



UNIVERSIDAD ANDRÉS BELLO
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ciencias de la Tierra

“EXTRACCIÓN SINÉRGICA DE ELEMENTOS DE VALOR DESDE UNA MUESTRA DE RELAVE”

Tesis de pregrado para optar al título de Ingeniero Civil en Metalurgia.

Autor: Marcelo Ignacio Adasme Valdés

Profesor Guía: Dra. Romina Cayumil Montecino

Santiago de Chile, 2019



AGENDA

- Introducción
- a) Materias Primas Críticas
- b) Uso Predominante Co
- c) Relaves
- Objetivos
- Procesos de Tratamiento y Recuperación de Metales
- a) Secado y Tamizado
- b) Tostación
- c) Lixiviación Agitada
- Desarrollo Experimental
- Resultados y Análisis
- Discusión
- Conclusiones



INTRODUCCIÓN – MATERIAS PRIMAS CRITICAS



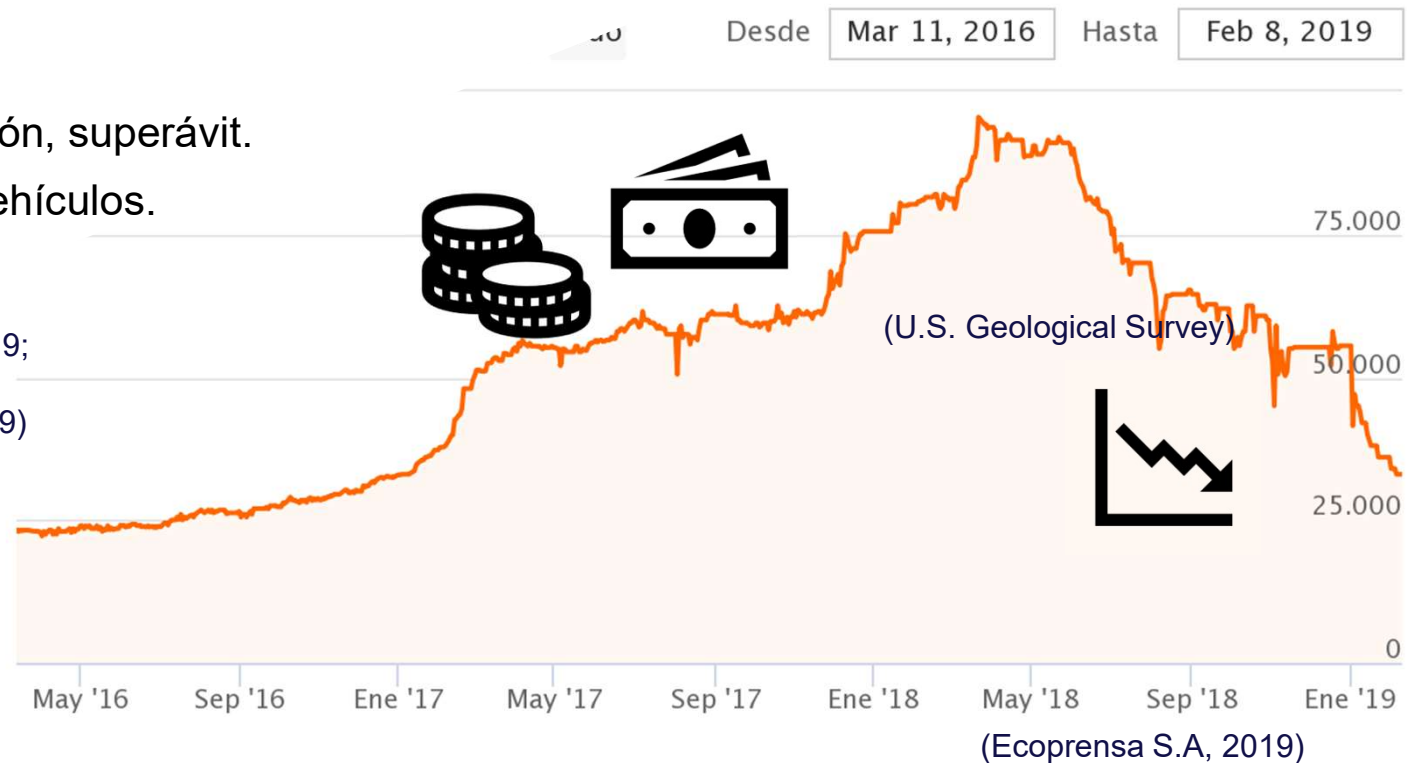
1. Agotamiento de recursos a nivel global.

Ej: Materia Prima: Co USD/t

2. Condiciones precarias de trabajo, auditoría al suministro. (Amnesty, 2017)

3. Aumento de producción, superávit.
Y caída de venta vehículos.

(Garay & Cantallopts, 2019;
Ojea, 2019;
Payne & Zhdannikov, 2019)



INTRODUCCIÓN – MATERIAS PRIMAS CRÍTICAS



1. Se declara, List of Critical Raw Materials

**NORTHERN¹²⁷
CoBALT**

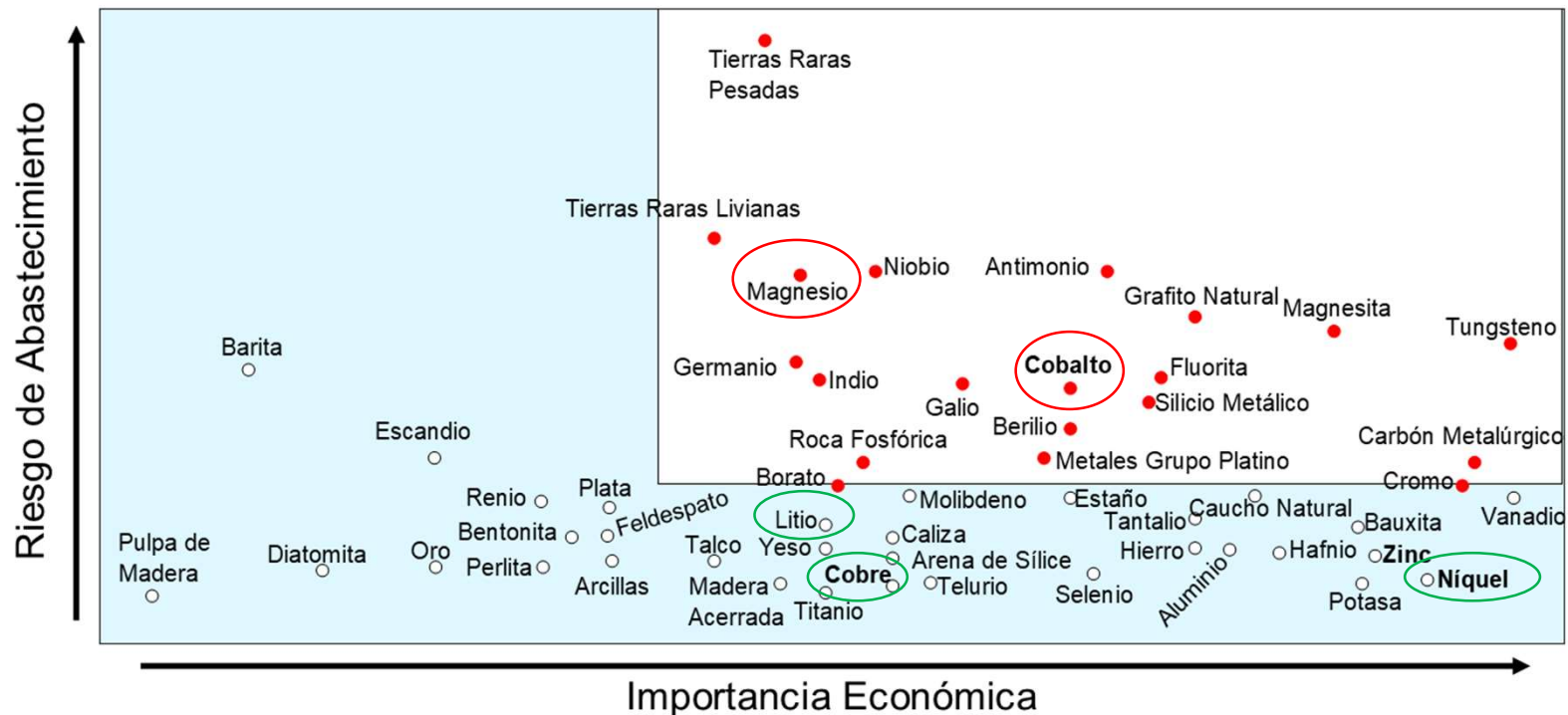
100 – 200 ppm
Cobalt.

(European Commission, 2017; CRM, 2015; Lara et al., 2018)

(Schwarz, 2018;
Millán, 2018;
Chilean Cobalt Corp, 2018)



25.000 ton/a para 2020 (<15% producción)



INTRODUCCIÓN



1. Cobalto: “Habilitador de tecnología”

Excepcional resistencia a $\uparrow T^\circ$ y corrosión.

(Donaldson & Beyersmann, 2012;
U.S. Geological Survey, 2018)



3. Electromovilidad, Aerogenerador, entre otros



INTRODUCCIÓN – USO PREDOMINANTE DE Co



5. Objetos que toman vida con E! eléctrica

- Auto eléctrico

(Fuentes, 2018;
Moreno, 2018b;
Ojea, 2019;
Payne & Zhdannikov, 2019)

5 Kg Co

40-80 Kg Li

80-85 Kg Cu

10 años

↓t carga

↑volt

↑J/kg



(Volkswagen, 2019;
Acciona, 2019)

- Baterías ion-Li

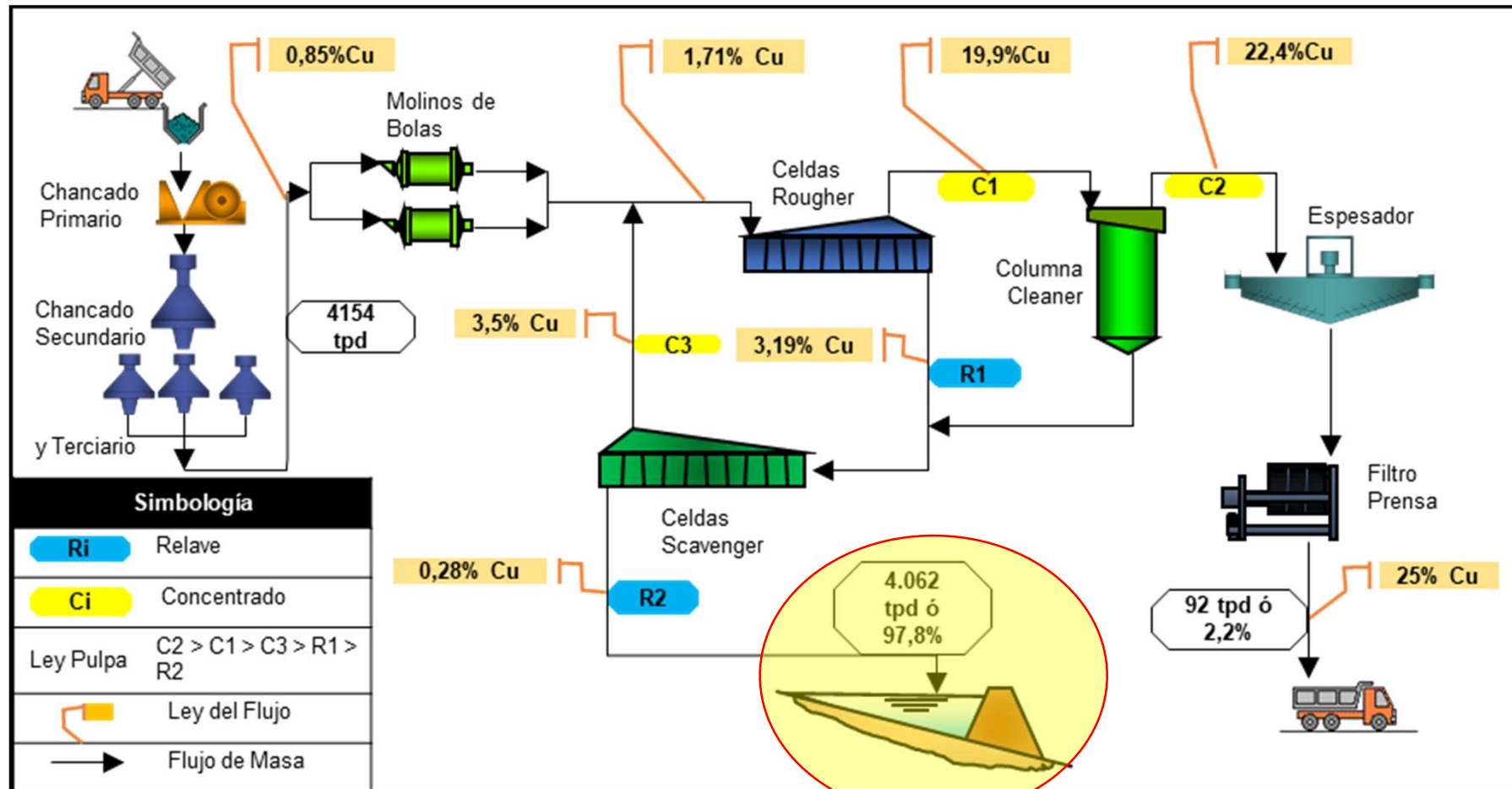
Rec. > 99%

(Cayumil & Adasme, 2019;
Kang et al., 2010;
Mantuano et al., 2006)



INTRODUCCIÓN - RELAVES

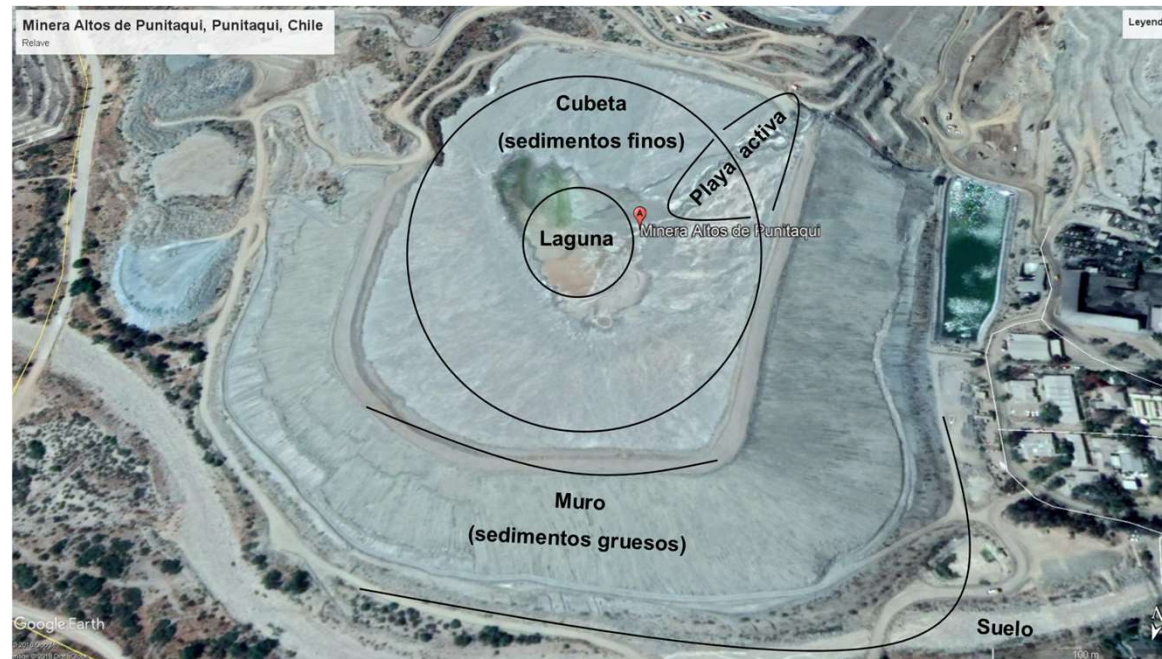
- Contexto para yacimientos chilenos, se ignoraba presencia de Cobalto.
- Proceso no atiende a cobalto





INTRODUCCIÓN - RELAVES

- En Chile preocupación por pasivos ambientales.
- **Peligros.** (Beylot & Villeneuve, 2017; Mallea, 2013)
- **Estudios:** Potenciales elementos y minerales de interés. (AMTC, 2018; Programa Alta Ley, 2018)
- Catastro: ~10.600 Mt, 740 depósitos. **Geoquímica.** (SERNAGEOMIN, 2016a, 2016b, 2018b, 2018b)
- Muestra de Cubeta en: Coquimbo, Punitaqui = 190 ppm Co; Atacama, Tierra amarilla y Diego de Almagro con 98 y 88 ppm Co, respectivamente. (Townley et al., 2017; Chávez, 2017)



NORTHERN¹²⁷
CoBALT



OBJETIVOS

Objetivo General

Recuperar Co y otros metales desde una muestra de relave mediante **proceso piro-hidrometalúrgico**.

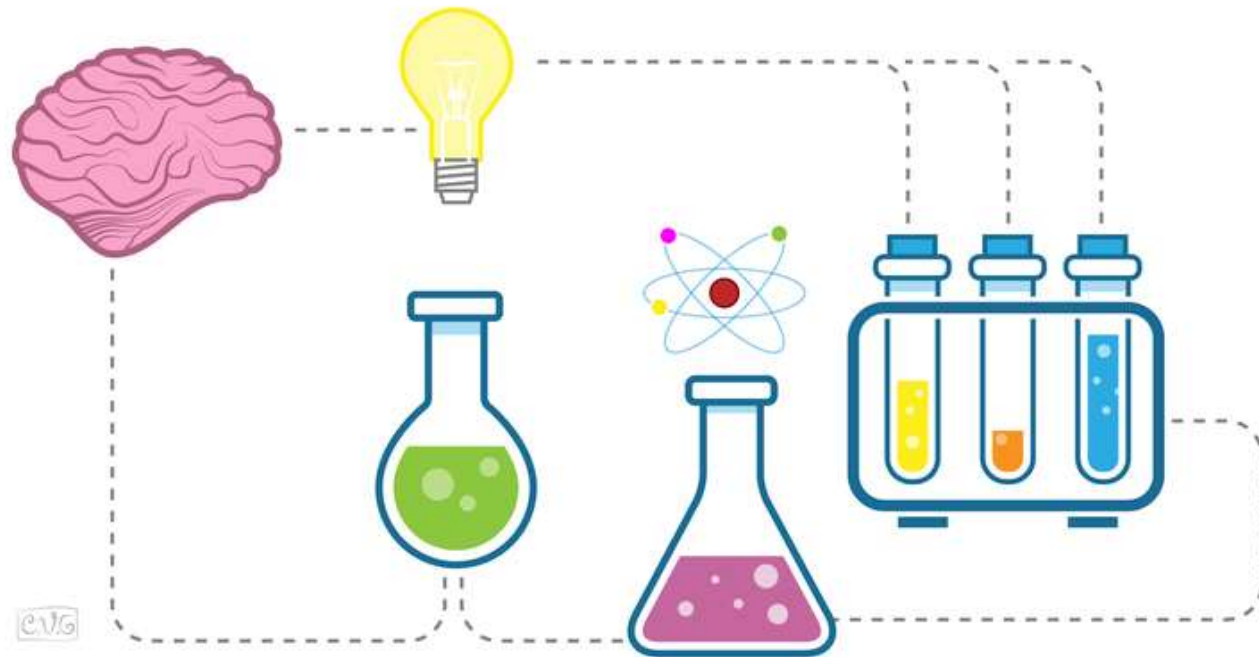
Objetivos Específicos de Investigación

- Estudiar oxidación de minerales en **Software HSC Chemistry**.
- Estudiar **recuperación** de Co y otros metales desde **otras fuentes**.
- Identificar los **parámetros para extraer** Co y otros metales.

Objetivos específicos de experimentación

- Utilizar muestra de relave fresco enviado por Minera Altos de Punitaqui.
- Determinar **granulometría** de la muestra.
- Aplicar proceso de **tostación**.
- Aplicar proceso de **lixiviación**.
- Analizar e interpretar **concentraciones metálicas** obtenidas en los productos de cada proceso.

PROCESOS DE TRATAMIENTO Y EXTRACCIÓN DE METALES



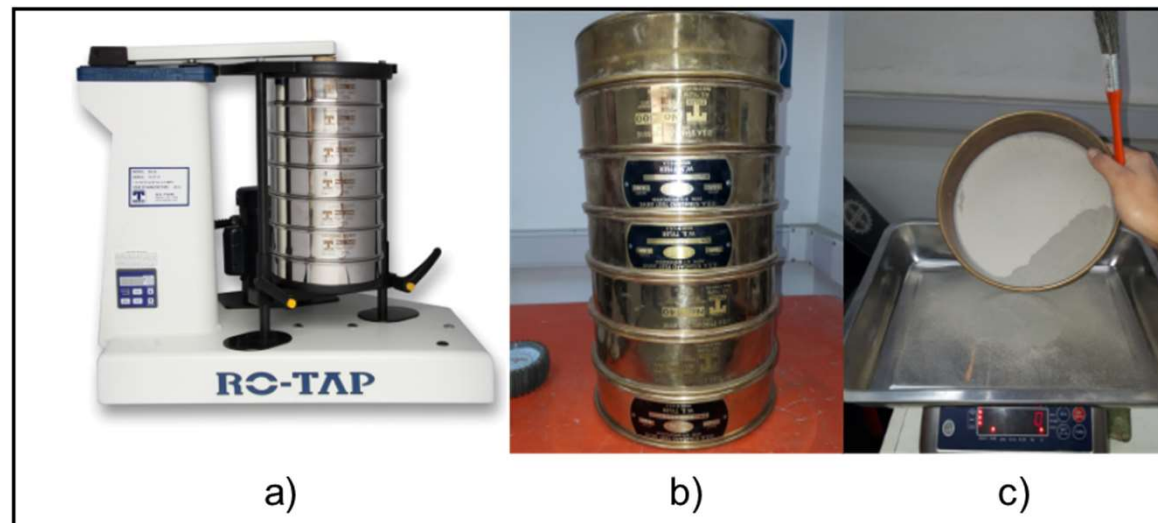


SECADO

- Determinado por conveniencia del proceso aguas abajo.
- Ej: Horno Fusión Flash
- Ej: Caso de investigación

TAMIZADO

- Procedimiento que separa material particulado.
- Se clasifica el material



a) obtenida de “Laval Lab Inc.”, modelo “Ro-Tap® de W.S. Tyler™” b) y c) fotos propias.



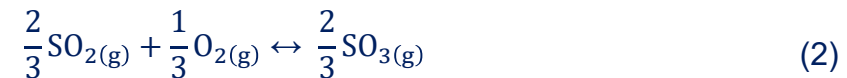
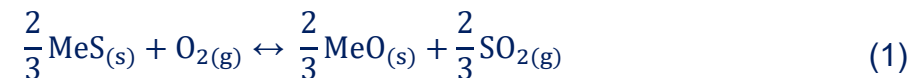
TOSTACIÓN – BASES TEÓRICAS

Un proceso para oxidar, sulfatar, carburar, clorurar, entre otros efectos.

En este caso se pretende Sulfatar.

(Daneshpajooch & Mozdianfard, 2018; Ingraham & Kerby, 1967; Vignes, 2011; Yorio et al., 2006)

Me: Co, Ni, Cu, Zn, Fe, Mg, Mn



✓ Base de Tostación
(Reacciones)



(Palperi & Aaltonen, 1971; Rogozhnikov, Tropnikov, Mamyachenkov, & Dizer, 2017).



Sulfuros de mayor grado: $\text{MeS}_2 \rightarrow \text{MeS}$ y $2\text{MeS}_2 \rightarrow \text{M}_2\text{S}_3$.

TOSTACIÓN – AFINIDAD O₂



Energía libre de formación de óxidos.

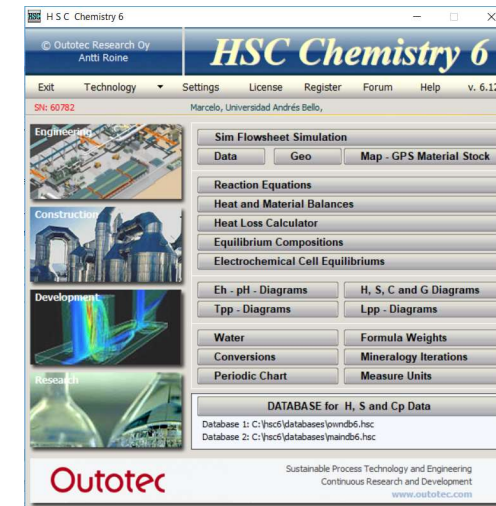
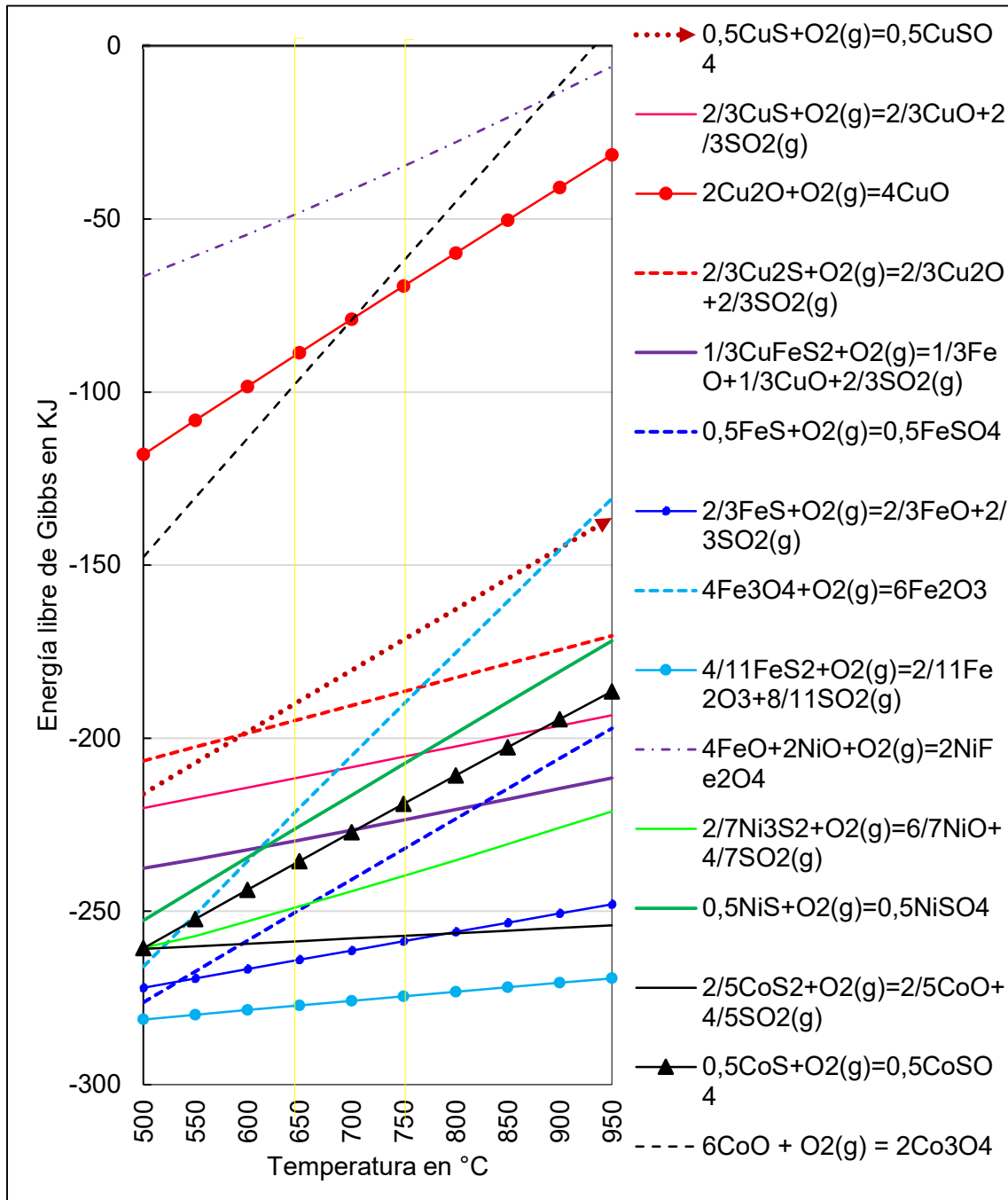
1 mol de oxígeno

Cobre: **Gama del rojo**

Hierro: **Gama del azul**

Níquel: **Gama del verde**

Cobalto: **Gama del negro**



Elaboración propia, con datos de Software HSC Chemistry.

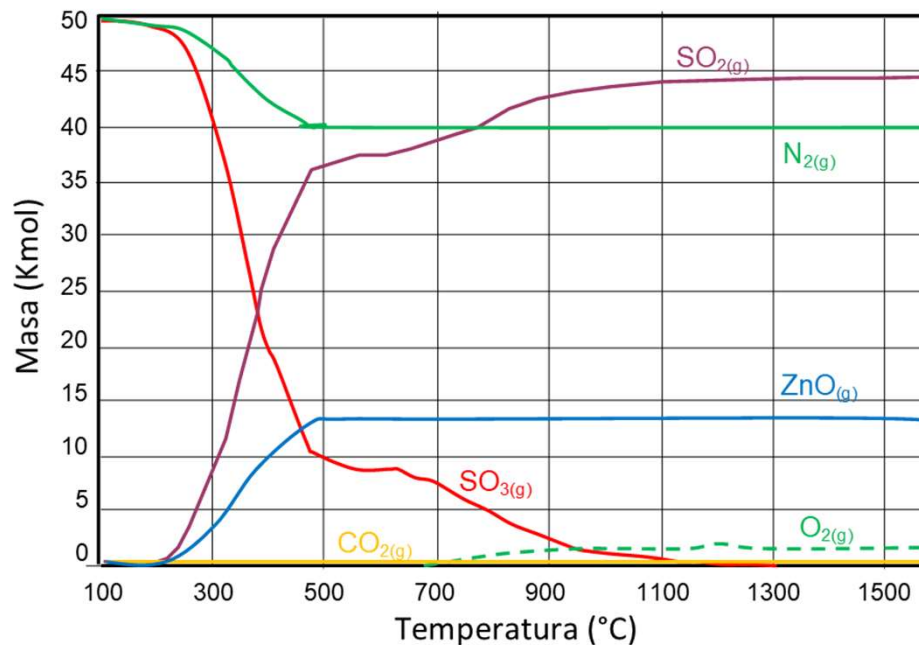


TOSTACIÓN – INFLUENCIA DE VARIABLES

1. Temperatura
 - ✓ Estabilidad de SO_3 y MeSO_4 (Figuras)
2. Flujo de Aire
 - ✓ Descomposición a MeSO_4 (Tabla emergente)
3. Catalizador Si/No

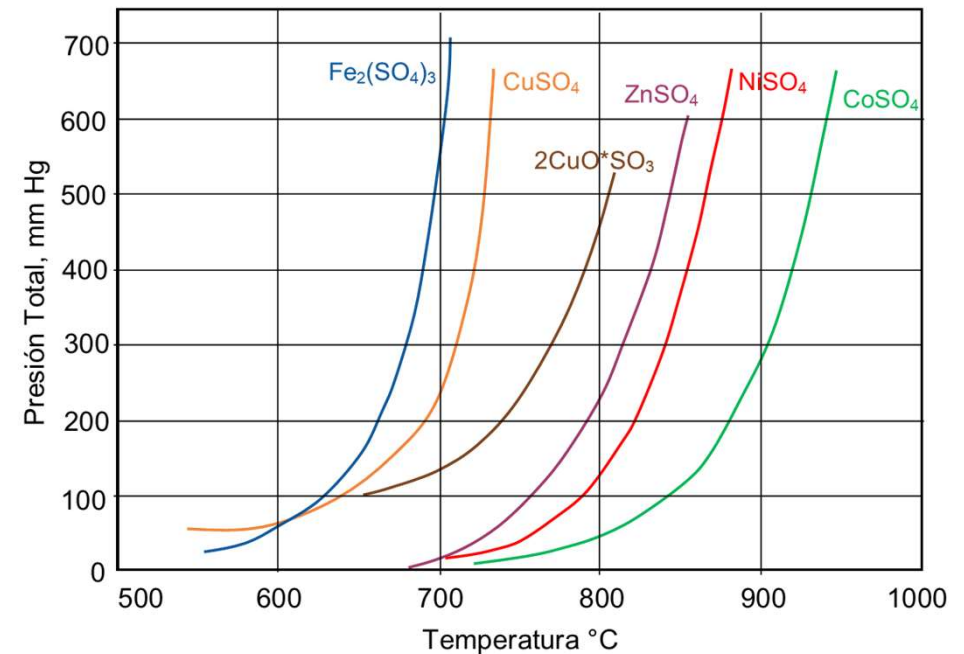
4. Tamaño de Partícula
5. Tiempo de Tostación

Diagrama de distribución de equilibrio de subproductos en la fase gas en tostación



Elaboración remasterizada de Rogozhnikov et al., 2017. Datos experimentales de tostación por sulfatación de materias primas refractarias de sulfuro de cobre y zinc.

Presión de vapor de sulfatos metálicos como función de temperatura.



Elaboración remasterizada de Palperi & Aaltonen, 1971. Datos experimentales de sulfatación de minerales sulfurados de cobalto.

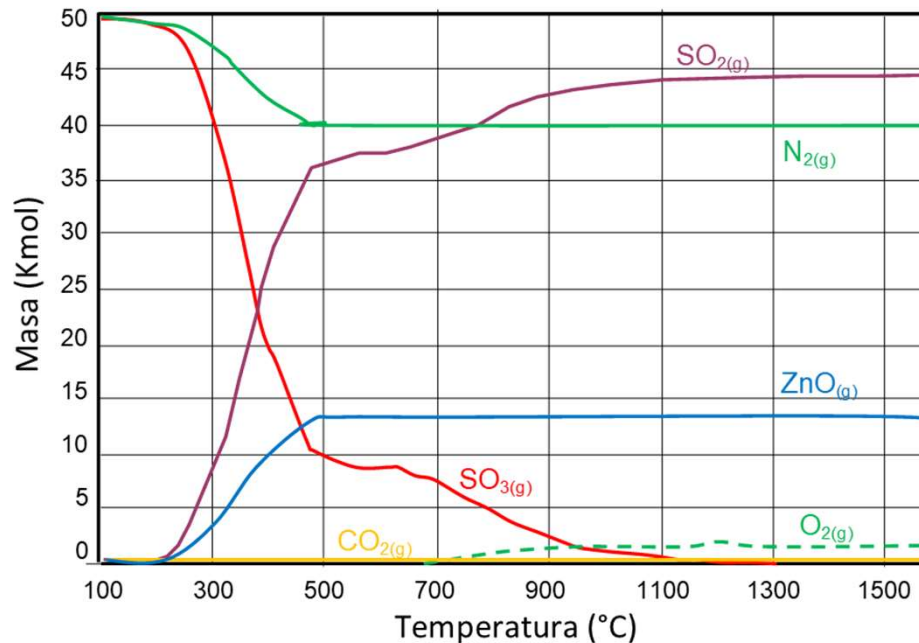


TOSTACIÓN – INFLUENCIA DE VARIABLES

1. Temperatura
 - ✓ Estabilidad de SO_3 y MeSO_4 (Figuras)
2. Flujo de Aire
 - ✓ Descomposición a MeSO_4 (Tabla emergente)
3. Catalizador Si/No

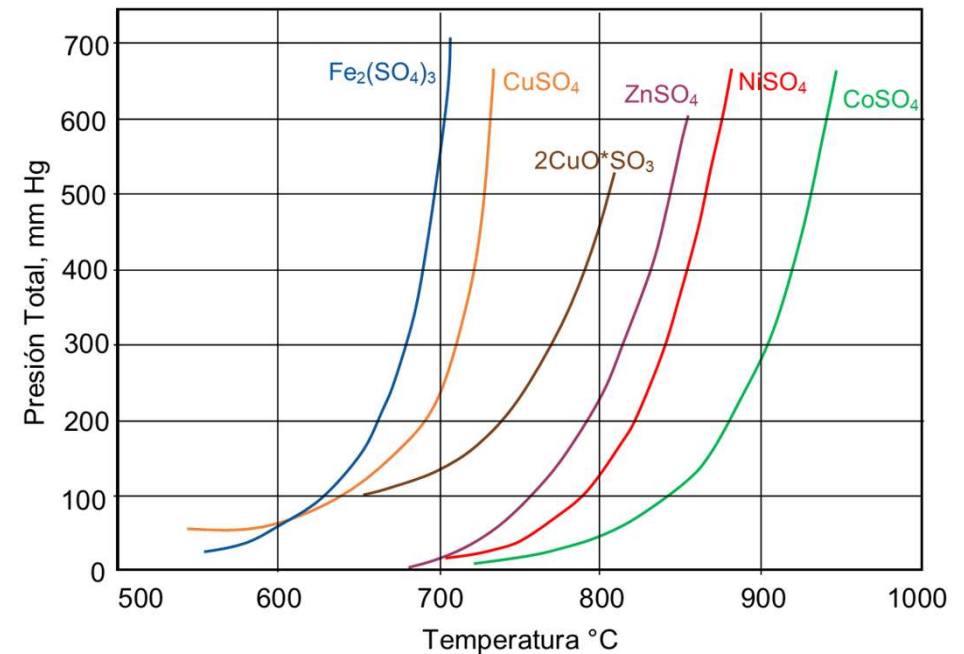
4. Tamaño de Partícula
5. Tiempo de Tostación

Diagrama de distribución de equilibrio de subproductos en la fase gas en tostación



Elaboración remasterizada de Rogozhnikov et al., 2017. Datos experimentales de tostación por sulfatación de materias primas refractarias de sulfuro de cobre y zinc.

Presión de vapor de sulfatos metálicos como función de temperatura.



Elaboración remasterizada de Palperi & Aaltonen, 1971. Datos experimentales de sulfatación de minerales sulfurados de cobalto.

En diagrama de Ellingham:

- Predicción de las reacciones,
- Variación depende de afinidad por el oxígeno.

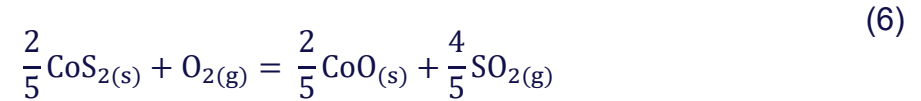
TOSTACIÓN



1. Cálculo, $f(T^\circ, P)$; considera C_p

2. Ajuste a $\Delta G = A + BT$

3. Ecuaciones es de Kirchoff



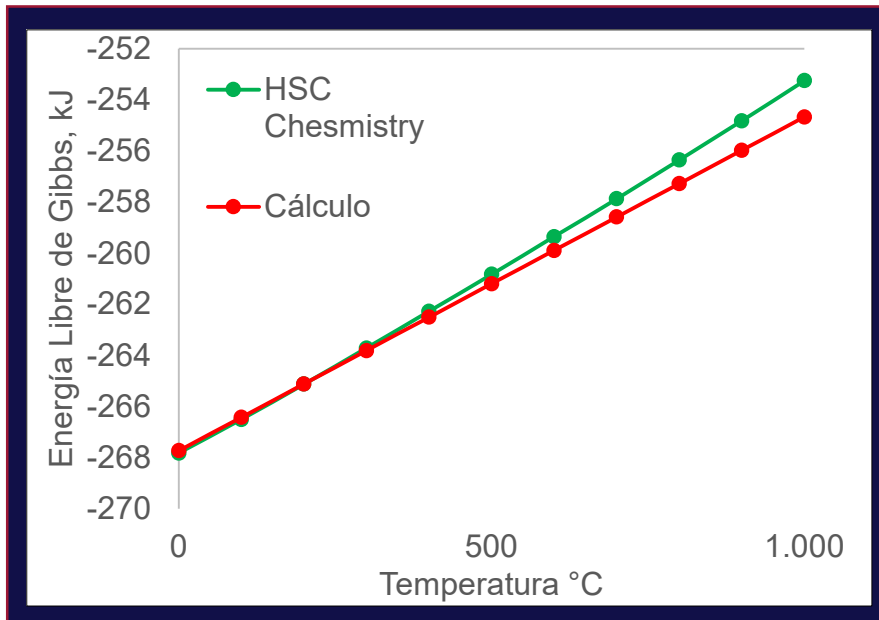
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$$\Delta G_{T_2}^\circ = (\Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^\circ dT) - T \left(\Delta S_{T_1}^\circ + \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \right) \quad (8)$$

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^\circ dT \quad (9)$$

$$\Delta S_{T_2}^\circ = \Delta S_{T_1}^\circ + \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \quad (10)$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{P_{\text{CoO}} P_{\text{SO}_2}^{2/3}}{P_{\text{Co}} P_{\text{O}_2}} \quad (11)$$



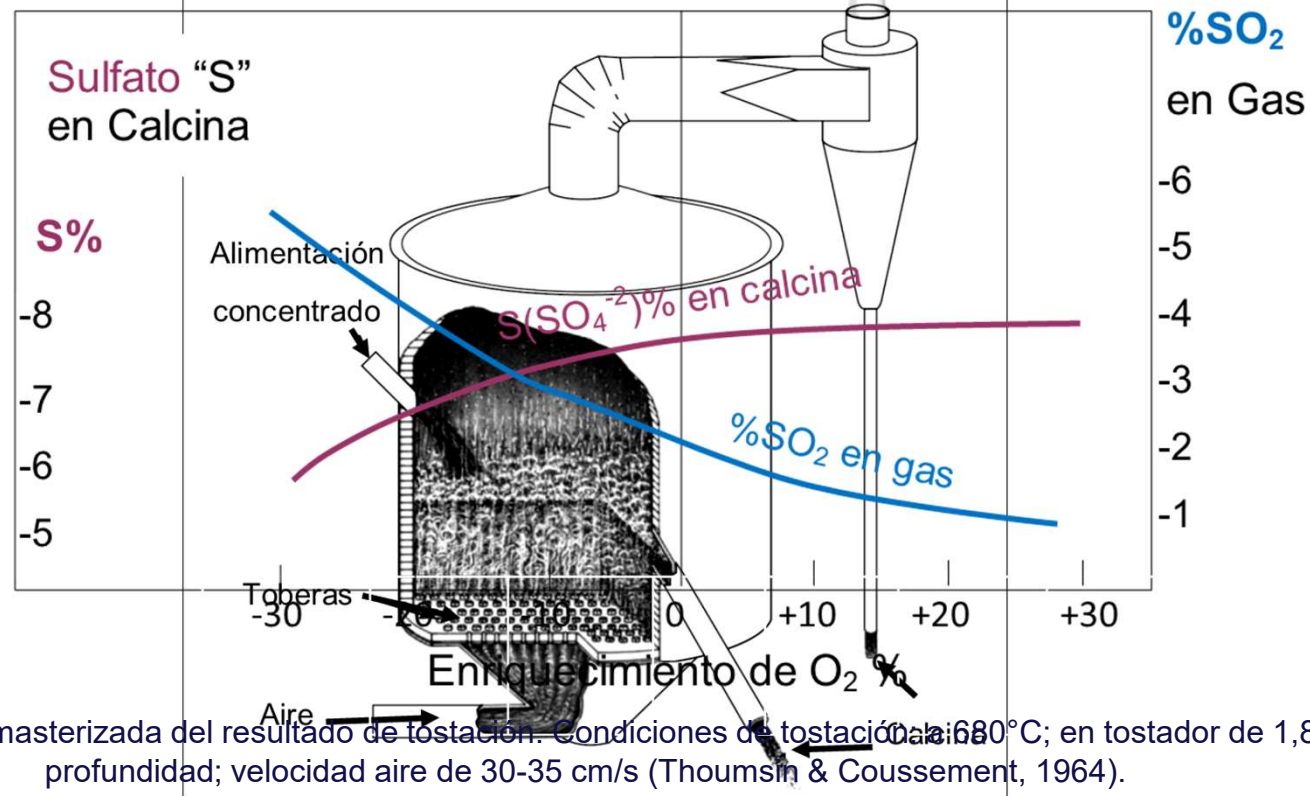
(Coudurier et al., 2013; Ellingham, 1944; Gaskell, 2013; Outotec, 2008)



TOSTACIÓN – FLUIDEZ & ENRIQUECIMIENTO

Tostador de lecho fluidizado

Variación del contenido de S en calcina y SO_2 contenido en flujo de gases, con diferente exceso de aire.



Elaboración remasterizada del resultado de tostación. Condiciones de tostación: 680°C ; en tostador de 1,8 m de profundidad; velocidad aire de 30-35 cm/s (Thoumsin & Coussement, 1964).

Elaboración remasterizada de los autores Biswas & Davenport, 1993



TOSTACIÓN – ELEMENTOS VOLÁTILES

- Pasan a la **fase gaseosa a temperaturas de tostación. A 650°C** en 60 minutos se volatiliza el **97% del arsénico**, y a 700°C lo hace en 20 minutos. (García, 2017; Johnson et al., 2004; Padilla & Ruiz, 2015).
- El **trióxido de antimonio** permanece fundido a **550°C**, luego su volatilización comienza a 700°C. (García, 2017; Johnson et al., 2004; Padilla & Ruiz, 2015).
- En caso de bismuto, funde a 775°C, por lo que su eliminación en fase gaseosa es menor (para las temperaturas de tostación) (García, 2017; Johnson et al., 2004; Padilla & Ruiz, 2015).
- También son volátiles cadmio y mercurio con puntos de fusión a -38°C y 320°C respectivamente (Habashi, 1997).

TOSTACIÓN – INFLUENCIA DE TEMPERATURA



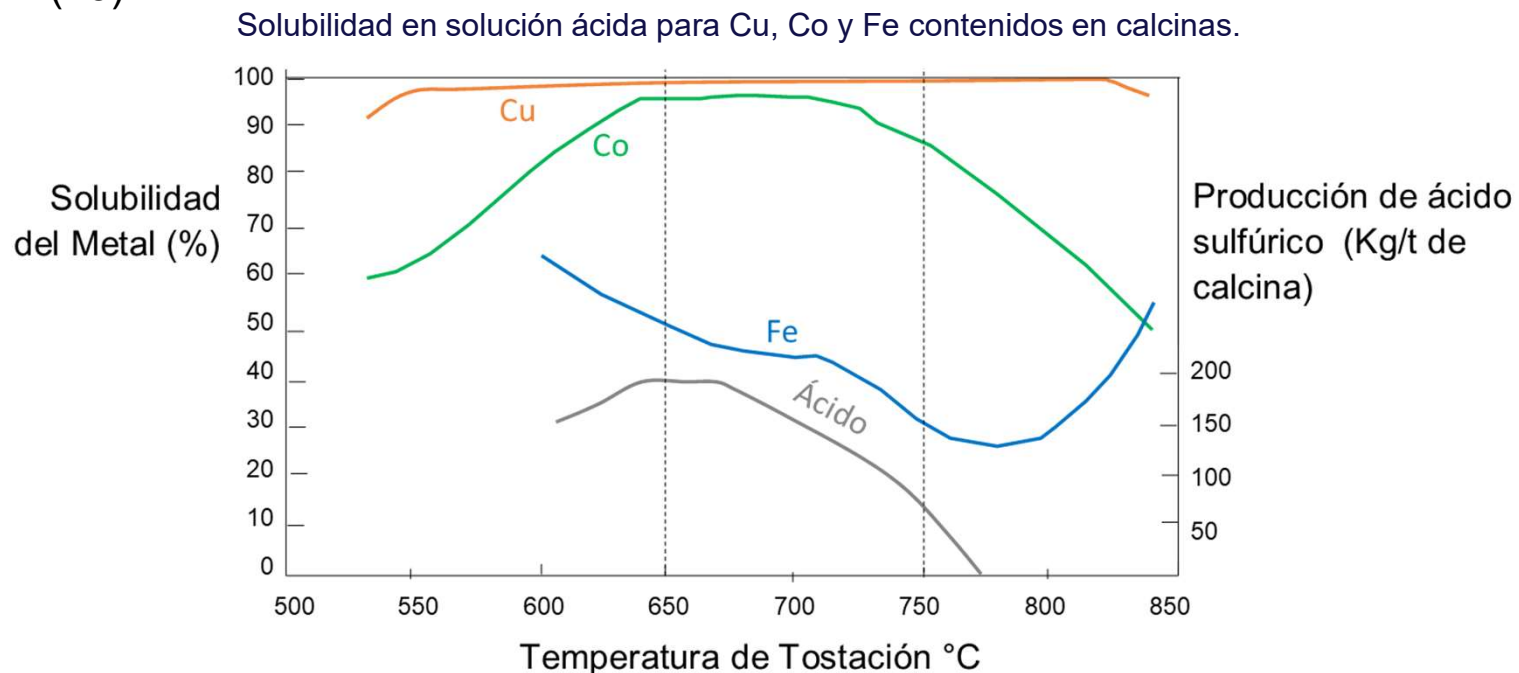
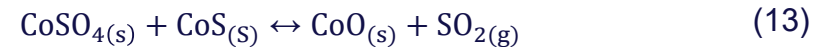
- Fundamental para cinética
- Textura pegadiza bajo los 540°C.

Reacción (12)



- Perdida de fluidización sobre 850°C.

Reacción (13)

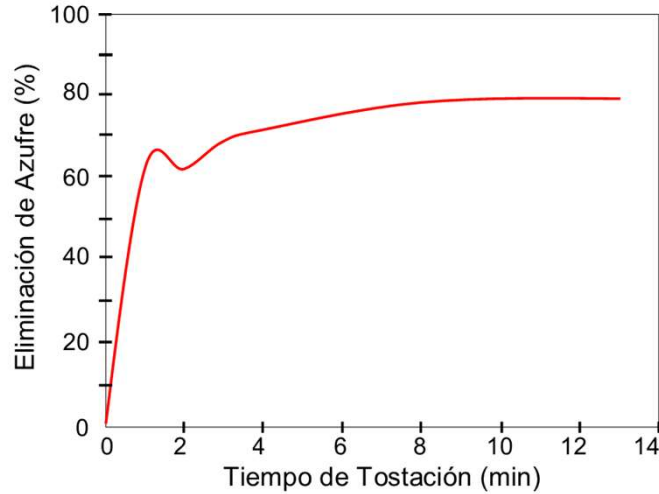


Elaboración remasterizada de la investigación de (Thoumsin & Coussement, 1964). Desde concentrado de Cu – Co, demuestra la solubilidad de Cu, Co y Fe en calcinas tostadas a diferentes temperaturas; muestra producción neta de ácido por tonelada de calcina. Condiciones de tostado: 15-50% de exceso de aire a 30-50 cm/s, 0,9 m de profundidad de cama y 4 horas en el horno

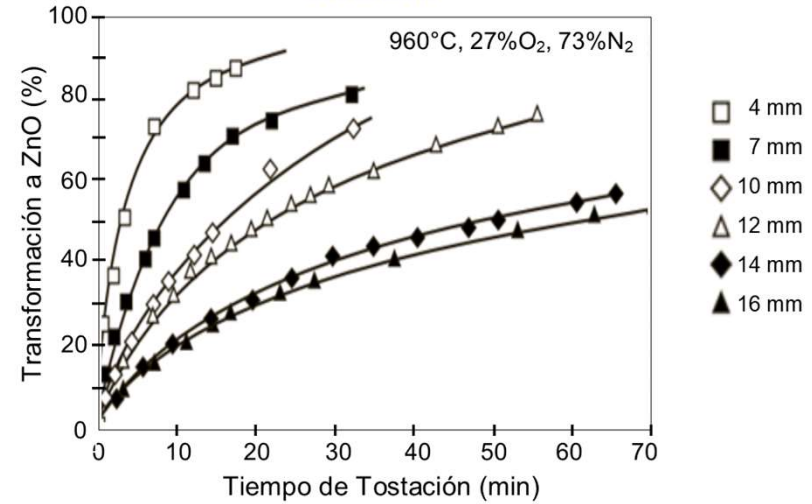
TOSTACIÓN – TIEMPO & TAMAÑO DE PARTÍCULA



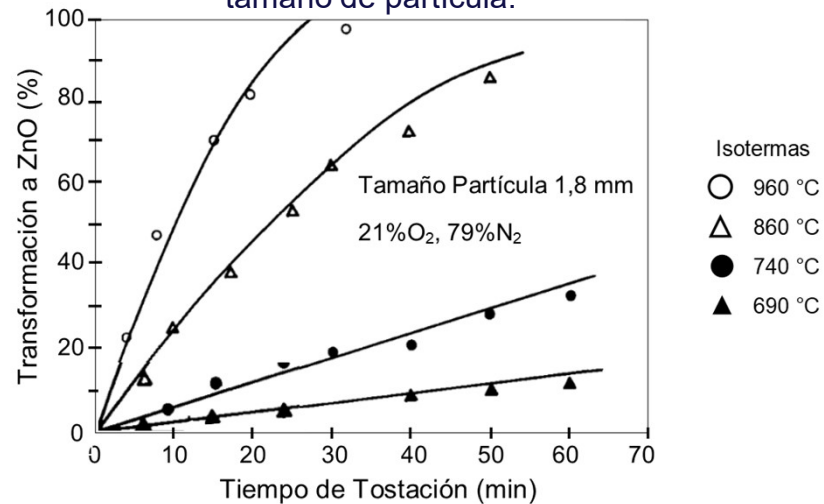
Grado de eliminación de azufre en función del tiempo de tostación a 750°C



Efecto del tamaño de partícula en la difusión del gas de tostación



Efecto de T°, en fracción reaccionante vs tiempo, en un mismo tamaño de partícula.



TOSTACIÓN – AGENTE CATALIZADOR



Una adición menor a 1% p/p de sulfito de sodio en el concentrado de cobre (30% p/p S), favorece la formación de sulfatos, aun siendo posible a mayores temperaturas de tostación. (Zhao et al., 2015; Yu, 2014)

agente favorece la presencia de SO_3 en el sistema, se entiende como un efecto catalizador de la formación de SO_3 , tales como Na_2O , K_2O , Cs_2O y V_2O_5 .

Los cuales por presencia de SO_2 y O_2 generan sulfatos, que luego liberan SO_3 y continúa el ciclo.

Los componentes junto a sílice se fabrican pellets. Introducidos en Convertidor SO_2/SO_3 (Planta ácido) (King et al., 2013; Zubryckyj et al., 1968).



LIXIVIACIÓN – PULPA AGITADA

- Minerales de alta ley.
- Calcinas Cu-Co o Ni-Co.
- Alto costo de operación – Conminución.
- Ácido sulfúrico 150 g/L nominalmente.
- Mejora a mayores temperatura.
- Procesos 2 a 5 horas.

(Donaldson & Beyersmann, 2012; Schlesinger et al., 2011)

LIXIVIACIÓN DE SULFATOS VS ÓXIDOS

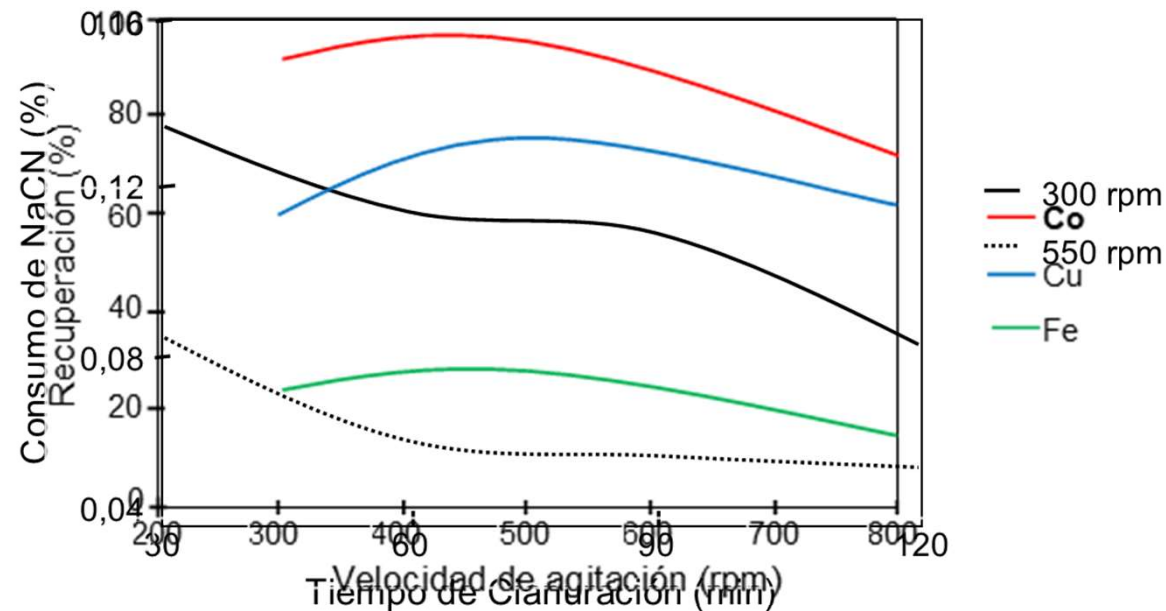
- Sulfatos: Solubles en agua caliente – genera ácido
- Óxidos: Algunos solubles en ácido diluido

(Fatmehsari et al., 2007; Ferron & De Cuyper, 1992; Theys, 1959)

LIXIVIACIÓN – VELOCIDAD DE AGITACIÓN



Efecto de la velocidad de agitación de metales
de óxido de cobre



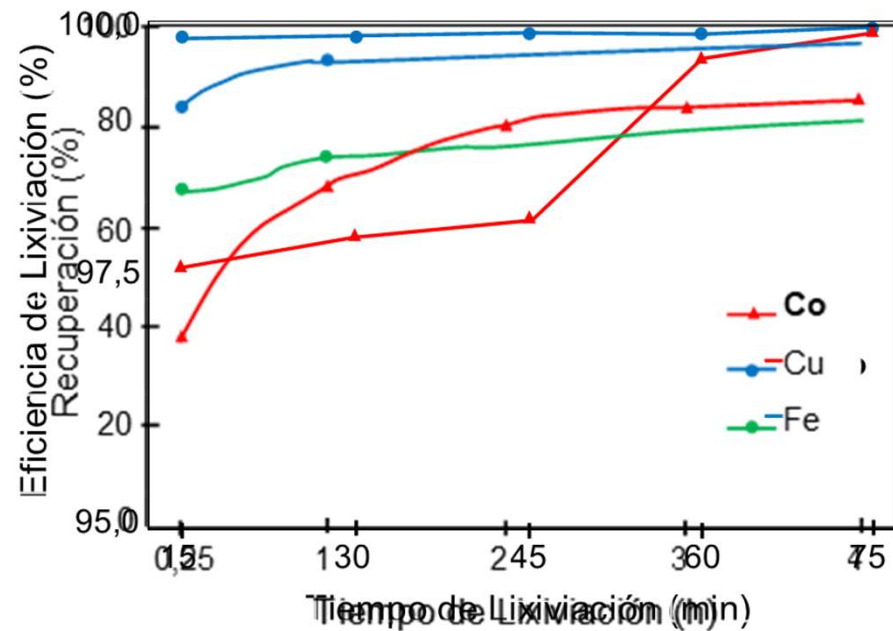
Estudio de lixiviación del mineral de óxido de cobre. Teniendo el efecto de la velocidad de agitación sobre la lixiviación. Resultado de lixiviación de relave con alto contenido de oro y plata, donde se mide el consumo en función del tiempo, comparando los velocidades. (Romero & Flores, 2010); condiciones: $[H_2SO_4] = 75 \text{ g/L}$, masa 5 g, tamaño de partícula, $P80\% = 62 \mu\text{m}$, S/L = 15%, tiempo de lixiviación 1 h, $\text{pH} = 1$; temperatura ambiente (Apua et al., 2013).



LIXIVIACIÓN – TIEMPO DE RETENCIÓN

Incremento de recuperación en el tiempo a) Batería y b) Mineral óxido

Efecto del tiempo de lixiviación de CO_2 y O_2 en la función del tiempo Cu



Resultado de una lixiviación de desechos de batería en H_2SO_4 (Sun & Qiu, 2015)
Estudio de lixiviación de mineral de óxido de cobre en H_2SO_4
= 75 g/L; $T^\circ = 25^\circ\text{C}$; masa = 5 g; tamaño de partícula, P80% = 62 μm ; S/L = 13%;
velocidad de agitación 300 rpm; pH = 0,35 (Apua et al., 2013).

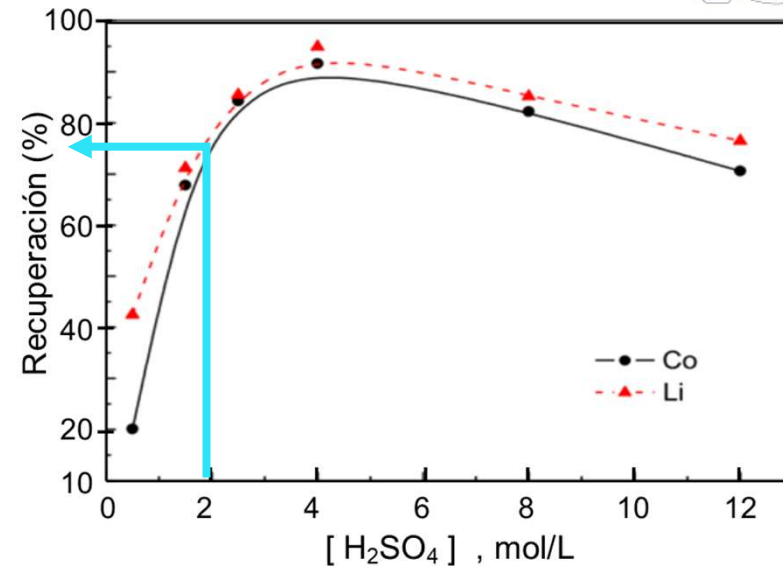
LIXIVIACIÓN – CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO



- 2 mol/L es 10,9% v/v de H_2SO_4

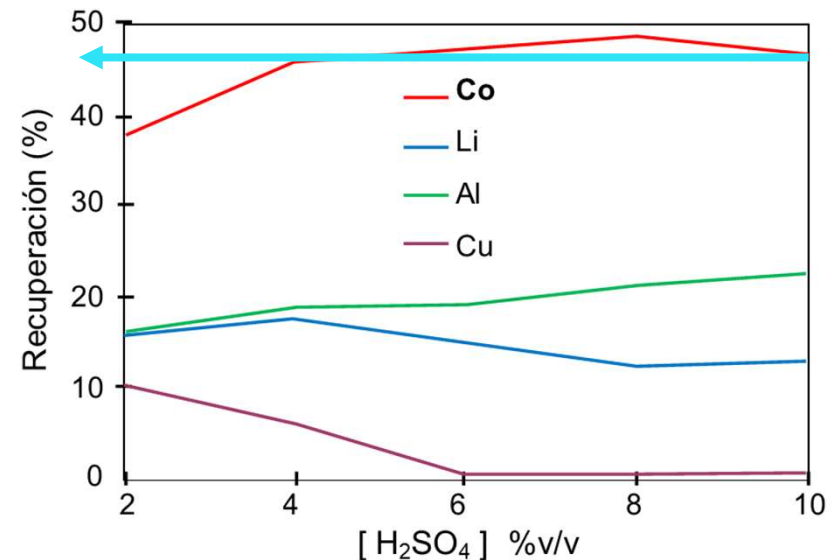
Efecto de la concentración de H_2SO_4

Curva del efecto de la concentración de ácido en la lixiviación de batería, teniendo $[H_2O_2] = 10\% \text{ v/v}$; S/L = 1:10, $T^\circ = 85^\circ\text{C}$ y $t = 2\text{h}$ (Chen et al., 2011).



Efecto de la concentración de H_2SO_4 , en ausencia de H_2O_2

Estudio de la separación de Co: efecto de la concentración de ácido en la lixiviación de Al, Co, Cu, Pb y Li. $T = 65^\circ\text{C}$, S/L = 1/30, $t = 1\text{h}$ (Dorella & Mansur, 2007).



LIXIVIACIÓN – CONCENTRACIÓN DE H_2O_2



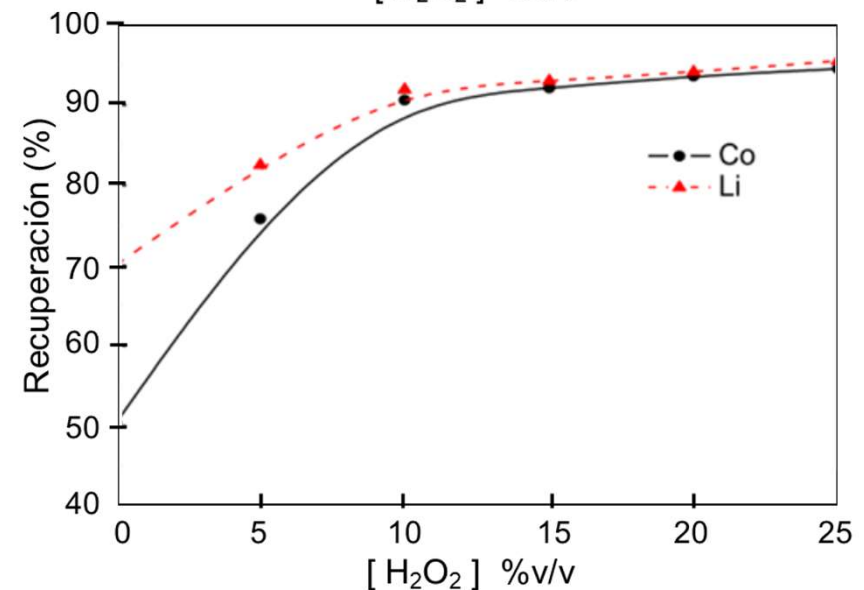
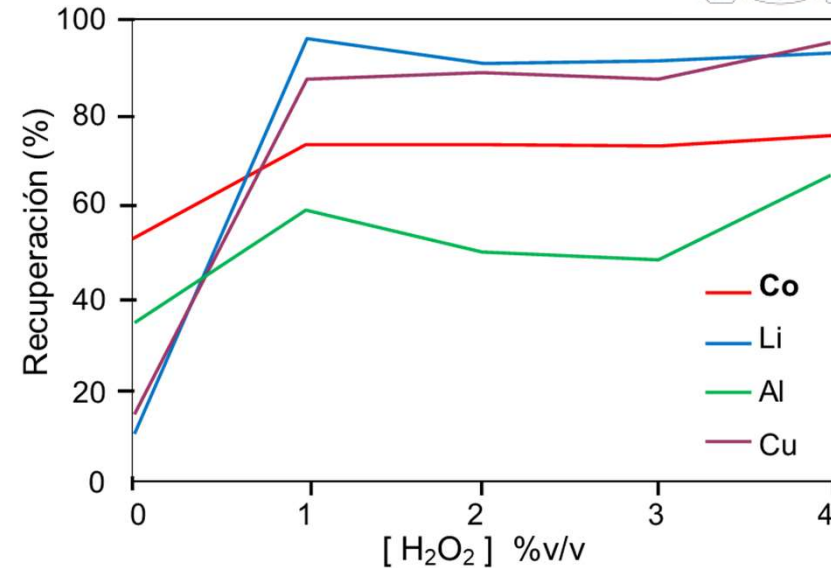
- Solubilidad de $LiCoO_2$ muy similar al Co_3O_4

Efecto de la concentración de H_2O_2 , en la recuperación de Co desde baterías

Resultados de recuperación de Co desde la lixiviación de cátodos de batería ion-Li, usando **6% v/v H_2SO_4** ; S/L = 1:30; $T^\circ = 65^\circ C$ y $t = 60$ min (Dorella & Mansur, 2007).

Efecto de la concentración de H_2SO_4 , en ausencia de H_2O_2

Estudio de la separación de Co: efecto de la concentración de ácido en la lixiviación de Al, Co, Cu, Pb y Li. $T = 65^\circ C$, S/L = 1/30, $t = 1$ h (Dorella & Mansur, 2007).





LIXIVIACIÓN – RAZÓN S/L

Menor densidad de pulpa favorece recuperación

Costos de operación:

- Volumen equipos
- Tamaño de partícula
- Ley del elemento de valor
- Disponibilidad de reactivos

(Chen et al., 2011; Dorella & Mansur, 2007; Kang et al., 2010; Mantuano et al., 2006; Myung et al., 2005; Sun & Qiu, 2011).

LIXIVIACIÓN – TEMPERATURA DE LA PULPA

Desde 20 a 60°C recuperación aumenta 10%; relativo a la solubilidad

(Apua et al., 2013; Goñi A., 1999).

LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN



45 – 200 μm .

- Concentrados de cobre - cobalto (Theys, 1959; Thoumsin & Coussement, 1964).
- Concentrados de cobre y metal blanco (Daneshpajooch & Mozdianfard, 2018; Goñi A., 1999).
- Concentrados de cobre – zinc (Zubryckyj et al., 1968).

Tamaño de partícula usado en lixiviación de baterías ion-litio y mineral¹

Rango tamaño partícula (μm)	Condiciones: %v/v H_2SO_4 %v/v H_2O_2 , T°, t, rpm, S/L	Recuperación de Cobalto	Referencia
500 - 10	21%H_2SO_4 , 10% H_2O_2 , 85°C, 2h, 480 rpm, 1:10	>95%	(Chen et al., 2011)
< 1180	10% H_2SO_4 , 6% H_2O_2 , 60°C, 1h, 300 rpm, 1:10	>99%	(Kang et al., 2010)
850 - 200	10% H_2SO_4 , 10% H_2O_2 , 75°C, 1h, 300 rpm, 1:20	80%	(Myung et al., 2005)
< 106	10% H_2SO_4 , 10% H_2O_2 , 75°C, 1h, 300 rpm, 1:20	98%	(Myung et al., 2005)
500 - 10	8% H_2SO_4 , 4% H_2O_2 , 50°C, 1h, 300 rpm, 1:50	>99%	(Mantuano et al., 2006)
<100	4% H_2SO_4 , 0% H_2O_2 , 70°C, 1h, 500 rpm, 1:8	85%	(Apua et al., 2013) ¹

LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN

- PARÁMETROS DE OPERACIÓN

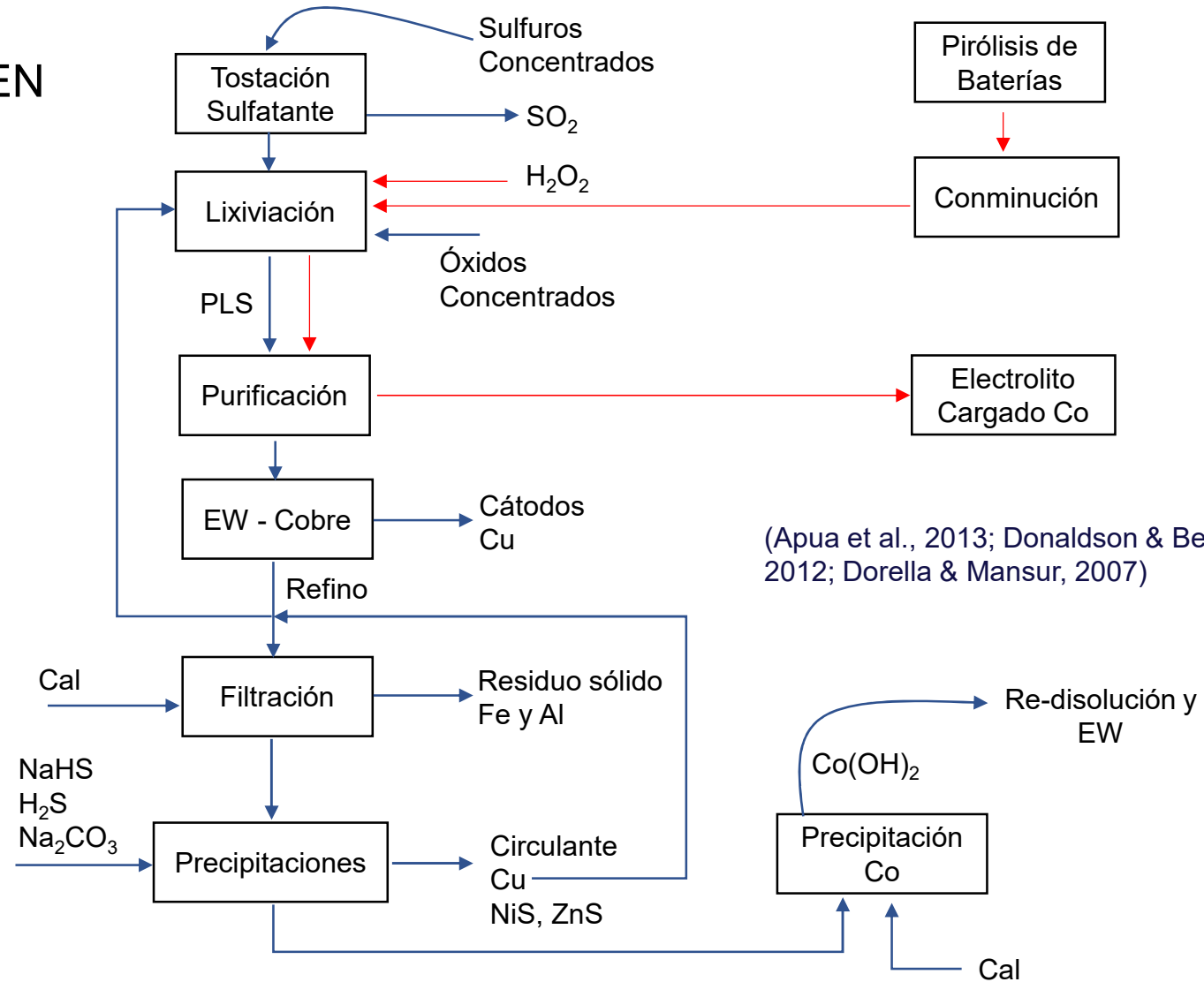


Rango tamaño partícula (μm)	Condiciones: %v/v H_2SO_4 %v/v H_2O_2 , T° , t, rpm, S/L	Recuperación de Cobalto	Referencia
P80 = 62	4,2% H_2SO_4 , 0% H_2O_2 , 25°C, 1h, 700 rpm , 1:8	<80%	(Apua et al., 2013)
P80 = 62	4,2% H_2SO_4 , 0% H_2O_2 , 25°C, 1h, 300 rpm , 1:8	>90%	
850 - 200	10% H_2SO_4 , 10% H_2O_2 , 75°C, 1h, 300 rpm, 1:20	80%	(Myung et al., 2005)
< 106	10% H_2SO_4 , 10% H_2O_2 , 75°C, 1h, 300 rpm, 1:20	98%	
P80 = 62	4,2% H_2SO_4 , 0% H_2O_2 , 25°C, 0,25h , 300 rpm, 1:8	40%	(Apua et al., 2013)
P80 = 62	4,2% H_2SO_4 , 0% H_2O_2 , 25°C, 1h , 300 rpm, 1:8	65%	
P80 = 62	4,2% H_2SO_4 , 0% H_2O_2 , 25°C, 2h , 300 rpm, 1:8	70%	
2000-200	2%H_2SO_4 , 0% H_2O_2 , 65°C, 2h, 300 rpm, 1:30	40%	(Dorella & Mansur, 2007).
2000-200	8%H_2SO_4 , 0% H_2O_2 , 65°C, 2h, 300 rpm, 1:30	50%	
500 - 10	2% H_2SO_4 , 4% H_2O_2 , 50°C, 1h, 300 rpm, 1:10	60%	(Mantuano et al., 2006)
500 - 10	10% H_2SO_4 , 4% H_2O_2 , 50°C, 1h, 300 rpm, 1:50	99%	
P80 = 62	4,2% H_2SO_4 , 0% H_2O_2 , 23°C , 1h, 500 rpm, 1:8	40%	(Apua et al., 2013)
P80 = 62	4,2% H_2SO_4 , 0% H_2O_2 , 60°C , 1h, 500 rpm, 1:8	90%	

PROCESOS DE TRATAMIENTO Y RECUPERACIÓN



✓ RESUMEN



(Apua et al., 2013; Donaldson & Beyersmann, 2012; Dorella & Mansur, 2007)

DESARROLLO EXPERIMENTAL



Equipos

- Agitador mecánico
- Balanza analítica
- Balanza digital
- Bomba de Vacío
- Horno eléctrico de secado
- Horno tubular
- Medidor de pH
- Placa calefactora
- Tamizador RO-TAP

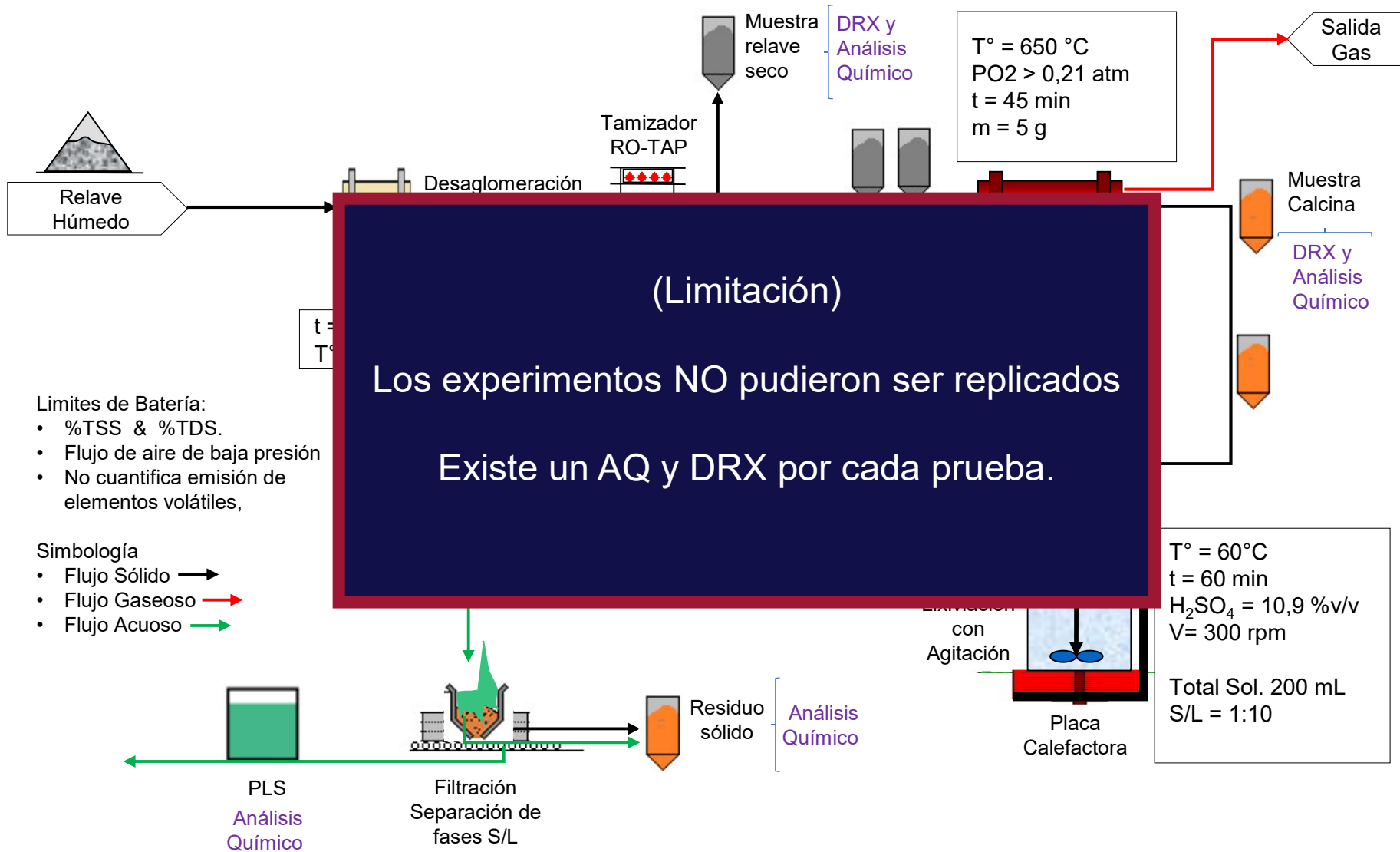
Reactivos

- H_2SO_4 (Ácido sulfúrico, 98% pureza, 98,08 g/mol, densidad 1,841 g/cm³)
- H_2O (Agua destilada, 99,99% pureza, 18,02 g/mol, densidad 1 g/cm³)

Materiales e implementos de laboratorio

- Alicate
- Arena
- Bandeja de acero inoxidable
- Bolsas ziploc
- Brocha
- Cinta masking tape
- Contenedor de plástico rígido
- Crisol cónico
- Crisol contenedor
- Elementos de protección personal (EPP)
- Embudo Buchner
- Espátula
- Kitasato
- Matraz de Erlenmeyer
- Mortero
- Muestra de relave
- Nylon
- Papel filtro
- Termómetro
- Vaso de precipitado, de 200 mL y 1 L

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL - DISEÑO DEL PROCESO





RESULTADOS – SECADO

- ✓ Tabla
- ✓ Humedad relave vs concentrado (8% a 0,3%) (Rojas, 2014).

✓ ¿Por qué fue necesario secar?

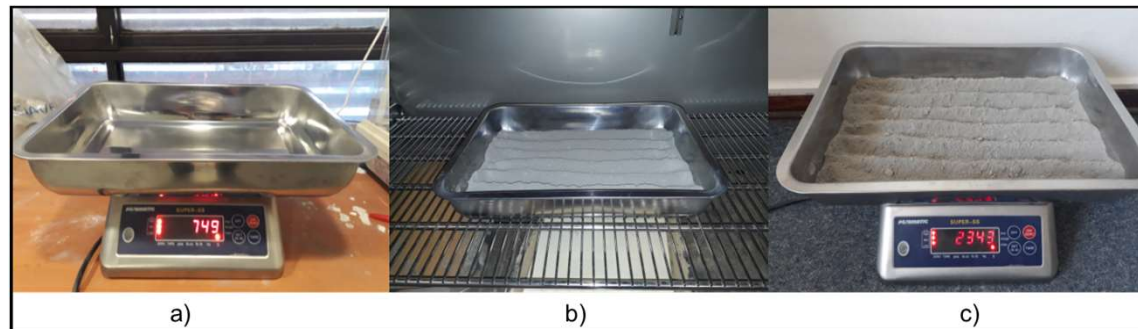
1. Desaglomeración
2. Permite tamizado
3. Medir efecto de tostación

Pérdida masa

Parámetros de secado y porcentaje de masa evaporado.

Medición	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Masa húmeda (g)	Masa seca (g)	Pérdida de masa (% p/p)
Con Balanza Digital	780	106	1.600,0	1.591,0	0,56%
Con Balanza Analítica	90	200	9,287	9,236	0,55%

- a) Pesaje; b) Bandeja cargada en horno secado; c) Pesaje de relave seco.



RESULTADOS - TAMIZADO

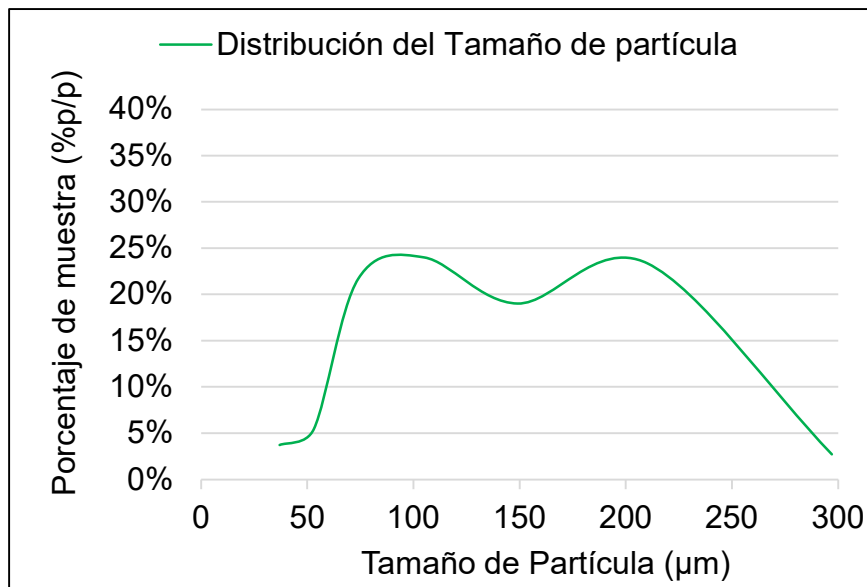


1. ¿Por qué determinar tamaño de partícula?
2. Glómeros vs tamaño partícula

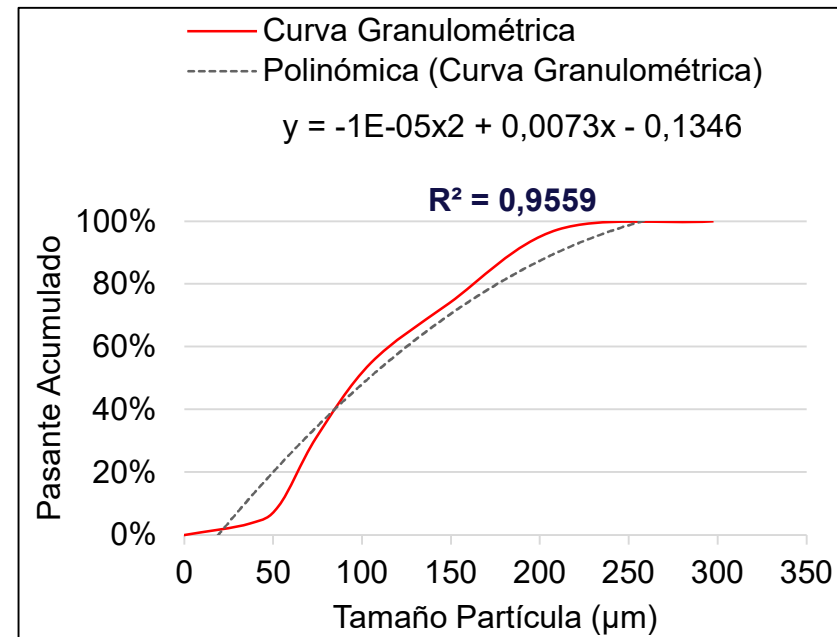
- Densidad Real = 2,762 g/cm³.
- Densidad Aparente = 1,208 g/cm³.
- 3. Porosidad = 56,3%.

4. Distribución y tamaño acumulado P80 = 165 µm

Distribución del tamaño de partícula de la muestra de relave seca.



Distribución de tamaño de partícula **acumulada** de la muestra de relave seco.



RESULTADOS - TAMIZADO



Tamices utilizados en el procedimiento experimental

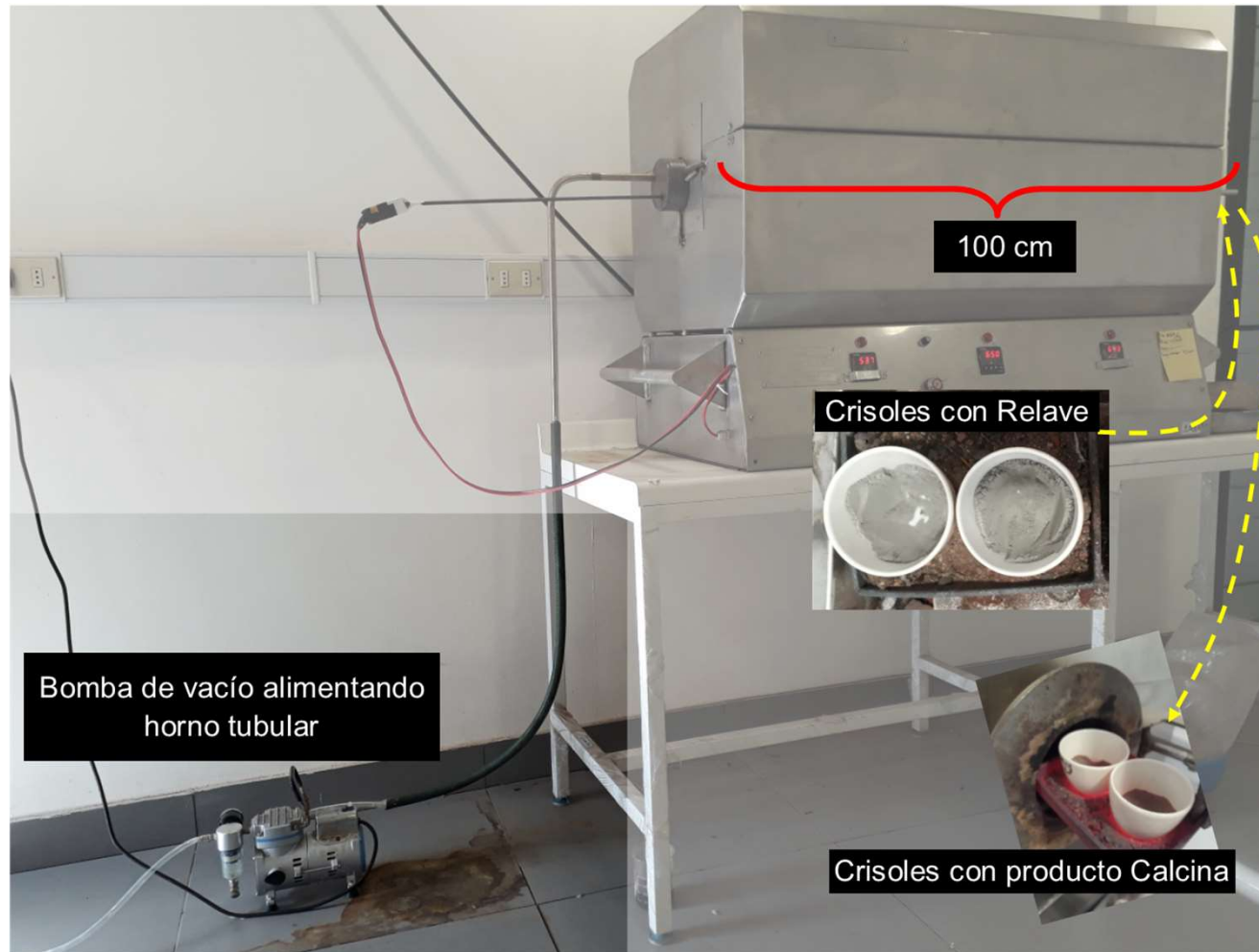
N° Malla Tyler (N°ASTM)	Medida en mm	Medida en μm
50	0,297	297
70	0,210	210
100	0,149	149
140	0,105	105
200	0,074	74
270	0,053	53
400	0,037	37
Fondo	< 0,037	<37

Elaboración propia y N° Malla Tyler estándar American Society for Testing and Materials, 2003b.

RESULTADOS - TOSTACIÓN



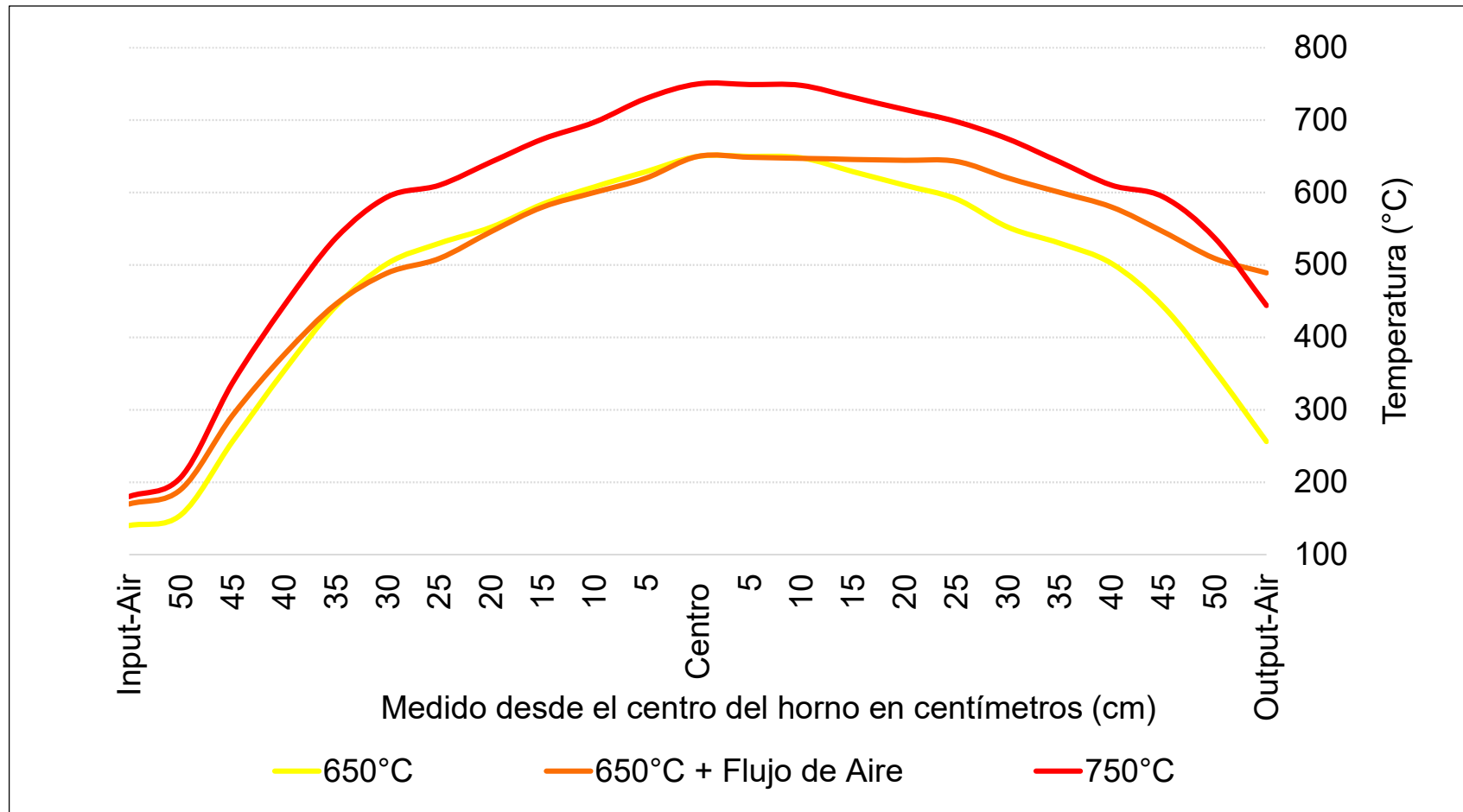
Disposición espacial del horno utilizado para tostación



RESULTADOS - TOSTACIÓN



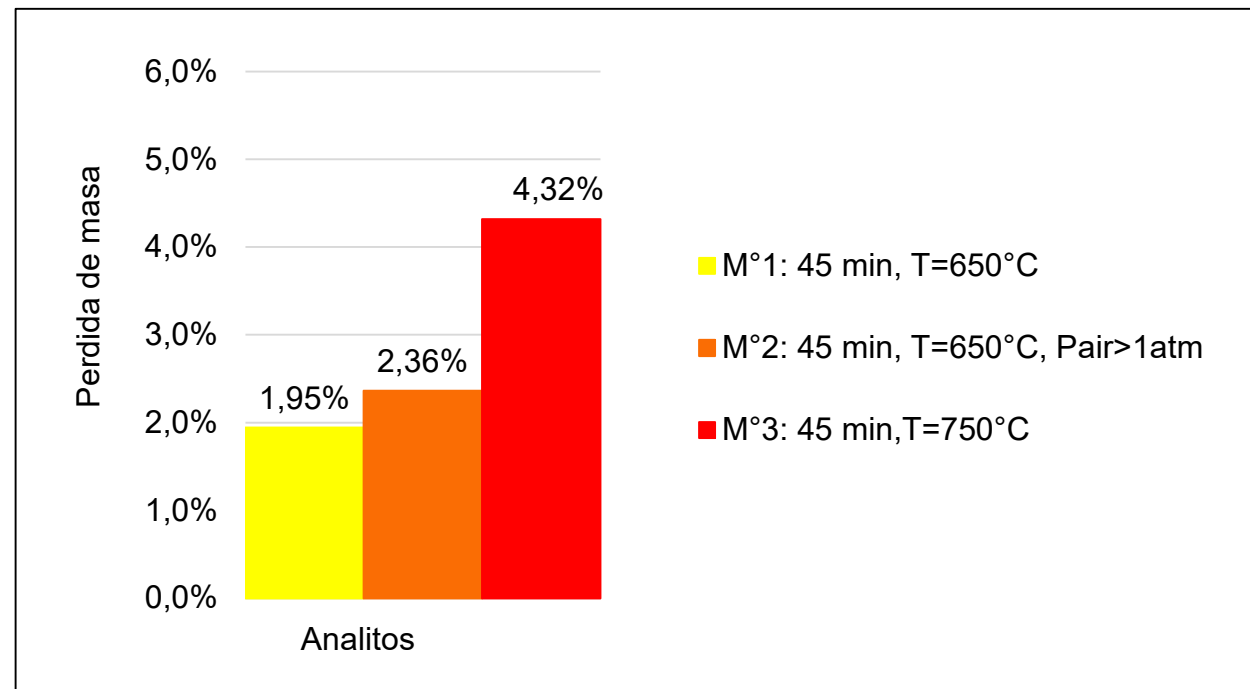
Temperatura interior a lo largo del Horno Tubular



RESULTADOS - TOSTACIÓN



Pérdida promedio de masa en muestras y errores en medición desde la media



RESULTADOS - TOSTACIÓN



Resultado de análisis químico para relave y calcinas

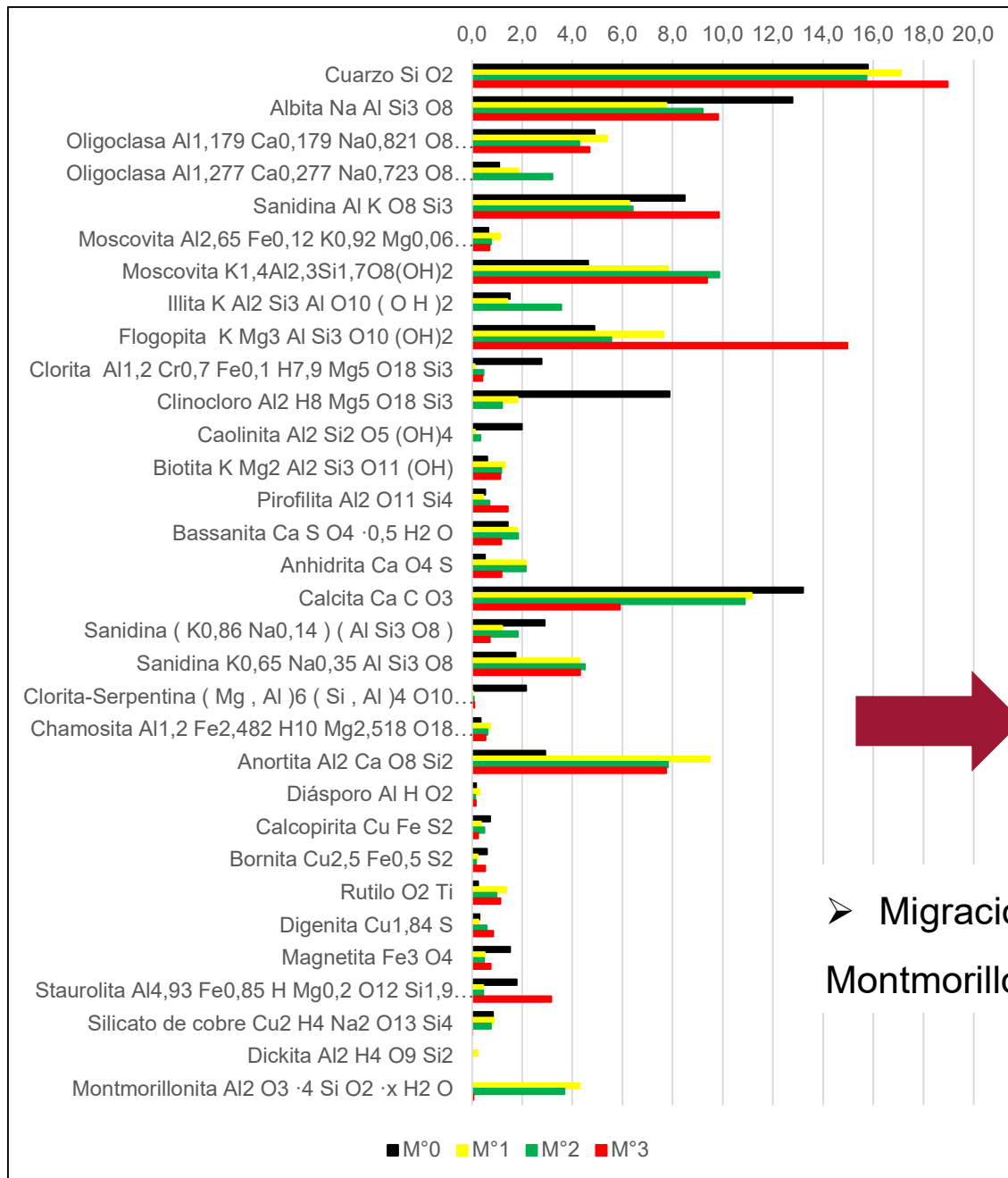
	Analito	Co	Cu	Fe	Ni	S	Mg	Ca	Mn
Muestra	Unidad	ppm	ppm	%p/p	ppm	%p/p	%p/p	%p/p	ppm
	Límite detección	1	1	0,01	1	0,01	0,01	0,01	1
M°0	Relave Seco	34	2.104	6,13	12	0,27	1,38	5,54	1.372
M°1	Calcina 650°C, 45 min	33	2.032	6,21	17	0,27	1,41	5,55	1.428
M°2	Calcina 650°C 45 min, flujo aire	34	2.045	6,32	13	0,27	1,42	5,73	1.437
M°3	Calcina 750°C 45 min	35	1.939	6,39	13	0,29	1,43	5,62	1.464

RESULTADOS



- TOSTACIÓN

Mineralogía de la muestra de relave seco, medido por DRX, en %p/p



Sistema complejo:
Polimetálico de óxidos, feldespatos,
filosilicatos y aluminosilicatos.

➤ Migración de elementos, Mg, K, Na, Ca, Fe.

Montmorillonita (Al₂O₃·SiO₂·xH₂O) 4,3% p/p.



RESULTADOS

- TOSTACIÓN

Mineralogía de la muestra de relave seco, medido por DRX, en %p/p

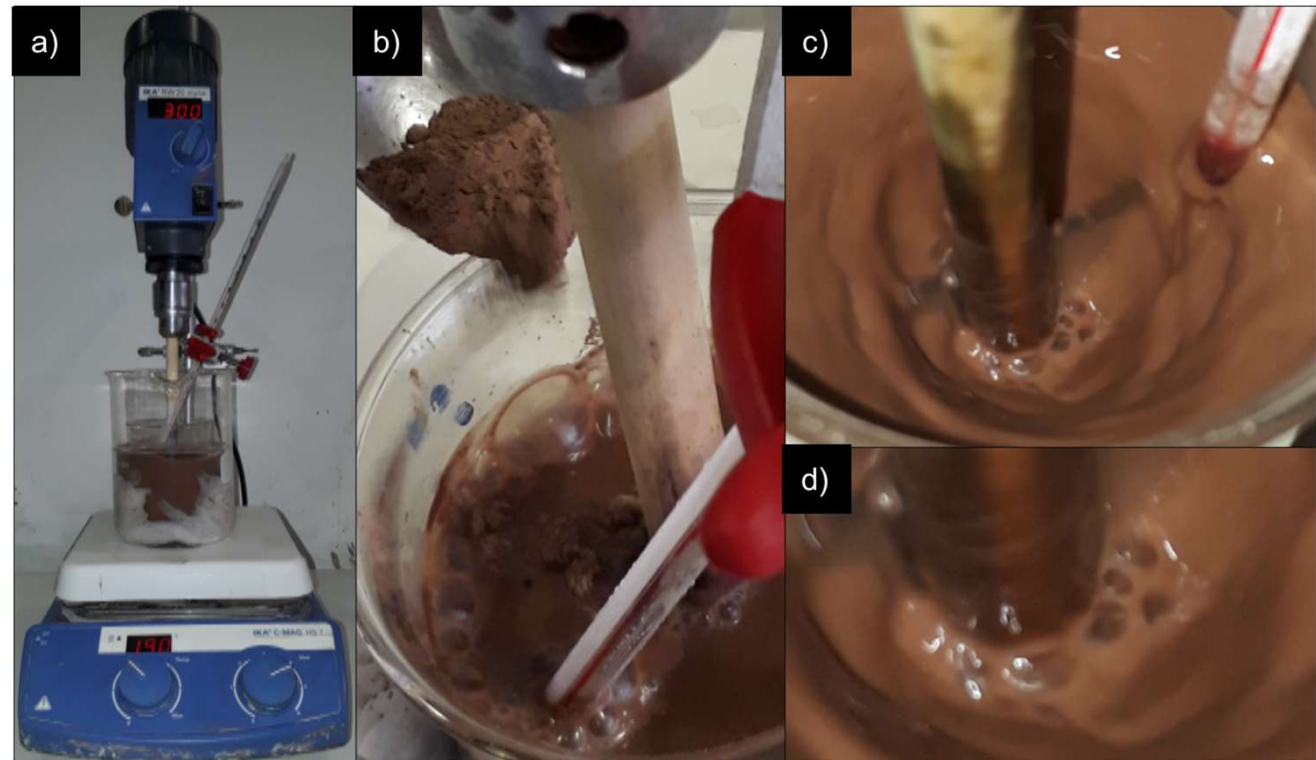
Mineral	Formula	M°0	M°1	M°2	M°3
Cuarzo	Si O2	15,8	17,1	15,7	19,0
Albita	Na Al Si3 O8	12,8	7,8	9,2	9,8
Oligoclasa An16	Al1,179 Ca0,179 Na0,821 O8 Si2,821	4,9	5,4	4,3	4,7
Oligoclasa An25	Al1,277 Ca0,277 Na0,723 O8 Si2,723	1,1	1,9	3,2	
Sanidina Na0,07	Al K O8 Si3	8,5	6,3	6,4	9,9
Moscovita 2M1	Al2,65 Fe0,12 K0,92 Mg0,06 Na0,08 O12 Si3,2 Ti0,04	0,7	1,1	0,8	0,7
Moscovita1M	K1,4 Al2,3 Si1,7 O8 (OH)2	4,6	7,8	9,9	9,4
Illita	K Al2 Si3 Al O10 (O H)2	1,5	1,4	3,6	
Flogopita 1M Mica	K Mg3 Al Si3 O10 (OH)2	4,9	7,6	5,6	15,0
Clorita Ilb	Al1,2 Cr0,7 Fe0,1 H7,9 Mg5 O18 Si3	2,8	0,1	0,5	0,4
Clinocloro 2M	Al2 H8 Mg5 O18 Si3	7,9	1,8	1,2	
Caolinita 1A	Al2 Si2 O5 (OH)4	2,0	0,1	0,3	
Biotita 2M1	K Mg2 Al2 Si3 O11 (OH)	0,6	1,3	1,2	1,1
Pirofilita 1T	Al2 O11 Si4	0,5	0,5	0,7	1,4
Bassanita	Ca S O4 · 0,5 H2 O	1,4	1,8	1,8	1,2
Anhidrita	Ca S O4	0,5	2,2	2,2	1,2
Calcita	Ca C O3	13,2	11,2	10,9	5,9
Sanidina Na0,1	(K0,86 Na0,14) (Al Si3 O8)	2,9	1,2	1,8	0,7
Sanidina Na0,35	K0,65 Na0,35 Al Si3 O8	1,7	4,3	4,5	4,3
Clorita-Serpentina	(Mg , Al)6 (Si , Al)4 O10 (O H)8	2,2	0,0	0,1	0,1
Chamosita_Mg	Al1,2 Fe2,482 H10 Mg2,518 O18 Si3,8	0,4	0,7	0,6	0,5
Anortita	Al2 Ca O8 Si2	2,9	9,5	7,8	7,7
Diásporo	Al H O2	0,2	0,3	0,1	0,2
Calcopirita	Cu Fe S2	0,7	0,4	0,5	0,3
Bornita	Cu2,5 Fe0,5 S2	0,6	0,2	0,2	0,5
Rutilo	Ti O2	0,3	1,4	1,0	1,1
Digenita	Cu1,84 S	0,3	0,3	0,6	0,9
Magnetita	Fe3 O4	1,5	0,5	0,5	0,8
Staurolita	Al4,93 Fe0,85 H Mg0,2 O12 Si1,9 Zn0,01	1,8	0,5	0,5	3,2
Silicato de cobre	Cu2 H4 Na2 O13 Si4	0,8	0,9	0,8	0,0
Dickita	Al2 H4 O9 Si2		0,2		
Montmorillonita	Al2 O3 ·4 Si O2 ·x H2 O		4,3	3,7	0,1

RESULTADOS - LIXIVIACIÓN



- Ácido sulfúrico **10,87% v/v** o 196,16 g/L.
- Velocidad de agitación de **300 rpm**.
- Tiempo, **60 minutos**.
- Masa soluto 20 g.
- Solución 200 mL
- **S/L = 1:10**.
- T° pulpa, **60 °C**

Sistema de lixiviación de calcinas utilizado en experiencia

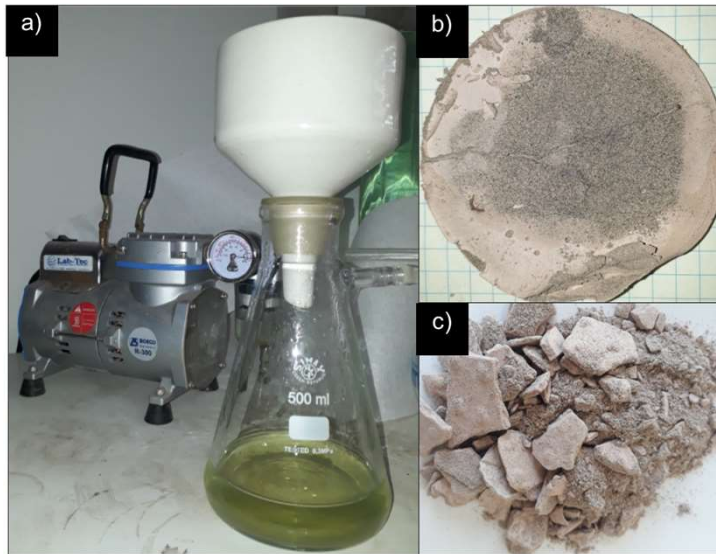


RESULTADOS - LIXIVIACIÓN



Cuadro sólidos: a) Relave seco, b) Remanente sólido de lixiviación de relave seco, c) Calcina de relave seco, d) Remanente sólido de lixiviación de calcina.

a) Sistema de separación sólido/líquido, b) Sólido seco sobre papel filtro, c) Sólido seco parcialmente desaglomerado

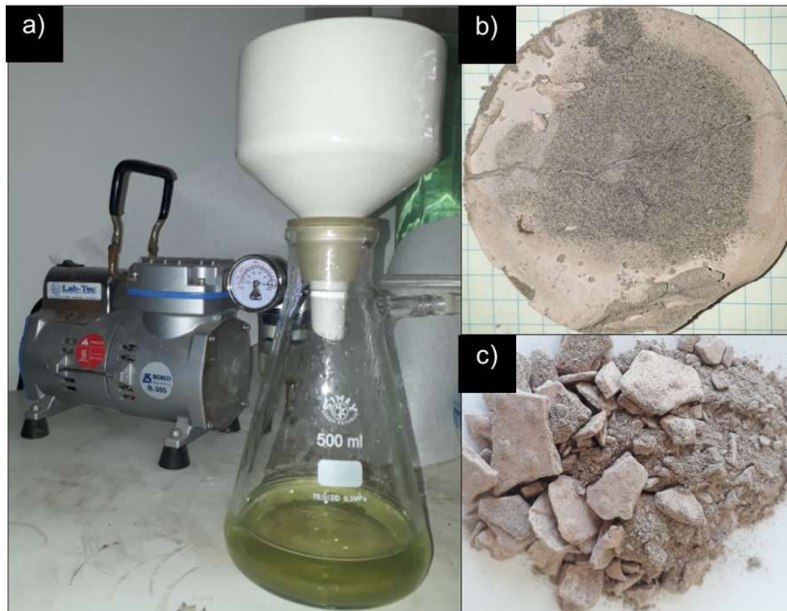


RESULTADOS - LIXIVIACIÓN



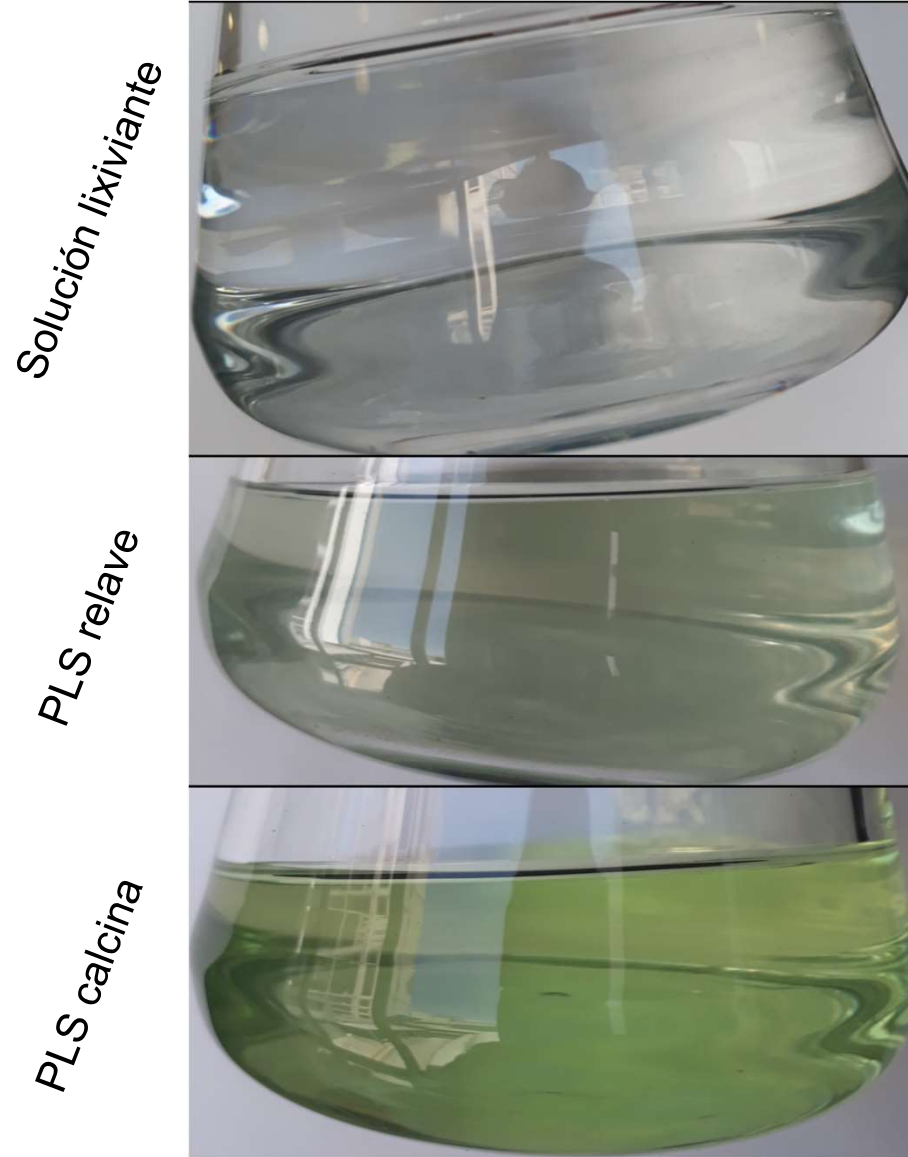
Cuadro sólidos: a) Relave seco, b) Remanente sólido de lixiviación de relave seco, c) Calcina de relave seco, d) Remanente sólido de lixiviación de calcina.

a) Sistema de separación sólido/líquido, b) Sólido seco sobre papel filtro, c) Sólido seco parcialmente desaglomerado



RESULTADOS

-LIXIVIACIÓN



Variación del pH de la solución sulfúrica por efecto de lixiviación

	pH inicial	pH final
PLS°1	1,92	2,13
PLS°2	2,03	2,29
PLS°3	2,01	2,21

Datos obtenidos mediante medidor de pH

RESULTADOS -LIXIVIACIÓN



1. Tabla
2. Comparación Co
3. ¿Perdidas?

Resultado de análisis químico para remanente sólido de lixiviación y PLS

Analito		Co	Cu	Fe	Ni	S	Mg	Ca	Mn
Muestra	Unidad	ppm	ppm	%p/p	ppm	%p/p	%p/p	%p/p	Ppm
Límite detección		1	1	0,01	1	0,01	0,01	0,01	1
M°4	Solido remanente de lix.	10	518	4,49	6	3,61	0,25	5,42	300
M°5	Solido remanente de lix.	10	404	4,42	5	3,71	0,22	5,58	290
M°6	Solido remanente de lix.	13	545	4,91	6	3,2	0,33	4,89	374
	Unidad	↓ppm	↓ppm	↓ppm	↓ppm	↓%p/p	↓ppm	↓ppm	↓ppm
PLS°1	PLS - pH 2,13	1	114	1305	1	20	739,91	198,4	85
PLS°2	PLS - pH 2,29	1	5	71,28	1	20	32,48	10,06	5
PLS°3	PLS - pH 2,21	2	132	1.533,9	1	20	1.045,3	343,96	107

Datos de análisis químicos (AQ), mediante ICP-OES

RESULTADOS -LIXIVIACIÓN

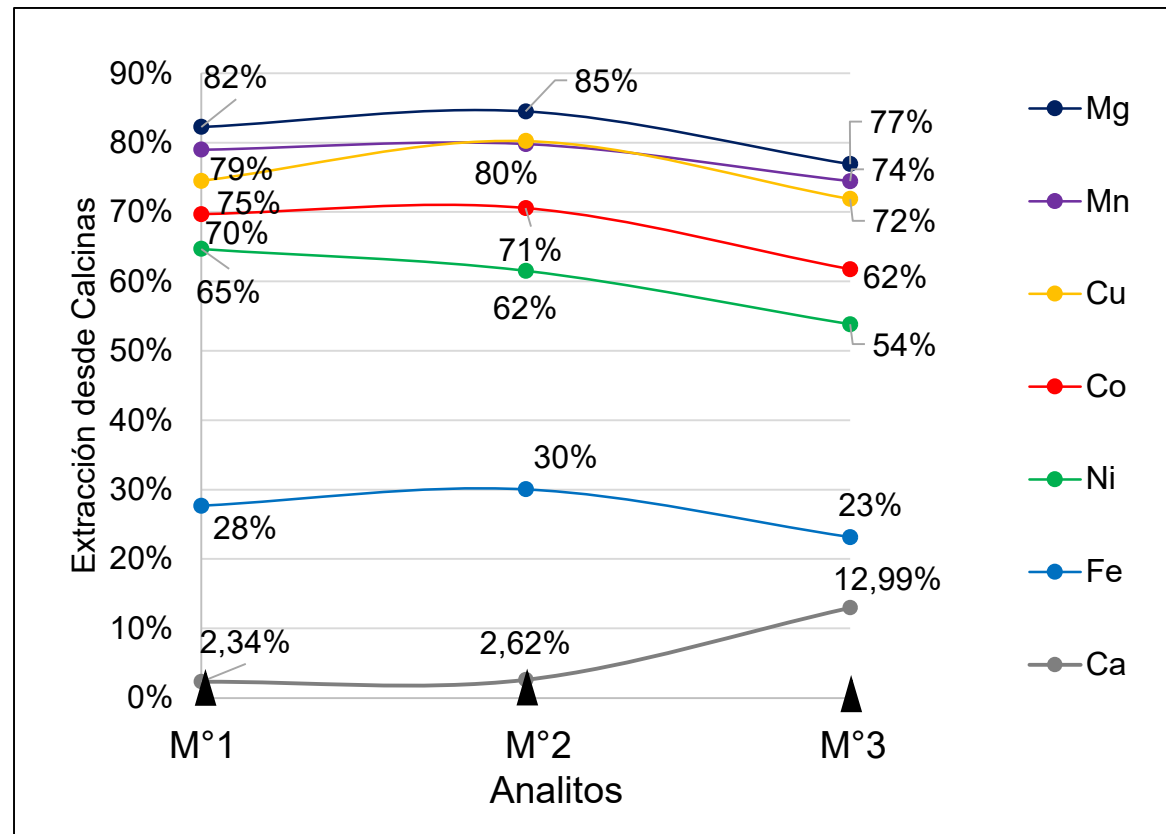


✓ Orden de solubilidad: Mg > Mn > Cu > Co > Ni > Fe > Ca

Solubilidad promedio (Co, Cu, Ni, Mg y Mn)

- En M°1 = 74,0
- En M°2 = 75,3%
- En M°3 = 67,8%.

Remoción sinérgica de elementos de valor desde calcinas en lixiviación



RESULTADOS -LIXIVIACIÓN

PLS perdido 30 a 22% v/v



Muestra #	Analito Unidad	Co %	Cu %	Fe %	Ni %	Mg %	Ca %	Mn %
PLS°1	PLS - pH 2,13	3,0%	5,6%	2,1%	5,9%	5,2%	0,4%	6,0%
PLS°2	PLS - pH 2,29	2,9%	0,2%	0,1%	7,7%	0,2%	0,02%	0,3%
PLS°3	PLS - pH 2,21	5,7%	6,8%	2,4%	7,7%	7,3%	0,6%	7,3%

Recuperación
en PLS

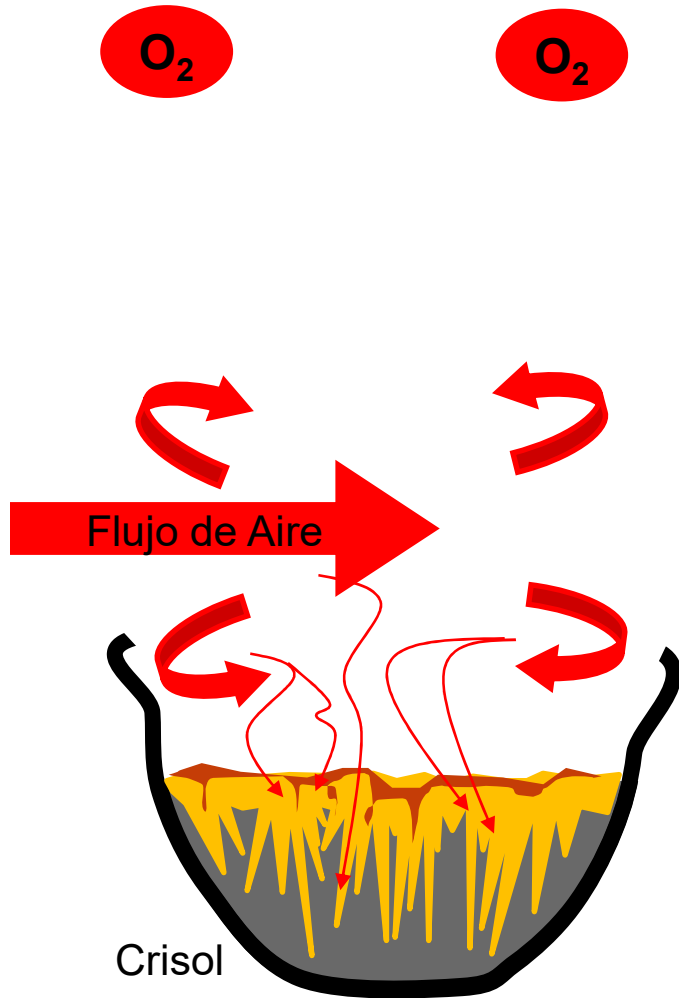
Muestra #	Analito Unidad	Co %	Cu %	Fe %	Ni %	Mg %	Ca %	Mn %
PLS°1	Por Balance	66,7%	68,9%	25,6%	58,8%	77,0%	2,0%	73,0%
PLS°2	Por Balance	67,6%	80,0%	30,0%	53,8%	84,3%	2,6%	79,5%
PLS°3	Por Balance	57,1%	65,1%	20,8%	46,2%	69,6%	12,4%	67,1%

Pérdida por
evaporación y
filtración

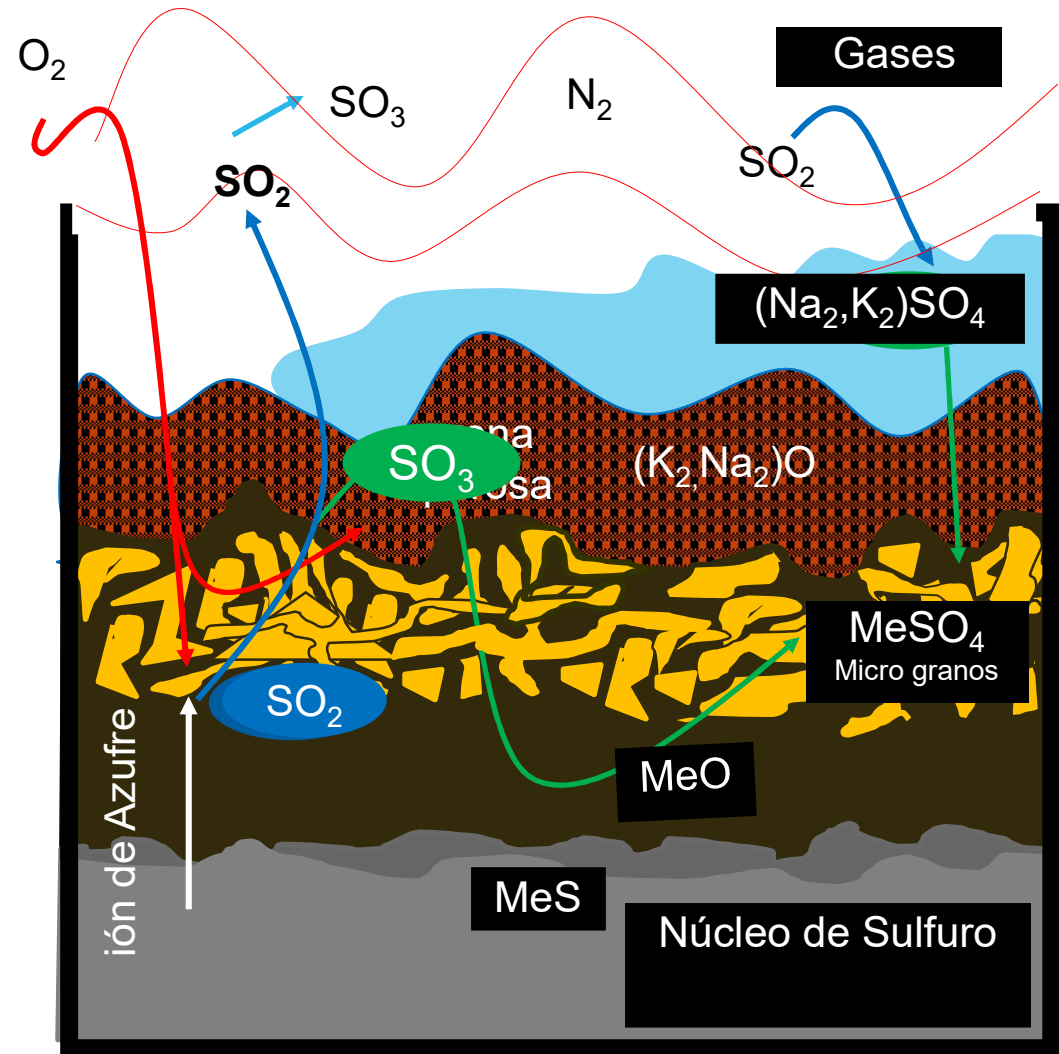
Muestra #	Analito Unidad	Co %	Cu %	Fe %	Ni %	Mg %	Ca %	Mn %
M°4	Sólido remanente de lix	30,3%	25,5%	72,3%	35,3%	17,7%	97,7%	21,0%
M°5	Sólido remanente de lix	29,4%	19,8%	69,9%	38,5%	15,5%	97,4%	20,2%
M°6	Sólido remanente de lix	37,1%	28,1%	76,8%	46,2%	23,1%	87,0%	25,5%

Recuperación
en sólido
remanente de
Lixiviación

MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE MASA



a) Fenómenos físicos en tostación



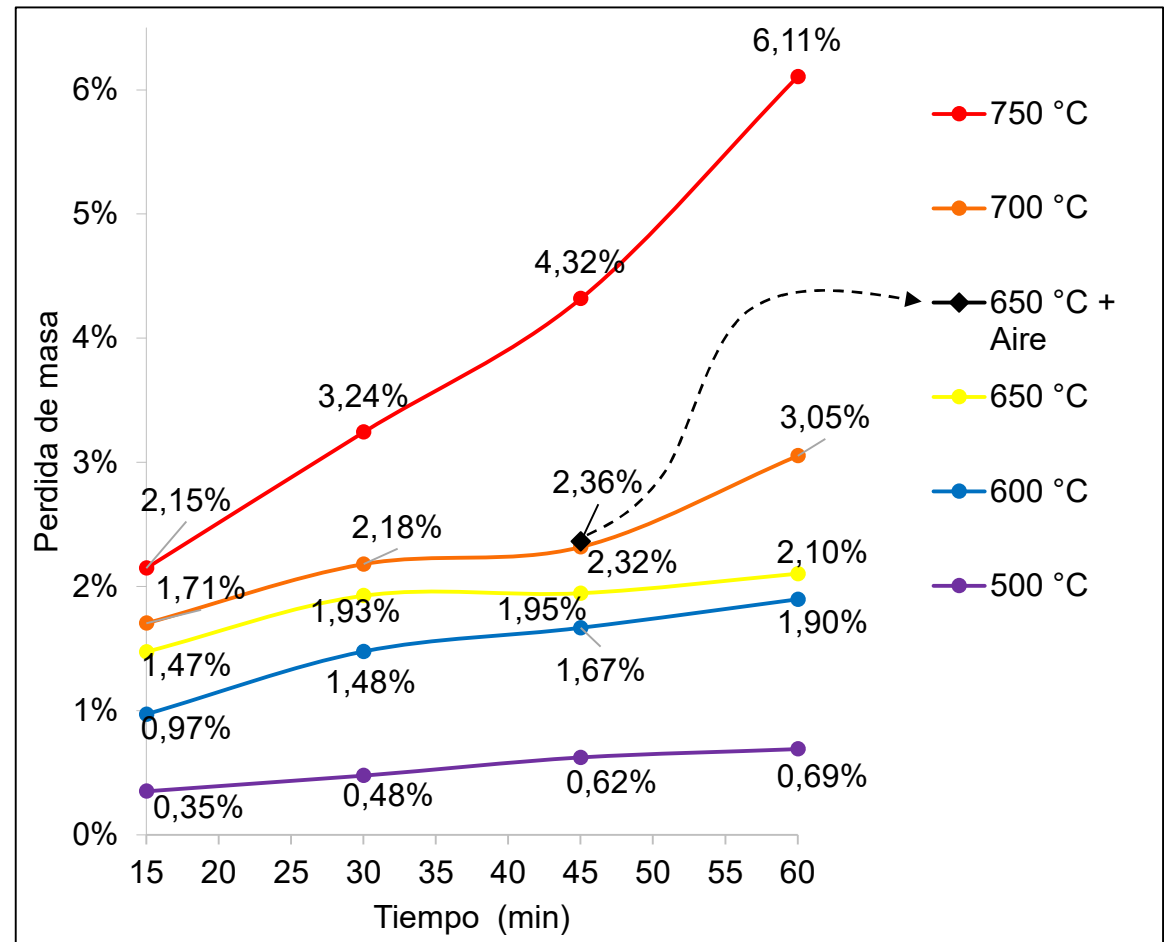
b) Fenómenos químicos en una partícula

DISCUSIÓN: SUBPROCESOS TOSTACIÓN - LIXIVIACIÓN



- ¿Qué indica la variación de masa? Influencia T° y P
- Propósito del flujo de aire, ¿Cómo afecta la velocidad? 8,7 cm/s VS 45 cm/s.
- Ej: Aumento de solubilidad 5% Cu, 1% Co
- Efecto del flujo sobre el crisol

Pérdida de masa de relave cuando es calcinado en rangos de tiempo y temperatura constante.



RESULTADOS - TOSTACIÓN



➤ Volatilización de elementos, ¿Incluye a $\text{SO}_{2(g)}$?

Resultado de análisis químico para relave y calcinas

	Analito	Co	Cu	Fe	Ni	S	Mg	Ca	Mn
Muestra	Unidad	ppm	ppm	%p/p	ppm	%p/p	%p/p	%p/p	ppm
	Límite detección	1	1	0,01	1	0,01	0,01	0,01	1
M°0	Relave Seco	34	2.104	6,13	12	0,27	1,38	5,54	1.372
M°1	Calcina 650°C, 45 min	33	2.032	6,21	17	0,27	1,41	5,55	1.428
M°2	Calcina 650°C 45 min, flujo aire	34	2.045	6,32	13	0,27	1,42	5,73	1.437
M°3	Calcina 750°C 45 min	35	1.939	6,39	13	0,29	1,43	5,62	1.464

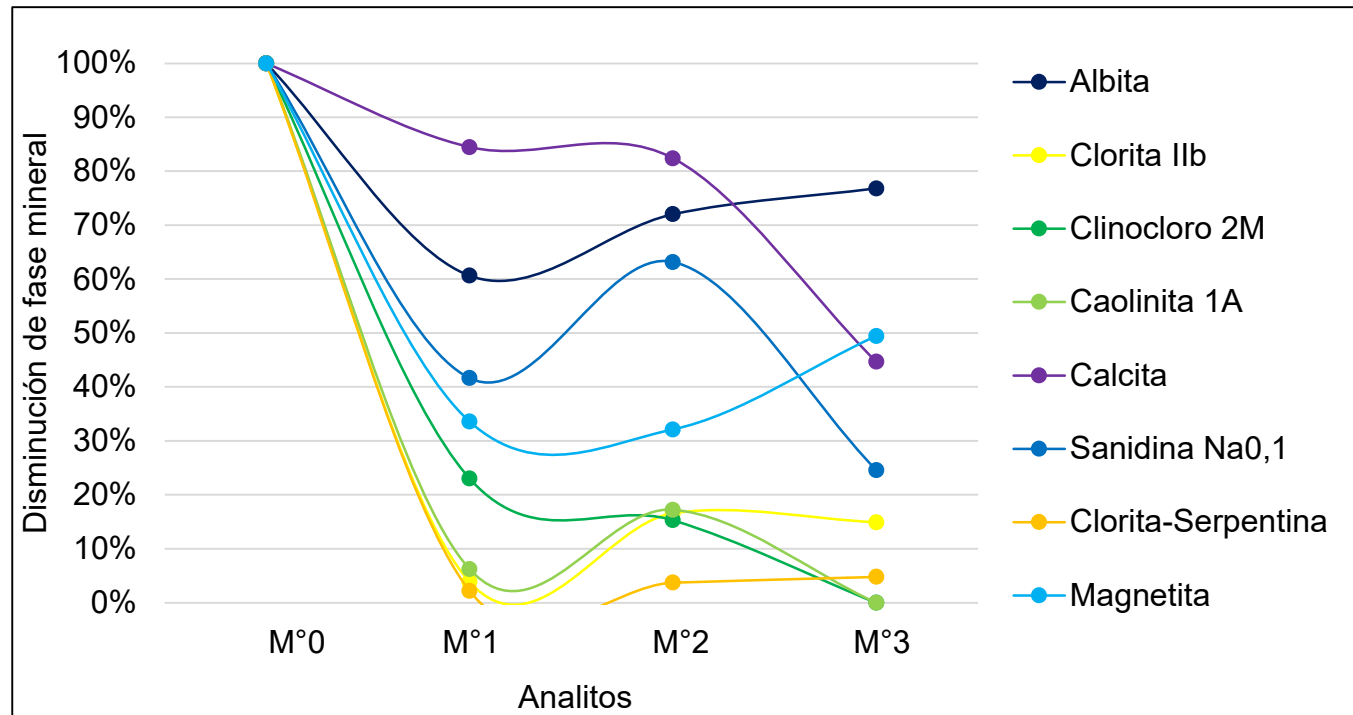
Datos de análisis químicos (AQ), mediante ICP-OES

DISCUSIÓN: SUBPROCESOS TOSTACIÓN - LIXIVIACIÓN



- Supresión a menos del 10% de la presencia inicial de Clorita-Serpentina, Clorita $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$ y Caolinita.
- Y la transformación total según DRX, de Caolinita, Clinocloro $(\text{Al}_2\text{H}_8\text{Mg}_5\text{O}_{18}\text{Si}_3)$, y otros a 750°C

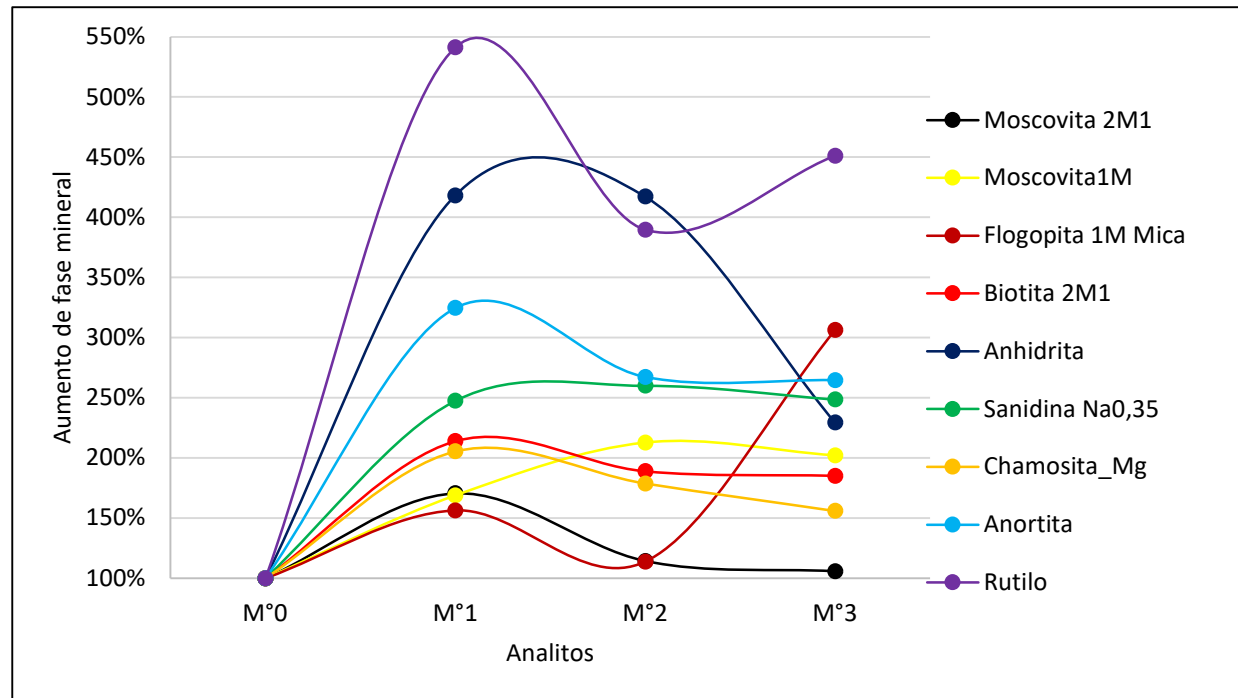
Aumento de la presencia de algunos óxidos al ser tostados



RESULTADOS - TOSTACIÓN



Aumento de la presencia de algunos óxidos al ser tostados



DISCUSIÓN – FENÓMENOS POR CALCIO



Mineralogía cálcica como %p/p presente en analitos

Mineral	Formula	M°0	M°1	M°2	M°3
Oligoclasa An16	Al1,179 Ca0,179 Na0,821 O8 Si2,821	4,9	5,4	4,3	4,7
Oligoclasa An25	Al1,277 Ca0,277 Na0,723 O8 Si2,723	1,1	1,9	3,2	
Bassanita	Ca S O4 · 0,5 H2 O	1,4	1,8	1,8	1,2
Anhidrita	Ca S O4	0,5	2,2	2,2	1,2
Anortita	Al2 Ca O8 Si2	2,9	9,5	7,8	7,7
Calcita	Ca C O3	13,2	11,2	10,9	5,9

¿Por qué la extracción de calcio en PLS fue tan baja?

Anortita presenta solubilidad: ácido silícico y cationes Ca⁺² forma montmorillonita (sólidos no pasaron por DRX)

Disolución/precipitación de CaSO₄ en 30 minutos c/u

Qué pasa a 750°C por que hay mayor solubilidad

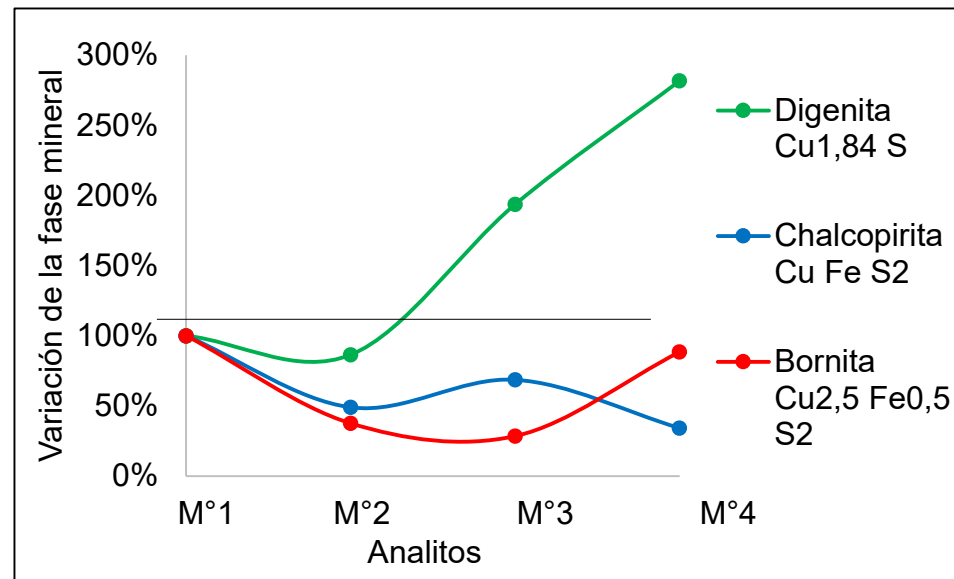
Diagrama de predominancia para un sistema Ca-S-O

Diagrama de predominancia para un sistema Co-S-O

RESULTADOS - TOSTACIÓN



Variación porcentual de presencia mineral en diferentes condiciones de tostación



Balance de azufre total por muestra en porcentaje en peso; datos DRX

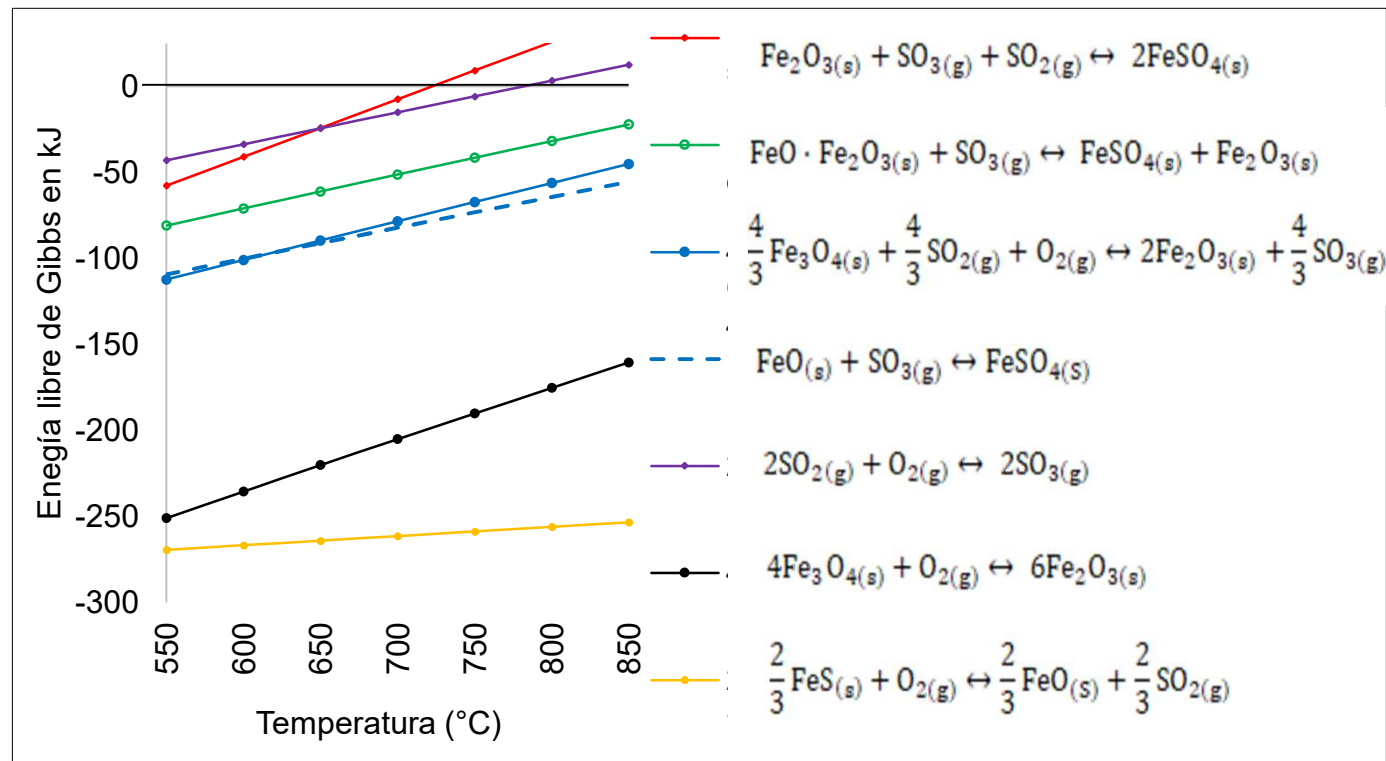
Muestra número	M°0	M°1	M°2	M°3
Azufre total (%p/p)	0,91	1,15	1,26	0,95

DISCUSIÓN – FENÓMEDOS POR HIERRO



1. Fe: Magnetita **65%** - Silicato/Aluminosilicato **18%** - Sulfuro **17%**
2. Magnetita -70%
3. Probable o menos probable
4. 30% Fe soluble (650°C)

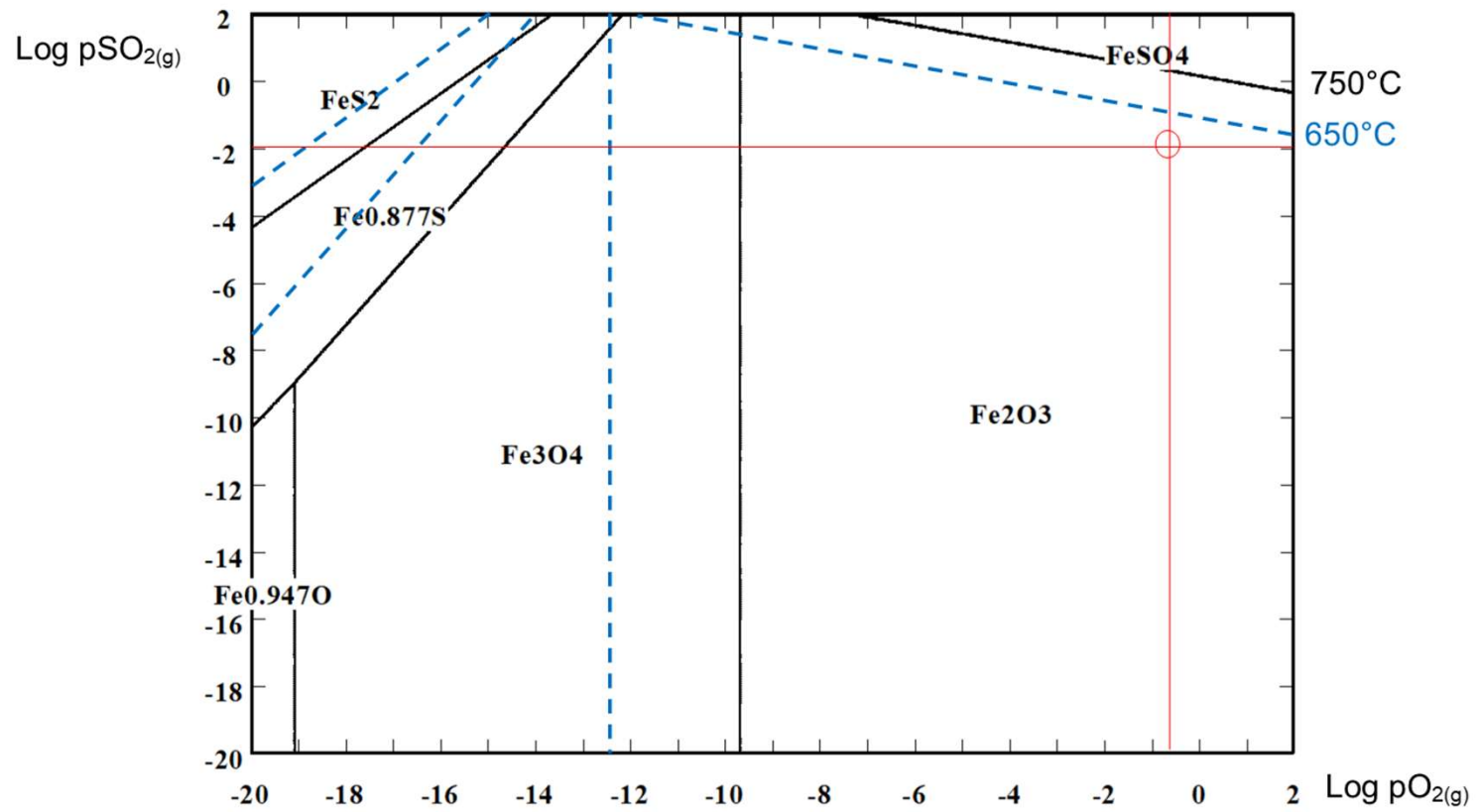
Energía libre de formación de fases para hierro



DISCUSIÓN – FENÓMEDOS POR HIERRO



Diagrama de predominancia para un sistema Fe-S-O



DISCUSIÓN – FENÓMENOS PARA CALCIO



Mineral	Formula	M°0	M°1	M°2	M°3
Oligoclasa An16	Al _{1,179} Ca _{0,179} Na _{0,821} O ₈ Si _{2,821}	4,9	5,4	4,3	4,7
Oligoclasa An25	Al _{1,277} Ca _{0,277} Na _{0,723} O ₈ Si _{2,723}	1,1	1,9	3,2	
Bassanita	Ca S O ₄ · 0,5 H ₂ O	1,4	1,8	1,8	1,2
Anhidrita	Ca S O ₄	0,5	2,2	2,2	1,2
Anortita	Al ₂ Ca O ₈ Si ₂	2,9	9,5	7,8	7,7
Calcita	Ca C O ₃	13,2	11,2	10,9	5,9

1. Migración, Oxidación
(Tabla)
2. Sulfatación
(Figura)
3. Disolución
4. Precipitación

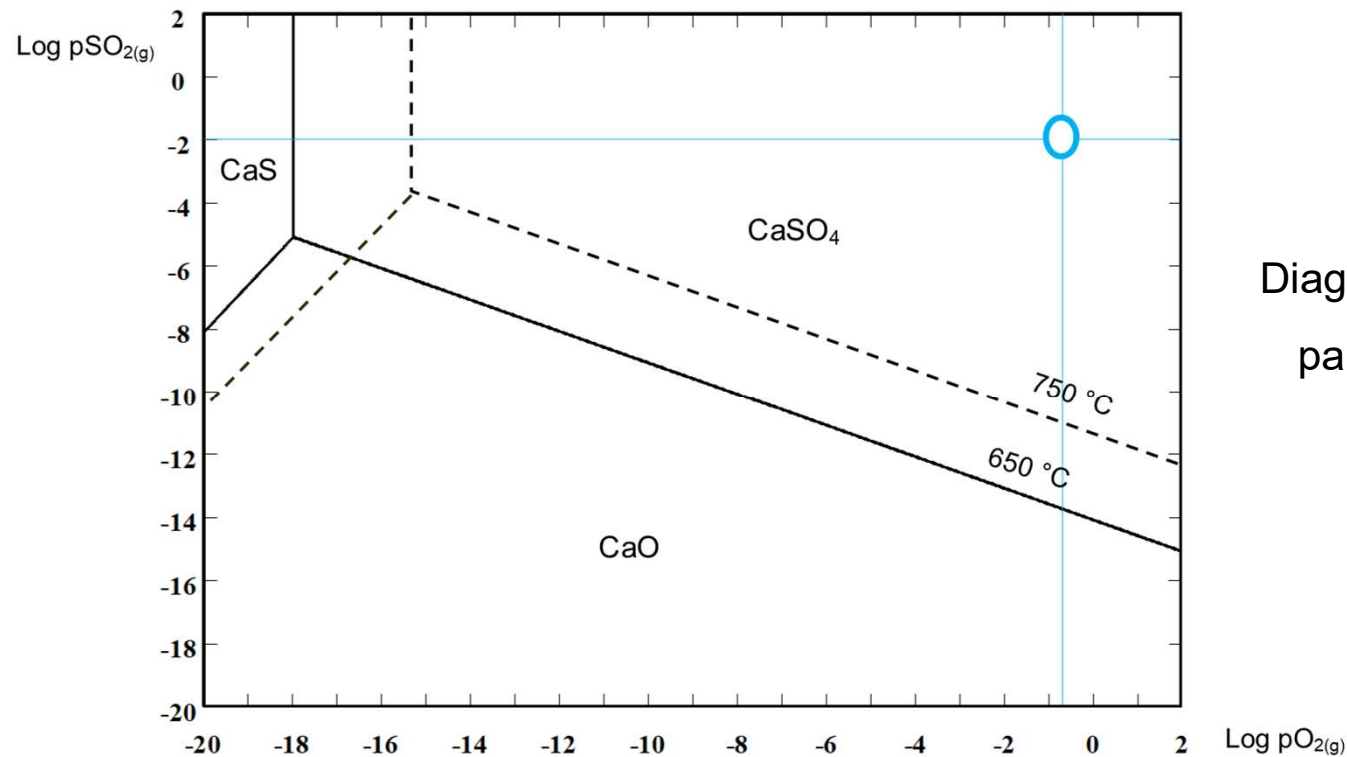


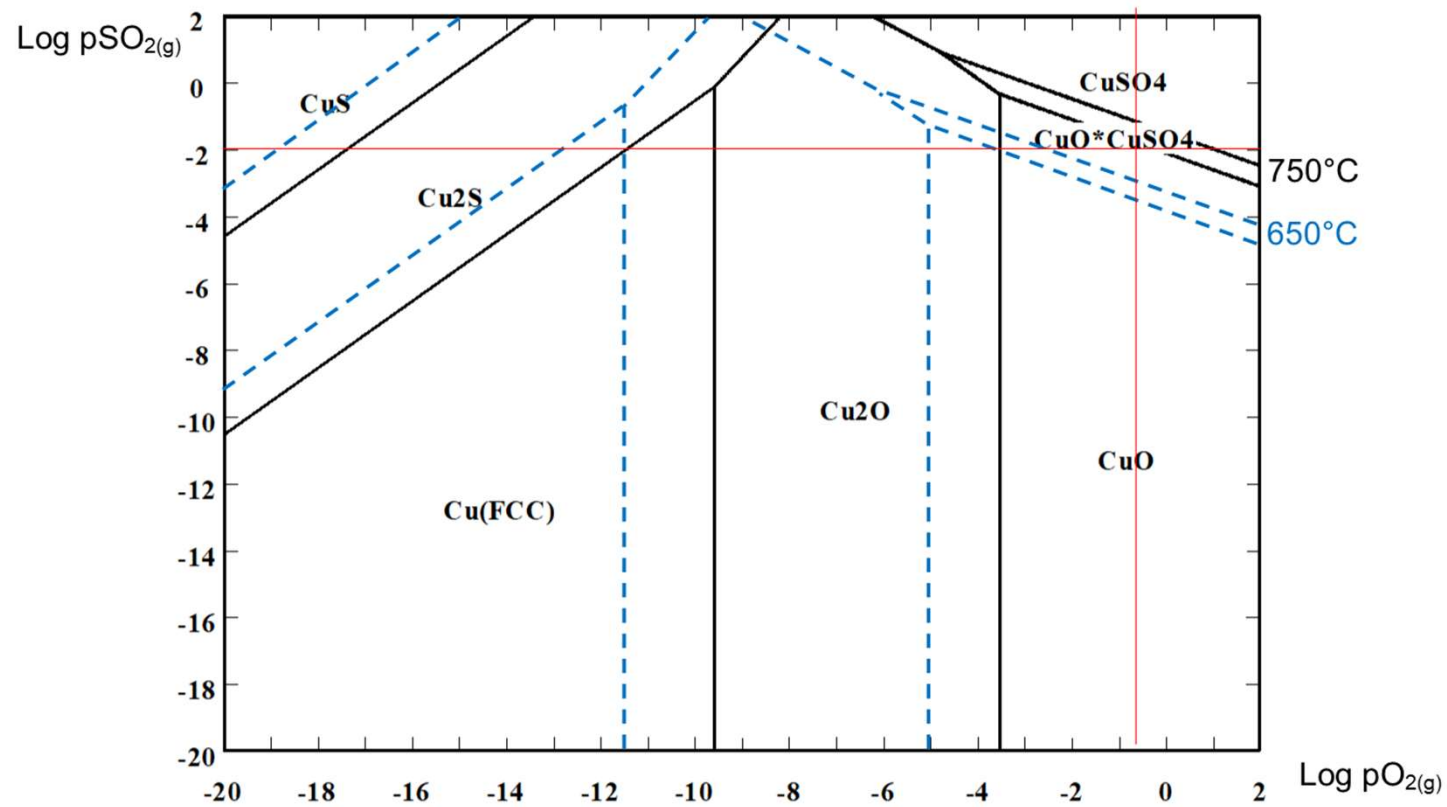
Diagrama de predominancia para un sistema Ca-S-O

DISCUSIÓN – FENÓMENOS POR HIERRO



COMPARACIÓN CU

Diagrama de predominancia para un sistema Cu-S-O

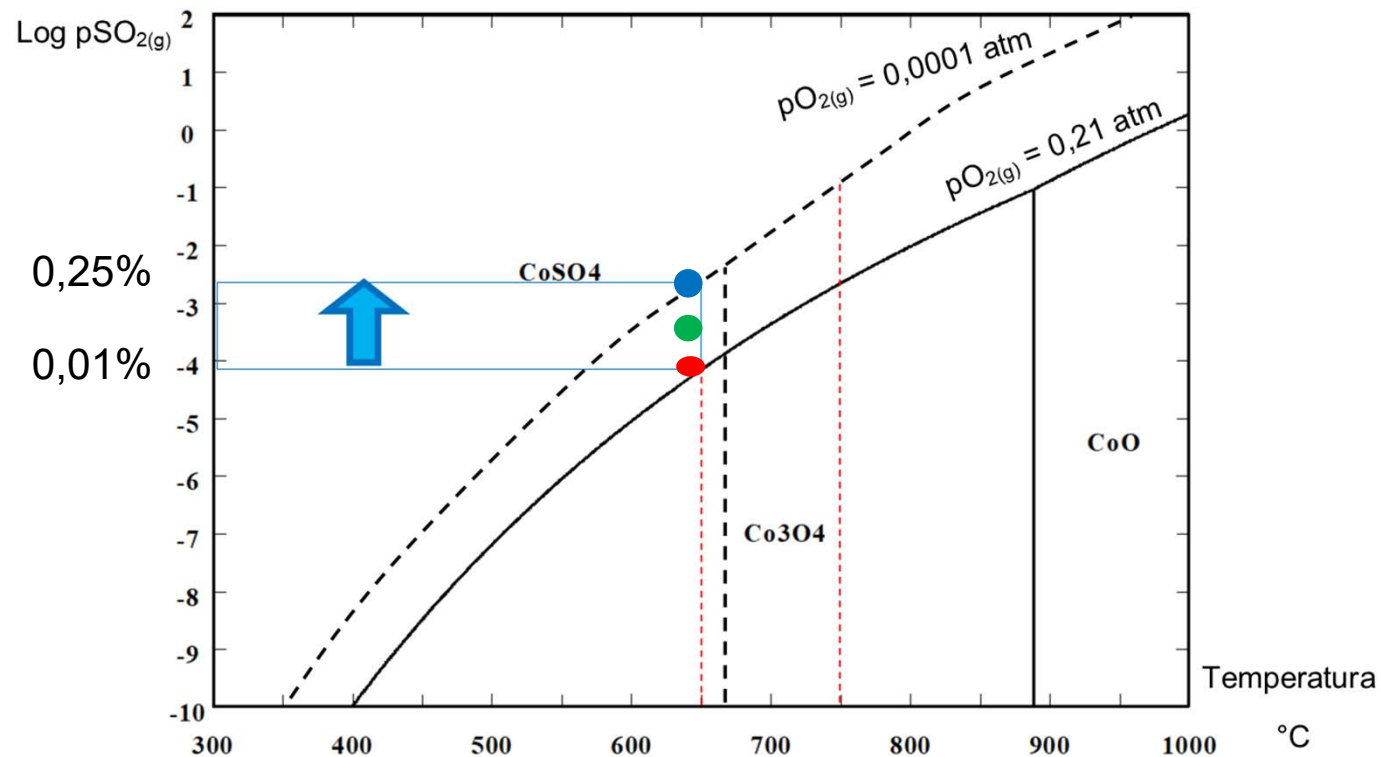


DISCUSIÓN – REMOCIÓN DE COBALTO



1. Explicación Figura
2. ¿Sería extraño generar solubilidad a esas presiones?
3. Solubilidad a 650°C vs 750°C, ¿Otros factores?

Diagrama de predominancia para un sistema Co-S-O, ISOBÁRICO



DISCUSIÓN – REMOCIÓN DE COBALTO

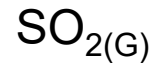
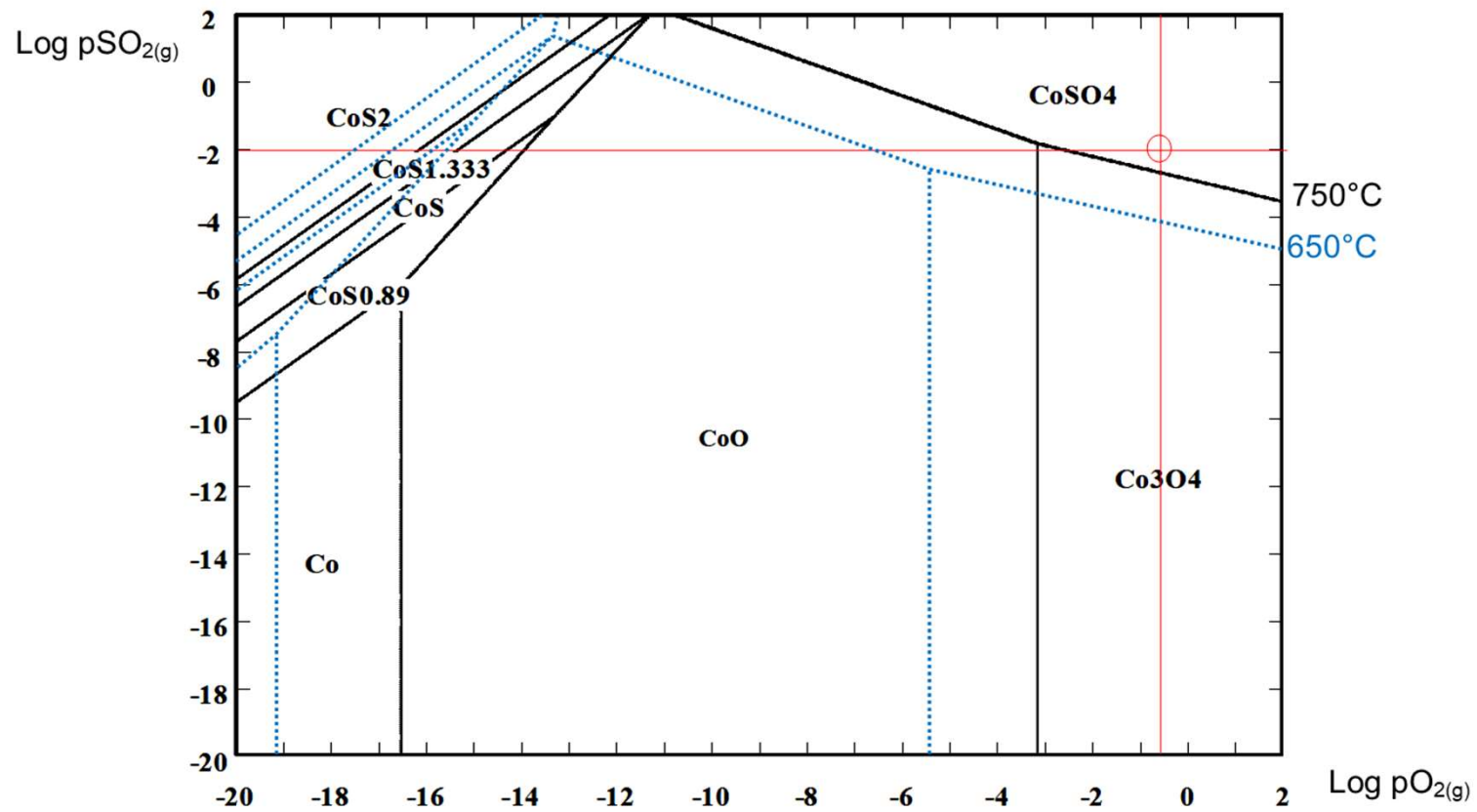


Diagrama de predominancia para un sistema Co-S-O



DISCUSIÓN – REMOCIÓN DE COBALTO

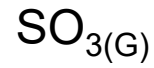
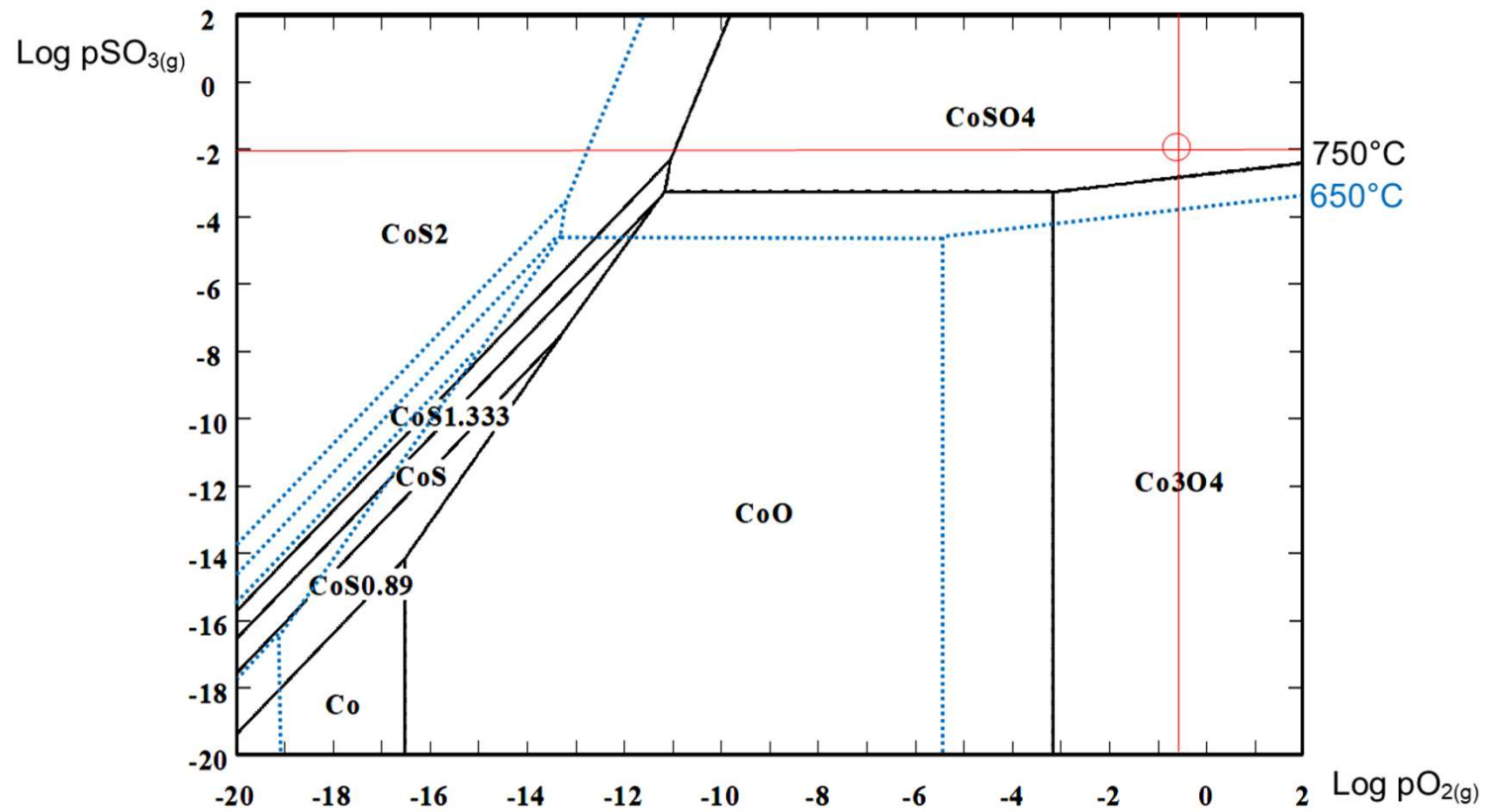


Diagrama de predominancia para un sistema Co-S-O



DISCUSIÓN – CONDICIONES DE LIXIVIACIÓN



1. $[H_2SO_4]$ ¿Puede ser menor a 2 mol/L?
2. ¿Por qué agua destilada?
3. Razón S/L 1:10 ¿Por qué no menor?
4. Tamaño de partícula
5. Velocidad de agitación
6. Tiempo de lixiviación
7. Causa de pérdida de masa disuelta
 - ✓ Temperatura de pulpa 60°C
 - ✓ Filtración (y lavado)
 - ✓ Reacción: MeO con H_2SO_4
8. $\Delta pH = 0,2$ (promedio)
 - Consumo H^+
 - Generación SO_4^{-2} (y Anortita: Ác Silícico)

CONCLUSIÓN - GENERALIDADES



1. ¿Cómo remediar baja concentración ?
2. Variabilidad de composición para procesos
3. ¿Complejidad de muestra favoreció solubilidad?

Sobre **factibilidad del proceso**

1. Solubilidad
2. Pérdidas
3. Insolubilidad y precipitación de impurezas

2% Ca y 29% Fe a 650°C

Mg y Mn considerados “CRM” para USA

(U.S. Geological Survey, 2019)

CONCLUSIÓN - DETALLES



Existen ventajas: Catalizadores, Porosidad, Tamaño partícula, Humedad, entre otras.

¿Por qué no potenciaron sulfatación?

1. Difusión para sulfatación
2. Consumo de oxígeno hasta el núcleo de sulfuro
3. Impurezas

Se recomienda utilizar menor tiempo de tostación y fluidificación de partículas

¿Por qué?

Parámetros para lixiviación

¿Mejorables?

70% de Co, 62% Ni, 85% Mg, 80% Cu y Mn

30% Co, también 72 y 98% de Fe y Ca, respectivamente



RECOMENDACIONES

1. Se sugiere comenzar el estudio con el AQ hecho
 2. También replicar los experimentos
 3. Es posible trabajar con un recurso que contenga cobalto (menos compleja).
- De esta manera se comparará la factibilidad técnica y optimizar el proceso



UNIVERSIDAD ANDRÉS BELLO
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ciencias de la Tierra

“EXTRACCIÓN SINÉRGICA DE ELEMENTOS DE VALOR DESDE UNA MUESTRA DE RELAVE”

Tesis de pregrado para optar al título de Ingeniero Civil en Metalurgia.

Autor: Marcelo Ignacio Adasme Valdés

Profesor Guía: Dra. Romina Cayumil Montecino

Santiago de Chile, 2019