

EXPERIENCIAS DE USO DE AGUA DE MAR EN HIDROMETALURGIA

Jorge Ipinza, Dr. Sc.

Ingeniero Civil Metalúrgico
Académico Depto. de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales
Universidad Técnica Federico Santa María
jorge.ipinza@usm.cl

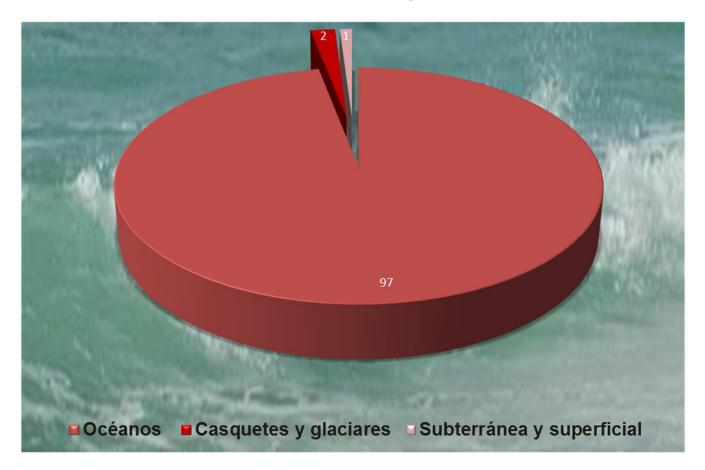






Escasez del recurso agua

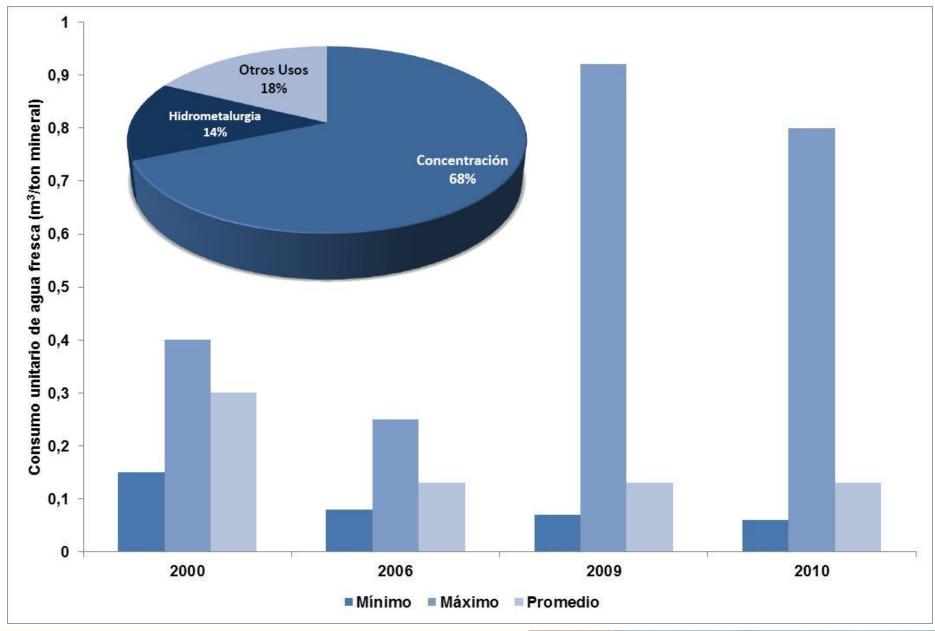
El agua dulce disponible no supera el 3%. La industria minera usa cerca del 2% del agua empleada por el hombre.













"La mediana minería en el año de la innovación"

12 DE AGOSTO SHERATON, SANTIAGO HOTEL & CONVENTION CENTER





Antecedentes de LX en medio cloruro

- Mantos Blancos (Chile), en 1961 lixivia en pilas mineral atacamita y crisocola. Aglomerando en correa con NaCl. Logra 90% extracción de cobre; consumo ácido: 3 kg H₂SO₄/kg cobre. La solución rica contenía 35-40 g/L Cu, 25-35 g/L Cl⁻ y 2-3 g/L H₂SO₄.
- Planta Broken Hills Associated Smelters Pty. Ltd. para el tratamiento de la mata de cobre derivada de un alto horno puesta en operación en 1984, fue la primera planta de SX, habilitada para tratar una solución de lixiviación de ácido sulfúrico con un contenido cercano a 1 M de ion cloruro.
- Planta de Tocopilla (Chile), puesta en operación en 1987, lixivia su mineral de cobre usando agua de mar y posteriormente SX.
- La Planta Lince (Chile), que entró en operaciones a fines de 1991, supera los problemas de transferencia de cloruro a EW, produciendo cátodos grado A desde un PLS con un alto contenido de ion cloruro.







"La mediana minería en el año

Antecedentes de LX en medio cloruro

- Minera Michilla (Chile), lixivia su mineral (óxidos y sulfuros secundarios) usando agua de mar y CaCl₂ en medio ácido sulfúrico.
- Planta Chapi del Grupo MILPO (Perú), a fines del 2005, lixivia minerales de cobre secundario, usando altas concentraciones de cloruro en solución de ácido sulfúrico (Proceso Chapi-LIX).
- Proyecto Antucoya (Chile), después de los estudios experimentales, (2010-2011) decide lixiviar su mineral de limonitas de cobre, óxidos verdes y mixtos, usando agua de mar.
- Otros proyectos que utilizan el agua de mar en sus procesos son:
 - . Chile: Las Luces, Mantos de la Luna
 - . **Australia**: BHP RAVENSTHORPE Níquel (lixiviación)







Antecedentes de LX en medio cloruro

División Pampa Norte de BHP Billiton, en los últimos 2 años estudia a nivel industrial la adición de cloruro de sodio en sus minerales mixtos.

Enami, por varias décadas ha lixiviado sus minerales usando aguas de pozo con alto contenido de cloruro.









EL AGUA DE MAR

Todos los cloruros son solubles, excepto los de Ag+, Pb²⁺, Cu+ y Hg₂²⁺

Tabla Composición del agua de mar (CRC, 1993).

Elemento	Concentración		
Cloruro	19,0 g/l		
Sodio	10,5 g/l		
NaCl	29,5 g/l		
Magnesio	130 ppm		
Azufre total	885 ppm		
Calcio	400 ppm		
Potasio	380 ppm		
Bromuro	63 ppm		
Yoduro	60 ppb		
Aluminio	10 ppb		
Hierro	10 ppb		

Densidad específica (a 15 °C)	kg/m³
Agua de mar	1030
Agua desalada (1 pase en OR)	1000
Diferencia	3%

Viscosidad (a 15 °C)	Cps
Agua de mar	1.210
Agua desalada (1 pase en OR)	1.122
Diferencia	8%

Como referencia:

- (1) La densidad del PLS varía entre 1.050 y 1.200 kg/m³.
- (2) La viscosidad del PLS está en el rango de 1.2 a 6.0 cps.











CI-



USO DEL AGUA DE MAR EN LA HIDROMETALURGIA

(-)

 Mg^{2+}

K+

Ca²⁺

SO₄²⁻

ÓXIDOS DE COBRE Crisocola, tenorita, cuprica, atacamita

Copper Wad, copper pitch, malaquita

SULFUROS DE COBRE " Calcosina, covelina, bornita

Calcopirita, enargita





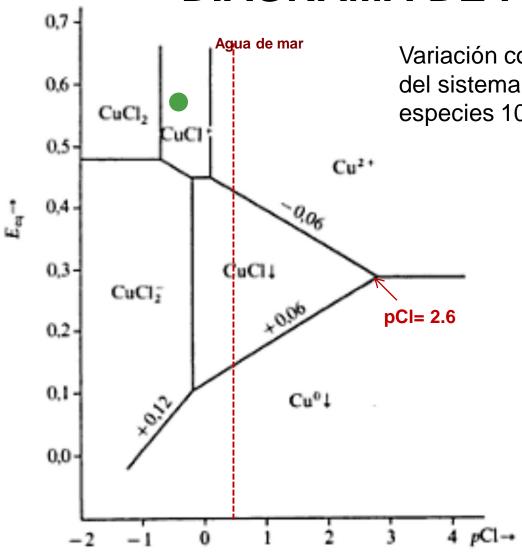








DIAGRAMA DE PORBAIX



Variación con el **pCI** del potencial de equilibrio del sistema del cobre. Concentraciones de especies 10⁻² M (0.6 g/L Cu²⁺) y 25 °C.

$$E_{agua de mar} = 0.25 V/ENH$$

 Condiciones operación Milpo (sulfuros).

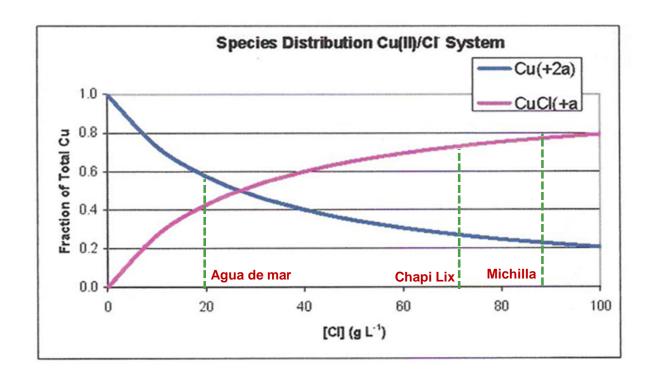








ESPECIACIÓN SISTEMA Cu-CI-H₂O



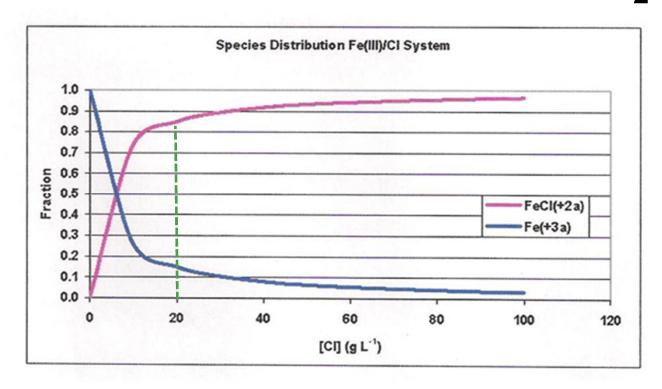
Distribución de la fracción molar de especies de cloruros cúpricos a 25°C, [Cu(II)]: 1,18 x10⁻² M en función de la concentración g/l de cloruro. (Velásquez L-D. Y., 2009).







ESPECIACIÓN SISTEMA Fe-CI-H₂O



Agua de mar (20 g/L de Cl⁻ o 30 g/l aprox. NaCl)+ H₂SO₄:

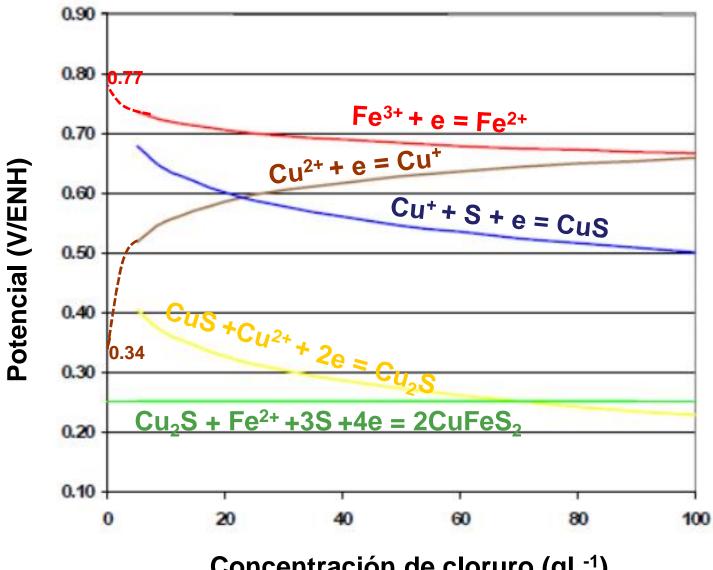
$$[FeCI]^{2+}_{(aq)} > [FeCI_2]^{1+}_{(aq)} >> [Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)}$$











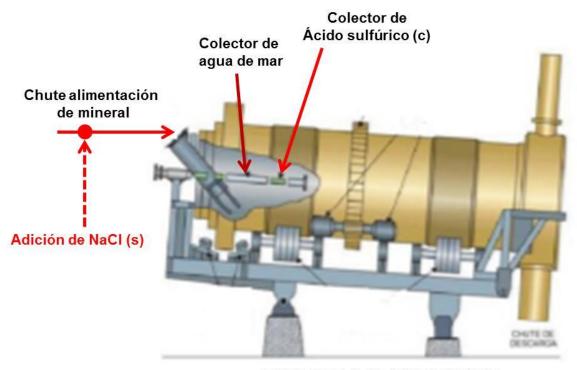
Concentración de cloruro (gL⁻¹)

Organiza

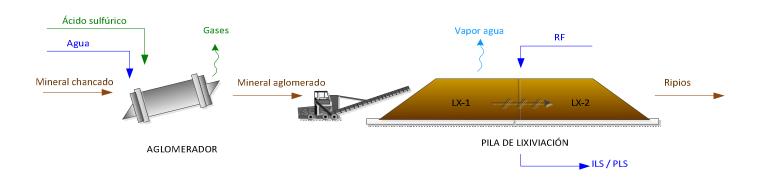








TAMBOR AGLOMERADOR





"La mediana minería en el año de la innovación"

12 DE AGOSTO SHERATON, SANTIAGO HOTEL & CONVENTION CENTER





REACCIONES PROBABLES

N°	Reacción	K	pKa ⁽¹⁾
1	$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$	2.4 x 10 ⁶	-6.62
2	$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{-2-}$	1.0 x 10 ⁻²	1.99
3	$HCI = H^+ + CI^-$	1.0 x 10 ⁹	-9

⁽¹⁾ Cuanto mayor es la fuerza de un ácido, menor es su valor de pKa.

En relación al H₂SO₄, se puede considerar que solamente la primera disociación del ácido sulfúrico contribuye de forma significativa al aporte de protones a la disolución.

Solubilidad: 359 g/l H₂O (25 °C) 1080 g/l H₂O (25 °C) NaCl (s) + H₂SO_{4 (aq)}
$$\Leftrightarrow$$
 NaHSO_{4 (aq)} + **HCl** (g) 2 NaCl (s) + H₂SO_{4 (c)} \Leftrightarrow Na₂SO_{4 (s)} + **2 HCl** (g)

Esta última reacción también puede producir desprendimiento de Cl_{2 (q)}







CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN

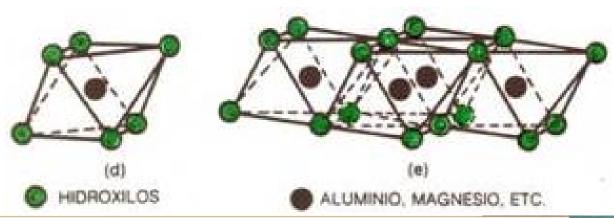
- En medio cloruro-ácido sulfúrico la velocidad de disolución del cobre puede incrementarse de 3 a 5 veces la velocidad en medio sulfato.
- Altas velocidades de disolución de la calcopirita se han medido a bajos potenciales, en el rango de 450 a 650 mV/ENH (Peters, 1976; Third et al., 2000; Hiroyoshi et al., 1997; 2001).



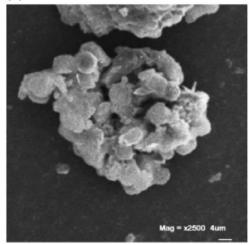


CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN

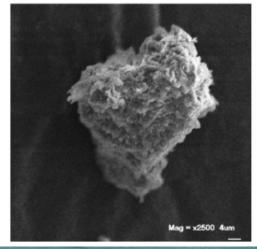
- En medio sulfato la formación de azufre no conductor y estructuras cristalinas de jarosita semi-conductor (diodos o pares n-p) podrían limitar la transferencia electrónica y con ello su cinética.
- Las arcillas pueden intercambiar algunos aniones de la solución.







(b) Sin NaCl

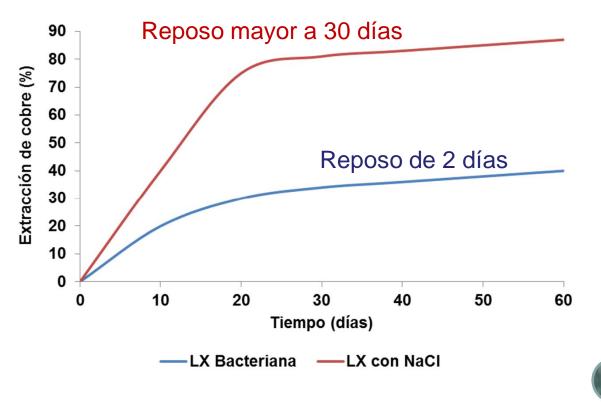


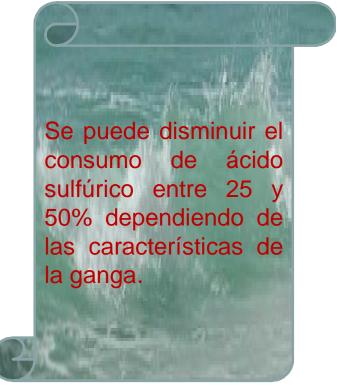






CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN





Lixiviación con 60 g/L de CI- en refino de mineral de calcosina.

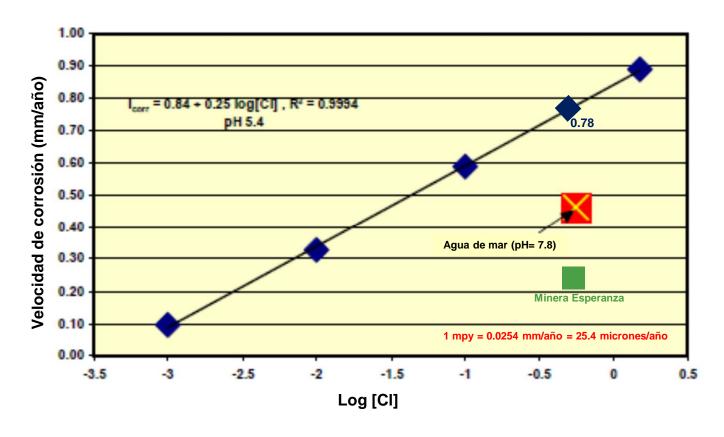








CORROSIÓN EN MEDIO CLORURO



La adición de inhibidores químicos en **MESP** permitió reducir la corrosión de 16 a 10 mpy (dosis de 1200 kg/día de ortofosfato de cinc).

Su meta es reducir la tasa de corrosión a 8 mpy.

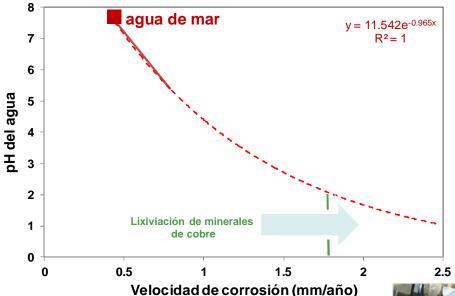








CORROSIÓN EN MEDIO CLORURO



Velocidad de corrosión proyectada en función del pH de la solución (agua de mar acidificada)

Corrosión por picado de piezas de acero inoxidable en contacto con solución refino en Milpo (Perú)





"La mediana minería en el año de la innovación"

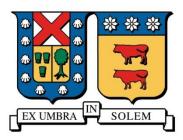


CONCLUSIONES

- El agua de mar y en general las soluciones de cloruro mezcladas con ácido sulfúrico permiten lixiviar óxidos y sulfuros de cobre.
- Este medio posee significativas ventajas para el tratamiento de óxidos de cobre complejos o gangas reactivas.
- La corrosión de este medio es una oportunidad para buscar las mejores soluciones y trabajar preventivamente desde el diseño de los proyectos.







EXPERIENCIAS DE USO DE AGUA DE MAR EN HIDROMETALURGIA

Jorge Ipinza, Dr. Sc.

Ingeniero Civil Metalúrgico
Académico Depto. de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales
Universidad Técnica Federico Santa María
jorge.ipinza@usm.cl





