

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 202**

51 Int. Cl.:
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07784568 .3**
96 Fecha de presentación: **09.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2024523**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Lixiviación de apilamientos de cloruro**

30 Prioridad:
12.05.2006 ZA 200603788

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.04.2012

73 Titular/es:
**BHP BILLITON SA LIMITED
200 HANS STRIJDOM DRIVE
2194 RANDBURG, ZA**

72 Inventor/es:
**MULLER, Elmar L;
BASSON, Petrus y
NICOL, Michael J**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 379 202 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Lixiviación en apilamientos de cloruro

Esta invención se refiere a un método hidrometalúrgico para la recuperación de cobre a partir de minerales de sulfuro de cobre, tales como bornita, calcosina, calcopirita, covelina y enargita.

5 La calcopirita es uno de los minerales de sulfuro de cobre más rebeldes en cuanto a la lixiviación en sistemas de cloruro férrico ácido y sulfato férrico a bajas temperaturas. Esto se demuestra mediante las bajas cinéticas de lixiviación del mineral, que se estabilizan con el tiempo. Esto se ha atribuido a un proceso de "pasivación", pero todavía persiste la incertidumbre respecto al mecanismo.

10 Se ha demostrado que la disolución oxidante de la calcopirita es un proceso dependiente del potencial, y que el comienzo de la "pasivación" parece que tiene lugar a un potencial en la superficie (potencial mixto) por encima de aproximadamente 0,6 V (frente al SHE (electrodo estándar de hidrógeno)). Los estudios han demostrado también que bajo las condiciones habituales de lixiviación férrica, tales como la biolixiviación y la lixiviación atmosférica en sistemas de cloruro férrico y sulfato férrico, el potencial mixto del mineral se fija normalmente en la denominada "región pasiva" del proceso de oxidación anódica, a potenciales convencionales de solución en la región de 800 mV (frente al SHE) a 900 mV (frente al SHE), comparado con un electrodo inerte de platino. En esta región de potencial, el mineral es sometido al proceso de "pasivación", que está tipificado por la estabilización de las cinéticas de lixiviación. Esto define el problema fundamental de la disolución oxidante de la calcopirita en estos sistemas.

20 Se han sugerido muchos métodos para mitigar el problema de la "pasivación", uno de los cuales es la lixiviación termófila a elevadas temperaturas. En una propuesta, la biolixiviación se lleva a cabo en un apilamiento de menas que llevan calcopirita de ley baja. El proceso se opera de forma que la temperatura del apilamiento se eleva, de forma secuencial, desde la temperatura atmosférica a niveles termófilos o termófilos moderados para conseguir tasas mejoradas de disolución de la calcopirita. El éxito de esta estrategia depende en gran medida de los niveles suficientes de piritita disponible presente en la mena y de su satisfactoria oxidación para conseguir la generación de calor requerido.

25 Se ha propuesto un número de técnicas de la práctica anterior para la recuperación de cobre a partir de la calcopirita. Estas incluyen los métodos descritos en:

(a) el documento US6277341, en el que se usa sulfato férrico como oxidante, y el potencial en la superficie de la calcopirita se controla en la región de 350 – 450 mV (frente al SCE (electrodo de calomelanos saturado));

30 (b) el documento WO03038137A, que describe un proceso reductor seguido de un proceso oxidante, que usa al menos un medio férrico y oxígeno para oxidar el azufre en la calcopirita;

(c) una patente a UBC, que describe un proceso de lixiviación de un concentrado de calcopirita, con piritita como catalizador en un sulfato lixivante, a una temperatura por encima de 50°C;

35 (d) una patente a CYPRUS, que describe la reacción del sulfato de cobre con un concentrado de calcopirita, a temperaturas elevadas, para formar sulfuro de cobre insoluble, sulfato de hierro soluble y ácido sulfúrico, y la lixiviación del sulfuro de cobre con oxígeno y un medio ácido, o con cloruro férrico o cúprico, o en una solución amoniacal; y

(e) el documento CL 40891 que se refiere a un proceso de aglomeración, adecuado para menas supergénicas, con la adición de cloruro de calcio y cantidades estequiométricas de ácido. El nivel de cloruro es alto y la solución es altamente ácida.

40 En los documentos US-A-5316567, EP-A-0214324 y US-A-2005/0118081, se describen más procesos en los que se lixivian minerales de cobre con el fin de recuperar cobre.

Las reseñas anteriores están principalmente en el contexto de la calcopirita, pero pueden ser aplicables, en mayor o menor extensión, a otros minerales de sulfuro de cobre.

45 La recuperación del cobre a partir de una mena hipogénica y de transición, que contiene insuficiente piritita para generar una temperatura del apilamiento para una biolixiviación termófila o termófila moderada, sigue siendo problemática.

La invención tiene por objeto dirigirse, al menos parcialmente, a esta situación. El uso de la invención no está confinado, sin embargo, a estas circunstancias y puede extenderse a la lixiviación de concentrados de ley alta, a elevadas temperaturas.

50 La invención proporciona un método hidrometalúrgico de recuperación de cobre a partir de un material, en un apilamiento, que contiene un mineral de sulfuro de cobre, que incluye los pasos de lixiviar el mineral en cloruro ácido o en una suspensión mixta de cloruro/sulfato, en presencia de oxígeno disuelto y de iones cúpricos como oxidantes,

manteniéndose el potencial en la superficie del mineral por debajo de 600 mV (frente al SHE), para dar lugar a la disolución del sulfuro de cobre, y recuperar el cobre a partir de la solución.

Preferiblemente, el potencial se mantiene dentro del intervalo de 550 mV (frente al SHE) a 600 mV (frente al SHE) para una lixiviación óptima de la calcopirita. El valor del potencial óptimo depende de la concentración de cloruro.

- 5 Dependiendo de la aplicación, el método se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a temperatura elevada.

El mineral de sulfuro de cobre puede incluir bornita, calcosina, calcopirita, covelina y enargita. Estos son ejemplos no limitadores.

- 10 El método de la invención se puede aplicar a la lixiviación del sulfuro de cobre en una mena hipogénica y de transición, de ley baja. El uso de la invención no está, sin embargo, confinada a estos tipos de menas, y puede incluir la lixiviación de menas supergénicas de ley baja. En la totalidad de los casos, la lixiviación se puede llevar a cabo en una columna, escombrera, apilamiento o cuba, referidas aquí por conveniencia como "un apilamiento".

El pH de la solución puede ser inferior a 3 y estar, preferiblemente, entre pH 1 y pH 2. El pH se puede controlar de cualquier manera apropiada, por ejemplo mediante la adición de H₂SO₄, HCl, o HNO₃.

Los niveles de oxígeno disuelto están preferiblemente por encima de 1 ppm.

- 15 La concentración de cloruro se puede controlar en un nivel de 5 a 100 g/L, añadido mediante HCl o cualquier sal de cloruro adecuada, incluyendo NaCl, MgCl₂, agua salina ("salaes"), agua del mar o aguas de tratamiento que contengan cloruro.

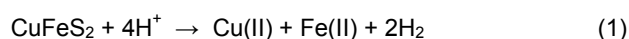
- 20 En términos generales, el potencial en la superficie del mineral se puede controlar manipulando variables dentro del sistema de lixiviación. En una propuesta, se controla la relación de Cu(II) respecto al Cu(I). Cuando se aplica el método de la invención a una situación de lixiviación en columna, escombrera, apilamiento o cuba, entonces se manipula la relación de Cu(II) respecto a Cu(I) dentro de un lixiviante de la lixiviación.

- 25 Se ha observado que las cinéticas de lixiviación permanecen notablemente lineales bajo las condiciones definidas por el método de la invención, y que hay pocos, o no hay, indicios de "pasivación". Por eso, la tasa de disolución del mineral que lleva cobre permanece constante y, durante el tiempo, da como resultado una disolución sustancialmente completa.

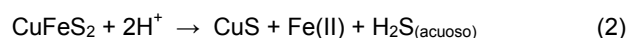
Se ha observado también que bajo las condiciones definidas, el cobre y el hierro se disuelven en cantidades casi estequiométricas a partir de un mineral de calcopirita.

En el caso de la calcopirita, la disolución puede darse, posiblemente, según el siguiente esquema de reacciones, que comprenden un proceso secuencial no oxidante/oxidante.

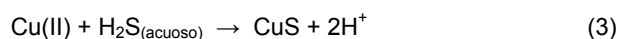
- 30 Proceso no oxidante



o



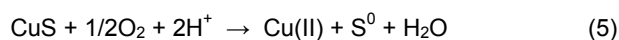
- 35 Aunque la ecuación 2 es ligeramente más favorable termodinámicamente que la ecuación 1 en las soluciones de cloruro o soluciones mixtas de cloruro/sulfato, se usan ambas ecuaciones como un punto de partida en un mecanismo de reacción propuesto y que da como resultado la misma reacción de oxidación intermedia, como se refleja en la ecuación 6, y en la misma reacción global, como se expone en la ecuación 9.



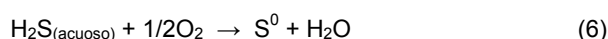
Las ecuaciones 2 y 3 se pueden escribir como:

- 40
$$\text{CuFeS}_2 + \text{Cu(II)} \rightarrow 2\text{CuS} + \text{Fe(II)} \quad (4)$$

Procesos oxidantes

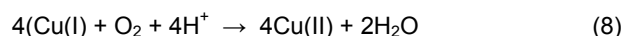
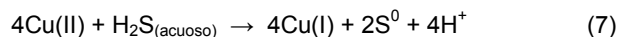


A partir de las ecuaciones 3 y 5:

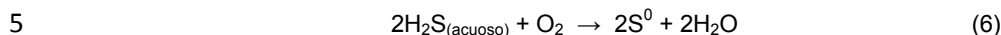


- 45 Esto constituye la oxidación, catalizada por cobre, del sulfuro de hidrógeno soluble mediante oxígeno disuelto.

Continuando a partir de la ecuación 1:



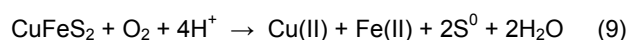
Las ecuaciones 7 y 8 se pueden escribir como:



Estos constituye la oxidación del sulfuro de hidrógeno soluble mediante el ión cúprico, con regeneración del oxidante (ión cúprico) por oxidación del ión cuproso a cúprico mediante el oxígeno disuelto.

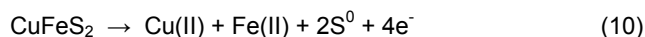
10 La ecuación 6 es el resultado neto de cada ruta de reacción. Se cree que, bajo estas condiciones, la oxidación del sulfuro de hidrógeno altera el equilibrio representado en la ecuación 1 ó 2, y da como resultado un proceso de disolución global que está dado por la ecuación 9.

Reacción global

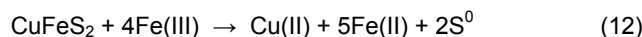
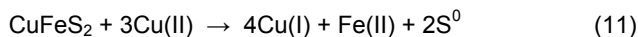


15 Aunque el solicitante no se ve obligado a seguirlo, el anterior mecanismo de reacción propuesto para la disolución de la calcopirita, en condiciones de potencial mixto bajo [0,6 V (frente a SHE)], en presencia de oxígeno disuelto en cloruro o en sistemas de cloruro/sulfato, es consecuente con las observaciones experimentales.

A diferencia de lo que se cree que ocurre a un potencial mixto por debajo de 0,6 V (frente al SHE), el solicitante cree que a potenciales por encima de este valor, y fijados dentro de la "región pasiva" del proceso de oxidación anódica, la calcopirita sufre la oxidación anódica directa, según la siguiente semi-reacción electroquímica:



20 Las reacciones globales aceptadas de forma general, que dependen de si se emplean iones cúpricos (ecuación 11) o férricos (ecuación 12) como oxidantes dentro de los sistemas de cloruro, son:



25 Hay indicaciones a partir de las observaciones experimentales de que el azufre elemental (S^0) formado mediante oxidación anódica directa del mineral de calcopirita (ecuación 10) y el formado a través de la ruta no oxidante/oxidante propuesta (ecuaciones 2, 3 y 5), pueden no ser iguales.

30 Además, investigaciones mineralógicas sobre muestras de residuos de lixiviación han indicado que muy poco del azufre formado durante el proceso de disolución, bajo condiciones de potencial mixto bajo (<0,6 V frente al SHE) y en presencia de oxígeno disuelto, está asociado con las partículas de calcopirita, sino que se da principalmente como (i) glóbulos más grandes, y (ii) alrededor de partículas de tamaño más pequeño de otros sulfuros minerales, tales como la pirita (FeS_2). En otras palabras, parece que el azufre se forma fuera de la superficie del mineral de calcopirita. Sin embargo, bajo condiciones donde el potencial mixto está por encima de 0,6 V (frente al SHE) y fijado en la "región pasiva" del proceso de oxidación anódica, parece que se forma azufre fino, densamente compacto, directamente sobre la superficie del mineral. Esto significará que una ruta dependiente del potencial determina el tipo (morfología) del azufre, y también su comportamiento. Esto está ilustrado esquemáticamente en la Figura 1, donde se usa la siguiente terminología para describir los diferentes tipos de azufre que se cree que se forman (Tabla 1).

Tabla 1: Formación de azufre

Tipo de (S^0)	Potencial mixto (V frente al SHE)	Formación de azufre		
		Ruta	Morfología	Comportamiento
Primario	>0,6	Oxidación anódica (ecuación 10)	Partículas finas, densamente compacto	Sobre la superficie de CuFeS_2
Secundario	≤0,6 (550 mV a 600 mV)	No oxidante/oxidante (ecuaciones 2, 3 y 5)	Partículas globulares, más grandes	Fuera de la superficie de CuFeS_2 sobre partículas de FeS_2

				más pequeñas)
--	--	--	--	---------------

Las funciones de los parámetros y constituyentes del método de la invención se pueden resumir como sigue:

Cloruro

- afecta al tipo y a la morfología del azufre, y a su comportamiento;
- 5 • estabiliza las especies de Cu(I) que posibilita que el par Cu(II)/Cu(I) controle el Eh;
- aumenta la termodinámica de la reacción no oxidante;
- puede aumentar la velocidad de la reacción no oxidante;
- incrementa el potencial formal de par Cu(II)/Cu(I);
- da como resultado una reducción del ácido requerido para conseguir el mismo pH;
- 10 • afecta a la velocidad de oxidación del Cu(I) a Cu(II); y
- afecta al nivel de OD (oxígeno disuelto)

Cobre

- el Cu(II) es un oxidante;
- los iones Cu catalizan la oxidación del H₂S;
- 15 • el par Cu(II)/Cu(I) controla el potencial de la solución;
- afecta a la oxidación del Cu(I) a Cu(II);
- la concentración de Cu(II) afecta a la velocidad de oxidación de Cu(I) a Cu(II); y
- la velocidad de oxidación de Cu(I) a Cu(II) es dependiente de la concentración de Cu(I)

Oxígeno disuelto

- 20 • es un oxidante para la oxidación del Cu(I) a Cu(II); y
- se tiene en cuenta para el control del Eh.

Eh

- el Eh determina el potencial mixto en la superficie del mineral que controla el mecanismo de disolución de la calcopirita.

25 Hierro

- no tiene un papel directo en el mecanismo.

Ácido

- un agente lixivante para impulsar la reacción no oxidante;
- proporciona el control del pH;
- 30 • afecta a la cinética de la disolución de la calcopirita; y
- afecta a la velocidad de oxidación de Cu(I) a Cu(II).

H₂S

- un producto intermedio formado en la reacción no oxidante;
- el H₂S soluble se difunde fuera de la superficie de la calcopirita; y
- 35 • la oxidación del H₂S da predominantemente S⁰ elemental secundario.

Sulfato

- afecta al control del pH; y
- afecta al nivel de DO.

Altitud

- 5
- afecta a la DO.

Agentes que pueden aumentar la cinética de la oxidación del H₂S

- pirita;
 - magnetita; hematites;
 - carbono activado o carbón;
- 10
- zeolitas; y
 - plata, bismuto, cadmio y mercurio.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describe además, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos que se acompañan en los que:

- 15
- La figura 1 es un diagrama esquemático, que conceptualiza las observaciones experimentales respecto a la ruta de formación del azufre elemental, tipo (morfología) del azufre formado, así como el comportamiento del azufre;

la figura 2 es una representación gráfica que describe el efecto de la concentración de cloruro sobre el potencial formal del par Cu(II)/Cu(I);

la figura 3(a) muestra las representaciones gráficas de la disolución del cobre frente al tiempo a bajo potencial de solución (Ensayo I) y a alto potencial de solución (Ensayo II);

- 20
- la figura 3(b) muestra las representaciones gráficas del correspondiente potencial de la solución frente a los perfiles de tiempo de los Ensayos I y II;

la figura 4 muestra los resultados de una serie de ensayos, en los que se demuestra el efecto del oxígeno disuelto sobre la tasa de disolución de la calcopirita, a bajo potencial de solución (en ausencia de iones férricos), y a alto potencial de solución (en presencia de iones férricos);

- 25
- la figura 5 es una representación gráfica de la disolución frente al tiempo, para ilustrar el intervalo de potencial de solución definido para la lixiviación óptima de la calcopirita, y poner de relieve los resultados conseguidos cuando se realiza la lixiviación bajo condiciones según la invención;

- 30
- la figura 6 es una representación gráfica comparativa que describe la disolución del cobre frente al tiempo, para ilustrar la importancia de la presencia del oxígeno disuelto cuando se hace la lixiviación dentro de un intervalo de potencial de solución óptimo definido;

la figura 7(a) muestra una representación gráfica de la disolución del cobre frente al tiempo, para ilustrar la viabilidad de una lixiviación en dos etapas (reductora/oxidante), en una variación de la invención;

la figura 7(b) muestra representaciones gráficas del correspondiente potencial de solución frente al perfil de tiempo de la lixiviación en dos etapas (reductora/oxidante);

- 35
- la figura 8(a) es un diagrama esquemático que ilustra la lixiviación en apilamiento en la que se consigue una reducción del Eh del líquido refinado obtenido de la extracción, mediante el tratamiento externo del líquido refinado obtenido de la extracción; y

- 40
- la figura 8(b) es un diagrama esquemático que ilustra un proceso alternativo de lixiviación en apilamiento, en el que la reducción del Eh del líquido refinado obtenido de la extracción se consigue lixiviando primero sulfuros de cobre secundarios y usando, a partir de ahí, la solución de lixiviación para lixiviar los sulfuros de cobre primarios.

Descripción de realizaciones preferidas

Se realizaron diversos ensayos, para definir ciertos conceptos claves del método de la invención, sobre una diversidad de muestras que llevaban calcopirita, los cuales se resumen en la Tabla 1. Todos los valores de potencial, de aquí en adelante, están dados frente al electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

Tabla 1: Muestras de ensayo

Identificación de la muestra	Tipo	Tamaño	Cu(I) (% peso/peso)	CuFeS ₂ (% peso/peso)	CuFeS ₂ RFC ¹ (% peso/peso)
Concentrado A	Concentrado finamente molido	+25 – 38 ² (µm)	29,8	82,5	90,2
Concentrado B	Concentrado finamente molido	+25 – 38 ³ (µm)	27,0	77,9	100
Mena C	Mena triturada	-1,27 cm	0,43	0,65	52,4

Notas:

- 1) relación como fuente de cobre (RFC) de la calcopirita;
- 5 2) tamizado en húmedo; y
- 3) tamizado en seco

Ejemplo 1: El efecto del potencial de la solución

10 Se realizaron dos tandas de ensayos de lixiviación, en vasos de precipitados de 1L, sobre un concentrado finamente molido que llevaba calcopirita (Concentrado A). Las suspensiones o mezclas de reacción de estos contenían, cada una, una concentración de sólidos de 10 g/L y se consiguió la mezcla de las suspensiones mediante agitación magnética. Además, se expusieron las suspensiones al aire atmosférico y se regularon a 20°C. Se controló la acidez a pH 0,5 mediante la adición, cuando se requirió, de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado al 98%. No se controló el potencial de la solución.

15 El objetivo de estos ensayos era investigar el efecto del potencial de la solución, más específicamente el efecto del alto potencial frente al bajo potencial, sobre la tasa de disolución de la calcopirita. Para este fin, la solución del Ensayo I contenía únicamente ácido (H₂SO₄ al 98%), agua destilada y cloruro de sodio (NaCl) para dar un bajo potencial, mientras que la solución del Ensayo II incluía también sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃) para dar un potencial relativamente alto. Los detalles de las condiciones de ensayo se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones de ensayo (Ejemplo 1)

Tipo de ensayo	Muestra de ensayo	Composición de la solución de lixiviación	Condiciones de la suspensión
Reactor (Por cargas)	Concentrado A	<u>Ensayo I:</u> [Cl] ₀ = 10 g/L (NaCl) pH 0,5 (H ₂ SO ₄ al 98%) <u>Ensayo II:</u> [Cl] ₀ = 10 g/L (NaCl) [Fe ³⁺] ₀ = 10 g/L (Fe ₂ (SO ₄) ₃) pH 0,5 (H ₂ SO ₄ al 98%)	Acidez: pH 0,5 Aireación: Aire (atmosférico) Concentración de sólidos: 10 g/L Agitado Temperatura: 20°C

20

Notas:

- 1) el subíndice 0 se refiere a las condiciones iniciales (t = 0 h);
- 2) el pH de la suspensión se controló mediante la adición de H₂SO₄ al 98%;

- 3) se controló la velocidad del agitador;
- 4) se controló la temperatura de la suspensión; y
- 5) no se controló el potencial de la solución.

5 La figura 3(a) muestra los regímenes transitorios de la disolución del cobre de los Ensayos I y II, y la figura 3(b) muestra los correspondientes valores de los potenciales de solución. Los resultados muestran una disolución de cobre del 70,4% conseguida a bajo potencial (en ausencia de iones férricos) frente únicamente el 6,87% a alto potencial (en presencia de iones férricos), durante un periodo de 912 h.

Ejemplo 2: El efecto del oxígeno disuelto

10 Se ejecutó una serie de experimentos de lixiviación por cargas para comprobar el efecto del oxígeno disuelto sobre la tasa de disolución de la calcopirita a bajo potencial de la solución (en ausencia de iones férricos) y a alto de la solución (en presencia de iones férricos). Estos se realizaron sobre un concentrado finamente molido que llevaba calcopirita (Concentrado B) en matraces de 100 mL agitados por vibración. Cada una de las suspensiones contenía una concentración de sólidos de 1 g/L y se consiguió la mezcla agitando los matraces mediante vibraciones a 200 rpm en un sacudidor orbital, en una incubadora de temperatura controlada.

15 Se burbujó nitrógeno gaseoso, saturado con vapor de agua, en esas suspensiones que necesitaban que se purgase el oxígeno disuelto. Esto se llevó a cabo haciendo burbujear el gas en la suspensión a través de dos agujas de inyección, que se insertaron a través de un septum de caucho que sellaba el matraz. Las suspensiones que no necesitaban se purgadas de oxígeno disuelto se cerraron con un tapón de lana de algodón.

20 Los detalles de las condiciones de ensayo, que incluyen las diversas composiciones de la solución, están resumidos en la Tabla 3. La figura 4 describe los resultados conseguidos después de un periodo de 24 h, a 35°C y 50°C.

Tabla 3: Condiciones de ensayo (Ejemplo 2)

Tipo de ensayo	Muestra de ensayo	Composición de la solución de lixiviación	Condiciones de la suspensión
Matraz (Por cargas)	Concentrado B	<u>Bajo potencial de solución:</u> - HCl 0,2 M <u>Alto potencial de solución:</u> - HCl 0,2 M, FeCl ₃ 0,1 M - HCl 0,2 M, FeCl ₃ 0,1 M y NaCl 0,5 M - HCl 0,2 M, FeCl ₃ 0,1 M y NaCl 1,0 M - HCl 0,2 M, FeCl ₃ 0,1 M y NaCl 1,5 M	Acidez: HCl 2 M Gaseado: Aire o N ₂ Matraces agitados por vibración: 200 rpm Concentración de sólidos: 1 g/L Temperatura: 35°C y 50°C

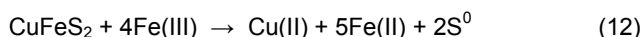
Notas:

- 1) no se controló la concentración de oxígeno disuelto;
- 25 2) se controló la velocidad de vibración;
- 3) no se controló el pH de la suspensión;
- 4) no se controló la temperatura de la suspensión; y
- 5) no se controló el potencial de la solución.

30 Los resultados del bajo potencial de solución (HCl 0,2 M) muestran una marcada diferencia en la disolución global del cobre en presencia de oxígeno disuelto (aire) frente a la disolución en ausencia de oxígeno disuelto (N₂). Por ejemplo, se consiguieron 22,2% (aire) frente a 11,0% (N₂) a 35°C, y 43% (aire) frente a 15,4% (N₂) a 50°C, después de 24 h.

Los resultados del alto potencial de solución (HCl 0,2 M, FeCl₃ 0,1 M y NaCl 0 M – NaCl 1,5 M) no muestran diferencia en la disolución global del cobre, se hayan realizado los ensayos en presencia o en ausencia de oxígeno disuelto, tanto a 35°C como a 50°C. Ya que este es el caso, se puede concluir que bajo estas condiciones, la calcopirita no es oxidada por el oxígeno disuelto según la ecuación 9.

- 5 Bajo estas condiciones la disolución oxidante de la calcopirita se debe principalmente a los iones férricos, y de acuerdo con la ecuación 12:



- 10 Los resultados proporcionan una clara evidencia de los diferentes mecanismos de reacción presentes bajo condiciones de alto potencial de solución (en presencia de iones férricos) frente a bajo potencial de solución (en ausencia de iones férricos). Esto se pone de manifiesto mediante los diferentes efectos que tiene la presencia de oxígeno disuelto sobre la tasa de disolución, por ejemplo:

- la tasa aumenta a bajo potencial (en ausencia de iones férricos); y
- la tasa no está afectada a alto potencial (en presencia de iones férricos).

Además,

- 15
- la tasa es más alta a bajo potencial y en presencia de oxígeno disuelto que a alto potencial (tanto en ausencia como en presencia de oxígeno disuelto); y
 - la tasa es más baja a bajo potencial y en ausencia de oxígeno disuelto que a alto potencial (tanto en ausencia como en presencia de oxígeno disuelto).

- 20 Estos resultados enfatizan la importancia del papel del oxígeno disuelto cuando se realiza la lixiviación bajo condiciones de bajo potencial de solución (en ausencia de iones férricos)

Ejemplo 3: El efecto del potencial de solución controlado en presencia de oxígeno disuelto

Se investigó el efecto controlado del potencial de la solución sobre la tasa de disolución de la calcopirita, en presencia de oxígeno disuelto:

- 25
- para confirmar si el potencial es un factor de acción clave para que se lixivie con éxito la calcopirita en cloruros o en sistemas mixtos de cloruro/sulfato; y, si es así,
 - definir el intervalo de potencial para la lixiviación óptima de la calcopirita.

- 30 Con este fin, se iniciaron experimentos de lixiviación por cargas sobre un concentrado finamente molido que llevaba calcopirita (Concentrado A) en reactores de vidrio de 1 L. Cada reactor estaba equipado con placas de desviación y cerrado herméticamente con una tapadera de poli(cloruro de vinilo), de aberturas múltiples, que soportaba un motor de agitador, de velocidad variable, para accionar un impulsor para mezclar la suspensión. Cada reactor estaba equipado también con un sensor redox, un burbujeador de vidrio y entradas para el burbujeo de aire, nitrógeno u oxígeno. El sensor redox midió el potencial de solución de la suspensión, que estaba controlado a un valor prefijado por medio de un bucle de control de un sistema de adquisición de datos Labview™. El bucle de control originaba la apertura o el cierre de una válvula solenoide, para permitir el burbujeo de gas apropiado. Cada reactor se encerró en un recinto de temperatura controlada.
- 35

- 40 Los experimentos de lixiviación por cargas se realizaron, todos ellos, a 35°C, y se controlaron a los siguientes potenciales de solución respectivos: 540 mV, 550 mV, 580 mV, 600 mV, y 620 mV. El ensayo a 540 mV se controló a un valor prefijado mediante burbujeo de nitrógeno gaseoso, saturado con vapor de agua, en la suspensión a partir de t = 100 h. Los ensayos a 550 mV, 580 mV y 600 mV se controlaron, todos ellos, mediante inyección de aire. El ensayo a 620 mV se operó inicialmente mediante inyección de aire; sin embargo, se burbujeó en la suspensión oxígeno gaseoso, saturado con vapor de agua, a partir de t = 328 h. Los detalles de las condiciones de ensayo se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4: Condiciones de ensayo (Ejemplo 3)

Tipo de ensayo	Muestra en ensayo	Composición de la solución de lixiviación	Condiciones de la suspensión
Reactor (Por cargas)	Concentrado A	HCl 0,2 M 0,5 g/L Cu(T) (CuSO ₄)	Acidez: HCl 0,2 M Gaseado: Aire, N ₂ o O ₂ Concentración de sólidos: 10 g/L Potencial de la solución: - 540 mV (N ₂) - 550 mV (Aire) - 580 mV (Aire) - 600 mV (Aire) - 620 mV (Aire/O ₂) Agitado: 1000 rpm Temperatura: 35°C

Notas:

- 1) no se controló la concentración de oxígeno disuelto;
- 5 2) no se controló el pH de la suspensión;
- 3) se controló la temperatura de la suspensión;
- 4) se controló el potencial de la solución; y
- 5) se controló la velocidad del agitador.
- 10 La figura 5 muestra el estado de transición de la disolución del cobre de los cinco ensayos de lixiviación, con 30,3% (540 mV), 73,1% (550 mV), 79,2% (580 mV), 76,2% (600 mV) y 22,5% (620mV) de disolución del cobre conseguida después de 1000 h. El ensayo a 550 mV consiguió el 88,0% después de 1240 h.

Se pueden establecer dos condiciones límites, a saber, un límite inferior a 550 mV y un límite superior a 600 mV, que definen el intervalo de potencial de la solución para conseguir tasas óptimas de disolución de la calcopirita en los sistemas bajo investigación. Esto se describe en la ecuación 13:

$$15 \quad 550 \text{ mV} \leq E_{h\text{óptimo}} \leq 600 \text{ mV} \quad (13)$$

donde $E_{h\text{óptimo}}$ es el potencial de la solución para una tasa óptima de disolución de la calcopirita, en mV.

- 20 Los resultados de 540 mV se consiguieron bajo burbujeo de nitrógeno gaseoso, es decir en ausencia de oxígeno disuelto. Es posible que el intervalo de potencial de solución óptimo esté limitado, en su extremo inferior, por potenciales inferiores a 550 mV. Sin embargo, se considera muy difícil conseguir y mantener potenciales tan bajos en presencia de concentraciones de oxígeno disuelto consideradas suficientes para los fines de una óptima lixiviación, dentro de los sistemas sometidos a investigación.

- 25 Los potenciales pertenecen a medidas de potenciales de las disoluciones globales o de suspensiones frente a un electrodo de platino (Pt). Sin embargo, se pueden ignorar los efectos de la difusión, debido al hecho de que en estos experimentos se usó un concentrado finamente molido (+25 – 38 μm), de alta calidad (+80%) y que llevaba calcopirita liberada (Concentrado A), y al hecho de que las mezclas de reacción estaban todas ellas bien agitadas. Por lo tanto, bajo estas condiciones de bajo potencial, el potencial (Eh) de la solución global y el potencial en la superficie del mineral de calcopirita, o potencial mixto (E_{mixto}), son más o menos iguales (ecuación 14):

$$Eh \approx E_{\text{mixto}} \quad (14)$$

donde Eh es el potencial de la solución global, en mV; y

E_{mixto} es el potencial mixto (en la superficie del mineral de calcopirita), en mV.

La ecuación 14 se puede corroborar con medidas de potencial hechas con electrodos masivos de calcopirita durante estos u otros ensayos. Además, se hicieron las siguientes observaciones cuando se operó el sistema dentro del intervalo de potencial de solución óptimo y en presencia de suficiente oxígeno disuelto (más de 1 ppm), bajo las anteriores condiciones:

- 5 • cinéticas lineales continuas, es decir sin estabilización de la tasa de disolución (“pasivación”);
- los moles de cobre lixiviado respecto a los moles de hierro lixiviado indican una relación de casi 1:1, durante la totalidad del periodo de lixiviación;
- disolución casi completa de la calcopirita;
- 10 • la tasa de disolución es, en gran medida, independiente del potencial; y
- la tasa de disolución es constante a $\pm 3 \times 10^{-12}$ moles de $\text{Cu}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$.

Ejemplo 4: El efecto del potencial de solución controlado en ausencia de oxígeno disuelto

15 La importancia de la presencia de oxígeno disuelto sobre la tasa de disolución de la calcopirita, bajo condiciones de bajo potencial de solución (en ausencia de iones férricos) se ha ilustrado ya en el Ejemplo 2. Con el fin de confirmar esto bajo condiciones de potencial controlado, más específicamente dentro del intervalo de potencial óptimo de 550 mV a 600 mV, se realizaron algunos experimentos de lixiviación por cargas, en ausencia de oxígeno disuelto.

20 Los ensayos se ejecutaron sobre un concentrado finamente molido, que llevaba calcopirita (Concentrado A) en los mismos reactores de vidrio de 1L, como se describe en el Ejemplo 3. Los ensayos se realizaron todos ellos a 35°C bajo nitrógeno gaseoso (saturado con vapor de agua), y 550 mV, 580 mV, y 600 mV. El potencial de la solución se controló en el valor prefijado controlando la relación $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ por medio de corriente eléctrica. Los detalles de las condiciones de ensayo se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5: Condiciones de ensayo (Ejemplo 4)

Tipo de ensayo	Muestra en ensayo	Composición de la solución de lixiviación	Condiciones de la suspensión
Reactor (Por cargas)	Concentrado A	HCl 0,2 M 0,5 g/L Cu(T) (CuSO_4)	Acidez: HCl 0,2 M Gaseado: N_2 Concentración de sólidos: 10 g/L Potencial de la solución: - 550 mV - 580 mV - 600 mV Agitado: 1000 rpm Temperatura: 35°C

Notas:

- 25 1) no se controló el pH de la suspensión;
- 2) se controló la temperatura de la suspensión;
- 3) se controló el potencial de la solución; y
- 4) se controló la velocidad del agitador.

30 La figura 6 muestra los regímenes transitorios de la disolución del cobre de estos ensayos en comparación con los conseguidos a los correspondientes potenciales de solución, en presencia de oxígeno disuelto (en el Ejemplo 3). Las disoluciones globales del cobre después de un periodo de 1000 h son como sigue:

- 550 mV: 73,1% (aire) frente a 14,8% (N₂);
- 580 mV: 79,2% (aire) frente a 14,2% (N₂); y
- 600 mV: 76,2% (aire) frente a 15,0% (N₂).

5 Los resultados muestran que, para conseguir unas tasas de disolución de calcopirita óptimas, es esencial que haya presente en el sistema oxígeno disuelto, incluso cuando esté controlado el potencial de la solución dentro del intervalo óptimo de 550 mV a 600 mV.

Ejemplo 5: La viabilidad de una lixiviación en dos etapas (Reductora/Oxidante)

10 Se realizó un experimento de lixiviación por cargas para comprobar si la calcopirita podía lixivarse con éxito mediante el uso de una variante de las técnicas anteriormente mencionadas en la invención. Esto significaba una lixiviación en dos etapas, que incluía un periodo de lixiviación inicial bajo condiciones reductoras de bajo potencial de solución (Etapa 1), seguido de lixiviación bajo condiciones oxidantes (Etapa 2).

15 El ensayo se realizó sobre una muestra finamente molida, tamizada en seco (+25 – 38 µm) de un concentrado que llevaba calcopirita (Concentrado A), en un reactor de vidrio de 1 L (como se describe en el Ejemplo 3). La suspensión contenía una concentración de sólidos de 10 g/L, y la temperatura se controló a 35°C. Para conseguir bajos potenciales de solución, la suspensión se mantuvo sin aire mediante el burbujeo continuo de nitrógeno gaseoso (saturado con vapor de agua) durante las primeras 139 h (Etapa 1); a partir de entonces, estuvo afectada por un potencial más alto por medio del burbujeo de oxígeno gaseoso (saturado con vapor de agua) (Etapa 2). Los detalles de estas condiciones se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: Condiciones de ensayo (Ejemplo 5)

Tipo de ensayo	Muestra en ensayo	Composición de la solución de lixiviación	Condiciones de la suspensión
Reactor (Por cargas)	Concentrado A	HCl 0,2 M 0,5 g/L Cu(T) (CuSO ₄)	Acidez: HCl 0,2 M Gaseado: N ₂ y O ₂ Concentración de sólidos: 10 g/L Agitado: 1000 rpm Temperatura: 35°C

20

Notas:

- 1) no se controló el pH de la suspensión;
- 2) se controló la temperatura de la suspensión;
- 3) no se controló el potencial de la solución; y
- 4) se controló la velocidad del agitador.

25

30 Las figuras 7(a) y 7(b) muestran los perfiles de disolución del cobre y del potencial de solución de este ensayo. Inicialmente, se disuelve muy poco cobre durante el periodo de burbujeo del nitrógeno, con únicamente un 11,1% de disolución conseguida después de 130 h. El potencial fue tan bajo como de 500 mV durante este periodo (Etapa 1). La tasa de disolución del cobre aumentó significativamente con la introducción de oxígeno, con una disolución global del 95,5% conseguida después de 787 h. El potencial osciló de 570 mV a 591 mV durante este periodo (Etapa 2).

Los ensayos precedentes se realizaron principalmente con calcopirita (para la que se aplica el intervalo de potencial de solución óptimo) pero se considera que es igualmente aplicable a la bornita, calcosina, covelina y enargita y, de forma más general, a minerales de sulfuro de cobre.

35

Las figuras 8(a) y 8(b) son representaciones de diagramas de bloques del uso del método de la invención en procesos de lixiviación de dos apilamientos.

En la figura 8(a), la mena 10 (mena C) se tritura (12) y se aglomera (14) con una solución acuosa ácida, con un pH por debajo de 2,0. Esta solución puede ser un producto del refinado de un proceso o una solución en la que el pH se controla de alguna manera apropiada, por ejemplo mediante la adición de H₂SO₄, HCl, o HNO₃. La aglomeración (14) tiene dos ventajas, a saber, controla la cantidad de material fino de la mena que afecta a la percolación y la

5 aireación del apilamiento, y solubiliza los sulfuros de cobre secundarios solubles en ácido. Esta solubilización se puede aumentar permitiendo que la mena aglomerada se cure antes de irrigar el apilamiento. Si se usa una solución acuosa ácida para la aglomeración, esta solución puede contener cloruro a un nivel de 5 a 100 g/L añadido a través de alguna sal de cloruro adecuada, que incluye NaCl, MgCl₂, agua salina ("salares"), agua del mar o aguas de tratamiento que contienen cloruros.

10 Después de apilar y curar (si se requiere), el apilamiento se lixivia (16) irrigando la mena con una solución de lixiviación 18 con un pH de 2,0 o inferior, preferiblemente 1,0. Si la solución es una solución reciente de lixiviación, entonces puede contener lo siguiente: cloruro a un nivel de 5 a 100 g/L, añadido a través de HCl o alguna sal de cloruro adecuada que incluye NaCl, MgCl₂, o agua del mar; cobre a un nivel de 0,05 a 10 g/L, añadido a través de las correspondientes sales de cloruro y sulfato; y hierro a un nivel de 0 a 20 g/L añadido a través de las correspondientes sales de cloruro y sulfato. Si se usa una solución madura de un producto del refinado como la solución de lixiviación, entonces los niveles de cloruro y de hierro se pueden controlar mediante las condiciones de equilibrio de la planta y el nivel de cobre mediante el retorno a la extracción con disolvente. Puede ser necesario complementar los niveles de estos constituyentes, de la manera ya descrita, para conseguir los niveles requeridos para la lixiviación óptima.

15 El potencial de solución de la solución de lixiviación se mantendrá preferiblemente por debajo de 620 mV (frente al SHE), por ejemplo manipulando la composición de la solución de lixiviación o mediante la reducción del potencial activo.

20 La reducción (20) del potencial activo se puede conseguir haciendo pasar la solución de lixiviación a través de una columna que contiene material tal como cobre metálico, ciertos tipos de carbono activado, mediante la adición de agentes reductores tales como el ácido ascórbico, burbujeando SO₂ o CO a través de la solución, o promoviendo la precipitación de jarosita.

25 Se introduce aire 22 en la base del apilamiento para elevar el nivel de oxígeno disuelto en la mena. La solución 24 de líquido impregnante, procedente del apilamiento, es sometida a extracción 26 con disolvente y se recuperó luego el cobre 28 mediante extracción electrolítica 30. Se desechó el residuo sólido 32 procedente del apilamiento lixiviado de alguna forma adecuada.

30 La figura 8(b) muestra un proceso modificado en el que el potencial de la solución de lixiviación se reduce al nivel requerido para la lixiviación de los sulfuros de cobre primarios irrigando primero un apilamiento consistente en minerales 16A de sulfuros de cobre secundarios. La solución impregnante 34 de la lixiviación de este apilamiento se usa luego para irrigar un apilamiento consistente en minerales 16B de sulfuro de cobre primario.

35 Como variaciones al proceso de la figura 8(b), es posible construir un apilamiento con una capa superior de minerales de sulfuro de cobre secundario que son suficientes para disminuir el potencial de la solución hasta el nivel requerido para el resto del apilamiento (minerales de sulfuro de cobre primario en una capa inferior), o para aglomerar minerales de sulfuro de cobre secundario molidos, y disminuir *in situ* el potencial de la solución de lixiviación al nivel requerido.

Como se indicó, el nivel de oxígeno disuelto requerido en el apilamiento (1 ppm o más) se puede obtener mediante el sistema 22 de aireación que se instala, durante su construcción, en el fondo del apilamiento. Como alternativa, o adicionalmente, el nivel deseado de oxígeno disuelto se puede obtener mediante altos caudales de irrigación con un producto aireado del refinado antes de la irrigación.

40 Referencias

1. Majima, H. Awakura, Y., Hirato, T. y Tanaka, T., The Leaching of Chalcopyrite in Ferric Chloride and Ferric Sulphate Solutions, (La lixiviación de la calcopirita en soluciones de cloruro férrico y sulfato férrico), Can. Metall. Q., 24(4), 1985, páginas 283 – 291.
2. Hirato, T. Kinoshita, M., Awakura, Y. y Majima, H., The Leaching of Chalcopyrite in Ferric Chloride, (La lixiviación de la calcopirita en cloruro férrico), Metal. Trans., 17B, 1986, páginas 19 – 28.
3. Dutrizac, J., The Leaching of Sulphide Minerals in Chloride Media, (La lixiviación de minerales de sulfuros en medios cloruro), Hydrometallurgy, 29, 1992, páginas 1 – 45.
4. Nicol, M.J., Kinetics of the Oxidation of Copper (I) by Oxygen in Acidic Chloride Solutions, (Cinética de la oxidación del cobre (I) mediante oxígeno en soluciones ácidas de cloruro), S. Afr. J. Chem., 37, 1984, páginas 77 – 80.

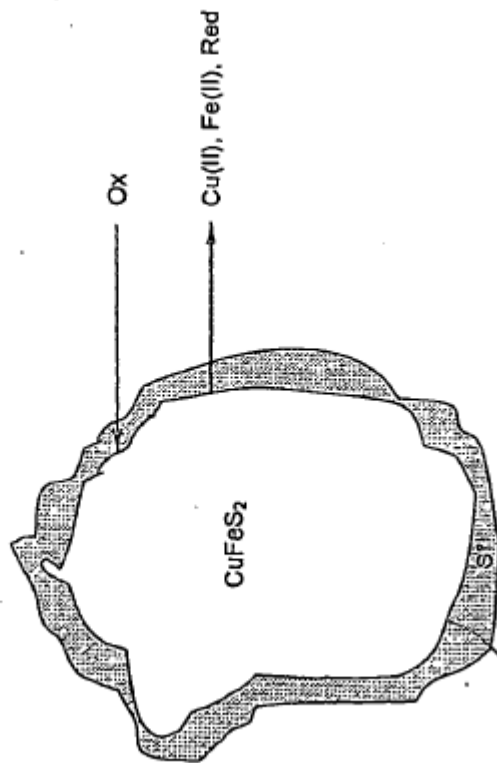
REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método hidrometalúrgico de recuperación de cobre a partir de un material, en un apilamiento, que contiene un mineral de sulfuro de cobre que incluye los pasos de lixiviar el material en un cloruro ácido o en una solución mixta de cloruro/sulfato en presencia de oxígeno disuelto y de iones cúprico como oxidantes, mantener el potencial en la superficie del material por debajo de 600 mV (frente al SHE) para originar la disolución del sulfuro de cobre, y recuperar el cobre a partir de la solución.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que el potencial se mantiene dentro del intervalo de 550 mV (frente al SHE) a 600 mV (frente al SHE).
- 10 3. Un método según la reivindicación 2, en el que el potencial se mantiene en un valor que es dependiente de la concentración de cloruro.
4. Un método según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el sulfuro de cobre está en una mena hipogénica y de transición, de ley baja.
5. Un método según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el sulfuro de cobre está en una mena supergénica de ley baja.
- 15 6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el pH de la solución es inferior a 3.
7. Un método según la reivindicación 6, en el que el PH de la solución está entre pH 1 y pH 2.
8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que incluye los pasos de controlar el pH de la solución mediante la adición de H₂SO₄, HCl o HNO₃.
- 20 9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el nivel de oxígeno disuelto está por encima de 1 ppm.
10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la concentración de cloruro se controla en un nivel de 5 a 100 g/L.
- 25 11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la concentración de cloruro se controla mediante la adición de al menos uno de los siguientes: HCl, NaCl, MgCl₂, agua salina, agua del mar o aguas de tratamiento que contienen cloruro.
12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que incluye el paso de controlar la relación de Cu(II) respecto a Cu(I) dentro de un lixivante de la lixiviación.
13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el mineral de sulfuro de cobre es al menos uno de los siguientes: bornita, calcosina, calcopirita, covelina y enargita.

30

Oxidación anódica de la calcopirita

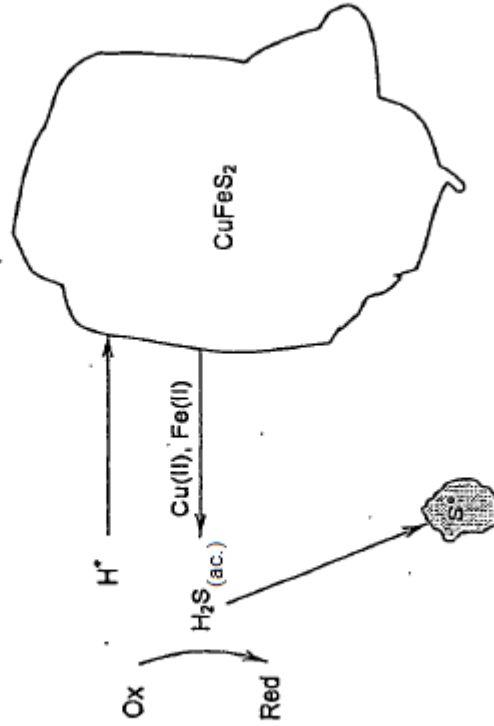
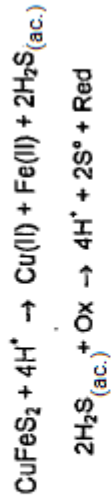
$$E_{\text{mixto}} > 0,6 \text{ V (frente al SHE)}$$



Azufre primario (S°)

Disolución no oxidante/oxidante de la calcopirita

$$E_{\text{mixto}} \leq 0,6 \text{ V (frente al SHE)}$$



Azufre secundario (S°)

Figura 1: Rutas propuestas de formación de azufre elemental en la oxidación anódica/oxidante/reductora de la calcopirita

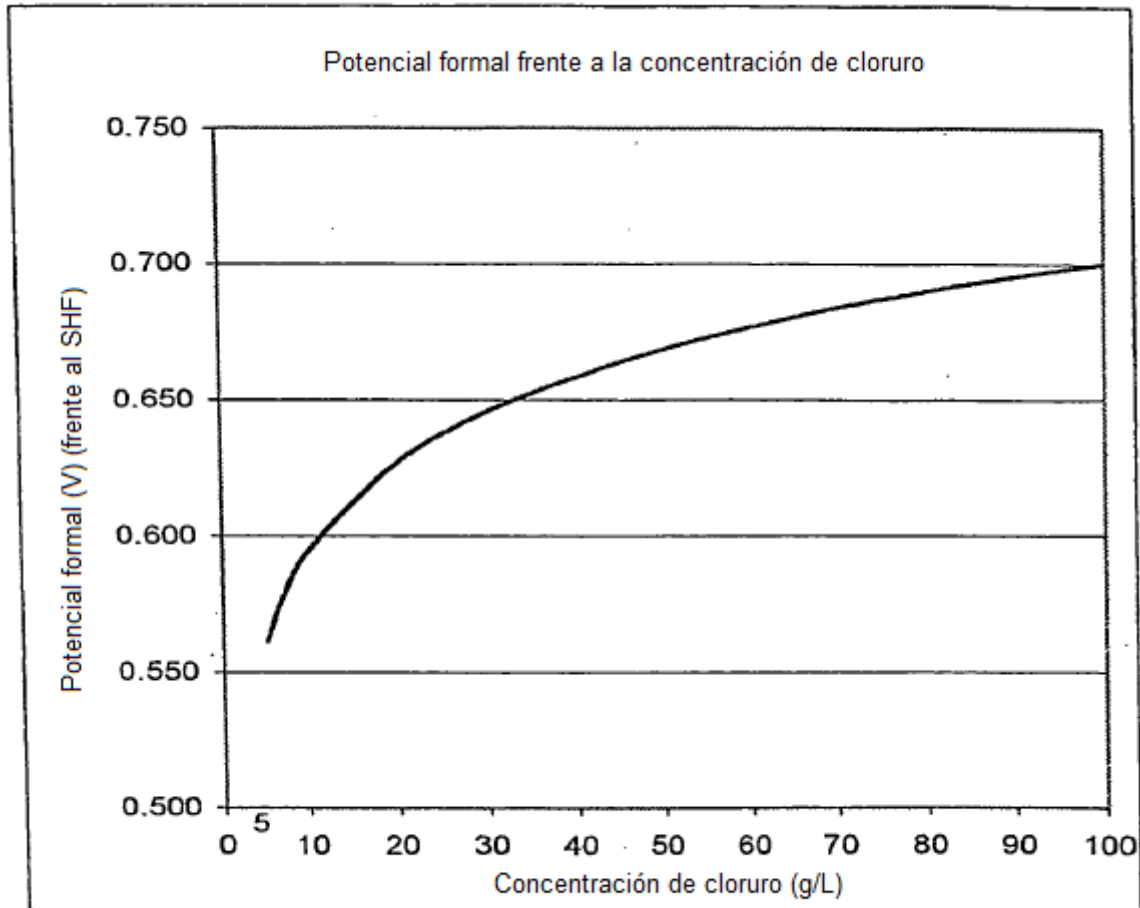


Figura 2: Efecto del cloruro sobre el potencial formal del par $\text{Cu(II)} / \text{Cu(I)}$

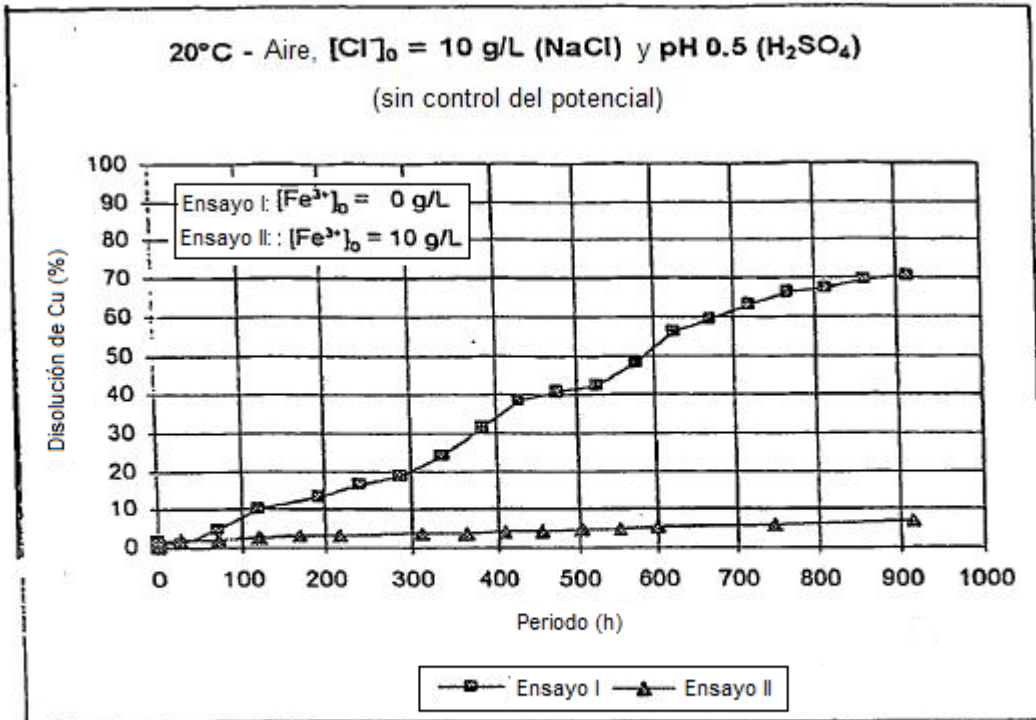


Figura 3(a): Efecto del potencial sobre la tasa de disolución de la calcopirita
(Regímenes transitorios de la disolución del cobre)

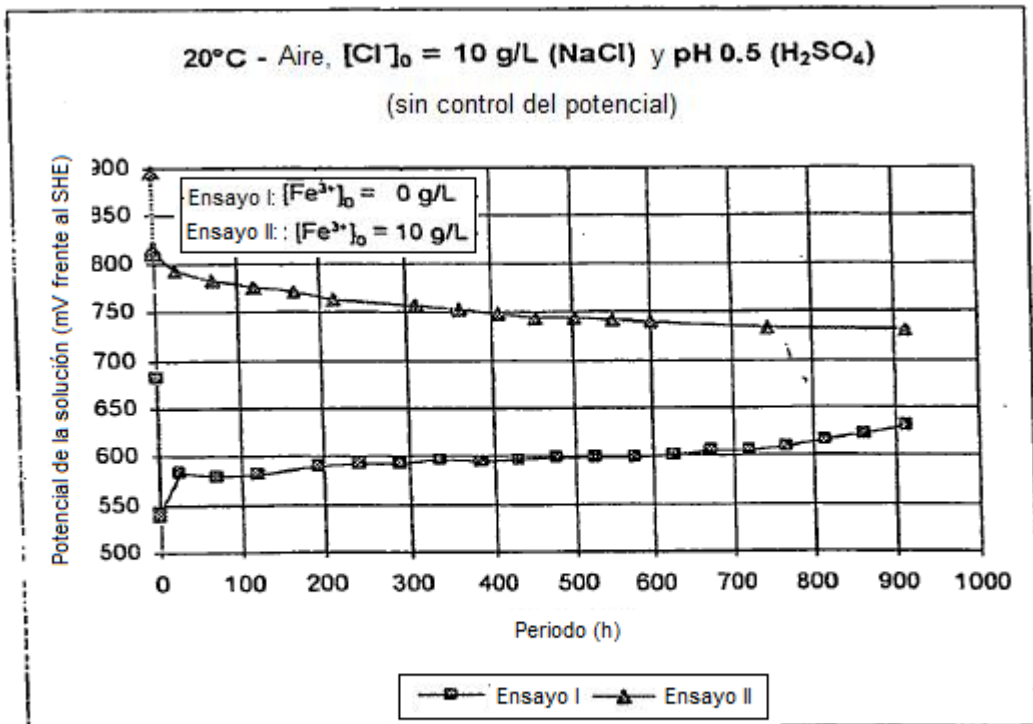


Figura 3(b): Efecto del potencial sobre la tasa de disolución de la calcopirita
(Regímenes transitorios de la disolución del cobre)

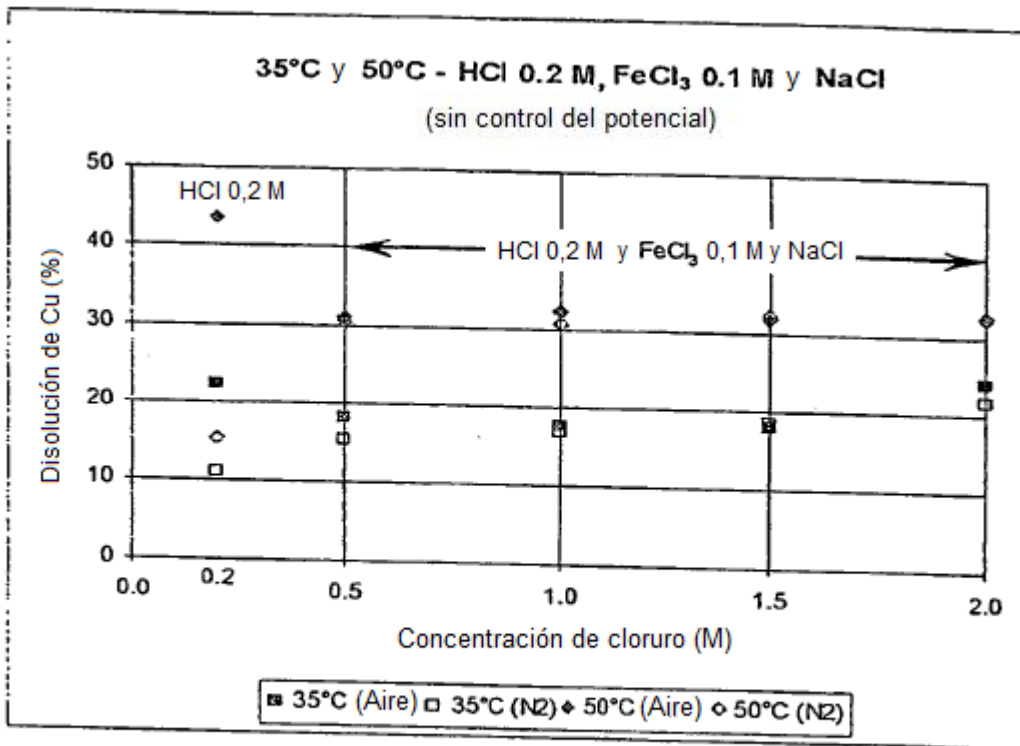


Figura 4: Efecto del oxígeno disuelto sobre la tasa de disolución de la calcopirita (Disoluciones globales de cobre 24 h)

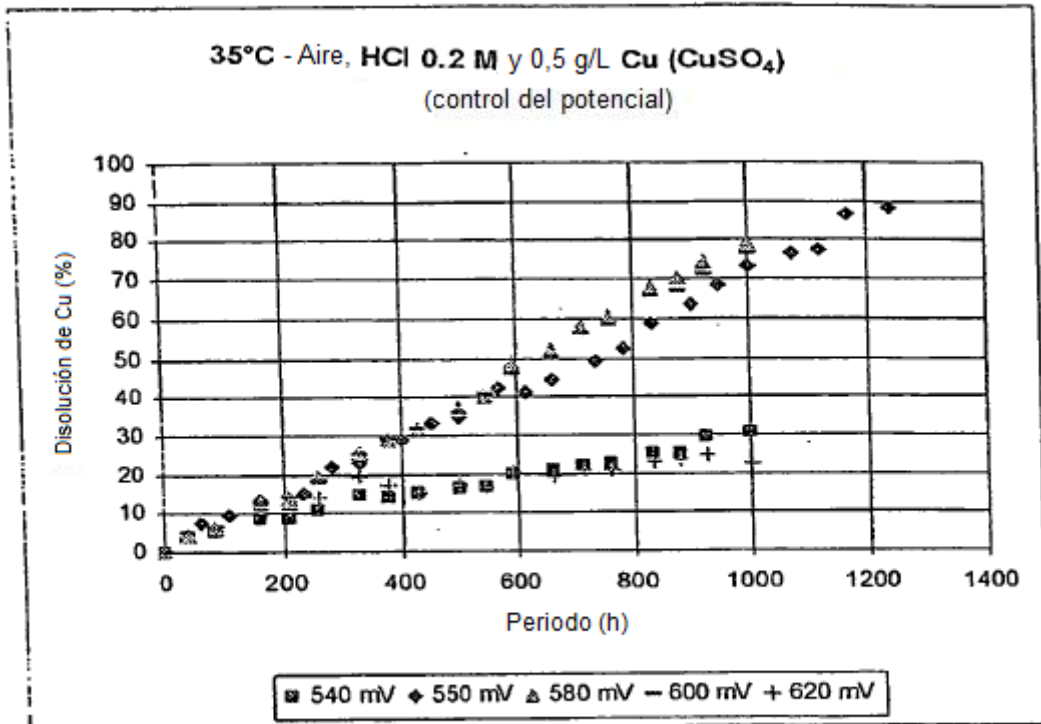


Figura 5: Efecto del potencial controlado sobre la tasa de disolución de la calcopirita

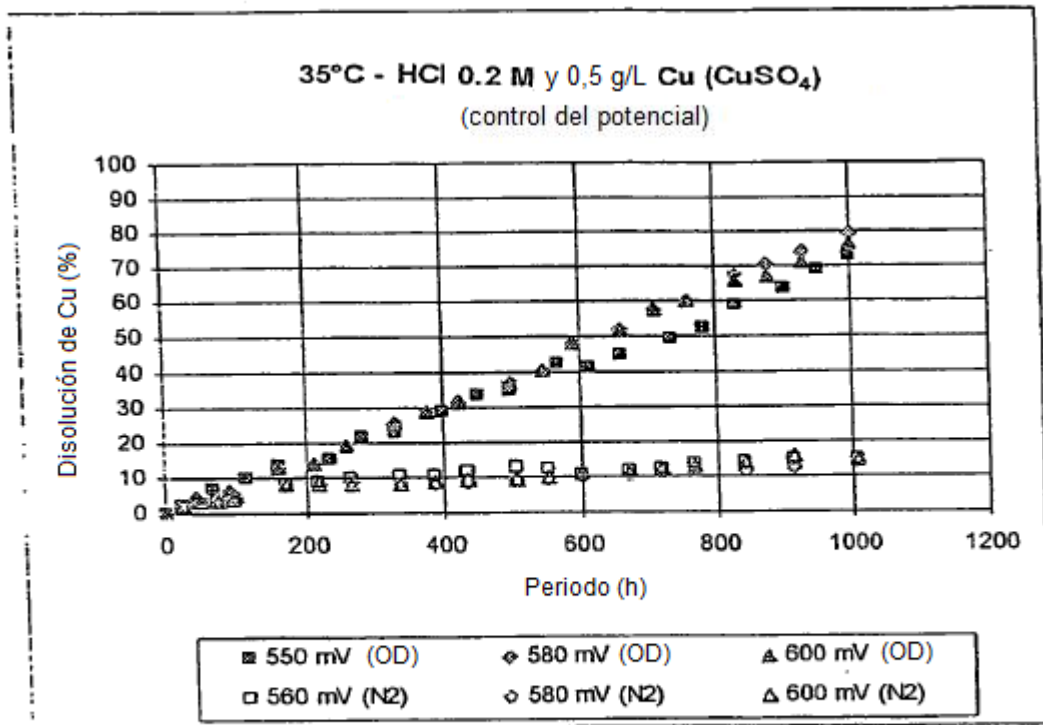


Figura 6: Efecto del oxígeno disuelto sobre la tasa de disolución de la calcopirita en condiciones de potencial óptimo controlado

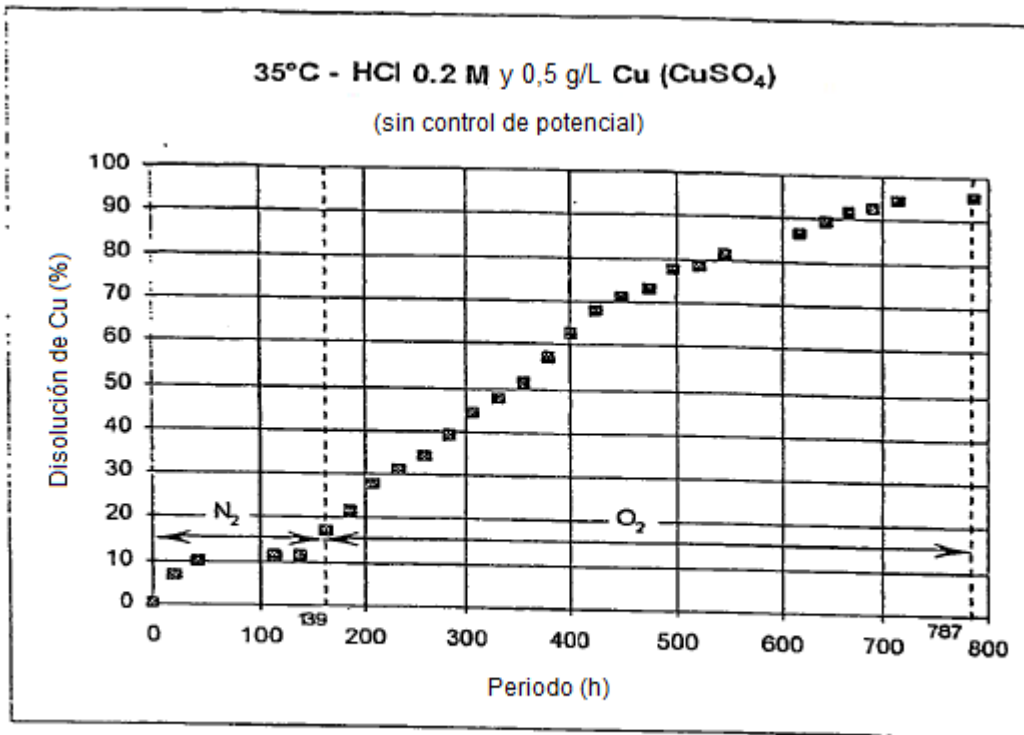


Figura 7(a): Lixiviación en dos etapas (Reductora/Oxidante) - Régimen transitorio de la disolución del cobre

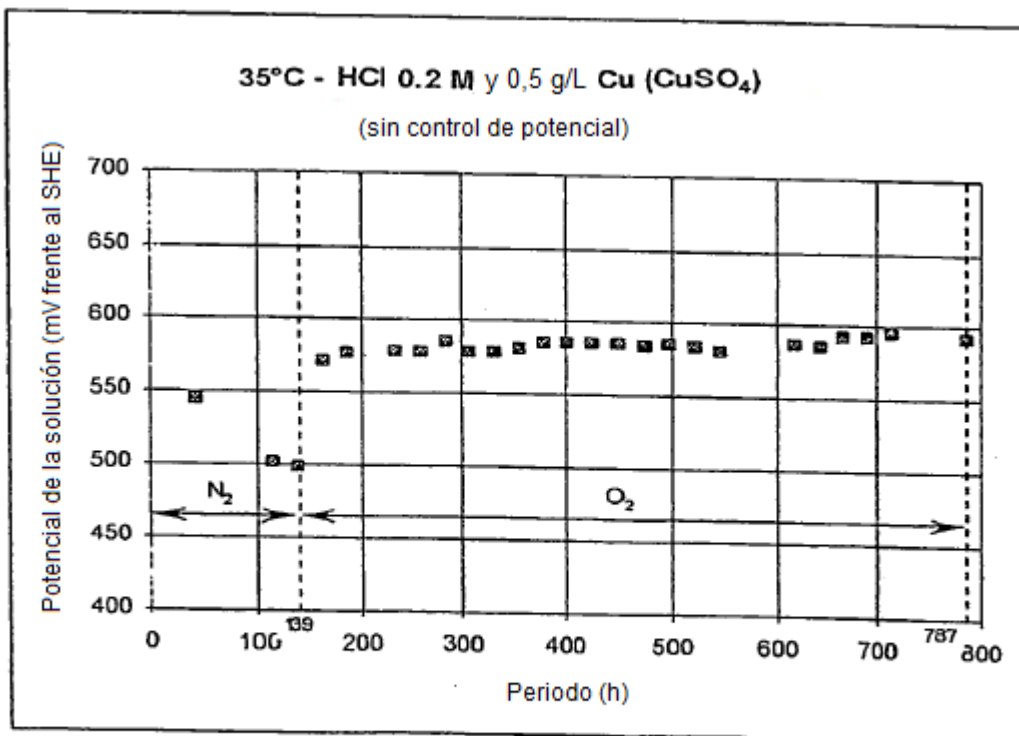


Figura 7(b): Lixiviación en dos etapas (Reductora/Oxidante) - Régimen transitorio del potencial de la solución

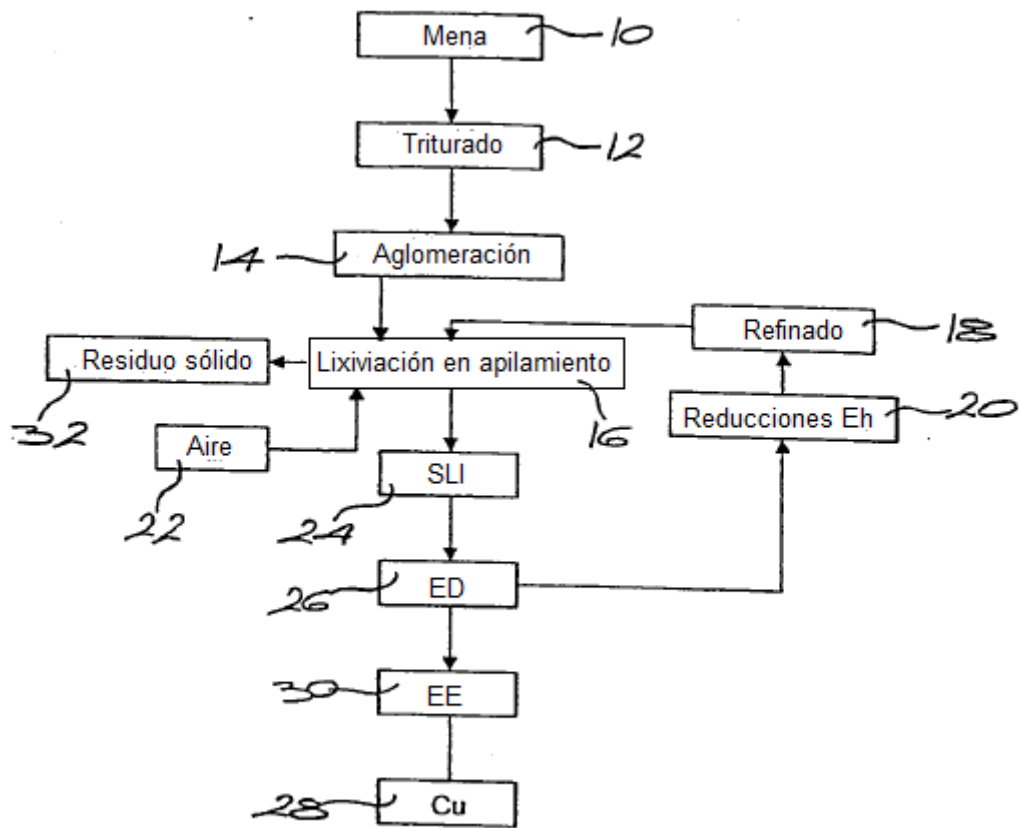


Figura 8(a)

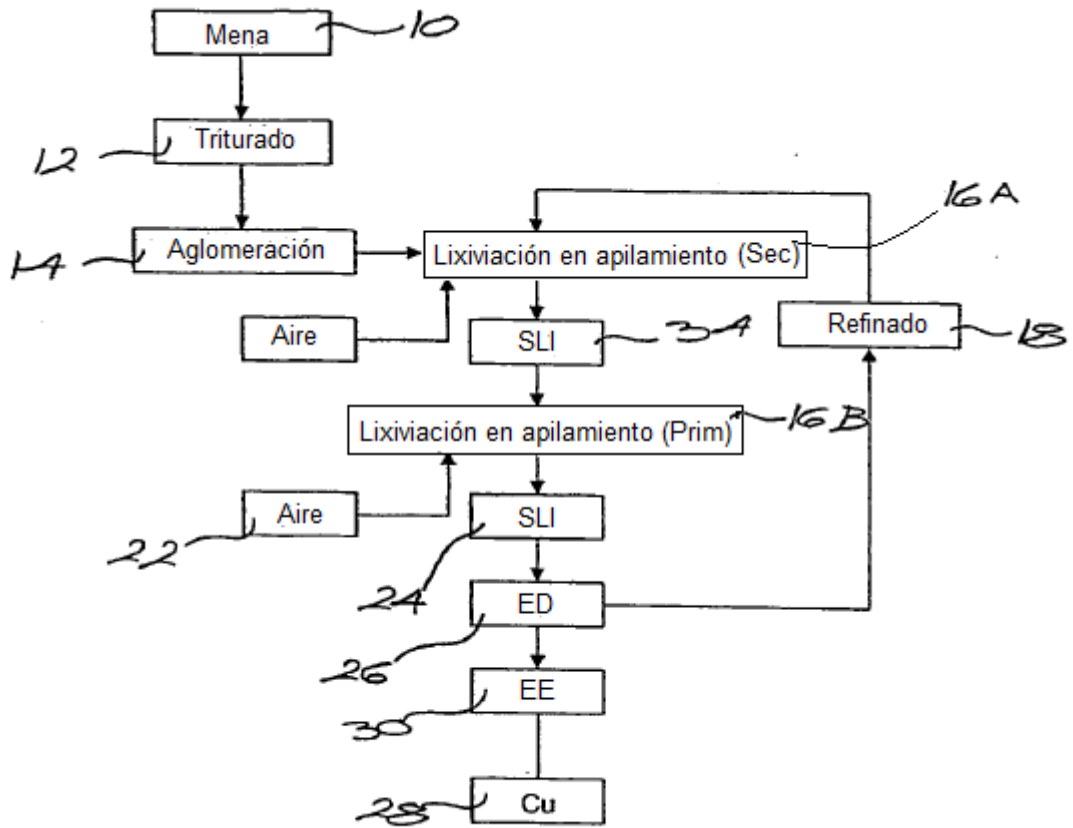


Figura 8(b)