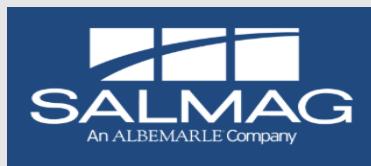




Disolución de minerales sulfurados en medios ácido-clorurados.

Dra. Lilian Velásquez Yévenes
lilian.velasquez@utalca.cl



“Lixiviación de Minerales de Cobre con Sales de Cloruro”
29 de mayo de 2020
IMetChile agradece a sus auspiciadores



Contenido

Problemática de la lixiviación de minerales sulfurados

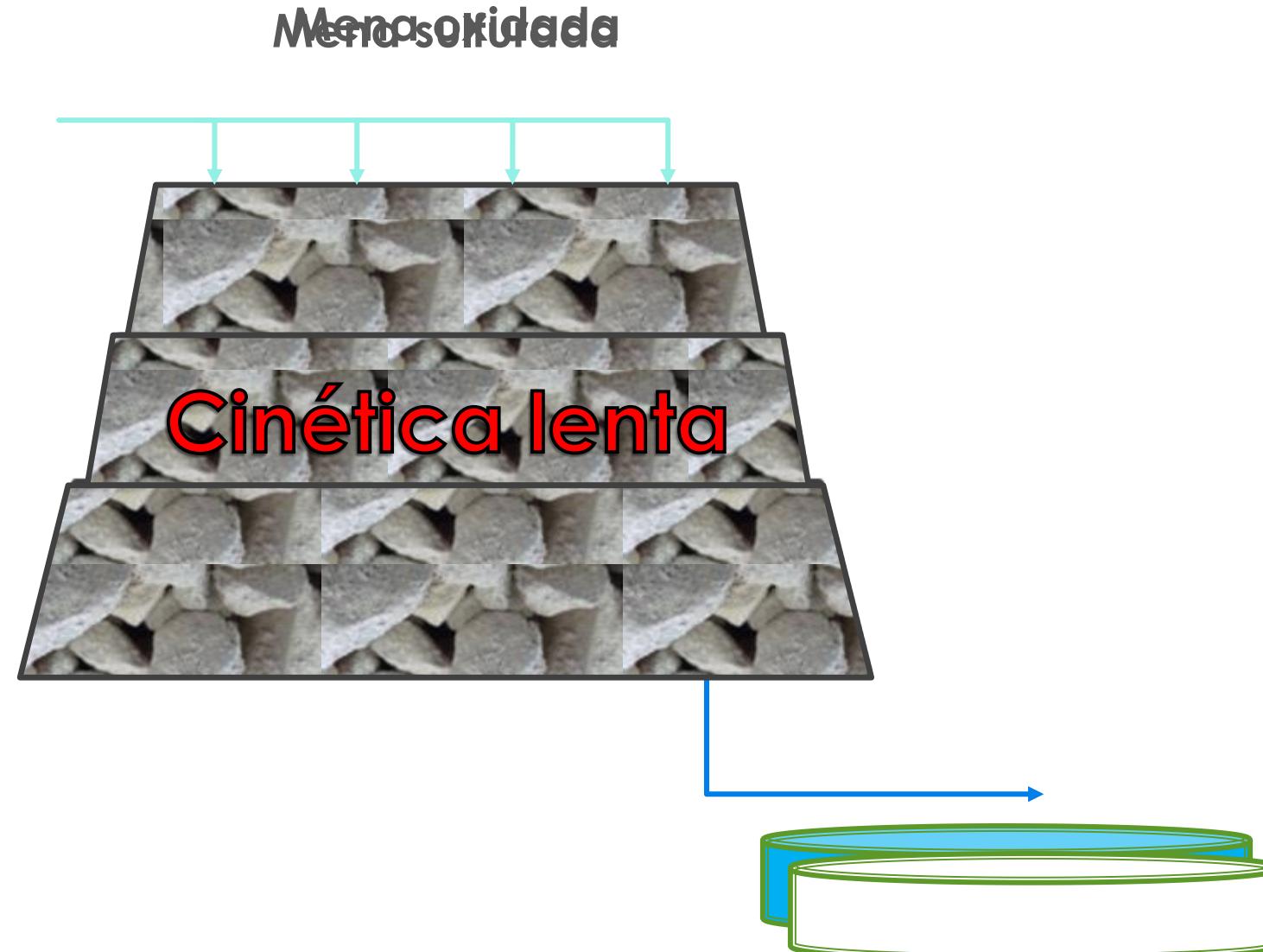
Pasivación

Medios clorurados

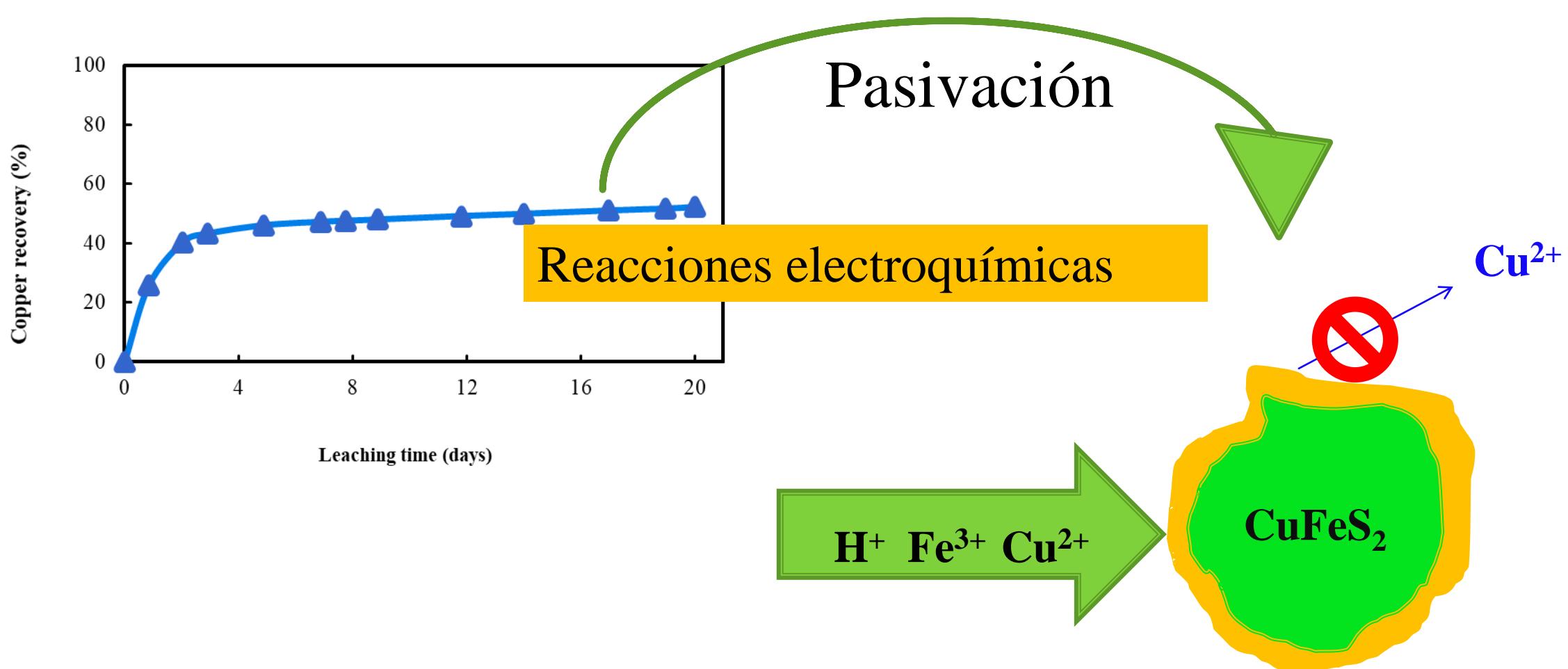
Parámetros afectando la disolución

Trabajo futuro

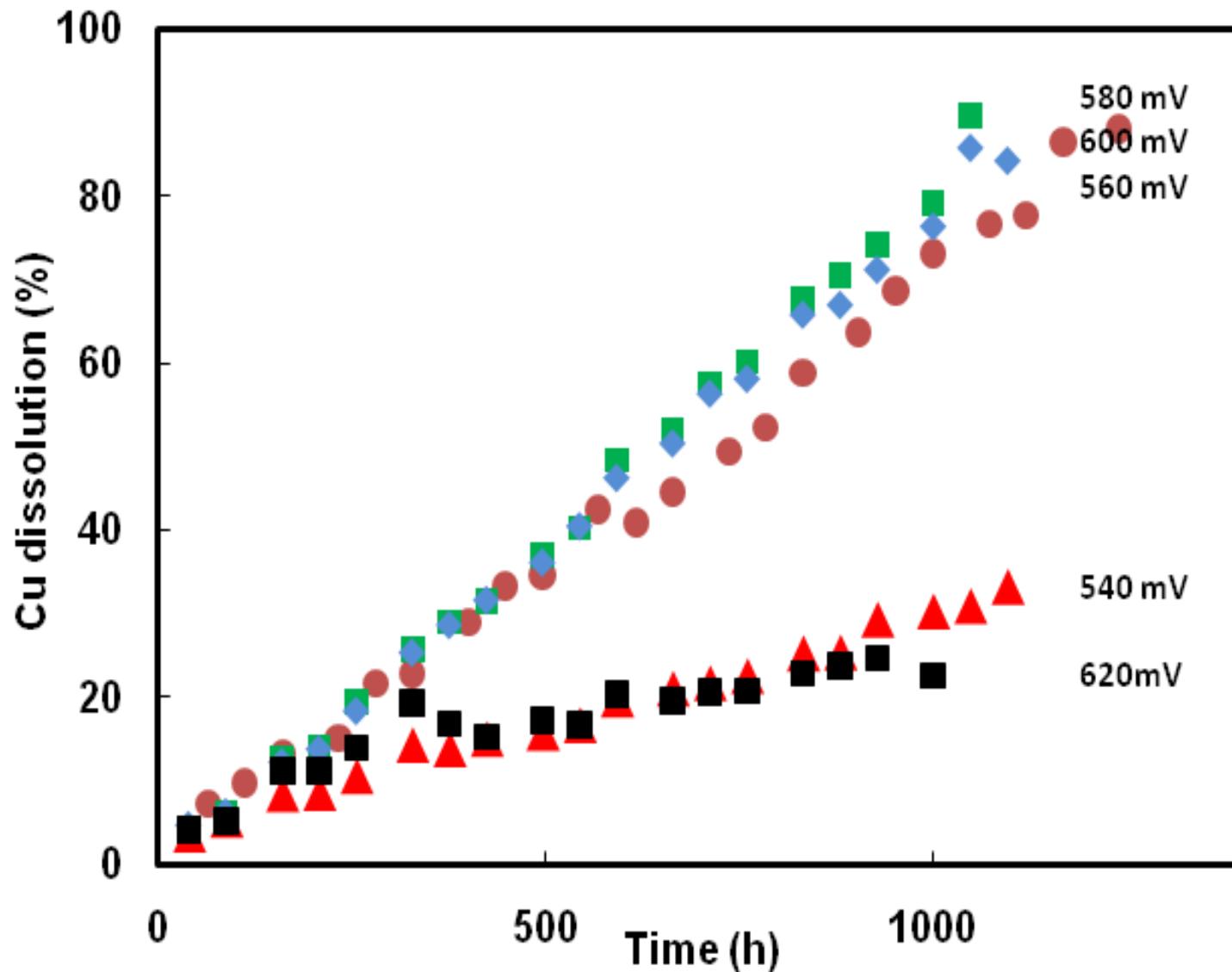
Problemática de la lixiviación de minerales sulfurados



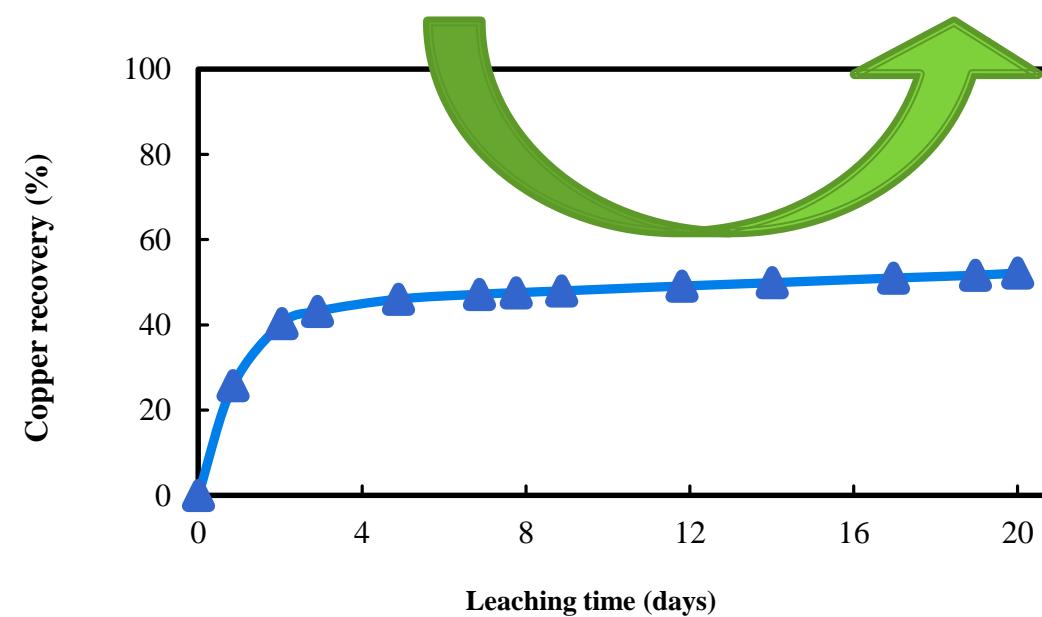
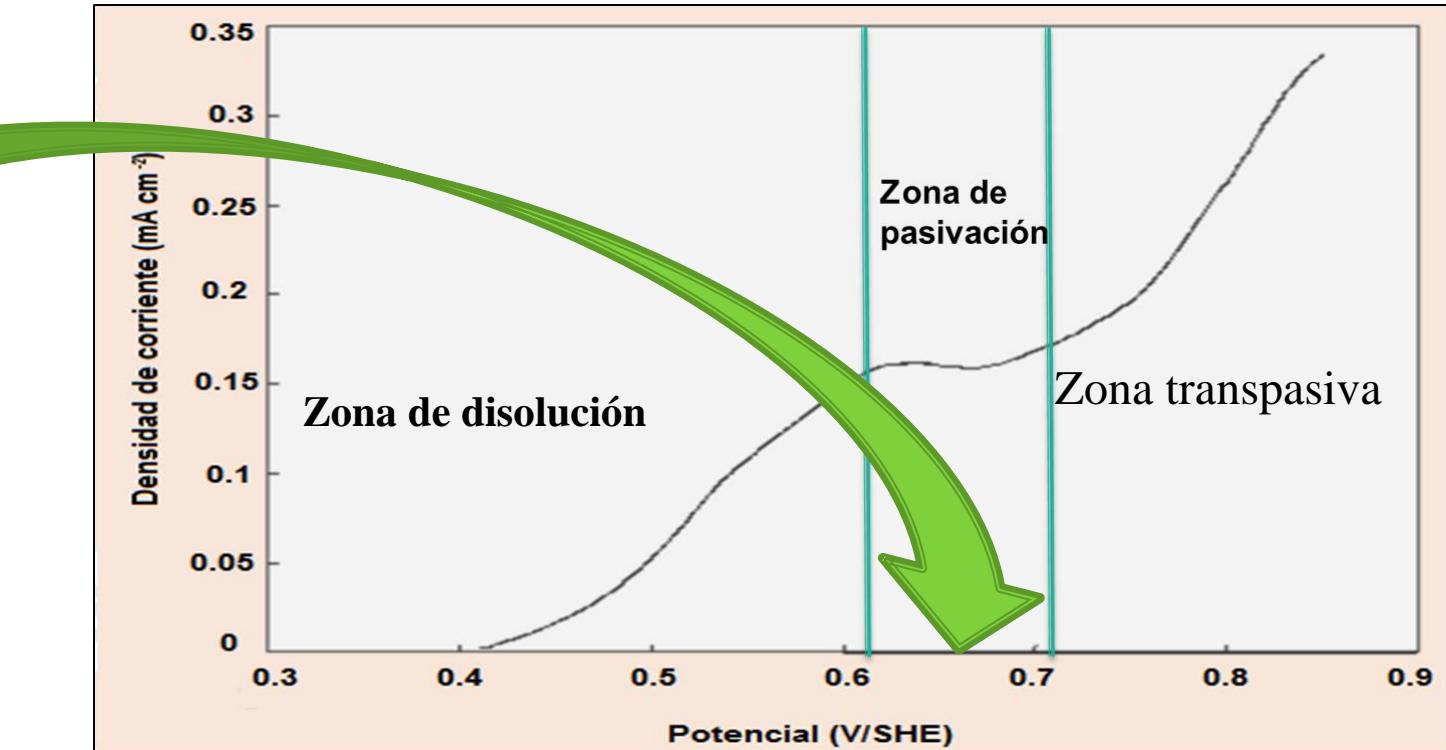
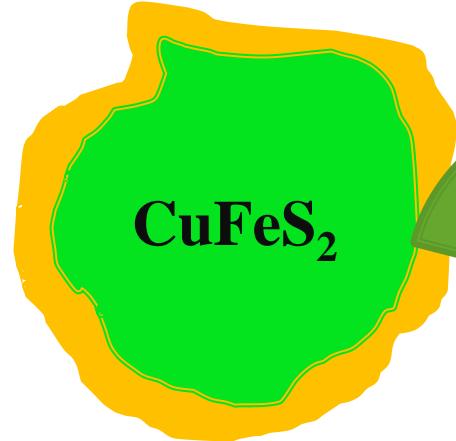
¿Qué les sucede a los minerales sulfurados?



Disolución de calcopirita dependiente del potencial 0.2M HCl 35°C



POTENCIAL



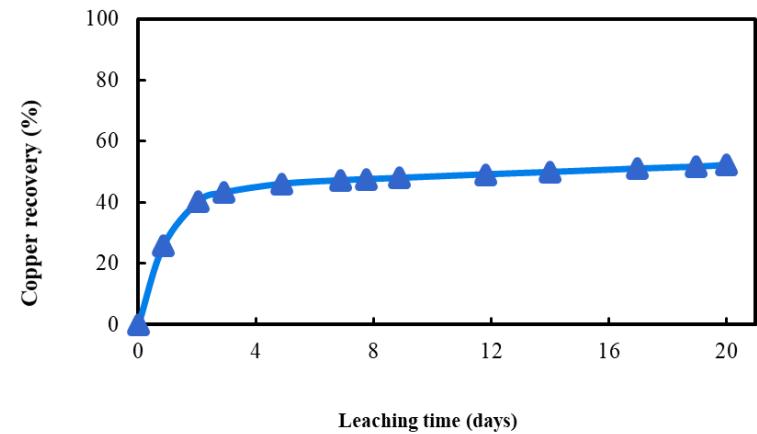
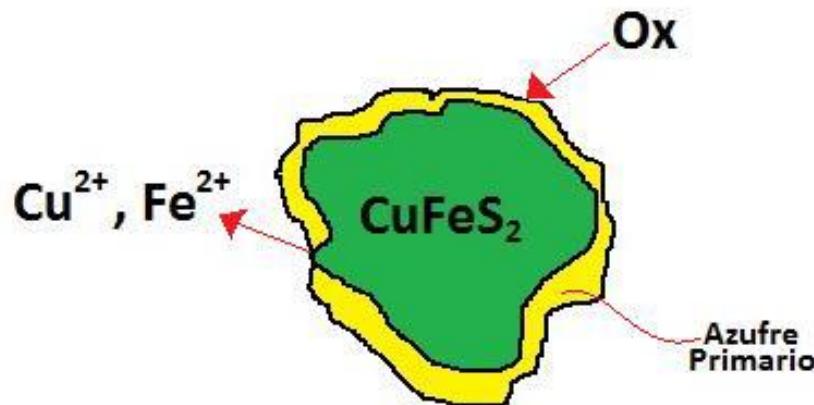
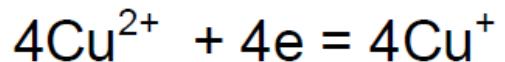
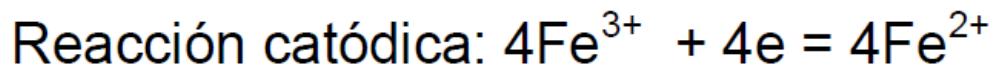
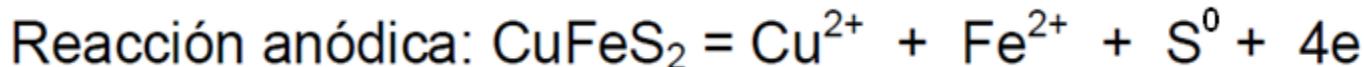
Pasivación

- Formación de una capa alrededor de la superficie del mineral.
 - Capa de azufre elemental
 - Capa de óxido de hierro
 - Capa porosa de azufre
 - Capa de un sulfuro menos reactivo que la cpy
 - Capa de metal-deficient copper rich polysulfide
- Debido a propiedades de los semiconductores (n y p-type).

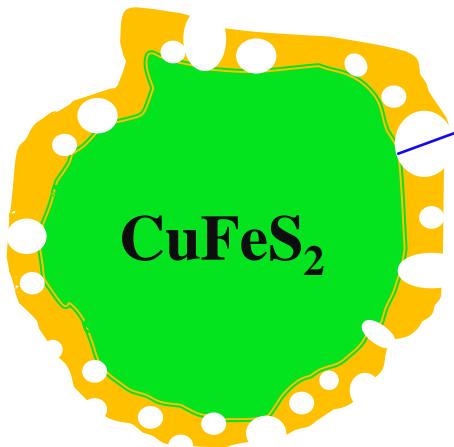
Mecanismos de disolución

Oxidante

A medida que se aumenta el potencial se aumenta la disolución



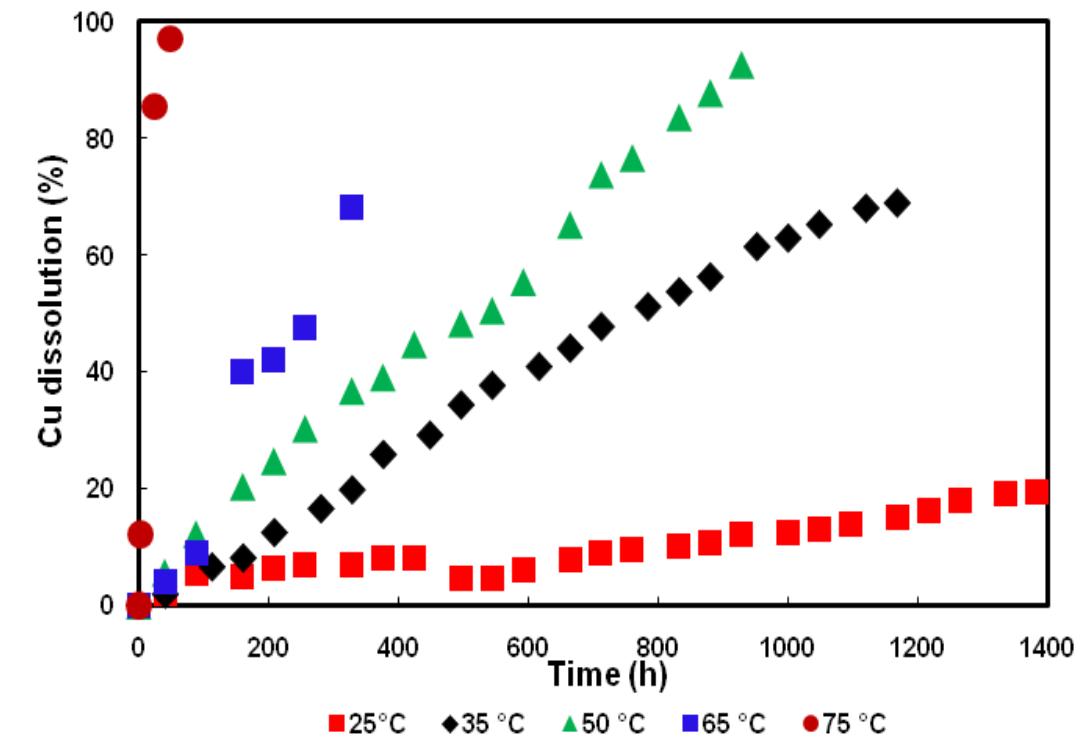
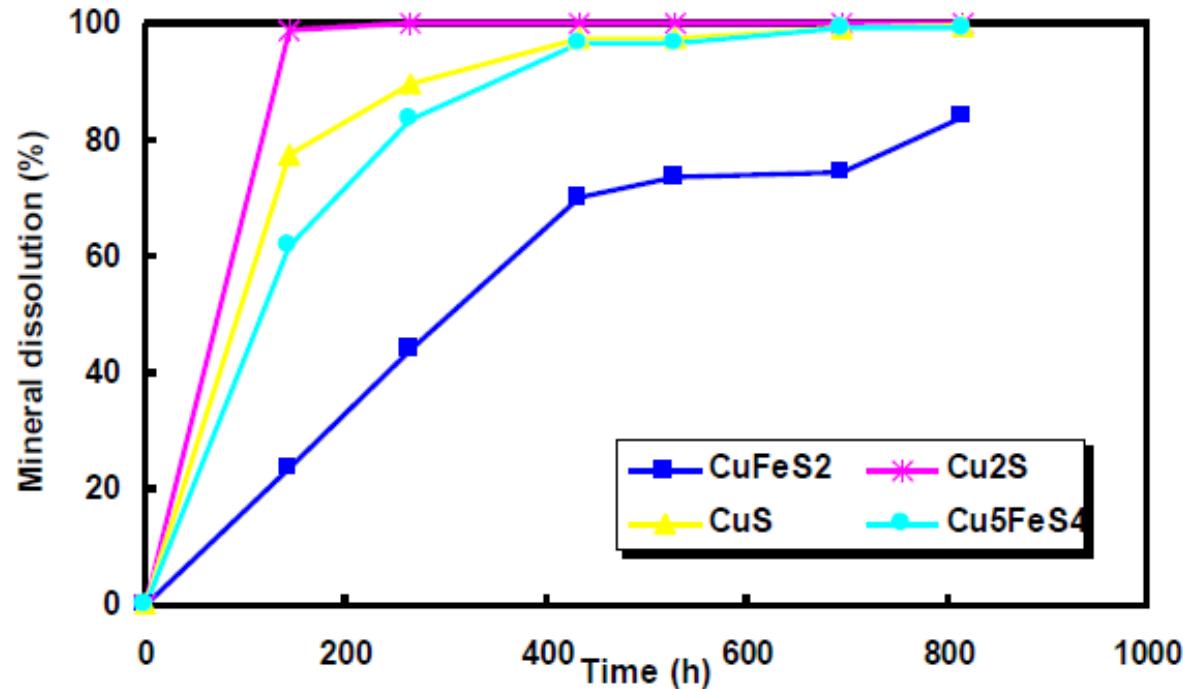
Lixiviación en medios clorurados



-
- Cloruro**
- Provoca cambios en naturaleza de la capa pasivante
 - Cinéticas mayores que en soluciones sulfatadas
 - Aumento en la corriente anódica
 - Potencia la actividad del protón
 - Aumenta el potencial mixto
 - Formación de complejos Cl-Cu, Cl-Fe
 - Sinergia entre la acción del cúprico y férrico



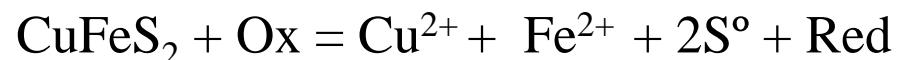
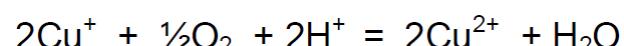
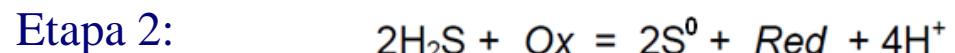
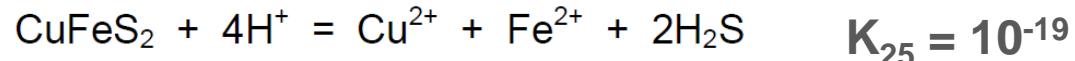
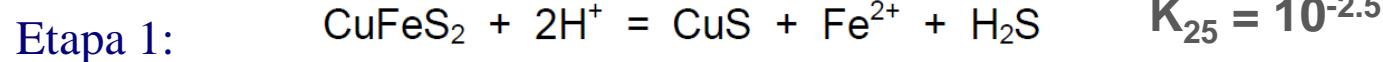
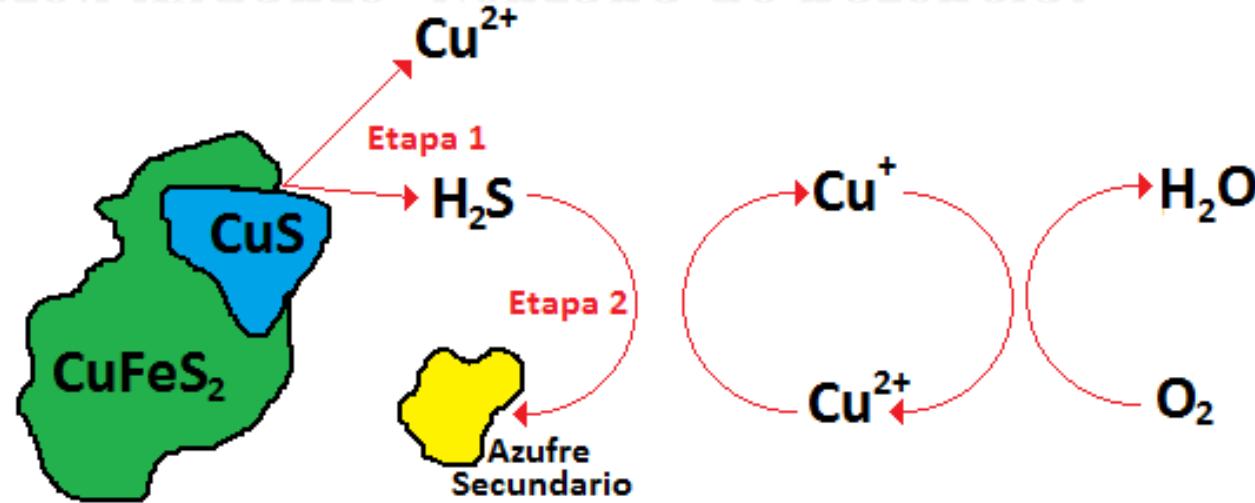
En medios clorurados



Lixiviación de concentrado de calcopirita en 0.2 M de ácido y 7 g/L de cloruro

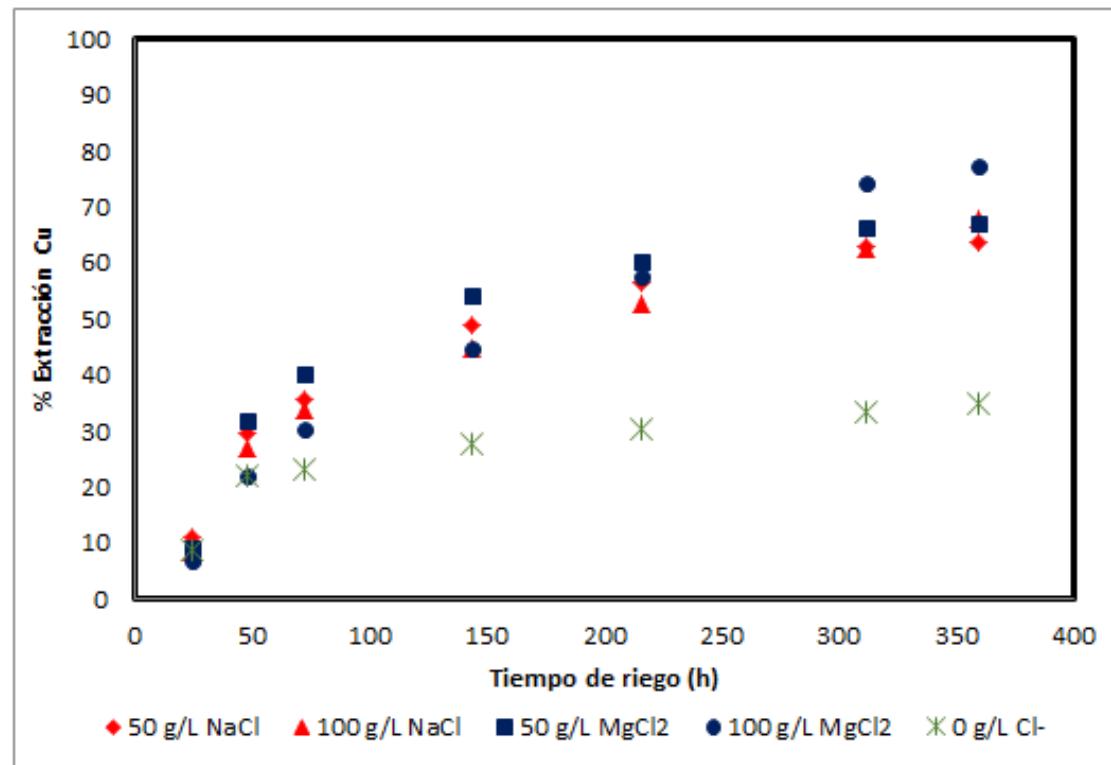
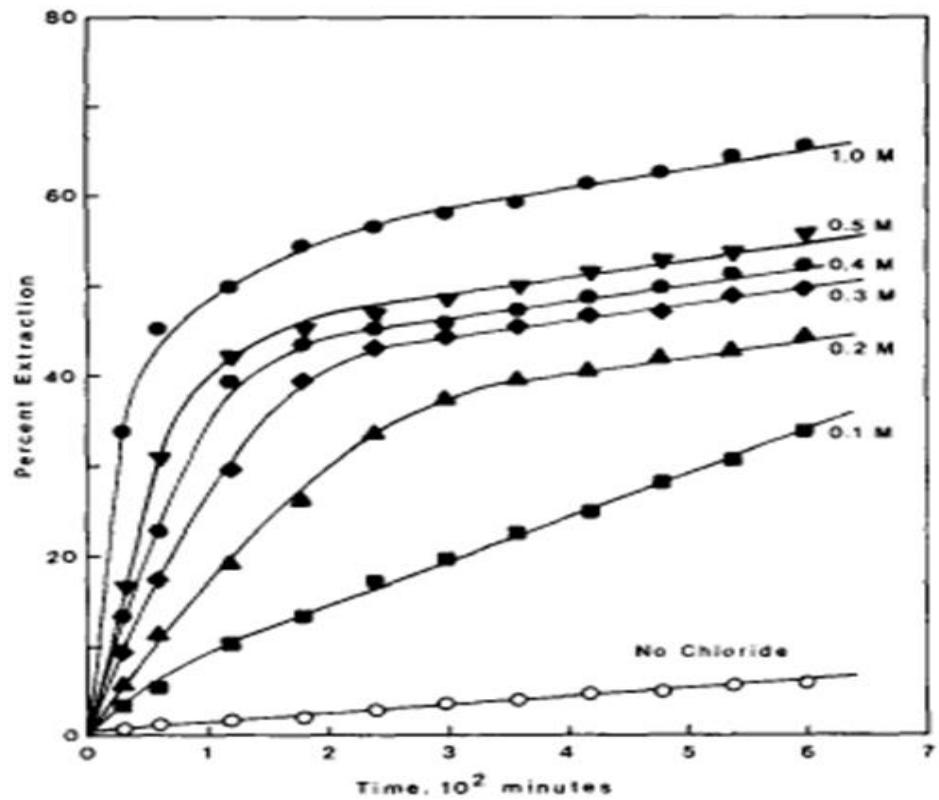
Mecanismos de disolución

No oxidante/Oxidante. Ventana de potencial



Cinéticas mayores en medios clorurados

Comparison of chalcocite dissolution



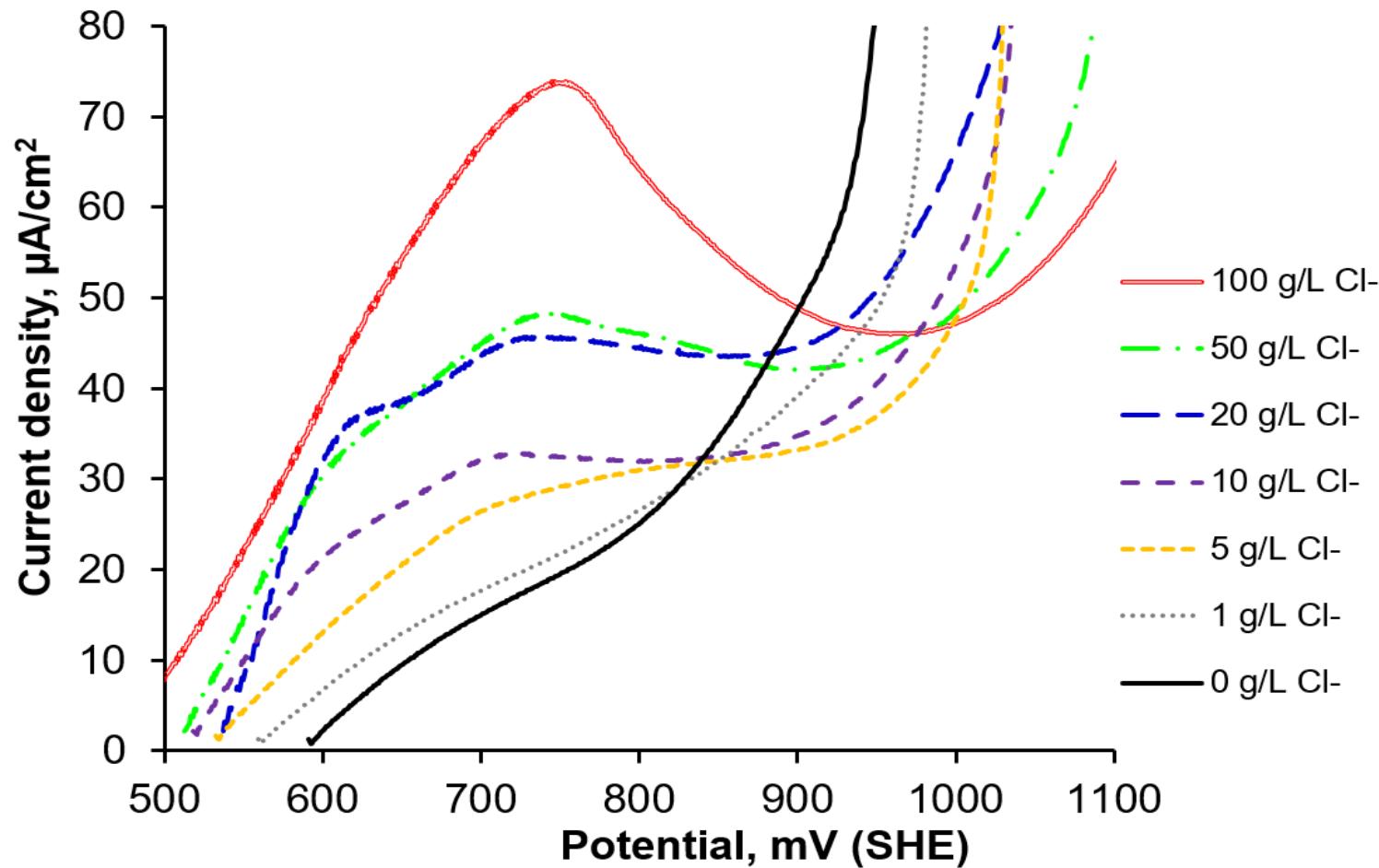
Extracción de cobre para mineral curado 1 mes con caso sin sal
Fuente: Elaboración propia, 2017

Effect of chloride concentration on dissolution

Fisher, Flores and Jhenderson (1991)

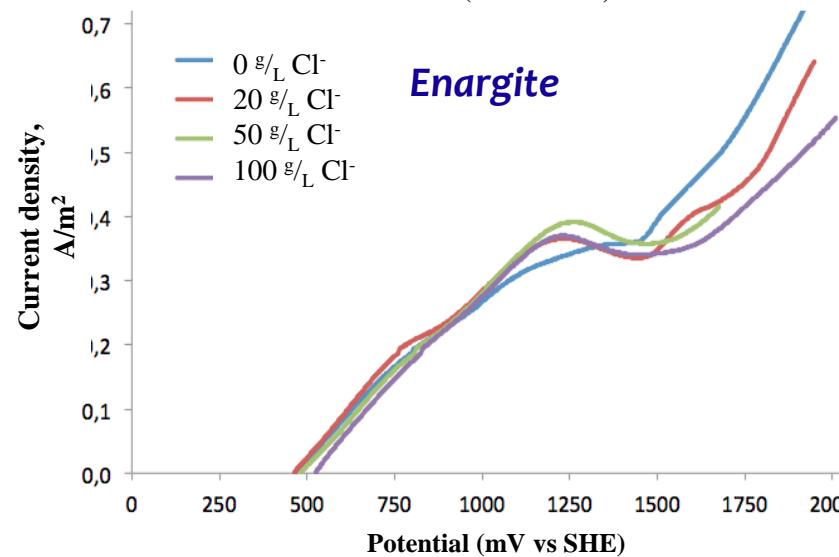
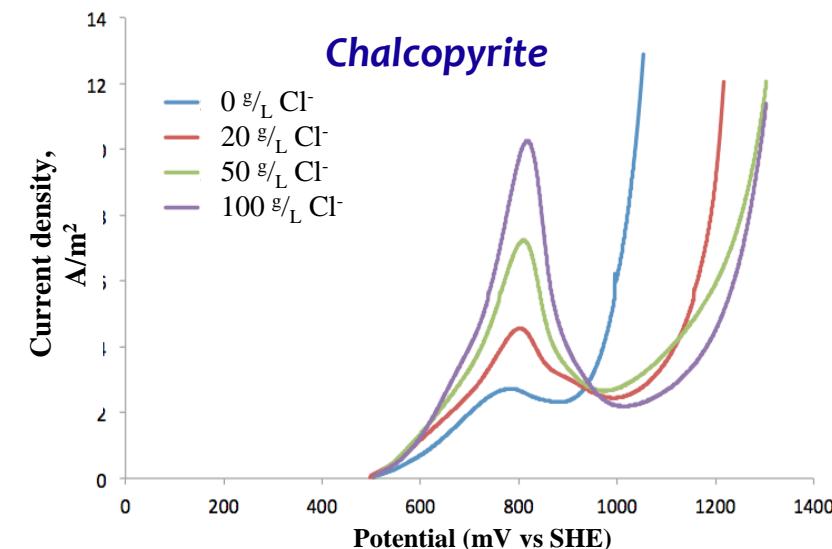
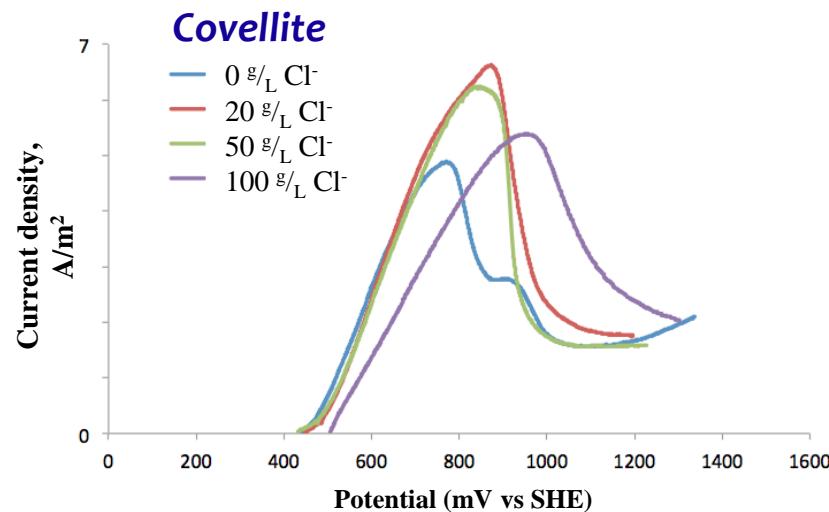
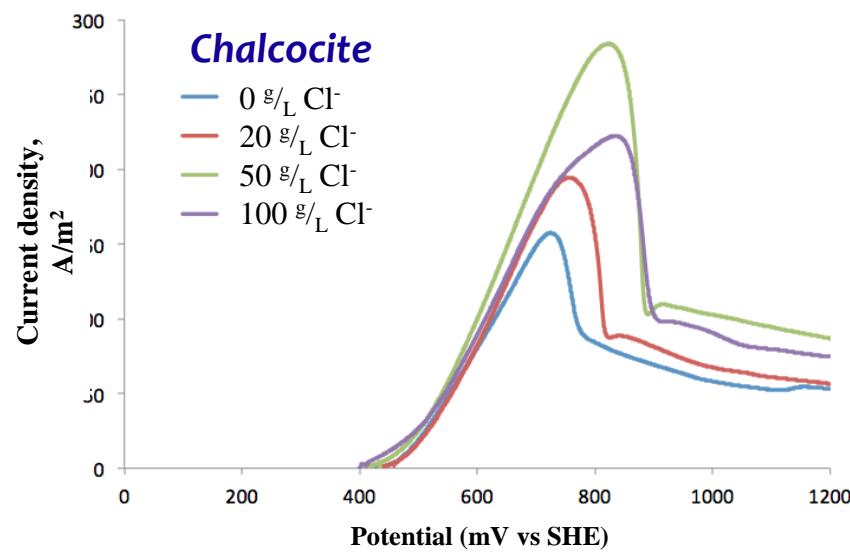
Aumento en la densidad de corriente anódica

(Beiza L; Petersen J; Velásquez-Yévenes L; 2019)

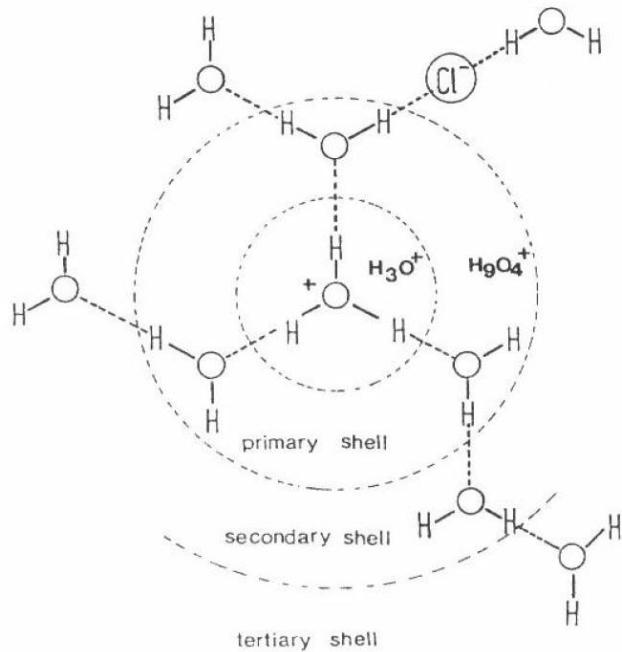


Aumento en la densidad de corriente anódica

1.0 M H₂SO₄



Potencia la actividad del protón

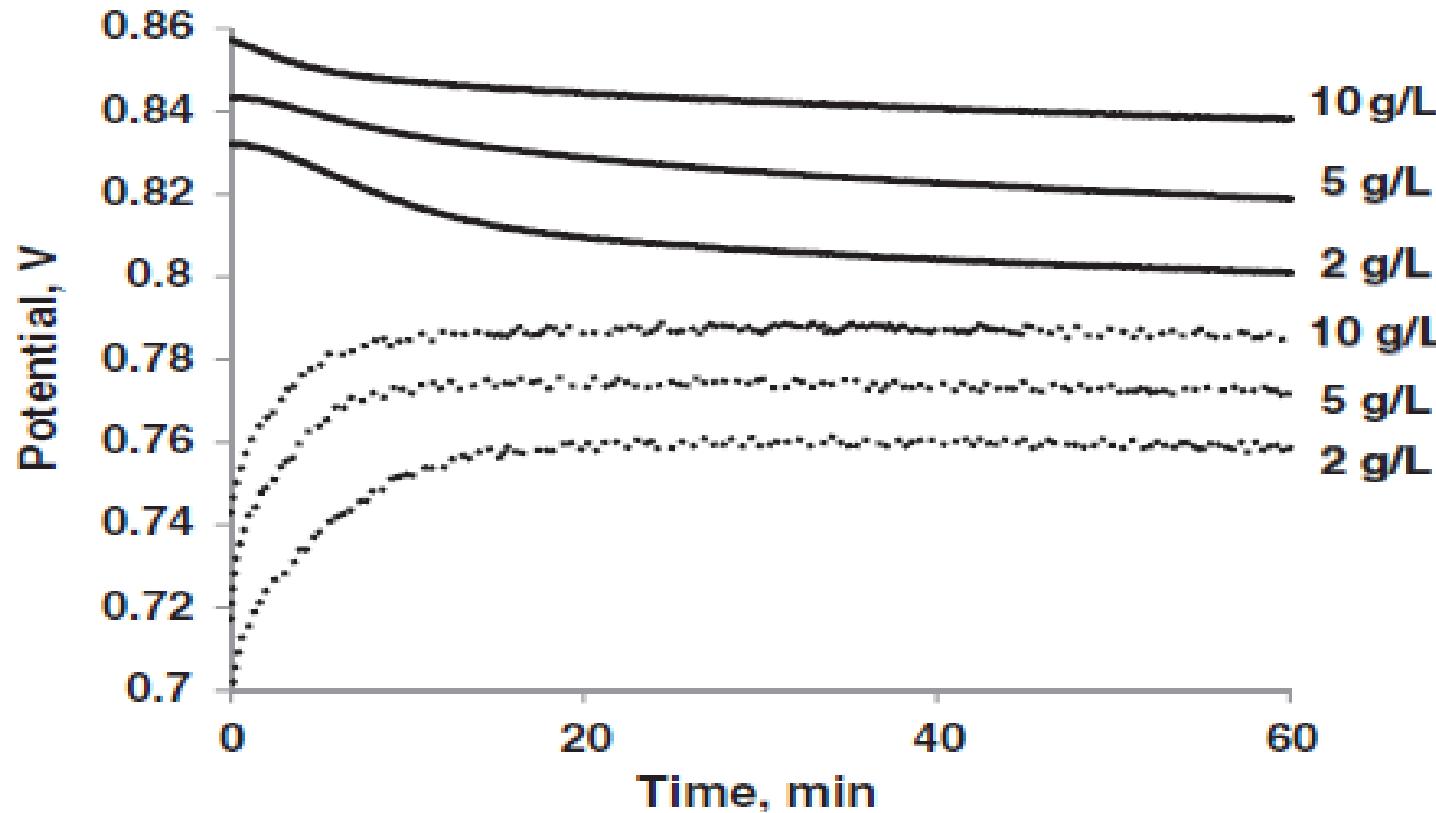


0.05 M de H_2SO_4

pH	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂
20 g/L Cl ⁻	1.16	1.16	1.15	1.15
150 g/L Cl ⁻	0.42	0.80	0.15	0.15

En ausencia de iones cloruro la reacción (2) es insignificante. En presencia de iones cloruro existe una mayor concentración de H^+ debido a la asociación de los cationes como el Na con el sulfato y por tanto la concentración de H^+ aumenta y el pH es menor.

Potencial mixto (E_m -línea punteadas) y potencial de solución (E_h) a pH 1 en solución aireada con 5 M de NaCl a varias concentraciones de Cu(II)

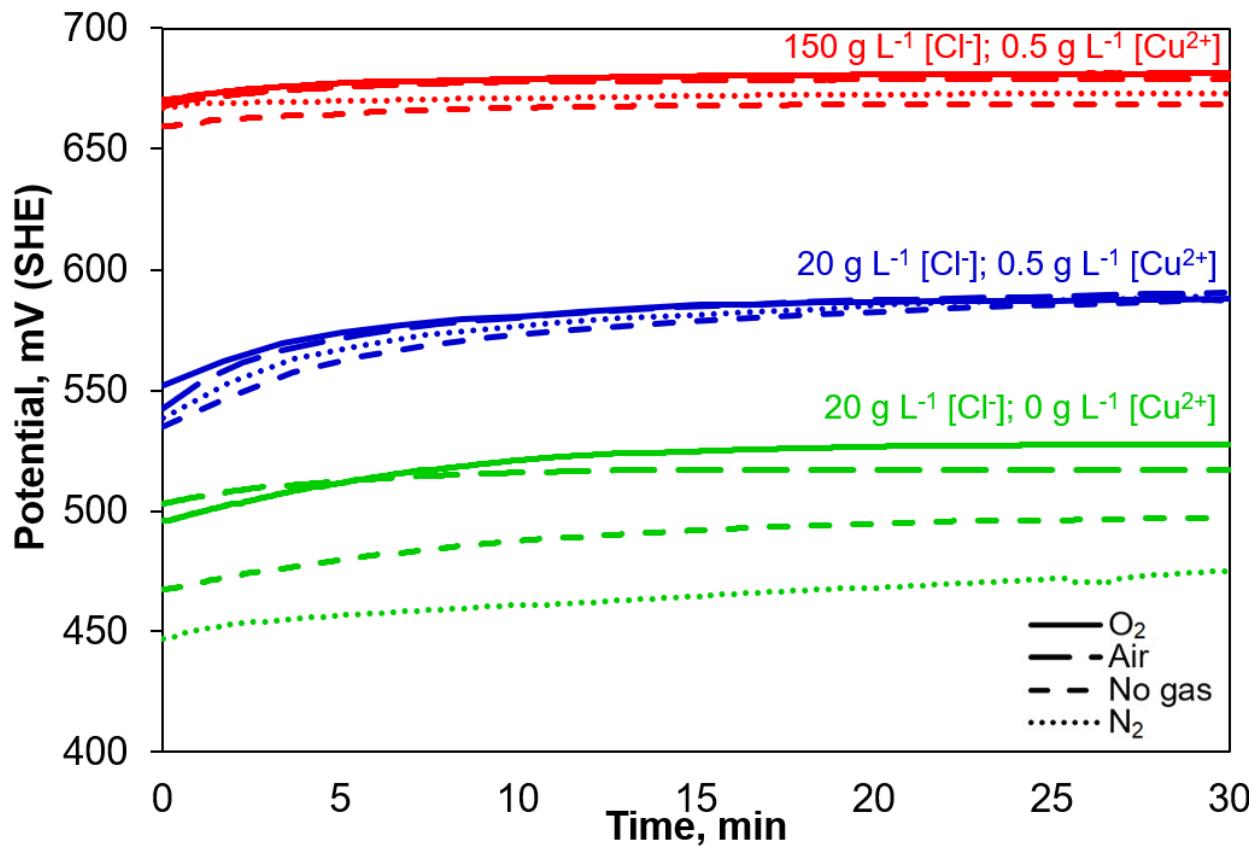


Aumento del potencial mixto con concentración de cúprico



((Nicol M. and Shang S. ; 2017)

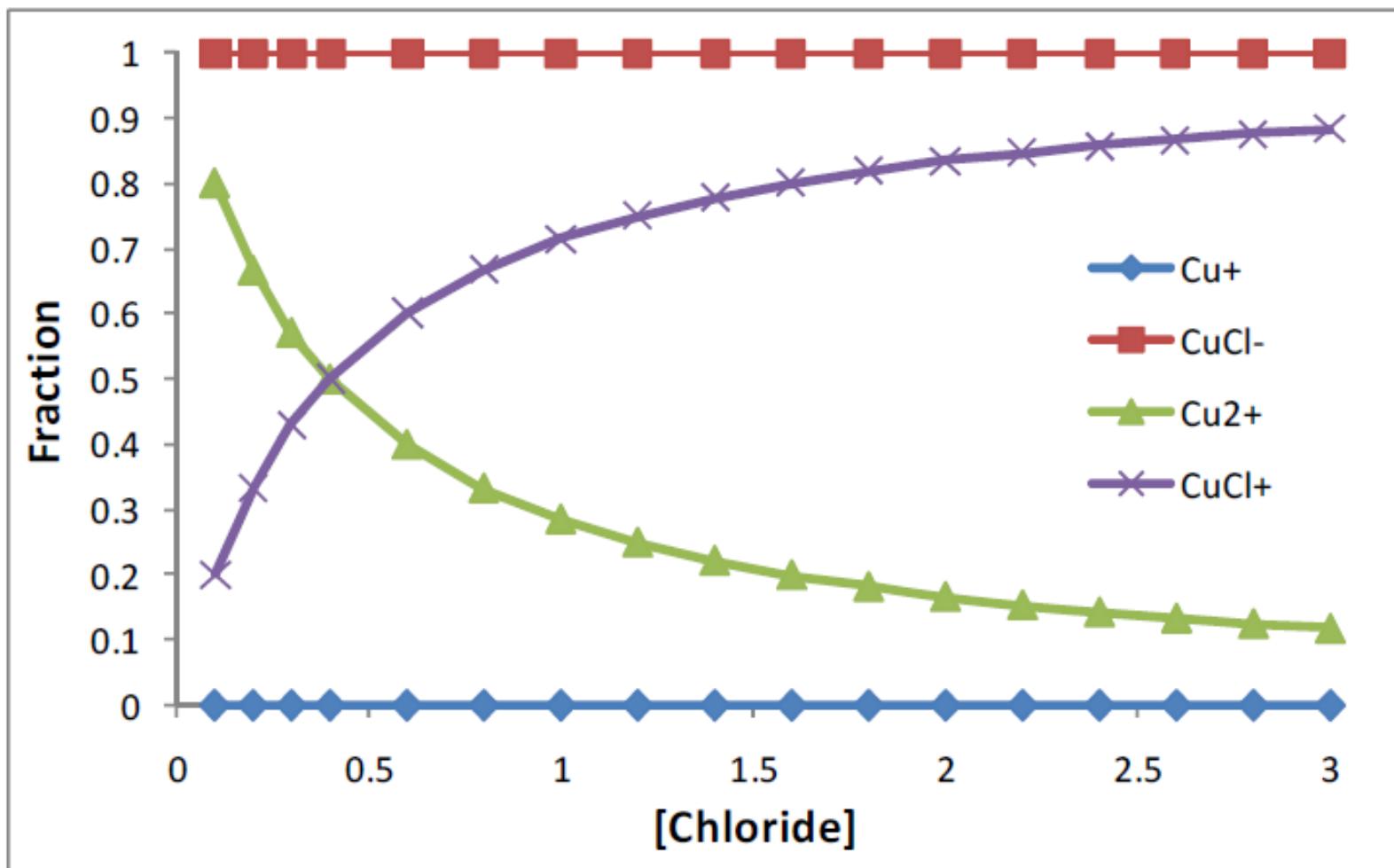
Efecto de la presencia de oxígeno en el potencial mixto de la calcopirita a diferentes concentraciones de cloruro y cupríco con 0.05 M de H_2SO_4 at 25 °C .



El aumento del E_m indica que la inhibición de las reacciones ocurren lentamente.

(Beiza L., Petersen J., Velásquez-Yévenes L. 2020)

Formación de complejos



Sinergia

La presencia de iones cloruro forma complejos con cobre y hierro estabilizando Cu(I) y dejando que Cu(II) actué como oxidante. Al mismo tiempo Cu(I) puede reaccionar con Fe(III) generando más Cu(II) y Fe(II). Fe(II) entonces es re-oxidado a Fe(III). Esto es muy dependiente de la concentración de cloruro



Nuevos hallazgos. Nicol, 2017

La llamada pasivación de la oxidación de la calcopirita es de hecho una disminución lenta de la reactividad anódica con el tiempo. El crecimiento de una capa es sugerida ser la causante de este comportamiento. Muy dependiente del potencial al cual se este trabajando.

- $2S + 2Cl^- = S_2Cl_2 + 2e^-$
- $CuFeS_2 + 2Cl^- = Fe(III) + Cu(II) + S_2Cl_2 + 7e^-$
- En soluciones acuosas y altos potenciales sobre 1 V, S_2Cl_2 se descompone a $H_2S_2O_2$ y luego a S^0

En 5 M de NaCl

- $\text{CuFeS}_2 = \text{Cu(II)} + \text{Fe(II)} + 2\text{S} + 3\text{e}^-$
- $\text{CuFeS}_2 = \text{Cu(II)} + \text{Fe(II)} + 2\text{S} + 4\text{e}^-$
- $\text{CuFeS}_2 = \text{Cu(II)} + \text{Fe(III)} + 2\text{S} + 5\text{e}^-$

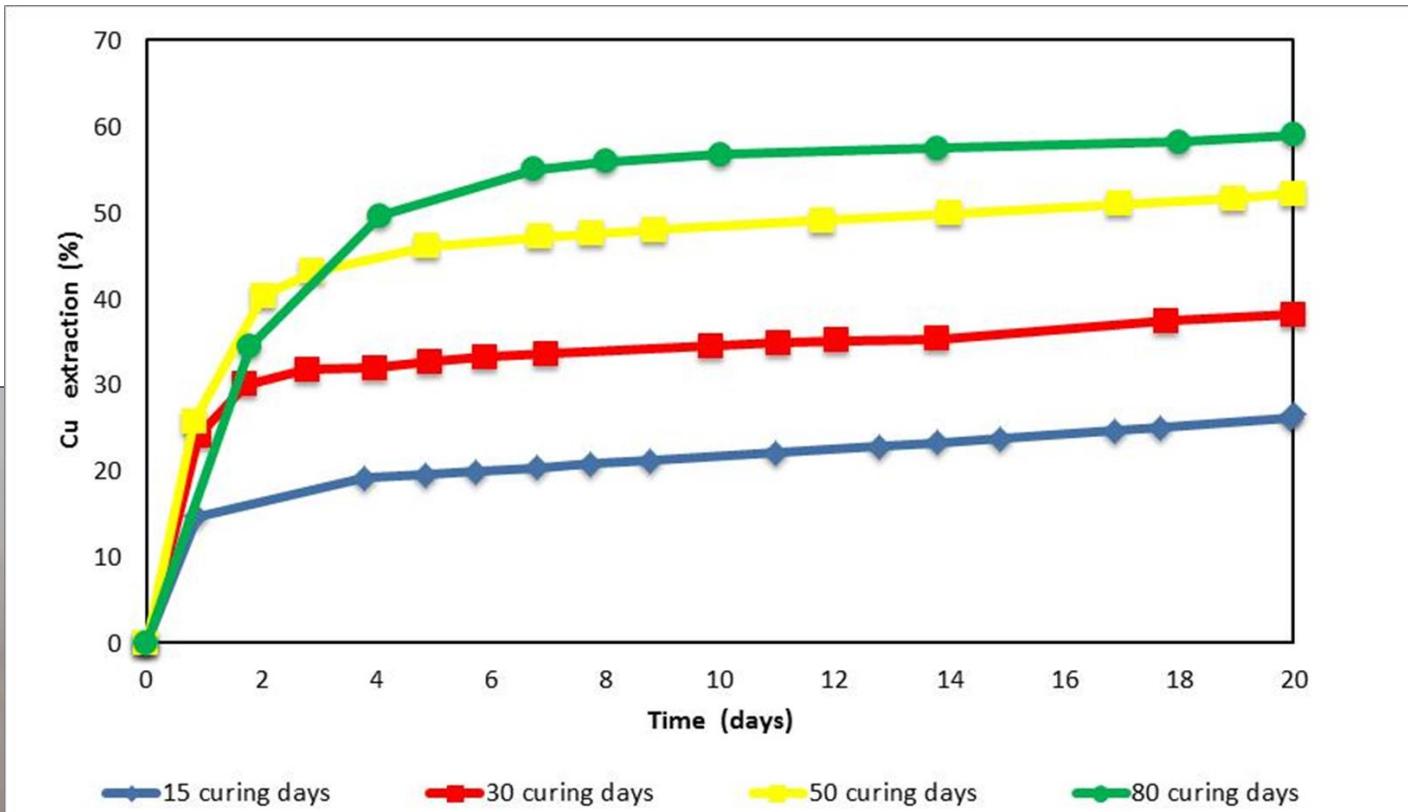
Estas reacciones ocurren en paralelo con:

- $\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Cu(II)} + \text{Fe(II)} + 2\text{H}_2\text{S}$
- $\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}^+ = \text{CuS} + \text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{S}$ (más probable)
- Se debe considerar también:
- $\text{CuFeS}_2 = \text{“CuS}_2\text{“} + \text{Fe(II)} + 2\text{e}^-$
- $\text{“CuS}_2\text{“} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu(II)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
(Polysulfide layer)
- $+ \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{S}^0$

Parámetros que afectan la disolución de la calcopirita



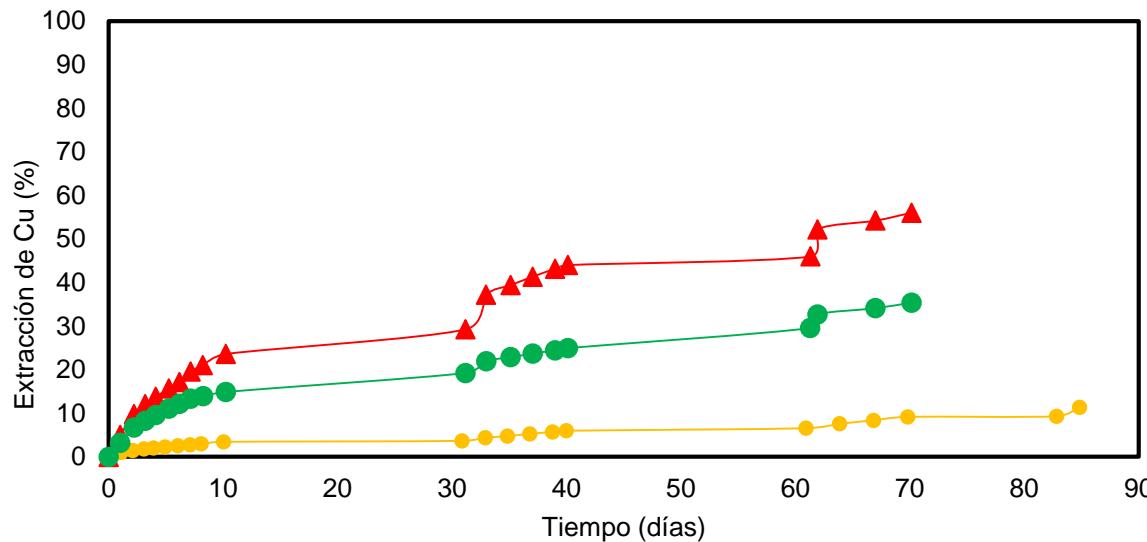
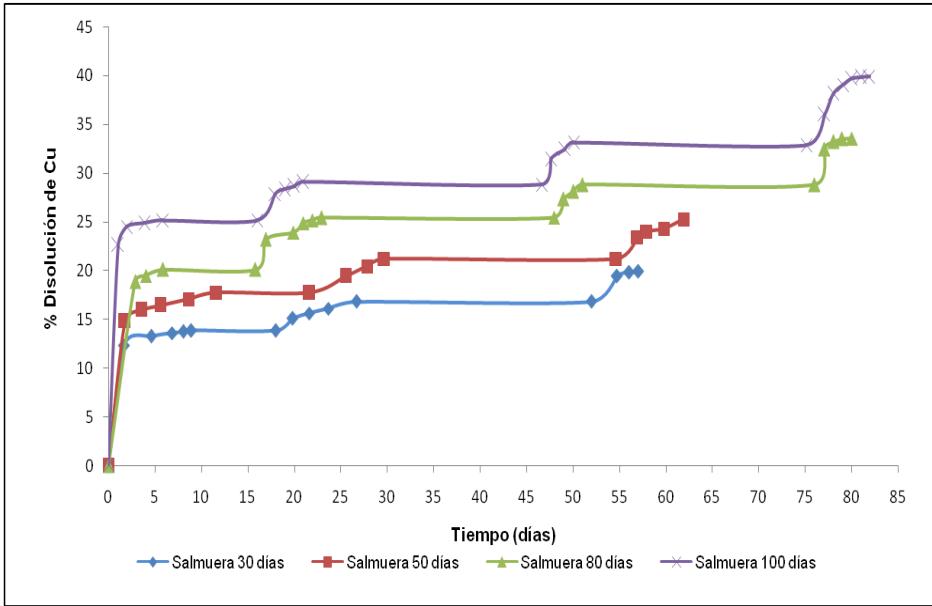
Aglomeración y curado



Parámetros que afectan la disolución de la calcopirita



Regadio on/off lixiviación calcopirita



Rojo: aglomerado con 2 g/L de Cúprico, 35 kg/t de ácido y 50 g/L de cloruro; curado por 30 días a 50°C

Verde: aglomerado con 2 g/L de Cúprico, 35 kg/t de ácido y 50 g/L de cloruro; curado por 30 días a 35°C

Amarillo: aglomerado con 2 g/L de Cúprico, 35 kg/t de ácido sin cloruro; curado por 30 días a 35°C

La aglomeración de los minerales sulfurados de cobre con iones clorurados y los tiempos de reposo tienen positivos efectos en la disolución de la calcopirita. Este efecto aumenta al aumentar los tiempos de reposo y las concentraciones de Cu(II) y iones cloruro en la aglomeración.

Los tiempos de riego on/off resultaron exitosos para el aumento de la disolución de los minerales sulfurados.

Trabajo futuro

- Cómo trabajar a altas concentraciones de iones cloruro sin causar problemas en la operación.
- Como utilizar las bondades de los medios clorurados y al mismo tiempo evitar que cualquier tipo de capa sea formada en la superficie del mineral y así aumentar aun más la cinética de disolución de la calcopirita.
- Poner más atención a las etapas previas a la lixiviación. Establecer metodologías específicas de aglomerado y curado para el éxito de estas pre etapas de lixiviación.
- Sistema de regadío eficiente para enfrentar el uso de grandes cantidades de iones cloruros en el refino.
- Calentar la pila, ¿por qué no?
- Lixiviar nuestros concentrados, Por qué no?
- Modificación de las etapas de extracción por solventes, cambiando diseño, dosificaciones de extractantes e incluir etapas de lavado.

Algunas publicaciones

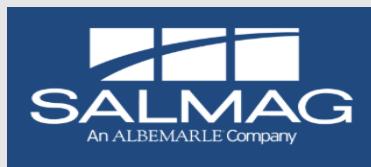
- César I. Castellón, Pía C. Hernández, Lilian Velásquez-Yévenes and María E. Taboada 1. (2020). An Alternative Process for Leaching Chalcopyrite Concentrate in Nitrate-Acid-Seawater Media with Oxidant Recovery. *Metals*, 10, 518.
- Velásquez-Yévenes L. Torres D. (2018). Leaching of chalcopyrite ore agglomerated with high chloride concentration and high curing periods. *Hydrometallurgy*. *Hydrometallurgy*, 181. pp. 215-220
- V Quezada, L Velásquez, A Roca, O Benavente, E Melo and B Keith. (2018). Effect of curing time on the dissolution of a secondary copper sulphide ore using alternative water resources. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 427 012030.
- Velásquez-Yévenes L. Quezada-Reyes V. (2018). Influence of seawater and discard brine on the dissolution of copper ore and copper concentrate. *Hydrometallurgy*, 180. pp. 88-95.
- Velásquez L., Lasníbat R. (2020) (enviado a la *Hydrometallurgy*). The use of organic reducing agents on the dissolution of Cu from oxidized exotic-Cu minerals.
- Velásquez L., León R. (2020) (enviado a la *Revista de Minerales*). Lixiviación clorurada de concentrados de cobre.
- Ibañez T., Velásquez L. (2013) Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados. *Revista de Metalurgia*. Marzo-Abril. 131-144, ISSN: 0034-8570
- Miki, H., Nicol, M.J. and Velásquez Yévenes, L.(2011). The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite and digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures. *Hydrometallurgy*, 105 (3-4). pp. 321-327.
- Velásquez Yévenes, L., Miki, H. and Nicol, M. (2010) The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 2: Effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy*, 103 (1-4). pp. 80-85.
- Nicol, M., Miki, H. and Velásquez Yévenes, L. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions; Part 3. Mechanisms. *Hydrometallurgy*, 103 (1-4). pp. 86-95.
- Velásquez Yévenes, L., Nicol, M. and Miki, H. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part 1. The effect of solution potential. *Hydrometallurgy*, 103 (1-4). pp. 108-113.

- L.Velásquez Yévenes, Vicente Abarca. Disolución de Cobre Contenido en Escorias de Fundición en Medios clorurados. XIX ConametSam, Valdivia, Chile. 3 al 7 de Noviembre 2019.
- L.Beiza, J.Petersen, L. Velásquez-Yévenes. Electrochemical evaluation of the dissolution of chalcopyrite in cupric chloride solutions. Copper Conference, Vancouver, Canada. 18 al 19 de Agosto 2019.
- L.Beiza, J.Petersen, L. Velásquez-Yévenes. Electrochemical Behaviour of Chalcopyrite Oxidation in Chloride Solutions. 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Durban, SudÁfrica4 al 9 de Agosto 2019.
- L.Velásquez-Yévenes, S. Malverde. Enhanced chalcopyrite leaching in salt-agglomerated ore after prolonged curing. Hydroprocess Conference. Santiago, Chile. 19 al 21 de Junio 2019.
- L.Velásquez-Yévenes. Dissolution of chalcopyrite in ammonia media. Hydroprocess Conference. Santiago, Chile. 19 al 21 de Junio 2019.
- L. Velásquez-Yévenes. Disolución de calcopirita aglomerada con sal después de tiempos de curados prolongados. Hydrometallurgia. II Congreso Internacional de Procesos Hidrometalúrgicos y Electrometalúrgicos, Lima, Perú. 11 y 12 de abril 2019.
- Victor Quezada y Lilian Velásquez. Efecto del tiempo de curado en la disolución de minerales sulfurados secundarios de cobre utilizando RHNC. VII Congreso Internacional Latinometalurgia, Cuzco, Perú. 2017.
- Esteban Cruces Beltrán, Gero Frisch and Lilian Velásquez. Chalcopyrite Dissolution using Electrochemical Tests. Hydrometallurgy Conference 2016. Sustainable Hydrometallurgical Extraction of Metals. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy in collaboration with the SAIMM Western Cape. 1-3 de Agosto 2016.
- Víctor Quezada and Lilian Velásquez. Influence of sea water and discard brine on the dissolution of copper ore and concentrates. Hydrometallurgy Conference 2016. Sustainable Hydrometallurgical Extraction of Metals. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy in collaboration with the SAIMM Western Cape. 1-3 de Agosto 2016.
- Lilian Velásquez, Ricardo Lasribat and Andrew Menzies. The use of organic reducing agents on the extraction of Cu oxidized exotic-Cu minerals. Influence of sea water and discard brine on the dissolution of copper ore and concentrates. Hydrometallurgy Conference 2016. Sustainable Hydrometallurgical Extraction of Metals. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy in collaboration with the SAIMM Western Cape. 1-3 de Agosto 2016.
- Luis Beiza-Lazcano and Lilian Velásquez Yévenes. Electrochemical study of copper sulfide minerals. Influence of sea water and discard brine on the dissolution of copper ore and concentrates. Hydrometallurgy Conference 2016. Sustainable Hydrometallurgical Extraction of Metals. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy in collaboration with the SAIMM Western Cape. 1-3 de Agosto 2016.

- Marinka Silva y Lilian Velásquez. Disolución de un mineral de enargita en medios clorurados y amoniacales y precipitación de arsénico en forma de escorodita. VI Latinometalurgia. 21, 22 y 23 de octubre 2015, Cusco, Perú.
- Lilian Velásquez y Tania Ibáñez. El efecto de aditivos en la cinética de disolución de la calcopirita en medios clorurados. IV Latinometalurgia. 19, 20 y 21 de octubre 2011, Cusco, Perú.
- Lilian Velásquez y David Torres. Effect of curing time and salt concentration on the leach performance of a salt-agglomerated chalcopyrite ore. Hydrometallurgy Conference Victoria Canada 22-25 de junio 2014.
- Lilian Velásquez y Victor Quezada. Influencia del agua de mar y salmuera de descarte en la disolución de minerales y concentrados de cobre. SAM CONAMET 13 Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología y Materiales 20 al 23 de agosto 2013, Iguazú Argentina.
- Michael Nicol, Hajime Miki, Derick Rautenbach, Lilian Velásquez Yévenes and Craig van Buuren. The Development of Heap Leaching based on Chloride for Primary and Secondary Copper Minerals. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Percolation Leaching: The status globally and in Southern Africa 2011.
- Lilian Velásquez, Hajime Miki and Michael Nicol. Enhanced Leaching of Chalcopyrite at Low Potentials in Chloride Solutions. 1.- Concentrates. Copper 2010, Alemania.
- Hajime Miki , Lilian Velásquez and Michael Nicol. Enhanced leaching of chalcopyrite at low potentials in chloride solutions. 2.- Mechanisms. Copper 2010, Alemania.
- Michael Nicol, Lilian Velásquez and Hajime Miki. Enhanced leaching of chalcopyrite at low potentials in chloride solutions. 3.- Ore. Copper 2010, Alemania.



Muchas gracias



“Lixiviación de Minerales de Cobre con Sales de Cloruro”

29 de mayo de 2020

IMetChile agradece a sus auspiciadores

30

