

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

**LIXIVIACIÓN FÉRRICA DE UN CONCENTRADO DE COBRE RICO
EN CALCOPIRITA EN UN MEDIO ÁCIDO PARA LA
RECUPERACIÓN DE COBRE.**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MAGÍSTER EN
METALURGIA**

VERÓNICA ESTEFANÍA CASCANTE ALVARADO
veronica.cascante@epn.edu.ec

DIRECTOR: Ing. ERNESTO HALE DE LA TORRE CHAUVÍN Ph.D
ernesto.delatorre@epn.edu.ec

Quito, octubre 2023

© Escuela Politécnica Nacional (2023)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Verónica Estefanía Cascante Alvarado, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.



Verónica Estefanía Cascante Alvarado

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Verónica Estefanía Cascante Alvarado, bajo mi supervisión.


Ing. Ernesto Hale de la Torre Chauvin, PhD.
DIRECTOR DE TESIS

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PVIF-20-01, que se ejecutó en el Departamento de Metalurgia Extractiva de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria.

AGRADECIMIENTOS

A mi hermana, a mi mamá y a mis abuelitos. ¡Simplemente gracias!

DEDICATORIA

A mi abuelito, siempre estarás en mí.

Lixiviación Férrica de un Concentrado Rico en Calcopirita en Medio Ácido para la Recuperación de Cobre

Cascante Alvarado, Verónica¹

¹ *Departamento de Metalurgia Extractiva, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador*

Resumen: El estudio de la recuperación de cobre a partir de minerales sulfurados como la calcopirita, que representa más del 70% de las reservas de cobre, es de gran interés debido a el agotamiento de fuentes comúnmente empleadas en la industria como los óxidos de cobre. El objetivo del estudio fue determinar las condiciones de lixiviación férrica de un concentrado rico en calcopirita con el propósito de aumentar la recuperación de cobre. Además, se investigó la regeneración del potencial oxidante de la solución residual con el fin de recircularla en un nuevo ciclo de lixiviación. Se llevaron a cabo ensayos en los cuales se añadió un agente oxidante ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3) con concentración [0,1 M], en un medio de ácido sulfúrico [0,5 M]. Se utilizó un concentrado de cobre (CuFeS_2 75%) y se lixivió durante un total de 80 horas. Posteriormente, se recuperó el cobre mediante cementación con hierro metálico. Se realizó el análisis de la solución residual mediante espectrofotometría de absorción atómica (AA300 Perkin Elmer) para determinar los contenidos de Cu y Fe, y se tituló con KMnO_4 para calcular el contenido de Fe^{2+} . Para regenerar la solución residual, se realizó oxidación catalítica en un reactor agitado con carbón activado pulverizado microporoso (74 μm y 1200 m^2/g), se empleó 30 g/L durante 90 horas. La solución regenerada se empleó en un segundo ciclo de lixiviación con material fresco. Los resultados de la evaluación de las condiciones de lixiviación férrica mostraron una recuperación del cobre soluble del 95% cuando se trabajó con 1% de sólidos, d80: 74 μm , $\text{pH} < 1,5$; potencial electroquímico $E_h > 450$ mV, 92 °C, [0,5 M] H_2SO_4 y [0,1 M] $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ durante 80 horas. Después de la cementación, la solución residual presentó un contenido de 0,01 mg/L de Cu y 10 g/L de Fe. La oxidación catalítica permitió la oxidación del 90,7% del Fe^{2+} presente en la solución a Fe^{3+} . En el segundo ciclo de lixiviación, se logró una recuperación del 75% de cobre. En conclusión, se destaca la importancia de la temperatura en el proceso de lixiviación como un factor fundamental para la recuperación de cobre, y se resalta la viabilidad de utilizar la oxidación catalítica para regenerar la solución férrica utilizada en la lixiviación como una opción atractiva para aplicaciones industriales.

Palabras clave: lixiviación férrica, potencial, oxidación, calcopirita, cobre.

Ferric Leaching of a Chalcopyrite Concentrate Rich in Copper in Acidic Medium for Copper Recovery

Abstract: Investigating copper recovery from sulfide minerals like chalcopyrite, which accounts for over 70% of copper reserves, is essential due to the depletion of commonly utilized sources such as copper oxides. The objective of the study was to determine the ferric leaching conditions of a concentrate rich in chalcopyrite in order to enhance copper recovery. Additionally, the regeneration of the oxidizing potential of the residual solution for recirculation in a new leaching process was investigated. Studies were conducted by adding an oxidizing agent ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3) with a concentration of [0,1 M] in a sulfuric acid medium [0,5 M]. A copper concentrate (CuFeS_2 75%) was used and leached for a total of 80 hours. Subsequently, copper was recovered through metallic iron cementation. The residual solution was analyzed using atomic absorption spectroscopy (AA300 Perkin Elmer) to determine the contents of Cu and Fe, and titration with KMnO_4 was performed to measure the Fe^{2+} content. To regenerate the residual solution, catalytic oxidation was carried out in an agitated reactor using microporous activated carbon powder (74 μm and 1200 m^2/g) at 30 g/L for 90 hours. The regenerated solution was used in a second leaching cycle with fresh material. The evaluation results of the ferric leaching conditions indicated a soluble copper recovery of 95% when operating with 1% solids, d80: 74 μm , $\text{pH} < 2$, electrochemical potential $E_h > 450$ mV, 92 °C, [0,5 M] H_2SO_4 , and [0,1 M] $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ for 80 hours. After cementation, the residual solution contained 0,01 mg/L of Cu and 10 g/L of Fe. Catalytic oxidation facilitated the conversion of 90,7% of the Fe^{2+} in the solution to Fe^{3+} . In the second leaching cycle, the regenerated solution achieved a 75% recovery of soluble copper. In conclusion, the significance of temperature in the leaching process as a crucial factor for copper recovery is emphasized, and the feasibility of employing catalytic oxidation to regenerate the ferric solution used in leaching is highlighted as an appealing option for industrial applications.

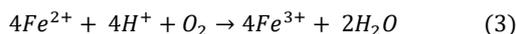
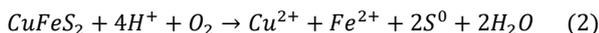
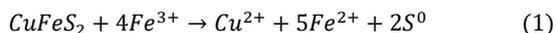
Keywords: Ferric leaching, potential, oxidation, chalcopyrite, copper.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la industria minera ha desarrollado en procesos para extraer minerales y elementos de valor a partir de fuentes primarias. En el caso del cobre, éste se obtiene principalmente a partir de óxidos de cobre. Sin embargo, con el tiempo, estas fuentes primarias se han agotado y resulta necesario buscar alternativas para la obtención del metal. Una alternativa prometedora es la extracción de cobre a partir de minerales sulfurados, como la calcopirita (Ibáñez & Velásquez, 2013). La calcopirita es el mineral sulfurado de cobre más común y abundante en la corteza terrestre, representando aproximadamente el 70% de las reservas de cobre (Tian et al., 2021). Sin embargo, debido a su estructura compleja, se considera un mineral refractario para la recuperación de cobre por métodos hidrometalúrgicos convencionales.

Chile, uno de los principales países mineros de América Latina y productor de cobre metálico, espera un aumento en la producción de concentrados de cobre a partir de minerales con alto contenido de sulfuros. Se estima que la producción de concentrados representará el 89,9% de la producción total de cobre para el año 2027, en comparación con el 69,2% en 2015 (Comisión Chilena del Cobre, 2017). Los minerales sulfurados generalmente son procesados mediante técnicas pirometalúrgicas, debido a su alta refractariedad, mientras que la hidrometalurgia se emplea para el tratamiento de minerales de baja ley (Córdoba et al., 2008a). La hidrometalurgia se caracteriza por ser menos contaminante que la pirometalurgia, ya que en procesos pirometalúrgicos existe una gran generación de gases contaminantes que deben ser tratados antes de liberarse a la atmósfera.

En el estudio de la lixiviación de calcopirita en medio ácido, se ha investigado el uso del ion férrico como agente oxidante. Este ion proviene de compuestos como el sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), disuelto en soluciones ácidas. Según las investigaciones realizadas por Liu et al. en 2015, se propone un mecanismo en el cual, el ion férrico actúa como agente oxidante, en donde, la principal reacción de disolución de la calcopirita en sistemas de sulfato férrico/ferroso es la oxidación de la calcopirita por iones férricos. A continuación, se presentan las ecuaciones químicas generales que representan esta disolución.



La calcopirita, cuya fórmula general es CuFeS_2 , posee una estructura cristalina tetragonal (Figura 1) en la cual los iones sulfuros están rodeados por átomos de cobre o hierro. Esta estructura es similar a la de la esfalerita, aunque existe una diferencia en el parámetro de malla c (De Oliveira et al., 2012; Lu & Dreisinger, 2013; Zhao et al., 2019). Sin embargo, la cinética de disolución de la calcopirita es lenta debido a su

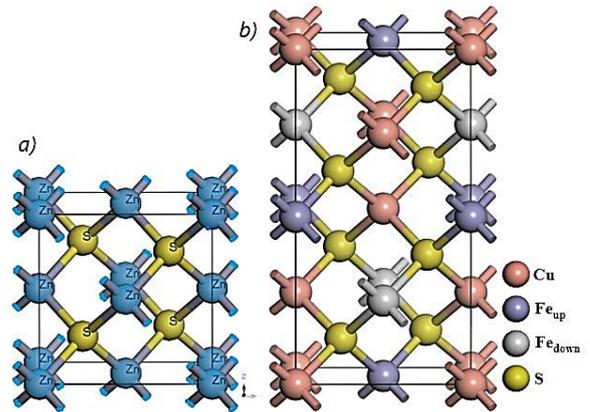


Figura 1. Diagrama esquemático de las estructuras de las celdas unitarias de la esfalerita (a) y la calcopirita (b). (Tian et al., 2021)

composición y estructura. Se observa un fenómeno de pasivación, ilustrado en la Figura 2, que se debe a la formación de una capa superficial de azufre elemental con baja porosidad. Esta capa reduce el contacto entre los iones y disminuye la capacidad de disolución de la calcopirita. Se ha determinado que la velocidad de reacción está controlada por la formación de esta capa de azufre elemental y la difusión de los iones férricos a través de ella (Córdoba et al., 2008b; Dixon et al., 2008).

La lixiviación de calcopirita implica una serie de reacciones de óxido-reducción. Se ha determinado que la disolución de cobre está influenciada por el potencial redox. Según los resultados de diversos estudios (Córdoba et al., 2008a; Li et al., 2010; Wang et al., 2016; Yang et al., 2018b), se sugiere que, existe una mayor recuperación en condiciones oxidantes fuertes, especialmente a un potencial redox mayor a 0,45V. La velocidad de lixiviación del cobre es más rápida en un rango específico de potencial. En algunos casos, se ha determinado que la velocidad de disolución aumenta al lixiviar en medios con potenciales comprendidos entre 0,42 y 0,6V (Sandstrom et al., 2005). Sin embargo, estudios más recientes han concluido que la velocidad de lixiviación se incrementa en valores de potencial superiores a 0,5V (Khoshkhoo et al., 2017; Tian et al., 2021).

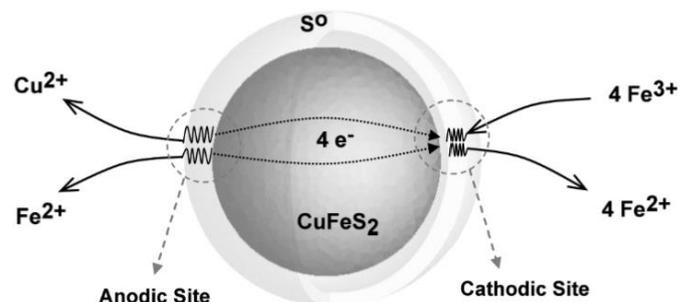


Figura 2. Modelo de oxidación de calcopirita con el ion férrico (Dixon et al., 2008)

En la Figura 3, se muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema de disolución de la calcopirita en un medio ácido, se observa la formación de diferentes sulfuros intermedios (Bornita Cu_5FeS_4 , Covelina CuS , Calcosina Cu_2S), que se vuelven cada vez más ricos en cobre, se sugieren las condiciones de $\text{pH} < 4$ y un potencial redox oxidante $\text{Eh} > +0,4$ V. Para alcanzar estas condiciones, se utilizan agentes oxidantes, siendo el ion férrico en forma de sulfato o cloruro generalmente.

Otro factor fundamental es la temperatura, la cual desempeña un papel crucial en este tipo de lixiviación. Se ha observado una relación entre la temperatura y la disolución de cobre a partir de calcopirita, existe una mayor disolución a una mayor temperatura en el proceso. Por ejemplo, en ensayos de lixiviación realizados en un medio ácido clorurado, donde se lixivió un concentrado de cobre previamente sulfurizado, se obtuvo una recuperación de cobre superior al 95% a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Padilla et al., 2002). Es importante tener en cuenta que la lixiviación de la calcopirita es un proceso complejo y puede requerir condiciones específicas para lograr una disolución eficiente del cobre. Por ejemplo, la temperatura, la concentración del lixivante y el tiempo de contacto pueden afectar la eficacia del proceso.

Además, es necesario considerar los aspectos ambientales de la lixiviación de la calcopirita, ya que el uso de ácido sulfúrico u otros lixiviantes puede generar residuos ácidos que deben ser gestionados adecuadamente para evitar impactos negativos en el medio ambiente (Liu et al., 2015).

En este sentido, en la lixiviación ácida de calcopirita, se obtiene una solución rica en cobre y hierro que luego pasa por un proceso de cementación para recuperar el cobre. En este último paso, se obtiene como subproducto una solución residual con alto contenido de hierro solubilizado (en forma de Fe^{2+} y Fe^{3+}). La solución residual puede ser tratada mediante oxidación catalítica para regenerar el potencial oxidativo de la solución. Los iones Fe^{2+} se oxidan a iones Fe^{3+} utilizando carbón activado y aire. La superficie del carbón activado posee características particulares que dependen del tratamiento de activación que se le haya dado, y se ha demostrado que los grupos funcionales presentes en su superficie son responsables de la actividad catalítica (Pereira, Orfao y Figueiredo, 2000).

Las interacciones que ocurren en la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} sugieren que el mecanismo ocurre en dos etapas. En la primera etapa, se forma peróxido de hidrógeno cuando el carbón entra en contacto con el oxígeno de la solución acuosa. En la segunda etapa, se considera la capacidad del carbón para volver a oxidarse (Ahumada et al., 2002).

El objetivo de este estudio fue determinar las mejores condiciones de trabajo para lograr una mayor recuperación de cobre al realizar una lixiviación ácida empleando el ion férrico como agente oxidante. Además, se llevó a cabo la regeneración de la solución residual obtenida durante el primer ciclo de lixiviación, con el fin de recircularla en un segundo ciclo y evaluar la recuperación de cobre obtenida con esta solución lixivante recirculada.

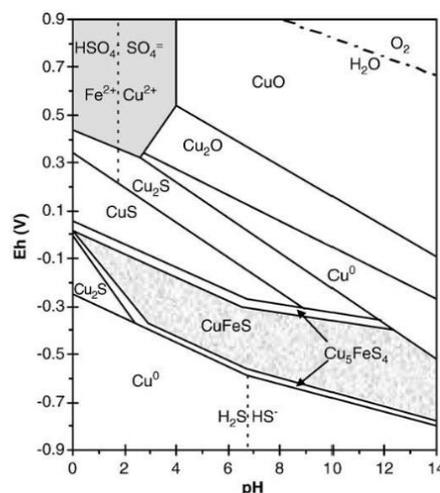


Figura 3. Diagrama de Pourbaix disolución de CuFeS_2 en medio ácido. (Córdoba et al., 2008b)

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales y Reactivos

La muestra de análisis fue el concentrado de cobre y hierro proveniente de flotación en actividades mineras que se realizan en el cantón El Pangui, provincia de Zamora-Chinchipec, Ecuador. Se contó con una masa de muestra total de 50 kg. El medio lixivante fue preparado con ácido sulfúrico grado reactivo (PanReac, 98%), los agentes oxidantes empleados fueron, Sulfato Férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Baker, 75%) y Cloruro Férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (LOBACHemie, 97%). Se empleó una solución estándar de Permanganato de Potasio KMnO_4 (HACH 0,1N) para determinar la cantidad de Fe^{2+} en solución.

2.2 Muestreo, caracterización química, mineralógica y física del concentrado de calcopirita rico en cobre.

En un principio, se muestreó el mineral sulfurado de cobre con el objetivo de obtener una muestra representativa, para lo cual se procedió a cuartear y homogenizar la muestra inicial hasta obtener una muestra representativa de 2 kg aproximadamente. Esta muestra final fue la que se empleó en el desarrollo de los ensayos y análisis que se describen a continuación.

Se realizó la caracterización mineralógica mediante análisis de Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro D8 ADVANCE (Bruker, Karlsruhe, Alemania). Este análisis permitió determinar los minerales presentes en el concentrado. A continuación, se determinó la composición química, para lo cual, se utilizó la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) con el equipo S8 Tiger, se analizaron los contenidos de Cu, Fe, S y otros elementos mayoritarios presentes en la muestra.

Los contenidos de oro y plata se determinaron por medio de las técnicas de Ensayo al Fuego y Absorción Atómica con el equipo Perkin ELMER AAnalyst 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU.). Fue necesario someter la muestra a un pretratamiento debido al alto contenido de cobre y hierro; para el pretratamiento se pesaron 20 g de concentrado de cobre, se

llevó a tostación por 3h a 500 °C, seguido de 1h a 600 °C, se lixivió la muestra al 10% de sólidos con ácido sulfúrico [60 g/L] con agitación magnética durante 2h. Finalmente, la muestra se lavó con agua destilada caliente, se secó y se realizó Ensayo al Fuego.

En la caracterización física del concentrado, se determinó la humedad del mismo, por diferencia de masa, se colocó una muestra de 30 g de concentrado a secar a 90°C por 48 h. De la misma forma el material volátil se determinó al calcinar el material a 600 °C por 6h.

2.3 Influencia de los agentes oxidantes en la lixiviación con ácido sulfúrico para la recuperación de cobre.

Para eliminar sustancias químicas remanentes del proceso de flotación (tensoactivos, espumantes y otros) presentes en el concentrado, la muestra se lavó con agua a 35°C y se secó a 90°C por 48 h previo a ser empleada en los ensayos de lixiviación.

En una primera etapa, se realizaron los ensayos de lixiviación en condiciones de presión y temperatura ambiental. Para la preparación del medio de lixiviación, se empleó ácido sulfúrico con concentración [0,5 M], se adicionó el agente oxidante ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ó FeCl_3) para elevar el potencial electroquímico inicial de la solución lixivante a $E_h > 550$ mV, para lo cual, se trabajó con concentración [0,1M]. Se realizaron ensayos por separado con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y FeCl_3 como agentes oxidantes para favorecer la disolución de cobre tal como se sugiere en la literatura (Córdoba et al., 2008a; Wang et al., 2016; Yang et al., 2018b). Las condiciones de trabajo fueron, volumen de pulpa de 500 ml, con 15% sólidos, se empleó agitación mecánica a 450 rpm, $\text{pH} < 1,5$ $E_h > 450$ (durante el proceso), estas últimas monitoreadas durante todo el proceso con el equipo HANNA HI98121.

Los ensayos se llevaron a cabo durante un tiempo total de 80 h. Se tomaron alícuotas de solución en los tiempos de 24, 48, 72 y 80 horas para evaluar la cinética de disolución del cobre. En cada ensayo se obtuvieron las siguientes fracciones: solución fuerte, solución de lavado y relave. Para determinar el contenido de cobre en solución, se realizó análisis de Absorción Atómica con el equipo Perkin Elmer AA 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU.), en el caso de los relaves (tortas) obtenidos, se realizó previamente una digestión ácida del relave y se analizó el contenido de cobre mediante Absorción Atómica con el equipo Perkin Elmer AA 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU.), si la concentración era mayor al 1%; se optó por repetir el análisis de cobre por Fluorescencia de Rayos X (FRX) con el equipo Bruker S8 Tiger (Bruker, Karlsruhe, Alemania). De esta manera, se determinó la concentración de cobre presente en cada una de las fracciones obtenidas, así como también la presencia de cobre en solución durante el proceso.

2.4 Evaluación de las condiciones de % sólidos, temperatura y potencial electroquímico en la recuperación de cobre mediante lixiviación con ácido sulfúrico y sulfato férrico como agente oxidante.

En una segunda etapa, los ensayos fueron llevados a cabo con temperatura, bajo las siguientes condiciones, se empleó el sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente oxidante con concentración [0,1 M] (en pulpa), la temperatura de lixiviación se incrementó hasta alcanzar 92°C, la concentración de sólidos fue del 1%, se utilizó agitación magnética a 450 rpm, el volumen de pulpa fue de 500 ml.

Para alcanzar la temperatura mencionada, se utilizó un equipo de calentamiento y se adaptó un sistema refrigerante al reactor para evitar la pérdida de solución en forma de vapor. Se tomaron alícuotas para evaluar la disolución de cobre en los tiempos de 24, 48, 72 y 80 horas. Se obtuvieron las fracciones resultantes y se analizó el contenido de cobre.

De la misma manera descrita en la sección 2.3, para determinar el contenido de cobre en solución, se realizó análisis de Absorción Atómica con el equipo Perkin Elmer AA 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU.), en el caso de los relaves (tortas) obtenidos, se realizó previamente una digestión ácida del relave y se analizó el contenido de cobre mediante Absorción Atómica con el equipo Perkin Elmer AA 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU.), si la concentración era mayor al 1%; se optó por repetir el análisis de cobre por Fluorescencia de Rayos X (FRX) con el equipo Bruker S8 Tiger (Bruker, Karlsruhe, Alemania).

Una vez obtenidos los valores de contenido de cobre en cada fracción, se realizó un balance metalúrgico para determinar la recuperación.

2.4.1 Cementación del cobre soluble presente en la solución rica con hierro metálico.

Se cementó el cobre presente en la solución rica, producto del proceso de lixiviación de los ensayos realizados en la sección 2.4, se realizó la adición gradual de hierro metálico en forma de limallas, en esta etapa se utilizó agitación mecánica 500 rpm. Posteriormente, se realizó una filtración para obtener las fracciones: cemento de cobre y solución residual.

La solución residual que se obtuvo fue sometida a análisis mediante Absorción Atómica con el equipo Perkin Elmer AA 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU.) para determinar los contenidos de hierro y cobre. Además, se determinaron los valores de pH y potencial de oxidación con el equipo HANNA HI98121. Estos datos son necesarios para el siguiente proceso descrito en la sección 2.4.2.

2.4.2 Regeneración del potencial oxidante de la solución residual de hierro mediante un proceso de oxidación catalítica con carbón activado.

La solución residual fue sometida a un tratamiento para incrementar el potencial oxidante mediante la oxidación catalítica utilizando carbón activado, en el cual, los iones Fe^{2+} se oxidaron a Fe^{3+} .

Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones: $\text{pH} < 1,5$; 3g de carbón activado por cada 100 ml de solución

residual, se empleó agitación mecánica 500 rpm, temperatura ambiente y carbón activado CALGON (área superficial específica 1200 m² g⁻¹). Para evaluar la oxidación de Fe²⁺, se determinó la concentración de iones ferrosos presentes en la solución en diferentes intervalos de tiempo mediante titulación con Permanganato de Potasio 0,1 N; para lo cual, se tomó una alícuota de 1 ml de solución cargada y se tituló con la solución de KMnO₄ hasta obtener el punto de viraje que corresponde a una coloración característica de rosa pálido, las alícuotas fueron tomadas en los tiempos de 1, 2, 3, 5, 8, 24, 48, 72, 80 y 90 horas. Una vez que se alcanzó la máxima oxidación posible, la solución regenerada se recirculó en un segundo ciclo de lixiviación y se determinó la recuperación de cobre.

En la Figura 4, se observa un esquema del proceso general que se realizó, en el cual se observan las etapas de lixiviación férrica con ácido sulfúrico, cementación de cobre y regeneración del potencial oxidante de la solución residual.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del concentrado rico en calcopirita

Al realizar los análisis descritos en la sección 2.2, el análisis de Difracción de Rayos X determinó que la muestra de concentrado contiene 75% de calcopirita y 10% de pirita como minerales mayoritarios. Además, el análisis químico elemental de Fluorescencia de Rayos X mostró la presencia de Fe, Cu y S con concentraciones del 16, 15 y 14% respectivamente. El contenido de oro y plata determinados por la técnica de Ensayo al Fuego fueron de 4 y 74 g/ton respectivamente. En la Tabla 1 es posible observar el detalle de los resultados.

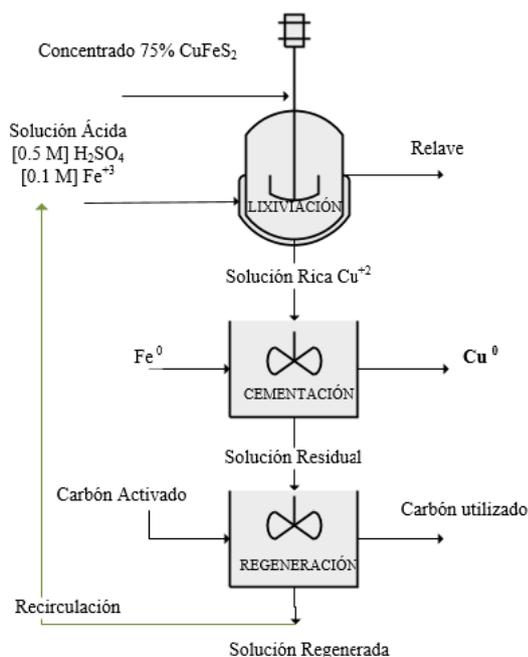


Figura 4. Proceso de lixiviación y regeneración del medio.

Tabla 1. Composición química y mineralógica del concentrado.

Mineral	Fórmula	Contenido (%)
Calcopirita	CuFeS ₂	75
Pirita	FeS ₂	10
Cuarzo	SiO ₂	6
Minoritarios	-	9
Elemento	Contenido [%]	
Fe	16,8	
Cu	15,4	
S	14,3	
Si	3,14	
Au	4 [g/ton]	
Ag	74 [g/ton]	

Las características físicas se muestran en la Tabla 2. El concentrado de flotación rico en calcopirita presentó una humedad del 6,5%, el material volátil eliminado mediante calcinación a 600°C por 6h fue de 17,3%.

3.2 Influencia del sulfato férrico y cloruro férrico como agentes oxidantes en la lixiviación con ácido sulfúrico.

El proceso de lixiviación del concentrado rico en calcopirita en condiciones ambientales normales (temperatura 17°C), presentó una cinética de disolución de cobre lenta al tratar una pulpa con 15% de sólidos. En la Figura 5, se observa la disolución de cobre con respecto al tiempo al emplear Fe₂(SO₄)₃ y FeCl₃ como agentes oxidantes, la disolución de cobre es similar al emplear ambos reactivos, existe una disolución de menos de 2 g/L en un tiempo de lixiviación de 80 h (3,3 días), lo que significa que en la pulpa de 500 mL se tiene menos de 1g de cobre disuelto, mientras que la masa de concentrado que ingresa al proceso contiene 11,55 g de cobre, por lo cual se determinó que la recuperaciones de cobre al emplear Fe₂(SO₄)₃ y FeCl₃ fueron de 7,5 y 8,2% respectivamente. A continuación, en la Tabla 3 se detallan los datos de recuperación obtenidos en cada fracción resultante del proceso.

Tabla 2. Características físicas del concentrado.

Característica	Valor	Unidad
Humedad	6,5	%
Material Volátil (Calcinado 600°C, 6h)	17,3	%
dp	<74	um

Tabla 3. Recuperación de cobre mediante lixiviación férrica T=17°C.

Oxidante	Fracción	% Recuperación
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Solución rica	7,5
	Solución de lavado	0,4
	Relave	92,1
FeCl ₃	Solución rica	8,2
	Solución de lavado	0,4
	Relave	91,4

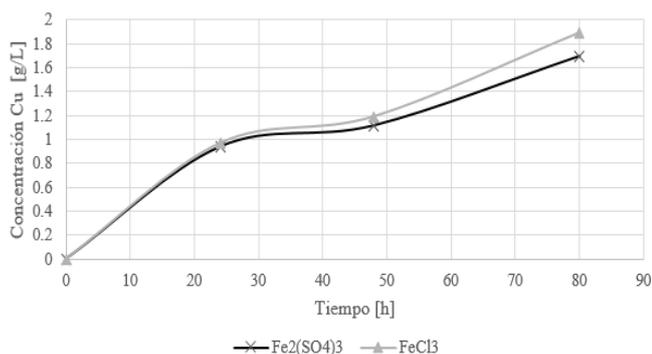


Figura 5. Disolución de cobre en ácido sulfúrico; T=17°; 15% sólidos; [H₂SO₄]=0,5 M; [Fe₂(SO₄)₃]=0,1M, [FeCl₃]=0,1 M.

La disolución de cobre está vinculada a diversos factores, como la complejidad de la estructura y la refractariedad de la calcopirita, así como al fenómeno de pasivación que se produce durante la lixiviación. Esto da lugar a una disolución del cobre que se desarrolla de manera gradual y lenta. Diversos autores, como Yang (2015), reporta recuperaciones de cobre inferiores al 10% en las condiciones más óptimas durante un periodo de lixiviación de 3 días (72 h), y, Córdoba (2008b) ha mostrado recuperaciones por debajo del 10% al emplear lixivitaciones férricas ácidas a temperaturas inferiores a 50°C durante un período de 3 días (72 h). En general el proceso de lixiviación de cobre a partir de un mineral rico en calcopirita toma alrededor de 15 días sin lograr recuperaciones mayores al 40% dependiendo de las características del mineral (Tian et al., 2021; Winarko et al., 2020)

3.3 Influencia de las condiciones de %sólidos, temperatura y potencial oxidante en la lixiviación con ácido sulfúrico y sulfato férrico como agente oxidante.

Se evaluó el efecto de la temperatura y el porcentaje de sólidos en el proceso de lixiviación. Los resultados obtenidos en la lixiviación con ácido sulfúrico y sulfato férrico como agente oxidante a 92 °C y 1% de sólidos en pulpa por un tiempo total de 80 h (3,3 días), se detallan a continuación en la Tabla 4. En la Figura 6 es posible observar las recuperaciones en función del tiempo obtenidas en el proceso.

El porcentaje de recuperación de cobre en la solución rica fue de 95,1%. En comparación con la lixiviación a 17°C y 15% de sólidos, la recuperación incrementó de 7,5 a 95,1%, se recuperó aproximadamente 13 veces más cobre al emplear una mayor temperatura y menor porcentaje de sólidos en el proceso. Se ha comprobado la relación directa que existe entre la temperatura y la disolución de cobre en minerales con alto contenido de calcopirita. La disolución de calcopirita involucra valores elevados de energía de activación según diversos estudios realizados, se destaca la importancia de altas temperaturas para romper los enlaces de la estructura cristalina de la calcopirita.

Tabla 4. Recuperación de cobre mediante lixiviación férrica T=92°C.

Oxidante	Fracción	Recuperación
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Solución rica	95,1
	Solución de lavado	0,4
	Relave	4,5

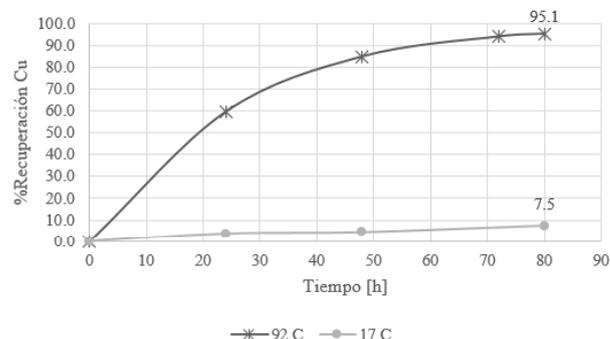


Figura 6. Recuperación de cobre en ácido sulfúrico a) T=92°C, 15% sólidos b) T=17 °C, 1% sólidos; [H₂SO₄]=0,5 M; [Fe₂(SO₄)₃]=0,1M.

Khoshkhoo (2017), reporta una recuperación de aproximadamente 80% en 24 h al realizar una lixiviación férrica ácida a un concentrado (62% CuFeS₂ y 32% de FeS₂), al trabajar con 1% de sólidos, a una temperatura de 80 °C y un potencial electroquímico de 420 mV. A su vez reporta una recuperación del 75% al emplear un concentrado (92% CuFeS₂) y trabajar con un porcentaje de sólidos de 0.3% a una temperatura de 80 °C y un potencial de oxidación de 450 mV, Los estudios realizados por Khoshkhoo (2017) y Dixon (2008) concluyen que la presencia de pirita en un concentrado rico en calcopirita tiene un efecto beneficioso en la disolución del cobre. Se ha observado que la pirita ejerce un efecto galvánico en el proceso de disolución del cobre, lo que resulta en una mayor recuperación. Estos estudios demostraron que, en casos donde está presente la pirita, trabajar a potenciales electroquímicos entre 420-450 mV proporciona una mayor recuperación de cobre. De la misma manera el estudio de Khoshkhoo (2017) demuestra que, existe una diferencia en el proceso de lixiviación al tratar con concentrados de minerales sulfurados frescos y envejecidos, concluye que al trabajar con minerales envejecidos estos han modificado parcialmente su composición superficial, lo que resulta en una menor recuperación al trabajar con valores de potencial electroquímico inferiores a 620 mV.

3.3.1 Caracterización de la solución residual de hierro de cementación.

Las condiciones de la solución residual de hierro se muestran a continuación en la Tabla 5. La solución residual corresponde a aquella que se obtuvo como subproducto después de realizar la cementación de cobre con hierro metálico, a partir de la solución rica obtenida en el proceso de lixiviación a 92°C descrita en la sección 3.3.

3.3.2 Regeneración del potencial oxidante de la solución residual de hierro.

La regeneración del potencial oxidante al poner en contacto la solución residual con carbón activado y agitación, alcanzó un porcentaje de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} del 90,7% en un período de 90 h de tratamiento. En la Figura 7 se observa el porcentaje de Fe^{2+} oxidado con respecto al tiempo, se observa que, en las primeras horas de tratamiento, existe una oxidación catalítica lenta, es así que hasta las 5 h de tratamiento se tiene un porcentaje de oxidación del 5,6%, al incrementar el tiempo de tratamiento ya se observa un mayor porcentaje de oxidación, a las 48 h se oxida el 57,4% del Fe^{2+} .

En la Figura 8, se muestra la variación del potencial electroquímico a lo largo del tiempo durante el tratamiento de regeneración. Además, en la Tabla 5 se presenta los datos comparativos entre las condiciones iniciales y finales de la solución tratada.

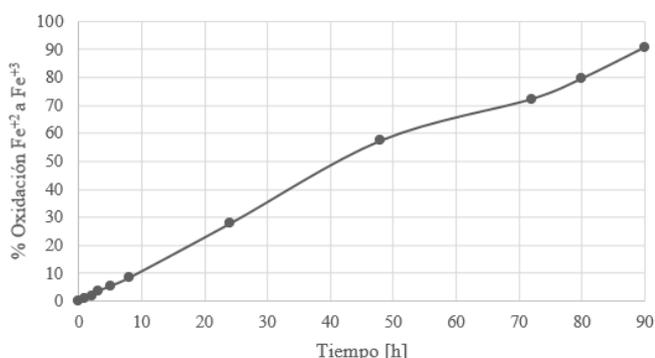


Figura 7. Oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} presente en la solución residual. $\text{pH}<1,5$; 3g de carbón activo/100 mL de solución a tratar; 500 rpm.

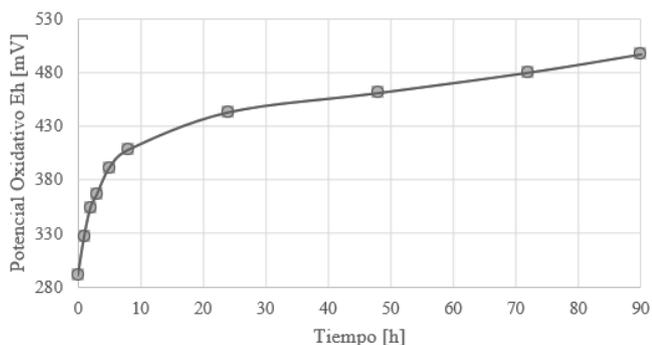


Figura 8. Potencial electroquímico oxidativo vs tiempo. $\text{pH}<1,5$; masa de carbón 3g/100ml de solución a tratar; 500 rpm.

Tabla 5. Condiciones iniciales y finales de la solución residual de hierro tratada.

Parámetro	Valor inicial	Valor final
pH	0,9-1	0,9-1
Eh	291 mV	497 mV
$[\text{Cu}]_{\text{Total}}$	<0,01 g/L	<0,01 g/L
$[\text{Fe}]_{\text{Total}}$	10,9 g/L	10,7 g/L

En la Figura 8 es posible observar que existe un incremento significativo del potencial electroquímico en las primeras 8h de tratamiento, el potencial aumenta de 291 a 408 mV, es decir, un 40,2%, esto contrasta con la información hallada en bibliografía donde se destaca que al poner en contacto una solución ácida con carbón activado existe generación de peróxido de hidrógeno lo que conlleva a que el potencial de la solución incremente según Ahumada et al. (2002).

3.3.3 Recirculación de la solución tratada en un segundo ciclo de lixiviación.

Al utilizar la solución tratada con un potencial oxidante regenerado por encima de 450 mV en el proceso de lixiviación bajo las mismas condiciones descritas en la sección 3.3 en este caso sin adición de agente oxidante ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) debido a la presencia de iones férricos en la solución residual regenerada, se determinó el contenido de cobre en las diferentes fracciones obtenidas. Mediante un balance metalúrgico, se calculó la recuperación de cobre en el segundo ciclo de lixiviación, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6. Se presenta la Figura 9, con la comparación de las curvas de recuperación vs tiempo en el primer y segundo ciclo de lixiviación respectivamente.

La Figura 9, muestra que la recuperación de cobre en el primer y segundo ciclo durante las primeras 24 h son similares con porcentajes de recuperación de 59,6 y 53,9 respectivamente, a partir de las 24 h se observa una disminución en la recuperación en el segundo ciclo de lixiviación, es decir, en el proceso que empleó la solución regenerada, para culminar el proceso a las 80 h con un porcentaje de recuperación del 75,6% mientras que en el primer ciclo se obtuvo una recuperación del 95,1%. Este fenómeno puede deberse a diferentes factores, en primer lugar, tenemos una mayor cantidad de iones disueltos residuales (Cu, S, Si, otros) en la solución regenerada debido a que, en el primer proceso de lixiviación se disuelve parte del hierro presente en la muestra del concentrado, lo que afecta en la transferencia de iones y consecuentemente en la cinética de oxidación de la calcopirita, por otro lado, el potencial oxidante inicial de la solución lixivante (regenerada) es $\text{Eh}>450$ mV, mientras que en el primer ciclo de lixiviación con solución lixivante fresca se tiene un potencial de oxidación inicial $\text{Eh}>550$ mV, factor que debido a la composición del concentrado con alto contenido en calcopirita (75% CuFeS_2) puede ser predominante en la lixiviación de cobre, dicha lixiviación se ve favorecida a valores de potencial electroquímico (oxidante) $\text{Eh}> 550$.

Tabla 6. Recuperación de cobre Segundo ciclo de lixiviación férrica $T=92^\circ\text{C}$.

Oxidante	Fracción	Recuperación
Fe^{3+} Presentes en la solución residual tratada	Solución rica	75,6
	Solución de lavado	0,4
	Relave	23,9

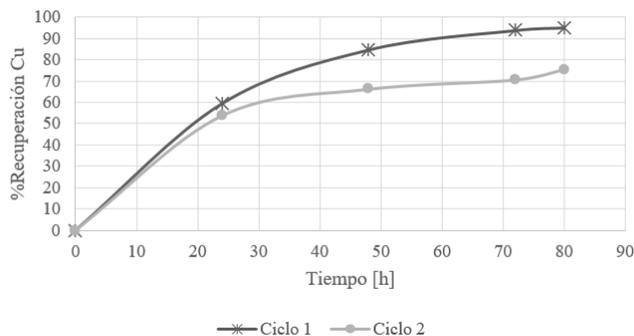


Figura 9. Recuperación de cobre en ácido sulfúrico;
Ciclo 1 T=92°; 1% sólidos; [H₂SO₄]= 0,5 M; [Fe₂(SO₄)₃]=0,1M
Ciclo 2 T=92°; 1% sólidos; [H₂SO₄]= 0,5 M; [Fe]= 10,7 g/L M

4. CONCLUSIONES

La recuperación de cobre a partir de un concentrado rico en calcopirita dependerá de las características mineralógicas que posea, los resultados hallados en el presente estudio son establecidos para el concentrado con el cual se trabajó, con respecto a la caracterización del mismo.

Los porcentajes de recuperación de cobre al lixiviar con ácido sulfúrico y sulfato férrico como agente oxidante un concentrado rico en calcopirita (75% CuFeS₂) a las condiciones de lixiviación de 17°C (15% sólidos) y 92°C (1% sólidos) fueron 7,5 y 95,1% respectivamente en 80 h. Existe una relación entre la temperatura y la disolución de cobre, la recuperación aumenta al incrementar la temperatura.

La oxidación catalítica con carbón activado de la solución residual del proceso logró un porcentaje de oxidación del ión ferroso a férrico del 90,7%. Generando una solución tratada con un potencial electroquímico de 497 mV.

La recirculación de la solución residual tratada mediante oxidación catalítica como medio oxidante, logró una recuperación de cobre del 75,6% en 80 h, mientras que en el primer ciclo se obtuvo una recuperación del 95,1%.

5. RECOMENDACIONES

El mecanismo de disolución de cobre a partir de concentrados ricos en calcopirita, requiere desarrollar investigación en varios aspectos, para generar información más generalizada en cuanto a las reacciones que suceden en la estructura de este tipo de concentrados y la influencia de factores. En bibliografía existe una variedad de estudios que en casos difieren en sus conclusiones, se le atribuye estas diferencias a la complejidad de la estructura y composición de los diferentes minerales ricos en calcopirita.

Es posible seguir desarrollando esta línea de investigación, el alcance del presente documento fue llevado a cabo bajo las condiciones de capacidad tecnológica disponible, se recomienda realizar el estudio de lixiviación férrica ácida con

mayor porcentaje de sólidos y temperatura para analizar y comparar resultados.

También se recomienda el análisis de un proceso entre la cementación y la regeneración del potencial electroquímico con el objetivo de estudiar la influencia de la concentración de diferentes iones en solución sobre el potencial de oxidación y su regeneración.

REFERENCIAS

- Ahumada, E; Lizama, H; Orellana, F.; Suárez, C.; Huidobro, A.; Sepúlveda, A.; Rodríguez, F. (2002). Catalytic oxidation of Fe(II) by activated carbon in the presence of oxygen.: Effect of the surface oxidation degree on the catalytic activity. , 40(15), 2827–2834. doi:10.1016/s0008-6223(02)00197-5
- Banco Central del Ecuador. (2022). BOLETÍN DEL BANCO CENTRAL.
- Comisión Chilena del Cobre. (2017). Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades. Registro Propiedad Intelectual N° 2833439, DEPP 17/20, 1–40. [https://www.cochilco.cl/Listado Temtico/sulfuros primarios_desafios y oportunidades.pdf](https://www.cochilco.cl/Listado_Temtico/sulfuros_primarios_desafios_y_oportunidades.pdf)
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., & Ballester, A. (2008a). Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93(3–4), 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.015>
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., & Ballester, A. (2008b). Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy*, 93(3–4), 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.016>
- De la Torre Miranda, E.; Almeida, D.; De la Torre Chauvin, E. (2020). Catalytic oxidation of ferrous ion in acid medium with active aeration using activated carbon doped with transition metal. *Hydroprocess* 2020.
- De Oliveira, C., De Lima, G. F., De Abreu, H. A., & Duarte, H. A. (2012). Reconstruction of the chalcopirite surfaces-A DFT study. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 6357–6366. <https://doi.org/10.1021/jp300713z>
- Debernardi, G., Carlesi, C., 2013. Chemical-electrochemical approaches to the study passivation of chalcopirite. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 34, 10–41. <http://dx.doi.org/10.1080/08827508.2011.623745>.
- Dixon D.G, Mayne D.D. & Baxter K.G.(2008) GALVANOX™ – A Novel Galvanically-Assisted Atmospheric Leaching Technology for Copper Concentrates, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47:3, 327-336, DOI: 10.1179/cm.2008.47.3.327
- Ibáñez, T., & Velásquez, L. (2013). The dissolution of chalcopirite in chloride media | Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados. *Revista de Metalurgia*, 49(2), 131–144. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1217>
- Khoshkhoo, M., Dopson, M., Engström, F., & Sandström, Å. (2017). New insights into the influence of redox potential on chalcopirite leaching behaviour. *Minerals*

- Engineering, 100, 9–16.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.003>
- Li, J., Kawashima, N., Kaplun, K., Absolon, V.J., Gerson, A.R., 2010. Chalcopyrite leaching: the rate controlling factors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74 (10), 2881–2893.
- Liu, H. C., Nie, Z. Y., Xia, J. L., Zhu, H. R., Yang, Y., Zhao, C. H., Zheng, L., & Zhao, Y. D. (2015). Investigation of copper, iron and sulfur speciation during bioleaching of chalcopyrite by moderate thermophile *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. In *International Journal of Mineral Processing* (Vol. 137). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.008>
- Lu, J., & Dreisinger, D. (2013). Copper leaching from chalcopyrite concentrate in Cu(II)/Fe(III) chloride system. *Minerals Engineering*, 45, 185–190.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.03.007>
- Padilla, R., Zambrano, P., & Ruiz, M. C. (2002). Cinética de la lixiviación de calcopirita sulfurizada. Congreso CONAMET/SAM - Simposio Materia. http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/chile/Indice_Archivos/Download/B158.PDF
- Pereira MFR, Orfao JJM, Figueiredo JL. (2000). Oxidative dehydrooxidizes Fe(II) to Fe(III). generation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. 2. Kinetic modeling. *Appl Catal A, Gen*;196(1):43–54
- Sandström, Å., Shchukarev, A., Paul, J., (2005). XPS characterisation of chalcopyritechemically and bioleached at high and low redox potential. *Miner. Eng.* 18,505–515.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2004.08.004>.
- Tian, Z., Li, H., Wei, Q., Qin, W., & Yang, C. (2021). Effects of redox potential on chalcopyrite leaching: An overview. *Minerals Engineering*, 172(July), 107135.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107135>
- Wang, J., Gan, X., Zhao, H., Hu, M., Li, K., Qin, W., Qiu, G., 2016. Dissolution and passivation mechanisms of chalcopyrite during bioleaching: DFT calculation, XPS and electrochemistry analysis. *Miner. Eng.* 98, 264–278
- Winarko, R., Dreisinger, D. B., Miura, A., Tokoro, C., & Liu, W. (2020). Kinetic modelling of chalcopyrite leaching assisted by iodine in ferric sulfate media. *Hydrometallurgy*, 197(August), 105481.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105481>
- Yang, C., Qin, W., Zhao, H., Wang, J., Wang, X., 2018b. Mixed potential plays a key role in leaching of chalcopyrite: experimental and theoretical analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (5), 1733–1744.
- Yang, C., 2015. The Dissolution and Passivation Mechanism of Chalcopyrite Surface During Leaching. Central South University, Changsha.
- Zhao, H., Zhang, Y., Zhang, X., Qian, L., Sun, M., Yang, Y., Zhang, Y., Wang, J., Kim, H., & Qiu, G. (2019). The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview. *Minerals Engineering*, 136(932), 140–154.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.0146>

ANEXOS

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Análisis de DRX del concentrado de calcopirita	1
ANEXO II	
Análisis de FRX del concentrado de calcopirita	2
ANEXO III	
Secado y Tostación del concentrado de calcopirita	3
ANEXO IV	
Lixiviación férrica a temperatura ambiente	4
ANEXO V	
Lixiviación férrica a una temperatura de 92°C	12
ANEXO VI	
Regeneración de solución residual	16
ANEXO VII	
Segundo ciclo de lixiviación férrica a una temperatura de 92°C	21

ANEXO I

RESULTADOS DE ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂) – El Pangui, Zamora Chinchipe.

Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

Solicitante : Ing. Verónica Cascante.
No. Referencia : RM - 10228
Fecha : 03 - 03 - 2022
Muestras recibidas : Una muestra sólida denominada:
Muestra 1 : Concentrado de cobre (Código registrado según cliente).

La determinación de los compuestos con cristalización definida presentes en la muestra se realizó empleando el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA Y TOPAS) para cualificación y semi-cuantificación. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis.

Mineral	Fórmula	Muestra 1 Contenido (%)
Calcopirita	CuFeS ₂	75
Pirita	FeS ₂	10
Cuarzo	SiO ₂	6
Clinocloro	(Mg,Fe) ₃ Al(Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	3
Sodalita	Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ (ClO ₄) ₂	2
Grupo plagioclasas	(Na,Ca)Al(Si,Al)Si ₂ O ₈	2
Moscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	1
Esfalerita	ZnS	1

NOTA: El límite de detección del equipo empleado es del 1% para compuestos con cristalización definida.

ERNESTO HALE
DE LA TORRE
CHAUVIN

Firmado digitalmente
por ERNESTO HALE DE
LA TORRE CHAUVIN
Fecha: 2022.03.03
17:40:59 -05'00'

Ing. Ernesto de la Torre PhD.
Jefe de Departamento



Firmado digitalmente por:
EVELYN PAMELA
CRIOLLO TIRADO

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio

ANEXO II

RESULTADOS DE ANÁLISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂) – El Pangui, Zamora Chinchipe.

Resultados de Análisis

Solicitante: Ing. Verónica Cascante.

Referencia: RM - 10228

Fecha: 02/03/2022

Muestras recibidas: Una muestra sólida denominada:

Muestra 1: Concentrado de cobre (*Código registrado según cliente*).

Resultados Análisis Fluorescencia de Rayos X

El análisis químico de la muestra se determinó en el equipo de Fluorescencia de rayos X S8 Tiger, con el programa Spectra Plus. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis:

Elemento	Muestra 1
	Contenido (%)
Fe	16,76
Cu	15,42
S	14,29
Si	3,14
Al	1,23
Zn	0,92
K	0,62
Na	0,56
Mg	0,35
Pb	0,30
Ca	0,29
Cl	0,10
Sb	0,09
Mo	0,06
Ti	0,06
As	0,05
Mn	0,03
P	0,01

Nota: La muestra fue analizada mediante pastilla prensada, por lo cual los resultados son semi-cuantitativos.

ERNESTO HALE
DE LA TORRE
CHAUVIN

Firmado digitalmente
por ERNESTO HALE DE
LA TORRE CHAUVIN
Fecha: 2022.03.03
17:42:40 -05'00'

Ing. Ernesto de la Torre PhD.
Jefe de Departamento



Firmado digitalmente por:
EVELYN PAMELA
CRIOLLO TIRADO

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio

ANEXO III

RESULTADOS DE SECADO Y TOSTACIÓN

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂) – El Pangui, Zamora Chinchipe.

Tabla AIII.1. Datos obtenidos de humedad.

HUMEDAD - SECADO		
Muestra	Valor	Unidades
Tiempo de secado	48	[h]
Peso inicial	30,073	[g]
Peso final	28,118	[g]
Humedad	6,501	%

Tabla AIII.1. Datos obtenidos de tostación.

MATERIAL VOLÁTIL - TOSTADO		
Muestra	Valor	Unidades
Tiempo de tostación	6	[h]
Peso inicial	100	[g]
Peso final	82,701	[g]
Temperatura	600	[°C]
Pérdidas	17,299	%

ANEXO IV

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Agente Oxidante: Fe₂(SO₄)₃

Tabla AIV.1. Condiciones de Lixiviación con Fe₂(SO₄)₃.

CONDICIONES DE OPERACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
Agente Oxidante Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,1	[M]
Medio ácido H ₂ SO ₄	0,5	[M]
Eh inicial	>550	[mV]
pH	<1,5	-
Sólidos en pulpa	15	%
Agitación Magnética	450	[rpm]
Temperatura	17	[°C]

Tabla AIV.2. Resultados cobre en solución, Lixiviación con Fe₂(SO₄)₃.

ANÁLISIS DE ABSORCIÓN ATÓMICA		
Muestra	Tiempo [h]	Concentración Cu [mg/L]
1	0	0
2	24	939
3	48	1117
4	80 - Solución Fuerte	1884
5	Solución de Lavado	454
6	Blanco	0,05

ANEXO IV

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Agente Oxidante: FeCl₃

Tabla AIV.3. Condiciones de Lixiviación con FeCl₃.

CONDICIONES DE OPERACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
Agente Oxidante FeCl ₃	0,1	[M]
Medio ácido H ₂ SO ₄	0,5	[M]
Eh inicial	>550	[mV]
pH	<1,5	-
Sólidos en pulpa	15	%
Agitación Magnética	450	[rpm]
Temperatura	17	[°C]

Tabla AIV.4. Resultados cobre en solución, Lixiviación con FeCl₃.

ANÁLISIS DE ABSORCIÓN ATÓMICA		
Muestra	Tiempo [h]	Concentración Cu [mg/L]
1	0	0
2	24	968
3	48	1191
4	80 – Solución Fuerte	1991
5	Solución de Lavado	466
6	Blanco	0,05

ANEXO IV

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE

ANÁLISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Muestras:

Muestra 1: Lix.Torta-1 Relave de lixiviación con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente oxidante.

Muestra 2: Lix.Torta-2 Relave de lixiviación con FeCl_3 como agente oxidante.

Resultados Análisis Fluorescencia de Rayos X

El análisis químico de la muestra se determinó en el equipo de Fluorescencia de rayos X S8 Tiger, con el programa Spectra Pluss. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis:

Elemento	Muestra 1	Muestra 2
	Contenido (%)	Contenido (%)
Fe	16,25	16,46
S	15,78	15,84
Cu	14,55	14,48
Si	4,24	4,49
Al	1,72	1,79
K	0,74	0,77
Zn	0,51	0,53
Mg	0,28	0,27
Pb	0,27	0,28
Er	---	0,13
Sb	0,09	0,09
Ti	0,08	0,07
Mo	0,06	0,06
As	0,05	0,04
Ca	0,04	0,04
Cl	---	0,02
Se	0,01	0,01

Nota: La muestra fue analizada mediante pastilla prensada, por lo cual los resultados son semi-cuantitativos.

ERNESTO
HALE DE LA
TORRE
CHAUVIN

Firmado
digitalmente por
ERNESTO HALE DE
LA TORRE CHAUVIN
Fecha: 2022.04.27
20:41:08 -05'00'

Ing. Ernesto de la Torre PhD.
Jefe de Departamento



Firmado digitalmente por:
EVELYN PAMELA
CRIOLLO TIRADO

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio

ANEXO IV

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Medio ácido: H₂SO₄

Agente Oxidante: Fe₂(SO₄)₃

Masa de concentrado = 85g

Volumen de solución lixivante = 500 mL

Ejemplo de cálculo:

Solución fuerte

$$V_{\text{solución fuerte}} = 500 \text{ mL}$$

$$Cu = 1884 \text{ mg/L}$$

$$m_{Cu} = 500 \text{ mL} \times \frac{1884 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 942 \text{ mg}$$

Solución de lavado

$$V_{\text{solución fuerte}} = 100 \text{ mL}$$

$$Cu = 454 \text{ mg/L}$$

$$m_{Cu} = 100 \text{ mL} \times \frac{454 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 45,4 \text{ mg}$$

Relave

$$m_{\text{Relave}} = 77900 \text{ mg}$$

$$\%Cu = 14,55\%$$

$$m_{Cu} = 80085 \text{ mg} \times 0,1455 = 11,653 \text{ g}$$

ANEXO IV

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Medio ácido: H₂SO₄

Agente Oxidante: Fe₂(SO₄)₃

Masa de concentrado = 85g

Volumen de solución lixivante = 500 mL

Ejemplo de cálculo:

Porcentaje de Recuperación en Solución Rica

$$\%Recuperación = \frac{942 \text{ mg}}{(942 + 45,4 + 11653) \text{ mg}} \times 100 = \frac{942}{12639,8} \times 100 = 7,5\%$$

ANEXO IV

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Medio ácido: H₂SO₄

Agente Oxidante: FeCl₃

Ejemplo de cálculo:

Masa de concentrado = 85g

Volumen de solución lixivante = 500 mL

Solución fuerte

$$V_{\text{solución fuerte}} = 500 \text{ mL}$$

$$Cu = 1991 \text{ mg/L}$$

$$m_{Cu} = 500 \text{ mL} \times \frac{1991 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 995,5 \text{ mg}$$

Solución de lavado

$$V_{\text{solución fuerte}} = 100 \text{ mL}$$

$$Cu = 466 \text{ mg/L}$$

$$m_{Cu} = 100 \text{ mL} \times \frac{466 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 46,6 \text{ mg}$$

Relave

$$m_{\text{Relave}} = 77900 \text{ mg}$$

$$\%Cu = 14,48\%$$

$$m_{Cu} = 77900 \text{ mg} \times 0,1448 = 11,279 \text{ g}$$

ANEXO IV

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Medio ácido: H₂SO₄

Agente Oxidante: FeCl₃

Ejemplo de cálculo:

Porcentaje de Recuperación en Solución Rica

$$\%Recuperación = \frac{995,5 \text{ mg}}{(995,5 + 46,6 + 11,279) \text{ mg}} \times 100 = \frac{995,5}{12322} \times 100 = 8,2\%$$

ANEXO IV

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE

A continuación, se muestran las Tablas AIV.5 y AIV.6 con los resultados obtenidos en el balance metalúrgico para el tiempo total de lixiviación de 80 horas.

Tabla AIV.5. Resultados de recuperación de cobre; oxidante $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $t=80\text{h}$, $T=17^\circ\text{C}$.

BALANCE METALÚRGICO DE COBRE						
Parte	Volumen (L)	Peso (mg)	Cu mg/L	% Cu/100	Cu (mg)	% Recuperación
Solución fuerte	0,5	-	1884	-	942	7,5
Solución de lavado	0,1	-	454	-	45,39	0,4
Relave	-	80085		0,1455	11652,36	92,1
Total					12,640	99,9
% Alimentación recalculada					96,44	

Tabla AIV.6. Resultados de recuperación de cobre; oxidante FeCl_3 , $t=80\text{h}$, $T=17^\circ\text{C}$.

BALANCE METALÚRGICO DE COBRE						
Parte	Volumen (L)	Peso (mg)	Cu mg/L	% Cu/100	Cu (mg)	% Recuperación
Solución fuerte	0,5	-	1991	-	995,48	8,2
Solución de lavado	0,1	-	466	-	46,59	0,4
Relave	-	77900		0,1448	11279,92	91,4
Total					12,322	100,0
% Alimentación recalculada					95,05	

ANEXO V

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA DE 92°C

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Tabla AV.1. Condiciones de Lixiviación.

CONDICIONES DE OPERACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
Agente Oxidante Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,1	[M]
Medio ácido H ₂ SO ₄	0,5	[M]
Eh inicial	>550	[mV]
pH	<1,5	-
Sólidos en pulpa	1	%
Agitación Magnética	450	[rpm]
Temperatura	92	[°C]

Tabla AV.2. Resultados de cobre en solución.

ANÁLISIS DE ABSORCIÓN ATÓMICA		
Muestra	Tiempo [h]	Concentración Cu [mg/L]
1	0	0
2	24	1582
3	48	2251
4	72	2493
5	80 - Solución Fuerte	2526
6	Solución de Lavado	44,5
7	Blanco	0,2

ANEXO V

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA DE 92°C

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Medio ácido: H₂SO₄

Agente Oxidante: Fe₂(SO₄)₃

Ejemplo de cálculo:

Masa de concentrado = 5g

Volumen de solución lixivante = 495 mL

Solución fuerte

$$V_{\text{solución fuerte}} = 495 \text{ mL}$$

$$Cu = 2526 \text{ mg/L}$$

$$m_{Cu} = 495 \text{ mL} \times \frac{2526 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 1136,7 \text{ mg}$$

Solución de lavado

$$V_{\text{solución fuerte}} = 100 \text{ mL}$$

$$Cu = 44,5 \text{ mg/L}$$

$$m_{Cu} = 100 \text{ mL} \times \frac{44,5 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 4,45 \text{ mg}$$

Relave

$$m_{\text{Relave}} = 3060 \text{ mg}$$

$$\%Cu = 1,76 \%$$

$$m_{Cu} = 3060 \text{ mg} \times 0,0176 = 53,86 \text{ mg}$$

ANEXO V

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA DE 92°C

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Medio ácido: H₂SO₄

Agente Oxidante: Fe₂(SO₄)₃

Ejemplo de cálculo:

Porcentaje de Recuperación en Solución Rica

$$\%Recuperación = \frac{1136,7 \text{ mg}}{(1136,7 + 4,45 + 53,86)\text{mg}} \times 100 = \frac{1136,7}{1195,13} \times 100 = 95,11\%$$

ANEXO V

RESULTADOS LIXIVIACIÓN A TEMPERATURA DE 92°C

A continuación, se muestra la Tabla AV.3, con el resumen de los resultados obtenidos mediante balance metalúrgico.

Tabla AV.3. Resultados de recuperación de cobre; oxidante $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $t=80\text{h}$, $T=92^\circ\text{C}$.

BALANCE DE METALÚRGICO DE COBRE						
Parte	Volumen [L]	Peso [mg]	Cu [mg/L]	%Cu/100	Cu [mg]	% Recuperación
Solución fuerte	0,5	-	2526	-	1136,7	95,11
Solución de lavado	0,1	-	44,5	-	4,45	0,37
Relave	-	3060	-	0,0176	53,98	4,52
Total					1195,13	100,00
% Alimentación recalculada					105,8	

Los datos de recuperación en la solución rica para diferentes períodos se obtuvieron mediante el análisis de cobre por absorción atómica y de la cantidad de cobre inicial presente en la muestra. A continuación, se presenta la Tabla AV.4, con los resultados obtenidos.

Tabla AV.4. Resultados de recuperación de cobre; oxidante $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $T=92^\circ\text{C}$.

RECUPERACIÓN DE COBRE				
Tiempo [h]	Volumen [L]	Cu [mg/l]	Cu [mg]	% Recuperación
0	0,5	0	0	0
24	0,5	1582	711,9	59,57
48	0,5	2251	1012,95	84,76
72	0,5	2493	1121,85	93,87
80	0,5	2526	1136,7	95,11

ANEXO VI

RESULTADOS DE REGENERACIÓN DE SOLUCIÓN RESIDUAL

Muestra: Solución residual

Metodología: Oxidación catalítica

La solución residual que se trata mediante un proceso de oxidación catalítica con carbón activado es aquella que queda como residuo del proceso global de recuperación de cobre lixiviación-cementación.

A continuación, se presenta la Tabla AVI.1 en la cual, se detallan las condiciones de operación del tratamiento.

Tabla AVI.1. Datos de condiciones del proceso, oxidación catalítica.

CONDICIONES DE OPERACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
Masa de carbón	30	[g/L]
Temperatura	17	[°C]
Agitación mecánica	500	[rpm]
Concentración total de hierro en solución	10.94	[g/L]

A lo largo del tratamiento se realizó la medición del potencial electroquímico (oxidativo), así como la determinación de Fe^{2+} mediante titulación con una solución de Permanganato de Potasio 0.1 N. En la Tabla AVI.2 se muestran los valores de potencial electroquímico para diferentes tiempos del tratamiento de oxidación catalítica.

ANEXO VI

RESULTADOS DE REGENERACIÓN DE SOLUCIÓN RESIDUAL

Muestra: Solución residual

Metodología: Oxidación catalítica

Tabla AVI.2. Datos de potencial electroquímico durante el proceso.

POTENCIAL ELECTROQUÍMICO	
Tiempo [h]	Eh [mV]
0	291
1	327
2	354
3	366
5	391
8	408
24	443
42	461
66	480
90	497

En la Figura AVI.1, es posible observar la variación del potencial en función del tiempo de tratamiento.

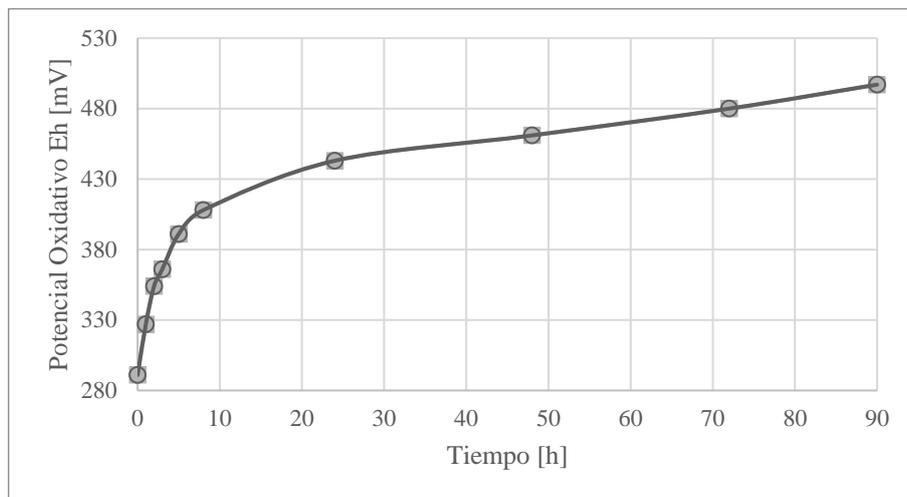


Figura AVI.1. Potencial electroquímico en función del tiempo.

ANEXO VI

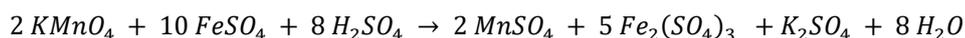
RESULTADOS DE REGENERACIÓN DE SOLUCIÓN RESIDUAL

Muestra: Solución residual

Metodología: Oxidación catalítica

Ejemplo de cálculo:

Para determinar la cantidad de Fe^{2+} presente en solución, se considera la siguiente reacción:



Para el tiempo de 90 horas

Gasto $KMnO_4 = 0,25$ mL

Concentración $KMnO_4 = 0,1$ N

Volumen de alícuota titulada = 1 mL

Volumen de solución total = 500 mL

$$CN_1 V_1 = CN_2 V_2$$

$$0,25 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N} = 1 \text{ mL} \times CN_2$$

$$CN_2 FeSO_4 = 0,025 \frac{peq}{L}$$

$$\text{moles } FeSO_4 = 0,025 \frac{peq}{L} \times 0,5 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ peq}} = 0,00625 \text{ mol}$$

$$g FeSO_4 Rx = 0,00625 \text{ mol} \times \frac{151,9 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,9494 \text{ g}$$

ANEXO VI

RESULTADOS DE REGENERACIÓN DE SOLUCIÓN RESIDUAL

Muestra: Solución residual

Metodología: Oxidación catalítica

Ejemplo de cálculo:

El porcentaje de hierro oxidado se determinó al calcular la diferencia entre la cantidad de Fe^{2+} inicial y la cantidad de Fe^{2+} en determinado tiempo.

Gramos iniciales de Fe^{2+} = 10,2539 g

$$\% Fe \text{ oxidado} = \frac{(10,2539 - 0,9494)g}{10,2539 g} \times 100 = 90,74 \%$$

ANEXO VI

RESULTADOS DE REGENERACIÓN DE SOLUCIÓN RESIDUAL

Muestra: Solución residual

Metodología: Oxidación catalítica

A continuación, se presenta la Tabla AVI.3, con el resumen de los resultados obtenidos en el cálculo del porcentaje de hierro oxidado en diferentes periodos.

Tabla AVI.3. Datos de potencial electroquímico durante el proceso.

OXIDACIÓN DE Fe ²⁺						
Tiempo [h]	Gasto [ml]	FeSO4 [peq/L]	Volumen [L]	FeSO4 [mol]	[g] Fe Rx	% Fe Oxidado
0	2.7	0.27	0.5	0.0675	10.25393	-
2	2.65	0.265	0.5	0.06625	10.06404	1.85
5	2.55	0.255	0.5	0.06375	9.68426	5.56
24	1.95	0.195	0.5	0.04875	7.40561	27.78
48	1.15	0.115	0.5	0.02875	4.36741	57.41
72	0.75	0.075	0.5	0.01875	2.84831	72.22
80	0.55	0.055	0.5	0.01375	2.08876	79.63
90	0.25	0.025	0.5	0.00625	0.94944	90.74

ANEXO VII

RESULTADOS DEL SEGUNDO CICLO DE LIXIVIACIÓN FÉRRICA

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Metodología: Se realizó la recirculación de la solución regenerada como medio lixivante en un segundo ciclo de lixiviación.

Tabla AVII.1. Condiciones del segundo ciclo de lixiviación.

CONDICIONES DE OPERACIÓN		
Parámetro	Valor	Unidad
Agente Oxidante [Fe]	10,96	[g/L]
Medio ácido H ₂ SO ₄	0,5	[M]
Eh inicial	>450	[mV]
pH	<1,5	-
Sólidos en pulpa	1	%
Agitación Magnética	450	[rpm]
Temperatura	92	[°C]

Tabla AVII.2. Resultados de cobre en solución.

ANÁLISIS DE ABSORCIÓN ATÓMICA		
Muestra	Tiempo [h]	Concentración Cu [mg/L]
1	0	0
2	24	1135
3	48	1397
4	72	1489
5	80 - Solución Fuerte	1592
6	Solución de Lavado	44,6
7	Blanco	0,2

ANEXO VII

RESULTADOS DEL SEGUNDO CICLO DE LIXIVIACIÓN FÉRRICA

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Medio ácido: H₂SO₄

Agente Oxidante: Fe³⁺

Ejemplo de cálculo:

Masa de concentrado = 5g

Volumen de solución lixivante = 495 mL

Solución fuerte

$V_{\text{solución fuerte}} = 495 \text{ mL}$

$Cu = 2526 \text{ mg/L}$

$$m_{Cu} = 495 \text{ mL} \times \frac{1592 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 716,4 \text{ mg}$$

Solución de lavado

$V_{\text{solución fuerte}} = 100 \text{ mL}$

$Cu = 44,6 \text{ mg/L}$

$$m_{Cu} = 100 \text{ mL} \times \frac{44,6 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 4,46 \text{ mg}$$

Relave

$m_{\text{Relave}} = 3440 \text{ mg}$

$\%Cu = 6,6 \%$

$$m_{Cu} = 3060 \text{ mg} \times 0,0661 = 227,38 \text{ mg}$$

ANEXO VII

RESULTADOS DEL SEGUNDO CICLO DE LIXIVIACIÓN FÉRRICA

Muestra: Concentrado de cobre (75% CuFeS₂)

Medio ácido: H₂SO₄

Agente Oxidante: Fe³⁺

Ejemplo de cálculo:

Porcentaje de Recuperación en Solución Rica

$$\%Recuperación = \frac{716,4 \text{ mg}}{(716,4 + 4,46 + 227,38)\text{mg}} \times 100 = \frac{716,4}{948,23} \times 100 = 75,55\%$$

ANEXO VII

RESULTADOS DEL SEGUNDO CICLO DE LIXIVIACIÓN FÉRRICA

A continuación, se muestra la Tabla AVII.3, con el resumen de los resultados obtenidos mediante balance metalúrgico.

Tabla AVII.3. Resultados de recuperación de cobre; oxidante Fe³⁺, t=80h, T=92°C.

BALANCE DE METALÚRGICO DE COBRE						
Parte	Volumen [L]	Peso [mg]	Cu [mg/L]	%Cu/100	Cu [mg]	% Recuperación
Solución fuerte	0,5	-	1592	-	716,40	95,11
Solución de lavado	0,1	-	44,6	-	4,46	0,37
Relave	-	3440	-	0,0661	227,38	4,52
Total					948,23	100,00
% Alimentación recalculada					83,95	

Los datos de recuperación en la solución rica para diferentes períodos se obtuvieron mediante el dato obtenido de concentración de cobre por absorción atómica y la cantidad de cobre inicial presente en la muestra. A continuación, se presenta la Tabla AVII.4, con los resultados obtenidos.

Tabla AVII.4. Resultados de recuperación de cobre; oxidante Fe³⁺, T=92°C.

RECUPERACIÓN DE COBRE				
Tiempo [h]	Volumen [L]	Cu [mg/l]	Cu [mg]	% Recuperación
0	0,5	0	0	0
24	0,5	1135	510,75	53,86
48	0,5	1397	628,65	66,30
72	0,5	1489	670,05	70,66
80	0,5	1592	716,4	75,55