

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 847**

21 Número de solicitud: 202390189

51 Int. Cl.:

C22B 11/06 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

C22B 3/10 (2006.01)

C22B 3/22 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

12.05.2022

30 Prioridad:

12.05.2021 CL 1250-2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.01.2024

71 Solicitantes:

**CORPORACION NACIONAL DEL COBRE DE
CHILE (100.0%)
Huérfanos 1270
Santiago CL**

72 Inventor/es:

**LAGNO SÁNCHEZ, Felipe;
SALHE LEIVA, Carolina;
CARREÑO NAVARRO, Héctor y
JORDAN GUTIÉRREZ, Héctor**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **PROCESO DE TRATAMIENTO SECUENCIAL PARA LA LIXIVIACIÓN EN PILAS DE
SULFUROS PRIMARIOS Y SECUNDARIOS DE COBRE**

57 Resumen:

La presente solicitud de patente de invención se dirige a un proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre tales como Calcopirita, Bornita, Calcosina, Covelina u otros minerales sulfuros y mixtos de cobre. Específicamente, el proceso de tratamiento consiste en un tratamiento secuencial de mineral chancado con tamaño p80 menor a 38 [mm] (de preferencia bajo 19 [mm]), que se dispone en una pila dinámica o pila de lixiviación primaria, en que una vez lixiviado en la pila dinámica, el mineral es removido de la pila y trasladado a una nueva pila para ser sometido a un proceso de lixiviación secundaria en una pila permanente, en donde el proceso de lixiviación en todas sus etapas se realiza bajo concentraciones de ion cloro elevadas, $[Cl^-] > 40 \text{ g/L}$, lo que mejora la termodinámica y los equilibrios fisicoquímicos que se establecen las soluciones del proceso, lo cual genera beneficios importantes sobre el rendimiento metalúrgico de este tratamiento secuencial.

ES 2 957 847 A2

DESCRIPCIÓN

PROCESO DE TRATAMIENTO SECUENCIAL PARA LA LIXIVIACIÓN EN PILAS DE
5 SULFUROS PRIMARIOS Y SECUNDARIOS DE COBRE

ARTE PREVIO

La actividad química es un aspecto bien conocido, pero generalmente poco comprendido. En
10 términos muy simples, la actividad química puede considerarse como la "concentración real"
de alguna especie en una solución. Coeficientes de actividad (definidos como el coeficiente
por el cual la concentración real es multiplicada para obtener actividad) en sales de cloruro
presentan mayoritariamente valores más altos que los presentes en las sales de sulfato
correspondiente. Para la mayoría de las sales de sulfatos en solución, el coeficiente de
15 actividad medio ($\gamma_{\pm}$) disminuye bruscamente a medida que la *molalidad*, m (definida como kg
de soluto por kg de disolvente, y no debe confundirse con la molaridad, M , definida como el
número de moles de soluto por litro de solución), aumenta desde el valor ideal de 1.0 en
soluciones muy diluidas, tan bajas como 0.05. Por el contrario, el valor de $\gamma_{\pm}$ para la sal
equivalente en cloruro típicamente pasa a través de un mínimo de aproximadamente 0.5, a
20 una concentración de aproximadamente 0.5 y luego se eleva a más de 10M en soluciones de
cloruro altamente concentradas. El aumento de la temperatura disminuye la actividad del HCl,
presumiblemente porque la estructura del agua se descompone a niveles elevados de
temperaturas que hacen que el agua sea más básica. Sin embargo, este aumento de actividad
sigue siendo muy considerable.

25 El aumento en la actividad del HCl ha sido estudiado desde hace bastantes años, en particular
su variación cuando sales como NaCl, CaCl₂ o se agregan MgCl₂ a soluciones diluidas de
HCl. Por ejemplo, en el documento "*Direct leaching of sulfides: Chemistry and applications*"
(Peters, 1976), se estimó que la actividad de 2 m HCl en 3 m MgCl₂ o 3 m CaCl₂ es igual a la
30 actividad de 7 m HCl, siendo el aumento de la reactividad del HCl función de la concentración
de Cl. Asimismo, en el documento "*Measurement of the activity of electrolytes and the
application of activity to hydrometallurgical studies*" (Majima y Awakura, 1981), se señaló que
la actividad de 1 m HCl es 3 veces mayor en NaCl 1 M y 20 veces mayor en NaCl 3M que en
ausencia de sal añadida. Del mismo modo, la actividad de HCl 2M aumenta a 50 en NaCl 3M

o CaCl_2 1,5M, como se muestra en la figura 2. La actividad del agua (a_w) que es 1 por definición disminuye con un aumento en la concentración del electrolito como resultado de las interacciones ion-agua, la actividad del agua disminuye con la adición de HCl y otras sales de cloruro.

5

Referente a la fisicoquímica de soluciones cloruradas, específicamente en especies Cu(II):Cu(I) y Fe(III):Fe(II) , los procesos hidrometalúrgicos en medio cloruro toman en consideración la capacidad oxidante de los iones Fe(III) y Cu(II) para la oxidación de sulfuros metálicos a azufre elemental y en la alta estabilidad de los complejos metálicos de cloruro en solución. En el documento *"The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part 3"* (Miki y Nicol, 2010), se sugiere que la presencia de iones cloruro forma complejos con cobre y hierro estabilizando Cu(I) y dejando que Cu(II) actúe como oxidante. Al mismo tiempo Cu(I) puede reaccionar con Fe(III) generando más Cu(II) y Fe(II) . Fe(II) entonces es re-oxidado a Fe(III) . Esto es muy dependiente de la concentración de cloruro ($[\text{Cl}] > 3\text{M}$). Estos trabajos sugieren que ambos iones participan en las reacciones de oxidación. Sin embargo, la capacidad de lixiviación del ion cúprico es mayor que la del ion férrico, ya que el ion cúprico tiende a regenerarse con mayor facilidad en presencia de oxígeno y ion férrico.

10

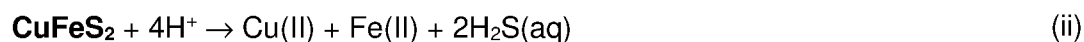
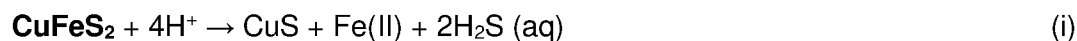
15

Los resultados de especiación iónica, para ambientes comúnmente encontrados en operaciones hidrometalúrgicas, confirman que las especies dominantes de los iones férrico y ferroso son FeCl^{2+} y Fe^{2+} hidratado. Para $[\text{Cl}] < 0.5\text{M}$, Cu^{2+} hidratado y CuCl^{2+} son las especies iónicas predominantes para las especies cúpricas y cuprosas. Por otro lado, at $0.5\text{M} < [\text{Cl}] < 3\text{M}$, CuCl^+ and CuCl_3^{2-} son las especies dominantes para los iones cúpricos y cuprosos respectivamente.

20

25

Relativo a la disolución no-oxidante/oxidante de calcopirita, el mecanismo ha sido propuesto por diferentes investigadores en la literatura y que se representarían en las siguientes reacciones químicas:



30

El $\text{H}_2\text{S(aq)}$ generado por las reacciones anteriores sería rápidamente oxidado, en presencia de iones Cu(II) , Fe(III) y la presencia de oxígeno de acuerdo a:



La primera ventaja de el reposo térmico salino es que se realiza bajo altas concentración de Cl, y está bien reportado en la literatura el efecto que este tiene sobre la actividad del ion H^+ (a_{H^+}) y la formación de complejos Cl-Cu, permitiendo y favoreciendo las reacciones (i), (ii), (iii), es decir; la disolución ácida no oxidante, seguida por la oxidación del S^{2-} .

A medida que se aumenta la temperatura la disolución de los minerales sulfurados de cobre es controlada cinéticamente por la reacción química. A más altas temperaturas la disolución requiere baja energía de activación para romper los enlaces de las moléculas y por lo tanto se produce especies mineralógicas más solubles. Adicionalmente, altas concentraciones de cloruro en solución permiten que el ion cuproso, Cu(I), sea termodinámicamente estable por la formación de complejos Cl-Cu(I) en solución permitiendo – desde un punto de vista termodinámico – la reacción (v) y al menos parcialmente las reacciones siguientes:



En el documento CL 2007-1356 se describe un procedimiento hidrometalúrgico para recuperar cobre en estanques desde minerales de sulfuro de cobre tales como bornita, calcosina, calcopirita, covelina y enargita. La lixiviación se efectúa en presencia de oxígeno disuelto y el potencial de la superficie del mineral se mantiene por debajo de 600 mV (vs. SHE). El procedimiento incluye los pasos de lixiviar al mineral en una pulpa de cloruro ácido o pulpa mixta de cloruro / sulfato, en presencia de oxígeno disuelto, manteniendo el potencial de la superficie del mineral como ya se indicó, para causar la disolución del sulfuro de cobre desde la pulpa.

La diferencia respecto de la presente invención radica en que en el documento CL 1356-2007 no se describe un proceso en el cual se efectúe un tratamiento en etapas al sulfuro de cobre, de manera de favorecer una activación del mineral en una etapa de reposo térmico y una posterior lixiviación bajo un mecanismo no oxidante.

El registro CL 48.695 describe un procedimiento para recuperar cobre desde un material, en una pila, que contiene un mineral de sulfuro de cobre, que comprende los pasos de lixiviar el material con una solución lixividora que contiene cloruro ácido o con una solución lixividora mixta compuesta por cloruro / sulfato, en presencia de oxígeno disuelto y manteniendo el

potencial de solución en la superficie del mineral dentro de un rango de 550 mV a 600 mV porque se controla la relación Cu(II) a Cu(I) en la solución lixivadora, para causar disolución del mineral de sulfuro de cobre, y recuperar cobre desde la solución. Este documento se diferencia de la solicitud porque no describe un proceso en el cual se efectúe un tratamiento en etapas al sulfuro de cobre, de manera de favorecer potencialmente una activación del mineral en una etapa de reposo térmico y y no incluye un paso para controlar la relación Cu(II) a Cu(I).

El documento CL 2015-3477 describe un método de lixiviación de cobre a partir de una pila de mineral que es irrigada con una solución de lixiviación, que incluye al menos una etapa de reposo seguida de una etapa de irrigación, en el que durante la etapa de irrigación se aplica al mineral una solución de lixiviación que contiene iones cloruro a una velocidad mayor que durante la etapa de reposo, y durante la etapa de irrigación la concentración de iones cloruro de la solución de lixiviación es de entre 100 gramos por litro y 190 gramos por litro, y en que la etapa de reposo tiene una duración de 20 horas a 50 días en orden a aumentar la disolución del mineral. Este documento se diferencia de la presente invención porque no se describe un procedimiento secuencial que contemple una etapa lixiviación primaria de mineral: química – oxidante; en que luego se lleve a cabo una etapa excavación de ripios y adición de salmuera-saturada en correa, para luego dejar reposar los ripios, este nuevo reposo permite que el ácido y el cloruro estén en mayor tiempo en contacto con el ripio para reaccionar con el mineral (ripio) resultando en un mayor tiempo de interacción sólido-líquido. Para finalmente llevar a cabo una etapa de lixiviación secundaria de ripios: química – oxidante.

El documento CL 2016-1188 describe un proceso de cuatro etapas que contemplan la adición de solución recirculada en el proceso de aglomeración; adición de calor al mineral sulfuro primario y/o la solución en la etapa de curado con temperatura mayor que 30°C y menor que 60°C; adición de calor al mineral o calentamiento de soluciones en la etapa de lixiviación en pilas con solución que contiene solución recirculada a temperatura mayor que 30°C y menor que 60°C.; y lavado en pilas con solución de refinado a continuación del proceso anterior de lixiviación en pilas. Este documento se diferencia de la invención porque no se describe un proceso secuencial que contemple una etapa lixiviación primaria de mineral: química – oxidante; en que luego se lleve a cabo una etapa de excavación de ripios y adición de salmuera-saturada en correa, para luego dejar reposar los ripios y finalmente llevar a cabo una etapa de lixiviación secundaria de ripios: química – oxidante.

Otra diferencia fundamental con respecto a la patente de invención CL 2016-1188, es que, durante el primer reposo, se realiza un aumento de temperatura, con fuentes externas -aire calentado y sobresaturado- para asegura un primer reposo térmico a alta temperatura.

- 5 La ventaja fundamental de la presente invención radica en que se lleva a cabo un proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre tales como Calcopirita, Bornita, Calcosina, Covelina u otros minerales sulfuros y mixtos de cobre, en el que se dispone en una pila dinámica o pila de lixiviación primaria con una etapa primera etapa de reposo térmico en que una vez lixiviado en la pila dinámica, el mineral
- 10 es removido de la pila y trasladado a una nueva pila para ser sometido a un proceso de lixiviación secundaria en una pila permanente, en donde el proceso de lixiviación en todas sus etapas se realiza bajo concentraciones de cloruro elevadas, $[Cl] > 40 \text{ g/L}$, lo que impacta fuertemente en la termodinámica y en lo equilibrios fisicoquímicos que se establecen las soluciones del proceso, lo cual genera beneficios importantes sorprendentes sobre el
- 15 rendimiento metalúrgico de este tratamiento secuencial.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1: representa una vista ilustrativa del proceso de tratamiento de sulfuros de la invención.

- 20 Figura 2: representa un gráfico de la Actividad del HCl en función de la concentración de cloro (Majima & Awakura, 1981).

Figura 3: Curvas cinéticas de extracción de cobre, mineral sulfuro primario de cobre.

Figura 4: Curvas cinéticas de extracción de cobre a en proceso secuencial de lixiviación primaria y (reposo inicial), mineral calcopirita.

25

DESCRIPCION DE LA INVENCION

- La invención consiste en un proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre tales como Calcopirita, Bornita, Calcosina, Enargita
- 30 u otros minerales sulfuros, el cual comprende un tratamiento en etapas al sulfuro de cobre, de manera de favorecer una activación del mineral bajo un mecanismo no oxidante - oxidante donde el medio acuoso se ajusta a altas concentraciones de cloruro ($[Cl] > 1 \text{ M}$) para aumentar considerablemente el coeficiente de actividad medio del HCl ($\gamma_{\pm}$) y disminuir actividad del agua (a_w). El proceso de la invención contempla las siguientes etapas:

- a) Etapa (I): Mezcla de Mineral con salmuera ácida (no-saturada) (no necesariamente estaría saturada). (1)
- b) Etapa (II): Reposo Térmico. (2)
- c) Etapa (III): Lixiviación Primaria de Mineral: Química – Oxidante (3)
- 5 d) Etapa (IV): Excavación de Ripios y adición de salmuera-saturada en correa. (4)
- e) Etapa (V): Reposo de Ripios (5)
- f) Etapa (VI): Lixiviación Secundaria de Ripios: Química – Oxidante. (6)

10 El cobre producido se concentra en solución PLS (solución de lixiviación cargada, por sus siglas en inglés) es extraído mediante técnicas conocidas de extracción por solventes y electroobtención. Una vista ilustrativa del proceso de tratamiento de sulfuros se presenta en la Figura 1. El detalle de cada una de las etapas se describe a continuación:

Etapa (I): Mezcla de Mineral con salmuera ácida (no-saturada)

15 Se adiciona salmuera ácida no saturada sobre un mineral de cobre chancado. La adición se realiza en sistemas convencionales sobre el mineral que se transporta en correa (*conveyors belts*) para su disposición en una pila dinámica o de lixiviación primaria. La adición de salmuera considera los siguientes criterios:

- Obtener una humedad del material que se apila entre 5 a 10% - de preferencia 8%.
- 20 • La salmuera deberá tener una concentración de Cl entre 100 g/L a 200 g/L, de preferencia entre 150 a 200 g/L
- Concentración de Cu(T) por sobre 1,0 g/L.
- Concentración de Fe(T) por sobre 1,0 g/L
- Ácido sulfúrico se adiciona para asegurar entre el 30% a 80% del consumo de ácido
- 25 sulfúrico estequiométrico del mineral, H_2SO_4 , del mineral

La preparación de esta salmuera ácida no saturada o parcialmente saturada en cloro (Cl) se realiza en estanque de disolución (estaque agitado) mezclando:

- Sales de cloro del tipo: NaCl, KCl, $MgCl_2$, o alguna sal o salmuera que contenga altas concentraciones de ion cloro.
- 30 • Solución intermedia (ILS, por sus siglas en inglés) o refino, que contiene los iones de Cu y Fe disueltos.
- Ácido sulfúrico concentrado

La mezcla de estos reactivos para formar la salmuera, en particular la incorporación de ácido sulfúrico podría generar un aumento de temperatura por las reacciones exotérmicas que se

producen y esto aunada a la eventual evolución de HCl(g) por lo que se incorpora un sistema de captación de gases de tipo *scrubber*, torres de lavado de gases o similares.

La principal ventaja de este método de contacto salmuera-acido-mineral sobre correas son:

- No se requiere tambor aglomerador
- 5 • No genera reacciones exotérmicas sobre la correa
- Asegura una adecuada mezcla
- Controla la emanación de gases clorhídricos

Etapa (II): Reposo Térmico

La mezcla mineral-salmuera se dispone sobre carpetas en una **pila dinámica** de lixiviación o
 10 **pila primaria** de lixiviación. Una vez que el material ha sido apilado se inicia un proceso de reposo térmico que se caracteriza principalmente por la adición de calor externo insuflando aire saturado calentado dentro del lecho con el objetivo de mantener y/o llevar la temperatura del mineral a valores entre 30°C a 80°C . El flujo de aire saturado -en la etapa de reposo térmico- debe ser de superior a $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$, de preferencia mayor a $1 \text{ Nm}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$.

15 El tiempo de reposo térmico puede variar ente 10 a 60 días dependiendo del tipo de mineral, pero valores medios son entre 25 a 50 días. El mineral en la pila se cubre en sus superficies y talud para evitar pérdidas agua (por evaporación) y calor en esta etapa de reposo térmico no hay riego en la superficie de la pila o corona, durante este tiempo el mineral es cubierto para evitar la evaporación de agua, se logra mantener una humedad del mineral apilado
 20 constante entre un 6 a 10%.

En términos prácticos este proceso de reposo térmico se realiza con una solución *virtualmente* estancada y se ha encontrado que este reposo térmico genera sorprendentes beneficios para el rendimiento global del proceso de lixiviación de minerales sulfurados de cobre mejorando sustancialmente la cinética de disolución y la recuperación de cobre en el proceso global y la
 25 mayor permeabilidad líquida y gaseosa que adquiere el lecho del mineral. Bajo estas condiciones – dado el estancamiento de soluciones - de mecanismo que se favorecería la disolución **ácida o no-oxidante** de los sulfuros de Cu más refractarios.

Como se mencionó anteriormente esa etapa de reposo térmico, muestra importantes mejoras en la permeabilidad -líquida y gaseosa – del lecho de mineral. Este reposo térmico se realiza
 30 en conjunto con una solución de altas concentraciones de Cloro, $[\text{Cl}] > 100 \text{ [g/L]}$, con la consecuente disminución en la *actividad del agua* – $a_w \ll 1$ - [Senanayake y Muir; 2003], lo que inhibe la disolución de silicatos, por la deshidratación *química* de estos, haciendo estas fases más insolubles permitiendo formar mejores *enlaces* entre las arcillas más finas y las partículas de mineral. La mayor temperatura favorece la hidrólisis de los distintos iones y también la
 35 deshidratación. Este reposo térmico prolongado ha mostrado una baja formación de

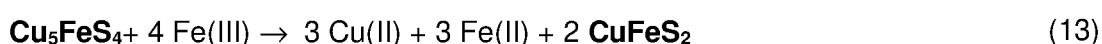
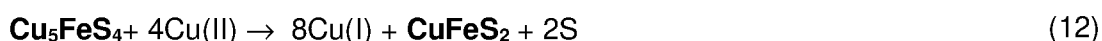
hidróxidos u oxi-hidroxidos amorfos o levemente cristalinos, esto sería explicado a que durante este periodo se favorecería la nucleación o la transformación hacia fases más cristalinas, fenómeno conocido como regla de *Stranki* [Blesa and E. Matijevic, 1989]

5 Etapa (III): Lixiviación Química - Oxidante

Una vez finalizado el proceso de reposo térmico, se inicia una etapa de riego convencional, similar a los utilizados ampliamente en la hidrometalurgia del Cu, este riego se realiza primero con una solución intermedia de lixiviación (ILS) que se caracteriza por tener concentraciones de cloro superiores a 25 [g/L] pero menores a 100 [g/L]. La solución ILS deberá contener también iones Cu y Fe en solución de manera de permitir la lixiviación-oxidación férrica y cúprica de los sulfuros de cobre. En esta etapa se ha observado que se produce la disolución principal de los sulfuros secundarios de cobre originalmente presentes en el mineral, así como también aquellas fases *sintéticas* que se han formado por efecto de las reacciones químicas (1), (3), (7) y (8) previamente descritas. Las principales reacciones químicas serían entonces [Petersen and Dixon, 2007; Miki et al, 2010]:



Parcialmente, los sulfuros primarios de cobre (calcopirita y bornita) reaccionan con los iones cúprico y férrico, de acuerdo con las siguientes reacciones probables:



La lixiviación química oxidante, considera la aireación de la pila que mediante un sistema de aireación que se dispone en la base de la pila solo por encima de una capa de drenaje. La tasa de aireación de 0,45 Nm³/h·m², pero podría oscilar entre 0,15 y 0,85 Nm³/h·m² dependiendo de la ley del mineral de cobre. Esta aireación se realiza para favorecer la oxidación de los iones Cu(I) y Fe(II):



Estas reacciones asegurarían la *continua* oxidación de los iones cuproso y ferroso asegurando la oxidación eficiente de los sulfuros de cobre (reacciones 8 a 15).

La Etapa (III) de lixiviación química-oxidante, se realiza con un riego continuo de solución ILS por un periodo de tiempo ente 20 a 60 días, seguido por un riego con solución refino que puede ser en un modo continuo o un modo riego-reposo para permitir una oxidación/aireación natural del lecho de mineral por un periodo de tiempo entre 30 a 60 días. Las etapas de reposo intermedia durante esta etapa, deben realizarse nuevamente incorporando calor externo, insuflando aire saturado calentado dentro del lecho con el objetivo de mantener y/o elevar la temperatura del mineral a valores entre 30°C a 40°C. De la misma forma que la etapa II, el flujo de aire saturado -en la etapa de reposo térmico- debe ser de superior a 0,5 Nm³/ h·m², de preferencia mayor a 1 Nm³/ h·m².

Esta etapa finaliza con un drenaje de entre 3 a 10 días para disminuir la humedad del mineral a un valor cercano a 6% (porcentaje en peso)

Etapa (IV): Excavación de Ripios y adición de salmuera-saturada en correa.

Se ha encontrado que el proceso de lixiviación química-oxidante en medio cloruro alcanza una suerte de *plateau* o *meseta* que normalmente se presenta entre 80 a 150 días una vez iniciado el reposo térmico, esto puede ser atribuido a una suerte de pasivación de los sulfuros primarios (calcopirita). Esta pasivación se produce por formación de una capa alrededor de la superficie del mineral, ya sea una capa de azufre elemental, una capa de óxido de hierro o una capa de un sulfuro menos reactivo que la calcopirita [Hackl et al. 1995; Lui et al., 2017]

Durante el proceso de excavación del mineral lixiviado o ripio, y previo a su disposición en una pila permanente o pila de lixiviación secundaria se adiciona sobre correa una salmuera sobre-saturada en cloro a una razón de 0,5 a 3 kilogramos de salmuera por tonelada de ripio o mineral lixiviado. La salmuera se prepara mezclando refino o agua de proceso y alguna sal de cloro (NaCl, KCl, MgCl₂, u otra sal) con el objetivo de estar sobre-saturada en cloro, es decir, una concentración de Cl entre 300 a 600 g/L, de preferencia 500 g/L. La preparación se realiza en un estanque agitado-sellado similar al de preparación de salmuera no-saturada.

Etapa (V): Reposo de Ripios

El ripio es depositado en una pila permanente. El proceso de tratamiento secuencial de sulfuros continuo, con un nuevo reposo – no riego -, pero en este caso el reposo se realiza por un tiempo desde 45 a 90 días, de preferencia 60 días, donde ocurrirían similares reacciones a las reportadas en la etapa II de reposo térmico.

Etapa (VI): Lixiviación Secundaria de Ripios: Química – Oxidante.

La lixiviación química oxidante de ripios se favorece por en presencia de oxígeno. Sin embargo; una eventual aireación (entre pisos o basal) de la pila permanente es poco rentable,

principalmente por la menor ley del ripio, razón por la cual la presente invención propone realizar una aireación por convección natural al favorecer un modo riego-no riego para permitir una oxidación/aireación natural del lecho de mineral por un periodo de tiempo entre 50 a 300 días.

5

EJEMPLO

Mineral

Como ejemplo para esta aplicación se utilizó un mineral conteniendo mayoritariamente sulfuros primarios de cobre con ley de cobre total de 0,33%. El cobre contenido en la muestra puede aproximarse a: 64% en la forma de calcopirita; 19% en la forma de bornita; 7% en la forma de calcosina y un 10% como crisocola.

El mineral fue chancado a 100% bajo 1 ½ pulgada, 80% bajo ¾ pulgadas

Las pruebas experimentales de lixiviación se realizaron en columnas tubulares de 1 m de altura y 15 cm de diámetro, con capacidad para 27 kg de mineral.

Reposo Térmico

En una etapa inicial, pre-acondicionamiento, el mineral se puso en contacto con 1,6 L de una salmuera ácida (humedad 7%), mezcla de agua, solución de ILS, sal industrial de cloruro de sodio y ácido sulfúrico concentrado, con concentraciones de cobre total 1 g/L, hierro total 5 g/L, ácido 150 g/L y cloruro 180 g/L.

La mezcla mineral-salmuera fue cargada en las columnas de 1m y sometidas a un reposo térmico entre 35°C – 45°C durante 30 días.

Lixiviación Química Oxidante

Posteriormente seguido por una etapa de riego con solución de ILS con concentraciones de cobre total 1,4 g/L, hierro total 5 g/L, ácido 17 g/L y cloruro 85 g/L, por un periodo de 30 días en régimen continuo, seguido de un riego alternado con refino (cobre total 0,2 g/L, hierro total 5 g/L, ácido 17 g/L y cloruro 85 g/L) cuyos resultados se presentan en la siguiente Figura 3

En la Figura 3 se incluyeron los resultados de dos pruebas adicionales correspondientes al caso base de la lixiviación química ácida (sin reposo térmico, sin adición de salmuera y sin cloruro en las soluciones de riego) y al caso de lixiviación clorurada con reposo a temperatura ambiente.

Estos resultados demuestran que al establecer una temperatura entre 35°C y 45°C durante el período de reposo inicial del mineral en pila, se logra aumentar la extracción de cobre en con respecto al caso a temperatura ambiente, tanto en los minerales de bornita como de calcopirita.

Estos resultados demuestran que, al establecer una mayor temperatura durante el período de reposo inicial del mineral en pila, se logra aumentar la extracción de cobre en con respecto al caso a temperatura ambiente.

5 **Etapas de lixiviación secundaria.**

A partir de los ripios generados en la lixiviación primaria, se tomaron 25 kg donde se simulaban las condiciones del proceso de lixiviación secundaria incorporando al ripio 90 mL de una salmuera sobre-saturada (alrededor 500 g/L de Cl), con un período inicial de reposos de 45 días seguido por un periodo de riego con refino (cobre total 0,2 g/L, hierro total 5 g/L, ácido 10 17 g/L y cloruro 85 g/L) durante 15 días en régimen continuo, seguido de un riego alternado durante 70 días, todo a temperatura ambiente controlada a 22°C y cuyos resultados se presentan en la Figura 4.

Estos resultados experimentales demuestran que en una segunda etapa de lixiviación salina 15 de ripio en botaderos se alcanzarían entre 7 y 9 puntos adicionales de extracción de cobre, dependiendo de la zona de mineral, ya sea mayoritariamente calcopirita.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre tales como Calcopirita, Bornita, Calcosina, Covelina u otros minerales sulfuros y mixtos de cobre, que mejora la termodinámica y los equilibrios fisicoquímicos que se establecen las soluciones del proceso, lo cual genera beneficios importantes sobre el rendimiento metalúrgico de este tratamiento secuencial. CARACTERIZADO porque comprende las siguientes etapas:

- mezclar el mineral con una salmuera ácida (no-saturada); en donde esta salmuera se adiciona en sistemas convencionales sobre el mineral que es transportado en correa para su disposición en una pila dinámica de lixiviación (1);
- dejar reposar la mezcla mineral-salmuera sobre carpetas y en dicha pila dinámica de lixiviación o pila primaria de lixiviación, efectuar un reposo térmico prolongado que comprende la adición de calor externo insuflando aire saturado calentado dentro del lecho (2);
- someter a lixiviación primaria de mineral: Química – Oxidante (3), en la cual se efectúa una etapa de riego convencional, en donde este riego se realiza primero con una solución intermedia de lixiviación (ILS) con concentraciones de cloro superiores a 40 [g/L] pero menores a 100 [g/L] y con concentración de Cu y Fe(T) mayores a 1 [g/L] y posteriormente con solución de refino con concentraciones de cloro superiores a 40 [g/L] pero menores a 100 [g/L];
- llevar a cabo una etapa de excavación de mineral lixiviado (ripios) y adición de salmuera-saturada en correa (4), en que previo a su disposición en una pila permanente o pila de lixiviación secundaria de la etapa f), se adiciona sobre dichos ripios dispuestos en correa una salmuera *sobre-saturada* en cloro a una razón de 0,5 a 3 kilogramos de salmuera por tonelada de ripio o mineral lixiviado;
- dejar reposar dichos ripios en una pila permanente, generando un nuevo reposo sin riego por un tiempo de 45 a 90 días (5); y
- someter a una lixiviación secundaria dichos ripios (6), la cual es una lixiviación química – oxidante que contempla un modo riego no-riego para favorecer la aireación por convención natural en dicha pila permanente.

2. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha salmuera de la etapa (1) se mezcla hasta obtener una humedad del material a apilar entre 5 a 10%.
3. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha salmuera de la etapa (1) tiene una concentración de Cl entre 100 a 200 g/L.
4. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha mezcla mineral-salmuera de la etapa (1) tiene una concentración de Cu(T) por sobre 1,0 g/L.
5. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha mezcla mineral-salmuera de la etapa (1) tiene una concentración de Fe(T) por sobre 1,0 g/L.
6. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque comprende la adición en dicha etapa (1) de ácido sulfúrico entre el 30 a 80% del consumo estequiométrico del mineral.
7. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha salmuera de la etapa (1) comprende sales de cloro del tipo: NaCl, KCl, MgCl₂, o alguna sal o salmuera sólida que contenga altas concentraciones de Cloro.
8. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha mezcla de la etapa (1) comprende solución de proceso ILS, que contiene los iones de Cu y Fe disueltos.
9. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha mezcla de la etapa (1) comprende ácido sulfúrico concentrado.

10. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque durante el reposo térmico (2) se incorpora aire saturado que es insuflado dentro del lecho para mantener la temperatura del mineral a valores entre 30°C a 60°C.
11. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 10, CARACTERIZADO porque el flujo de aire saturado en la etapa de reposo térmico (2) debe ser de superior a 0,5 Nm³/ h·m², de preferencia mayor a 1 Nm³/ h·m².
12. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el tiempo de reposo térmico de la etapa (2) varía entre 10 a 60 días dependiendo del tipo de mineral.
13. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque la humedad del mineral apilado en reposo térmico (2) se mantiene constante entre un 6 a 10%.
14. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha etapa de reposo térmico (2) se realiza en conjunto con una solución de altas concentraciones de Cloro, 100 g/L < [Cl] < 200 [g/L].
15. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha solución ILS de la etapa (3) ILS comprende iones Cu y Fe en solución de manera de permitir la lixiviación-oxidación férrica y cúprica de los sulfuros de cobre.
16. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1 CARACTERIZADO porque

posterior a la lixiviación química oxidante en riego con ILS, se puede someter a un nuevo reposo térmico intermedio.

- 5 17. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 16, CARACTERIZADO porque el tiempo de reposo térmico intermedio varía entre 5 a 15 días dependiendo del tipo de mineral.
- 10 18. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 16, CARACTERIZADO porque dicha etapa de reposo térmico intermedio se realiza en conjunto con una solución de altas concentraciones de ion cloruro, $[Cl] > 25 [g/L]$.
- 15 19. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 16, CARACTERIZADO porque el reposo térmico intermedio se realiza con aire calentado que es insuflado dentro del lecho para mantener la temperatura del mineral a valores entre 30°C a 60°C.
- 20 20. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 16, CARACTERIZADO porque el reposo térmico intermedio puede realizarse sucesivas veces, intercalando con etapas de lixiviación química oxidante, durante el tiempo que el mineral se encuentre dispuesto sobre la pila dinámica.
- 25 21. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha de lixiviación primaria de mineral química-oxidante (3), se realiza con un riego continuo de solución ILS por un periodo de tiempo ente 20 a 60 días, seguido por un riego con solución refino que comprende un modo continuo o un modo riego-no riego.
- 30 22. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha de lixiviación primaria de mineral química-oxidante (3) finaliza con un drenaje de ente 3 a 10 días para disminuir la humedad del mineral a un valor cercano a 6%.
- 35 23. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque

dicha salmuera sobre saturada de la etapa (4) se prepara mezclando refino o agua de proceso y alguna sal de cloro como NaCl, KCl, MgCl₂ u otra sal, de modo de estar sobre-saturada en cloro a una concentración de Cl entre 300 a 600 g/l.

- 5 24. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 25, CARACTERIZADO porque dicha concentración de Cl es de 500 g/l.
- 10 25. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque la etapa de reposo de ripios (5) se efectúa por un tiempo desde 45 a 90 días, de preferencia 60 días.
- 15 26. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque la etapa de lixiviación secundaria de dichos ripios (6), se realiza en un modo riego-no riego para permitir una oxidación/aireación natural del lecho de mineral por un periodo de tiempo entre 30 a 300 días.
- 20 27. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha etapa de lixiviación secundaria de ripios (6) contempla una aireación natural mediante técnicas de intermitencia de riego-reposo.
- 25 28. Proceso de tratamiento secuencial para la lixiviación en pilas de sulfuros primarios y secundarios de cobre de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque dicha aireación de la pila se lleva a cabo mediante un sistema de aireación que se dispone en la base de la pila y solo por encima de una capa de drenaje.

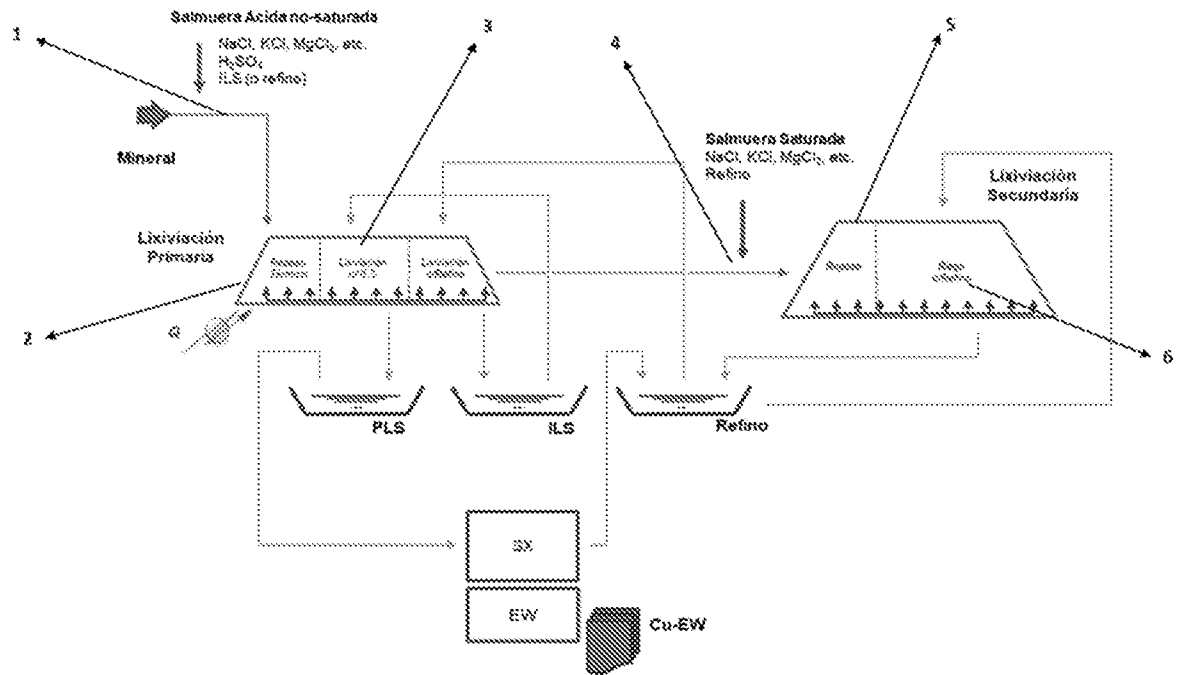


Fig. 1

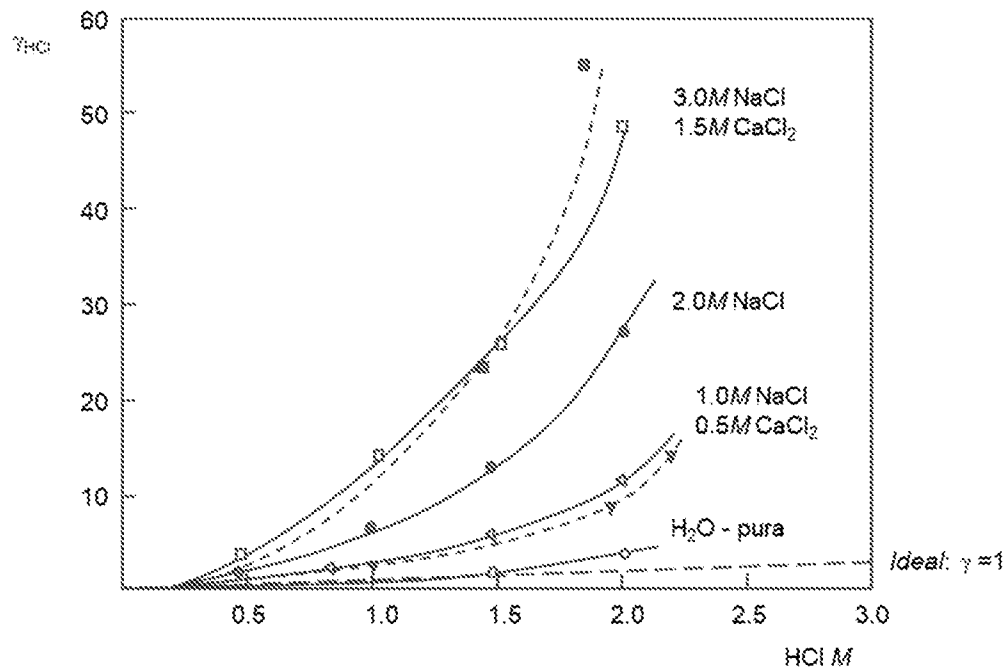
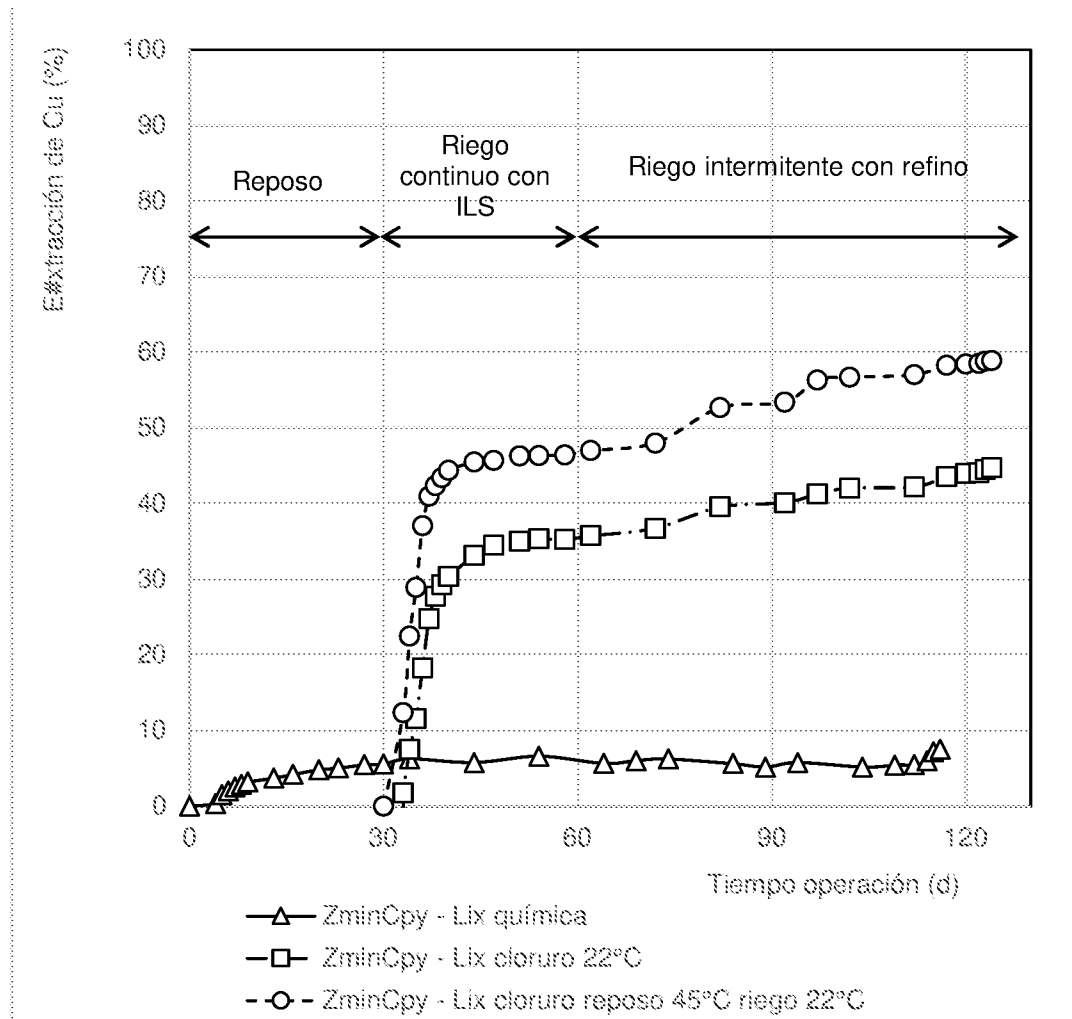


Fig. 2

Fig. 3

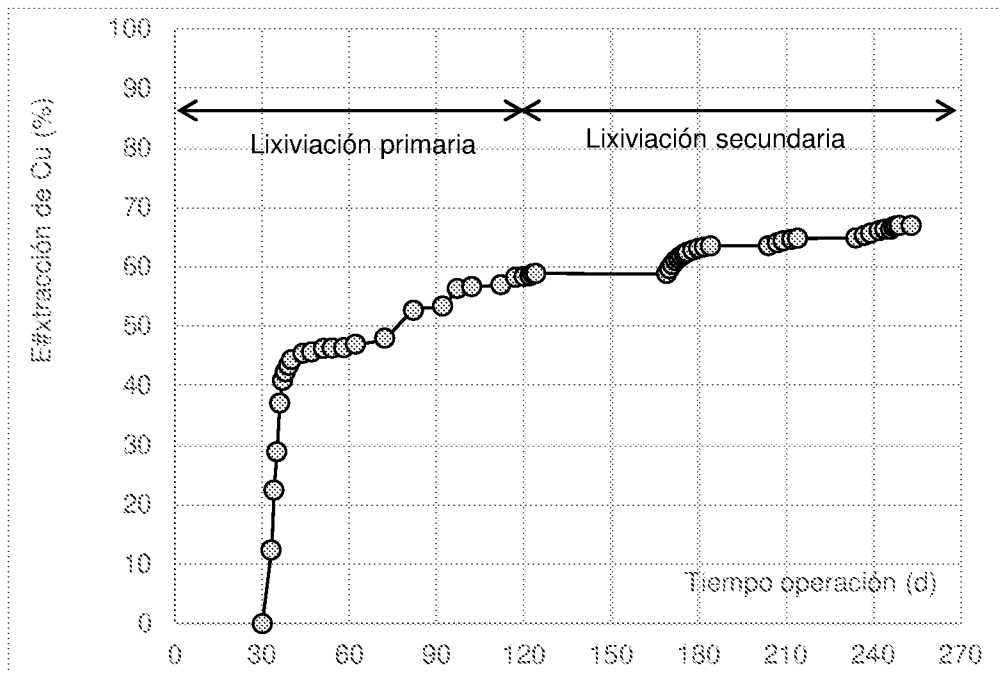


Fig. 4