

CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN ÁCIDA DE RELAVES ANTIGUOS PROVENIENTES DEL PROCESO DE FLOTACIÓN DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE

C. Vargas, A. Arancibia y P. Navarro

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile
Avda. L.B. O'Higgins 3363, Casilla 10233, Santiago, Chile.
E-mail: cristian.vargas@usach.cl

Resumen

En este trabajo se caracterizó y determinaron las mejores condiciones para lixiviar por agitación un relave antiguo proveniente de la flotación de minerales sulfurados de cobre, como vía de tratamiento para aumentar el espacio disponible de disposición para relaves frescos y también para generar solución ácida que pueda alimentar una planta SX-EW ya existente.

Los parámetros evaluados para determinar las mejores condiciones de lixiviación por agitación fueron la concentración de ácido sulfúrico, razón sólido/líquido y temperatura. Los parámetros que se mantuvieron constantes a lo largo de las pruebas fueron la granulometría, el volumen de pulpa, la velocidad de agitación y tiempo de agitación.

De acuerdo a lo anterior, las mejores condiciones fueron: lixiviar con ácido sulfúrico (98% de pureza) a una concentración de ácido 40 g/L, razón sólido/líquido $\frac{1}{4}$ y temperatura ambiente. Con estas condiciones se lograron recuperaciones de cobre soluble cercanas al 90%. Además, se generó una solución rica en cobre de aproximadamente 1,3 g/L, la cual puede ser tratada en planta de óxido ya existente vía extracción por solvente y electro obtención.

Palabras Clave: cobre, relave, lixiviación ácida.

Introducción

La disposición de los "depósitos de relaves" provenientes de procesos de flotación de cobre, son uno de los temas importantes asociados a las faenas mineras. Esto se debe a que las leyes de los minerales en los yacimientos explotados han disminuido, obligando a las empresas mineras a extraer grandes volúmenes de minerales para lograr mantener los niveles de producción de finos, e incrementado así, la cantidad de desechos que deben ser dispuestos. Al tener mayor cantidad de desechos se debe tener muy presente los riesgos asociados, ya que se hace más difícil el manejo y control de estos. Por este motivo es imprescindible buscar una forma de aumentar el espacio disponible para la disposición de relaves frescos, tratando los relaves antiguos.

El relave en estudio data del año 1960, en esos tiempos trataban leyes de cobre cercanas al 1% y sus relaves contenían entre 0,4 y 0,5 % en cobre, por lo tanto el relave en estudio presenta leyes superiores a las que tienen los minerales que se tratan hoy en día, además, al ser producto de flotación posee granulometría fina. Estos hechos permiten que la lixiviación por agitación, como vía hidrometalúrgica, sea una alternativa viable de tratamiento.

Se estima que los productos de lixiviación ácida por agitación del relave sean una solución rica en cobre y un ripio de características ácidas, el cual deberá ser sometido a estudio para conocer su capacidad de arrastre de componentes metálicos, sus características físicas y químicas, (para evitar una posible contaminación ambiental y estabilizar su comportamiento a largo plazo) y finalmente proponer una alternativa para su disposición y reubicación.

Procedimiento Experimental

En este estudio se trabajó con muestras de relave antiguo proveniente de una faena minera y ácido sulfúrico de uso industrial de 98 % de pureza. La muestra de relave inicial contenía un cierto nivel de humedad, por lo que se dejó secar en el horno a 100°C por 4 horas. Una vez seco se disgregó y pesó. Para asegurar la homogeneidad de la muestra, se roleó 10 veces por punta cada vez que fue necesario subdividirla. A partir de la muestra inicial de relave, se prepararon las cargas tanto para la caracterización inicial como para las pruebas de lixiviación ácida.

Una vez preparadas las cargas se procedió a realizar la caracterización del relave, la cual contempló: análisis granulométrico, determinación de gravedad específica, análisis químico convencional, difracción y fluorescencia por rayos X y análisis mineralógico.

Para la determinación del consumo de ácido, se midió el pH a la pulpa y con una bureta graduada se fue agregando ácido sulfúrico hasta obtener un pH 2 (condición necesaria para lixiviar cobre); cada 15 minutos se controló el pH y se agregó ácido las veces necesarias para mantener el pH constante. Una vez lograda la condición de lixiviación, se midió el volumen de ácido agregado y considerando la densidad del ácido, se determinaron los gramos de ácido agregados al sistema. Finalmente el consumo de ácido se expresó de acuerdo a los gramos de ácido utilizados por kilogramo de relave lixiviado.

Las pruebas de lixiviación por agitación se realizaron en un reactor de vidrio de 600 ml de capacidad y se realizó agitación mecánica constante de 500 rpm. En la mayoría de los casos se trabajó a temperatura ambiente (20°C aprox.) y durante un tiempo de 3 horas. Las pruebas realizadas fueron las siguientes:

- Cinética de lixiviación. Condiciones: Razón S/L: 1/4, 30 g/L de ácido sulfúrico, 5 horas de lixiviación.

- Efecto de la concentración de ácido sulfúrico. Condiciones: Razón S/L: 1/4, 3 horas de lixiviación, evaluando 10, 20, 30, 40 y 50 g/L de ácido sulfúrico en la solución lixivante.

- Efecto de la razón S/L. Condiciones: 40 g/L de ácido sulfúrico, 3 horas de lixiviación, evaluado las razones 1/4, 1/5, 1/6 y 1/8.

- Efecto de la temperatura. Condiciones: Razón S/L: 1/4, 40 g/L de ácido sulfúrico, 3 horas de lixiviación, evaluado 20, 30, 40 y 50 °C.

Resultados y Discusiones

3.1 Caracterización del relave.

3.1.1 Análisis granulométrico.

En la Fig. 1 se presenta la curva granulométrica del relave en estudio. Este análisis se realizó en duplicado para evaluar la reproducibilidad de los resultados. En la figura se incluyen los tamaños ultrafinos, los que fueron determinados vía analizador laser.

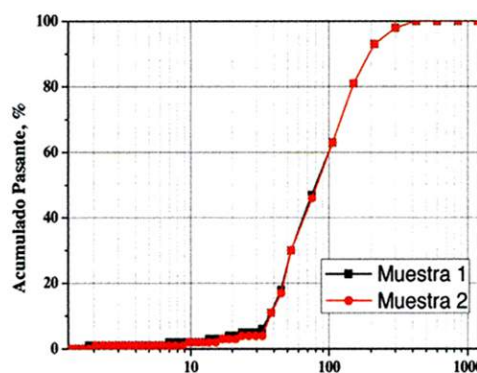


Figura 1. Análisis granulométrico del relave en estudio.

El análisis granulométrico indicó que la muestra posee un P_{80} de 148 μm , P_{50} 82 μm y P_{25} 50 μm . Con esta información se puede decir que el relave posee una granulometría fina, con un 29,7 % bajo la malla 200 ASTM (75 μm).

3.1.2 Gravedad específica.

En la tabla 1 se muestran los valores que permitieron calcular la gravedad específica mediante picnometría.

Tabla 1. Resultados gravedad específica.

Variables	Muestra 1, g	Muestra 2, g	Muestra 3, g
M	42,0	30,4	31,5
B	33,7	23,2	24,6
A	84,2	47,7	49,2
P	89,2	52,1	53,3
Gravedad específica, g/ml	2,52	2,57	2,46
Promedio, g/ml	2,5		

El análisis indicó que el relave posee una gravedad específica promedio de 2,5 g/ml.

3.1.3 Acidez.

Respecto a la acidez, el relave posee una concentración de ácido de $1,6 \times 10^{-7}$ mg/L y un pH de 9,3.

3.1.4 Análisis químico convencional.

En la tabla 2 se muestra el resultado del análisis químico convencional, el cual indicó que el relave posee 0,53% de cobre total, 0,47% de cobre soluble en ácido sulfúrico y 2,76% de hierro total.

Tabla 2. Resultado de análisis químico convencional del relave.

Análisis químico convencional Relave		
Cu total (%)	Cu sol (%)	Fe total (%)
0,56	0,47	2,76

Al realizar el balance de cobre con el dato de cobre soluble informado, se obtuvieron recuperaciones sobre el 100%, y considerando que ningún proceso es 100% eficiente, se decidió ajustar la ley de cabeza del relave. En la tabla 3 se muestra el resultado del ajuste realizado a la ley del relave.

Tabla 3. Resultado Cabeza Ajustada.

Análisis químico convencional Relave Ajustado		
Cu total (%)	Cu sol (%)	Fe total (%)
0,63	0,55	2,65

En los balances de cobre, que dan pie a las gráficas presentadas en este trabajo, se utilizó el valor de cobre soluble ajustado.

3.1.5 Difracción y Fluorescencia de Rayos X.

En la tabla 4 se presentan los compuestos identificados en el análisis de difracción por rayos X realizado a la muestra de relave.

Tabla 4. Resultado de análisis de difracción por rayos X.

Análisis por difracción de rayos X Relave	
Especie presentes	Composición
Hidrosilicato de Mg y Fe	$(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Nefelina	$\text{K}(\text{Na,K})_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$
Albita	$(\text{Na,Ca,Al})(\text{SiAl})_3\text{O}_8$
Cuarzo	SiO_2

El análisis indica la presencia de hidrosilicatos, aluminosilicatos y sílice, todos ellos altamente consumidores de ácido. Llama la atención que no se reporten especies de cobre, considerando que el relave proviene de procesos de recuperación de cobre y que ningún proceso es 100% eficiente. Esto se puede deber a que las especies de cobre presentes en el relave, se encuentren bajo el límite de detección del equipo y no alcancen a ser informadas.

En la tabla 5 se presentan los elementos identificados en el análisis de fluorescencia por rayos X. El elemento más abundante en el relave es el oxígeno, seguido por el silicio y el aluminio. Esto respalda el análisis de difracción, ya que informó la presencia de hidrosilicatos, aluminosilicatos y sílice.

Tabla 5. Resultado de análisis de fluorescencia por rayos X.

Análisis de fluorescencia por rayos X			
Elemento	Concentración (%)	Elemento	Concentración (%)
O	44,70	Mn	0,29
Si	20,00	S	0,09
Al	9,13	Ba	0,06
Ca	8,74	P	0,04
Na	5,26	Sr	0,03
Fe	5,21	Cl	0,02
K	1,80	Cr	0,02
Mg	1,78	Zr	0,02
C	1,42	Rb	0,01
Cu	0,92	Zn	0,01
Ti	0,44	Ge	0,005

3.1.6 Análisis Mineralógico.

Las especies mineralógicas presentes en el relave, se muestran en la tabla 6. De este análisis destacan las especies mineralógicas correspondientes a óxidos de cobre, ya que son las especies que se lixivian en ácido sulfúrico. Estas especies son la malaquita y la crisocola, las cuales representan el 0,74% del relave.

Tabla 6. Resultado de Análisis Mineralógico.

Especies	Formula química	% peso
Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	0,52
Crisocola	$(\text{Cu},\text{Al})_4\text{H}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,22
Calcopirita	CuFeS_2	0,42
Calcosina	Cu_2S	0,01
Covelina	CuS	0,01
Bornita	Cu_5FeS_4	0,07
Pririta	FeS_2	0,42
Magnetita	Fe_3O_4	0,04
Hematita	Fe_2O_3	0,41
Limonita	$\text{FeO}(\text{OH})n\text{H}_2\text{O}$	0,05
Rutilo	TiO_2	0,05
Ganga no metalica	-	97,78

3.2 Consumo de ácido.

Se utilizaron 11,04 g de ácido en 0,1 Kg de relave. Por lo tanto el consumo de ácido es de 110,4 g / Kg de relave lixiviado.

Considerando que luego de 1 hora a las condiciones señalas el cobre disuelto es 0,4446 g (valor determinado mediante análisis químico), se puede expresar el consumo de ácido en Kg de ácido / Kg de cobre disuelto el cual es 24,83.

Este análisis reveló que el relave consume mucho ácido. Esto se debe principalmente a la presencia de hidrosilicatos, aluminio-silicatos y sílice, especies minerales altamente consumidoras de ácido. También hay que considerar que el relave presenta un pH inicial de 9,3, por lo que requiere de mucho ácido para lograr las condiciones de lixiviación (pH 2).

3.3 Ensayos de Lixiviación.

3.3.1 Cinética de Lixiviación.

Esta prueba se desarrolló considerando que el consumo mínimo de ácido para lixiviar el cobre soluble presente en el relave es 110,4 g de ácido / Kg de relave lixiviado, valor determinado en la prueba de consumo de ácido. Por lo tanto y para asegurar las condiciones de lixiviación se agregó un exceso de ácido, trabajando finalmente con 111,46 g de ácido / Kg de relave, lo que en términos de concentración es cercano a 30 g/L de ácido.

En la figura 2 se presenta la gráfica de la prueba de cinética de lixiviación. Esta indica que la lixiviación del relave posee cinética tal que luego de 1 hora se obtienen recuperaciones cercanas al 80%.

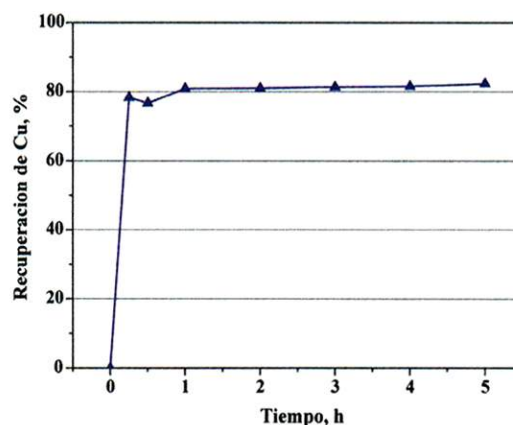


Figura 2. Prueba de cinética de lixiviación, utilizando una concentración de ácido de 30 g/L.

3.3.2 Efecto de la concentración de ácido.

Las concentraciones de ácido sulfúrico evaluadas fueron: 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L y 50 g/L. Se trabajó a una razón sólido/líquido 1/4 y a temperatura ambiente. En la figura 3 se muestra el efecto de lixiviar a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

Se puede observar que en las curvas de concentraciones 10 g/L y 20 g/L en un inicio existe disolución de cobre, lo cual se refleja en el gráfico con un aumento de la curva a medida que pasa el tiempo, pero luego la curva comienza a bajar. Esto se puede explicar en términos de las condiciones de trabajo, donde los pH

fueron 5,94 y 5,50 respectivamente. Claramente estos valores de pH de trabajo no son suficientes para alcanzar las condiciones de lixiviación y por lo tanto no se logra una adecuada recuperación de cobre y se promueve la precipitación de éste.

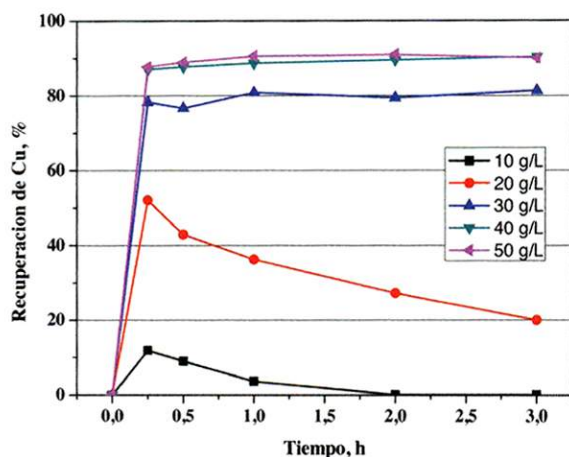


Figura 3. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la recuperación de Cu.

Esta condición mejora al trabajar con una concentración de 30 g/L, concentración que está por sobre la condición mínima de lixiviación que asegura una recuperación de cobre soluble.

En el caso de las curvas de 40 g/L y 50 g/L se observa que bajo estas condiciones se recupera más cobre soluble que al lixiviar con 30 g/L. Entre ellas no hay mayor diferencia en cuanto a recuperación, ambas llegan a recuperaciones de cobre soluble cercanas al 90%. Pero, considerando que al trabajar con mayor cantidad de ácido el costo de operación se incrementa, se recomienda lixiviar el relave a la menor concentración de ácido posible, que en este caso corresponde a 40 g/L.

3.3.3 Efecto de la razón sólido-líquido.

Estas pruebas se desarrollaron a una concentración de ácido de 40 g/L y a temperatura ambiente; por lo tanto además de mantener constante la granulometría, agitación y tiempo de lixiviación, se mantuvo constante la concentración de ácido y la temperatura. Las razones sólido/líquido evaluadas fueron: 1/4, 1/5, 1/6 y 1/8.

En la figura 4 se puede observar que las curvas son muy semejantes, por lo que en términos prácticos se

podría trabajar con cualquiera de las razones planteadas, pero en función de ir bajando el nivel del tranque de relaves se recomienda trabajar con la razón que tenga mayor masa de relave, que en este caso es la razón 1/4.

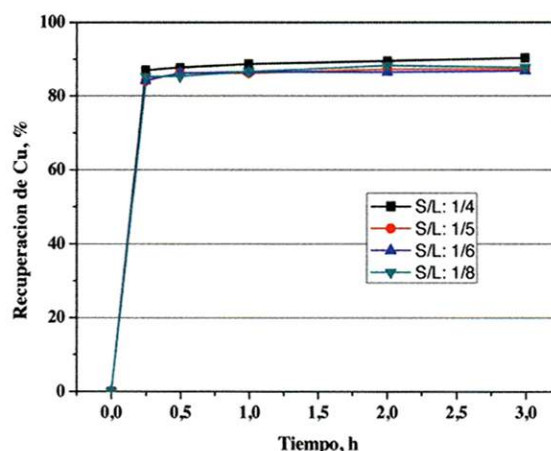


Figura 4. Efecto de la razón S/L en la recuperación de Cu.

3.3.4 Efecto de la temperatura.

Estas pruebas consideraron los resultados de las dos variables analizadas anteriormente, por lo que además de la granulometría, velocidad de agitación y tiempo de lixiviación, se mantuvo constante la concentración de ácido en 40 g/L y la razón sólido-líquido en 1/4. Las temperaturas evaluadas fueron: 20°C, 40°C, 60°C y 80°C.

En la figura 5 se puede observar que en términos de recuperaciones no existe mayor diferencia entre las curvas, debido a que este parámetro resultó ser independiente de la temperatura de trabajo, pero en términos prácticos es mejor trabajar a la menor temperatura posible, es decir, a temperatura ambiente.

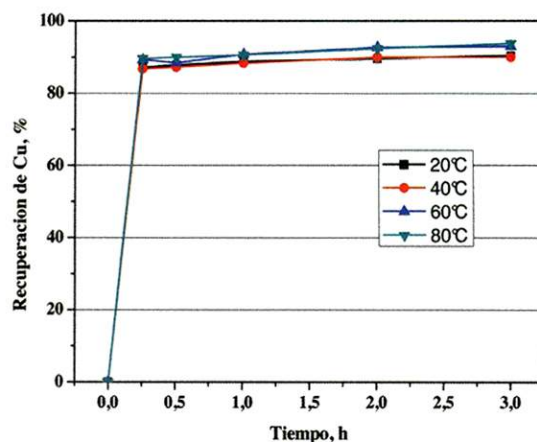


Figura 5. Efecto de la temperatura en la recuperación de Cu.

4. Conclusiones

- El relave estudiado posee granulometría fina con un P80 de 148 μm y un 29,7% bajo los 75 μm , gravedad específica de 2,5 g/ml y un pH de 9,8. Tiene ley de cobre soluble de 0,55% y se compone principalmente de hidrosilicatos, aluminosilicatos y sílice. Las especies minerales que potencialmente se lixivian son la malaquita y la crisocola.

- La prueba de consumo de ácido utilizando ácido sulfúrico de 98% de pureza, indicó que el relave presenta un alto consumo de ácido: 110,4 g de ácido sulfúrico grado / Kg de relave lixiviado, o bien 24,83 Kg de ácido / Kg de cobre disuelto.

- La cinética de lixiviación ácida del relave en estudio es tal que luego de 1 hora se obtienen recuperaciones de cobre soluble cercanas al 80%.

- Las condiciones óptimas para lixiviar el relave fueron: concentración de ácido sulfúrico de 40 g/L, razón sólido/líquido $\frac{1}{4}$ y temperatura ambiente. Con lo cual a un tiempo de 3 horas se logran recuperaciones de cobre soluble cercanas al 90%.

- Con este proceso se puede generar una solución rica en cobre de aproximadamente 1,3 g/L, la cual puede ser tratada en planta de óxidos ya existente vía extracción por solventes y electroobtención.

- La lixiviación ácida por agitación de relaves antiguos de flotación es una alternativa factible para recuperar cobre.

5. Referencias

- Antonijevic M., Dimitrijevic M., Stevanovic Z., Serbula S., Bogdanovic G., "Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching", *Journal of Hazardous Materials* 158(1), 2008, pp. 23-34.

- Arancibia A., "Caracterización y estudio de lixiviación ácida de relaves antiguos de flotación provenientes de División El Soldado - Anglo American Sur", Tesis de Ingeniería de Ejecución en Metalurgia, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, 2011.

- Chisakuta G., Banda M., Chabinga M., "Process Developments at Tailings Leach Plant", *Proceedings of The Third Southern Africa Conference on Base Metals*, 26-29 Junio 2005, Kitwe-ZAMBIA, pp.370-390.

- Montejó, E., "Acid leaching of tailings from El Cobre plant", *Proceedings of 6° Seminario Internacional de Hidrometalurgia del Cobre - Hydrocopper 2011*, 6-8 Julio 2011, Viña del Mar-CHILE, pp.36-38.

- Ramírez N., "Guía técnica de operación y control de depósitos de relaves", Servicio Nacional de Geología y Minería, Departamento de Seguridad Minera, 2007.

- Zhang J., Wu A., Wang Y., Chen X., "Experimental research in leaching of copper-bearing tailings enhanced by ultrasonic treatment", *Journal of China University of Mining and Technology* 18(1), 2008, pp. 98-102.