g/l de cobre y 5 a 7 g/l de ácido residual. Esta disolución, además, deberá contener cantidades mínimas de arsénico y cloruro. Las lixivitaciones se realizaron por agitación en un reactor de acrílico diseñado para tal efecto, a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Se utilizaron concentrados de cobre de explotaciones mineras de Antofagasta (Chile). Se estudiaron algunas variables típicas de la lixiviación, como son: la concentración de agente lixivante, el tiempo de lixiviación, el porcentaje de sólidos y la temperatura. La caracterización de algunos residuos sólidos, producto de las lixivitaciones, se realizó por DRX (Difracción de Rayos X) y EDS (Barrido de Energía Dispersiva de Rayos X). El cobre y arsénico en las disoluciones se analizaron mediante Espectroscopía de Absorción Atómica. Los resultados experimentales indican que es posible obtener soluciones de las características deseadas con este procedimiento, que utiliza reactivos comunes y de relativo bajo costo.

### Palabras clave

Enargita. Lixiviación. Cloro. Cloruro. Concentrado de cobre.

## Leaching of copper concentrates with high arsenic content in chlorine-chloride media

### Abstract

This work reports the results of copper concentrates leaching, which have high arsenic contents (up to 2.5 %). The treatments were carried out using chlorine that forms from sodium hypochlorite and sulphuric acid. The aim of this work is to obtain a solution having high copper content 4 to 6 g/l and 5 to 7 g/l free acid in order to submit it directly to a solvent extraction stage. In addition, this solution should have minimum content of arsenic and chloride ions. To carry out this investigation, an acrylic reactor was constructed where the leaching tests were made at constant temperature in a thermostatic bath under atmospheric pressure. The concentrate samples were obtained from mineral processing plants from Antofagasta, Chile. Typical variables were studied, such as leaching agent concentration, leaching time, pulp density and temperature among others. Some of the residues were analyzed by XRD and EPS. On the other hand, the solutions were analyzed by Atomic Absorption Spectroscopy. The results indicate solutions having the contents stated above can be obtained.

### Keywords

Enargite. Leaching. Chlorine. Chloride. Copper concentrates.

## 1. INTRODUCCIÓN

Es ampliamente conocida la presencia de arsénico en la II Región de Chile. En dicho lugar, se concentra la mayor cantidad de empresas mineras de cobre del mundo y, en consecuencia, muchos de los minerales de cobre aquí tratados, poseen arséni-

co en su composición mineralógica, principalmente como enargita<sup>[1]</sup>. Mayoritariamente, los minerales de cobre son del tipo sulfuros, por lo que el proceso convencional de tratamiento del mineral es la concentración mediante flotación que permite, también, la flotación de la enargita cuando está presente en el mineral y, por tanto, este compuesto

(\*) Trabajo recibido el día 11 de junio de 2002 y aceptado en su forma final el día 13 de enero de 2003.

(\*) Dpto. de Minas, Universidad de Antofagasta

(\*\*) Dpto. de Metalurgia, Universidad Católica del Norte.

(\*\*\*) Dpto. de Química y Metalurgia, Universidad de Barcelona.

pasa a formar parte del concentrado y lo contamina con arsénico. La etapa siguiente de procesamiento del concentrado es la fundición, donde se separa el cobre de los otros constituyentes. Esta separación no es lo suficientemente efectiva, pues se encuentra arsénico tanto en la mata como en los gases, en los que el SO<sub>2</sub> se usa para obtener ácido sulfúrico. Fuentes<sup>[2]</sup> informa sobre ácido sulfúrico que contiene, hasta 5 g/l de arsénico en su composición. La presencia de arsénico en el concentrado de cobre es, todavía, más problemática, por el contenido posterior de dicho elemento en el cobre metálico, lo que perjudica a sus propiedades mecánicas y, por tanto, incide negativamente en su precio de venta.

Tradicionalmente, este problema se resolvía mediante el método de la tostación pero, hoy en día, con las reglamentaciones sobre el medio ambiente, cada vez más estrictas, dicho proceso ha caído en desuso. En este estudio se propone la lixiviación, como alternativa a la fusión de los concentrados con contenido de arsénico, para obtener soluciones de cobre limpias y minimizar la polución.

El tratamiento de especies sulfuradas de cobre es posible, mediante la vía hidrometalúrgica. Por ejemplo, para el caso de la calcosina, se implementó la lixiviación amoniaca en la planta Coloso de Minera Escondida (Antofagasta, Chile). También se usa, a nivel industrial, la lixiviación bacteriana en las empresas mineras Zaldivar y Rayrock (Antofagasta, Chile), al igual que en Cerro Colorado y Quebrada Blanca (Iquique, Chile)<sup>[3]</sup>.

Sin embargo, estos métodos hidrometalúrgicos, no han podido aplicarse con mucho éxito, salvo en la planta de tratamiento de polvos de El Tiente (Rancagua, Chile), a los minerales que poseen arsénico, debido a que las partículas de mineral, al disolverse, generan productos sólidos sobre su superficie, generalmente azufre elemental, que inhiben el posterior desarrollo de la lixiviación.

Por otra parte, la lixiviación de minerales y concentrados sulfurados de cobre ha tenido un gran desarrollo. Existen más de veinte procesos diferentes que, de una u otra manera y con mayor o menor éxito, han tratado de producir soluciones de cobre limpias.

Entre otros, se ha propuesto la lixiviación alcalina con soluciones de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio a 95 °C y presión normal<sup>[4]</sup>, la lixiviación amoniaca<sup>[5]</sup>, la lixiviación con sulfato férrico y algunos otros procesos que usan presión<sup>[6]</sup>.

La utilización de halógenos en procesos hidrometalúrgicos no es nueva, conociéndose desde fi-

nes del siglo XIX. Sin embargo, dadas las características altamente oxidantes de estos procesos, no pudieron emplearse, en dicha época, al no contar con los materiales de construcción adecuados que soportaran aquellas condiciones extremas. Hoy en día, gracias al desarrollo de los polímeros, se dispone de una serie de materiales con buena respuesta al esfuerzo mecánico y resistentes a la corrosión.

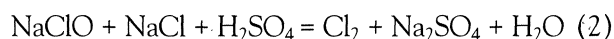
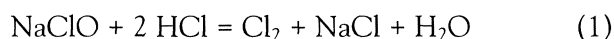
Por otra parte, en la literatura se encuentra una serie de referencias respecto a los sistemas clorurados: sistemas que utilizan cloruros cúpricos y férricos en salmueras con cloruro de sodio<sup>[7]</sup>, el proceso CLEAR (Copper Leach, Electrolysis and Regeneration), el proceso CYMET (Cyprus Metallurgical Corporation), el proceso MINEMET (Imetal Corporation), el proceso ELKEM (Norway's Elkem A/S) y el proceso CUPREX (Imperial Chemicals Industries, Técnicas Reunidas and the Nerco Minerals Company), mostrando, este último, especial interés al proponer una línea con extracción por solventes, que emplea extractantes especialmente diseñados para usarse en medio cloruro<sup>[8]</sup>.

Respecto a la lixiviación con cloro molecular, existe el proceso *Falconbridge* para recuperar níquel, cobre y metales preciosos a partir de matas<sup>[9]</sup> y, también, se han lixiviado, a escala de laboratorio, calcosina y metal blanco con cloro generado en mezclas de hipoclorito de sodio con ácido sulfúrico y/o clorhídrico<sup>[10]</sup>, encontrándose que la cinética está gobernada por la transferencia de masa en la película fluida.

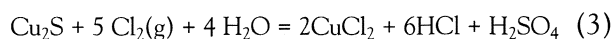
Otros trabajos de Herreros *et al.*<sup>[11]</sup>, sobre la utilización de cloro molecular, se refieren a la lixiviación de escorias, concluyendo una cinética rápida de disolución y poco efecto de la concentración de cloro y de la temperatura.

En cuanto a los estudios sobre la enargita, la mayoría se han referido a la utilización de la flotación alcalina<sup>[12]</sup> y de la lixiviación alcalina<sup>[13]</sup>, para la purificación de concentrados altos en arsénico.

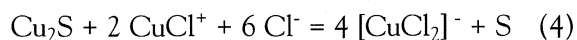
De acuerdo con trabajos previos de Viñals *et al.*<sup>[14]</sup>, es posible estudiar las cinéticas de cloración, con producción de cloro "in situ", de acuerdo a las siguientes reacciones y usando ácido clorhídrico o sulfúrico, según:



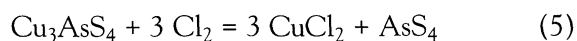
Por otra parte, se ha observado que para el caso de la calcosina la reacción procede del modo siguiente:



siendo posible la formación de azufre elemental de acuerdo a la siguiente reacción:

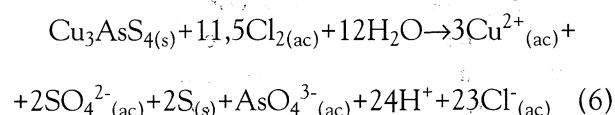


Trabajos anteriores indicaban la disolución de la enargita sin la formación de arsénico disuelto<sup>[15]</sup>:



Este sulfuro de arsénico, tendría la naturaleza de un polímero tipo  $(\text{AsS}_4)_n$

De acuerdo con estudios recientes de lixiviación en medio ácido y caracterización de los residuos lixiviados<sup>[16]</sup>, se estableció que la reacción de disolución de enargita en medio cloro/cloruro, procedería de la siguiente forma:



Esto explicaría, por una parte, la formación de azufre elemental y, por otra, la presencia de pequeñas cantidades de arsénico en solución, es decir, no habría una completa selectividad.

La presencia de azufre elemental, sería también pasivante e impediría que la disolución del concentrado enargítico fuera completa.

La reacción (6) procede con gran rapidez a tiempos muy cortos y, posteriormente, tiende a detenerse debido a la formación de la capa pasivante de azufre formado, según Herreros *et al.*<sup>[17]</sup>.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Para realizar las experiencias de lixiviación se utilizaron un concentrado de Codelco Chile División Chuquicamata que posee arsénico en su composición original, bajo la forma de enargita, y concentrados de la Empresa Minera Mantos Blancos y Escondida, ambos exentos de arsénico. Estos dos últimos concentrados se contaminaron artificialmente, adicionándoles una cierta cantidad de enargita, con un tamaño de partícula inferior a 150  $\mu\text{m}$ , obtenida desde una muestra de mineral puro de la Compañía Minera El Indio (La Serena, Chile).

La composición química de los concentrados y residuos se determinó a través de la solución obtenida por ataque de las muestras sólidas (finamente pulverizadas) en agua regia. Para ello, se atacaron muestras de alrededor de 0,3 g en 25 ml de agua regia. Se evaporó hasta casi sequedad y se extrajo el residuo con 5 ml HCl concentrado. Se diluyó con  $\text{H}_2\text{O}$ , se filtró y enrasó a 100  $\text{cm}^3$ . La solución resultante se analizó por Espectroscopia de Emisión mediante Plasma de Inducción Acoplado (ICP). El equipo utilizado fue un Perkin Elmer, Optima (multicanal) 200 RL de los Servicios Científicotécnicos de la Universidad de Barcelona. Los resultados de los análisis químicos de los tres concentrados originales, se muestran en la tabla I.

El análisis mineralógico se efectuó mediante un difractómetro de polvo Siemens D-500 de geometría Bragg-Brentano. La identificación de fases se realizó mediante el software DIFFRAC-AT. Las mismas muestras y campos examinados por microscopía óptica de reflexión, se examinaron, también, al SEM, después de efectuar un recubrimiento con carbono. El equipo utilizado fue un JEOL S-840. La tabla II muestra las principales especies mineralógicas presentes en los concentrados originales.

Las distribuciones de tamaños de los concentrados originales, obtenidas mediante la técnica de dispersión de luz láser a través de pulpa líquida, se muestran en la tabla III.

Los concentrados provenientes de las tres empresas mineras se homogeneizaron y cuartearon.

Una muestra de enargita pura, se molió a un tamaño de partícula inferior a 150  $\mu\text{m}$  y se añadieron

**Tabla I.** Composición química de los concentrados originales

*Table I.* Chemical composition of original concentrates

Elemento	Chuquicamata (%)	Mantos Blancos (%)	Escondida (%)
Cu	26,22	27,78	31,61
Cu sol	1,72	7,11	16,20
Fe	23,57	8,86	18,70
S	34,37	12,37	27,72
As	0,87	<0,01	0,04
Zn	1,79	0,01	0,30
Pb	0,02	0,17	0,02
Sb	0,03	<0,01	0,01
Mo	0,08	No detectado	0,09
Ag (g/t)	144	324	58
Cd (g/t)	110	<30	135
Co (g/t)	46	No detectado	160
Insoluble (%)	9,42	35,19	6,59

**Tabla II.** Análisis mineralógicos por SEM y microscopía óptica de reflexión de los concentrados originales

*Table II. Mineralogical analysis of original concentrates by SEM and optical microscopy*

Chuquicamata	Escondida	Mantos Blancos
Pirita	Pirita	Pirita
Calcopirita	Calcopirita	Calcopirita
Digenita	Brochantita	Covelina
Covelina	"Calcosina" (*)	"Calcosina"
Enargita	Cuprita	Cuarzo
Cuarzo	Cuarzo	Albita
Bornita	Rutilo	
Esfalerita		Óxido de hierro

(\*) Fases Calcosina, Djurleíta, Digenita

**Tabla III.** Distribución de tamaños de los concentrados originales

*Table III. Size distribution of original concentrates*

Tamaño (µm)	Chuquicamata	Mantos Blancos	Escondida
d <sub>10</sub>	4,65	3,03	4,00
d <sub>50</sub>	19,43	16,51	16,00
d <sub>90</sub>	63,51	78,74	46,40
Tamaño máximo aproximado	100	220	150

cantidades conocidas de este material a los concentrados de Escondida y Mantos Blancos, para obtener concentrados con contenidos de 0,5 %, 1 %, 1,5 %, y 2 % de arsénico y realizar las experiencias de lixiviación. El concentrado de Chuquicamata se mantuvo en su condición original, esto es, 0,9 % de arsénico. Se hicieron paquetes de 100 g de cada uno de dichos concentrados para las experiencias de lixiviación, previa caracterización por análisis químico.

## 2.2. Procedimiento experimental

El equipo de lixiviación estaba constituido por un reactor cilíndrico, con capacidad de 1 l, de 9 cm de diámetro por 18 cm de alto y se utilizó acrílico de 2 mm de espesor. En el interior se dispusieron cuatro baffles de 20 mm de ancho, para evitar la formación de vórtice.

El reactor funcionó inmerso en un baño termostático, con un control de temperatura. La pulpa se agitó con un sistema que poseía una hélice de teflón de 4 cm de diámetro. La medición de poten-

cial redox se realizó con electrodos Ag/AgCl (KCl sat), mientras que el pH se midió por sonda de pH. El hipoclorito de sodio (calidad comercial) se agregó través de una bureta de 50 cc, con un dispositivo unido al reactor, de manera que entrara por el fondo, y las muestras de solución se extrajeron a través de un tubo unido a una jeringa de 20 ml.

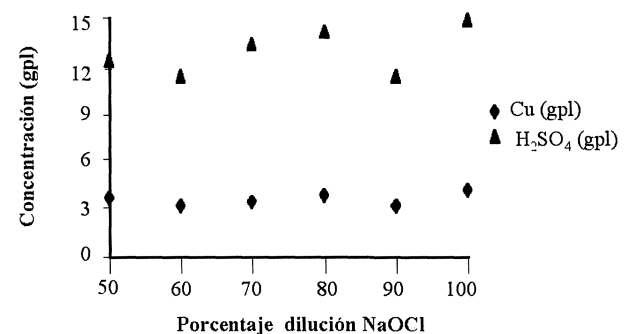
Las muestras líquidas, se filtraron y analizaron por absorción atómica. En el caso del arsénico en solución, éste se determinó desde una solución diluida con HCl al 5 %, usando la longitud de onda de 193,7 nanómetros, en un equipo GBC 932AA.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Efecto de la concentración de hipoclorito de sodio

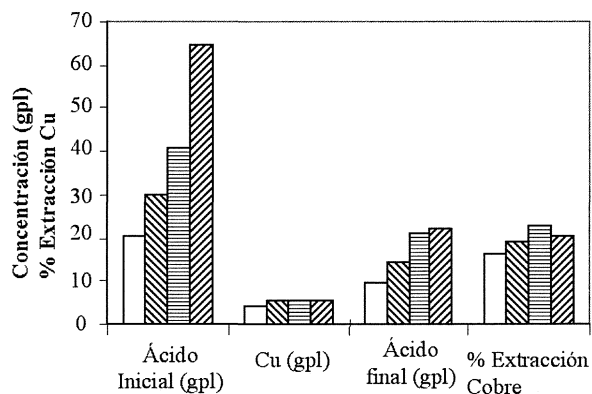
Se agregó al reactor hipoclorito de sodio comercial preparado con diferentes porcentajes de dilución, esto es, entre 50 y 90 %, y también en su concentración original. Se lixivió el concentrado de Chuquicamata y los resultados indicaron que el usar el hipoclorito de sodio en su concentración original mejoraba levemente la extracción. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1.

Como, a medida que se añade la solución de hipoclorito de sodio al reactor se forma el cloro que, a su vez, reacciona, se varió la dosificación de hipoclorito de sodio desde pequeñas a grandes cantidades, manteniendo constante el volumen total adicionado (120 ml), para establecer alguna diferencia, teniendo presente que la disolución es extremadamente rápida al inicio de la lixiviación. Para los ensayos de lixiviación efectuadas con el concentrado de Chuquicamata los resultados obtenidos, al lixiviar durante una hora, se muestran en la figura 2.



**Figura 1.** Efecto de la concentración de hipoclorito de sodio respecto a cobre en solución y ácido remanente.

*Figure 1. Effect of sodium hypochlorite concentration respect to copper and free acid in solution.*



**Figura 2.** Efecto de la adición de hipoclorito de sodio respecto a cobre en solución y ácido remanente (25 °C, concentración inicial ácido 33 gpl, dilución 1:10).

Figure 2. Effect of added sodium hypochlorite concentration respect to copper and free acid in solution.

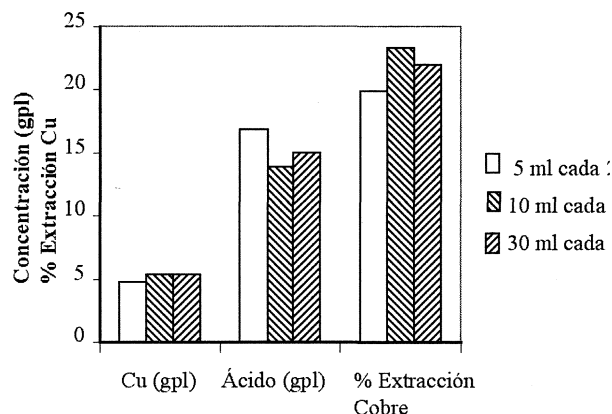
Los resultados obtenidos muestran que la dosificación de hipoclorito y el tiempo en que se realiza, no tiene un efecto significativo en la concentración de cobre en las soluciones lixiviadas, es decir, aproximadamente del orden de 5 g/l. Sin embargo, la concentración de ácido remanente es elevada para todos los casos, lo que no permitiría una adecuada etapa posterior de extracción por solventes.

### 3.2. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico

Para la lixiviación del concentrado de Chuquicamata, al variar la concentración inicial de ácido sulfúrico entre 20 y 65 g/l, los resultados no indican modificación alguna, prácticamente, en las concentraciones de cobre (entre 5 y 6 g/l), mientras que se obtuvo una concentración de ácido remanente entre 19 y 23 g/l, que resulta inadecuada para la etapa posterior de extracción por solventes. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.

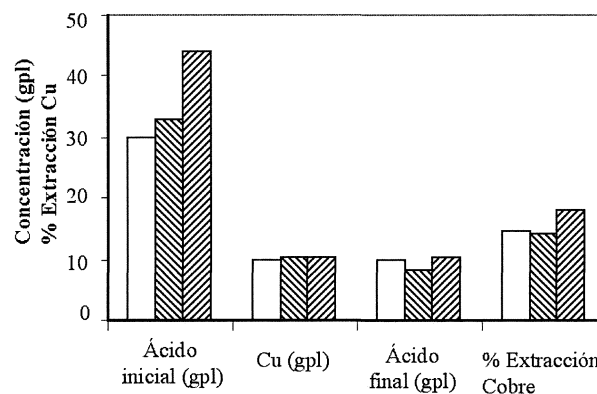
Para la lixiviación del concentrado de Escondida, la variación de la concentración inicial de ácido sulfúrico osciló entre 30 y 44 g/l, sin que las concentraciones de cobre (entre 9 y 11 g/l) indicaran variación alguna, prácticamente, mientras que la concentración de ácido remanente obtenida fue cercana a 10 g/l. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.

Para la lixiviación del concentrado de Mantos Blancos, los resultados en las concentraciones de cobre (entre 4 a 6 g/l) tampoco indicaron variación alguna, prácticamente, al variar la concentración inicial de ácido sulfúrico entre 30 y 33 g/l, mientras que la concentración de ácido remanente



**Figura 3.** Efecto de la concentración de ácido sulfúrico inicial respecto a cobre en solución y ácido remanente en el concentrado de Chuquicamata (25 °C, hipoclorito de sodio concentrado, dilución 1:10, lixiviación 1 h).

Figure 3. Effect of initial sulphuric acid concentration respect to copper and free acid in solution, on Chuquicamata concentrate.



**Figura 4.** Efecto de la concentración de ácido sulfúrico inicial respecto a cobre en solución y ácido remanente en el concentrado de Escondida (25 °C, hipoclorito de sodio concentrado, dilución 1:10).

Figure 4. Effect of initial sulphuric acid concentration respect to copper and free acid in solution, on Escondida concentrate.

obtenida fue cercana a 17 g/l, que no resulta adecuada para la etapa posterior de extracción por solventes.

### 3.3. Efecto de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la lixiviación de los tres concentrados, se varió este parámetro entre 24 y 60 °C, realizando siete experiencias de lixiviación. No se encontró un efecto significativo y, aún más, las pequeñas variaciones que se produjeron al aumentar la temperatura

fueron negativas. Disminuyó la cantidad de cobre en solución, dado que al ser el gas cloro principal responsable de la oxidación, con el incremento de la temperatura también se incrementan las pérdidas de este gas por fugas. A mayor temperatura, menor fue la cantidad de cloro disuelto y, por tanto, la extracción disminuyó.

### 3.4. Cinética de disolución de los concentrados

Los tres concentrados se sometieron a lixiviación, en idénticas condiciones experimentales, aumentando el tiempo a dos horas. De acuerdo con los resultados obtenidos, el concentrado de Escondida deja más cobre en solución por su alto contenido en calcosina, con respecto al concentrado de Chuquicamata que contiene mucha calcopirita, la cual es muy poco afectada en este proceso. El concentrado de Mantos Blancos presenta una situación intermedia. Los resultados de esta experiencia, expresados en función del porcentaje de extracción se muestran en la figura 5.

En las concentraciones de ácido libre que quedan después de lixiviar estos concentrados se encuentran diferencias notables. Las soluciones de la lixiviación del concentrado de Escondida contienen 2,15 g/l, las del concentrado de Mantos Blancos 3,86 g/l y las del concentrado de Chuquicamata 9,94 g/l de  $H_2SO_4$  libre. Estos niveles de concentración reflejan la relativa facilidad de lixiviar la calcosina, respecto a la calcopirita y enargita, en este medio.

### 3.5. Efecto del contenido de arsénico

A continuación, se comparan los resultados de experiencias realizadas con los concentrados de Es-

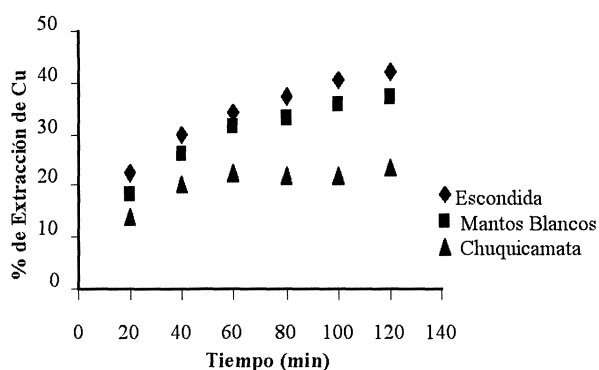


Figura 5. Porcentaje de extracción de cobre en pruebas cinéticas (30 °C, concentración inicial ácido 33 gpl, dilución 1:10).

Figure 5. Copper extraction percentage of kinetics tests.

Rev. Metal. Madrid 39 (2003) 90-98

condida y Mantos Blancos, preparados artificialmente con 1,5 % de arsénico, con el concentrado de Chuquicamata, con 0,9 % de arsénico original. Los resultados obtenidos, se muestran en la figura 6.

De la observación de dicha figura, se puede apreciar un comportamiento similar entre los concentrados de Escondida y Mantos Blancos, que llevan a solución, sólo 0,06 g del arsénico total que contenían y que es un valor tan bajo que no afecta, apenas, a la solución de lixiviación. El concentrado de Chuquicamata presenta la disolución de cerca de 5 %, lo que también da un valor bajo de arsénico en solución.

La diferencia en las extracciones de arsénico, se debe a la granulometría de la enargita añadida para contaminar los concentrados (100 % menor que 150  $\mu m$ ), mientras que la enargita de Chuquicamata se encuentra en 100 % menor que 100  $\mu m$  y está completamente liberada.

### 3.6. Efecto de la concentración de cloruros

Para la realización de estas experiencias se agregaron distintas cantidades de hipoclorito de sodio. En la figura 7 se representan las cantidades de cloruros que quedaron en solución al añadir diferentes concentraciones iniciales de hipoclorito, para un ensayo con el concentrado de Chuquicamata.

Debido a la baja cantidad de ácido sulfúrico presente en esta experiencia, permanece una cantidad máxima de cloruros en solución, ya que la reacción no se completó. Sin embargo, bajo estas malas condiciones, el máximo de cloruros es de alrededor de 6 g/l. Esto no debería presentar dificultades al pensar que Mantos Blancos trabaja con

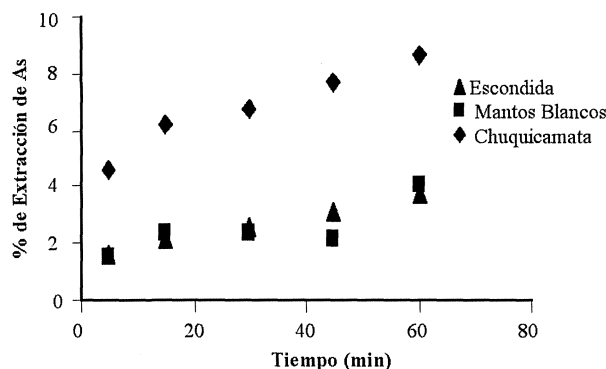
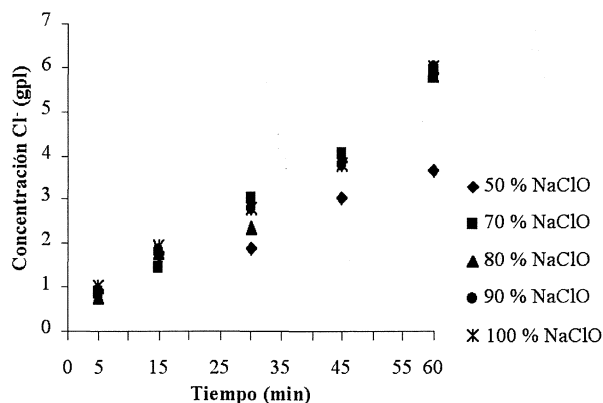


Figura 6. Porcentaje de extracción de arsénico de la lixiviación de los concentrados (30 °C, concentración inicial ácido 33 gpl, dilución 1:5).

Figure 6. Arsenic extraction percentage from concentrates leaching.



**Figura 7.** Concentración de cloruros en solución de la lixiviación de los concentrados (25 °C, concentración inicial ácido 20 gpl, dilución 1:10).

Figure 7. Chloride concentration in strog solution form concentrate leaching.

cerca de 30 g/l de cloruros en las soluciones de lixiviación y no tiene problemas, posteriormente, en la etapa de extracción por solventes, debido a una etapa de lavado de la fase orgánica.

### 3.7. Estudio de los residuos de lixiviación del concentrado original

Los residuos de lixiviación del concentrado original de Chuquicamata se caracterizaron para determinar su distribución de tamaños, su composición química y mineralógica. Además, se determinó el grado de lixiviablez de las distintas especies mineralógicas.

En los datos de la tabla IV, se puede observar que el concentrado original presenta una amplia gama de tamaños, que están acotados a 100  $\mu\text{m}$ . En esta muestra, existe una gran cantidad de lamas (10 % del material inferior a 4,65  $\mu\text{m}$ ), siendo el diámetro de las partículas, al 50 % de distribución del tamaño de las mismas, bastante fino (19,43  $\mu\text{m}$ ). El residuo de lixiviación presenta una distri-

**Tabla IV.** Distribución de tamaños del concentrado de Chuquicamata y su residuo de lixiviación

Table IV. Size distribution of Chuquicamata concentrate and leached residue

Tamaño	Chuquicamata ( $\mu\text{m}$ )	Residuo lixiviación ( $\mu\text{m}$ )
d <sub>10</sub>	4,65	11,80
d <sub>50</sub>	19,43	32,94
d <sub>90</sub>	63,51	64,83
Tamaño máximo aproximado	100	100

bución más estrecha, notándose una disminución considerable de la proporción de finos. Así, el d<sub>10</sub> es de 11,80  $\mu\text{m}$  debido a que la lixiviación ataca, principalmente, a los tamaños más finos.

A partir de los resultados de la tabla V, puede observarse un aumento relativo de las cantidades de azufre, lo que resulta indicativo de que las especies atacadas durante la lixiviación generan azufre elemental. Es importante, también, notar que la extracción de hierro es muy baja, lo que confirma que la pirita y la calcopirita no son, prácticamente, atacadas en las condiciones de lixiviación.

El balance de materia para la extracción de Arsénico se sitúa en torno al 5 %, implicando esto que el ataque a la Enargita es muy poco significativo.

#### 3.7.1. Microscopía óptica

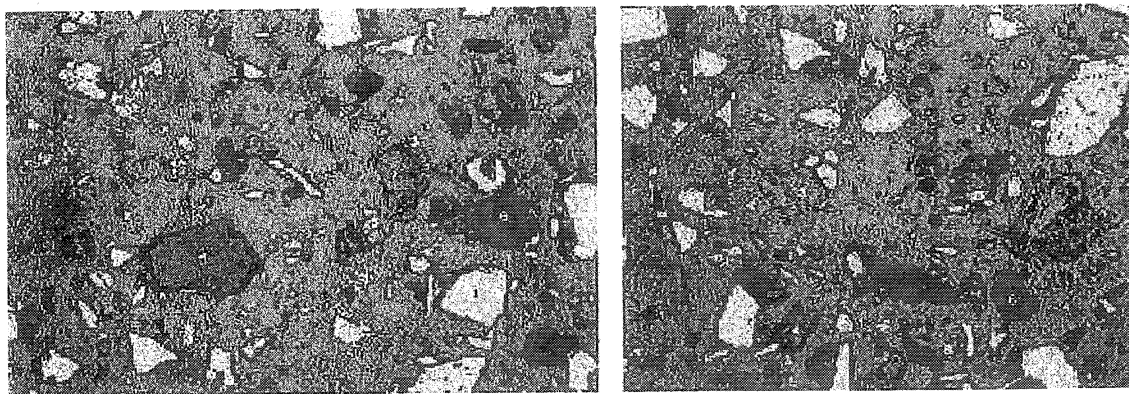
En el concentrado (Fig. 8) los componentes metálicos mayoritarios (> 10 %) son: pirita, calcopirita, digenita y covelina. La mineralogía en las figuras corresponde a:

- Pirita: Granos casi exclusivamente libres hasta unas 100  $\mu\text{m}$ , aunque los más frecuentes se sitúan entre 25 y 50  $\mu\text{m}$ .
- Calcopirita: Granos, también, casi exclusivamente libres, con tamaños más probables entre los 25 y 50  $\mu\text{m}$ .
- Digenita: Granos a veces libres de, hasta, 100  $\mu\text{m}$ .

**Tabla V.** Composición química del concentrado de Chuquicamata y del residuo de lixiviación

Table V. Chemical composition of Chuquicamata concentrate and leached residue

Elemento	Concentrado (%)	Residuo (%)
Cu	26,22	20,27
Cu sol	1,72	-
Fe	23,57	25,02
S	34,37	40,64
As	0,87	0,91
Zn	1,79	1,48
Pb	0,02	0,01
Sb	0,03	0,03
Mo	0,08	0,06
Ag (g/t)	144	141
Cd (g/t)	110	95
Co (g/t)	46	53
Insoluble (%)	9,42	10,30



**Figura 8.** Concentrado de Chuquicamata, dos zonas diferentes por microscopía óptica (x200).

*Figure 8. Chuquicamata concentrate, 2 different zones by optical microscopy (x200).*

- Covelina: Menos frecuente que la digenita y con tamaños similares a ésta.
- Enargita: Granos siempre libres de, hasta, 75  $\mu\text{m}$ . Este excelente grado de liberación puede ser muy beneficioso al intentar desarsenificar los concentrados mediante procesos de lixiviación selectiva.
- Cuarzo: Cuarzo y feldespatos forman la ganga del concentrado.
- Bornita: Fase minoritaria, en tamaños de 10 a 50  $\mu\text{m}$ .
- Esfalerita: Fase, también, minoritaria y en tamaños relativamente finos, normalmente, bajo un micrón.

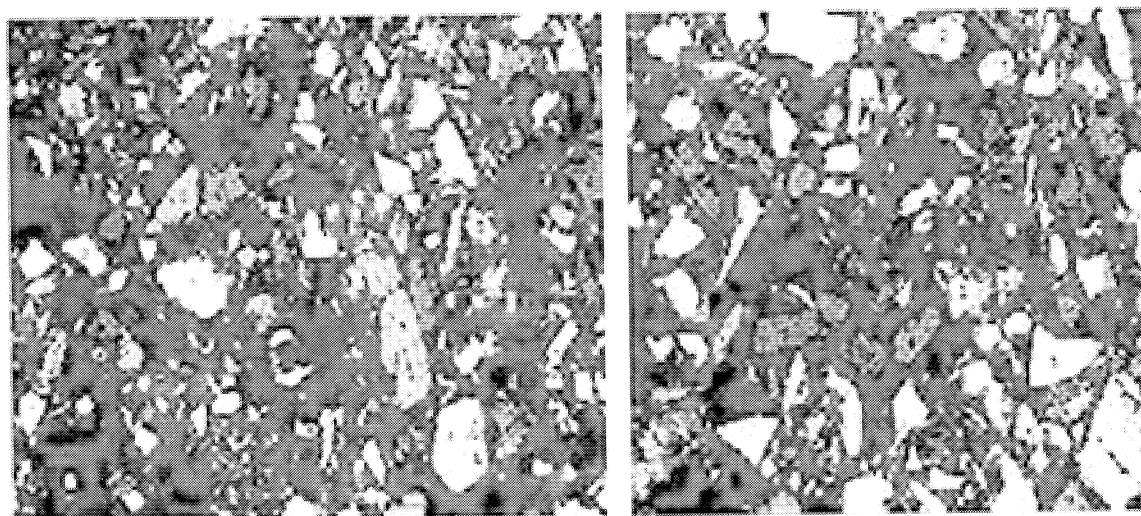
Respecto al residuo de lixiviación (Fig. 9), exceptuando la ausencia de digenita y la práctica ausencia, también, de Bornita, aparecen las mismas

fases, prácticamente, inalteradas. A lo sumo, existe cierta disminución en el porcentaje de lamelas. El estudio, por SEM, de las superficies de los minerales del residuo ha indicado que, esencialmente, no se originan cambios en superficie durante la lixiviación practicada.

Según el estudio de Difracción de Rayos X, en el concentrado se detecta: pirita, calcopirita, digenita, covelina, enargita y cuarzo. Un análisis detallado para fases minoritarias señala también pequeñas cantidades de esfalerita y bornita. En el residuo se detectan las mismas fases excepto digenita y bornita, lo que demuestra que han sido lixivadas.

### 3.8. Discusión

En la lixiviación con cloro subestequiométrico (Eh, 600 mV, vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{KCl}_{\text{sat}})$ ), existe una

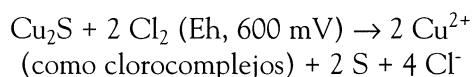


**Figura 9.** Residuo Chuquicamata, dos zonas diferentes por microscopía óptica (x200).

*Figure 9. Chuquicamata residue, 2 different zones by optical microscopy (x200).*



interesante lixiviación selectiva de las fases tipo ~ Cu<sub>2</sub>S (calcosina, digenita, djurleita), frente a piritita, calcopirita y covelina, en los tres concentrados examinados y, frente a Enargita, en el concentrado de Chuquicamata. El proceso de lixiviación selectiva puede representarse por:



Desde un punto de vista de la cinética global, el proceso es muy rápido para fases tipo calcosina, siendo lento frente a covelina, calcopirita, piritita y enargita. Ello se atribuye a que, precisamente, en estas condiciones de potencial, el propio cloro u otras especies intermedias, como los clorocomplejos de Cu<sup>2+</sup>, no pueden oxidar el azufre elemental a sulfato. Como consecuencia de lo anterior, el azufre elemental constituiría una barrera al ataque de la covelina, calcopirita, piritita y enargita, pero no para fases tipo Calcosina que producen solo, aproximadamente, 0,5 mol de azufre por fórmula (respecto al Cu). En este último caso, el azufre elemental no podría formar una capa continua. Mientras haya calcosina en el concentrado, en virtud de esta rápida reacción, el cloro se consume rápidamente, sin poder aumentar el potencial a valores en que podría disolverse el azufre elemental y, así, despasivar las otras especies.

El mecanismo por el cual funciona este proceso selectivo no puede asegurarse con el examen, únicamente, de los sólidos residuales. Si se supone que el proceso funciona a través de clorocomplejos de Cu<sup>2+</sup> como intermedios, se tendría:

- Etapas de Iniciación:  
Cl<sub>2</sub> + sulfuros de cobre → Cu<sup>2+</sup> (clorocomplejos)
- Etapas de Propagación:  
2 Cu<sup>2+</sup>(clorocomplejos) + Cu<sub>2</sub>S → 4 Cu<sup>+</sup>(clorocomplejos) + S  
4 Cu<sup>+</sup> (clorocomplejos) + 2 Cl<sub>2</sub> → 4 Cu<sup>2+</sup> (clorocomplejos) + 4 Cl<sup>-</sup>
- Reacción global:  
Cu<sub>2</sub>S + 2 Cl<sub>2</sub> → 2 Cu<sup>2+</sup> + S + 4 Cl<sup>-</sup>

Este análisis, sólo pretende dar una hipótesis de la fenomenología del proceso, aún cuando sea, tan sólo, a partir de algunas experiencias y mediciones, estimándose que, todavía, falta bastante como para asegurar que tal proceso ocurre de determinada forma.

Por otra parte, las soluciones resultantes de la lixiviación de los concentrados presentaron contenidos de cobre entre 4 y 6 g/l y ácido sulfúrico li-

bre, entre 5 y 7 g/l. Las impurezas presentes en estas soluciones, tanto arsénico como cloruros, son mínimas, por lo que no deberían presentar problemas al ser tratadas en una etapa posterior de extracción por solventes. En el caso de cloruros, se llega a soluciones con máximo 6 g/l y en el caso de arsénico no superan los 60 mg/l.

## Agradecimientos

Los autores de este trabajo, agradecen a CONICYT, el financiamiento para la realización del presente estudio (Proyecto FONDECYT N° 1000217).

## REFERENCIAS

- [1] S. CASTRO y S. HONORES, *Innovación* 1 (1999) 79-87.
- [2] G. FUENTES, *29th Annual Hydrometallurgical Meeting*, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1999, Quebec, Canada, p. 343.
- [3] G. CIFUENTES (ed.), *Workshop Hidrometalurgia*, Octubre 2001, Viña del Mar, Chile.
- [4] S. BUSTOS, M.I. NEIRA y F. GREEN, *Rev. Min. Chil.* 68 (1986) 59.
- [5] G. FUENTES, C. GONZÁLEZ y W. ALIAGA, *IV Encuentro del Hemisferio Sur sobre Tecnología Minera y II Congreso Latinoamericano de Flotación*, Concepción, Chile, 20-23 Noviembre 1994.
- [6] D. RUBISOV y V. PAPANGELAKIS, *Hydrometallurgy* 58 (2000) 89-101.
- [7] J.E. DUTRIZAC, *Proc. Ernst Peters Inter. Symposium*, W.C. Cooper and D.B. Dreisinger (Editors), 29, pp.1-45.
- [8] F. HABASHI, *Hydrometallurgy* 38 (1995) 219.
- [9] L. HOUGEN y H. ZACHARIASEN, *J. Met.* 5 (1975) 6-9.
- [10] O. HERREROS, R. QUIROZ y J. VIÑALS, *Hydrometallurgy* 51 (1999) 345-357.
- [11] O. HERREROS, R. QUIROZ, E. MANZANO, C. BOU y J. VIÑALS, *Hydrometallurgy* 49 (1998) 87-101.
- [12] W. ALIAGA, J. MENACHO, R. VALENZUELA, V. RAMOS y Y. OLIVARES, *Rev. Mineriales* 48, 203 (1992) 60-65.
- [13] M.C. HERNÁNDEZ, Tesis Doctoral, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, 2001.
- [14] J. VIÑALS, C. NUÑEZ y O. HERREROS, *Hydrometallurgy* 38 (1995) 124-147.
- [15] C. HEINRICH y P. EADINGTON, *Econ. Geol.* 3 (1986) 511-529.
- [16] J. VIÑALS, M.C. HERNÁNDEZ, O. HERREROS y R. QUIROZ, *Innovación* 2 (2001) 37-49.
- [17] O. HERREROS, R. QUIROZ, M.C. HERNÁNDEZ y J. VIÑALS, *Hydrometallurgy* 3 (2002) 153-160.
- [18] J.R. CRAIG y P.B. BARTON, *Econ. Geol.* 68 (1973) 493-506.
- [19] P.A. RIVEROS, J.E. DUTRIZAC y P. SPENCER, *Can. Metall. Q.* 4 (2001) 395-420.