

---

## **CAPITULO I.**

### **ANTECEDENTES.**

#### **1.1. Aspectos Generales de Lixiviación.**

La lixiviación es el proceso de disolución de metales valiosos de una mena o concentrado, generalmente mediante una solución acuosa como agente lixivante. El término puede ser extendido para incluir la disolución de materiales secundarios tales como chatarra, residuos y desechos. Idealmente la lixiviación produce una ganga o residuo suficientemente libre de metales valiosos para ser tirados, y una solución enriquecida con iones metálicos de la cual pueden separarse los metales y recuperarse en un estado de pureza.

Los lixiviantes utilizados para cobre incluyen, entre otros, al ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), siendo éste el reactivo más ampliamente usado. Se utiliza generalmente para minerales de óxidos y concentrado. En el caso de minerales sulfuros es usado en conjunto con sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) que actúa como oxidante.

#### **1.2. Métodos de Lixiviación.**

El método a escoger para lixiviar un mineral o material de desecho dependerá principalmente de los valores del metal contenido en el material, el costo de minado y traslado del mineral a la superficie, el costo de molienda, la facilidad de disolución y otros tratamientos de prelixiviación tales como tostación o fundición. La fácil disolución del material está relacionada estrechamente con su constitución química y mineralógica, y en el caso de un mineral, con su forma geológica. De esta manera, malaquita ( $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ) y azurita

---

( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) son fácilmente disueltos en ácido sulfúrico diluido, mientras que covelita ( $\text{CuS}$ ), calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) requieren de un agente oxidante y se disuelven con más dificultad, particularmente la calcopirita, la cual puede ser muy refractaria.

Los métodos de lixiviación pueden ser divididos en cuatro principales categorías:

- lixiviación *in situ*,
- lixiviación en terrero (dump leaching) o montones (heap leaching),
- lixiviación en tanque o pilas (vat leaching), y
- lixiviación agitada.

#### 1.2.1. Lixiviación *in situ*.

Con la técnica de lixiviación *in situ* el mineral no es minado (movido) de la manera común, sino que la solución de lixiviación se produce al poner en contacto la solución con el yacimiento y luego es extraída. Con este método se pueden lixiviar las minas agotadas, yacimientos subterráneos o pequeños yacimientos, siempre y cuando la geología del área sea tal que no haya pérdidas o desvíos de la solución de lixiviación hacia las aguas subterráneas. Este método es la esperanza para el futuro mientras que el grado y número de yacimientos minables disminuyen. El porcentaje de extracción de cobre con este método oscila entre 50 y 60% del cobre total.

---

### 1.2.2. Lixiviación en terreros (dump leaching) o montones (heap leaching).

Son técnicas similares, en donde el mineral es apilado en un cañón o áreas preparadas. Después del apilamiento del mineral, el lixiviante es distribuido sobre la superficie, percolando y colectándose en el fondo del apilamiento, generalmente en un repeso. La lixiviación en terreros difiere de la lixiviación en montones en el grado del mineral, el tamaño del apilamiento y el tiempo de recuperación del cobre. En algunos casos, la lixiviación en montones requiere que el mineral sea triturado. El cobre total recuperado, por estos métodos, es de alrededor del 60% y puede tomar meses e incluso años para obtener este cobre.

### 1.2.3. Lixiviación en tanques o pilas (vat leaching).

La lixiviación en tanques para minerales de óxidos de cobre está reservada, generalmente, para minerales más ricos y más limpios. El mineral triturado se sumerge en una solución de 50 a 100 g/l de  $H_2SO_4$  y se obtiene una solución de hasta 50 g/l de cobre. Las eficiencias de extracción son muy altas, normalmente mayores al 90% y algunas veces cercanas al 100% para óxidos de cobre solubles en ácido. Generalmente, la lixiviación en tanques es un proceso a contracorriente e involucra una serie de etapas de drenado del lixiviado y lavado, y puede tomar un tiempo de 7 a 14 días. Esto asegura la lixiviación completa de cobre con mínimos arrastres de cobre en el residuo. A medida que el grado disminuya, la lixiviación en tanques será menos importante.

#### 1.2.4. Lixiviación agitada.

En contraste con la lixiviación en pilas, la lixiviación agitada ha sido utilizada para alimentaciones finamente divididas, tales como colas o concentrados de flotación, para los cuales los costos de molienda han sido costeados por la operación previa. En general, tiene las ventajas de una velocidad de lixiviación más rápida debido al fino tamaño de partículas y al área superficial, y por la turbulencia en el recipiente de lixiviación, la cual acorta la trayectoria de difusión de los reactivos a las superficies del mineral, y puede también disminuir los productos insolubles de la reacción en la superficie del mineral.

### **1.3. Química de la Lixiviación.**

Dado que el cobre es un metal, la disolución de éste solo puede ser llevada a cabo mediante la reducción de oxígeno o algún otro agente oxidante. Esto ocurrirá más favorablemente en condiciones ácidas,  $\text{pH} < 6.0$ .

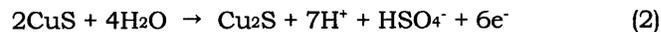
La disolución química directa no ocurre fácilmente y usualmente se practica la lixiviación oxidativa con una solución ácida conteniendo sales de hierro (III) y/o algún otro agente oxidante.

El cobre exhibe dos estados de oxidación, los cuales dan como resultado en la formación de sulfuros  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{CuS}$ , así como sus óxidos  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

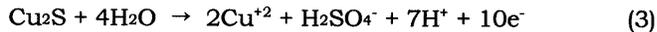
La disolución anódica del  $\text{CuS}$  produce azufre elemental y iones de  $\text{Cu}^{+2}$ .



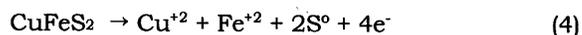
en tanto que a pH bajos la reacción probable es



seguido por



Para el caso de sistemas de mezclas de sulfuros existen mayores complejidades como en el sistema agua-azufre-ferro-cobre. La disolución oxidativa ácida de la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) podría involucrar la formación de bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ) y calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Los productos de reacción observados son  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  y azufre elemental.



A continuación se muestra un cuadro abarcando los distintos minerales de cobre, más importantes desde el punto de vista comercial, sus composiciones y solubilidades técnicas.

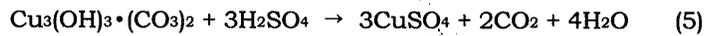
TABLA 1. Minerales de cobre más importantes desde el punto de vista comercial.

MINERAL	COMPOSICION	% Cu	SOLUBILIDAD (Cu)
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55.3	Fácilmente soluble en ácido
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57.6	Fácilmente soluble en ácido
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35.1	Soluble en ácido
Tenorita	$\text{CuO}$	79.7	Soluble en ácido
Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	88.8	Soluble en ácido y $\text{Fe}^{+3}$
Dioptasa	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	57.9	Soluble en ácido (clorhídrico)
Brocantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.2	Soluble en ácido
Cobre metálico	$\text{Cu}$		Soluble en ácido, amoníaco y $\text{Fe}^{+3}$
Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$	79.8	Soluble en ácido y $\text{Fe}^{+3}$
Covelita	$\text{CuS}$	66.4	Soluble en ácido y $\text{Fe}^{+3}$
Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63.3	Parcialmente soluble en ácido y $\text{Fe}^{+3}$
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	34.6	Parcialmente soluble en ácido y $\text{Fe}^{+3}$

Estas solubilidades son generales, puesto que la real depende de un gran número de factores, tales como el tamaño de partícula, concentración del ácido o del hierro trivalente, tiempo de contacto, temperatura, etc.

Las reacciones según las cuales se disuelven estos minerales en la lixiviación, ya sea en ácido sulfúrico y hierro trivalente, son las siguientes:

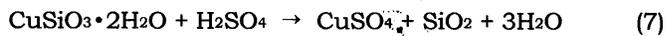
Azurita:



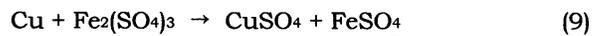
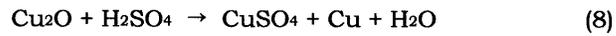
Malaquita:



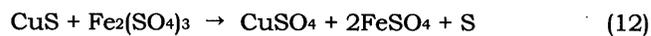
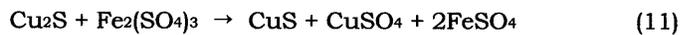
Crisocola:



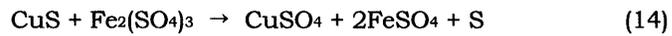
Cuprita:



Calcocita:



Covelita:



Bornita:

La fórmula de la bornita se puede semidesarrollar de la siguiente manera:



y la forma condensada es:

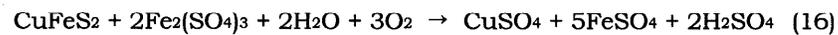


Prácticamente todo el cobre de la bornita se puede disolver mediante lixiviación con ácido caliente más sulfato férrico. Las reacciones son, probablemente, semejantes a las de la calcocita, citadas antes. En el caso de la bornita el reactivo también ataca el hierro, esto no sucede con la pirita y la calcopirita.



Calcopirita:

Solamente parte del cobre contenido en la calcopirita es soluble en ácido más hierro trivalente, y para obtener uniforme esta solubilidad se requiere una molienda fina, calentamiento de las soluciones y un periodo largo de contacto.



Pirita:

En la lixiviación, la pirita casi no es atacada por el ácido sulfúrico ni por el ácido sulfúrico más hierro trivalente.

Pirrotita:

La pirrotita se disuelve fácilmente, tanto en ácido sulfúrico como en  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{+3}$ .

Debe comprenderse que los compuestos de cobre contenidos en los minerales, especialmente los sulfuros, no siempre se ajustan a la composición teórica, y su comportamiento y solubilidad durante la lixiviación puede variar considerablemente.

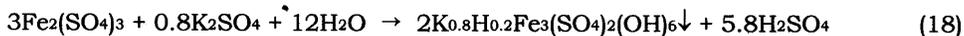
### 1.3.1. Influencia del pH.

La gran cantidad de sulfato ferroso generado por la oxidación de pirita es oxidado a sulfato férrico e hidrolizado a jarosita. Este precipitado se forma dentro de los terreros, generalmente en los poros superficiales de las rocas bajo condiciones aeróbicas.

Oxidación:



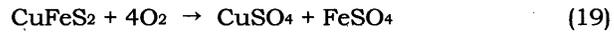
Precipitación de jarosita:



La hidrólisis y la precipitación impiden al hierro disuelto, tanto de la pirita y calcopirita acumularse en la solución más allá de los valores de equilibrio para ion férrico y otros complejos férricos. Esto ayuda a mantener un estado constante de las concentraciones de iones férrico y ferroso que se involucran en la oxidación del mineral de sulfuro.

---

La oxidación de la pirita común y la hidrólisis del hierro disuelto son las principales reacciones químicas involucrando minerales en la lixiviación de desecho de cobre de las minas. La oxidación de minerales de sulfuro de cobre, por ejemplo calcopirita, es relativamente menor y no controla por completo la geoquímica del terrero.



Por el contrario, la reacción de oxidación y extracción es fuertemente afectada por la química de la pirita/jarosita, además del consumo de ácido debido a la neutralización de la ganga.

#### **1.4. Procedencia de Colas Agotativas y Solución Lixivante.**

Las materias primas son la cola agotativa y la solución colas ESDE o solución lixivante, ambas se encuentran dentro de la Compañía Mexicana de Cananea. La primera como desecho del proceso de flotación y la segunda es solución utilizada en el proceso de lixiviación y extracción por solventes.

A continuación se describen de una manera general los procesos para obtener las materias antes mencionadas:

##### 1.4.1. Obtención de colas agotativas.

El mineral de cobre que se extrae de mina y se canaliza al proceso de concentración por flotación, básicamente consiste de sulfuros secundarios y en menor cantidad sulfuros primarios de cobre, los cuales vienen acompañados de pirita, sericitas y cuarzo, éste último forma la ganga. Este material es enviado a

---

una trituración primaria, donde el tamaño máximo de 60" es reducido a 6.5". El mineral es transportado por bandas a un sistema en circuito cerrado de trituración secundaria y terciaria, obteniéndose un tamaño de partícula final de 1/2". Alcanzado este tamaño, el mineral es almacenado en tolvas de finos, las cuales alimentan el mineral a 10 molinos de bolas, donde se lleva a cabo la liberación del mineral de cobre de la ganga. Junto con el material que entra al molino se alimenta agua para ayudar a la molienda, formándose así la pulpa (mineral+agua). Al descargar la pulpa del molino se realiza una separación de tamaños por una batería de ciclones, los gruesos retornan al molino para remolienda y los finos van a la sección de flotación primaria.

El concentrado obtenido en la flotación primaria va a cinco remoladores, cuya finalidad es liberar aún más la partícula de cobre. La descarga de los remoladores se hace pasar a una batería de ciclones para clasificación por tamaños, esto hace que la remolienda sea en circuito cerrado; los finos van a la flotación secundaria y los gruesos retornan al remolador.

La flotación secundaria consta de dos secciones, limpia y agotativa. El concentrado de la primera limpia es llevado a la flotación de segunda limpia, donde se obtiene el concentrado final y las colas de segunda limpia se alimentan a la flotación de primera limpia. Las colas de primera limpia pasan a la flotación agotativa, en donde el concentrado obtenido retorna al remolador y el residuo o cola agotativa es canalizado a los espesadores de jales. La Fig. 1 muestra el diagrama de bloques para la obtención de colas agotativas.

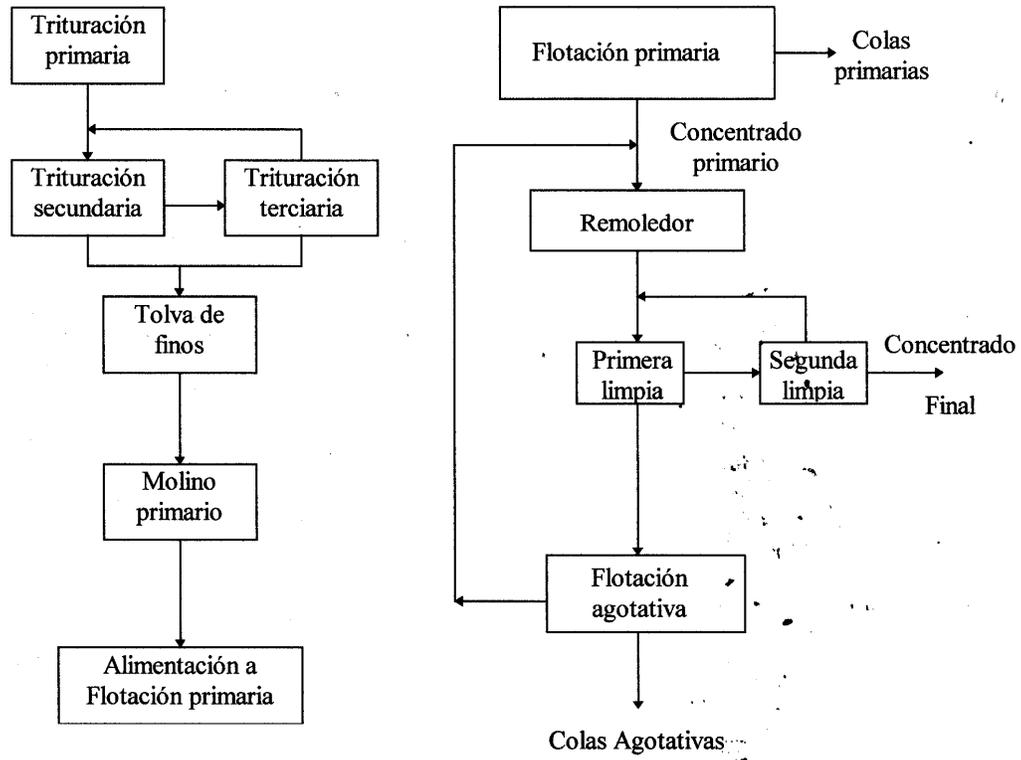


FIGURA 1. Diagrama de bloques para la obtención de colas agotativas.

---

#### 1.4.2. Obtención de solución lixivante (colas ESDE).

Con la finalidad de identificar la procedencia de la solución lixivante, se describe a continuación el proceso hidrometalúrgico:

El mineral que se extrae de mina con ley de cobre de 0.15% a 0.35% y especies mineralógicas preferencialmente sulfuros secundarios y óxidos de cobre, se transporta y deposita en los diferentes terreros de lixiviación, en donde, al estar expuesto a la intemperie sufre una oxidación. En consecuencia, al momento de ponerse en contacto con soluciones ácidas (solución lixivante) las especies solubles de cobre se convierten en sulfatos de cobre. La solución conteniendo los valores metálicos se envía a los repesos de retención de solución enriquecida. En dichos repesos existen estaciones de bombeo para enviar la solución rica a la planta de proceso de extracción por solvente y depositación electrolítica, ESDE.

La solución de sulfato de cobre procedente de los terreros de lixiviación, se pone en contacto, con flujos a contracorriente, con un medio orgánico para efectuar la transferencia del ion cobre del medio acuoso al medio orgánico, produciéndose un orgánico cargado con cobre y una solución acuosa descargada. Posteriormente, el medio orgánico se pone en contacto con otro medio acuoso altamente ácido, electrolito pobre, donde el medio orgánico cede los iones de cobre al medio acuoso. En otras palabras, el cobre extraído de la solución lixivante por el medio orgánico es despojado del mismo para formar un electrolito rico o purificado. En la etapa de deposición electrolítica se produce cobre metálico a partir del electrolito rico por medio de corriente eléctrica que se transporta desde un ánodo de plomo insoluble hacia un cátodo de acero inoxidable. En el cátodo se

---

deposita cobre, que gradualmente aumenta en grosor y peso, mientras que en el ánodo se producen iones de hidrógeno y oxígeno puro. Por otro lado la solución acuosa descargada se recircula al área de lixiviación para la disolución de más sulfatos de cobre del mineral. Particularmente, para este trabajo se pretende utilizar esta solución para llevar a cabo la lixiviación de colas agotativas de flotación. La Figura 2 muestra el proceso de Extracción por Solventes y Depositación Electrolítica (ESDE).

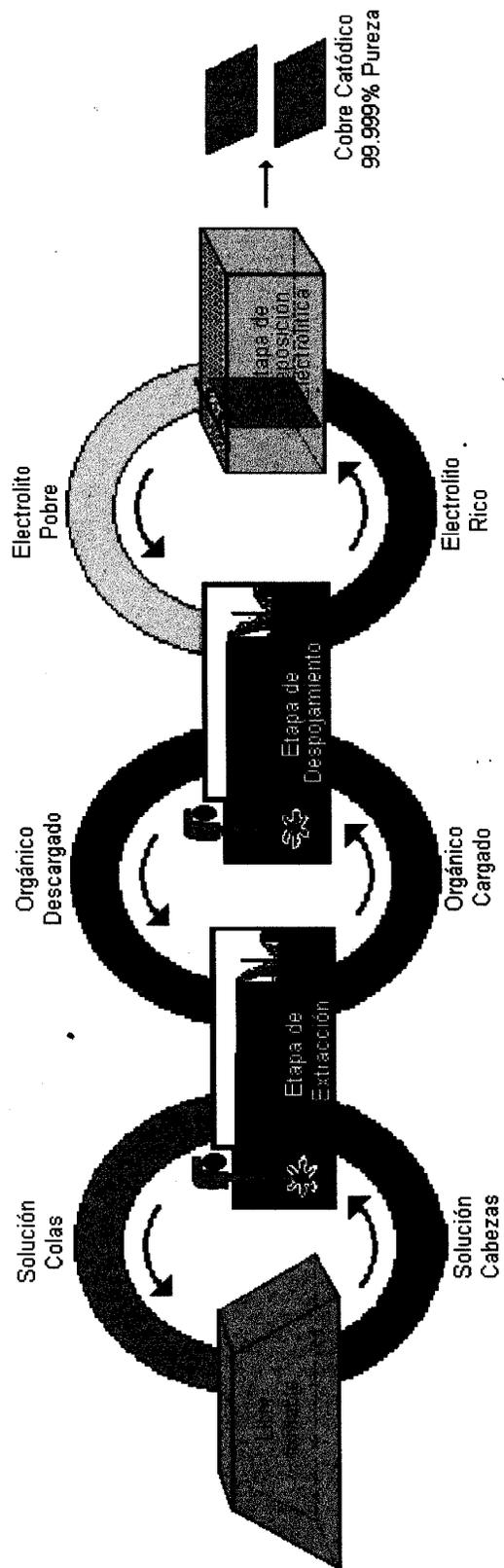


Figura 2. Proceso de Extracción por Solventes y Deposición Electrolítica (ESDE).