



**Universidad  
Andrés Bello®**

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



Universidad  
Andrés Bello®

FACULTAD DE INGENIERÍA  
INGENIERÍA CIVIL EN METALURGIA

Declaración de Originalidad y Propiedad

Yo, **Marcelo Ignacio Adasme Valdés**, declaro que este documento no incorpora material de otros autores sin identificar debidamente la fuente.

Santiago, Marzo de 2019

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'ME', is written over a horizontal line. The signature is stylized and includes a large, sweeping loop above the letters.

Firma del alumno

## Agradecimientos

El autor es un joven agradecido, que ve a su padre como un ejemplo; quien también partió de la nada, y con mucho esfuerzo, estudio y sacrificio, logró salir adelante como él soñó; como su primogénito no puedo aspirar a menos. Mi padre nunca dudo de mí; decidí que, como él, quiero dar el ejemplo a mi hermano y hermanas; agradezco a mi madre por su consejo, apoyo, sus comidas deliciosas e infinidad de contribuciones. Ellos hacen que valga la pena el estudio y sacrificio, porque *la cosa più importante in questa vita è la famiglia*. Una frase muy repetida en el brindis familiar. Mis padres son un tremendo equipo, que ayudaron a forjar una persona llena de valores, convicción, fortaleza e imperfección.

En el camino de la investigación y el enriquecimiento académico, disfruté cada momento, que no necesariamente fue tan académico. Agradezco a mis amigos y compañeros de universidad, la enseñanza y el compartir académico, valórico y muy especialmente jovial. Existían desafíos en la investigación que no podían ser resueltos desde el conocimiento, sino con la ayuda desde diferentes perspectivas e información aportada por compañeros y amistades de otras carreras.

Comprendí que mediante la investigación, lectura y formación de habilidades blandas puedo realmente contribuir a Chile, donde el único límite que una persona tiene es el alcance de su mente, en cuanto a una meta y la insistencia de hacerla real. Por ello agradezco a Romina C., José H., Hernán C., Roberto P., Sergio A., Constanza K. y Catalina S.; profesores y profesoras que contribuyeron a mi maduración profesional y emocional, especialmente a Romina, a quien con mucho orgullo luego de este proceso podré llamar colega; sin duda, fue un ejemplo de convicción y mejora continua; en una palabra, inspiración.

## Resumen Ejecutivo

El cobalto se encuentra en la naturaleza en bajas concentraciones y unido a otros metales y minerales; gracias a sus propiedades fisicoquímicas, es un "habilitador de tecnología". El 53% es usado para fabricar baterías recargables de automóviles eléctricos/híbridos y dispositivos electrónicos portátiles; en tecnologías de producción de energía alternativa como paneles solares, pilas de combustible y turbinas eólicas; además contribuye a la reducción de las emisiones con efecto invernadero. Debido a estas atribuciones, la demanda de cobalto aumentó drásticamente en 2018; desde 2014 es considerada una materia prima crítica por su riesgo de suministro e importancia económica para la Comisión Europea. En las aplicaciones mencionadas, los aparatos son constituidos por conjunto de elementos de valor (Co, Ni, Cu, Li, Mn, Mg, etc.).

Debido a la necesidad de encontrar recursos por cobalto y otros metales, se estudia relaves chilenos, que al 2018 constituyen 10.600 millones de toneladas; organismos nacionales/privados estudiaron la diversidad de elementos constituyentes de relaves, siendo atractivos económicamente. Esto da inicio al estudio de factibilidad técnica para extracción de elementos de valor desde una muestra de relave proveniente de flotación de sulfuros de cobre (Minera Altos de Punitaqui). Para ello, se investigan procesos para extraer cobalto y otros elementos en paralelo. Se diseña un proceso de tostación que transforma los elementos a fases de fácil disolución, seguida de una lixiviación de sulfatos de Co, Ni y Cu, donde se probó alta solubilidad de Mg y Mn. Las mejores condiciones, implican solubilidad de 70% de Co, 62% Ni, 85% Mg, 80% Cu y Mn, que presentaron pérdida desde PLS por evaporación y filtración; 30% de Co fue recuperado en el sólido remanente de lixiviación, donde se retuvo también 72 y 98% de Fe y Ca, respectivamente. En la experiencia, se consideró una emisión despreciable de SO<sub>2</sub> y factible para remoción de metales desde relave (promedio 75%). Se recomienda mitigar las pérdidas que bajan recuperación, recircular PLS para lixiviar otra carga fresca y abrir el estudio de purificación del PLS.

## **Abstract**

Cobalt is found in nature in low concentrations, and linked with other metals and minerals; its physicochemical properties make this metal a “technology enabler”. 53% of the cobalt production is used to manufacture semiconductors, rechargeable electric/hybrid car batteries and portable electronic devices; In alternative energy production technologies such as solar panels, fuel cells and wind turbines; and also contributes to the reduction of greenhouse-gas emissions. Due to these factors, the cobalt demand increased drastically in 2018; since 2014 is considered a critical raw material for its risk of supply and economic importance for the European Commission. In the list of uses mentioned, the devices are constituted by set of valuable elements (Co, Ni, Cu, Li, Mn, Mg, etc.).

Due to the need of finding new sources of cobalt and other metals, Chilean tailings are investigated, which at 2018 constituted a mass of 10.600 Million tons. National and private institutions studied the diversity of constituent elements of the deposit, being in many cases economically attractive. This begins the technical feasibility study in the extraction of valuable elements from a sample of tailings from the flotation process of copper sulphides (Minera Altos de Punitaqui). Metallurgical processes are investigated for cobalt, nickel and copper extraction in parallel. A roasting process is designed to transform the elements to phases that can be easily dissolved. This stage is followed by a hydrometallurgical extraction of Co, Ni and Cu sulphates, where there is high solubility of Mg and Mn. Best process conditions have dissolved 70% of Co, 62% of Ni, 85% of Mg and 80% of Cu and Mn, however, a percentage was lost from PLS due to evaporation and filtration; 30% of Co was recovered in the leaching mud, where 72% and 98% of Fe and Ca, was retained, respectively. From the investigation, a negligible SO<sub>2</sub> emission was obtained, which is auspicious for the metals removal from tailings (75%, approximately). It is recommended to mitigate the loss that lower the recovery, recirculate PLS to leach another feed, and open the study to PLS purification.

## Índice de Contenidos

<b>1</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Justificación.....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>15</b>
3.1	Objetivo General .....	15
3.2	Objetivos específicos de investigación .....	15
3.3	Objetivos específicos de experimentación.....	15
<b>4</b>	<b>Antecedentes Bibliográficos .....</b>	<b>16</b>
4.1	Relaves .....	16
4.2	¿Por qué tratar un relave? .....	17
4.3	Caracterización de un Relave.....	19
4.4	Elementos de valor & elementos tóxicos .....	21
4.5	Lista de materias primas críticas .....	24
4.6	¿Por qué el Co/Ni/Cu tienen valor? .....	25
<b>5</b>	<b>Procesos de Tratamiento y Extracción de Metales .....</b>	<b>27</b>
5.1	Secado .....	27
5.2	Tamizado.....	28
5.3	Tostación.....	29
5.3.1	Termodinámica: Afinidad de los elementos por el oxígeno.....	33
5.3.2	Enriquecimiento del gas y su fluidez en tostación .....	38
5.3.3	Elementos volátiles en tostación .....	39
5.3.4	Influencia de la Temperatura de Tostación.....	40
5.3.5	Tiempo de tostación.....	41
5.3.6	Efecto del tamaño de partícula en la tostación.....	44
5.3.7	Efecto de la adición de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> en tostación sulfatante .....	45
5.4	Lixiviación por agitación .....	45
5.4.1	Lixiviación de sulfatos vs óxidos.....	46
5.4.2	Efecto de la velocidad de agitación .....	46
5.4.3	Efecto del tiempo de lixiviación.....	47
5.4.4	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico .....	49
5.4.5	Efecto del agente oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
5.4.6	Efecto del tamaño de partícula en la lixiviación.....	53
5.4.7	Efecto de la razón sólida – líquida.....	54
5.4.8	Efecto de la temperatura en lixiviación .....	54
5.5	Resumen del capítulo .....	55
<b>6</b>	<b>Desarrollo Experimental .....</b>	<b>56</b>

6.1	Equipos .....	56
6.2	Materiales e implementos de laboratorio .....	56
6.3	Reactivos.....	57
6.4	Procedimiento Experimental .....	57
<b>7</b>	<b>Resultados y Análisis .....</b>	<b>62</b>
7.1	Resultados en el proceso de Secado .....	62
7.2	Resultados en el proceso de Tamizado.....	63
7.3	Resultados en el proceso de Tostación.....	66
7.4	Resultados en la Lixiviación por Agitación.....	75
<b>8</b>	<b>Discusiones .....</b>	<b>85</b>
8.1	Discusiones de Secado y Tamizado.....	85
8.2	Discusión del mecanismo de tostación para muestra de relave .....	85
8.3	Discusiones de los subprocesos tostación – lixiviación.....	88
8.3.1	Fenómenos experimentados por el calcio.....	92
8.3.2	Fenómenos experimentados por el Hierro .....	94
8.3.3	Fenómenos en el núcleo de sulfuro y su alrededor .....	98
8.3.4	Extracción de cobalto.....	104
8.3.5	¿Por qué no se utilizó H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ?.....	106
8.3.6	Elección de las condiciones de lixiviación.....	106
8.3.7	¿Por qué no se extrajo el 100% de Co, Ni y Cu? .....	109
8.3.8	¿Qué ocurrió con Mg, Mn y Ca?.....	109
8.3.9	Síntomas ópticos en muestras .....	110
<b>9</b>	<b>Conclusión.....</b>	<b>111</b>
9.1	Conclusiones Generales .....	111
9.2	Conclusiones Especificaciones.....	113
<b>10</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>117</b>

## **Índice de Figuras**

Figura 4.1	Flow Sheet – Proceso de flotación simplificado de Minera Altos de Punitaqui.....	17
Figura 4.2	Depósito de Relave en Pasta de Minera Altos de Punitaqui. ....	19
Figura 4.3	Objetivos de Perforación de Alta Prioridad en Imagen Magnética RTP.....	23
Figura 4.4	Materias Primas Críticas en la Unión Europea. ....	24
Figura 4.5	Precios del Cobalto 2016 - 2019, USD/t.....	26
Figura 5.1	a) Tamizador Ro-Tap®; b) Juego de tamices; c) tamiz con material atrapado. ....	28
Figura 5.2	Diagrama de distribución de equilibrio de subproductos en la fase gas en tostación. ....	31
Figura 5.3	Presión de vapor de sulfatos metálicos como función de temperatura. ....	31

Figura 5.4 Comparación de curva de $G^\circ$ construida mediante cálculo (7) vs software (8).	35
Figura 5.5 Energía libre de formación de algunos óxidos, con 1 mol $O_2$ .	37
Figura 5.6 Tostador de lecho fluidizado	38
Figura 5.7 Variación del contenido de S en calcina y $SO_2$ contenido en flujo de gases, con diferente exceso de aire.	39
Figura 5.8 Solubilidad en solución ácida para Cu, Co y Fe contenidos en calcinas.	41
Figura 5.9 Grado de eliminación de azufre en función del tiempo de tostación a $750^\circ C$	43
Figura 5.10 Efecto del tamaño de partícula en la difusión del gas de tostación	43
Figura 5.11 Efecto de $T^\circ$ , en fracción reaccionante vs tiempo, en un mismo tamaño de partícula.	44
Figura 5.12 Efecto de la velocidad de agitación en el consumo de NaCN	47
Figura 5.13 Efecto de la velocidad de agitación de minerales de óxido de cobre	47
Figura 5.14 Eficiencia de lixiviación de $LiCoO_2$ en función del tiempo	48
Figura 5.15 Efecto del tiempo en la lixiviación Cu, Co y Fe	48
Figura 5.16 Efecto de concentración $H_2SO_4$ y razón S/L en lixiviación de Ni, desde baterías NiHM	49
Figura 5.17 Efecto de la concentración de $H_2SO_4$	50
Figura 5.18 Efecto de la concentración de $H_2SO_4$ , en ausencia de $H_2O_2$	50
Figura 5.19 Efecto de la concentración de $H_2O_2$ , en la recuperación de Co desde baterías	52
Figura 5.20 Efecto del $H_2O_2$ en lixiviación de baterías ion-Li	52
Figura 6.1. Diagrama de flujos del proceso de secado, tostación y lixiviación.	61
Figura 7.1 a) Pesaje de bandeja; b) Bandeja cargada con relave húmedo en horno de secado; c) Pesaje de relave seco.	63
Figura 7.2 a) Zona de zoom en relave seco; b) Zoom a partículas aglomeradas; c) Pesaje en balanza analítica para replicado de resultados.	63
Figura 7.3 Distribución del tamaño de partícula de la muestra de relave seca.	64
Figura 7.4 Distribución de tamaño de partícula <b>acumulada</b> de la muestra de relave seco.	64
Figura 7.5 Disposición espacial del horno utilizado para tostación	67
Figura 7.6 Temperatura interior a lo largo del Horno Tubular	67
Figura 7.7 Pérdida de masa de relave cuando es calcinado en rangos de tiempo y temperatura constante.	68
Figura 7.8 Perdida promedio de masa en muestras y errores en medición desde la media	68
Figura 7.9 Variación porcentual de presencia mineral en diferentes condiciones de tostación	70
Figura 7.10 Aumento de la presencia de algunos óxidos al ser tostados	72
Figura 7.11 Disminución de la presencia de algunos óxidos al ser tostados	72
Figura 7.12 Mineralogía de la muestra de relave seco, medido por DRX, en %p/p	73
Figura 7.13 Sistema de lixiviación de calcinas utilizado en el procedimiento experimental.	75
Figura 7.14 a) Sistema de separación sólido/líquido, b) Sólido seco sobre papel filtro, c) Sólido seco parcialmente desaglomerado	78
Figura 7.15 Cuadro sólidos: a) Relave seco, b) Remanente sólido de lixiviación de relave seco, c) Calcina de relave seco, c) Remanente sólido de lixiviación de calcina.	78
Figura 7.16 Lixiviación de relave seco: a) Primeros segundos de lixiviación y b) varios minutos después.	79



Figura 7.17 a) Solución lixiviante, b) PLS desde relave seco y c) PLS desde calcina .....	79
Figura 7.18 Dinámica de la presencia de hierro desde relave hasta su extracción .....	81
Figura 7.19 Remoción sinérgica de elementos de valor desde calcinas en lixiviación.....	83
Figura 8.1 Mecanismo de transferencia de masa por tostación en una muestra de relave.....	86
Figura 8.2 Diagrama de predominancia para un sistema Ca-S-O.....	93
Figura 8.3 Energía libre de formación de fases para hierro .....	95
Figura 8.4 Diagrama de predominancia para el sistema Fe-S-O .....	97
Figura 8.5 Diagrama de predominancia para un sistema Co-S-O.....	101
Figura 8.6 Diagrama de predominancia para sistema Cu-S-O .....	102
Figura 8.7 Diagrama de predominancia para sistema Co-O-S a $PO_2 = 0,21$ atm .....	104
Figura 8.8 Diagrama de predominancia para un sistema Co-S-O.....	105
Figura 8.9 Arcilla de aluminosilicatos.....	110

## **Índice de Tablas**

Tabla 4.1 Geoquímica de Superficie de Depósitos de Relaves de Comuna Punitaqui. ....	20
Tabla 4.2 Elementos Formadores de Roca en Depósitos de Relaves de Comuna Punitaqui. ....	22
Tabla 5.1 Temperaturas de descomposición desde sulfatos a óxidos metálicos.....	32
Tabla 5.2 Calor específico a presión constante para las siguientes especies. ....	36
Tabla 5.3 Tamaño de partícula usado en lixiviación de baterías ion-litio y mineral <sup>1</sup> .....	53
Tabla 7.1 Parámetros de secado y porcentaje de masa evaporado. ....	62
Tabla 7.2 Tamices utilizados en el procedimiento experimental de sección 6.4. ....	64
Tabla 7.3 Variación porcentual desde fase sulfurada natural por condiciones de tostación .....	70
Tabla 7.4 Balance de azufre total por muestra en porcentaje en peso; datos DRX.....	70
Tabla 7.5 Mineralogía de la muestra de relave seco, medido por DRX, en %p/p.....	71
Tabla 7.6 Resultado de análisis químico para relave y calcinas .....	74
Tabla 7.7 Variación del pH de la solución sulfúrica por efecto de lixiviación .....	76
Tabla 7.8 Resultado de análisis químico para remanente sólido de lixiviación y PLS .....	80
Tabla 7.9 Remoción de elementos desde calcinas por lixiviación.....	82
Tabla 7.10 Recuperación y retención de elementos en PLS .....	84
Tabla 7.11 Pérdida por evaporación desde calcina lixiviada .....	84
Tabla 7.12 Recuperación y retención de elementos en sólido remanente de lixiviación.....	84
Tabla 8.1 Mineralogía cálcica como %p/p presente en analitos .....	92

## **1 Introducción**

En la actualidad, es posible apreciar cómo las tecnologías permiten a las personas estar conectadas con el mundo, donde el acceso al conocimiento es rápido (smartphones, laptops, etc.). Por otra parte, la sociedad es más consciente del impacto antrópico sobre el medio ambiente, el cual es generado por las industrias, el transporte, entre otros. Es debido a estos factores, que se tiene una alta demanda de electrónicos de consumo, ha surgido la movilización eléctrica y la inversión en energías renovables no convencionales (ERNC) (Freud, 2013; Fuentes, 2018; Lara et al., 2018; U.S. Geological Survey, 2018).

El efecto de esta demanda específica ha incrementado con el tiempo e influye directamente en la explotación de recursos minerales, pues son materias primas indispensables para la fabricación de los objetos que toman vida con la energía eléctrica, que mejoran la calidad de vida de las personas o como bienes de lujo. Ejemplos tales como teléfonos celulares, laptops y vehículos, utilizan metales en común, siendo estos cobre, litio y cobalto (Cayumil & Adasme, 2019; FENERCOM, 2013; Lara et al., 2018).

El cobalto es un metal obtenido como subproducto en la producción de minerales de cobre y níquel principalmente. Como metal, tiene una excepcional resistencia a altas temperaturas y a la corrosión. Gracias a sus propiedades, es un "habilitador de tecnología" utilizado principalmente para mejorar numerosas aplicaciones metalúrgicas y químicas. Se utiliza como elemento de aleación esencial para motores a reacción y turbinas de generación de energía eléctrica, aceros especiales de alta resistencia para instrumentación médica/científica y aleaciones duras en aplicaciones abrasivas excavadoras. Las aplicaciones químicas incluyen, baterías recargables (para automóviles eléctricos/híbridos y dispositivos electrónicos portátiles), catalizadores para reducir el consumo de energía y aumentar la productividad de los procesos industriales, y la producción de combustibles bajos en azufre y fibras sintéticas. Además, se utiliza como un nutriente esencial en la alimentación animal y en los procesos de biotecnología

para diagnóstico y productos farmacéuticos (Donaldson & Beyersmann, 2012; U.S. Geological Survey, 2018b).

El uso más relevante del cobalto en la actualidad es en semiconductores y otros componentes electrónicos, tecnologías de producción de energía alternativa como paneles solares, pilas de combustible y turbinas eólicas. El cobalto no puede ser sustituido en la mayoría de sus aplicaciones clave, debido a sus propiedades únicas y además contribuye a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (Donaldson & Beyersmann, 2012; Tudor, 2018; U.S. Geological Survey, 2017).

En baterías ion-litio, el cobalto extiende la vida útil de las baterías recargables, las que dan vida a los aparatos eléctricos y electrónicos, permitiendo a los fabricantes de autos ofrecer hasta 10 años de vida útil, pues mejora las propiedades de la batería, siendo el menor tiempo de carga, mayor voltaje y mayor densidad energética que otras baterías. Cada auto eléctrico utiliza cerca de 5 Kg de cobalto, 40-80 Kg de litio, y 80 – 85 Kg de cobre (Fuentes, 2018; Moreno, 2018b; Ojea, 2019; Payne & Zhdannikov, 2019). Debido a los elementos de valor que contienen, el manejo de baterías ion-litio descargadas debe ser óptima para recuperar metales, puesto que existen investigaciones que prueban la factibilidad y eficiencia en la extracción de más del 99% del cobalto y litio presente en baterías (Cayumil & Adasme, 2019; Kang et al., 2010; Mantuano et al., 2006).

Es posible mitigar y remediar el impacto ambiental tanto mediante el desarrollo de tecnologías sostenibles para la generación de ERNC, como en la mejora de las tecnologías que utilizan la energía proveniente de esas fuentes sustentables, junto con la utilización de materiales medioambientalmente amigables en la fabricación de componentes de generación de energía solar y eólica, principalmente (Chávez, 2017).

En este ámbito, la demanda de los recursos naturales es creciente. Algunos de los minerales han sido denominados como materias primas críticas, como por

ejemplo el cobalto, debido a que podrían detener el desarrollo tecnológico, precisamente por riesgo de suministro (Lara et al., 2018). La Comisión Europea publicó en 2014 una lista “elementos y minerales” considerados minerales estratégicos o materias primas críticas (en inglés, Critical Raw Materials o CRM) para la Unión Europea. En la actualidad, son 27 las materias primas críticas (CRM, 2015; European Commission, 2017). Es por esto que potencias europeas, han generado un fondo de inversiones destinado a invertir en aquellos países con potencial para explotar recursos críticos, conocido como “Critical Raw Materials Alliance (CRM Alliance)” (CRM, 2015; Tudor, 2018).

Siguiendo el contexto de la demanda de materiales por razones mencionadas, en Chile existen yacimientos de cobre, oro, hierro o combinaciones, donde se ignoraba la ocurrencia de cobalto, más cuando este elemento no constituía una relevancia para la industria tecnológica (Chávez, 2017; CRM, 2015). Y debido a la explotación de los yacimientos, se han generado enormes volúmenes de roca molida denominada relave (un residuo minero), alcanzando un tonelaje catastrado a nivel nacional de ~10.600 millones de toneladas, que incluye análisis geoquímico de superficie (SERNAGEOMIN, 2018a, 2019). Por ello, hay estudios del estado del arte del cobalto, potenciales elementos y minerales de interés económico y estratégico que podrían estar contenidos en relaves, permitiendo a estos pasivos ambientales denominarse como activos mineros (Townley et al., 2017).

Resulta oportuno el estudio de la factibilidad técnica de recuperar metales desde relaves, dados los altos contenidos de una variedad de elementos de alto valor económico, influenciado por propuestas de investigación generadas por CORFO, definidas en la sección 4.2 (AMTC, 2018; Programa Alta Ley, 2018).

Algunas de las ventajas de recuperar elementos de valor desde relaves son:

- Procesos que no requieren tratamiento primario de material, por lo que demandan menor cantidad energía y agua.

- Evita ocupar nuevos depósitos, pues al tratar relaves aumenta la vida útil del depósito primario.
- Facilita planes de cierre cuando generan un aporte económico.
- Reduce el riesgo geológico cuando son estabilizados correctamente.
- Reduce tonelaje y volumen del depósito.

Cabe agregar que los factores que determinan el valor son:

- La antigüedad del depósito, pues a mayor antigüedad, mayor ley mineral.
- La geología del mineral de origen.
- Un mayor tonelaje aumenta la vida del proceso de extracción.
- Cercanía a caminos y acceso a la instalación productiva.
- Dificultad de obtención de licencia social.
- Especulación y variabilidad del mercado en el precio.
- Tecnología y técnicas de procesamiento mineral.

En referencia a la clasificación anterior, los depósitos de relaves tendrán valor dependiendo del tipo de producto final y el precio del elemento o elementos, pues la extracción puede ser polimetálica (AMTC, 2018; Beylot & Villeneuve, 2017; Caraballo et al., 2017; Fourie, 2012; Schlesinger et al., 2011; SERNAGEOMIN, 2019).

Por lo tanto, se debe buscar métodos para la extracción de elementos. Así, investigaciones previas en extracción de cobalto y níquel desde diferentes fuentes minerales y residuos, han sido estudiadas para determinar tanto condiciones operacionales, como tipos de procesos. Dichos estudios, han determinado procesos factibles para la extracción de cobalto en soluciones de lixiviación de baterías recargables y calcinas de concentrados de cobre – cobalto. Los autores han definido los mejores parámetros para la lixiviación y tostación en caso de concentrados, donde otros investigadores probaron mejorar la extracción con variables físicas de las partículas y modificaciones químicas por tostación. Se investigará, por tanto, si los tipos de procesos y condiciones operacionales

pueden ser utilizadas **desde un material inicial diferente**, en este caso, **una muestra de relave, para la extracción de cobalto**.

## **2 Justificación**

En estos momentos el mundo presenta una crisis en el suministro de recursos minerales, con especial énfasis en aquellos que permiten el desarrollo de tecnologías limpias que alimentan de energía renovable no convencional. Para quienes están involucrados en sector extractivo, tienen dentro de muchos, el objetivo de encontrar las tecnologías adecuadas para tratar los recursos disponibles. Siempre dimensionando el impacto en el medio ambiente, y la viabilidad de los procesos y sus costos.

Esta investigación aportará al conocimiento en el área de la metalurgia mediante el desarrollo de un método de extracción de elementos de valor desde una fuente no utilizada para esos fines en la actualidad. La factibilidad de la técnica usada abre nuevos caminos de investigación, pudiéndose escalar a nivel piloto e industrial, incluyendo una evaluación económica de los costos del proceso.

### **3 Objetivos**

#### **3.1 Objetivo General**

Investigar la extracción de cobalto y otros elementos desde una muestra de relave mediante un proceso piro-hidrometalúrgico.

#### **3.2 Objetivos específicos de investigación**

- Estudiar oxidación de minerales en software HSC Chemistry.
- Investigar la extracción de cobalto y otros elementos desde otros materiales, como concentrados de cobre - cobalto y residuos de batería ion-litio.
- Identificar en la bibliografía parámetros de operación para extraer cobalto y otros elementos.

#### **3.3 Objetivos específicos de experimentación**

- Determinar experimentalmente la granulometría de la muestra relave y su P80.
- Aplicar proceso de tostación a la muestra de relave.
- Realizar lixiviación de la calcina obtenida en el proceso de tostación, obtener un PLS y así, extraer y recuperar metales en la solución de lixiviación.
- Analizar e interpretar concentraciones metálicas obtenidas en los productos de cada proceso para determinar condiciones operacionales óptimas para la extracción de elementos de valor.

## 4 Antecedentes Bibliográficos

### 4.1 Relaves

En 2017 la producción chilena de concentrados de cobre representó el 71% de la venta como cobre fino y se estima que **ascenderá a 88%** en 2026 (Cochilco, 2017, 2018). Esto implicaría pasar de una producción de 3,9 Mt a **5,4 Mt de cobre contenido en concentrados** entre 2017 y 2026 (Cochilco, 2017). Esta producción genera los residuos sólidos llamados “relaves de flotación”, que representan el 98% de la masa alimentada desde la mina, siendo esta cantidad descartada y almacenada en un depósito cercano a la propiedad minera (Schlesinger et al., 2011). El catastro más reciente, calculó volúmenes de relave en Chile que alcanzan los  $\sim 7.900 \text{ Mm}^3$  con una masa de  $\sim 10.600 \text{ Mt}$ , en un total de 740 depósitos (SERNAGEOMIN, 2018a). Además, alarma a las comunidades dado el riesgo geológico que implican, y uno de ellos es el derrumbe del muro contenedor (terremotos y aluviones), siendo la masa de un depósito capaz de aplastar una comunidad entera, dada su proximidad. Y en segundo lugar, las partículas finas en el aire y metales pesados arrastrados por el viento, llegando a colegios y parques de las comunidades cercanas (Beylot & Villeneuve, 2017; Mallea, 2013; SERNAGEOMIN, 2016a, 2016b, 2018b).

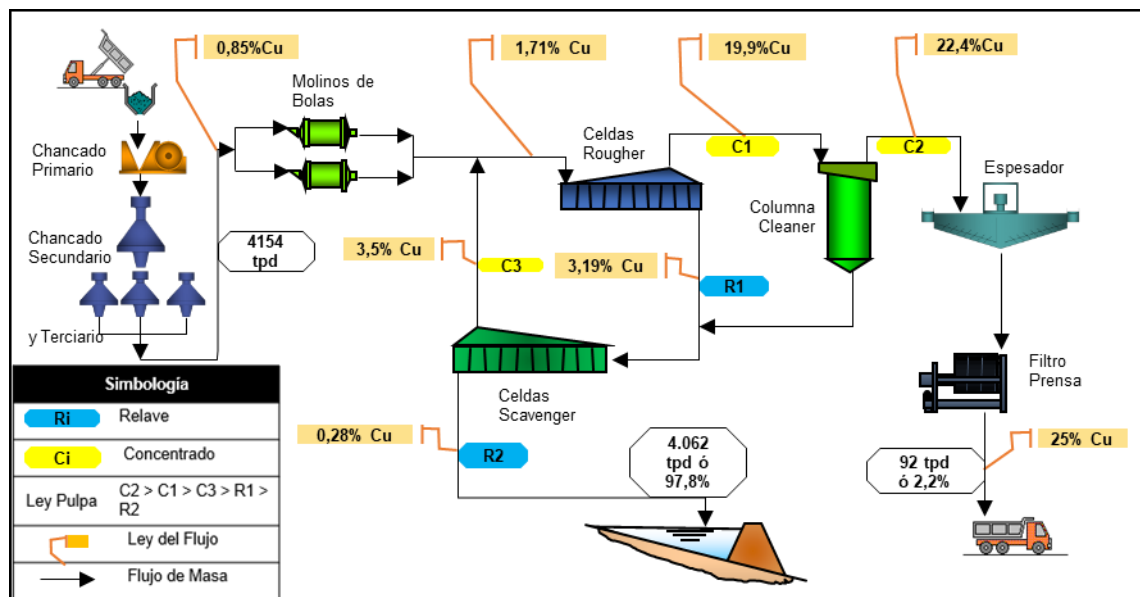
En Figura 4.1, se presenta el proceso simplificado de la planta concentradora de “Minera Altos de Punitaqui”, donde es posible apreciar los valores del tonelaje que termina como residuo, siendo un ejemplo de la mediana minería.



## 4.2 ¿Por qué tratar un relave?

En la presente investigación se ha mencionado la problemática en el suministro de materias primas. Por lo que se debe aclarar que un relave es un depósito de contenidos polimetálicos y no metálicos, que posiblemente contiene elementos con importantes leyes y de atractivo potencial económico, tales como el cobalto, níquel, cobre, oro, plata, tierras raras, etc. (Townley et al., 2018).

Figura 4.1 Flow Sheet – Proceso de flotación simplificado de Minera Altos de Punitaqui.



Fuente: Elaboración propia según antecedentes de la planta (Punitaqui, 2018)

La composición depende del yacimiento, sean de cobre, oro, hierro o combinaciones. En los yacimientos chilenos de este tipo se ignoraba la ocurrencia de cobalto, más cuando este elemento no constituía una relevancia para la industria tecnológica (Chávez, 2017; CRM, 2015). Por ello, a la fecha hay estudios del estado del arte del cobalto, potenciales elementos y minerales de interés económico y estratégico que podrían estar contenidos en relaves, permitiendo a estos pasivos ambientales denominarse como activos mineros (Townley et al., 2017). Entonces, mediante los datos entregados por entidades gubernamentales y privadas (SERNAGEOMIN, 2018b), se proporciona una base

de información inicial para identificar depósitos, y la posible extracción de elementos de valor, una idea revisada en particular por la Corporación de Fomento de la Producción, mediante los proyectos (AMTC, 2018; Programa Alta Ley, 2018):

- “Identificación, cuantificación y extracción (bio) tecnológica de minerales/elementos de valor contenidos en depósitos de relaves, código 16PTECME-66524” e,
- “Investigación y Desarrollo para la Recuperación de Elementos de Valor Desde Relaves”, código 16PTECME-66627”.

De esta manera, la información muestra concentraciones geoquímicas de múltiples elementos desde 740 relaves chilenos (SERNAGEOMIN, 2018b). Y permite tener aproximaciones respecto de aquellos que pudieran representar algún potencial por cobalto. Además un estudio en profundidad, permite analizar la relación entre la geoquímica de los relaves y los yacimientos cercanos, donde Brian Townley, reconoce en su estudio que las máximas concentraciones reportadas se encuentran en “muestras de cubetas” (Ver ejemplo de “Cubeta” en Figura 4.2) del depósito abandonado “**Delirio 3**” en comuna Punitaqui, región de Coquimbo, con **190 ppm Co**, María Isabel (98 ppm Co), en la comuna Tierra Amarilla, y muestra de muro de Potrerillos en la comuna Diego de Almagro (88 ppm Co), ambos ubicados en la región de Atacama. Comparativamente en el distrito San Juan, Región de Atacama, y distrito Tambillos, región de Coquimbo; es posible encontrar mineralogía primaria de cobaltita (CoAsS), en vetas con leyes medias de 1,6% y 5% de cobalto, respectivamente (SERNAGEOMIN, 2019; Townley et al., 2018).

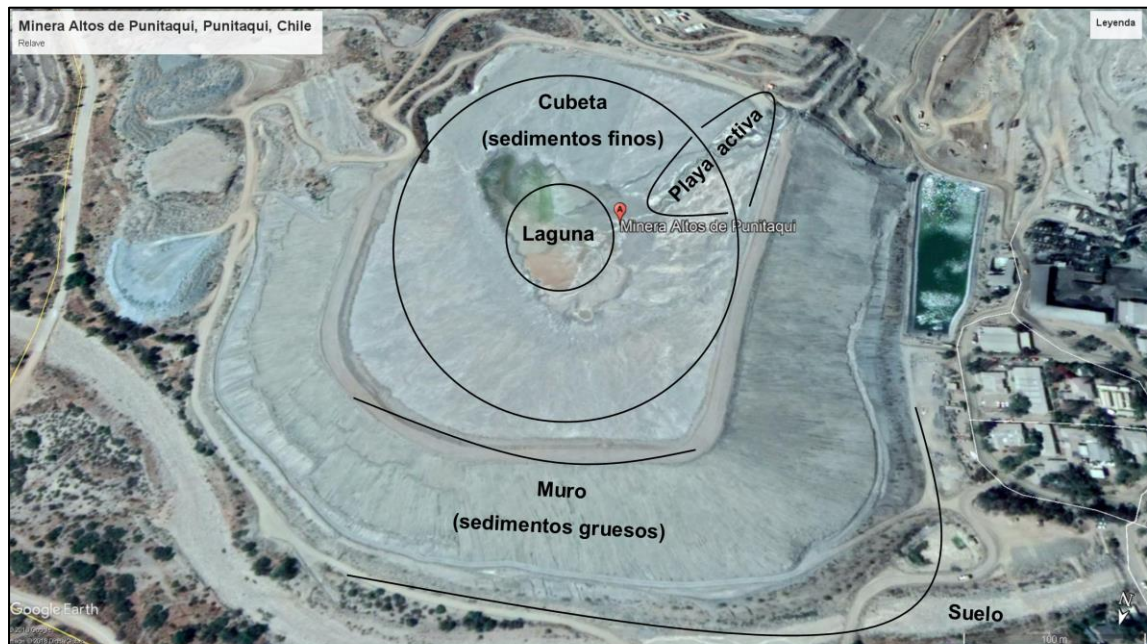
**En el caso del cobalto**, los minerales que lo contienen no son recuperados en el proceso de flotación del cobre, dado que los reactivos colectores utilizados no son los mismos que servirían para recuperar cobalto (Cytex Industries, 2010). Es por este motivo que este metal pasa junto con la ganga al depósito de relave. De igual manera sucede en procesos mineros de hierro, oro y plata. Por lo tanto,

minerales sulfurados y sulfosales de cobalto, serían concentrados en el relave (Townley et al., 2018).

#### 4.3 Caracterización de un Relave

Los relaves consideran a cinco tipos de depósito tales como tranque, embalse, pasta, espesado y filtrado. En el caso del depósito de Minera Altos de Punitaqui, es del tipo “Relave en Pasta”. En Chile sólo existen 4 depósitos de este tipo y se caracterizan por ser una mezcla de agua con sólidos, con un P80 de partículas finas y muy bajo contenido de agua, pasando a ser una pulpa de alta densidad. (SERNAGEOMIN, 2016; Punitaqui, 2018).

Figura 4.2 Depósito de Relave en Pasta de Minera Altos de Punitaqui.



Fuente: Elaboración propia e imagen desde software Google Earth Pro.

En comparación al resto de tipos de depósitos, los relaves en pasta poseen un mayor porcentaje de sólidos, y son considerados con mayor rendimiento de tensión. Su principal ventaja es la mitigación del riesgo a colapsos, debido a la estabilidad geofísica propia. Pero la operación para preparar y transportar la pasta tiene un alto costo para la vida útil de la mina. Sin embargo, la disminución

del impacto ambiental, por la estabilidad y el menor volumen del depósito (menor contenido de agua), podría significar un aumento a la vida útil de la operación minera (Fourie, 2012).

A continuación, se presentan la Tabla 4.1, que resume los elementos que la presente investigación plantea estudiar, además en la Tabla 4.2, se encuentran los elementos formadores de roca, para los mismos depósitos de relave catastrados por el Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN, 2019).

Tabla 4.1 Geoquímica de Superficie de Depósitos de Relaves de Comuna Punitaqui.

IDQ	Empresa o Dueño	Depósito	Masa (t)	Estado	Cu (g/t)	Co (g/t)	Ni (g/t)	Zn (g/t)	S (g/t)
438	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 1	900000	INACTIVO	2.345	16	72	120	1.100
277	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	111900	INACTIVO	206	37	55	23	48.400
1360	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	111900	INACTIVO	384	420	16	5	90.200
276	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	111900	INACTIVO	510	67	83	27	32.900
1359	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	111900	INACTIVO	541	220	14	5	81.400
441	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 3	416088	INACTIVO	334	38	60	25	75.300
440	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 3	416088	INACTIVO	1.428	190	67	24	159.100
437	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 1	No Aplica	INACTIVO	3.440	27	66	72	2.900
275	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	No Aplica	INACTIVO	308	31	62	24	50.500
439	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 1	No Aplica	INACTIVO	128	13	72	55	100
278	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	No Aplica	INACTIVO	1.790	34	73	44	4.500
303	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TAMAYA	4736000	INACTIVO	6.027	10	77	131	3.900
304	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TAMAYA	No Aplica	INACTIVO	6.265	9	76	198	3.800
141	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TRANQUE 3	No Aplica	ACTIVO	3.408	11	67	99	700
143	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TRANQUE 3	4126015	ACTIVO	984	15	68	91	2.700
144	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TRANQUE 3	No Aplica	ACTIVO	2.596	10	68	94	1.200
142	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TRANQUE 3	No Aplica	ACTIVO	3.129	11	68	122	900

Fuente: Caracterización geoquímica de relaves (SERNAGEOMIN, 2018b, 2019).

Cabe mencionar que, en muchos casos, Sernageomin tomó una (1) muestra; además, los muestreos no tuvieron más de 2 metros de profundidad.

Si bien existen depósitos como “el IDQ 303 y 304” en color azul (Tabla 4.1), que presentan leyes por cobre mayores a los yacimientos de cobre; se suma la

existencia de empresas que extraen cobre y molibdeno de depósitos de relaves (Minera Valle Central, 2018).

En contraste, existen depósitos en Australia, que contienen leyes similares a la de algunos relaves chilenos (SERNAGEOMIN, 2018b), concretamente resultados recientes del “Proyecto de Cobalto Wologorang” (25 de Julio, 2018), donde la australiana Northern Cobalt Limited, revela que el 17% de los sondajes presentaron concentraciones de cobalto superior a **100 ppm**, un dato ventajoso al ser comparado con el depósito cercano “Stanton Cobalt Deposit” (ver Figura 4.3, enfoque en puntos rojos ●) con una ley media de 147 ppm de Co (Schwarz, 2018). Este último tiene recursos inferidos por 0,5 Mt de mineral con 0,17% de Co, 0,09% de Ni y 0,11% de Cu (Nicholas, 2017). Por lo que en vista de los resultados prometedores de Wologorang, seguirán con nuevos sondajes en la zona (Schwarz, 2018).

#### 4.4 Elementos de valor & elementos tóxicos

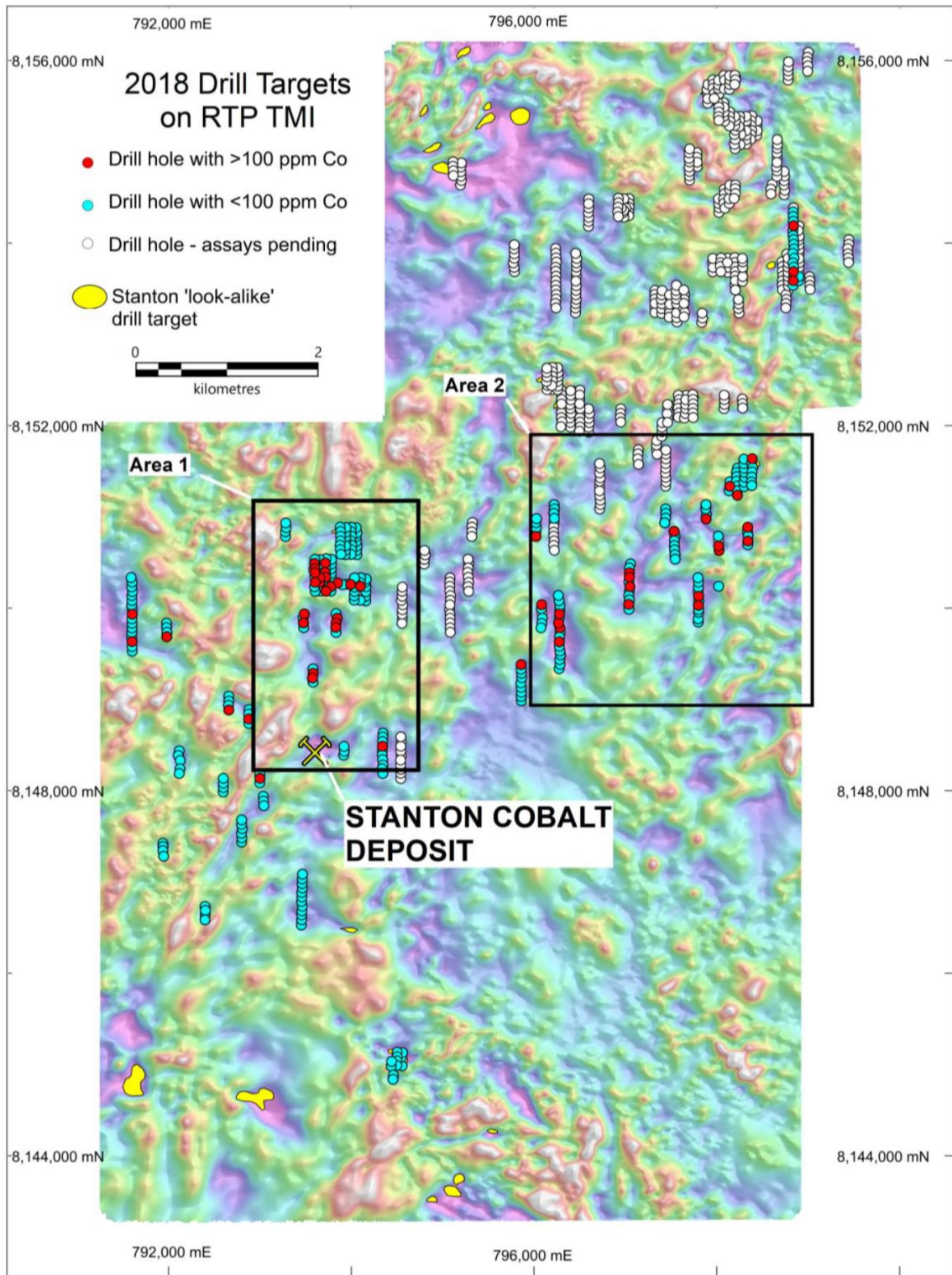
Elementos de valor son aquellos que generan un ingreso económico posterior a la explotación minera y/o recuperación metalúrgica cuando son purificados para una comercialización a precio de commodity (Crundwell et al., 2011). Durante el proceso de extracción de elementos de valor se pueden formar compuestos que son nocivos para la salud humana (tóxicos). Sin embargo, estos elementos pueden ser capturados y tratados, pues también pueden considerarse un subproducto, siendo un ejemplo concreto el arsénico metálico, para producir semiconductores unido al galio metálico, utilizados en paneles solares como AsGa (George, 2018; Nordberg et al., 2015).

Tabla 4.2 Elementos Formadores de Roca en Depósitos de Relaves de Comuna Punitaqui.

IDQ	Empresa o Dueño	Depósito	SiO2 %	Al2O3 %	TiO2 %	Fe2O3 %	CaO %	MgO %	MnO %	Na2O %	K2O %	P2O5 %	PPC %	SO3 %	SUMA %
438	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 1	51,37	15,69	0,76	8,82	7,5	4,14	0,17	2,77	2,49	0,23	4,97	0,27	99,18
277	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	50,4	2,17	0,18	25,83	7,12	<0,01	0,03	0,2	0,28	0,07	8,09	5,05	99,41
1360	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	35,96	2,42	0,12	23,16	8,68	<0,01	0,07	0,07	0,22	0,09	18,83	10	99,62
276	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	54,87	1,91	0,12	21,74	13,08	0,05	0,14	<0,01	0,05	0,09	4,42	3,23	99,7
1359	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	41,04	1,97	0,08	21,08	8,42	<0,01	0,04	0,12	0,08	0,06	17,64	8,8	99,34
441	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 3	37,73	2,05	0,15	30,25	9,23	<0,01	0,03	0,18	0,18	0,05	11,2	8,84	99,88
440	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 3	27,55	3,32	0,14	37,97	1,24	<0,01	0,02	0,59	0,24	0,07	28,33	<0,01	99,47
437	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 1	56,3	12,01	0,62	14,28	5,07	2,81	0,12	1,93	1,75	0,26	3,42	0,73	99,29
275	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	48,52	1,63	0,13	17,58	8,12	<0,01	0,03	0,03	0,12	0,06	10,97	12,61	99,8
439	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 1	59,63	16,42	0,69	7,06	4,72	2,13	0,13	3,58	2,53	0,18	2,56	<0,01	99,63
278	CIA. MINERA TAMAYA	DELIRIO 2	56,94	14,36	0,72	12,25	4,07	1,44	0,18	3,64	1,83	0,26	2,93	1,12	99,73
303	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TAMAYA	59,8	7,13	0,35	2,86	12	1,8	0,2	1,03	3,24	1,93	7,57	0,98	98,88
304	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TAMAYA	63,42	6,95	0,33	2,68	10,57	1,45	0,17	1,04	3,23	2,09	6,19	0,95	99,06
141	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TRANQUE 3	57,99	10,69	0,51	6,14	9,63	2,95	0,24	1,75	3,89	1,41	3,64	0,19	99,02
143	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TRANQUE 3	61,12	10,2	0,57	7,46	8,75	1,04	0,5	3,55	1	0,28	4,68	0,66	99,82
144	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TRANQUE 3	61,61	11,62	0,52	5,42	6,89	2,38	0,15	2,32	3,85	0,84	3,45	0,29	99,35
142	MINERA ALTOS DE PUNITAQUI	TRANQUE 3	58,06	11,74	0,52	5,95	8,17	3,19	0,22	2,37	3,94	1,1	3,97	0,22	99,45

Fuente: Caracterización geoquímica de relaves (SERNAGEOMIN, 2018b, 2019).

Figura 4.3 Objetivos de Perforación de Alta Prioridad en Imagen Magnética RTP.



Fuente: Obtenido del reporte de los resultados de exploración (Schwarz, 2018)

#### 4.5 Lista de materias primas críticas

Figura 4.4 Materias Primas Críticas en la Unión Europea.



Fuente: Adaptación propia desde original creado por UE (European Commission, 2015).

La Comisión Europea publicó en 2014 una lista “elementos y minerales” considerados minerales estratégicos o materias primas críticas (en inglés, Critical Raw Materials o CRM) para la unión europea, debido a que existe riesgo en su suministro. En la actualidad son 27 las materias primas. Estos minerales estratégicos enunciados en la Figura 4.4 (como **Zona CRM**), son considerados como tal debido al potencial que proveen para el desarrollo y producción de las actuales tecnologías, el avance del desarrollo mundial en diversas áreas, como medioambiental, electrónica de consumo, salud, fabricación de acero, defensa, exploración espacial y aviación. Por lo que la extracción genera impacto económico y sostenible en el tiempo, dado que contribuye a la mitigación del impacto antrópico sobre el medio ambiente, mediante la fabricación de tecnologías y del aprovechamiento de energías renovables no convencionales. Es por ello que también la alianza busca alinear políticas públicas, captar la atención mundial y desarrollar acciones para abordar el riesgo de suministro (CRM, 2015; European Commission, 2015; Lara et al., 2018).



#### 4.6 ¿Por qué el Co/Ni/Cu tienen valor?

Debido a que el trío de elementos persiste para el desarrollo de las energías renovables, ligada a la electro-movilidad, concretamente por las baterías de ión litio ( $\text{LiCoO}_2$ ), níquel cadmio y níquel hidróxido de potasio, son una industria creciente a futuro, con el 53% de la demanda de Co para este fin. Por lo que la continuidad y aceleración del desarrollo global, depende del suministro creciente de metales (Buitrago & Arroyo, 2018; Lara et al., 2018). Referido a cobalto, níquel y cobre donde sólo el cobalto forma parte del grupo de los metales con riesgo de suministro, pero que se encuentra como subproducto en el mineral de níquel y cobre por sus propiedades similares (Crundwell et al., 2011; Tudor, 2018).

La producción de cobalto fue **110.000 t en 2017**, menor al año anterior, principalmente por el agotamiento de los recursos, a excepción de la República Democrática del Congo (RDC), país que aumentó su producción y su cuota mundial al 65% (en diciembre de 2018) (Garay & Cantallopts, 2019; U.S. Geological Survey, 2017, 2018b). Pero durante 2017, un estudio de la entidad Amnistía Internacional, concluyó que a sabiendas que el 20% del mineral provenía de trabajos mineros a mano en condiciones precarias para niños y adultos, se seguía comprando. Donde los mayores demandantes de cobalto para vehículos y aparatos eléctricos son Apple, Samsung Electronics, Dell, Microsoft, BMW, Renault y Tesla (Amnesty, 2017). Entonces, el cobalto es tan relevante en la industria tecnológica que las entidades debiesen monitorear la procedencia de sus materias primas, para evitar transgresiones a los derechos humanos, incrementando la demanda del cobalto de procedencia transparente. Además, y por el mismo motivo, el cobalto tuvo su mayor escalada de precios, tal como muestra la Figura 4.5 desde 22.300, 42.500 y 81.500 USD/t, durante febrero de 2016, 2017 y 2018 respectivamente. Luego una caída considerable del 39% desde mayo 2018 a febrero de 2019, quedando en 31.000 USD/t (Amnesty, 2017; Ecoprensa S.A., 2019).

Figura 4.5 Precios del Cobalto 2016 - 2019, USD/t



Fuente: Ecoprensa S.A., 2019.

Finalmente, cabe destacar que el **descenso de precios** en 2018 se debe a que China, principal comprador y controlador de la producción minera de cobalto en RDC, mediante apoyo financiero y compra de propiedades mineras, y sumando que, a mediados de 2018, fortaleció su industria local de baterías ión litio, y empresas de autos eléctricos, mediante políticas públicas que permiten apoyar financieramente a dichas empresas nacionales, por tanto, su influencia en la demanda es directa. No obstante, el mercado europeo y americano presentaron caídas en la venta de vehículos, lo que predice un superávit de 4.200 t de cobalto en 2019 y 4.600 para 2020, en tanto la demanda crece 9,6%, que debería comenzar a estabilizarse en 2021 con la oferta (Garay & Cantallopts, 2019; Ojea, 2019; Payne & Zhdannikov, 2019). Y se suman otros antecedentes, que afectan directamente a la especulación sobre recursos disponibles, basado en que actualmente existen varias compañías a nivel global para la extracción de cobalto, teniendo como ejemplo a la australiana “Northern Cobalt Limited” (Schwarz, 2018) y Chilean Cobalt Corp, esta última, extraerá minerales de cobalto en el sector de La Cobaltera y Carrizal Alto, a 25 kilómetros al sur del Puerto de Huasco (Chilean Cobalt Corp, 2018; Millán, 2018). También, en alianza

con ENAMI, existirá colaboración para la compra de minerales de cobalto a mineros de la zona, para ser procesados en la planta de Chilean Cobalt Corp, con una producción estimada para 2020, de **25.000 t anuales** (Belling Comunicaciones, 2018; Moreno, 2018a).

## **5 Procesos de Tratamiento y Extracción de Metales**

Debido a los objetivos de la investigación, se definen procesos que se consideraron necesarios para alcanzarlos que a continuación, se relatan en orden cronológico.

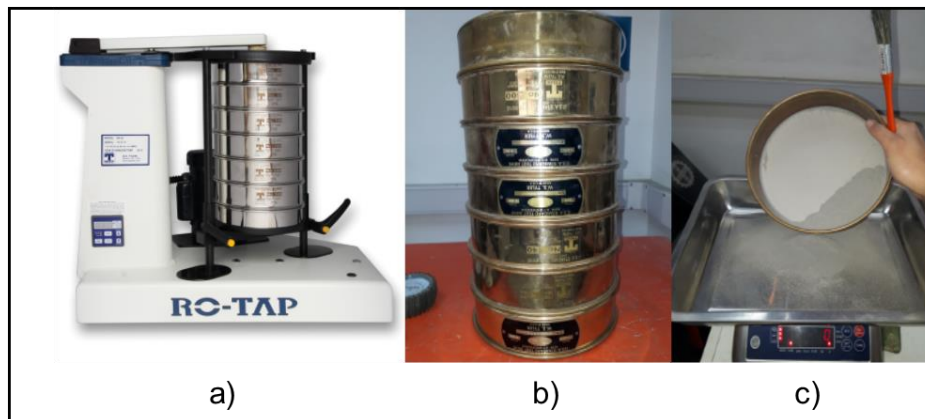
### **5.1 Secado**

El proceso de secado del material será conveniente dependiendo del proceso que continúa aguas abajo, donde se debe cuestionar la presencia de agua en el material a procesar. En el caso de la Fusión Flash es minimizada la humedad principalmente para evitar generación de una alta presión de vapor, perjudicial para el horno (Schlesinger et al., 2011; Crundwell et al., 2011). Debido a los objetivos de la presente investigación, es desventajosa la presencia de agua para determinar la granulometría, debido a la aglomeración propia de las partículas finas (Herrera et al., 2003) y también al momento de cuantificar la variación de masa del material en el proceso de tostación (aguas abajo), la cual no se vería afectada por una muestra seca. Entonces, para trabajar con precisión se debe configurar el horno de secado de lecho estático, a una temperatura y presión, que satisfacen a la fase gaseosa del agua (Mujumdar, 2015).

## 5.2 Tamizado

Es un procedimiento manual o mecánico, por medio del cual es posible separar material particulado mediante el uso de mallas o tamices cuya granulometría es conocida. De esta manera, se clasifica el material que se distribuye a través de dichos tamices, y luego es posible cuantificar la masa acumulada (Ver Figura 5.1). En la práctica, la masa retenida por cada tamaño es expresada como porcentaje del total del material ingresado al tamizador (Kursun, 2009). Los porcentajes serán parciales y acumulados, por ejemplo, cuando pasa el 80% del material un determinado tamaño de partícula o malla, se le conoce como “P80” que es el tamaño representativo del 80% de la muestra. Con los porcentajes de masa, y los tamaños de partícula, es posible establecer gráficos, que permiten analizar la distribución granulométrica de la muestra, generalmente expresada en micrones “ $\mu\text{m}$ ” en los procesos de flotación (American Society for Testing and Materials, 2003b, 2003a; Schlesinger et al., 2011).

Figura 5.1 a) Tamizador Ro-Tap®; b) Juego de tamices; c) tamiz con material atrapado.



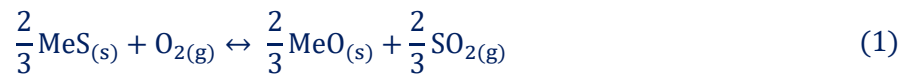
Fuente: a) obtenida de “Laval Lab Inc.”, modelo “Ro-Tap® de W.S. Tyler™” b) y c) fotos propias.

### 5.3 Tostación

La tostación es un proceso utilizado para oxidar, sulfatar, carburar, clorurar, entre otros efectos, a especies que ingresan al equipo de tostación (Horno), donde el efecto químico depende de la temperatura y la atmósfera interna del tostador, siendo variables más sensibles que el tiempo de proceso. Es decir, procesos de alta temperatura, o de alta presión de gases (ejemplo atmósfera interna oxidante por flujo de aire), y mayor superficie de contacto sólido - gas, tendrán mayor cinética en las reacciones químicas, obteniendo el producto en minutos o un par de horas, comparado a una tostación a baja temperatura o de baja presión de gases en un tiempo prolongado de varias horas (Daneshpajooch & Mozdianfard, 2018; Ingraham & Kerby, 1967; Vignes, 2011; Yorio et al., 2006). En esta sección, la información se enfocará en la oxidación parcial, por tanto, formación de sulfatos. Así, la materia prima que contiene minerales del tipo sulfuros metálicos (MeS), se oxidan según cada reacción explicada a continuación, donde la reacción (1) representa la oxidación del sulfuro de “Me”, siendo Me cualquier metal de la serie Co, Ni, Cu, Zn y Fe. Simultáneamente se libera dióxido de azufre, que puede transformar en trióxido de azufre de manera lenta, o rápidamente con la ayuda de algún catalizador, como el óxido férrico (**hematita**). Además, la formación de trióxido de azufre es reversible a altas temperaturas como muestra la Figura 5.2, mediante la reacción (2) que tiene una constante de equilibrio  $K_e = 10^4$  a 300°C y  $K_e = 1$  a 750°C. Con la presencia de SO<sub>3</sub>, es posible generar sulfato metálico, por reacción (3) desde un óxido metálico intermedio, lo cual no ocurre a altas temperaturas (Ferron & De Cuyper, 1992; King et al., 2013; Palperi & Aaltonen, 1971). Otros autores sugieren agregar ácido sulfúrico, para beneficiar la formación de sulfatos en la tostación (Yorio et al., 2006). La Figura 5.2, permite notar que la sulfatación se genera **eficientemente** hasta los 700°C (por relevante presencia de SO<sub>3</sub>), luego la presencia estable de sulfatos metálicos es mucho menor (Palperi & Aaltonen, 1971; Rogozhnikov, Tropnikov, Mamyachenkov, & Dizer, 2017).

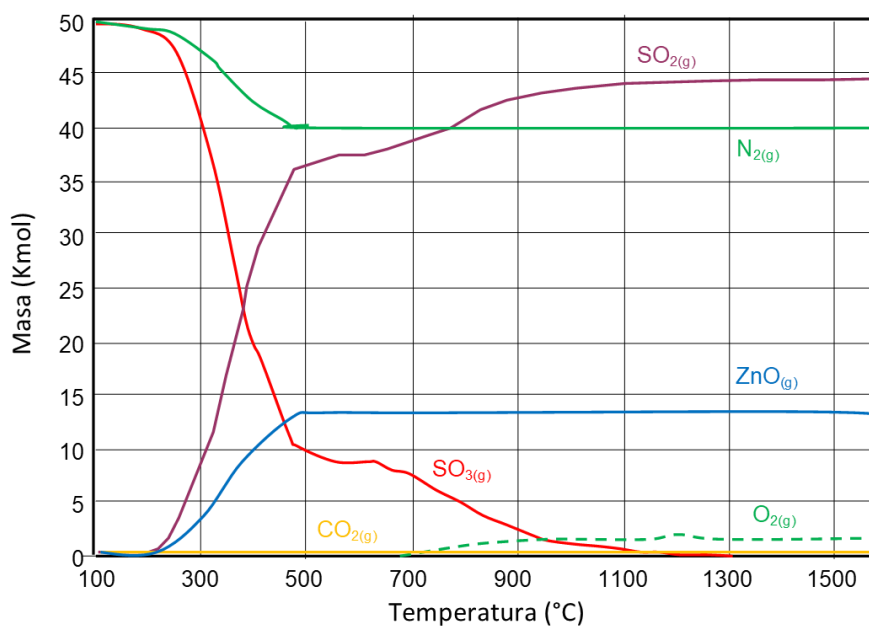
Otros autores contribuyeron que, desde la tostación de MeS, será posible apreciar sulfatación de Me (MeSO<sub>4</sub>), al tener control de la presión de vapor de descomposición de sulfatos de Me, tal como muestra la Figura 5.3. Dicho de otra forma, las curvas indican cómo aumenta la presión del gas de MeSO<sub>4</sub> al aumentar la temperatura, obteniendo entonces el límite de descomposición hacia la derecha de diferentes sulfatos metálicos en función de la temperatura, es decir, a la izquierda de la curva existe mayor estabilidad de la fase sulfato metálico. Además, se puede apreciar que diferentes metales pueden separarse controlando la atmósfera de reacción y la temperatura.

Ahora, en una circunstancia de inestabilidad de la presión de los gases del sistema, es posible obtener un mineral mixto (reacción 4). (Palperi & Aaltonen, 1971; Coudurier et al., 2013)



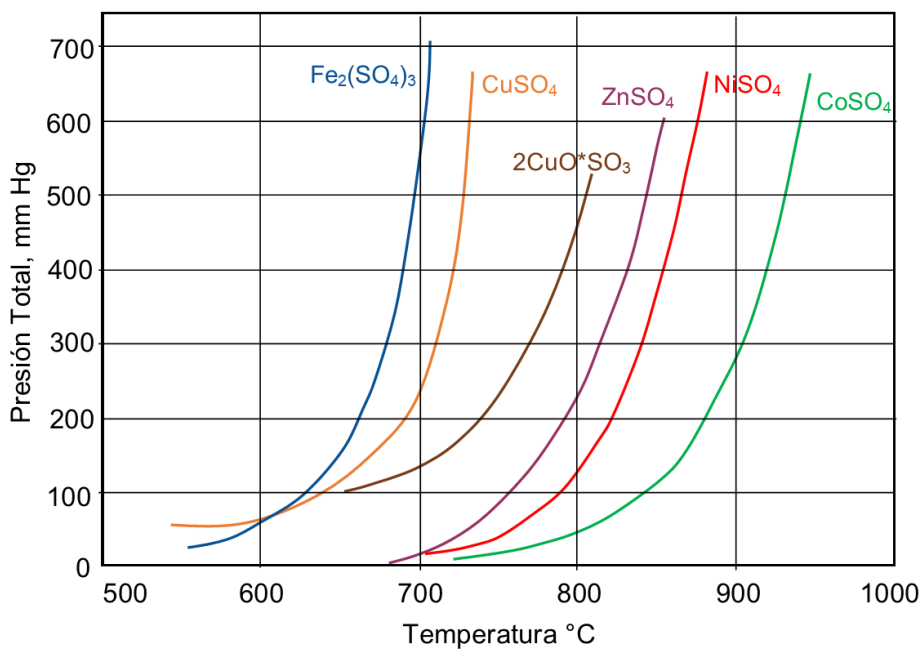
Observación: Desde ecuación/reacción (1), MeS es un sulfuro de grado menor, que proviene de un sulfuro de mayor grado. Las fases de descomposición siguen el siguiente orden: MeS<sub>2</sub> → MeS y 2MeS<sub>2</sub> → M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Figura 5.2 Diagrama de distribución de equilibrio de subproductos en la fase gas en tostación.



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

Figura 5.3 Presión de vapor de sulfatos metálicos como función de temperatura.



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

Varios autores señalan que el efecto químico que se intente generar dependerá de lo que se desea recuperar, mitigando la formación de contaminantes que se solubilizan con el elemento de interés, en una posterior extracción por lixiviación, puesto que algunos óxidos son solubles en solución de ácido sulfúrico, y los sulfatos en agua (Rogozhnikov et al., 2017; Palperi & Aaltonen, 1971).

Tabla 5.1 Temperaturas de descomposición desde sulfatos a óxidos metálicos.

Sulfato metálico	Temperatura de inicio de descomposición (°C)	Temperatura descomposición energética (°C)	Producto de descomposición
Hierro FeSO <sub>4</sub>	167	480	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SO <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SO <sub>3</sub>	492	560	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cobre CuSO <sub>4</sub>	653	670	CuO·CuSO <sub>4</sub>
CuO·CuSO <sub>4</sub>	702	736	CuO
Zinc ZnSO <sub>4</sub>	702	720	ZnO·2ZnSO <sub>4</sub>
ZnO·2ZnSO <sub>4</sub>	755	787	ZnSO <sub>4</sub>
Níquel NiSO <sub>4</sub>	702	764	NiO
Cobalto CoSO <sub>4</sub>	720	790	CoO

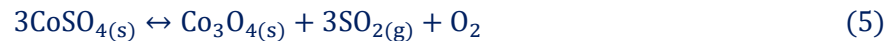
Fuente: Basado en (Ferron & De Cuyper, 1992)

Para la lixiviación de óxidos de cobalto y níquel, es conveniente una tostación sulfatante con alta temperatura, para garantizar la formación de hematita, y no de sulfato de hierro (oxidación parcial de elementos) que implica un potencial contaminante, por lo que, al presentarse como hematita, se minimiza la lixiviación del hierro. La formación de óxidos de hierro insoluble comienza en la tostación de sulfuro de hierro, sobre los 492°C, temperatura a la cual los sulfatos de cobalto aún no comienzan a descomponerse, ver detalle en la Tabla 5.1 (Ferron & De Cuyper, 1992; Palperi & Aaltonen, 1971; Rogozhnikov et al., 2017). Por ello es conveniente la formación óxidos insolubles en ácido sulfúrico diluido como el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T° > 560°C), pero evitando **la formación de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que comienza a los 720°C con la descomposición de CoSO<sub>4</sub>** (R. Ingraham, 1964; Theys, 1959; Thoumsin & Coussement, 1964). Y una sobre oxidación de MeO, puede generar



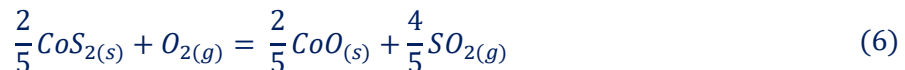
óxidos insolubles en ácido diluido, pues está la probabilidad de formar  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (Castaño & Arroyave, 1998; Sargsyan & Hovhannisyán, 2010).

De manera enfocada en el cobalto, autores probaron concentrados de cobre - cobalto que, bajo  $640^\circ\text{C}$ , la formación de sulfato de cobalto no está completa, y la solubilidad es baja (en lixiviación aguas abajo). Pero desde  $640 - 720^\circ\text{C}$ , es más estable la presencia de  $\text{CoSO}_4$ , y la solubilidad del cobalto en la calcina producto, está entre 93 y 95%. En contraparte, sobre  $720^\circ\text{C}$  se descompone el sulfato en el mencionado " $\text{Co}_3\text{O}_4$ ", según la reacción (5) existiendo un descenso en la extracción (Ferron & De Cuyper, 1992; Theys, 1959; Thoumsin & Coussement, 1964).



### 5.3.1 Termodinámica: Afinidad de los elementos por el oxígeno

El diagrama de Ellingham muestra la energía libre de formación de óxidos, y esta energía predice la espontaneidad de las reacciones, experimentando variación dependiendo de la afinidad de los metales para la gama del oxígeno, bajo atmósfera conocida. Las curvas de la energía libre de formación de óxidos pueden ser calculadas mediante las siguientes ecuaciones, partiendo del ejemplo de la oxidación de un sulfuro de cobalto (6) (Coudurier et al., 2013):



Para el cálculo de la energía libre de Gibbs ( $G^\circ$ ), en función de la temperatura con la ecuación general (8), a una temperatura final cualquiera ( $T_2$ )

---

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

---

---


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


---

Donde la entalpía, entropía y la energía libre de Gibbs son funciones estado extensivas que dependen de la temperatura y de la presión, por tanto, deben considerarse los valores de calor específico a presión constante ( $C_p$ ), de la Tabla 5.2. Pero, se debe considerar que las curvas en el Diagrama de Ellingham (Figura 5.5), se pueden ajustar a la ecuación  $\Delta G = A + BT$ . Así, al comparar con la ecuación (7), se llega que  $A = \Delta H$  y  $B = -\Delta S$ , esto implica que la variación de entalpía y entropía es despreciable con el cambio de temperatura. En general, esta aproximación se puede utilizar en un rango acotado de temperatura (Coudurier et al., 2013; Gaskell, 2013; Seetharaman, 2005). Si se consideran los valores de entalpía y entropía a 298K (obtenidos de software HSC Chemistry) para la reacción de oxidación de  $\text{CoS}_2$  y se aplica en la ecuación (7), sólo existirá cambio de temperatura, por lo que se genera dependencia de  $\Delta G^{\circ}$  con la temperatura (porque se considera que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no dependen con la temperatura). Al comparar estos valores con los dados en el Software se observa que existe una pequeña diferencia a muy altas temperaturas (ver Figura 5.4) (Coudurier et al., 2013; Ellingham, 1944; Gaskell, 2013; Outotec, 2008).

Por otra parte, en los datos de entalpía y entropía que entrega el software hay dependencia con la temperatura. Entonces el HSC Chemistry utiliza la ecuación de Kirchhoff para el cálculo de la entalpía en función de la temperatura, con la ecuación (9) y (10) para la entropía (Coudurier et al., 2013; Ellingham, 1944; Gaskell, 2013; Outotec, 2008).

---

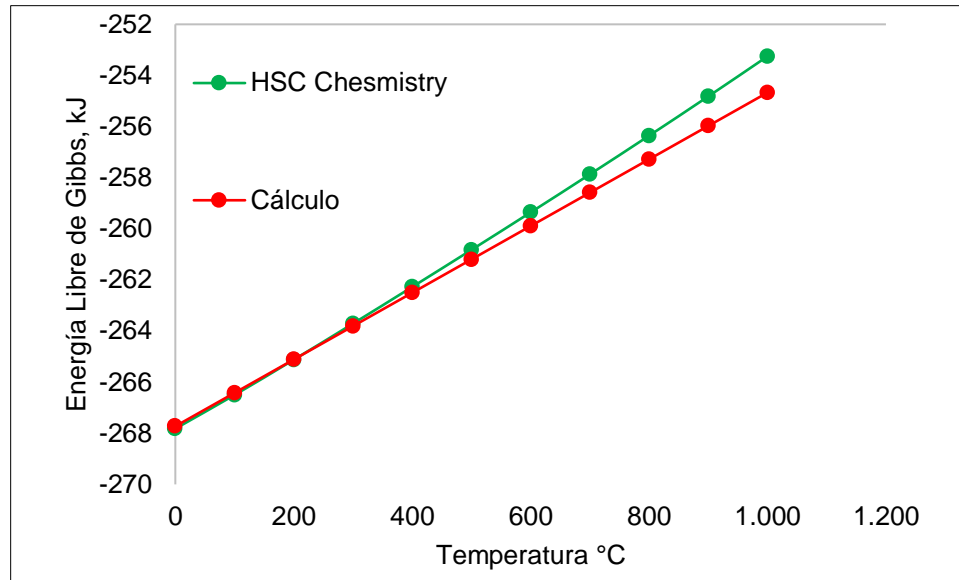

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\circ} dT \quad (9)$$


---

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


---

Figura 5.4 Comparación de curva de  $G^\circ$  construida mediante cálculo (7) vs software (8).



Fuente: Elaboración propia, desde cálculo usando ecuación (7) y datos del software. Generando la curva de Ellingham para la reacción (5).

Consideraciones que se toman en cuenta para llegar a las ecuaciones termodinámicas, así en una reacción heterogénea se consideran dos tipos de equilibrio:

1. La reacción de oxidación ocurre en fase gas y por lo tanto debe existir un equilibrio de fases. Este equilibrio de fase se establece cuando los potenciales químicos (o la energía libre de Gibbs molar) son iguales en ambas fases (en este caso sólido y gas) (Seetharaman, 2005).
2. Equilibrio químico dado por la constante de equilibrio que tiene directa relación con la energía libre de Gibbs. (Seetharaman, 2005)

De esta manera, se obtiene la energía libre de Gibbs molar (11),

---


$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{P_{CoO} P_{SO_2}^{2/3}}{P_{CoS_2} P_{O_2}} \quad (11)$$


---

Esta ecuación permite obtener los valores de presión necesarios de las especies gaseosas para que se alcance el equilibrio. El valor de la energía libre de Gibbs se obtiene de la ecuación (7) (Gaskell, 2013)

Tabla 5.2 Calor específico a presión constante para las siguientes especies.

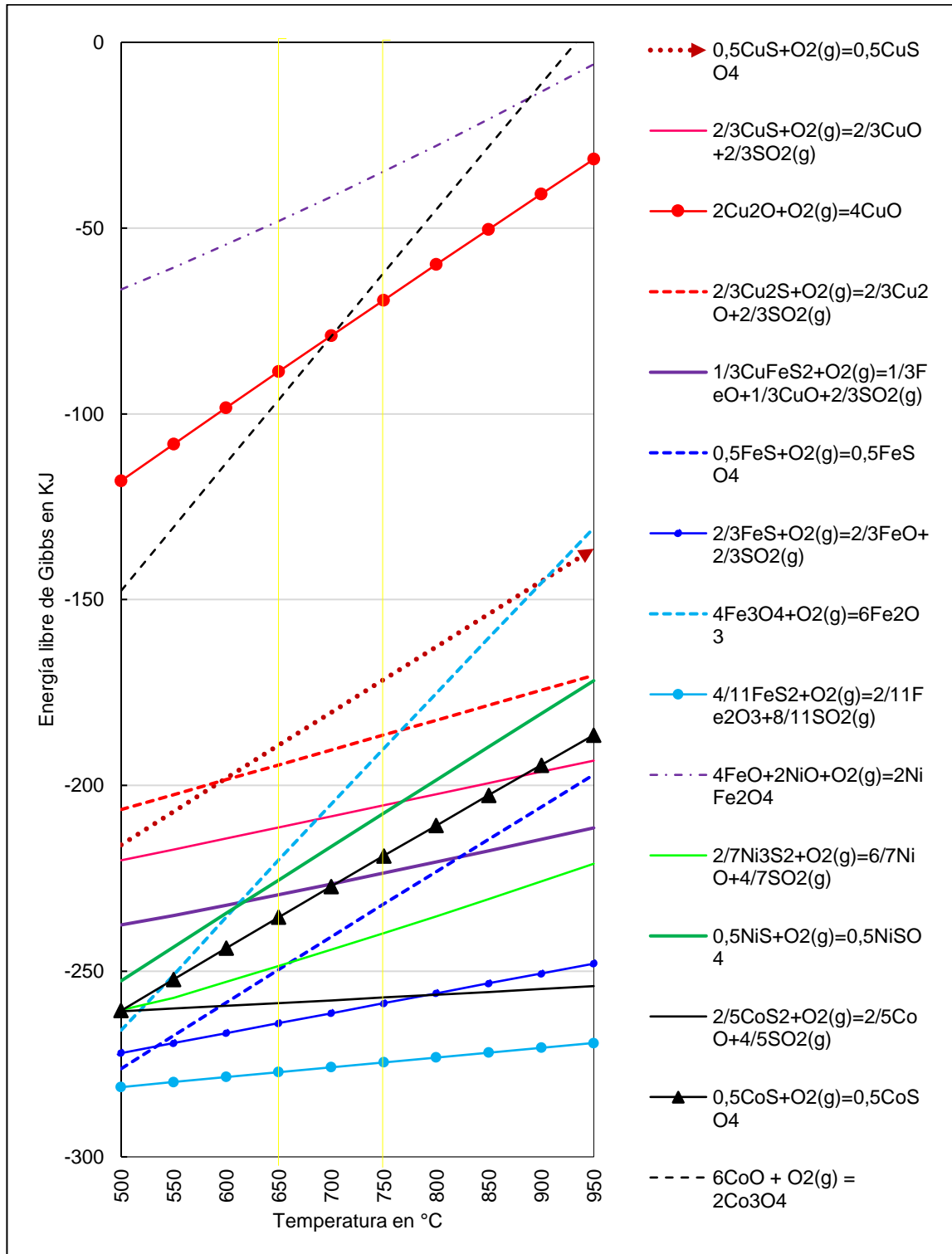
Especie	$C_p = a + b * 10^{-3}T + c * 10^5T^{-2} + d * 10^{-6}T^2$ (J/K)
CoS <sub>2</sub>	$C_p = 60,67 + 25,31 * 10^{-3}T$ (T°=298-1100K)
CoO	$C_p = 51,33 + 0,27 * 10^{-3}T + 2,78 * 10^5T^{-2} + 4,335 * 10^{-6}T^2$ (T° =298 - 2078K)
SO <sub>2</sub>	$C_p = 54,78 + 3,35 * 10^{-3}T - 24,75 * 10^5T^{-2} + 0,24 * 10^{-6}T^2$ (T° =500 - 5000K)
O <sub>2</sub>	$C_p = 29,79 + 7,91 * 10^{-3}T - 6,19 * 10^5T^{-2} + 2,2 * 10^{-6}T^2$ (T° =700 - 1200K)

En contraste, el software HSC Chemistry, utiliza la ecuación (8) ó (9) y (10) reemplazadas en (7), utilizando Cp, que está tabulado en la Tabla 5.2. Y para efectos del estudio en el presente documento, se elabora la Figura 5.5, utilizando el Software HSC Chemistry, (Outotec, 2008) en donde se ingresan las reacciones de oxidación de especies sulfuradas, donde es posible apreciar la formación espontánea de los óxidos relevantes para el proceso de tostación (Outotec, 2008; Seetharaman, 2005).

Entonces la Figura 5.5 informa que el orden de las reacciones de oxidación de sulfuros metálicos, basado en un orden de mayor espontaneidad de las reacciones, sin considerar la cinética: “Fe > Co > Ni > Cu” (entre 650 y 750°C) (Coudurier et al., 2013; Outotec, 2008).

Es importante reflexionar sobre los equilibrios involucrados, es decir, equilibrio entre la fase condensada (relave) y la fase gaseosa (atmósfera interna del horno en que se efectúa la tostación), por lo que la teoría establece que si existen ligeramente más moles de oxígeno (reactante), la reacción se desplazará a la formación de productos, es decir, óxidos metálicos y de azufre (Seetharaman, 2005).

Figura 5.5 Energía libre de formación de algunos óxidos, con 1 mol O<sub>2</sub>.

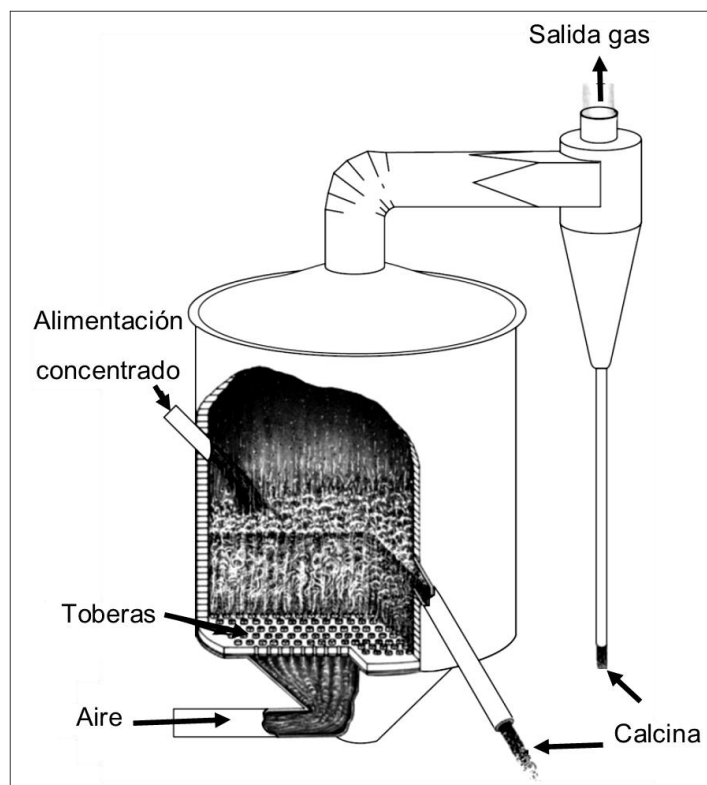


Fuente: Elaboración propia mediante Software HSC Chemistry.

### 5.3.2 Enriquecimiento del gas y su fluidez en tostación

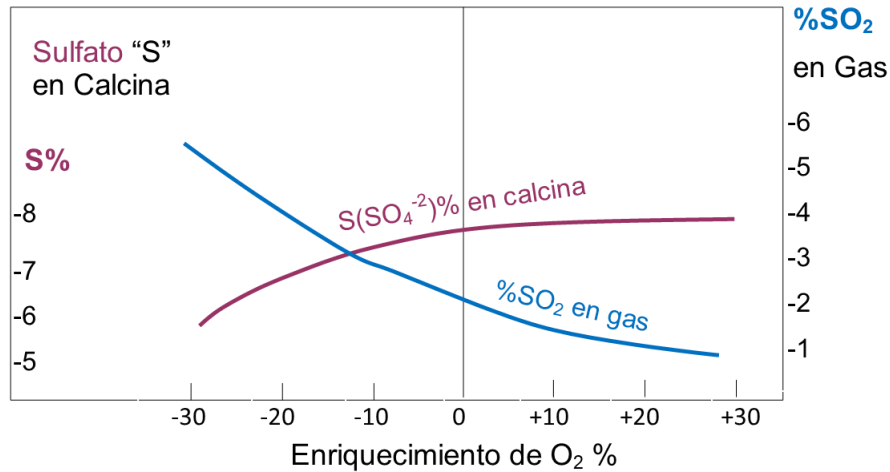
Para la tostación de concentrados de cobre – cobalto, con objeto de generar sulfatos metálicos, autores concluyeron que el enriquecimiento del aire en el rango de 20-30% O<sub>2</sub>, cuando es utilizado un horno de lecho fluidificado (Figura 5.6), tiene mejores resultados en la calcina. Donde la característica principal del horno, es que permite que las partículas estén suspendidas y en movimiento, favoreciendo el contacto sólido – gas (Theys, 1959; Thoumsin & Coussement, 1964). Además, a 680°C, la formación de sulfatos es apreciable en la Figura 5.7, con velocidad del flujo menor a la normalmente usada (velocidad nominal 45 - 50 cm/s), y **con aire atmosférico (0% O<sub>2</sub> en exceso), también se forman sulfatos.**

Figura 5.6 Tostador de lecho fluidizado



Fuente: Elaboración remasterizada de los autores Biswas & Davenport, 1993

Figura 5.7 Variación del contenido de S en calcina y SO<sub>2</sub> contenido en flujo de gases, con diferente exceso de aire.



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

No obstante, Goñi probó tostar por 3 h, metal blanco pulverizado bajo 150 µm, **en tostador de lecho fijo**, es decir, sin agitación de las partículas, así disminuye el contacto sólido – gas, limitando la difusión del gas por la porosidad del material, por tanto, baja la formación de CuSO<sub>4</sub> (y presuntamente otro sulfato), **disminuyendo de 20 a 40% la extracción**, en una lixiviación de la calcina obtenida, con 160 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C, razón S/L 1:20 (Goñi A., 1999).

### 5.3.3 Elementos volátiles en tostación

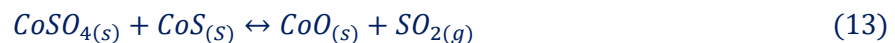
Son aquellos que pasan a la fase gaseosa a temperaturas de tostación. A 650°C en 60 minutos se volatiliza el 97% del arsénico, y a 700°C lo hace en 20 minutos. El trióxido de antimonio permanece fundido a 550°C, luego su volatilización comienza a 700°C. En caso de bismuto, funde a 775°C, por lo que su 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).

#### 5.3.4 Influencia de la Temperatura de Tostación

Anteriormente se explicó sobre la espontaneidad de las reacciones, pero la cinética con que se llevan a cabo es una variable relevante en el control de los procesos metalúrgicos. La temperatura es parte fundamental en la cinética.

Investigadores probaron la influencia de temperatura, al ingresar concentrados de cobre – cobalto con 20% de humedad al horno de lecho fluidizado caliente, en el rango 540 – 850°C, de manera de imitar la operación industrial. Determinaron que el concentrado experimenta una variedad de reacciones, debido a que el aumento de la temperatura es lento por la excesiva humedad. Además, el concentrado adquiere una textura pegadiza bajo los 540°C, atribuida a la reacción (12), formándose aglomeración del concentrado, que reduce la eficiencia en la extracción aguas abajo, y sobre 850°C las partículas pierden la fluidización rápidamente, atribuido a la formación de Cu<sub>2</sub>O (Thoumsin & Coussement, 1964).

Con el aumento lento de la temperatura se forman sulfatos de Cu y Co desde los 420°C y 450°C respectivamente. El CoSO<sub>4</sub> reacciona con CoS, formando CoO (inestable) en reacción (13), el cual forma Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que es estable a 470°C, luego cercano a los 500°C, la presencia de CuO por reacción (12), cataliza la formación de SO<sub>3</sub>, existiendo un máximo a 650°C. A esta temperatura la formación de sulfatos es inminente (Theys, 1959; Thoumsin & Coussement, 1964).

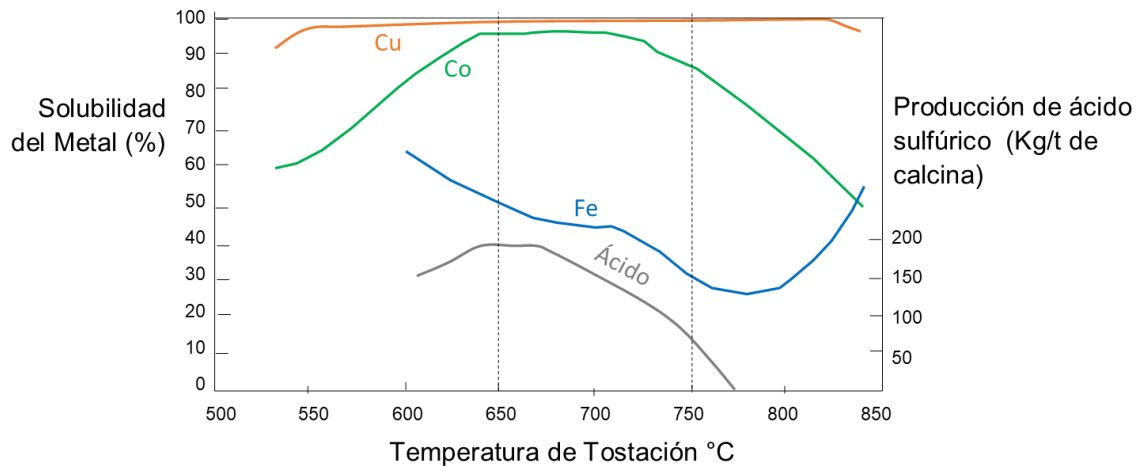


Cuando el concentrado entra seco, se reduce la aglomeración, pues éste se calienta rápidamente, y las reacciones de baja temperatura son menos recurrentes (Theys, 1959; Thoumsin & Coussement, 1964).



En el rango de temperatura 675 – 680°C, es donde existen las mayores recuperaciones de Cu y Co (97% y 95%, respectivamente), pero existe una alta predominancia de Fe parcialmente soluble (~50%), como muestra la Figura 5.8, y sobre 720°C, disminuye la solubilidad del Fe, desde FeSO<sub>4</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero en el centro de la partícula prevalece condición reductora, donde hay FeO en lugar de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual favorece una disolución parcial (Thoumsin & Coussement, 1964).

Figura 5.8 Solubilidad en solución ácida para Cu, Co y Fe contenidos en calcinas.



Fuente: 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.

Por otro lado, es importante analizar que la máxima producción de ácido implica un mayor rendimiento en la generación de sulfatos, que ocurre a temperaturas cercanas a 650°C (Thoumsin & Coussement, 1964).

### 5.3.5 Tiempo de tostación

En base a la revisión de la tostación de un eje en lecho fluido continuo (proveniente de fusión de concentrado de cobre), las reacciones de tostación son rápidas, obteniendo en **1 h**, ~95% de Cu soluble, pero también 20% de Fe soluble (**a 650°C**). El aumento del tiempo de retención de la calcina en el tostador aumenta la descomposición de los sulfatos, aumenta en más de un 20% la

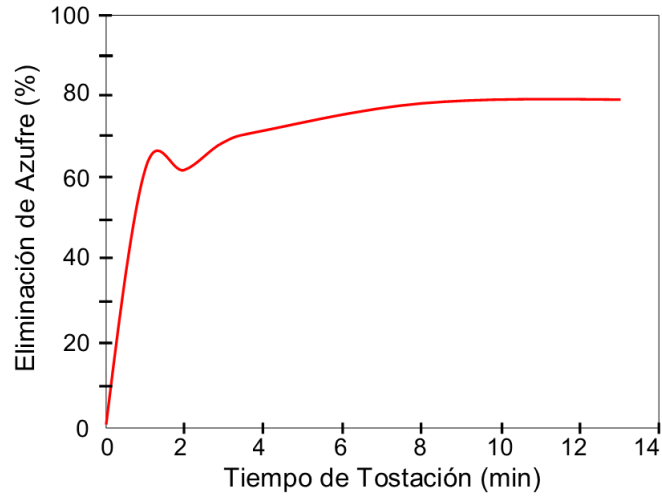
descomposición de sulfato de hierro. Una retención de 4 horas es suficiente, para disminuir a menos 10% el Fe soluble, sin embargo, también disminuye la porción de elementos de valor solubles, debido a formación de  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ . Pero si es tostado por **1 h a 700°C**, es posible obtener menos de 10% de Fe soluble y sobre 90% de Cu soluble en lecho fluido. Por lo tanto, basado en los resultados de Goñi, es posible afirmar que el tiempo de tostación no es una variable relevante en el producto deseado, siendo la principal la temperatura. (Castaño & Arroyave, 1998; Goñi A., 1999; Sargsyan & Hovhannisyan, 2010).

Otro autor utilizó concentrado de cobre tostado en **lecho estático** por **2 h**, obteniendo ~40% de Cu soluble, pero también 7% de Fe soluble (**a 680°C**). Mientras en **6 h** obtiene ~88% de Cu soluble, 5% de Fe soluble (**a 680°C**). El efecto del tiempo en este caso aumenta la solubilidad de Cu por que se permite la difusión que está retardada. Sin embargo, para disminuir la impureza es poco eficiente, es decir, 4 horas de operación para reducir 2% la solubilidad de Fe (García, 2017).

De forma paralela al caso anterior, otros investigadores patentaron un proceso de sulfatación de minerales oxidados de Ni – Co, añadiendo ácido sulfúrico previo ingreso al tostador, requiriendo para ello 20 minutos a 700°C y 120 minutos a 600°C (Zubryckyj et al., 1968).

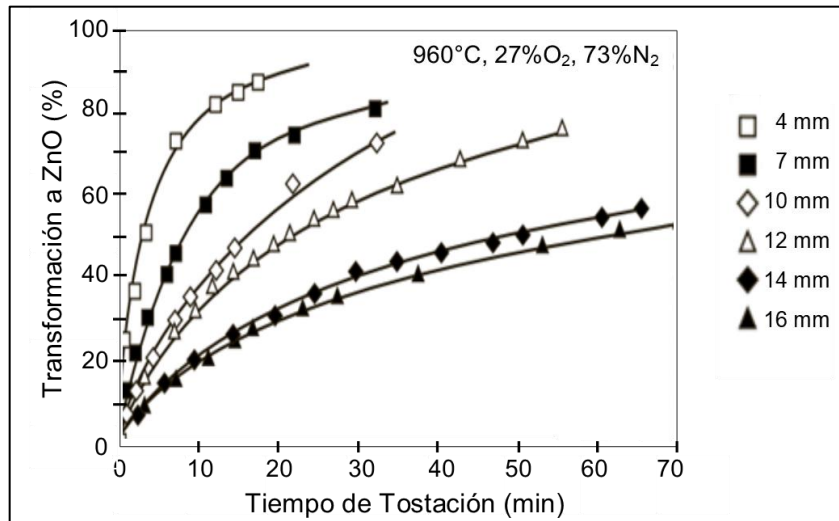
También, es más preciso observar el resultado de Dawei (Figura 5.9), en una tostación de concentrado de níquel, observando el grado de eliminación de azufre a 750°C. En 1 min el 63% del azufre se transformó a la fase gaseosa, indicando que el tostado es rápido al inicio, y paulatinamente llega a cero después de 8 min, donde la curva alcanza el 79%. El 21% restante se encuentra en la fase mineralógica de Heazelewoodita ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ). Y de manera similar ocurre con el sulfuro de cobalto al interior del mineral de níquel. Paralelamente existe formación férricos de níquel y hematita (Yu, 2014).

Figura 5.9 Grado de eliminación de azufre en función del tiempo de tostación a 750°C



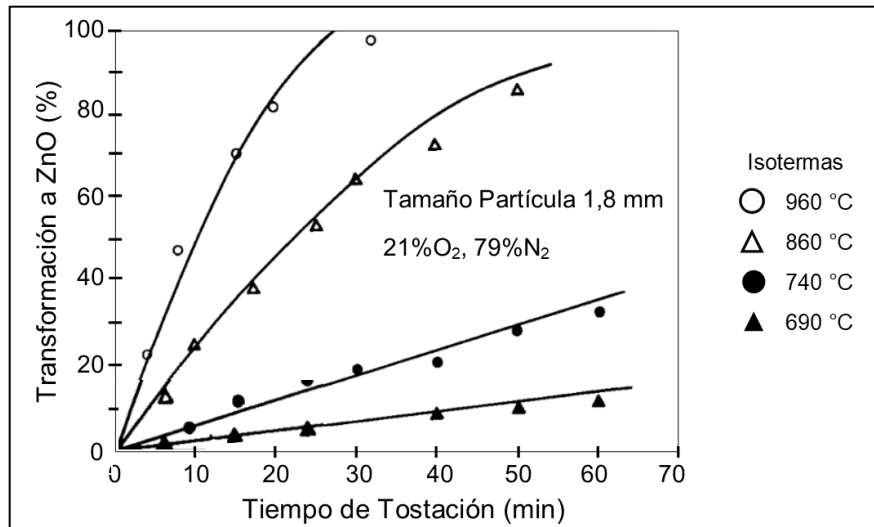
Fuente: Tostación sulfatante en lecho fluidizado tratando concentrado sulfurado de níquel a 750°C, remasterizado de Yu, 2014.

Figura 5.10 Efecto del tamaño de partícula en la difusión del gas de tostación



Fuente: Oxidación de gránulos de sulfuro de zinc: velocidad controlada por la difusión de oxígeno a través de la capa de producto ZnO, a 960 °C, con flujo de aire de  $0,024 \text{ gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$  (Natesan & Philbrook, 1969b; Vignes, 2011). Por ejemplo: la curva superior (cuadrados blancos), a los 10 minutos de reacción ha transformado el ~80% de ZnS a ZnO.

Figura 5.11 Efecto de T°, en fracción reaccionante vs tiempo, en un mismo tamaño de partícula.



Fuente: Las curvas representan porcentaje transformado vs tiempo, para partículas de 1.800 µm de diámetro, en un lecho de 5 cm de altura, con flujo de aire de 0,024 gcm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> (Natesan & Philbrook, 1969a).

### 5.3.6 Efecto del tamaño de partícula en la tostación

Al existir un menor tamaño de partícula, implica una mayor porosidad de la muestra, que proporcionalmente aumenta la difusión del gas por los intersticios de las partículas. La particularidad de partículas finas es potenciada cuando el lecho del horno de tostación es fluidizado, o agitado. Por el contrario, al ser un lecho estático, existe buena difusión en la superficie. A continuación, se presenta la Figura 5.10, donde se manifiesta el porcentaje en peso reaccionado o transformado desde ZnS a ZnO en función del tiempo. El porcentaje transformado aumenta inversamente proporcional al tamaño de partícula. Y en la figura 5.11, es posible notar como frente a un mismo tamaño de partícula, la difusión es mayor a temperaturas más altas. (Natesan & Philbrook, 1969b, 1969a; Vignes, 2011).

En otras investigaciones, fue posible constatar que el tamaño de partícula utilizado, está en el rango 200 - 45 µm, cuando se medía el efecto de tostación en concentrados de cobre - cobalto (Theys, 1959; Thoumsin & Coussement, 1964), concentrados de cobre y metal blanco de cobre (Daneshpajooch &

Mozdianfard, 2018; Goñi A., 1999) y concentrados de cobre – zinc (Zubryckyj et al., 1968).

En contra parte, cuando tamaño de partícula es mayor por ejemplo 1.800  $\mu\text{m}$  (de ZnS), la transformación (ZnO) se reduce al 10% a 690°C durante 60 minutos de tostación (Indicado en Figura 5.11) (Natesan & Philbrook, 1969a).

### 5.3.7 Efecto de la adición de $\text{Na}_2\text{SO}_3$ en tostación sulfatante

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. Este componente, aumenta la retención de azufre en el sólido, por lo que la oxidación de azufre total es menor. El autor demostró que a 650°C y 2 h, la extracción de cobre por lixiviación es del 55%, aumentando a 65% con la adición de 1% p/p  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (Zhao et al., 2015). El efecto también es favorable en concentrados de níquel, donde la extracción es mayor cuando el tiempo de tostación es menor (Yu, 2014).

Este agente favorece la presencia de  $\text{SO}_3$  en el sistema, se entiende como un efecto catalizador de la formación de  $\text{SO}_3$ , tales como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Los cuales por presencia de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  generan sulfatos, que luego liberan  $\text{SO}_3$  y continúa el ciclo. En la manufactura de ácido sulfúrico, se utilizan dichos óxidos más sílice, formando una pasta que luego es moldeada y secada para ser introducidos en el convertidor  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  en forma de pellets (King et al., 2013; Zubryckyj et al., 1968).

### 5.4 Lixiviación por agitación

A modo general, es una técnica utilizada cuando antiguamente los minerales tipo óxidos de cobre presentaban alta ley del elemento de interés o cuando se trataban calcinas de cobre – cobalto o níquel - cobalto, con la finalidad de maximizar la extracción, pues se consideran parámetros costosos que optimizan el proceso. El principal era que el material tuviese tamaño de partícula fino, lo que permite un proceso rápido, pues el mineral de interés queda expuesto, es

decir, aumenta el contacto sólido – líquido, como resultado de la agitación vigorosa. También se considera una alta concentración de ácido sulfúrico inicialmente (150 g/L), el cual mejora la cinética de lixiviación, así mismo mantener la temperatura elevada hasta 60°C (luego perjudica la solubilidad de los gases en la solución), en un proceso que dura entre 2 y 5 horas, teniendo recuperaciones altas, mayores a 95% (Donaldson & Beyersmann, 2012; Schlesinger et al., 2011).

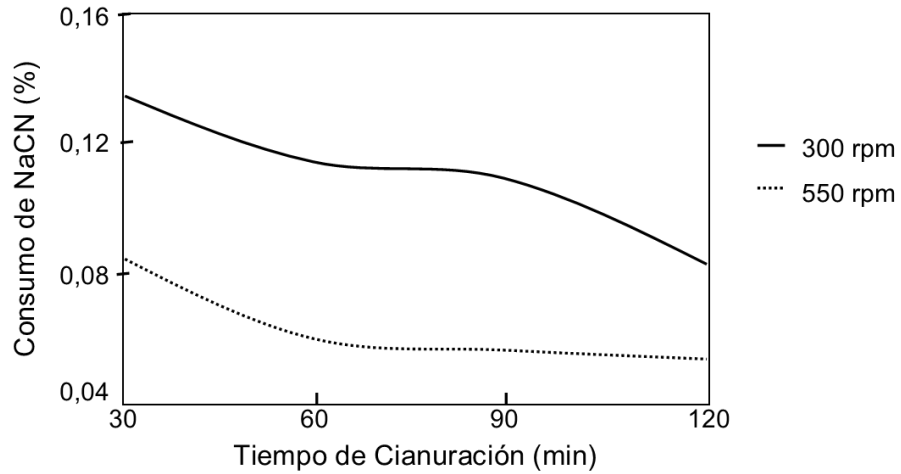
#### 5.4.1 Lixiviación de sulfatos vs óxidos

La disolución de sulfatos metálicos es sencilla, pues se solubilizan rápidamente en agua caliente y se genera ácido sulfúrico. En el caso de óxidos, existen algunos que son rápidamente disueltos en una solución diluida de ácido sulfúrico. Mientras hay otros que son más estables, como hematita y tetraóxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), que experimentan solubilidad muy baja. Pero puede ser mejorada, con parámetros de temperatura, concentración de ácido, y presencia de agentes oxidantes, como ión-férrico o agua oxigenada (Fatmehsari et al., 2007; Ferron & De Cuyper, 1992; Theys, 1959). Aspectos que serán revisados en las siguientes secciones.

#### 5.4.2 Efecto de la velocidad de agitación

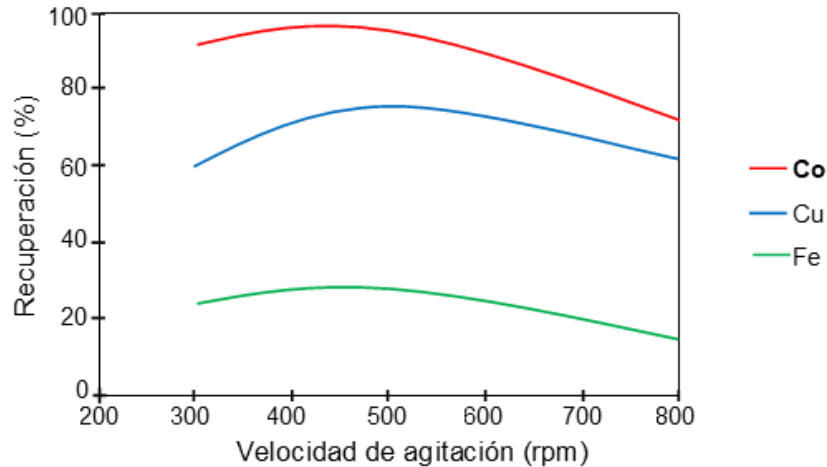
Autores midieron la influencia de la velocidad de agitación en función del consumo de cianuro de sodio, en la extracción de oro y plata desde una muestra de relave, determinando velocidad óptima de 300 rpm, véase Figura 5.12. La diferencia de consumo es casi el doble (Romero & Flores, 2010). También es posible apreciar la Figura 5.13, que la extracción de Cu y Co, es buena en el rango de velocidad de agitación 300 – 500 rpm, disminuyendo la eficiencia a mayores velocidades (Apua et al., 2013).

Figura 5.12 Efecto de la velocidad de agitación en el consumo de NaCN



Fuente: Resultado de lixiviación de relave con alto contenido de oro y plata, donde se mide el consumo en función del tiempo, comparando dos velocidades, (Romero & Flores, 2010).

Figura 5.13 Efecto de la velocidad de agitación de minerales de óxido de cobre

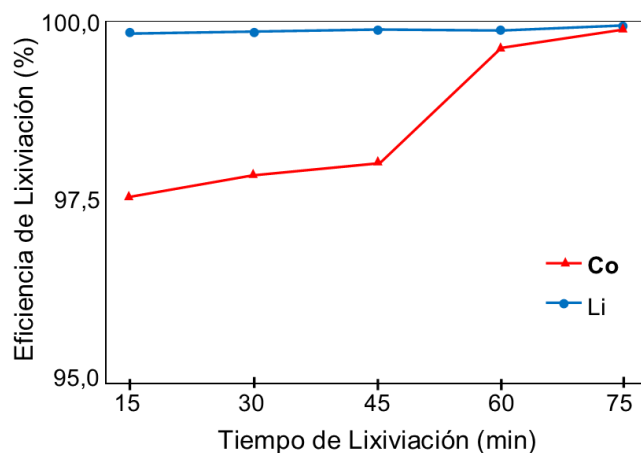


Fuente: Estudio de lixiviación del mineral de óxido de cobre. Teniendo el efecto de la velocidad de agitación sobre la lixiviación. Condiciones:  $[H_2SO_4] = 75$  g/L; masa 5 g; tamaño de partícula, P80% = 62  $\mu$ m; S/L = 13%; tiempo de lixiviación 1 h; pH = 1; temperatura ambiente (Apua et al., 2013).

#### 5.4.3 Efecto del tiempo de lixiviación

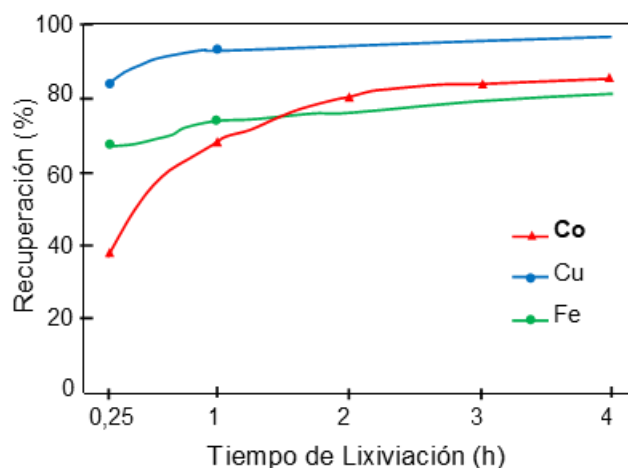
Investigadores probaron la lixiviación de baterías ion-litio, que contiene óxido de cobalto, donde sus resultados determinaron que el tiempo de lixiviación no genera un aumento en la extracción mayor al 3% luego de una hora de lixiviación, en condiciones óptimas de agente lixivante, según Figura 5.14 (Sun & Qiu, 2011).

Figura 5.14 Eficiencia de lixiviación de  $\text{LiCoO}_2$  en función del tiempo



Fuente: Resultado de una lixiviación de desechos de batería ion-litio (Sun & Qiu, 2011)

Figura 5.15 Efecto del tiempo en la lixiviación Cu, Co y Fe



Fuente: Estudio de la lixiviación de mineral de óxido de cobre de RDC. Condiciones:  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 75 \text{ g/L}$ ;  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ ; masa = 5 g; tamaño de partícula, P80% =  $62 \mu\text{m}$ ; S/L = 13%; velocidad de agitación 300 rpm; pH = 0,35 (Apua et al., 2013).

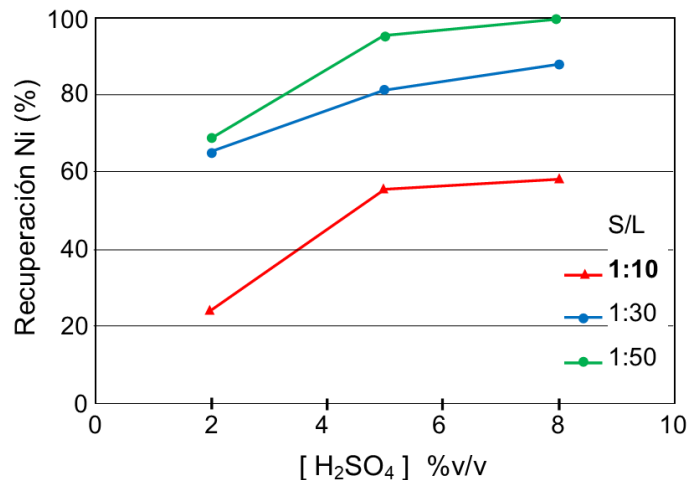
De manera similar, durante la lixiviación de mineral de óxido de cobre de RDC, que contiene  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  y 0,7% de Co, fue posible apreciar resultados según Figura 5.15, donde al cabo de 60 minutos el aumento en la extracción no es significativo para Cu – Fe, y para cobalto luego de 120 minutos. Se debe considerar importante, el hecho de que no fue adicionado un agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), y la temperatura fue de  $25^\circ\text{C}$  (Apua et al., 2013; Kang et al., 2010).



#### 5.4.4 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico

Danuzza y otros, probaron recuperar níquel desde baterías “níquel - metal hidruro” (Ni-HM). Dichas baterías fueron preparadas aislando el plástico, papel y restos de chatarra, para luego el electrodo ser pulverizado en el rango 10 – 500  $\mu\text{m}$ . Y luego utilizando parámetros fijos de lixiviación; como  $\text{H}_2\text{O}_2 = 4\% \text{ v/v}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ ,  $T^\circ = 50^\circ\text{C}$ , a diferentes concentraciones de ácido en la solución de lixiviación, observando una mayor extracción de níquel sobre  $8\% \text{ v/v}$ , utilizando razón S/L de 1:50, (ver comportamiento en Figura 5.16). Además, es posible destacar que para una misma concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , disminuye la extracción del metal cuando la **razón sólida – líquido (S/L)** es mayor, que es justamente la curva color rojo (1:10). (Mantuano et al., 2006).

Figura 5.16 Efecto de concentración  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y razón S/L en lixiviación de Ni, desde baterías NiHM

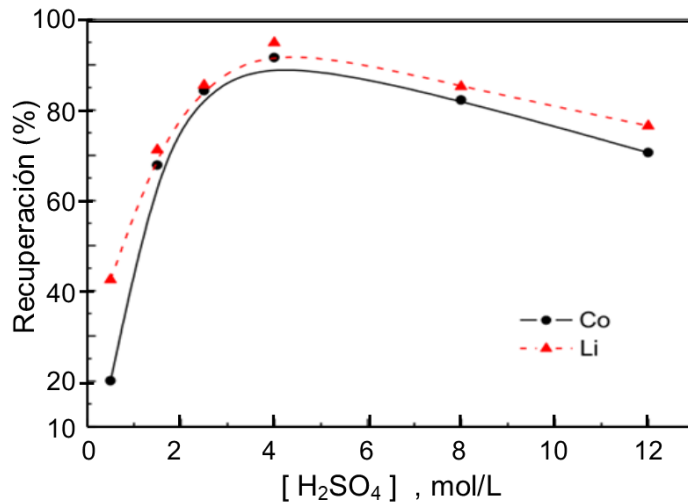


Fuente: Resultado de pruebas de lixiviación de baterías,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 4\% \text{ v/v}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ ,  $T^\circ = 50^\circ\text{C}$ , de manera constante en cada punto. (Mantuano et al., 2006)

De manera similar, otros autores probaron un proceso de extracción de oxalato de cobalto ( $\text{CoC}_2\text{O}_4$ ), desde baterías ion-Li, que fueron previamente depuradas por un proceso de pirólisis al vacío (de la misma forma que hizo Mantuano et al., 2006), donde es posible verificar, que con  $4 \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es suficiente para obtener una extracción del 90% (ver Figura 5.17). Dado que la extracción

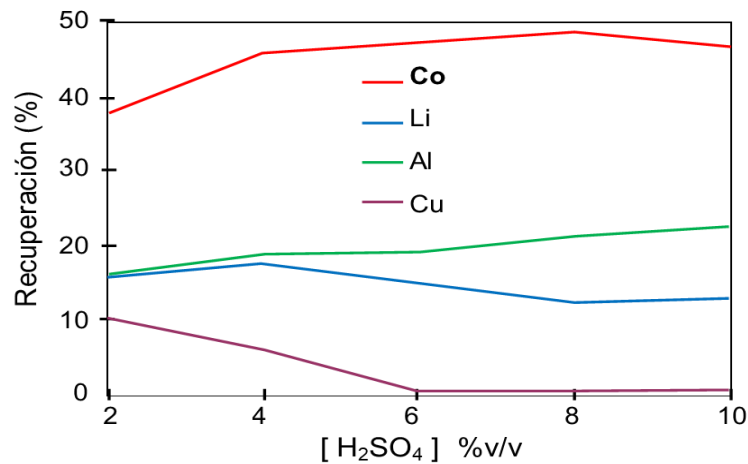
aumenta significativamente por efecto del peróxido de hidrógeno, y la temperatura principalmente. Para comparar Figura 5.17 con 5.18, tener en cuenta la relación de que 2 mol/L es aproximadamente 10% v/v de  $H_2SO_4$  (Chen et al., 2011; Mantuano et al., 2006).

Figura 5.17 Efecto de la concentración de  $H_2SO_4$



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

Figura 5.18 Efecto de la concentración de  $H_2SO_4$ , en ausencia de  $H_2O_2$

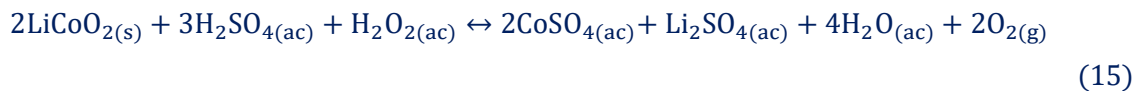


Fuente: Estudio de la separación de Co: efecto de la concentración de ácido en la lixiviación de Al, Co, Cu, Pb y Li.  $T = 65^\circ C$ , S/L = 1/30,  $t = 1h$  (Dorella & Mansur, 2007).

#### 5.4.5 Efecto del agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Sin la presencia de un agente oxidante, la extracción de Co es menor a 50%, aun cuando la solución tiene alta concentración de ácido (según la reacción (14)). Esto se debe a la baja solubilidad del LiCoO<sub>2</sub>, muy similar al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ver Figura 5.18)(Dorella & Mansur, 2007; Thoumsin & Coussement, 1964).

Por el contrario, el peróxido de hidrógeno es un poderoso agente oxidante que se reduce al contacto con aire o algún óxido metálico, este último se oxida y cede el oxígeno que porta, permitiendo que el metal pase a estado iónico, según la reacción (15). Entonces, se favorece la extracción del metal desde una fase de óxido estable (Sun & Qiu, 2011; Dorella & Mansur, 2007; Mantuano et al., 2006).



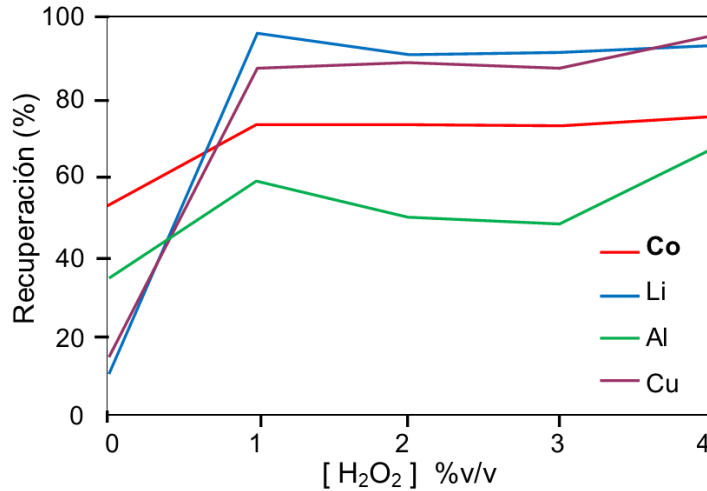
---

De esta manera, es posible notar en Figura 5.20 una extracción ~90% (Co), cuando se tienen 10%v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 4 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pudiendo compararse con la Figura 5.17, donde al disminuir a 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la recuperación es de ~75% (Chen et al., 2011). Igualmente, es posible hacer análisis entre Figura 5.18 y 5.19, teniendo fija la concentración en 6% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es posible notar que aumenta en ~20% la recuperación al adicionar 1% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Dorella & Mansur, 2007).

Como observación final, la fracción fina (36% < 1.190 μm) que contiene cobalto como LiCoO<sub>2</sub>, durante la lixiviación a razón 1:10 S/L por 1 h con 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 6% v/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultó tener la más alta recuperación de Co (98%), debido a que la temperatura era menor (60°C). Porque a mayores temperaturas disminuye la solubilidad del gas en el acuoso (Kang et al., 2010).

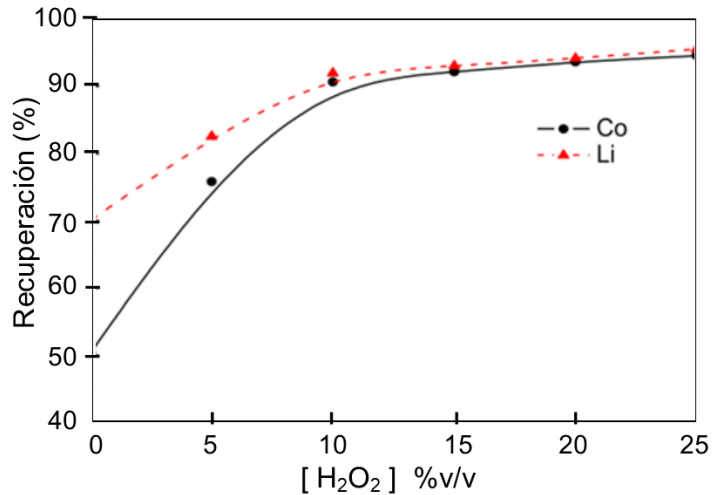
Otros autores, en lugar de utilizar  $H_2O_2$ , probaron la lixiviación a presión ( $P_{O_2}=6,8$  atm) de sulfuro de cobre, con 20 g/L  $H_2SO_4$  (diluido) y 800 rpm teniendo recuperaciones inferiores al 5% a 160°C (Jerez, Ruiz, & Padilla, 2010).

Figura 5.19 Efecto de la concentración de  $H_2O_2$ , en la recuperación de Co desde baterías



Fuente: 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).

Figura 5.20 Efecto del  $H_2O_2$  en lixiviación de baterías ion-Li



Fuente: Resultados del proceso de recuperación de Co y Li, desde baterías descargadas. Se consideraron parámetros fijos:  $[H_2SO_4] = 4$  mol/L, S/L = 1:10,  $T^\circ = 85^\circ C$  y  $t = 2$  h. (Chen et al., 2011).

#### 5.4.6 Efecto del tamaño de partícula en la lixiviación

Un tamaño de partícula más fino es favorable en lixiviación, pues existe mayor superficie de reacción entre sólido – acuoso. Así, lo demuestran autores mencionados en la sección 5.3.5 (sobre tostación), donde sus calcinas resultantes eran lixiviadas teniendo tamaño de partícula en el rango **45 – 200 µm**. Provenientes de concentrados de cobre - cobalto (Theys, 1959; Thoumsin & Coussement, 1964); concentrados de cobre y metal blanco de cobre (Daneshpajooch & Mozdianfard, 2018; Goñi A., 1999); y concentrados de cobre – zinc (Zubryckyj et al., 1968).

Mientras, para las baterías descargadas de ion-litio, fueron preparadas mecánicamente por molienda, pirólisis al vacío (algunos), depuración de materiales magnéticos y aluminio. Variando los tamaños significativamente según muestra la Tabla 5.3:

Tabla 5.3 Tamaño de partícula usado en lixiviación de baterías ion-litio y mineral<sup>1</sup>

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

Fuente: En base a revisión de condiciones óptimas de proceso para cada referencia indicada en tabla.

Al comparar los casos de **Myung**, es posible apreciar que el tamaño de partícula es influyente en la recuperación (80 a 98%). Mientras en otras investigaciones, no parece haber una relación entre el tamaño de partícula y la recuperación. No obstante, el tamaño de partícula se relaciona con la razón sólido – líquido y la cantidad de reactivos. Es decir, que al trabajar con menor tamaño de partícula es posible aumentar la razón S/L, y disminuir la concentración de reactivos. Un

efecto contrario ocurre cuando el tamaño de partícula es mayor (recordar que toda la matriz del material lixiviado es mayoritariamente de  $\text{LiCoO}_2$ ). La temperatura (Chen et al., 2011; Kang et al., 2010; Mantuano et al., 2006; Myung, Hyung, & Soo, 2005).

#### 5.4.7 Efecto de la razón sólida – líquida

En secciones anteriores, se mencionó parcialmente el efecto de la razón sólida – líquida, siendo favorable en la recuperación la densidad de pulpa es menor. Pero es una variable que debe analizarse según costos de operación, volumen de equipos, tamaño de partícula, ley del elemento de valor, disponibilidad de reactivos, etc. (Chen et al., 2011; Dorella & Mansur, 2007; Kang et al., 2010; Mantuano et al., 2006; Myung et al., 2005; Sun & Qiu, 2011).

#### 5.4.8 Efecto de la temperatura en lixiviación

En general, la recuperación de elementos incrementa a mayores temperaturas, aumentando la recuperación 10% comparando lixiviación de óxidos de cobre desde 20°C a 60°C. El efecto en la recuperación es relativo dependiendo de la solubilidad de cada compuesto. Pero, el aumento en la recuperación de Co, Cu y Fe es generalizado (Apua et al., 2013; Goñi A., 1999).

## 5.5 Resumen del capítulo

A continuación, se relatan brevemente los procesos anteriores, ahora llevados al contexto de un proceso industrial.

Los minerales de República Democrática del Congo y Zambia permiten obtener concentrados de sulfuros de cobre-cobalto, que son sulfatados mediante **tostación** en un horno de lecho fluidizado con atmósfera oxidante, que transforma el concentrado en sulfatos de cobre y cobalto solubles en agua, y óxidos de cobre solubles en ácido diluido, simultáneamente el **hierro presente formará hematita insoluble**. La calcina generada se lixivia con ácido sulfúrico, y desde la solución gastada (refino) se recupera cobre. El hierro y aluminio (sólidos) se quitan del PLS, en una separación sólido-líquido y el cobre se precipita como cátodo en electroobtención. Una parte de la solución gastada entra en el circuito para recuperar cobalto y es purificado por la remoción de **hierro, cobre, níquel y zinc** antes de la precipitación del cobalto como hidróxido. Finalmente, el hidróxido de cobalto se re-disuelve y el metal es refina por electrólisis y desgasificación para eliminar cualquier traza de hidrógeno (Donaldson & Beyersmann, 2012)

Desde la etapa de recuperación, los procesos son similares en sus objetivos cuando se tratan baterías de ion-litio o minerales de óxido de cobre que contienen cobalto, referido a recuperación y refinación por extracción por solventes y/o precipitación (Apua et al., 2013; Donaldson & Beyersmann, 2012; Dorella & Mansur, 2007). Por último, se indicó la teoría de los procesos a usar, por tanto, se revelaron criterios de diseño experimental, demostrados con consistencia teórico-experimental de diversos autores del mundo, que derivan en un desarrollo experimental fundamentado.

## **6 Desarrollo Experimental**

La muestra por tratar en esta investigación es una muestra de relave fresco proveniente del depósito activo de la Minera Altos de Punitaqui, en donde actualmente se descargan los relaves provenientes del proceso de flotación de la compañía (descrito en la Figura 4.1). Actualmente, se descargan 4.062 tpd, en forma de pasta.

Las condiciones operacionales de los procesos a realizar fueron obtenidas desde la teoría, información termodinámica publicada, datos termodinámicos desde software HSC Chemistry e información empírica obtenida por otros autores en ensayos experimentales.

El desarrollo experimental de este proyecto se llevó a cabo en su totalidad en los laboratorios de Ingeniería Civil en Metalurgia de la Universidad Andrés Bello. A continuación, se detallarán los equipos, materiales y reactivos a utilizar en la ejecución del procedimiento experimental.

### **6.1 Equipos**

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

### **6.2 Materiales e implementos de laboratorio**

- Alicates
- 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

### 6.3 Reactivos

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Ácido sulfúrico, 98% pureza, 98,08 g/mol, densidad 1,841 g/cm<sup>3</sup>)
- H<sub>2</sub>O (Agua destilada, 99,99% pureza, 18,02 g/mol, densidad 1 g/cm<sup>3</sup>)

### 6.4 Procedimiento Experimental

1. Se procede a masar una muestra de relave de 1.600 g, para medir su peso húmedo (en balanza digital). La muestra es depositada en una bandeja de acero inoxidable para ser ingresada a un horno para secado, proceso que se realizará durante 13 horas a 106°C. Una vez seca, se extrae la muestra fría y se vuelve a masar, midiéndose el peso seco. Esto debido a que los relaves poseen típicamente humedad. El procedimiento se reitera con una muestra de menor masa, por 90 min a 200°C, usando balanza analítica para medición de masas.
2. Luego, la muestra es desaglomerada en bandeja de acero inoxidable, y se deposita sobre un nylon, para roleo y cuarteo, de manera que el tamaño de partícula sea homogéneo en la muestra. Una vez finalizado este proceso, se

extrae un cuarto para tamizado en RO-TAP (aproximadamente 250 – 300 g), determinándose el tamaño de partícula de la muestra (P80), puesto que es una variable determinante para la cinética de tostación y lixiviación, por tanto, debe ser conocida. La muestra tamizada es masada en una balanza digital. Se reitera el proceso 6 veces y se repasan algunas muestras, para encontrar coincidencia en el duplicado. Además, permite trabajar con material medido extra, cuando existan errores de manejo aguas abajo.

3. Del relave seco, se extraen cerca de 10 g para ser conservado en una bolsa Ziploc y ser enviado a análisis químico. Otras muestras (~300 g c/u), serán utilizadas como testigo para el duplicado y triplicado de la experiencia. Con la reiteración del tamizado, se obtuvieron varias muestras de menor tamaño, permitiendo facilidad de manejo, donde cada muestra es almacenada en bolsa Ziploc, y etiquetada con cinta masking tape y plumón permanente, identificando con número de muestra correlativo (Ej: N° 6). De esta manera existirá una trazabilidad en los datos de muestreo, con un registro en un documento Excel.

4. Del material caracterizado físicamente (etiquetado), se utilizan 5 g y se depositan en crisol cónico. Se reitera, teniendo en total 3 crisoles, que serán ingresados al horno tubular (contenidos en crisol contenedor), en el proceso de tostación a 650°C durante 45 minutos, y a presión de aire de una atmósfera (según localización del laboratorio), sometido a la convección natural provocada por el calor del gas. Las muestras serán depositadas en el horno caliente a 650°C, existiendo una variación interna a lo largo del tubo  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

5. Terminada la tostación, se extraen las muestras de relave ahora denominado “calcina”, y se deja enfriar a temperatura ambiente, sobre una cama de arena en una bandeja de acero inoxidable.

6. Se repite paso N°4, para acumular material de trabajo. La calcina fría es masada en una balanza analítica, permitiendo detectar la posible pérdida de masa comparándose con sus réplicas. Luego la calcina acumulada es dividida en tres muestras, la primera es conservada en una bolsa Ziploc como testigo, una

segunda es enviada a análisis químico, y la tercera muestra avanza al siguiente paso.

7. La muestra de calcina elegida anteriormente para continuar la experiencia, es masada (20 g) para luego ser ingresada al proceso de lixiviación por agitación con temperatura controlada.

8. La lixiviación se lleva a cabo dentro de un vaso de precipitado de 200 mL, que está dentro de otro de 1000 mL, que actúa como baño maría al estar sobre una placa calefactora, mientras por la parte superior se dispone del agitador mecánico, con la paleta giratoria dentro del vaso de 200 mL. Para mayor seguridad, el vaso de 200 mL, debe estar sujeto al vaso contenedor, mediante esponjas dispuestas a presión. Además, por la parte superior se ingresa un termómetro con posición fija.

9. Teniendo listo el sistema de lixiviación, se procede a preparar la solución lixivante, compuesta de **10,74% v/v de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** y enrazado hasta 200 mL con agua destilada, y se mide el pH. Entonces en el vaso de precipitado (500 mL) con la solución lixivante, se calienta hasta llegar a los 60 °C, utilizando el baño maría, teniendo un control de temperatura de  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ , momento en el que se ingresan 20 g de calcina, y se programa el agitador mecánico en 300 rpm, marcando en ese momento el tiempo cero, finalizando la operación 60 minutos después. (Entonces se agita una pulpa de razón S/L 1:10).

10. Terminado el proceso anterior, el acuoso denominado PLS, es almacenado en contenedor plástico (50 mL) para ser enviado a análisis químico, y el restante en otro contenedor plástico.

11. Con la intención de generar comparaciones, se reitera el proceso de tostación del paso N°4, con nuevos parámetros de tostación según paso N°12 y N°13, pero utilizando las mismas condiciones de lixiviación.

12. Se debe masar 5 g en balanza analítica y ser depositado en crisol cónico. Se reitera, teniendo en total 3 crisoles, que serán ingresados al horno tubular (contenidos en crisol contenedor), en el proceso de tostación a **650°C** durante 45 minutos, y **con flujo de aire de 13,11 L/min**, que utiliza una entrada de aire que

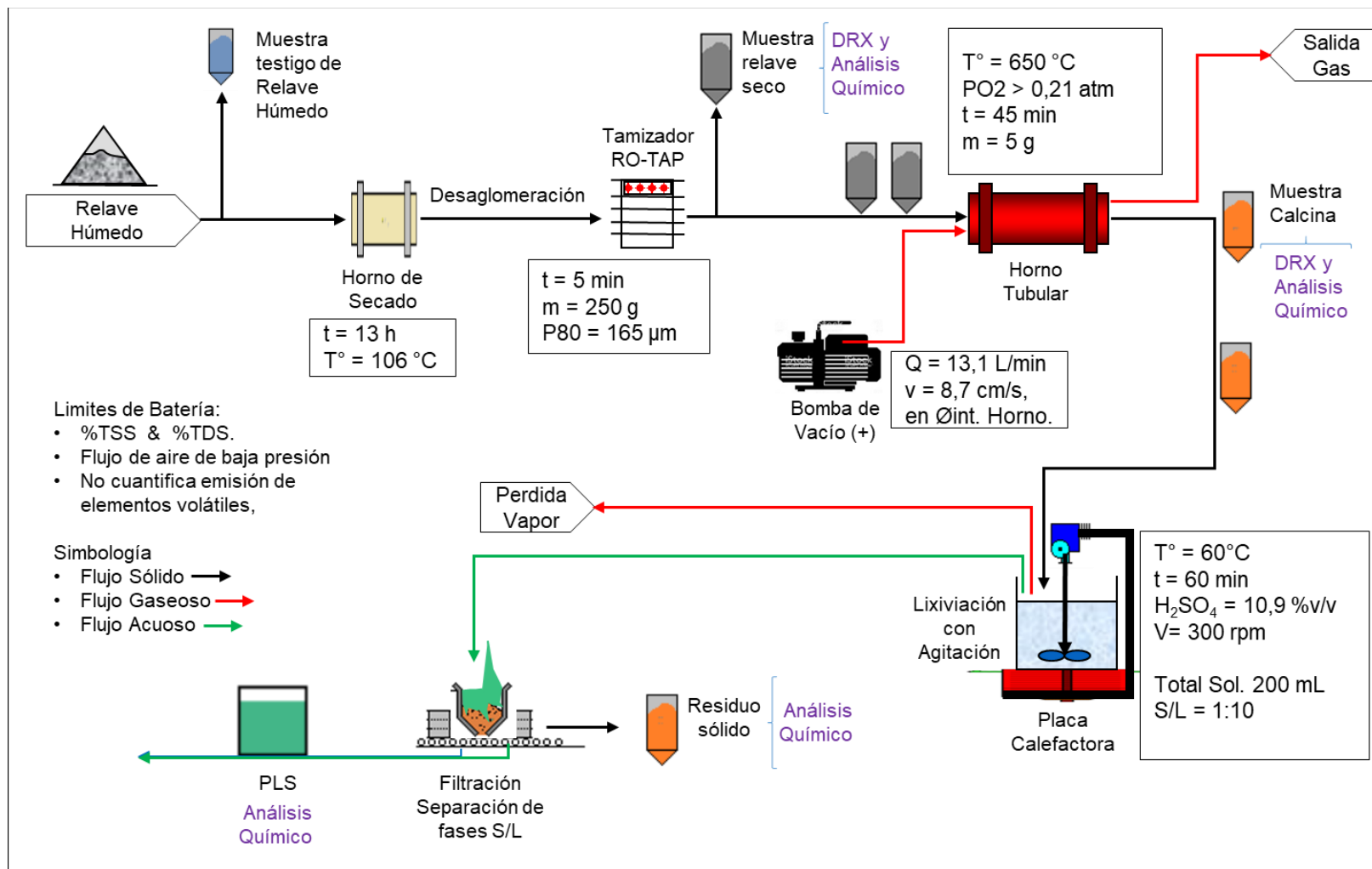
asciende por una manguera, hasta un extremo del horno por la parte inferior, de manera de seguir la convección al calentarse dentro del horno. Saliendo finalmente el gas caliente por la tapa del horno tubular. Las muestras serán depositadas en el horno caliente a 650°C con flujo de aire, existiendo una variación interna a lo largo del tubo  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

13. Se debe masar 5 g en balanza analítica y ser depositado en crisol cónico. Se reitera, teniendo en total 3 crisoles, que serán ingresados al horno tubular (contenidos en crisol contenedor), en el proceso de tostación a **750°C** durante 45 minutos, y a presión de aire de una atmósfera (según localización del laboratorio), sometido a la convección natural provocada por el calor del gas. Las muestras serán depositadas en el horno caliente a **750°C**, existiendo una variación interna a lo largo del tubo  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

14. Se reitera el proceso de lixiviación para las calcinas obtenidas en el paso N°13 y N°14. Utilizando los mismos parámetros de operación, de pasos N°8, N°9 y N°10.

15. A continuación, podrá observar la Figura 6.1, que representa el proceso descrito anteriormente, cuando la tostación es específicamente del paso N°12.

Figura 6.1. Diagrama de flujos del proceso de secado, tostación y lixiviación



Fuente: Elaboración propia.

## 7 Resultados y Análisis

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos en cada etapa del proceso propuesto por el autor.

### 7.1 Resultados en el proceso de Secado

En función de los parámetros mencionados en el procedimiento experimental (sección 6.4 - N°1), fue dispuesta la muestra de relave húmedo en el secador eléctrico de lecho estático con ventilación. La variación de masa que experimentó dicha muestra se presenta en la Tabla 7.1. Para asegurar la representatividad de los datos, la experiencia fue realizada en duplicado. Se obtuvo una pérdida de masa de 0,556% p/p en promedio, la cual se debe a la evaporación de agua. Una cifra menor al ser comparada con la humedad nominal de concentrados (8%), que luego son secados hasta contener 0,2% p/p H<sub>2</sub>O (Rojas, 2014).

Tabla 7.1 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%

Para la toma de datos, fue necesario conocer la masa de la bandeja de acero inoxidable y la masa de relave (húmedo y seco), tal como ejemplifica la Figura 7.1. Sobre la muestra dispuesta en la bandeja, se trazaron zanjas que favorecen el escape del vapor de agua. Sin embargo, a la prueba que se midió con balanza analítica (Figura 7.2 – C), se utilizó un crisol cónico, donde se depositaron 9,3 g. El secado favoreció deshacer los glómeros, los que se observan en la Figura 7.2 – A y B, cuando el relave contenía humedad.

Cabe mencionar que las muestras de relave seco, al pasar los días comenzó formación de pequeños glómeros, atribuible a la humedad atmosférica (a pesar de estar almacenados en bolsas Ziploc).

Figura 7.1 a) Pesaje de bandeja; b) Bandeja cargada con relave húmedo en horno de secado; c) Pesaje de relave seco.

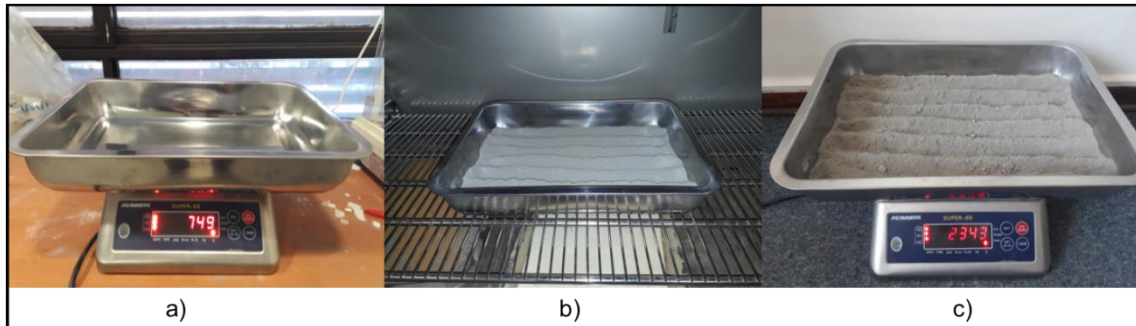
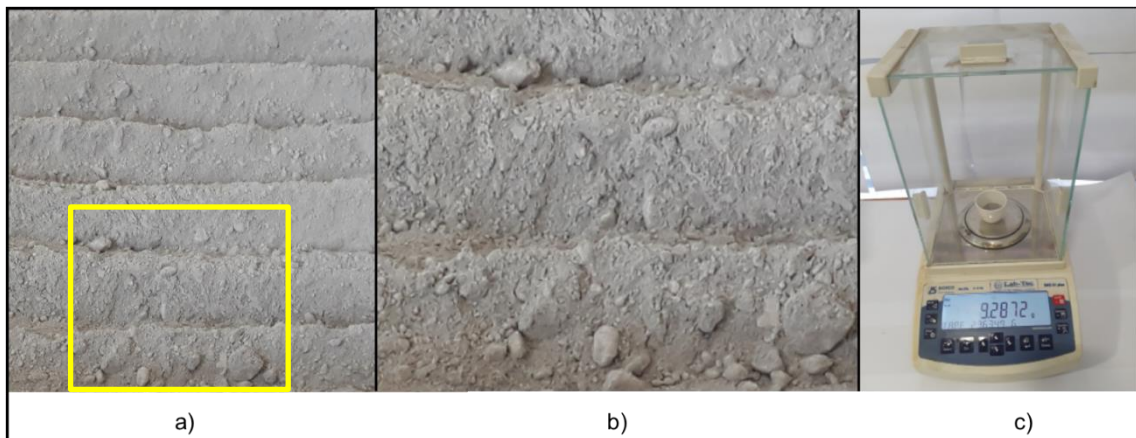


Figura 7.2 a) Zona de zoom en relave seco; b) Zoom a partículas aglomeradas; c) Pesaje en balanza analítica para replicado de resultados.



## 7.2 Resultados en el proceso de Tamizado

Para realizar este proceso, se utilizó el tamizador RO-TAP, y debido al procedimiento N°2 de la sección 6.4, se logra obtener medición de la masa retenida utilizando mallas Tyler, según la Tabla 7.2.

En la Figura 7.3 se presenta la distribución del tamaño de partícula de la muestra de relave seca. La curva color verde representa a la distribución real de la masa por tamaño de partícula. En la Figura 7.4 la curva color rojo representa al porcentaje acumulado por tamiz, y la curva punteada su función simétrica, que representa a la anterior en un 95,6% de su comportamiento, lo que permite calcular el tamaño de partícula **P80** y **P50** siendo de **165** y **100  $\mu\text{m}$** , respectivamente.

Tabla 7.2 Tamices utilizados en el procedimiento experimental de sección 6.4.

N° Malla Tyler (N°ASTM)	Medida en mm	Medida en $\mu\text{m}$
50	0,297	<b>297</b>
70	0,210	<b>210</b>
100	0,149	<b>149</b>
140	0,105	<b>105</b>
200	0,074	<b>74</b>
270	0,053	<b>53</b>
400	0,037	<b>37</b>
Fondo	< 0,037	<37

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

Figura 7.3 Distribución del tamaño de partícula de la muestra de relave seco.

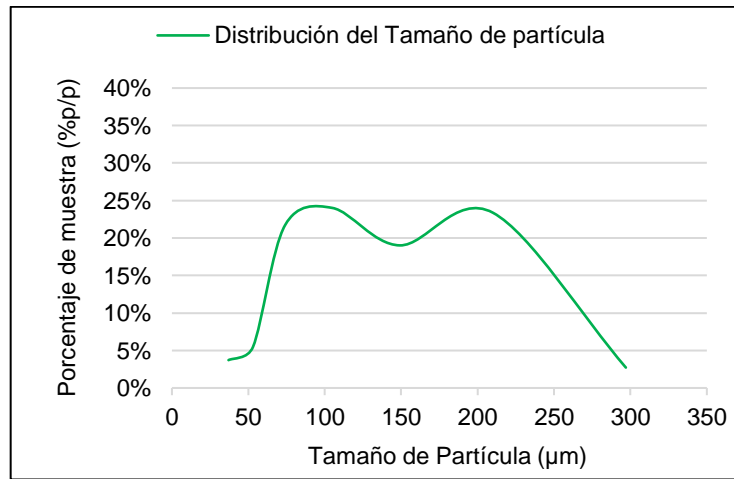
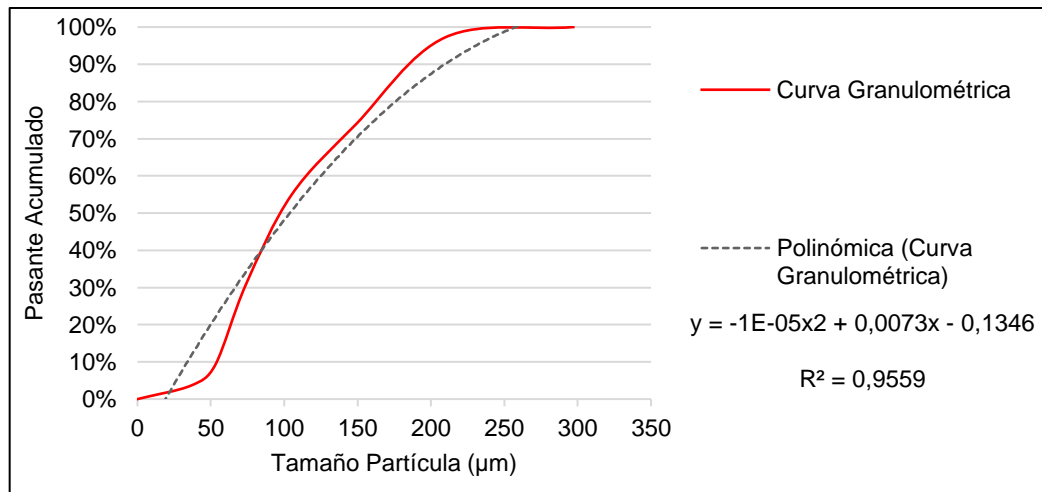


Figura 7.4 Distribución de tamaño de partícula **acumulada** de la muestra de relave seco.





El tamaño de partícula es fino, y es comparablemente simétrico al usado en investigaciones (200 – 45 µm) para la tostación en concentrados de cobre - cobalto (Theys, 1959; Thoumsin & Coussement, 1964), concentrados de cobre y metal blanco de cobre (Daneshpajooch & Mozdianfard, 2018; Goñi A., 1999) y concentrados de cobre – zinc (Zubryckyj et al., 1968). Se considera que el tamaño de partícula en las calcinas es invariante respecto al relave, porque no es objeto de estudio (no se estudió la posible variación del tamaño de partícula en calcinas). Mientras el P80 de minerales de óxidos de cobre con contenidos de cobalto es de 62 µm (Apua et al., 2013), y en lixiviación de baterías ion-litio el tamaño se sitúa en el rango 1180 – 10 µm (detalle en Tabla 5.3) (Chen et al., 2011; Dorella & Mansur, 2007; Kang et al., 2010; Mantuano et al., 2006; Myung et al., 2005; Sun & Qiu, 2011).

En esta etapa, también se midió la densidad real, aparente y porosidad de la muestra de relave seco, así:

- Densidad Real = 2,762 g/cm<sup>3</sup>.
- Densidad Aparente = 1,208 g/cm<sup>3</sup>.
- Porosidad = 56,3%, que corresponde al aire alojado en los intersticios de las partículas. Utilizando densidades medidas se calcula porosidad mediante ecuación (16):

---

$$\epsilon_{\text{Porosidad}} = \frac{(\rho_{\text{Real}} - \rho_{\text{Aparente}})}{\rho_{\text{Real}}} \quad (16)$$

---

### 7.3 Resultados en el proceso de Tostación

La operación se llevó a cabo en el horno tubular de la universidad, dispuesto según la Figura 7.5, donde también es posible apreciar el ingreso y salida de los crisoles.

En la experiencia, se registraron variaciones en la pérdida de masa durante la tostación según ubicación del crisol, por tanto, se decidió medir la temperatura interior a lo largo del horno tubular, tal como muestra la Figura 7.6.

Donde la entrada de aire es un orificio en la parte inferior del horno, que permite la convección del gas que sale al otro extremo, por un orificio en la tapa del horno (donde también se conectó bomba de vacío para alimentar aire). Entonces, se analizó la relación que existía entre la localización de los crisoles al interior del horno, y la pérdida de masa. Y por esos motivos, las muestras de calcina llevadas a análisis químico fueron localizadas en la zona donde las isoterma poseen pendiente cercana a cero. De esta manera se minimizan errores en la temperatura de tostación de la muestra, debido a que es una variable destacada para obtener un producto calcinado deseado. También, es posible apreciar en la Figura 7.6, que la isoterma color naranja, tiene una disminución leve de temperatura comparada a la isoterma color amarillo (ambas a 650°C), puntualmente por el efecto del flujo de aire de 13,1 L/min con una velocidad de 278,3 cm/s en el orificio y 8,7 cm/s en el centro del horno.

La Figura 7.7 representa tostaciones realizadas a temperatura constante de 500, 600, 650, 700 y 750 °C, extrayendo muestras en intervalos de tiempo específico, registrando la pérdida de masa. Y de manera única el punto color negro, correspondiente a una tostación a 650°C con flujo de aire constante por 45 minutos, que demuestra pérdida de masa mayor que una tostación de 700°C sin flujo de aire por 45 minutos.

También, es apreciable que la isoterma a 750°C (en Figura 7.7), tiene un rápido aumento en la pérdida de masa. La conducta es similar a la tostación de concentrados de cobre (García, 2017).

Figura 7.5 Disposición espacial del horno utilizado para tostación

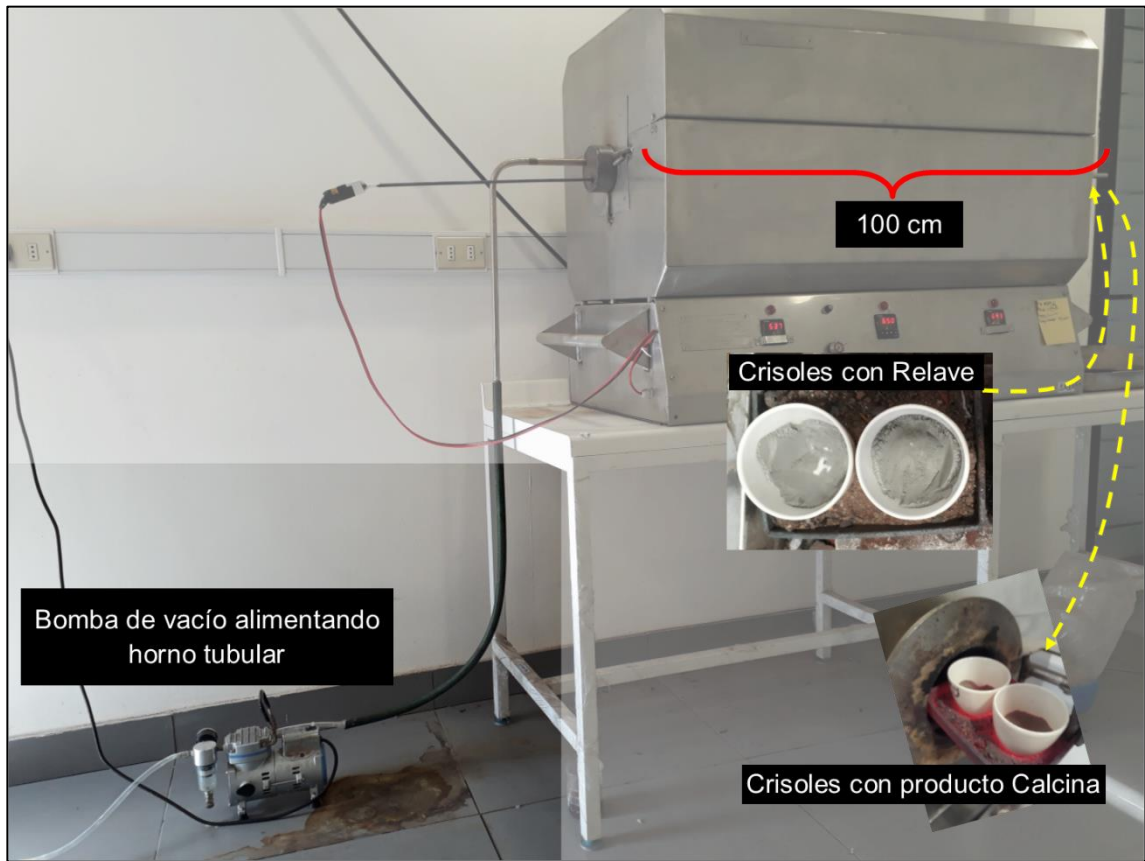


Figura 7.6 Temperatura interior a lo largo del Horno Tubular

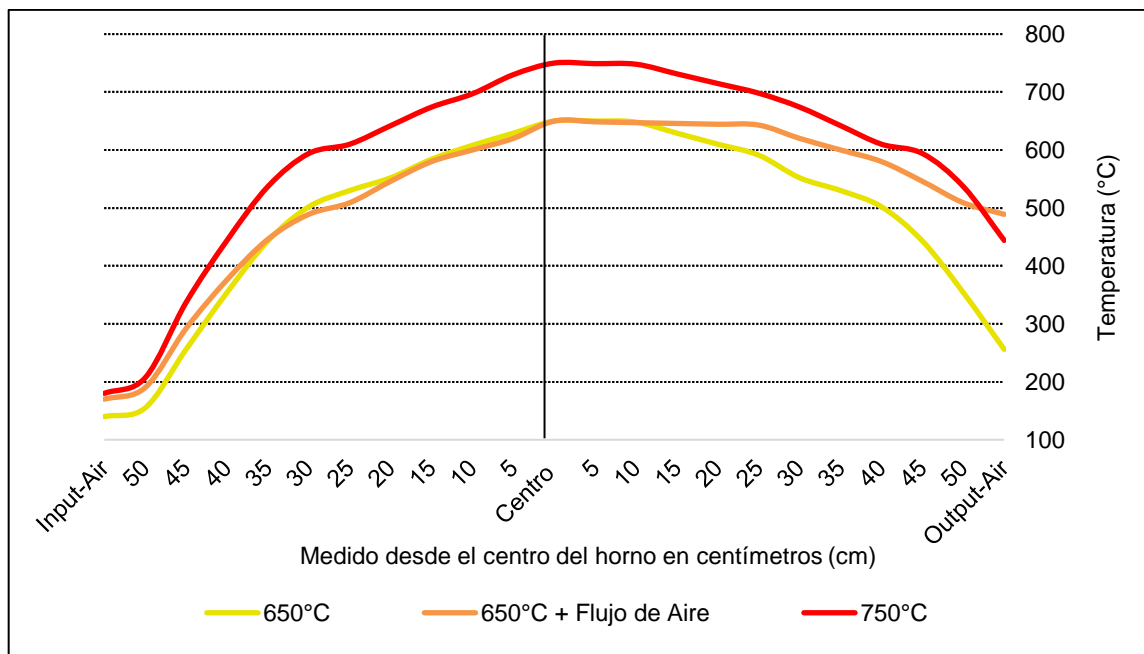


Figura 7.7 Pérdida de masa de relave cuando es calcinado en rangos de tiempo y temperatura constante.

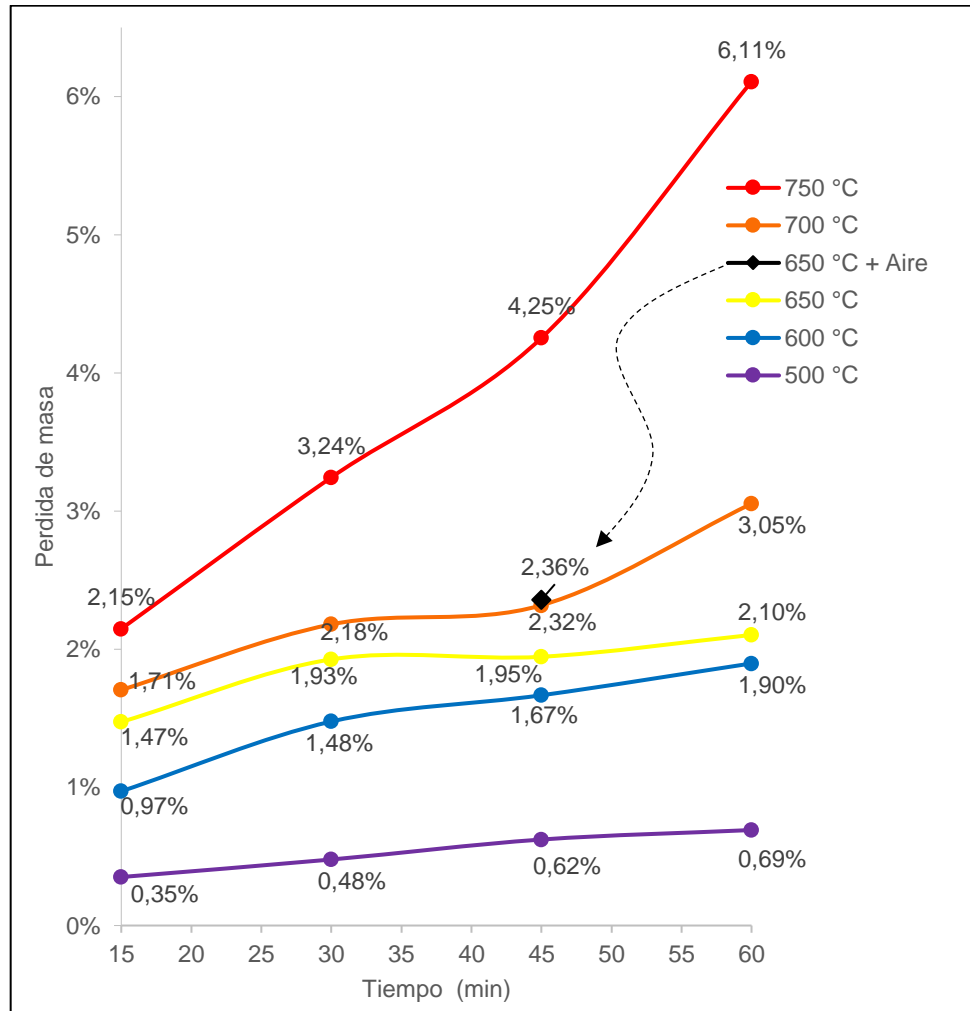
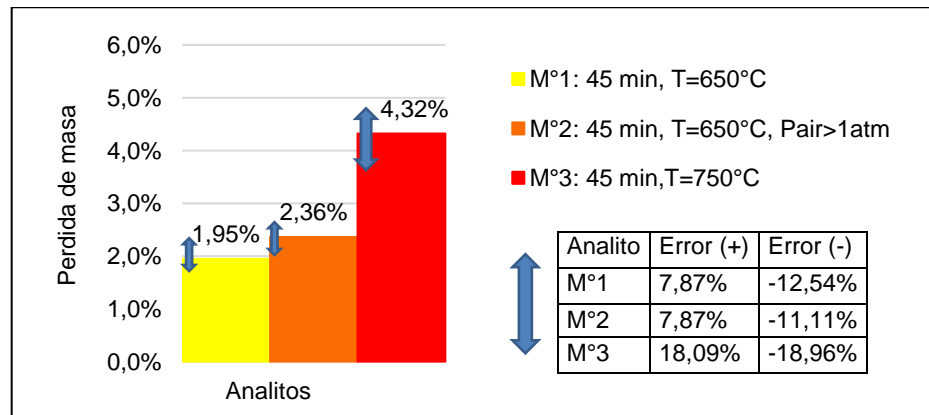


Figura 7.8 Perdida promedio de masa en muestras y errores en medición desde la media



Consistente a lo anteriormente descrito, y las Figuras 7.6 y 7.7, se detalla la pérdida de masa media de las calcinas tostadas en tres diferentes condiciones, señaladas en Figura 7.8, las cuales posteriormente se analizaron químicamente (AQ) y difracción de rayos X (DRX). Además, se indica el desplazamiento o error porcentual máximo y mínimo desde la media (debido a réplica de procedimientos).

La Tabla 7.5 y la Figura 7.12 presentan la mineralogía del relave y calcinas obtenidas desde el relave tostado por 45 minutos a 650°C, 650°C más flujo de aire, y 750°C, respectivamente (mencionadas en Figura 7.8). En la Tabla y Figura se mencionan como M°0 (relave seco), M°1, M°2 y M°3. El análisis fue realizado por DRX.

Es posible apreciar que algunas especies como Bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) existe un aumento de su presencia en 28,5% desde relave seco (M°0) a calcina tostada a 650°C (M°1), es decir, desde 1,4 a 1,8% p/p; ocurre lo mismo desde M°0 a M°2. Luego, desde M°0 a M°3 (tostación a 750°C), disminuye su presencia en 14,3% (desde 1,4 a 1,2% p/p).

El suceso anterior tiene mayor efecto en la Anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), aumentando su presencia en 340% desde M°0 a M°1 y M°2 (0,5 a 2,2% p/p). Hasta el momento, el aumento sería generalizado en las condiciones de tostación para M°1 y M°2, similar a Bassanita. A 750°C el aumento es menor desde M°0 a M°3 con 140% (o de 0,5 a 1,2% p/p).

En el caso de sulfuros, el efecto en el aumento o disminución de la fase mineral viene resumida en la Tabla 7.3, donde Calcopirita experimenta disminución en condiciones de tostación de M°1 y M°3, y de manera menor en M°2. Para Bornita la mayor magnitud de disminución sigue el orden  $\text{M}^\circ 2 > \text{M}^\circ 1 > \text{M}^\circ 3$ . Digenita tiene baja disminución de su fase en M°1, por el contrario, su fase sulfuro aumenta en M°2 y M°3.

El caso anterior descrito, puede ser expuesto mediante curvas de variación de las especies mineralógicas desde una condición inicial, hasta condiciones de

tostación diferentes e independientes entre sí, según la Figura 7.9, donde claramente la mayor transformación la tiene Bornita, en condiciones de M°1 y M°2. Además, cabe mencionar que un balance de masa permite determinar que el porcentaje en peso de azufre, indicado en Tabla 7.4; su presencia es mayor a la inicial (calcinas vs relave), como el azufre no se genera en la muestra, se analiza un comportamiento de concentración de azufre en calcinas. Esto es verificable también en AQ de Tabla 7.6.

Hay que considerar que los sulfatos de calcio aumentaron su presencia, mientras los sulfuros disminuyeron su presencia.

Tabla 7.3 Variación porcentual desde fase sulfurada natural por condiciones de tostación

Mineral	Formula	M°0	M°1		M°2		M°3	
		% p/p	Δ	%p/p	Δ	%p/p	Δ	%p/p
Calcopirita	Cu Fe S2	0,73	-51%	0,36	-31%	0,50	-66%	0,25
Bornita	Cu <sub>2,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> S <sub>2</sub>	0,60	-62%	0,23	-71%	0,17	-11%	0,53
Digenita	Cu <sub>1,84</sub> S	0,30	-14%	0,26	94%	0,59	182%	0,85

Figura 7.9 Variación porcentual de presencia mineral en diferentes condiciones de tostación

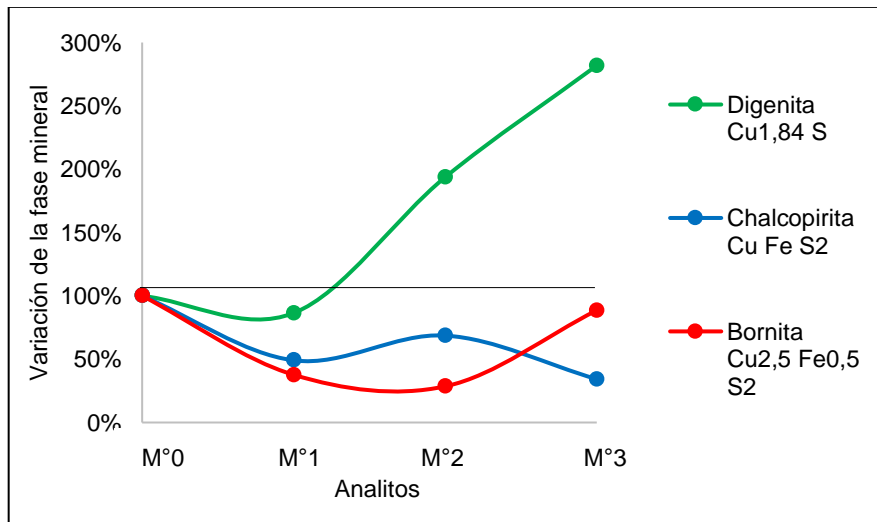


Tabla 7.4 Balance de azufre total por muestra en porcentaje en peso; datos DRX

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

Tabla 7.5 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 IIb	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
Pirofillita 1T	Al2 O11 Si4	0,5	0,5	0,7	1,4
Bassanita	<b>Ca S O4 · 0,5 H2 O</b>	<b>1,4</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>	<b>1,2</b>
Anhidrita	<b>Ca S O4</b>	<b>0,5</b>	<b>2,2</b>	<b>2,2</b>	<b>1,2</b>
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	<b>Cu Fe S2</b>	<b>0,7</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,3</b>
Bornita	<b>Cu2,5 Fe0,5 S2</b>	<b>0,6</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>
Rutilo	Ti O2	0,3	1,4	1,0	1,1
Digenita	<b>Cu1,84 S</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,6</b>	<b>0,9</b>
Magnetita	<b>Fe3 O4</b>	<b>1,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,8</b>
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	<b>Al2 H4 O9 Si2</b>		<b>0,2</b>		
Montmorillonita	<b>Al2 O3 · 4 Si O2 · x H2 O</b>		<b>4,3</b>	<b>3,7</b>	<b>0,1</b>

Fuente: Análisis por difracción de rayos X en laboratorio UNAB, 2019.

Es posible apreciar que los minerales, en su mayoría silicatos, aluminosilicatos y óxidos; aumentan o disminuyen su presencia en la muestra, medido en %p/p (desde relave a calcinas). Es posible notar el aumento porcentual desde relave a calcinas bajo diferentes condiciones de tostación, según Figura 7.10; existe

formación de fases como Montmorillonita ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ) y Dickita ( $Al_2H_4O_9Si_2$ ) que no existían inicialmente (hasta 4,3% p/p). Comparativamente, existen óxidos que disminuyen su presencia bajo diferentes condiciones de tostación desde M°0, los cuales son indicados en la Figura 7.11. El 55% de Calcita ( $CaCO_3$ ) se descompone en  $CaO$  y  $CaO_2$  a  $750^\circ C$ , mientras Caolinita y Clinocloro desaparecen completamente.

Figura 7.10 Aumento de la presencia de algunos óxidos al ser tostados

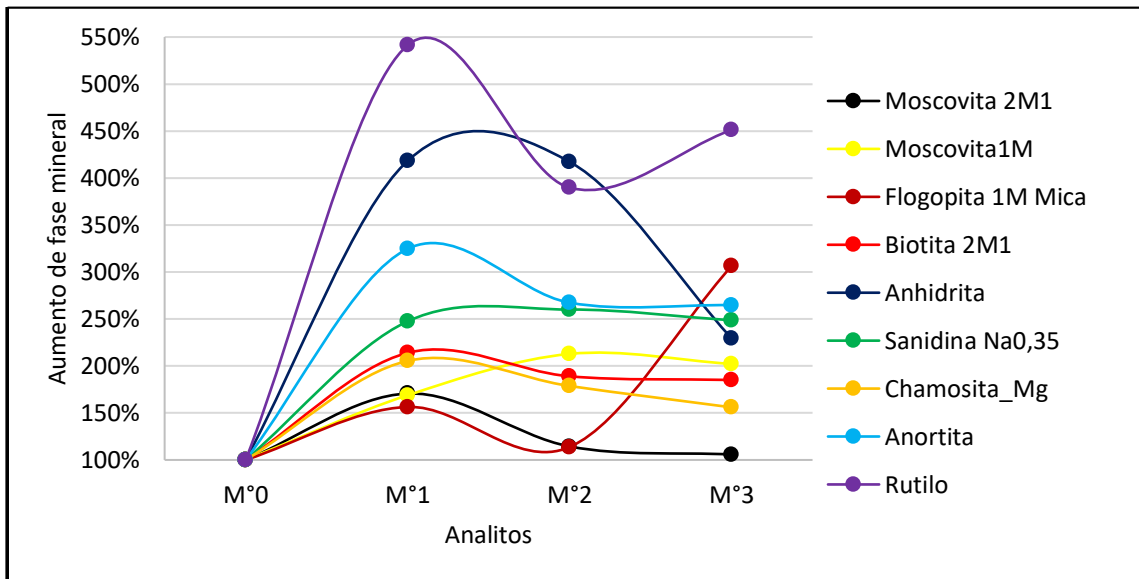


Figura 7.11 Disminución de la presencia de algunos óxidos al ser tostados

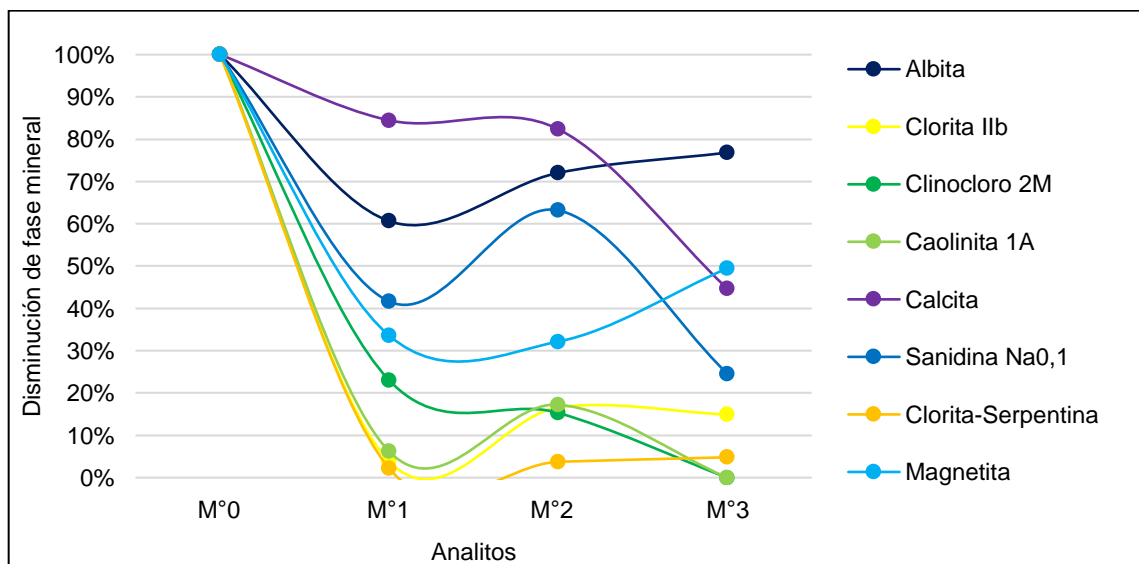
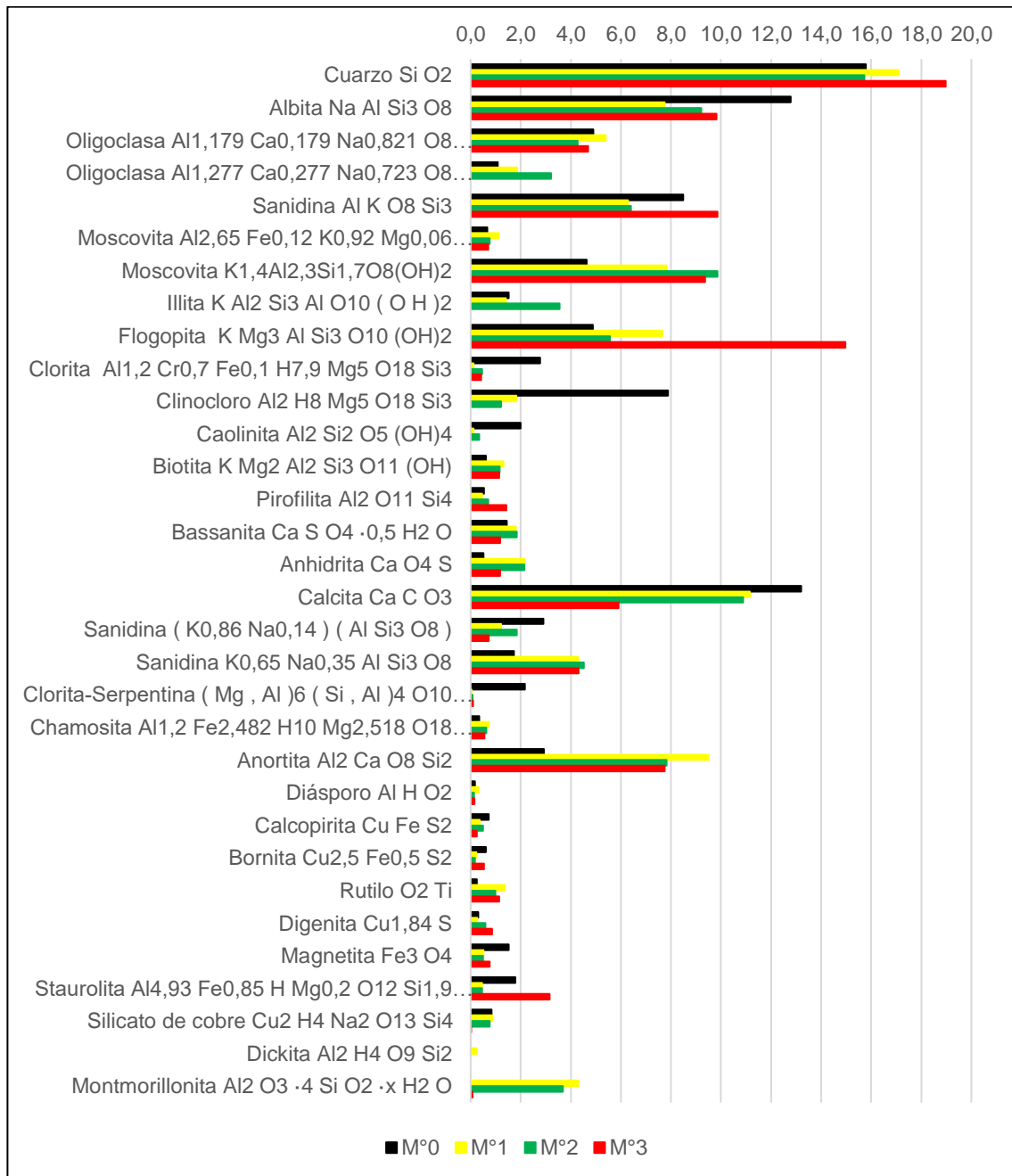




Figura 7.12 Mineralogía de la muestra de relave seco, medido por DRX, en %p/p



Fuente: Análisis por difracción de rayos X en laboratorio UNAB, 2019.

A continuación, datos de análisis químicos (AQ) en Tabla 7.6, indica concentración por elemento en analitos M°0, M°1, M°2 y M°3, mencionadas anteriormente.

Tabla 7.6 Resultado de análisis químico para relave y calcinas

Muestra	Analito	Co	Cu	Fe	Ni	S	Mg	Ca	Mn
	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

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

En base al análisis de las concentraciones por elemento, es posible señalar que:

- Para todos los elementos con excepción de Cu, presentan aumento en la concentración en las calcinas M°1, M°2 y M°3.
- Existe un leve descenso en la concentración de Cu en calcinas.
- La ley de Co es menor a la encontrada en depósitos por cobalto en Australia, consideradas interesantes en rango 100 – 200 ppm, siendo las perforaciones con ley menor no estudiadas (Schwarz, 2018).
- Para S, la concentración en las calcinas respecto al relave es igual o mayor. Este dato es importante para la discusión sobre sulfatación; en los antecedentes se verificó un notable descenso en la concentración de azufre (-40% en 2 h a 680°C), por tostación sulfatante en horno de lecho estático usando concentrados de cobre que contienen ~30% p/p S (Zhao et al., 2015).
- Para Mg, el aumento de su concentración es consistente con el aumento de fases mineralógicas que contienen magnesio.
- Mg tiene alta concentración, recordar que es también una materia prima crítica; a nivel mundial China produce 66% de 29.000 toneladas anuales de componentes de magnesio, y el 82% de Mg metálico desde las 970 t/a nivel mundial (U.S. Geological Survey, 2019).

- Mn también tiene una importante concentración, recordar que está en la lista de 35 materias primas críticas para los Estados Unidos (U.S. Geological Survey, 2018a).
- Fe y Ca son elementos de mayor concentración considerados impurezas.

#### 7.4 Resultados en la Lixiviación por Agitación

Para llevar a cabo este subproceso, se fijaron las siguientes condiciones para lixiviación de calcina M°1, M°2 y M°3, teniendo:

- Concentración de ácido sulfúrico 10,87% v/v o 196,16 g/L.
- Masa de calcina ingresada igual a 20 g.
- Solución enrazada hasta 200 mL con agua destilada.
- Razón sólido – líquido de 1:10.
- Temperatura de pulpa constante a 60 °C (medida en la superficie).
- Velocidad de agitación de 300 rpm.
- Tiempo de lixiviación de 60 minutos.

(Así se obtuvieron los PLS°1, PLS°2 y PLS°3, respectivamente).

Figura 7.13 Sistema de lixiviación de calcinas utilizado en el procedimiento experimental



Para llevar a cabo la lixiviación, se preparó el sistema de lixiviación como muestra la Figura 7.13, en el cuadro a), donde al ingresar la muestra de calcina, inmediatamente se observa la formación de una neblina y burbujeo como muestra en b), una señal de la cinética de disolución de compuestos. Luego en c), se aprecia formación de burbujas por acción de la agitación, también la posición del termómetro en superficie de la pulpa, y en d) un zoom en la formación de burbujas, que estuvo presente durante toda la operación agitada.

Al cabo de 60 minutos, se detiene el agitador y se deja enfriar la pulpa, para proceder con filtración, utilizando el sistema de la Figura 7.14 – a), luego de realizar la separación de fases, se cambia el matraz Erlenmeyer por otro con la finalidad de “lavar” el sólido y quitar el exceso de ácido sulfúrico remanente. De esta manera, se evita la formación de ácido concentrado en el papel filtro durante el secado, pudiendo este quemarse o atacar el acero de la bandeja cuando es dispuesto en el horno de secado, obteniendo un sólido seco b) y c), el cual es enviado para análisis químico.

Cabe mencionar las soluciones lixiviantes fueron preparadas con iguales cantidades de reactivos, con la finalidad de medir la variación de pH, donde el pH inicial corresponde a las soluciones preparadas (Tabla 7.7):

Tabla 7.7 Variación del pH de la solución sulfúrica por efecto de lixiviación

	pH inicial	pH final
<b>PLS°1</b>	1,92	2,13
<b>PLS°2</b>	2,03	2,29
<b>PLS°3</b>	2,01	2,21

Fuente: Datos obtenidos mediante medidor de pH.

Además, existió evaporación de la fase acuosa y humedad remanente de la separación S/L, por lo tanto:

- De lixiviación de M°1, el PLS°1 perdió 30,0% v/v,
- De lixiviación de M°2, el PLS°2 perdió 26,0% v/v,
- De lixiviación de M°3, el PLS°3 perdió 22,5% v/v,

Desde las soluciones iniciales de 200 mL.

También se probó el efecto de iguales condiciones de lixiviación en relave seco, obteniendo únicamente análisis cualitativos, mostrado en Figura 7.15 como sólidos remanentes de lixiviación (y soluciones de lixiviación en Figura 7.17). Mientras en Figura 7.16 a) se observa la formación de una neblina y burbujeo cuando recién se ingresa la muestra de **relave**; en b) se aprecia formación de burbujas por acción de la agitación, presentes durante toda la operación agitada (semejante a lo visto en Figura 7.13 para **calcinas**).

Con respecto a Figura 7.15, se presentan a los sólidos obtenidos en las operaciones, como: **a)** relave seco, **b)** remanente por lixiviación de relave, **c)** calcina y **d)** remanente sólido por lixiviación de calcina. Así, es posible observar una notable diferencia en la coloración en cada uno de los productos. Donde **a)** tiene grisáceo propio de relaves que contienen sulfuros y minerales ferrosos, **b)** de color grisáceo levemente más oscuro que el anterior, **c)** tiene un color naranja oscuro, similar al color de arcillas o hematita (Castaño & Arroyave, 1998; MILWHITE, 2019) y **d)** un naranja claro o desteñado comparable al color proveniente de la calcina.

Es posible que los sólidos remanentes de lixiviación contengan ácido sulfúrico en humedad remanente de filtración (a pesar de haber sido lavado), posteriormente el queque es deshidratado en el horno de secado. El ácido y minerales absorben humedad por propiedades higroscópicas (King et al., 2013).

Sobre la base de la separación S/L, es preciso describir las soluciones obtenidas, visualizables en Figura 7.17, siendo a) la solución lixivante con característica incolora, ocupada en la lixiviación de las tres calcinas y también en la prueba de lixiviación de relave seco; b) la solución de relave seco lixiviado, levemente incolora cercana a un color celeste bastante pálido; y c) sería la solución cargada proveniente de lixiviación de una calcina, con un notable color verdoso.

Desde las tres calcinas M°1, M°2 y M°3 (anteriormente descritas), se obtuvieron soluciones de lixiviación de tonalidad verdosa similar, en adelante dichas soluciones serán PLS°1, PLS°2 y PLS°3 respectivamente.

Figura 7.14 a) Sistema de separación sólido/líquido, b) Sólido seco sobre papel filtro, c) Sólido seco parcialmente desaglomerado

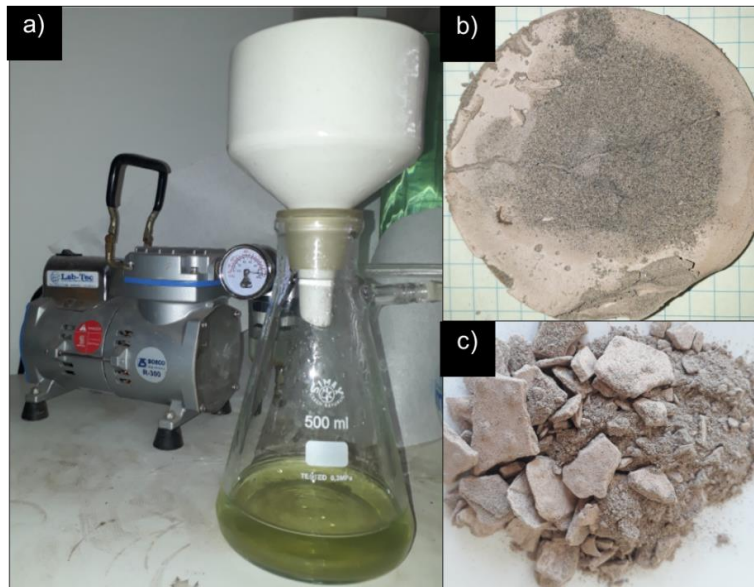


Figura 7.15 Cuadro sólidos: a) Relave seco, b) Remanente sólido de lixiviación de relave seco, c) Calcina de relave seco, d) Remanente sólido de lixiviación de calcina.



Figura 7.16 Lixiviación de relave seco: a) Primeros segundos de lixiviación y b) varios minutos despues

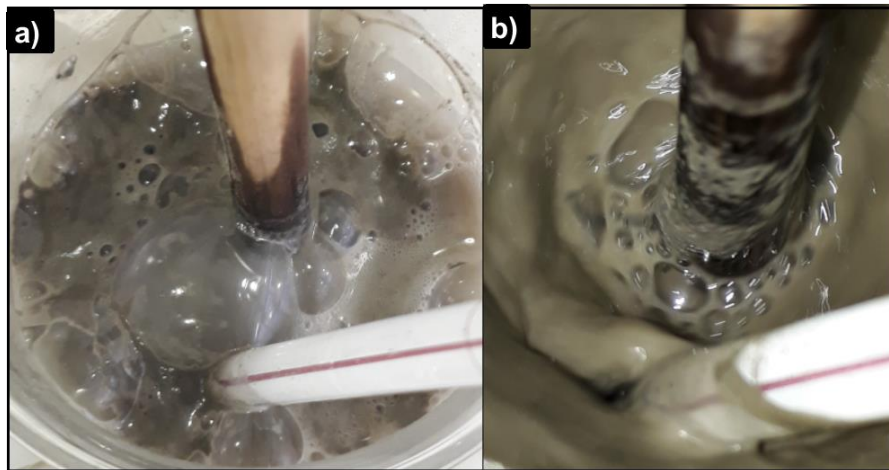
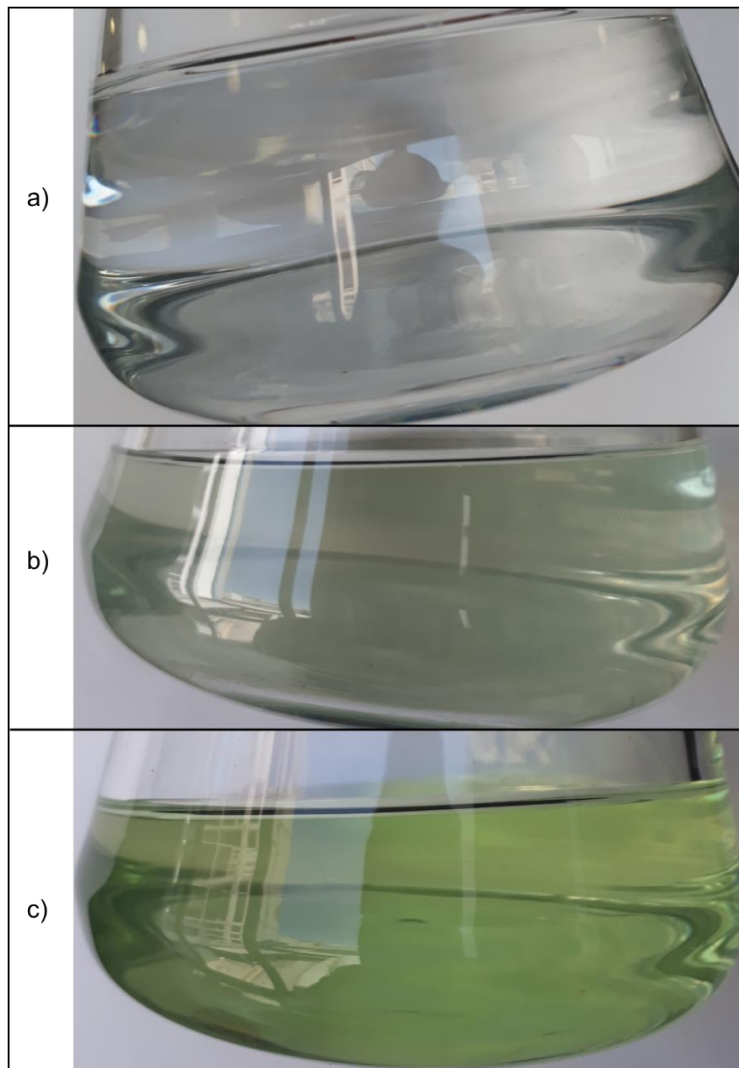


Figura 7.17 a) Solución lixivante, b) PLS desde relave seco y c) PLS desde calcina



Con respecto a los sólidos remanentes, tienen leve acidez y bajo tamaño de partícula (P80 de 165  $\mu\text{m}$ ). Mas los PLS registrados, se tiene el análisis químico de algunos elementos con valor en Tabla 7.8, permitiendo afirmar lo siguiente:

- Aquellos números de color rojo resultan poco confiables debido a su cercanía con el límite de detección del ICP-OES.
- La concentración de azufre aumenta de  $\sim 0,3$  %p/p a  $\sim 3,5\%$  p/p, desde calcina a sólido remanente de lixiviación.
- Los metales disminuyen su concentración, desde calcina a sólido remanente de lixiviación (SRL); las concentraciones en sólido remanente indican lo no removido por lixiviación de calcina (insoluble).
- De la concentración inicial en calcinas (Tabla 7.6), una porción es solubilizada o removida de las calcinas (Tabla 7.8), pero solo una baja porción termina siendo recuperada en PLS; ejemplo: concentración inicial de Co = 34 ppm, por lixiviación quedan 10 ppm en sólido remanente, por tanto, se solubilizan 24 ppm, donde sólo 1 ppm es recuperado en PLS ( $M^{\circ}2 \rightarrow M^{\circ}5/PLS^{\circ}2$ ). La baja recuperación, se debe a la evaporación de agua que arrastra iones. Es decir, el delta entre la concentración de calcina y sólido remanente no fue totalmente recuperada en PLS.

Tabla 7.8 Resultado de análisis químico para remanente sólido de lixiviación y PLS

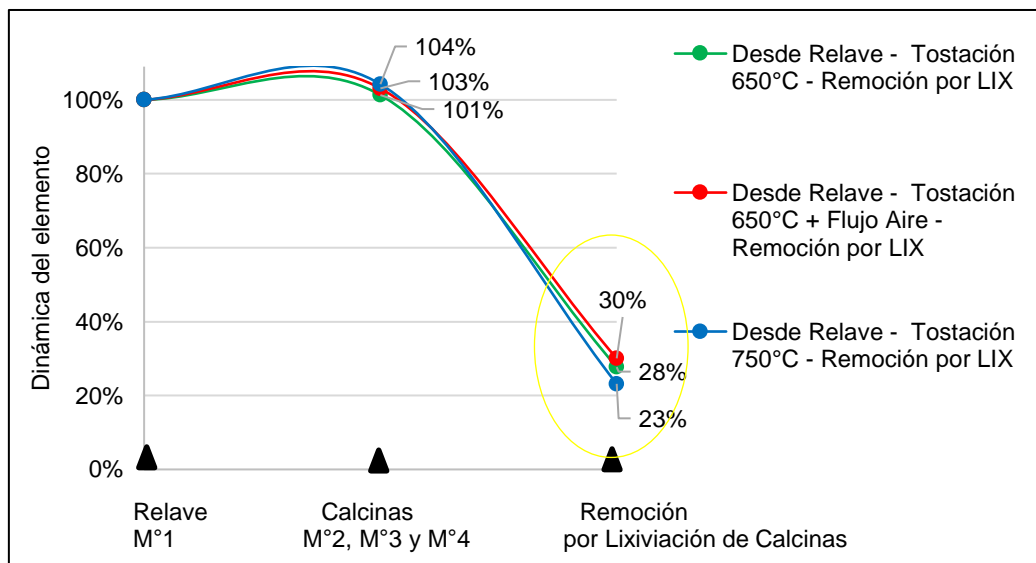
Muestra	Analito	Co	Cu	Fe	Ni	S	Mg	Ca	Mn
	Unidad	ppm	ppm	%p/p	ppm	%p/p	%p/p	%p/p	Ppm
	Límite detección	1	1	0,01	1	0,01	0,01	0,01	1
<b>M°4</b>	Sólido remanente de lix.	10	518	4,49	6	3,61	0,25	5,42	300
<b>M°5</b>	Sólido remanente de lix.	10	404	4,42	5	3,71	0,22	5,58	290
<b>M°6</b>	Sólido remanente de lix.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

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



En la sección 7.3, se mencionó una concentración de los elementos producto de la tostación, ocasionado por la pérdida de masa (considerada baja respecto a la pérdida en concentrados (García, 2017). El efecto de esta concentración es notorio en la Figura 7.18, que inicia desde un 100% de Fe en la muestra, luego se concentra en la calcina y producto de la lixiviación, un 30% es disuelto. En la leyenda es posible ver el orden de los subprocesos. Cabe destacar que la menor remoción de hierro fue desde M°3 (tostación a 750°C).

Figura 7.18 Dinámica de la presencia de hierro desde relave hasta su extracción



Varios elementos experimentaron un aumento de concentración en tostación, así, se determina en las calcinas concentración inicial (valores en Tabla 7.6), de esta manera la extracción metalúrgica es por lixiviación de calcinas. En este sentido, la concentración de elementos en sólido remanente de lixiviación da cuenta de concentración no disuelta, indicada en Tabla 7.8. En contra parte, la otra fracción de elementos es removida por lixiviación. Por lo anterior, es calculada la remoción metalúrgica de elementos de valor e impurezas, por Tabla 7.9.

Debido a que el subproceso hidrometalúrgico tiene mismas condiciones de lixiviación (para M°1, M°2 y M°3), se aprecia solubilidad levemente superior cuando la calcina es tostada a 650°C más flujo de aire, que una tostada a 650°C sin flujo, en términos de puntos porcentuales de extracción (a excepción del

níquel). Es decir, se solubiliza sinérgicamente a un conjunto de elementos, en orden de mayor a menor solubilidad será: Mg > Mn > Cu > Co > Ni > Fe > Ca, según Figura 7.19.

El promedio de solubilidad de elementos de valor (Co, Cu, Ni, Mg y Mn) fue:

- En M°1 = 74,0% (un punto porcentual menor a M°2, recordar que la diferencia de las condiciones se limita al ingreso de aire impulsado).
- En M°2 = 75,3% (**mayor** solubilidad de elementos).
- En M°3 = 67,8%. (**menor** solubilidad de elementos).

En el caso de solubilidad/remoción de elementos desde analito M°3, se tiene que, en toda la variedad de elementos, solubilidad inferior en ~10 puntos porcentuales respecto a solubilidad en M°1.

En M°3, la remoción de hierro desde la calcina es la menor, 23% (impureza).

En PLS°1 y PLS°2 existe un efecto positivo en cuanto a la baja extracción de calcio, considerado también una impureza.

Tabla 7.9 Remoción de elementos desde calcinas por lixiviación

Muestra #	Analito	Co	Cu	Fe	Ni	Mg	Ca	Mn
	Unidad	%	%	%	%	%	%	%
PLS°1	Desde M°1	69,7%	74,5%	27,7%	64,7%	82,3%	2,3%	79,0%
PLS°2	Desde M°2	70,6%	80,2%	30,1%	61,5%	84,5%	2,6%	79,8%
PLS°3	Desde M°3	62,9%	71,9%	23,2%	53,8%	76,9%	12,9%	74,5%

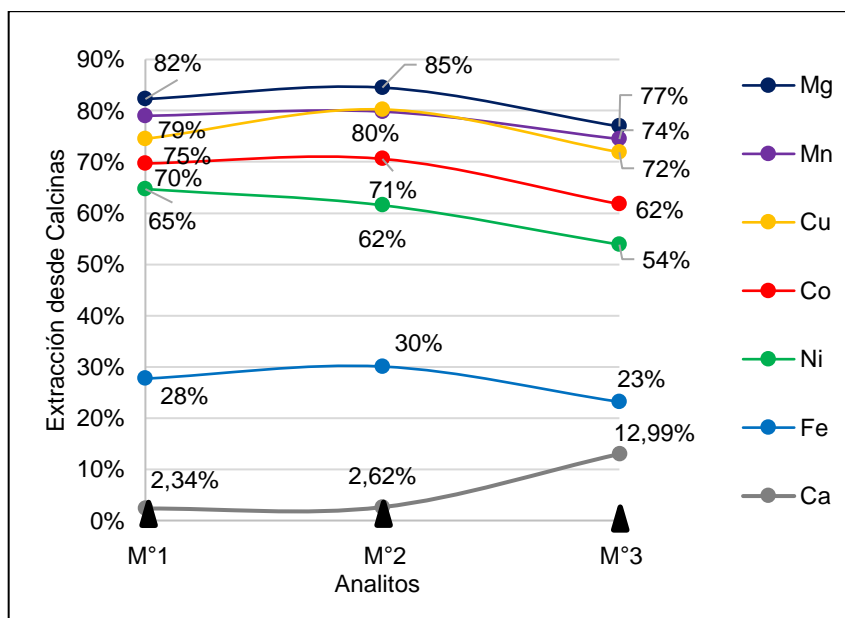
Nota: Los porcentajes indican solubilidad alcanzada por tostación.

Luego de indicar la extracción por lixiviación, es importante aclarar que **no todo el contenido extraído fue retenido y recuperado en el PLS**. Según Figura 7.8, existe una muy baja concentración de los metales en PLS, esto se explica por el mecanismo de lixiviación.

Durante la operación, el vaso precipitado presentaba humedad en la superficie, un indicativo de la evaporación que no es notorio a simple vista en superficie de la pulpa.

Cabe mencionar que el termómetro se ubicó en la superficie de la pulpa agitada, para evitar colisión con aspas del agitador. Si bien la temperatura fue controlada en  $\pm 4^{\circ}\text{C}$  (medido con termómetro), no existe control sobre la temperatura en la zona interior. Sin embargo, la turbulencia de la pulpa asegura uniformidad con el calor que suministra la placa calefactora. No obstante, se registró pérdida de 22,5 a 30% v/v. Entonces, se presenta Tabla 7.10, que resume el contenido removido desde calcina y recuperado en PLS; las mayores recuperaciones se registran en PLS<sup>3</sup>, donde existió menor pérdida de volumen (22,5% v/v). En Tabla 7.11, se presenta el contenido perdido por evaporación, que sin duda es alto. Por lo anterior, se considera importante evaluar la temperatura de operación.

Figura 7.19 Remoción sinérgica de elementos de valor desde calcinas en lixiviación



En Tabla 7.12, se indica la recuperación en sólido remanente de lixiviación, donde se marca de color azul las mayores recuperaciones. Notar que la recuperación de Ca en el sólido alcanza el 97,7 y 97,4% por lixiviación de M°1 y M°2, respectivamente. En general, las mayores recuperaciones en sólido remanente se dan luego de tostación a  $750^{\circ}\text{C}$  (M°3), donde se observa máxima recuperación de Fe. Por ello, consta que las impurezas (Ca y Fe) son recuperadas en el sólido

de remanente. No obstante, la recuperación de elementos de valor es moderada; no mayor al 40% en mayoría de casos.

Al comparar recuperaciones en sólido remanente versus PLS, la tendencia es al sólido, puesto que la fracción soluble no fue recuperada en PLS, debido a la evaporación descrita.

Por todo lo anterior, se debe destacar que lixiviación removió elementos según Figura 7.19, pero que desde estos porcentajes que indican la solubilidad creada por tostación, sólo un pequeño porcentaje de cada elemento fue recuperado en PLS.

Tabla 7.10 Recuperación y retención de elementos en PLS

Muestra #	Analito	Co	Cu	Fe	Ni	Mg	Ca	Mn
	Unidad	%	%	%	%	%	%	%
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%

Tabla 7.11 Pérdida por evaporación desde calcina lixiviada

Muestra #	Analito	Co	Cu	Fe	Ni	Mg	Ca	Mn
	Unidad	%	%	%	%	%	%	%
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%

Tabla 7.12 Recuperación y retención de elementos en sólido remanente de lixiviación

Muestra #	Analito	Co	Cu	Fe	Ni	Mg	Ca	Mn
	Unidad	%	%	%	%	%	%	%
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%

## 8 Discusiones

### 8.1 Discusiones de Secado y Tamizado

La baja humedad que contenía el relave (0,56% p/p) favorece al rápido calentamiento por tostación, más cuando es reducida por secado comparable a concentrados secos (0,3% p/p) (Mujumdar, 2015; Rojas, 2014). El secado también mejora desaglomeración de las partículas, y permite su tamizado de manera eficiente, luego, el relave absorbe baja humedad atmosférica debido al menor tamaño de partícula (Herrera et al., 2003). Sin embargo, para los objetivos del proceso de extracción de elementos de valor, la humedad absorbida es despreciable para el subproceso de tostación. Aquí, la pérdida de masa es un indicativo de transformaciones químicas, que fueron argumentadas también por las variaciones de fases minerales vistas en Figuras 7.9, 7.10 y 7.11.

Además, es importante determinar que el tamaño de partícula es fino, pues proporciona una mayor porosidad (relave: 56% es aire), que en definitiva favorece la difusión del gas oxidante en tostación (ventaja del subproceso), donde los glómeros no son considerables como obstructores de la difusión frente a lo que impacta el tamaño de partícula en tostación (Herrera et al., 2003; Natesan & Philbrook, 1969b, 1969a; Theys, 1959).

### 8.2 Discusión del mecanismo de tostación para muestra de relave

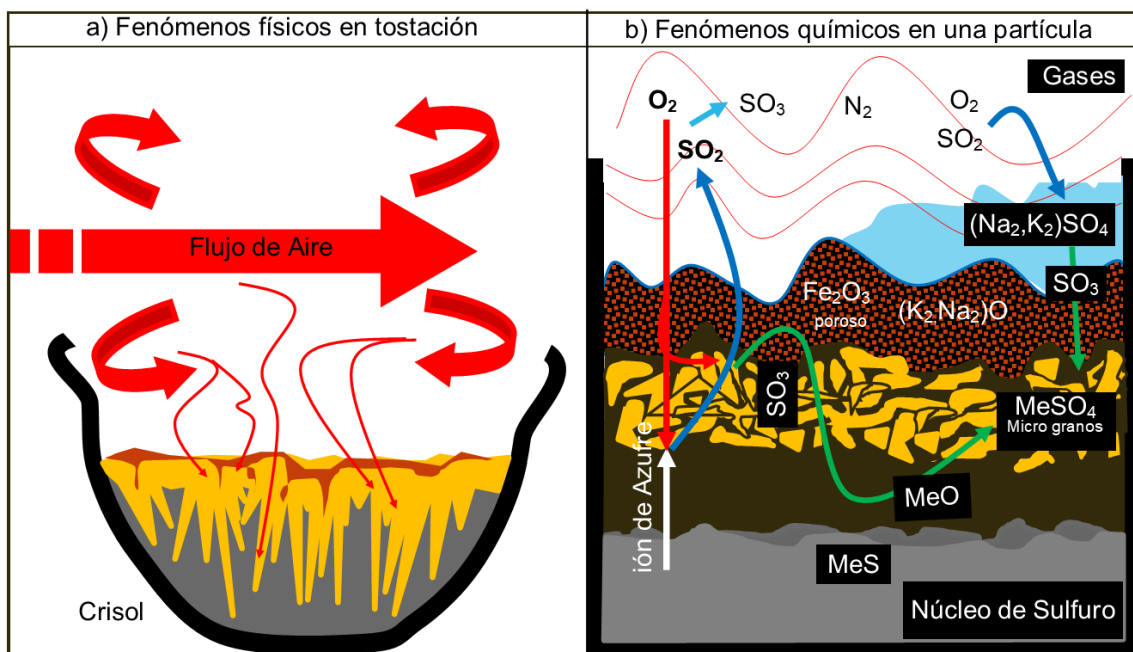
En Figura 8.1, a) se representa el mecanismo de tostación para una muestra de relave contenida en un crisol, y b) los fenómenos químicos que según investigaciones podrían llevarse a cabo, en un sistema mineral complejo que contiene algunos sulfuros, donde las conductas se acercarían al ideal para tostación de concentrados y cómo fueron concordantes con los resultados obtenidos, para definir que (revisar Figura):

El flujo de aire por convección a altas temperaturas difunde por los intersticios del relave generando las primeras reacciones químicas en la superficie, y continuando su avance hacia el interior de la muestra, tanto como la porosidad lo

permita, indicado en color naranja; con el paso del tiempo la zona superficial está más oxidada/transformada que al principio indicado de color marrón. Existe paulatinamente renovación del gas debido a la convección por calor (ingreso automático) y es mayor cuando se suministra un flujo impulsado por bomba (Goñi A., 1999).

Paralelamente el gas contenido en el relave se expande al ser calentado junto con la muestra; provocando también reacciones químicas al interior del relave.

Figura 8.1 Mecanismo de transferencia de masa por tostación en una muestra de relave



Fuente: Elaboración propia desde bases teóricas (Daneshpajoo & Mozdianfard, 2018; Yu, 2014).

Luego, fenómenos químicos en partículas son especificados en la parte b) de Figura 8.1, donde la flecha roja indica el ingreso del oxígeno atravesando minerales presentes señalado por una zona porosa de color marrón, hasta colisionar con el sulfuro (color plomo), donde se genera  $SO_2$ , y  $FeO$  cuando oxida Calcopirita, Digenita y Bornita, debido a la afinidad del Fe y S, frente a Co, Ni y Cu contenidos en el núcleo de sulfuro (Outotec, 2008).

El sulfuro de hierro seguirá sus etapas de oxidación (desde FeO) formando magnetita ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $2\text{Fe}^{+3}$ ) y luego hematita ( $2\text{Fe}^{+3}$ ), también desde la magnetita original del relave.

Paralelamente a la oxidación de Fe, está la oxidación de azufre señalada por flecha color azul, paulatinamente genera conversión  $>94\%$   $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  bajo  $500^\circ\text{C}$ , temperatura experimentada durante el calentamiento del relave, donde existe alta probabilidad de que las especies tipo MeO formen  $\text{MeSO}_4$  (señalado por flecha color verde hasta granos color naranja), siendo más probable la formación de  $\text{FeSO}_4$  (porque fue el “primero” en oxidarse) que seguirá siendo estable hasta  $480^\circ\text{C}$ ; donde se descompone y libera  $\text{SO}_3$  (Ferron & De Cuyper, 1992; King et al., 2013), pero existe estabilidad en los bordes de grano hasta  $720^\circ\text{C}$ , mientras en el núcleo predomina la fase FeO (Thoumsin & Coussement, 1964).

La oxidación de azufre es catalizada por la presencia de óxidos de sodio y potasio, que forman piro-sulfitos fundidos (King et al., 2013), lo que favorece la reacción para formación de  $\text{SO}_3$ , a altas temperaturas, aun cuando proceso nominal sea lento a mayores temperaturas, y necesite inyección de aire enriquecido para lograr finalmente alta extracción en lixiviación de calcinas con  $\text{MeSO}_4$  (Thoumsin & Coussement, 1964; Zhao et al., 2015). En este caso la formación de  $\text{SO}_3$  desde piro-sulfito de sodio hasta generar  $\text{MeSO}_4$  (granos color naranja), está señalado por flecha color verde.

La formación de sulfatos de Me, dependerá entonces de la eficiente formación de  $\text{SO}_3$ , sin embargo, la sulfatación no es selectiva, por lo que otros elementos también se verán afectados y probablemente disminuya la extracción y extracción de elementos de valor, más el efecto de formación de ferritas de Me. Es decir, cuando desde el núcleo de sulfuro (zona color plomo), se oxidan elementos más nobles que el hierro (Co, Ni y Cu) o por descomposición del sulfato de Me, existe la probabilidad de que estos formen óxidos insolubles del tipo  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (Castaño & Arroyave, 1998; Sargsyan & Hovhannisyan, 2010).

El ingreso del oxígeno hacia el interior del núcleo sulfurado de la partícula (zona color plomo) es incompleto, así lo confirma la baja presencia de sulfuros respecto al contenido inicial en relave (según DRX).

### 8.3 Discusiones de los subprocesos tostación – lixiviación

La variación de masa en tostación indica la magnitud de las transformaciones químicas que tienen algunas especies, al pasar de fase sólida a gaseosa; este efecto aumenta proporcionalmente a la temperatura (Goñi A., 1999). También por mayor presión de  $O_{2(g)}$  en la atmósfera del horno, pudiéndose comparar el propósito del flujo de aire a una misma temperatura, resultando un efecto leve en la experiencia, ej.: aumenta 5% solubilidad de Cu, 1% para Co y 2% para Fe; debido a la baja velocidad del flujo de aire (8,7 cm/s) en lecho estático y por no tener colisión frontal con la muestra, versus 45 cm/s en lecho fluido usado por autores que muestran solubilidades mayores (Thoumsin & Coussement, 1964). Debido a esto, el efecto del flujo de aire sobre el crisol no tiene un efecto importante en la remoción de elementos por lixiviación según Tabla 7.9. Pero al existir una leve mejora indica que con mayor velocidad del flujo debería aumentar la solubilidad y recuperación de elementos de valor.

La temperatura y presión de aire favorece volatilización por formación de óxidos volátiles o por bajo punto de fusión de As, Sb, Bi, Pb, Sn, Cd (normalmente presentes) y generación de  $SO_2$  como debe ocurrir en la tostación de sulfuros concentrados (García, 2017; Habashi, 1997; Johnson et al., 2004; Padilla & Ruiz, 2015). Sin embargo, el relave es complejo y si bien existen elementos volátiles, la generación de  $SO_2$  no exhibe la misma conducta según DRX y AQ.

Suma que se trata de una muestra polimetálica de óxidos, grupos de feldespato, filosilicatos y aluminosilicatos. Los cuales presentaron interacciones químicas medibles a las temperaturas de tostación, según fue analizado en las Figuras 7.10 y 7.11 desde tabla 7.12. Donde existe la posibilidad de una descomposición/transformación por oxidación, causando la migración de elementos y formación de sulfatos u óxidos nuevos de Mg, **K**, **Na**, Ca, Fe.



Esto permite generar nuevos minerales como Montmorillonita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), que inicialmente no existía y luego su presencia es de 4,3% p/p a 650 °C.

O la 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 (Tabla 7.5) (Anthony et al., 2010). Causando la solubilidad de metales presentes en dichos minerales o generando agentes catalizadores de la conversión a  $\text{SO}_3$  para formar sulfatos, siendo los óxidos de Na y K (King et al., 2013; Zhao et al., 2015).

Es importante aclarar esta posibilidad, puesto que la presencia de azufre desde relave a calcinas es constante e inclusive mayor. La generación de  $\text{SO}_2$  elimina azufre, en cambio,  $\text{SO}_3$  puede ser adsorbido por el sólido. Donde también se debe considerar que la eliminación de azufre en tostación de concentrados ocurre en los primeros minutos, donde **no hay** presencia de óxidos ni silicatos (Gao et al., 2016; King et al., 2013; Zhao et al., 2015). En este sentido, otras investigaciones probaron adsorción de las emisiones de  $\text{SO}_2$  por quema de carbón bituminoso, donde el material tiene una mineralogía similar a la del relave (Gao et al., 2016).

Desde otro foco, la eliminación de azufre debe ser baja, para los objetivos de sulfatación su presencia es relevante, siendo la disolución de sulfatos metálicos de valor o llámese elementos de valor. Y así fue como ocurrió, pues la concentración de azufre no disminuyó en calcinas; se mantuvo constante y en  $\text{M}^3$  se concentró 0,02 punto porcentual (tostación a 750°C).

El contenido de azufre no tiene mucha significancia en el porcentaje de masa perdida, dado que la presencia de azufre total en relave seco según DRX es 0,9% p/p versus la entregada por AQ de 0,27% p/p. Para efectos de cálculo se considera la última por la exactitud de la medición y lejanía con el límite de detección. Siendo muy por debajo del contenido en concentrado de sulfuros. La transformación a  $\text{SO}_{2(g)}$  debiera suceder en las condiciones de trabajo (Goñi A., 1999; Yu, 2014). No obstante, fue determinado por AQ, que la eliminación de

azufre no existió. Pues, azufre es concentrado en las calcinas por pérdida de masa (notorio a 750°C).

Si no existen emisiones de SO<sub>2</sub>, se busca relación con temperatura de descomposición de los distintos sulfatos metálicos, donde aparentemente el SO<sub>3</sub> migra entre los minerales y se queda con cuya especie sea un sulfato estable, en el mejor caso es el CaSO<sub>4</sub> (Cipriani et al., 1997; Gao et al., 2016).

En las tres condiciones de tostación se estima que no hubo emisiones de SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>. **Una de las razones** es la predominancia de CaSO<sub>4</sub>, que tiene alta estabilidad en las condiciones de tostación, haciendo referencia a la Figura 8.2 marcado por la intersección de dos rectas de presión parcial de O<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, donde acontece una vasta zona de estabilidad para CaSO<sub>4</sub>, comparada a menor área para CoSO<sub>4</sub> en Figura 8.5. Esto significa que será estable aun cuando el CoSO<sub>4</sub> no lo es sobre 750°C. Esto es bueno para extracción de elementos de valor, pero también positivo en cuanto a emisiones. El acontecer del calcio será discutido en detalle en la sección 8.3.1.

Investigadores probaron utilizar lodos de Alto Horno (fabricación de arrabio), para adsorber el azufre generado en la quema de carbón bituminoso debido a la alta contaminación que genera, teniendo eficiencia del 89%. Los lodos de alto horno contienen mayoritariamente SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, componentes comunes en el relave (con excepción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO), lo relevante es que se manifiesta absoluta mitigación de las emisiones de SO<sub>2</sub> (Gao et al., 2016; López et al., 2010).

De esta manera podría ser ocupado como recubrimiento del sistema de manejo de gases en planta de ácido sulfúrico, o como filtro en los gases de cola (King et al., 2013). También, significa costo de instalación menor que involucra transporte y preparación del material, cuando la compañía tiene planta concentradora propia, disminuyendo el volumen del depósito de relave.

Las **calcinas** al ser lixiviadas, se extrae elementos y se genera un residuo sólido de carácter refractario por el alto contenido de alúmina y sílice, que seguirá con

la facultad de absorber el contaminante. Por lo que también puede ser utilizado como recubrimiento en sistema de manejo de gases. Pero, son cualidades que deben ser probadas con mayor concentración de azufre ( $>0,3\%$  p/p S). Además, cumple requisitos de la norma chilena de construcción en composición de cementos, por altos contenidos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 3,5\%$  p/p S, ausencia de material orgánico y baja pérdida de masa por tostación (MOP, 1969).

En referencia a nula emisión estimada, según investigadores, la oxidación del azufre desde MeS (sulfuro metálico) es del orden de minutos (79% en 8 min), por lo que su presencia constante desde relave a calcinas, significa que si volatilizó, permanece en forma de sulfato, debido a la formación de  $\text{SO}_3$ , que pudo ser catalizada por la presencia de hematita (Thoumsin & Coussement, 1964; Yu, 2014). Pero, los óxidos de hematita no están presentes al inicio, son formados desde magnetita. Sin embargo, la catálisis de  $\text{SO}_3$  es fuerte por el efecto de formación de sulfatos desde  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ , quienes permanecen en una fase intermedia fundida de piro-sulfato ej.:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  /  $\text{Na}_2\text{O}+\text{SO}_3$  permitiendo adsorción de  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  y desorción de  $\text{SO}_3$ . Esto explica en parte, la alta solubilidad de elementos de valor (por sulfatación), considerando que no existe flujo de aire que da fluidez a partículas, donde la solubilidad de Co, Ni y Cu, debió ser inferior al 40-60% (García, 2017; Goñi A., 1999; Yu, 2014; Zhao et al., 2015).

Existe la hipótesis de que el núcleo sulfurado de las partículas no fue oxidado totalmente (a pesar de ser altamente espontáneas las reacciones), lo que explicaría por qué no hubo mayores recuperaciones para los elementos de valor en general. Una razón es que el oxígeno no atravesó la totalidad de intersticios o que fue consumido antes. Esta hipótesis no puede ser descartada, puesto que el relave tendría resultados diferentes debido a la complejidad del sistema. Esta hipótesis será descartada cuando se compruebe que realmente un flujo mayor de aire favorece la extracción **en un relave**. Del contrario, significa que fue por **sulfatación de impurezas** (gasto de  $\text{SO}_3$  disponible). Donde sería relevante estudiar menores tiempos de tostación con la finalidad de evitar la sulfatación de impurezas como calcio (revisado en siguiente sección). Pues el sistema presenta

0,3%p/p de azufre versus ideales con 30%p/p azufre (García, 2017; Zubryckyj et al., 1968).

### 8.3.1 Fenómenos experimentados por el calcio

Las fases minerales que contiene calcio son resumidas en Tabla 8.1: son Oligoclasa (Na,Ca)(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>; Bassanita CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O; Anhidrita CaSO<sub>4</sub>; Calcita CaCO<sub>3</sub> y Anortita CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:

Tabla 8.1 Mineralogía cálcica como %p/p presente en analitos

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

Fuente: Extracto de Tabla 7.5, análisis por DRX.

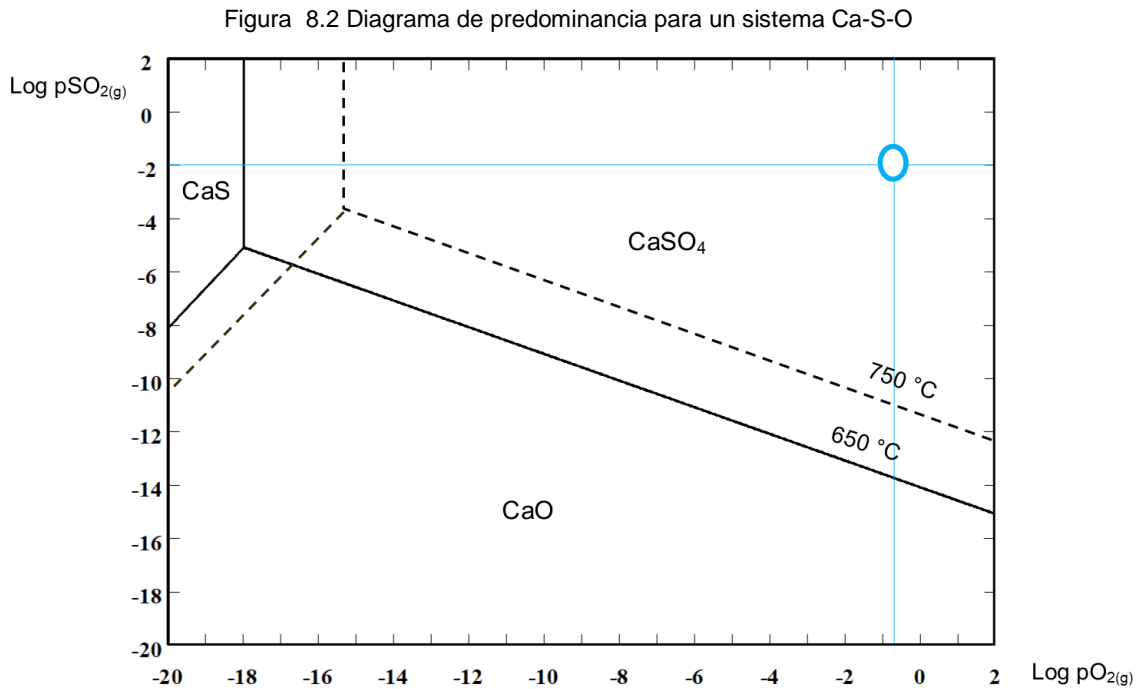
El calcio se encuentra en aluminosilicatos, Calcita y en menor proporción como sulfato; el elemento experimenta migración entre las fases minerales, demostrando aumento de fases; 225% en el aluminosilicato Anortita y 318% en el sulfato Anhidrita. Los otros aluminosilicatos y sulfato presentes presentan incrementos menores; en M°3 los incrementos son menores posiblemente por predominancia de CaO.

Lo relevante es que solo Calcita experimenta disminución, un ~18% es descompuesto a 650°C posiblemente por baja presión parcial de CO<sub>2</sub> (con y sin flujo de aire), produciendo en CaO y CO<sub>2</sub>, una reacción que normalmente ocurre sobre 887°C (Su et al., 2016), pero en el sistema practicado se produce la descomposición y es mayor a 750°C (55%).

La coexistencia de fases de un mismo metal termina cuando este llega a su estado más estable, por ejemplo:

- El CO<sub>2</sub> producido tiene menor densidad que SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>, por lo debiera difundir hacia el exterior del lecho estático (Outotec, 2008). Así CaCO<sub>3</sub>

transformado en CaO, forma CaSO<sub>4</sub> por la sulfatación del sistema a las temperaturas de tostación; es muy estable a 650°C según Figura 8.2, comparado a la estabilidad de CoSO<sub>4</sub>, en referencia a la lejanía con la recta de coexistencia de fases sulfato-óxido. Es decir, que a 650°C es posible tener estable CaSO<sub>4</sub> aun cuando la presión de dióxido de azufre es baja, siendo Log pSO<sub>2</sub> = -14 (3,2E-14 atm). Entonces, será estable CaSO<sub>4</sub> mientras que el CoSO<sub>4</sub> **no** (mismas condiciones). Observación: En la figura la recta vertical simula la presión de oxígeno atmosférico, y la horizontal una presión de SO<sub>2</sub> menor.



Fuente: Elaborado mediante Software HSC Chemistry. **Nota: Para todos los diagramas de predominancia, se estable la intersección entre 21%O<sub>2</sub> y 1% SO<sub>2</sub>**

- También puede encontrar una mineralogía natural que contiene calcio en su estructura (aluminosilicato), generando el crecimiento de la fase.

En la calcina, quedó CaCO<sub>3</sub> un compuesto soluble en medio ácido, por lo que deberá generar Ca<sup>+2</sup> cuando es lixiviado (Mediavilla, 2014).

También, Anortita presenta solubilidad en agua, formando Montmorillonita (insoluble), ácido silícico y cationes de calcio (Mediavilla, 2014).

Al revisar Figura 7.19 (extracción metalúrgica), indica disolución como 2,45% desde calcinas M°1 y M°2. Entonces, ¿Por qué la extracción de calcio en PLS fue tan baja?

Se debe a que el  $\text{Ca}^{+2}$  en contacto con anión sulfato, precipita como  $\text{CaSO}_4$ . El  $\text{CaSO}_4$  presente en calcinas es soluble en condiciones de lixiviación, pero vuelve a precipitar a la misma velocidad de disolución, donde la turbulencia favorece a colisión de iones en solución, y a mayor razón S/L es más rápida la precipitación. La eficiencia de la precipitación supera el 95% en 42 minutos, donde la razón S/L no es una variable que impacte, pero si la turbulencia. Luego de 42 minutos, la precipitación es lenta según experimentación de otros autores. Por lo tanto, el tiempo de enfriamiento de la pulpa posibilita residencia para precipitación (Solberg & Hansen, 2001; Walker & Sheikholeslami, 2003).

De calcinas tostadas a  $750^\circ\text{C}$ , se obtiene 12% de extracción Ca (PLS°3), entendiéndose entonces que existe cercanía con la temperatura de descomposición del  $\text{CaSO}_4$ , o poca estabilidad del aluminosilicato que contiene calcio, por ende, existe formación de cal viva o  $\text{CaO}$ , el cual es soluble en agua; existiría mayor disponibilidad de calcio soluble (DIDEVAL, 2019). O sencillamente, debido a la manipulación donde la separación sólido líquido para generar PLS°3, fue anticipada en relación a PLS°1 y PLS°2

De todas maneras, la formación de  $\text{CaSO}_{4(s)}$ , es inminente en lixiviación, obteniéndose un producto precipitado de sulfato, que, por la humedad del sistema, corresponde a Yeso. (Mediavilla, 2014)

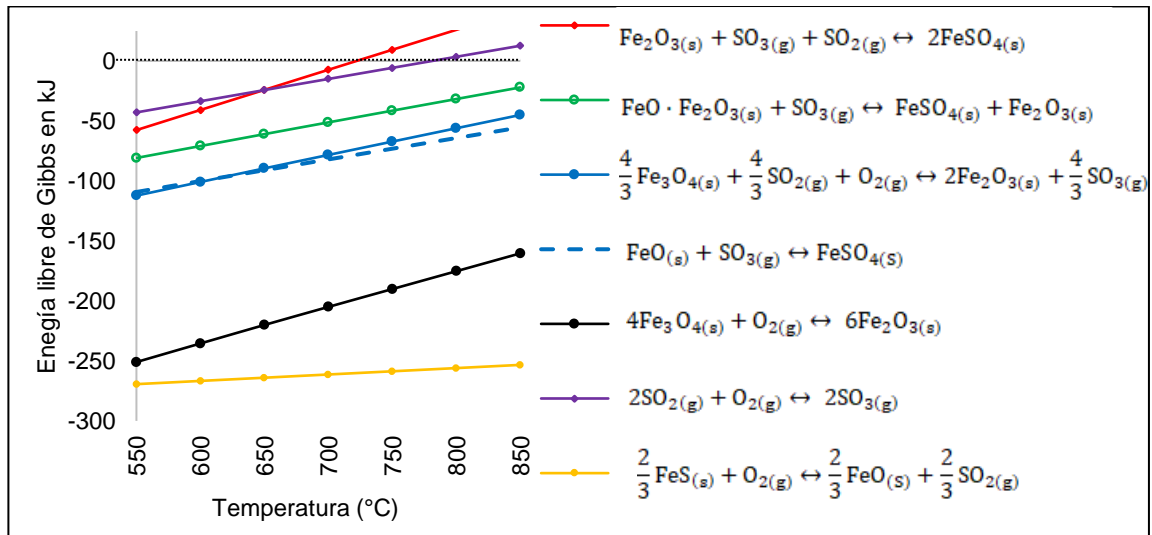
### 8.3.2 Fenómenos experimentados por el Hierro

La presencia de iones ferrosos desde la oxidación de Calcopirita y Bornita incrementa formación de Fe soluble ( $\text{FeO}$  a  $\text{FeSO}_4$ ) durante el calentamiento del relave (una impureza). También desde magnetita  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , siendo limitada por el rápido aumento de la temperatura, donde paralelamente magnetita forma

hematita por oxidación directa con O<sub>2</sub> (otro consumidor de oxígeno). La disminución de magnetita fue verificada por DRX, en Tabla 7.5 (transformación de 70% a 650°C).

Reacciones de Figura 8.2, hacen posible medir el origen probable para la formación de FeSO<sub>4</sub>, basado en espontaneidad de sus reacciones (Ferron & De Cuyper, 1992; Outotec, 2008; Stephens, 1953).

Figura 8.3 Energía libre de formación de fases para hierro



Fuente: Datos desde HSC Chemistry (Outotec, 2008)

Un  $\Delta G$  más negativo implica mayor espontaneidad para la formación de productos, es decir, mayor probabilidad omitiendo cinética. Ocurre que recta de oxidación de FeS tienen menor coeficiente de posición "A" ( $\Delta G = A + BT^\circ$ ) en el rango expresado por la Figura 8.3 (sucede lo mismo con otros sulfuros en Figura 5.5 oxidados en el orden de afinidad Me-O), y precisamente por óxidos formados (FeO y SO<sub>2</sub>), existen las demás reacciones. Donde la reacción color morado, deja de ser espontánea para formar SO<sub>3</sub> sobre 750°C, teniendo desde ahí una reacción inversa, también la pendiente es de las menores lo que podría estar relacionado con la lentitud de la reacción (Gaskell, 2013; King et al., 2013; Rogozhnikov et al., 2017).

El  $\text{SO}_3$  es necesario para sulfatación de hierro desde óxidos estables. A  $650^\circ\text{C}$ , según la Figura 8.2, existe baja probabilidad de formar  $\text{FeSO}_4$ , desde magnetita (color verde) y es menor desde hematita (color rojo), por ello, no se debe descartar trazas del sulfato, cuando existe relación molar 1:1. Y en un sistema complejo por presencia de otras especies, explica la baja extracción de Fe por lixiviación, sumado que temperatura de descomposición  $\text{FeSO}_4$  inicia a  $167^\circ\text{C}$  (Ferron & De Cuyper, 1992).

Comparativamente, desde la recta color azul, es posible verificar que existe mayor probabilidad de originar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  desde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que contiene el 65% del hierro total según DRX. Lo que explica el ~70% y ~80% de Fe insoluble por tostación a  $650^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$ , respectivamente. Dado que magnetita y hematita son insolubles en las condiciones de lixiviación (Liu et al., 2010).

Comparativamente, la tostación con lecho fluidizado, genera 50 y 70% de hierro insoluble a  $650$  y  $750^\circ\text{C}$ , respectivamente (Thoumsin & Coussement, 1964). Por lo tanto, el proceso experimentado es más eficiente al generar PLS con menor contenido de  $\text{Fe}^{+2/+3}$ .

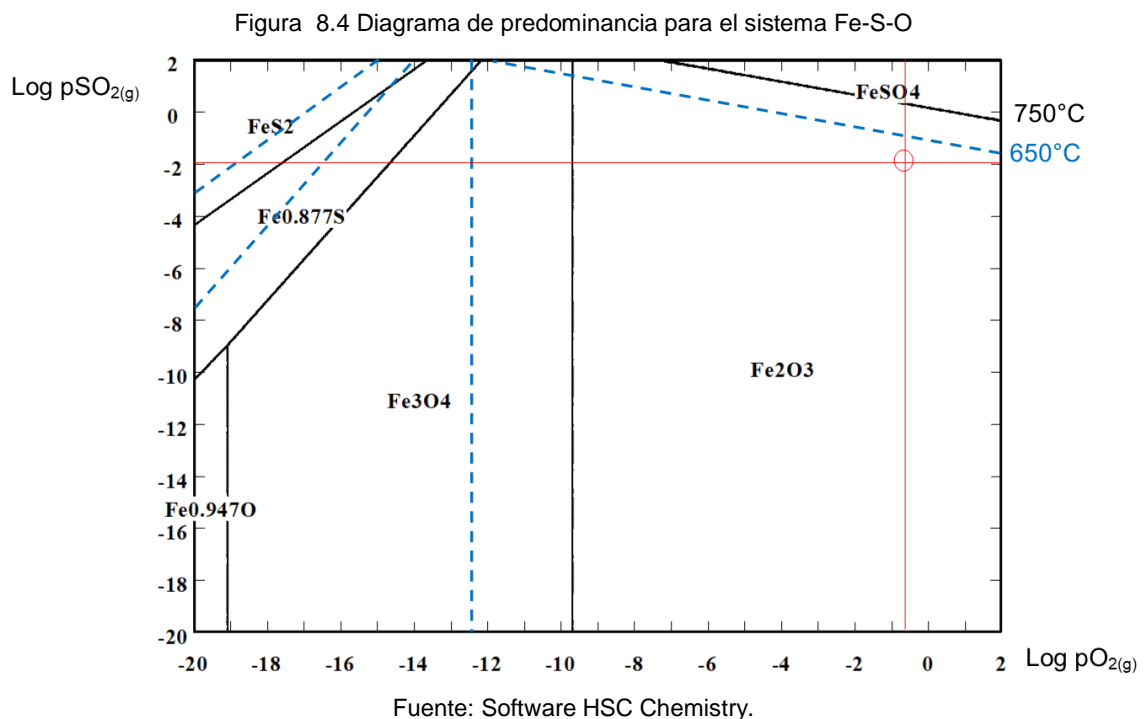
Respecto a la porción **soluble**, se precisa sobre descomposición energética de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$  es a  $560^\circ\text{C}$  (que anteriormente fue  $\text{FeSO}_4$ ), por lo que a  $650$  y  $750^\circ\text{C}$  no debiera coexistir predominancia de dichas fases. No obstante, por la presencia de agentes catalizadores del trióxido de azufre, aumenta la presión de  $\text{SO}_3$ . En consecuencia, aumenta la extracción de todos los elementos en general a  $650^\circ\text{C}$  y, por tanto, de hierro. A  $750^\circ\text{C}$ , la descomposición de sulfatos de elementos de valor es mayor, pero es mayor para  $\text{FeSO}_4$ , según Tabla 5.1. O visto de otra forma, a mayor temperatura es mayor la presión parcial de sulfatos según Figura 5.3.

El 30% de Fe soluble/recuperado (en  $\text{PLS}^{\circ 3}$ ) se explica con la recta color azul punteada, que presenta una espontaneidad similar a la recta color azul, formación de  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Siendo la opción más espontánea para la formación de sulfato de hierro, donde el FeO, originario de la oxidación de sulfuros, que contienen 17% de Fe total, y desde silicatos 18% que



coincidentalmente suman 35%, siendo potencialmente solubles si no alcanzan a ser transformados en hematita o magnetita.

Para Fe, es posible analizar el sistema Fe-S-O en Figura 8.4, donde se observa que, a las condiciones de operación, las especies de hierro predominantes son hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) en menor medida. En el proceso, con el aumento de la temperatura, el sulfato férrico se hace menos estable, predominando principalmente la hematita, por lo que depende del tiempo la descomposición del sulfato. El diagrama muestra la predominancia a dos temperaturas fijas, por lo que no muestra el comportamiento del proceso.



Entonces, se espera que al aumentar la temperatura mayor será el contenido hierro insoluble en la calcina, pero a la vez, produce elementos de valor insolubles, comparable con Figura 8.6 sobre predominancia de  $\text{CoSO}_4$ . En la figura, la recta vertical representa  $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ , y una leve presión de  $\text{SO}_2$  en la horizontal, generando una predicción más cercana a la realidad. Pues el 21% de oxígeno es consumido en varios compuestos. Por lo que la presión parcial de

SO<sub>2</sub> debiese ser menor, así también lo sucede en tostación de concentrados (García, 2017; Yu, 2014)

A Las temperaturas de tostación bajo condiciones de lecho fluidizado (mayor velocidad del O<sub>2</sub>), la conversión de magnetita a hematita sería más eficiente, sin embargo, en la experiencia, el lecho fue estático, y el flujo de aire probado no tuvo capacidad para mayor velocidad, por ello la conversión de magnetita a hematita fue menor. Esto de cierta forma explica la mayor captación disolución de hierro (FeSO<sub>4</sub>), a 650°C (Thoumsin & Coussement, 1964).

Otros autores demostraron que mayores tiempos de retención favorecen la descomposición del FeSO<sub>4</sub>, sin embargo, aumenta la formación de ferritas de cobre u otro metal; se forman compuestos insolubles, por lo que para la experiencia se descarta aumentar el tiempo de tostación. Además, es un factor que aumenta los costos de proceso (García, 2017).

### 8.3.3 Fenómenos en el núcleo de sulfuro y su alrededor

Debido a que no existe registro de la mineralogía de Ni y Co, se asume que son formadores de sulfuros en núcleos de Calcopirita, Bornita y Digenita. Donde la oxidación sigue el orden de espontaneidad y afinidad con el oxígeno en condiciones de tostación, siendo el más espontáneo: S > Fe > Co > Ni > Cu. Donde, las reacciones de oxidación de los sulfuros de elementos de valor fueron revisados en la Figura 5.5. De esta manera, se discuten las recuperaciones para Cu, Co y Ni.

La presencia de Digenita (Cu<sub>1,84</sub>S) aumenta según Figura 7.9, y puede deberse a la transformación de Calcopirita y Bornita a Digenita. Porque la oxidación de Hierro ocurre primero apegado al criterio de espontaneidad de reacciones (Outotec, 2008). Implicando también que no existe una completa liberación de CuSO<sub>4</sub> o CuO, teniendo cobre insoluble (CuS) junto con otros elementos en el núcleo de sulfuro (Yu, 2014). Siendo la primera causa de menor extracción de elementos de valor, vistos en Figura 7.19, comparado a tostación en lecho fluido,

corroborado por baja presencia de sulfuro en las calcinas según DRX (Goñi A., 1999; Stephens, 1953; Thoumsin & Coussement, 1964)

Investigadores tuvieron recuperaciones por Cu y Ni, inferiores al 70% en condiciones de tostación por lecho fijo, debiendo aumentar el tiempo de retención para obtener mayores recuperaciones, permitiendo mayor tiempo para la difusión del gas (García, 2017; Goñi A., 1999; Yu, 2014), comparativamente el proceso se vio favorecido por la presencia de catalizadores de  $\text{SO}_3$  entendiéndose como una razón de sulfatación, considerando que el tiempo de tostación es menor (45 minutos), significando que la difusión del oxígeno tuvo menor problema, por lo que la porosidad del relave es superior a la de concentrados.

La extracción de elementos de valor que estaban contenidos en minerales sulfurados es superior al 70% debido al efecto de la tostación y en menor magnitud a las condiciones de lixiviación. Las condiciones de lixiviación, son apropiadas para la cinética de lixiviación y no para aumentar la extracción, puesto que los sulfuros son insolubles en tales condiciones, así como las ferritas tipo  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (Palperi & Aaltonen, 1971; Perry & Green, 2008). Para que sean variables de lixiviación importantes se debe operar en autoclave, con ejemplo de disolución de sulfuro arsenical de cobre con presencia de pirita, que recupera menos del 50% en condiciones oxidantes a presión y temperatura de  $160^\circ\text{C}$  (sin tostación) (Jerez et al., 2010).

En tostación existen fases coexistentes, si el metal se lixivió es porque se sulfató (caso Fe, Co y Ni) o que el óxido formado es soluble como  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{MnO}$ , este grupo puede coexistir como sulfato y también sería soluble. Por lo que no es medible la formación de sulfato u óxido soluble en estos casos. En cambio, para Co y Ni solo serían solubles desde la fase sulfato. Por lo tanto, es medible el conjunto de  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . En los último caso la forma intermedia  $\text{MeO}$  es poco estable pudiendo formar ferritas; muy probable a  $720^\circ\text{C}$  (Thoumsin & Coussement, 1964).

Bajo el supuesto de que para todo contenido de Ni y Co se encuentran como sulfuro. La conversión es igual o levemente mayor a la extracción por lixiviación.

Se dice levemente porque es muy poco probable que algún sulfato no se disuelva, pues tendría que estar atrapado o que la agitación no sea adecuada (no es el caso).

En la atmósfera de tostación no existía suficiente de  $O_2$  o su difusión no ocupó el 56% de la porosidad, disminuyendo la conversión de sulfuros. Pero, esto mejora cuando el lecho de tostación es fluidizado. En la experiencia, la sulfatación de Co llegó al 70,6%. Este resultado, es demostrable al ver el diagrama de estabilidad en Figura 8.4, donde el punto rojo señala los parámetros atmosféricos del horno, siendo una región estable para sulfato, pero cercana al óxido cuando se incrementa la temperatura.

Suponiendo que en la atmósfera de tostación existía suficiente  $O_2$  y la difusión fue adecuada, considerando el bajo contenido de sulfuros; la sulfatación alcanzó el 70% para cobalto a  $650^\circ C$ . Esto podría deberse a la descomposición de  $CoSO_4$ , pero las investigaciones argumentan experimentalmente que la mayor estabilidad es en el rango  $650 - 680^\circ C$ , por lo que su efecto se debe a la sulfatación incompleta de CoO. Sin embargo, la formación de  $Co_3O_4$  que comienza a los  $720^\circ C$  con la descomposición de  $CoSO_4$  que podría explicar menor extracción en tostación a  $750^\circ C$ , recuperando 62%.

A 1 atm de presión de aire en el horno, puede ser representada por Figura 8.5, donde la fase predominante es la intersección entre las rectas de  $PO_2 = 0,21$  atm y una ligeramente menor presión de  $SO_2$ , siendo observable que la cercanía a la zona del par estable  $CoSO_4/Co_3O_4$ , aumenta a mayor temperatura, siendo más cercana a  $750^\circ C$ .

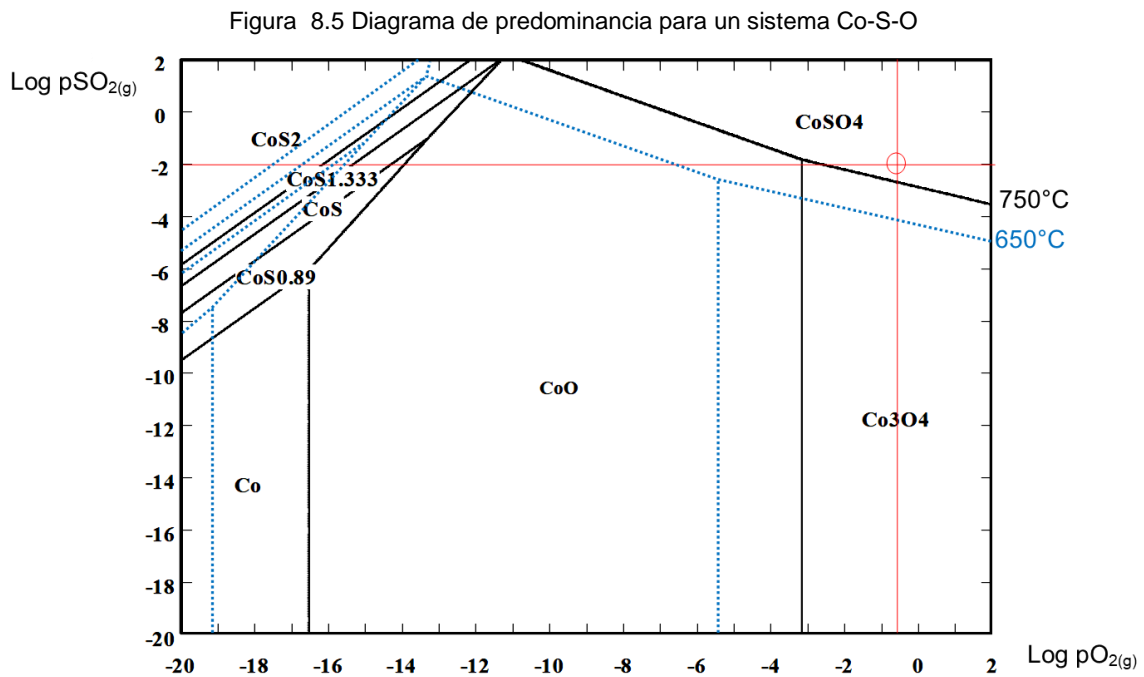
A las temperaturas de tostación la formación de Cu soluble debió ser mayor al 95% en lecho fluido (Theys, 1959; Zubryckij et al., 1968) y en el rango 50-70% en lecho estático (García, 2017; Goñi A., 1999; Yu, 2014), sin embargo, en la muestra existía un 16% de Cu en fase silicato (Crisocola).

La posibilidad de Cu insoluble (no sulfuro), desde  $CoSO_4$  es probable dado que su descomposición comienza a  $653^\circ C$ , por lo que es más probable la formación

de ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), favorecida por presencia de hematita formada desde magnetita; generando intercambio por altas temperaturas para formar  $\text{Me}^*\text{Fe}_2\text{O}_4$  en caso de otro metal, esto es un proceso factible practicado para la manufactura de imanes permanentes, por sustitución de ferrita (Castaño & Arroyave, 1998; Lavorato, 2016). Lo mismo ocurre para  $\text{NiSO}_4$  que comienza su descomposición a  $702^\circ\text{C}$ .

Respecto a las temperaturas de descomposición de sulfatos, fueron medidas para un sistema ideal de concentrados que contienen  $\sim 30\%$  p/p S, por lo que en el sistema complejo de un relave, puede existir descomposición del sulfato por la baja presión de  $\text{SO}_2$ .

Entonces, la baja extracción puede ser causada por atrapamiento de  $\text{MeO}$ , generando óxidos insolubles, tipo  $\text{MeO}^*\text{Fe}_3\text{O}_3$  (Castaño & Arroyave, 1998; Sargsyan & Hovhannisyan, 2010).

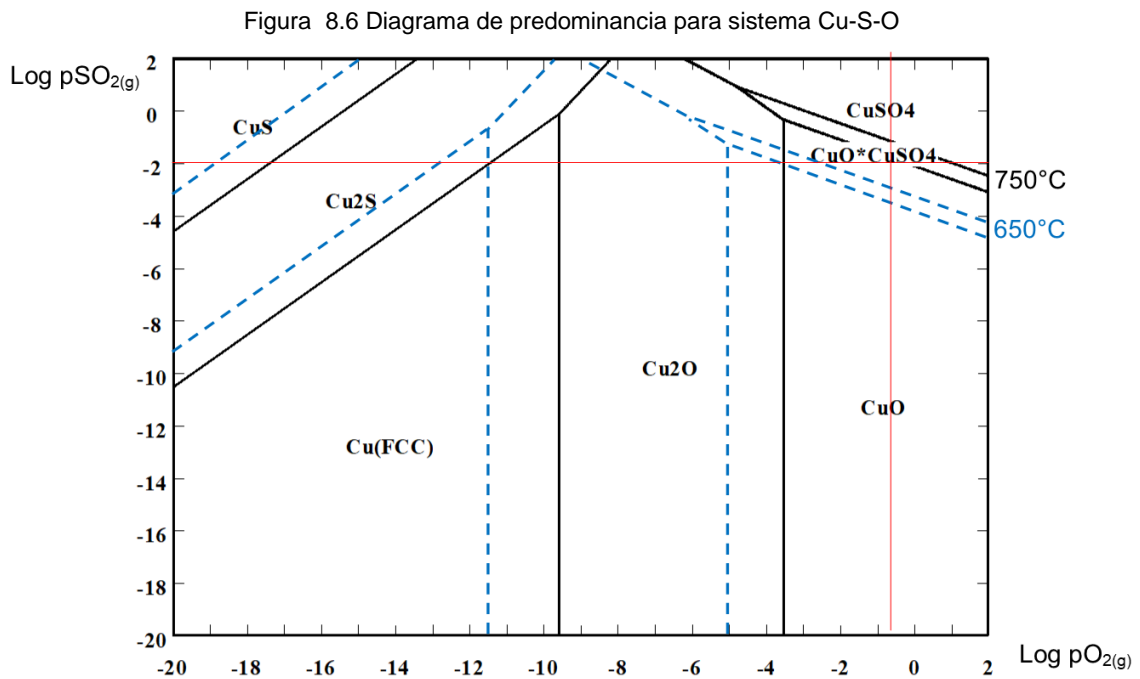


Fuente: Elaboración propia desde antecedentes (R. Inghram, 1964; Outotec, 2008).

Al revisar Figura 8.5, hacia la derecha aumenta la presión de oxígeno, aumentando la predominancia del sulfato, cuando la presión de  $\text{SO}_2$  es

constante, por lo que en el proceso el  $O_2$  difunde y la presión parcial disminuye, afectando la estabilidad de la fase  $MeSO_4$ . De manera similar, ocurre en Figura 8.6 con la intersección de las presiones parciales del sistema complejo, donde a  $650^\circ C$  existe predominancia de sulfato, mientras a  $750^\circ C$  predominancia mixta con óxido, en ambos casos el cobre será soluble en las condiciones de lixiviación, esta ventaja explica la mayor extracción generada por cobre (R. Ingraham, 1964; Theys, 1959; Thoumsin & Coussement, 1964).

En el caso sulfuros de níquel, es normal su baja extracción en lecho estático, debido a que el sulfato de níquel forma conchas o capas firmes que rodean la partícula que impide la difusión del  $O_2$  (Palperi & Aaltonen, 1971).



Fuente: Elaboración propia desde antecedentes (R. Ingraham, 1964; Outotec, 2008).

Debido a que las concentraciones registradas en PLS, para Co y Ni son cercanas al límite de detección de ICP-OES, los cálculos de extracción se realizan en base a la concentración de elementos en calcina y queque de lixiviación.

El orden de mayor extracción es:  $Mg > Mn > Cu > Co > Ni > Fe > Ca$ .

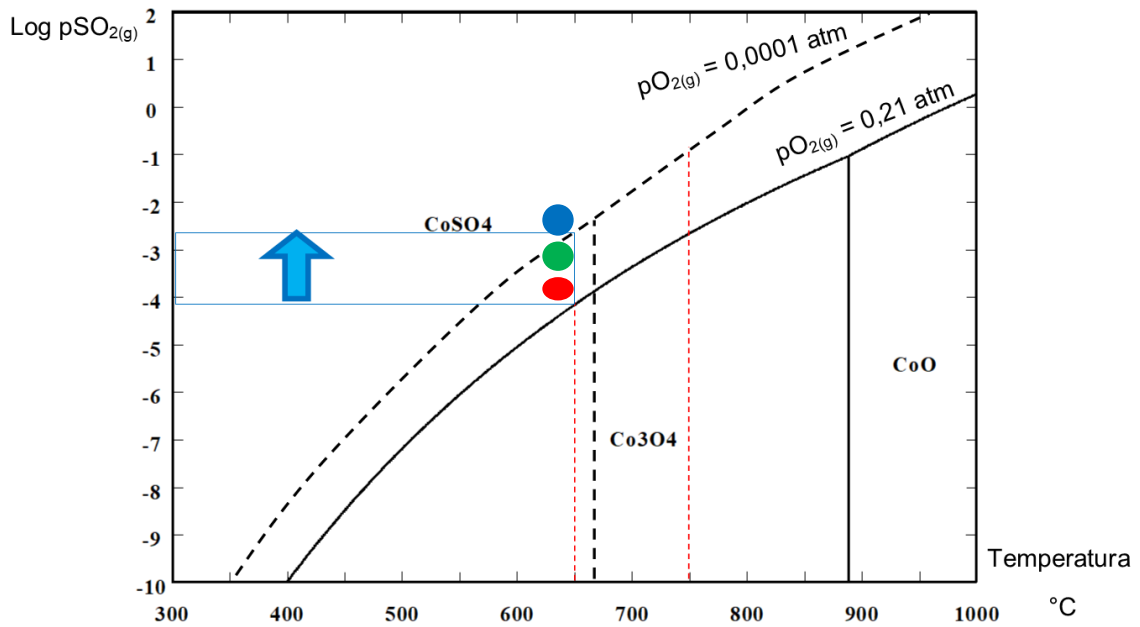
Y está relacionada con la cantidad de componentes como óxidos solubles de Mg, Mn y Cu. Y formación de sulfatos solubles de los mismos metales, que en la tostación se liberaron desde el núcleo mineral de sulfuro. Co, Ni y Fe, serán solubles solo se presentan como sulfatos, pues una mayor oxidación los transforma en óxidos férricos del metal en cuestión. Donde la condición de tostación es crítica, pues se presenta en un rango acotado de formación de sulfatos de Co y Ni, donde también hay presencia de Fe soluble. El mayor tiempo de retención en tostación ayuda a la generación de hematita, pero también a la descomposición de sulfatos.

Para finalizar, el tiempo de tostación depende de la temperatura y de la alimentación de aire, de tal manera que, si la entrada de aire no es suficiente para la oxidación del material, la tostación será incompleta. Dawei Yu, utilizó muestras de 5 g para tostación de **lecho fluidizado** en un proceso batch, donde sólo al primer minuto ocurrió un 62% de transformación de sulfuros de níquel (Figura 5.9), que en los siguientes minutos se transformaron en óxidos y también aparición de hematita. Por lo tanto, existe la posibilidad de que **la extracción de níquel y cobalto aumente cuando el tiempo de tostación es menor**. Porque lo relevante, no es la pérdida de masa, sino, la continuidad de azufre en el sólido en forma de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Entonces, para mejorar la tostación de relave (aumentar extracción en lixiviación), se debe probar menores tiempos de tostación utilizando flujo aire. Pues, se relaciona también con el bajo contenido de azufre en la muestra.

Debido a que la tostación es de lecho estático, la superficie reacciona más rápidamente que hacia el interior de la muestra, Y en dicha superficie existe la probabilidad de formar rápidamente óxidos de hierro insoluble, así como  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o algún otro óxido que dificulta la disolución del elemento de valor. Aun así, la extracción fue del 70%, lo que se debe a la influencia de la porosidad de la muestra (56%). Permitiendo la difusión del oxígeno, permitiendo la sulfatación de al menos el 70%  $\text{CoS}$  y 61%  $\text{NiS}$  a  $650^\circ\text{C}$  con flujo de aire.

### 8.3.4 Extracción de cobalto

Figura 8.7 Diagrama de predominancia para sistema Co-O-S a  $P_{O_2} = 0,21$  atm



Fuente: Propia mediante HSC Chemistry (Outotec, 2008)

La extracción de cobalto depende de su eficiente sulfatación, por lo que se realiza el siguiente análisis, teniendo Figura 8.7, cuando se presentan límites isobáricos de  $P_{O_2}$  a 0,21 y  $10^{-4}$  atm; Generando zonas de predominancia dependientes de temperatura y presión de SO<sub>2</sub>. Permitiendo discutir lo siguiente:

A una misma temperatura señalada por punto color verde, la estabilidad del sulfato tomará predominancia si la presión de oxígeno es mayor, lo que a su vez permite tener menor presión de SO<sub>2</sub>. Caso contrario, a menor presión de oxígeno es requerido mayor presión de SO<sub>2</sub> para predominancia de CoSO<sub>4</sub>.

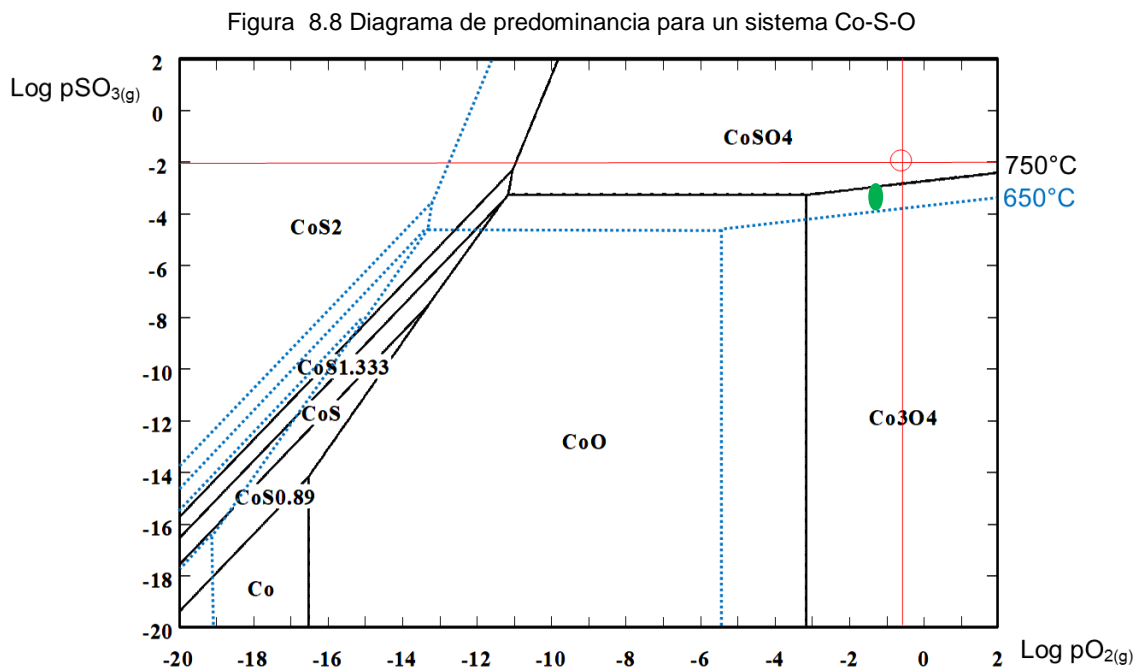
Respecto al punto color rojo, implica un mínimo de  $10^{-4}$  atm de SO<sub>2</sub> para generar sulfato, siendo una presión muy baja que satisface la fase sulfato. Por lo que en el relave no es extraño recuperar Co<sup>+2</sup>.

Incluso si la presión de O<sub>2</sub> es baja ( $10^{-4}$  atm), se requiere una baja presión de SO<sub>2</sub> por lo que debería formarse CoSO<sub>4</sub> en el sistema, aun cuando el aire se haya empobrecido de O<sub>2</sub>. Este empobrecimiento ocurre en medida que el gas difunde.



A mayor temperatura, aumenta la predominancia de óxido, por lo que debe ser incrementada la presencia de  $\text{SO}_2$  para lograr sulfatación. En la práctica aumenta la presión de  $\text{SO}_2$  pero en esas condiciones no es capaz de formar  $\text{SO}_3$  que finalmente causa la sulfatación.

En referencia a la presencia de  $\text{SO}_3$ , se discute Figura 8.8 donde en lugar de tener presión de  $\text{SO}_2$ , se tiene  $p\text{SO}_3$ . Este ejemplo sirve para tener un mejor acercamiento a la presión mínima que debiera tener el sistema para generar sulfato, siendo de  $1\text{E}-4$  atm ó **0,01%** del gas a  $650^\circ\text{C}$  (punto color verde); a  $750^\circ\text{C}$  la presión de  $\text{SO}_3$  debe ascender a  $2,5\text{E}-3$  atm ó **0,25%**. Esta cifra debió ser alcanzada en el sistema, del contrario no existiría sulfatación. Este proceso es favorecido por la presencia de catalizadores (ej:  $\text{Na}_2\text{O}$ ).



Fuente: Elaboración propia desde antecedentes (R. Ingraham, 1964; Outotec, 2008).

Para discutir por qué la extracción no supera el 70%, se hace referencia a la menor presión de  $\text{SO}_2$  respecto al oxígeno, donde para la estabilidad del sulfato no requiere alto consumo de  $\text{O}_2$  para formar  $\text{SO}_3$  y mantener estable al sulfato.

Por el contrario, es que desciende paulatinamente la concentración de  $O_2$ , al ser consumido por óxidos y silicatos de la muestra, siendo la difusión un problema menor dado la alta porosidad de la muestra. El problema se soluciona con aire enriquecido o de manera superior por la suspensión de partículas.

### 8.3.5 ¿Por qué no se utilizó $H_2O_2$ ?

En un principio se estudió el efecto de  $H_2O_2$ , demostrándose experimentalmente que su presencia ayuda a la disolución de óxidos insolubles de  $Co_3O_4$ . La presencia de  $Co_3O_4$ , siempre es posible, debido a que aquellas especies sulfuradas que reaccionan primero tienen más probabilidad de seguir las reacciones hasta formar óxidos insolubles, entonces ahí el peróxido cumpliría una función. Su utilización en relaves es poco recomendada hasta que se prueba que su presencia en solución es mejor que una buena tostación.

Su utilización es recomendada sólo si la muestra contiene bajo nivel de impurezas porque su utilización también genera solubilidad de óxidos insolubles de Fe (en baterías primero se depura mecánicamente la chatarra). Esto ocurre con las baterías de ion-litio. La función estricta del peróxido potenciar al oxidante sulfúrico (pudiendo ser menor la concentración de ácido), para generar la disolución del óxido  $LiCoO_2$ .

El efecto del  $H_2O_2$  no es medible dadas las circunstancias de la operación, pero es posible deducir que su efecto oxidante favorece a la disolución de  $Co_3O_4$ , el cual debería estar en muy pequeñas cantidades. Siempre es posible una mayor oxidación localizada en la superficie de la muestra.

Por lo tanto, el uso de  $H_2O_2$  puede resultar innecesario, para los objetivos de la extracción. Debido a que su efecto al mejorar la lixiviación es poco. No así cuando se mejoran las condiciones de tostación.

### 8.3.6 Elección de las condiciones de lixiviación

Los parámetros fueron diseñados para una muestra de mineralogía desconocida, por lo tanto, se revisa antecedentes bibliográficos, para preparar un sistema que lixivie rápidamente óxidos y sulfatos solubles. Si la especie es poco soluble la

adición >10% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mejora la disolución de compuestos insolubles de cobalto, sin embargo, se predijo que la formación de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sería mínima, por lo que se desiste de agregar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La concentración de ácido sulfúrico 10,87% v/v fue una medida de prevención en la disolución de elementos de valor, debido al desconocimiento de consumidores de ácido. También porque reduce el tiempo de lixiviación de óxidos de cobre (Chen et al., 2011; Mantuano et al., 2006).

Se utilizó agua destilada para reducir el error de AQ.

A menor razón sólido – líquido se favorece la cinética y extracción de elementos, fue elegido razón 1:10, y no menor para poder recrear un sistema escalable y mitigar dilución de elementos (referencias en sección 5.4.7).

Un menor tamaño de partícula favorece la extracción de elementos, referencias en Tabla 5.3.

La velocidad de agitación de 300 rpm fue elegida en referencia a mejores resultados de otros investigadores. A mayor velocidad, desciende extracción (Apua et al., 2013; Romero & Flores, 2010).

El tiempo de lixiviación no debe ser muy largo si se quiere pensar en un proceso escalable, además, los antecedentes indican que luego de 60 minutos la extracción no aumenta en más de 2 a 5 puntos porcentuales (Apua et al., 2013; Kang et al., 2010; Sun & Qiu, 2011).

Cada párrafo anterior sintetiza una variable de cinética en lixiviación, se esperaría que juntas se pueda reducir la dimensión de la variable **temperatura de pulpa**, que afecta en gran medida la evaporación de agua.

Se elige **temperatura de pulpa constante a 60 °C** porque favorece la cinética de lixiviación de óxidos solubles; más eficiente que a 25°C (Apua et al., 2013; Goñi A., 1999). Sin embargo, la operación provocó diferencia en el resultado esperado, en cuanto a la recuperación. Puesto que, **si bien la remoción de elementos solubles se llevó a cabo, la recuperación/retención de metales no.**

La pérdida de volumen es diferente en los tres PLS, y el descenso de concentración es proporcional a la pérdida de agua. Se sospecha que el efecto ocurre por un error de medición, cuando el termómetro está sumergido 1 cm en la pulpa. Si bien, la agitación homogeniza el calor, la medición de temperatura no debió ser tan precisa, dada la alta evaporación total. Por lo anterior, es favorable utilizar menor temperatura de lixiviación (<40°C), y un mejor control de temperatura, puesto que existen otras variables de lixiviación que favorecen la cinética.

Se consideran los siguientes aspectos que causan pérdida de masa recuperable, en orden de relevancia:

- Debido a **evaporación de agua hay arrastre de iones**, generando el descenso de concentración de metales en PLS, según Tablas 7.10 y 7.11; mientras la recuperación en el sólido remanente de lixiviación no se vería afectada, puesto que los elementos solubilizados difícilmente precipitaran en las condiciones de la pulpa, con excepción de  $\text{CaSO}_4$  que precipita en esas condiciones.
- Existe la posibilidad de arrastre de cationes durante la precipitación de  $\text{CaSO}_4$ , lo que generaría concentración en el sólido remanente. Pero dada la mayor masa de la ganga, es más probable que el arrastre existe por este quedando en la humedad del queque (separación S/L). Recordar el sólido remanente fue lavado para evitar concentración de ácido, por lo que durante ese lavado se pierde PLS formador de humedad, y por tanto concentración recuperable.
- La lixiviación de MeO con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  genera  $\text{H}_2\text{O}$  **gaseoso** (reacción exotérmica), siendo este último otro precursor de pérdida de masa de iones de valor.

En general, la concentración de ácido no se ve fuertemente comprometida, así lo indica la baja variación del pH, por lo que se podría considerar utilizar menor volumen de ácido. Además, la acidez es compensada por la generación de aniones sulfato y ácido silícico desde Anortita. Esta cualidad, garantiza la

lixiviación de otra carga de calcina utilizando el mismo PLS (Mediavilla, 2014). El ácido es consumido por MeO, generando H<sub>2</sub>O, disminuyendo la concentración de H<sup>+</sup> aumentando el valor de pH. También, es probable pérdida de ácido por arrastre de evaporación.

### 8.3.7 ¿Por qué no se extrajo el 100% de Co, Ni y Cu?

Bajo la hipótesis de que todo el contenido de Co y Ni está contenido el núcleo de sulfuro. Se plantea lo siguiente:

Se constató que el azufre no fue volatilizado, o si lo hizo fue imperceptible para DRX y AQ (concentraciones fueron constantes), de esta manera el azufre puede estar presente como sulfato el cual permite la disolución de Co y Ni contenido (causante de solubilidad en Figura 7.19). O como sulfuro, que si bien es sabido se oxida en minutos, sin la presencia de oxígeno la reacción no sucederá por carencia del mismo, una consecuencia del lecho estático, pues autores obtuvieron similar evidencia desde sus experimentos (García, 2017; Goñi A., 1999; Yu, 2014). Y la última causa, es la formación de ferritas (Co,Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que en DRX pudieron caer en la lectura de magnetita (similitud entre trio de metales), o como Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, siendo todos estos compuestos insolubles en las condiciones de lixiviación. Estos óxidos son probables en la superficie del relave, lugar donde la oxidación es más intensa, por el recambio del gas.

Para la extracción de cobre, existen las mismas posibilidades de compuestos insolubles como ferritas. En cambio, su forma de CuO, es soluble en ácido diluido y rápidamente disuelto a 60°C, y suma la presencia de silicato de cobre soluble. Por lo tanto, estas especies suman puntos porcentuales de extracción.

### 8.3.8 ¿Qué ocurrió con Mg, Mn y Ca?

Sucede un efecto similar a la solubilidad del cobre, pues Mg y Mn pueden estar contenidos en sulfuros y además como óxidos, donde Mg tiene relevante presencia en silicatos, es probable que en tostación existió migración por oxidación, generando óxidos solubles en ácido diluido, causando mayor remoción para, Mg y Mn según Figura 7.19.

Para Ca, sucede que forma una especie química muy estable en tostación como  $\text{CaSO}_4$ , luego es disuelto junto a Anortita,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$  (solubles en ácido diluido), para luego en la pulpa agitada y en adelante formar precipitados de  $\text{CaSO}_4$  en minutos (Perry & Green, 2008; Solberg & Hansen, 2001; Walker & Sheikholeslami, 2003).

### 8.3.9 Síntomas ópticos en muestras

Figura 8.9 Arcilla de aluminosilicatos



Fuente: imagen obtenida de MILWHITE, 2019.

Como fue visto en Figura 7.15 el color del relave es plomo, atribuible a mezcla de minerales: silicatos que contienen Fe y/o Mg, sulfuros y magnetita de tonalidades oscuras; también están carbonatos de calcio y sílice que proporcionaban claridad.

Una vez tostadas las muestras, se sabe que existe migración de elementos, causando color naranja oscuro, en un principio se dio atribución a hematita por característico color marrón rojizo (Castaño & Arroyave, 1998), sin embargo, DRX no registró una presencia relevante para influir un color en la muestra. Entonces, se estudia el efecto de formación de Montmorillonita, un aluminosilicatos y aumento de presencia de sílice. Lo que da cuenta en general de liberación de alúmina, componentes esenciales en arcillas que contienen concentraciones menores de Ca, Mg, K, y Na. Razón por la cual coloración de una arcilla referente en Figura 8.9.

Luego de la lixiviación, se exhibe coloración naranja claro, atribuible a la disolución de metales que aportaban vives de coloración.

Referente a la coloración de las soluciones, resulta evidente que debido a la tostación se recuperan elementos de valor, cationes disueltos que proporcionan fuerte color verdoso desde una solución inicial incolora. Por el contrario, el relave lixiviado en las mismas condiciones (sin tostación), se obtiene un PLS sin coloración perceptible a simple vista, lo que indica una baja extracción de elementos.

## **9 Conclusión**

### **9.1 Conclusiones Generales**

Es importante generar conciencia sobre los recursos potencialmente explotables, los cuales, en línea con la economía circular, tendrán factores clave como el impacto ambiental y el beneficio económico; el social puede ser visto desde beneficios, por ejemplo, tecnológicos. Esto se debe a la alta demanda de cobalto y otros elementos de valor que pueden ser extraídos en un mismo proceso para posterior refinación.

Ahora bien, es factible generar alta solubilidad de cobalto desde una muestra de relave luego de ser tostado; un elemento apetecido globalmente. Mediante el mismo proceso se solubiliza magnesio y manganeso, elementos con riesgo de suministro, y otros elementos necesarios para la fabricación de las tecnologías que generan energía desde fuentes no convencionales, y en la fabricación de aparatos electrónicos que se alimentan de dicha energía.

El agotamiento de los recursos naturales es inminente, y para hacer frente, es importante considerar la posibilidad de remover y recuperar en una etapa, más de un elemento de interés, y generar circuitos de refinación electrolítica para obtener varios productos comercializables, de manera de aprovechar un recurso de relave polimetálico. Comparativamente, un proceso de beneficio para un sólo

elemento de valor tiene baja probabilidad de ser sostenible a causa de la baja concentración que en general tienen los elementos en el depósito.

La alta variabilidad en la composición de los residuos mineros, así como su heterogeneidad hacen compleja la predicción de los fenómenos o las etapas que se requieren para realizar la extracción de los materiales a partir de éstos.

La complejidad mineralógica de la muestra, influyó en la extracción de elementos, pues existió retención de sulfito en gran proporción por elementos de valor e impurezas.

La utilización de HSC Chemistry permitió interpretar los procesos y poder llevarlos al papel para discutir los productos obtenidos. Mientras el estudio de los procesos experimentales, plantas piloto e industriales, fueron estudiados para tener una referencia de que podría suceder.

Se determinó la factibilidad técnica para generar solubilidad de elementos de valor y mitigación de impurezas mediante la tostación sulfatante, sin embargo, en la lixiviación, sólo una pequeña porción fue recuperada en PLS, por pérdidas en lixiviación y filtración. De los elementos de valor, en promedio presentaron 75% de remoción desde calcinas tostadas a 650°C. La remoción de impurezas por Ca y Fe de 2 y 29%, respectivamente. Sin embargo, los elementos removidos de las calcinas no fueron totalmente recuperados en el PLS, en su lugar fueron arrastrados por el vapor y perdidos en separación sólido - líquido, si bien el proceso es netamente factible en lixiviación, en la recuperación erró. Este efecto es muy perjudicial cuando se trabajan concentraciones traza.

Por lo anterior, se recomienda con objeto de incrementar la recuperación de los elementos solubles, se considere mitigar las variables que generan pérdida. Es decir, disminuir la temperatura de la pulpa y en lo posible en un reactor cerrado, que permita el enfriamiento y precipitación del vapor generado. Además, puede ser mejorado cuando el proceso de lixiviación – filtración es continuo, vale decir, que el PLS generado se recircule a lixiviación, y el agua de lavado del queque húmedo, sea también recirculada.



Aún cuando el proceso se salte tostación, es posible generar  $\text{CaSO}_4$ ; un producto comercializable.

Los procesos para generar beneficio desde un relave a mayor escala, se limita al carguío hasta los reactores de tostación y lixiviación, puesto que no requiere reducción de tamaño.

## 9.2 Conclusiones Especificaciones

En tostación existen varias fases coexistentes de MeO y  $\text{MeSO}_4$  que dependen de la estabilidad de cada elemento. Los elementos Co, Ni, y Cu pueden ser sulfatados en parámetros estrechos de temperatura, catalizadores de  $\text{SO}_3$ , suspensión de partículas y presión de oxígeno. El control de estos parámetros mejora la sulfatación y por tanto solubilidad de elementos.

Una vez solucionada la pérdida de iones desde el PLS, este puede ser recirculado para volver a lixiviar otra carga de calcinas, aumentando progresivamente la concentración de elementos, motivando a una refinación de elementos.

Debido a la sulfatación se disuelven elementos de valor, pudiéndose incrementar por variables que se desconocía en un principio, como la existencia de óxidos alcalinos, que catalizan presencia de  $\text{SO}_3$ . Y la porosidad de la muestra, favorece la difusión del gas oxidante. Cualidades que garantizaron una mayor remoción a la esperada para Co y Ni, dado el poco tiempo de residencia (45 minutos).

No obstante, las ventajas anteriores no fueron potenciadas por tres aspectos:

- La difusión es insuficiente para sulfatar elementos de valor. Se debió a que la limitada entrada de aire fue consumida por otros compuestos, reduciendo la concentración de oxígeno hacia el interior de la muestra. Para mejorar esta situación se deberá alimentar el aire directamente por la zona inferior del lecho, similar a un tostador de lecho fluidificado. Donde **no** será necesario enriquecer el flujo, dada la presencia de catalizadores (basta que  $\text{O}_2$  rodee las partículas). Por ello, se recomienda incrementar el flujo de aire, favoreciendo la oxidación de sulfuros y generación de  $\text{SO}_3$ .

- Debido al consumo de oxígeno hacia el interior de la muestra, la oxidación del núcleo sulfurado será incompleta, aun cuando es un proceso altamente espontáneo, donde la generación de  $\text{SO}_2$  es mayor en los primeros 10 minutos. Por ello, se recomienda incrementar flujo de aire, y disminuir el tiempo de tostación, mitigando la adsorción de  $\text{SO}_3$  generado de  $\text{SO}_2$ , en lugares lejanos al elemento de valor. Pero, es probable que a menor tiempo se tenga también mayor solubilidad de Fe, lo que no tendría relevancia si se diseña un proceso aguas abajo que trate el Fe.
- También, es la sulfatación de impurezas como CaO y FeO, que gastan la presencia de  $\text{SO}_3$  disponible para formar  $\text{MeSO}_4$ . Por lo que se recomienda probar la adición de azufre compensando las pérdidas por sulfatación de impurezas.

Para mejorar el proceso, se descarta el mayor tiempo de residencia, dado el alto costo energético que implica, y que el aumento en la remoción de elementos no es satisfactorio para el tiempo empleado. Porque los aspectos anteriores, determinan la necesidad del contacto partícula - aire. Si el tiempo es aumentado, bajará la solubilidad de Fe, pero también la de elementos de valor.

Si la solubilidad de elementos de valor es menor y la de Fe mayor, cuando se tosta a  $650^\circ\text{C}$  con **menor tiempo de residencia** (lecho fijo), es porque la difusión del aire fue más rápida. El caso contrario no es posible, porque para conseguir la solubilidad de elementos de valor, necesariamente el Fe debe haber terminado sus etapas de oxidación, así se argumentó en la sección 8.3.2.

Sin embargo, cuando existen catalizadores de  $\text{SO}_3$  y fluidización de las partículas, las recuperaciones de Co, Ni y Cu pueden alcanzar más del 90% de solubilidad.

En el proceso de tostación se eligió  $650^\circ\text{C}$  porque existe la mayor presencia de  $\text{SO}_3$  (omitiendo catalizadores) y por inicio de la predominancia  $\text{CoSO}_4$  pero este seguirá siendo estable hasta  $680^\circ\text{C}$ , por lo que debiera experimentarse mejora en la solubilidad a tal temperatura. Y  $750^\circ\text{C}$ , porque debiera experimentarse baja

solubilidad de cobalto, por descomposición del sulfato, sin embargo, la solubilidad fue superior a la esperada, concluida por la presencia de catalizadores.

En referencia a lo anterior, la solubilidad en el proceso diseñado es más eficiente que otras investigaciones. Considerando que el tiempo de residencia en tostación fue relativamente corto (autores tostaron por más de 3 horas en lecho estático), y en la lixiviación existe la posibilidad de reducir la cantidad de ácido sulfúrico, también la razón S/L. Sin embargo, no se puede afirmar lo mismo para la recuperación, por las pérdidas que presentó el PLS, es decir, la remoción de elementos por lixiviación se llevó a cabo, pero su permanencia no (se recuperó 2,9% Co y 7,7% Ni en PLS).

El bajo consumo de ácido sulfúrico por MeO, pérdida por evaporación y en humedad del filtrado, se corrobora por un bajo incremento del pH. Por ello, es considerable recircular PLS para lixiviar una calcina fresca. Los elementos de valor en forma de sulfatos proporcionan aniones sulfatos y generación de ácido silícico que equilibran con el consumo por óxidos solubles.

Debido a la precipitación de calcio durante la lixiviación y enfriamiento, se generó alta recuperación en el sólido remanente de lixiviación con 98% por tostación a 650°C. Un hito es importante cuando aguas abajo se pretenda refinar la solución por extracción por solventes (SX), porque el pH<sub>50</sub> para extraer selectivamente de Co/Ni, extrae 20% de calcio (Cheng, Barnard, Zhang, Zhu, & Pranolo, 2016; CYTEC, 2008). Mientras que para Fe se recuperó 72% y 76% en sólidos remanentes, provenientes de calcinas tostadas a 650 y 750°C, respectivamente.

El cobalto y níquel por similitudes fisicoquímicas, permiten ser recuperados conjuntamente, y en procesos de refinación electrolítica tienen excelente selectividad, con potencial estudio para futuras investigaciones en el mismo tema (Cheng, Barnard, Zhang, & Robinson, 2011; Cheng et al., 2016).

Investigadores realizaron una revisión bibliográfica sobre las alternativas de extracción de manganeso (hidrometalúrgico), y tener acercamiento sobre un proceso para el tratamiento de nódulos que contienen alta ley de óxidos de **Mn**,

Cu, Co, Ni y Fe (Zhang & Cheng, 2007), donde la dificultad inicial es la solubilidad de Fe, en la refinación la presencia de Co y Ni. Por lo que converge a problemáticas comunes en la refinación, donde otros autores también plantean procesos de extracción polimetálica o sinérgica.

Lo anterior, provoca que los gastos de un proceso a mayor escala sean amortizables a una variedad de elementos. Cuando ya se probó la factibilidad del proceso piro-hidrometalúrgico.

El magnesio es una materia prima crítica, en la muestra tiene una ley de 1,4% del que se remueve un 85% (la mayor solubilidad).

La presencia de Mn y Mg perjudica la selectividad al momento de refinar electrolíticamente una solución rica en cobalto. Debido a la cercanía de sus pH50 de extracción mediante los solventes tradicionalmente usados como el Cyanex 272.(Cheng et al., 2016). Pero, se tiene alta extracción de Mg y Mn, que afectan la extracción selectiva Co/Ni; es recomendable bajar el pH (previa limpieza de Fe) y utilizar el Cyanex 301. Extrayendo cerca del 100% de Co, Ni y Cu (Cytec Industries, 2010; Tsakiridis & Agatzini, 2004).

En las condiciones de tostación no hubo emisiones de  $SO_2/SO_3$ , puesto que fue fijado como  $MeSO_4$  tanto en elementos de valor como impurezas. Si bien existe extracción de elementos de valor, no existen emisiones tóxicas en el proceso. Debido a la cualidad de adsorber los gases de azufre con mayor eficiencia que otros materiales residuales, se abre la posibilidad de ser utilizado como mitigador de tóxicas (Gao et al., 2016; López et al., 2010). De esta manera podría ser un material de bajo costo para ser ocupado como recubrimiento del sistema manufactura de ácido sulfúrico, o el proceso de depuración de gases de cola, donde se utilizan diversos agentes (CaO, NaOH,  $CaCO_3$ , MgO y mezclas) para estabilizar emisión de  $SO_2$  en sólidos estales (eficiencia del 90-98%), luego descartados en un depósito sanitario por su leve toxicidad. O sustituyendo el uso de  $H_2O_2$  que mitiga 99%  $SO_2$  con objeto de reducir emisiones en gases de cola. Considerar que el uso de estos agentes es masivo en la planta (King et al., 2013).

Luego de la lixiviación, se generó un residuo sólido de carácter refractario, que seguirá con la facultad de absorber SO<sub>2</sub>. Pudiendo por las propiedades que adquiere en ese momento ser utilizado como aditivo en la constitución de cementos (MOP, 1969).

## 10 Referencias

American Society for Testing and Materials. (2003a). ASTM: Norma C 117 - 95, 04.02.

American Society for Testing and Materials. (2003b). ASTM: Norma C 136-01, 04.03.

Amnesty, I. (2017). Los gigantes del sector no hacen frente a las denuncias de trabajo infantil en las cadenas de suministro de cobalto. Retrieved from <https://www.es.amnesty.org/en-que-estamos/noticias/noticia/articulo/los-gigantes-del-sector-no-hacen-frente-a-las-denuncias-de-trabajo-infantil-en-las-cadenas-de-sumini/>

AMTC, A. M. T. C. (2018). Recuperación de Elementos Valiosos desde Relaves. Retrieved from [http://www.amtc.cl/?page\\_id=6923](http://www.amtc.cl/?page_id=6923)

Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., & Nichols, M. C. (2010). *Handbook of Mineralogy*.

Apua, C., Kime, M., & Mubiayi, M. (2013). A Study of Leaching of Copper Oxide Ore by Sulphuric Acid. *Hydrometallurgy: Materials and Equipment*, (December 2015).

Belling Comunicaciones. (2018). Chile podría llegar a producir 25.000 ton anuales de cobalto hacia 2020. Retrieved from <https://proactivo.com.pe/chile-podria-llegar-a-producir-25-000-ton-anuales-de-cobalto-hacia-2020/>

Beylot, A., & Villeneuve, J. (2017). Accounting for the environmental impacts of sulfidic tailings storage in the Life Cycle Assessment of copper production: A case study. *Journal of Cleaner Production*, 153, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.129>

Biswas, A., & Davenport, G. (1993). *El Cobre Metalurgia extractiva* (2nd ed.). LIMUSA.

Buitrago, D., & Arroyo, Z. (2018). Valoración científico-ambiental de la recuperación de metales a partir de baterías de dispositivos electrónicos desechados en México, (1), 2604–2608.

Caraballo, Manuel; Townley, Brian; González, Erika; Riquelme, B. (2017). Priorización de elementos de valor con potencial económico en relaves chilenos. Retrieved from <http://programaaltaley.cl/wp-content/uploads/2017/08/Manuel-Caraballo.pdf>

Castaño, J. G., & Arroyave, C. (1998). La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de Metalurgia*, 34(3), 274–280. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1998.v34.i3.794>

Cayumil, R., & Adasme, M. (2019). Desafíos y estrategias de mejora en el manejo y procesamiento de e-

- waste. *RChD: Creación y Pensamiento*, 3(5), 1–12. <https://doi.org/10.5354/0719-837x.2018.49916>
- Chávez, T. (2017). “Estudio de la factibilidad técnica y económica para el diseño de una planta de extracción de minerales estratégicos a partir de pasivos ambientales mineros.” Universidad Técnica Federico Santa María. Retrieved from <http://www.rsc.org/periodic-table/element/27/cobaltRSC>.
- Chen, L., Tang, X., Zhang, Y., Li, L., Zeng, Z., & Zhang, Y. (2011). Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy*, 108(1–2), 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.010>
- Cheng, C. Y., Barnard, K. R., Zhang, W., & Robinson, D. J. (2011). Synergistic solvent extraction of nickel and cobalt: A review of recent developments. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29(5–6), 719–754. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.595636>
- Cheng, C. Y., Barnard, K. R., Zhang, W., Zhu, Z., & Pranolo, Y. (2016). Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.06.002>
- Chilean Cobalt Corp. (2018). *Chilean Cobalt Corporation, Genlith Inc. Subsidiary, Acquires Rights to Historic Cobalt Producing region Carrizal Alto*. Retrieved from <https://www.genlith.com/news/company-update-0>
- Cipriani, P., Marruzzo, G., Piga, L., & Pochetti, F. (1997). Thermal behaviour of mixtures of an alunite ore with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub>. *Termochimica Acta*, 294, 139–146.
- Cochilco. (2017). *Proyección de la Producción Esperada de Cobre en Chile 2017 - 2028*. Santiago. <https://doi.org/N°284621>
- Cochilco. (2018). *Producción Chilena de Cobre por Producto Anual*. Santiago. Retrieved from <https://www.cochilco.cl/Paginas/Estadisticas/Bases de Datos/Producción-Minera.aspx>
- Coudurier, L., Hopkins, D. W., & Wilkomirsky, I. (2013). *Fundamentals of Metallurgical Processes*. (D. W. Hopkins, Ed.), *Fundamentals of Metallurgical Processes* (Vol. 27). PERGAMON PRESS. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080325361500162>
- CRM, C. R. M. (2015). *General Position Statement*. Retrieved from <http://criticalrawmaterials.org/about-us/>
- Crundwell, F., Moats, M., Ramachandran, V., Robinson, T., & Davenport, W. G. (2011). *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*.
- CYTEC. (2008). CYANEX 272 Extractant. *Construction Materials*, 16.
- Cytec Industries. (2010). *Mining Chemicals Handbook*. (W. Thomas, Ed.), *Cytec Industries Inc., Wayne, NJ* (2010 Editi).
- Daneshpajoo, S., & Mozdianfard, M. (2018). Investigation of kinetics and mechanism of the sulfating roasting process of chalcopyrite concentrate for water-leaching, 50(L), 310–318.
- DIDEVAL. (2019). Ficha Técnica: Cal viva. Santiago.
- Donaldson, J., & Beyersmann, D. (2012). Cobalt and Cobalt Compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of*

- Industrial Chemistry* (Vol. 9, pp. 467–497). [https://doi.org/10.1002/14356007.a07\\_281.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a07_281.pub2)
- Dorella, G., & Mansur, M. B. (2007). A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. *Journal of Power Sources*, 170(1), 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.025>
- Ecoprensa S.A. (2019). Cobalto - Precio. Retrieved from <https://www.eleconomista.es/materia-prima/Cobalto>
- Ellingham, H. J. T. (1944). Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes. *J. Soc. Chem. Ind*, 63, 125–133.
- European Commission. (2015). *Report on Critical Raw Materials for the EW. Cultural Heritage in International Investment Law and Arbitration*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139828598.008>
- Fatmehsari, D. H., Alamdari, E. K., & Sadrnezhad, S. K. (2007). Leaching recovery of zinc, cobalt and manganese from zinc purification residue, (January 2014).
- FENERCOM. (2013). *Guía del Vehículo Eléctrico*. (Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid, Ed.). Madrid: Ministerio de Industria, Turismo y Comercio - Gobierno de España. Retrieved from <https://www.fenercom.com/>
- Ferron, C. J., & De Cuyper, J. (1992). The recovery of copper and zinc from a sulphide concentrate using sulphate roasting, acid leaching and solution purification. *International Journal of Mineral Processing*, 35, 225–238.
- Fourie, A. B. (2012). Perceived and realized benefits of paste and thickened tailings for surface deposition. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 112(11), 919–926.
- Freud, S. (2013). *Psicología de las masas y análisis del yo*. FV Éditions.
- Fuentes, V. (2018). El coche eléctrico y sus baterías tienen un gran problema: la guerra por el cobalto. Retrieved from <https://www.xataka.com/automovil/coche-ectrico-sus-baterias-tienen-gran-problema-guerra-cobalto>
- Gao, Z., Wu, Z., & Zheng, M. (2016). Effect of Blast Furnace Sludge on SO<sub>2</sub> Emissions from Coal Combustion. *Energy and Fuels*, 30(4), 3320–3330. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02986>
- Garay, V., & Cantallops, J. (2019). *Informe Mercado de Minerales: Perspectivas 2019*. Retrieved from <https://www.cochilco.cl/Mercado de Metales/informe Mercado de Minerales 2019.pdf>
- García, V. (2017). *Estudio preliminar de laboratorio para el tratamiento de un concentrado de cobre alto en arsénico mediante tostación sulfatante*.
- Gaskell, D. (2013). *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. (R. H. BedFord, Ed.) (Fourth). London: Taylor & Francis.
- George, M. W. (2018). Arsenic. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*, (703), 24–25.
- Goñi A., C. A. (1999). *Estudio del Efecto de la Temperatura en la Tostación-Lixiviación de Eje de Cobre*. Universidad de Concepción.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy* (Vol. I–IV). WILEY-VCH.

- Herrera, C., Muñoz, J. F., & Casas, J. M. (2003). Aglomeración y lixiviación en lecho fijo de colas de proceso de flotación de cobre a escala de laboratorio. *Revista de Metalurgia*. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2003.v39.i5.346>
- Ingraham, R. (1964). Hemochemistry of the Co-S-O System from 950 to 1200°K. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 3(3), 221–234. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1964.3.3.221>
- Ingraham, T., & Kerby, R. (1967). Roasting in extractive metallurgy: A thermodynamic and kinetic review, 6(2).
- Jerez, O., Ruiz, M., & Padilla, R. (2010). Efecto Catalítico de Pirita y Sulfato Ferroso en la Lixiviación ácida a Presión de Enagita.
- Johnson, V. S., White, R. J., Dann, S. E., & Hellgardt, K. (2004). Structural investigation of the high-temperature oxidation of bismuth sulfide using TPO-MS and in situ X-ray diffraction techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(12), 3127–3132.
- Kang, J., Senanayake, G., Sohn, J., & Shin, S. M. (2010). Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>
- King, M., Davenport, W., & Moats, M. (2013). *Sulfuric Acid Manufacture: Analysis, Control and Optimization* (2nd ed.). Elsevier Ltd.
- Kursun, I. (2009). Particle size and shape characteristics of kemerburgaz quartz sands obtained by sieving, laser diffraction, and digital image processing methods. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 30(4), 346–360. <https://doi.org/10.1080/08827500903149659>
- Lara, J. S., Tosi, A., & Altimiras, A. (2018). Materias primas críticas y complejidad económica en América Latina. *Apuntes Del Cenés*, 37(65), 15–51. <https://doi.org/10.19053/01203053.v37.n65.2018.5426>
- Lavorato, G. (2016). *Nanopartículas Magnéticas Multicomponentes: Diseño, Fabricación y Propiedades*. Universidad Nacional de Cuyo.
- Liu, K., Chen, Q., Hu, H., Yin, Z., & Wu, B. (2010). Pressure acid leaching of a Chinese laterite ore containing mainly maghemite and magnetite. *Hydrometallurgy*, 104(1), 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.008>
- López, A., Pérez, C., & López, F. A. (2010). Adsorción de metales pesados sobre lodos de horno alto. *Revista de Metalurgia*, 34(Extra), 164–168. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1998.v34.iextra.731>
- Mallea, R. (2013). Identificar Elementos de Valor en Residuos Mineros (relaves) y Evaluar su Recuperación como Productos Comerciales. *Cámara Chileno-Alemana de Comercio e Industria - CAMCHAL*, 227.
- Mantuano, D. P., Dorella, G., Elias, R. C. A., & Mansur, M. B. (2006). Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, 159(2), 1510–1518. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.056>
- Mediavilla, M. J. (2014). Meteorización Química. *Enseñanza de Las Ciencias de La Tierra*, 2014, 230–238.



- Millán, L. (2018). Battery Boom Revives World War II Cobalt Mines. Retrieved from <https://www.bloomberg.com/news/features/2018-08-14/battery-boom-spurs-quest-to-resurrect-world-war-ii-cobalt-mines>
- MILWHITE. Adsorbentes de micotoxinas elaborados de arcillas (2019). Retrieved from <https://milwhite.com/es/noticias/gaceta-de-milwhite-octubre-2015/#prettyPhoto>
- Minera Valle Central. (2018). Minera Valle Central: Procesos, Extracción de Relaves. Retrieved from <http://www.mineravallecentral.cl/proceso-cobre-molibdeno.htm>
- MOP. (1969). Cemento – Terminología , clasificación y especificaciones generales. In *Normas Chilena Oficial NCh148.Of68*. Ministerio de Obras Públicas y Transportes.
- Moreno, I. (2018a). *Baltum Minería, Chilean Cobalt Corp. Subsidiary, signs memorandum of understanding with ENAMI*. Retrieved from [https://www.chileancobaltcorp.com/hubfs/PDFs/Genlith Inc News Release - ENAMI.pdf?t=1534449461468&\\_\\_hstc=234456129.09b42ec74e5e11e47d3b32123d914778.1530868519604.1534811024488.1534982850911.3&\\_\\_hssc=234456129.134577.1534982850911&\\_\\_hsfp=3533436572](https://www.chileancobaltcorp.com/hubfs/PDFs/Genlith%20Inc%20News%20Release%20ENAMI.pdf?t=1534449461468&__hstc=234456129.09b42ec74e5e11e47d3b32123d914778.1530868519604.1534811024488.1534982850911.3&__hssc=234456129.134577.1534982850911&__hsfp=3533436572)
- Moreno, I. (2018b). Cobalto en Chile.
- Mujumdar, A. S. (2015). *Handbook of Industrial Drying*. (Taylor & Francis Group, Ed.), *Drying Technology* (Fourth Edi, Vol. 6). London. <https://doi.org/10.1080/07373938808916399>
- Myung, S., Hyoung, N., & Soo, J. (2005). Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, *79*, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.004>
- Natesan, K., & Philbrook, W. O. (1969a). Oxidation Kinetic Studies of Zinc Sulfide in a Fluidized Bed Reactor. *Metallurgical Transactions*, *1*.
- Natesan, K., & Philbrook, W. O. (1969b). Oxidation kinetic studies of zinc sulfide pellets. *TRANS MET SOC AIME*, *245(10)*, 2243–2250.
- Nicholas, L. (2017). Stanton deposit keeps on giving for Northern Cobalt. Retrieved from <https://smallcaps.com.au/stanton-deposit-northern-cobalt/>
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., & Nordberg, M. (2015). *Handbook on the Toxicology of Metals* (Fourth Edi, Vol. I). ELSEVIER. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00059-7>
- Ojea, L. (2019). China controla ya las minas de cobalto de África: lo siguiente, el mercado de las baterías. Retrieved from <https://elperiodicodelaenergia.com/china-quiere-controlar-las-minas-de-cobalto-para-dominar-el-mercado-de-las-baterias/>
- Outotec. (2008). HSC Chemistry. Retrieved from <http://www.hsc-chemistry.com/>
- Padilla, R., & Ruiz, M. C. (2015). Behavior of arsenic, antimony and bismuth at roasting temperatures. In *Drying, Roasting, and Calcining of Minerals* (pp. 43–50). Springer.
- Palperi, M., & Aaltonen, O. (1971). Sulfatizing Roasting and Leaching of Cobalt Ores at Outokumpu Oy. *Jom*,

23(2), 34–38. <https://doi.org/10.1007/BF03355685>

- Payne, J., & Zhdannikov, D. (2019). El control chino del suministro de cobalto es un riesgo para la industria automotriz: Glencore. Retrieved from <https://lta.reuters.com/articulo/businessNews/idLTAKBN1GW2DV-OUSLB>
- Perry, R., & Green, D. (2008). *Perry's Chemical Engineers: Handbook* (8th ed.). The McGraw-Hill Companies, Inc. <https://doi.org/10.1036/0071511245>
- Programa Alta Ley. (2018). Programa "Identificación, Cuantificación y Extracción (Bio) Tecnológica de Minerales/Elementos de Valor Contenidos en Depósitos de Relaves." Retrieved from <http://programaaltaley.cl/proyectos/programa-identificacion-cuantificacion-y-extraccion-bio-tecnologica-de-minerales-elementos-de-valor-contenidos-en-depositos-de-relaves/>
- Punitaqui, M. A. de. Data confidencial de Compañía Minera Altos de Punitaqui (2018).
- Rogozhnikov, D. A., Tropnikov, D. L., Mamyachenkov, S. V., & Dizer, O. A. (2017). Improvement of Sulfatizing Roasting of Refractory Copper-Zinc Sulphide Raw Material, *61*(8), 92–97. <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0553-2>
- Rojas, N. (2014). *Balances de Masa y Energía en Secado Indirecto de Concentrado de Cobre en Fundición Chagres*.
- Romero, A. A., & Flores, S. L. (2010). La influencia de la velocidad de agitación en la lixiviación dinámica de minerales alterados. In *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG* (Vol. 12, pp. 133–140).
- Sargsyan, L. Y., & Hovhannisyán, A. M. (2010). Roasting of the sulfide-zinc concentrate with predominant obtaining of sulfate roast for effective leaching. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, *51*(3), 212–216. <https://doi.org/10.3103/S106782121003003X>
- Schlesinger, M., King, M., Sole, K., & Davenport, W. (2011). *Extractive Metallurgy of Copper* (Fifth).
- Schwarz, M. (2018). *Drilling Results - Wollgorang Cobalt Project, by Northern Cobalt*. Retrieved from <https://northerncobalt.com.au/assets/ASX-Releases-PDFs/ea3ea72315/20180725-N27-First-drilling-results-2018.pdf>
- Seetharaman, S. (2005). *Fundamentals of metallurgy*. Woodhead Publishing Limited and.
- SERNAGEOMIN. (2016a). Guía para el cumplimiento de DS248 Depósitos de relaves bajo producción de 5000 tpm, 53.
- SERNAGEOMIN. (2016b). Resumen de la Situación de los relaves en Chile y Estabilidad Química de Depósitos de Relaves. *Departamento de Depósitos de Relaves SERNAGEOMIN*. Retrieved from [www.sernageomin.cl/wp-content/.../Situacion-de-los-relaves-mineros-en-Chile.pdf%0A](http://www.sernageomin.cl/wp-content/.../Situacion-de-los-relaves-mineros-en-Chile.pdf%0A)
- SERNAGEOMIN. (2018a). Catastro de Depósitos de Relaves en Chile. Retrieved from <http://www.sernageomin.cl/datos-publicos-deposito-de-relaves/>
- SERNAGEOMIN. (2018b). *Geoquímica de Superficie de Depósitos de Relaves de Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería Subdirección de Minería Departamento de Depósitos de Relaves*. Retrieved

from <http://www.sernageomin.cl/datos-publicos-deposito-de-relaves/>

- SERNAGEOMIN. (2019). *Datos de Geoquímica de Depósitos de Relaves de Chile (actualización: 24/01/2019)*. Retrieved from <http://www.sernageomin.cl/datos-publicos-deposito-de-relaves/>
- Solberg, C., & Hansen, S. (2001). Dissolution of  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  and precipitation of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - A kinetic study by synchrotron X-ray powder diffraction. *Cement and Concrete Research*, 31(4), 641–646. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00464-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00464-1)
- Stephens, F. M. (1953). The fluidized-bed sulfate roasting of nonferrous metals. *Chemical Engineering Progress*, 49(9), 455–458.
- Su, Z., Zhang, Y., Liu, B., Chen, J., Li, G., & Jiang, T. (2016). Effect of  $\text{CaCO}_3$  on the Gaseous Reduction of Tin Oxide Under  $\text{CO-CO}_2$  Atmosphere. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(3), 179–186. <https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1168414>
- Sun, L., & Qiu, K. (2011). Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>
- Theys, F. (1959). Copper-Cobalt Sulfide Concentrates, (February 1958), 1957–1959.
- Thoumsin, F., & Coussement, R. (1964). Fluid-Bed Roasting Reactions of Copper and Cobalt Sulfide Concentrates, (October), 1962–1965.
- Townley, B., Díaz, A., & Luca, R. (2017). Estado del arte y potenciales recursos Co y Mn en Chile, 55.
- Townley, B., Díaz, A., & Luca, R. (2018). *Evaluación de potenciales recursos primarios o subproductos de Co y Mn en Chile*.
- Tsakiridis, P. E., & Agatzini, S. L. (2004). Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301. *Hydrometallurgy*. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00180-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00180-4)
- Tudor, P. (2018). Cobalt. Retrieved from <http://criticalrawmaterials.org/cobalt/>
- U.S. Geological Survey. (2017). *Mineral Commodity Summaries - Cobalt*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.
- U.S. Geological Survey. (2018a). Draft Critical Mineral List—Summary of Methodology and Background Information—U.S. Geological Survey Technical Input Document in Response to Secretarial Order No. 3359.
- U.S. Geological Survey. (2018b). *Mineral Commodity Summaries - Cobalt*. Retrieved from <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/mcs-2018-cobal.pdf>
- U.S. Geological Survey. (2019). *Mineral Commodity Summaries. Mineral Commodity Summaries*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.
- UNAB. Laboratorio de Análisis de Sólidos de la Universidad Andrés Bello (2019). Retrieved from <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/>

- Vignes, A. (2011). *Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes*. (WILEY, Ed.). Eastborne. <https://doi.org/10.15713/ins.mmj.3>
- Walker, P., & Sheikholeslami, R. (2003). Assessment of the effect of velocity and residence time in CaSO<sub>4</sub>precipitating flow reaction. *Chemical Engineering Science*, 58(16), 3807–3816. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00268-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00268-9)
- Yorio, C., Betancourt, E., Vivas, R., & Rus, J. (2006). Estudio de la extracción de Ni , Co y Fe en lateritas por medio de lixiviación ácida en columnas. *Revista de Metalurgia*, 42, 41–48. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2006.v42.i1.5>
- Yu, D. (2014). *Fluidized Bed Selective Oxidation and Sulfation Roasting of Nickel Sulfide Concentrate*. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*  
*Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9959-9>
- Zhang, W., & Cheng, C. Y. (2007). Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*, 89(3–4), 137–159. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.08.010>
- Zhao, Y., Li, L., Cui, Y., Hou, Y., & Liang, H. (2015). Recovery of Copper from Copper Sulfide Concentrate by Sulfation Roasting. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, 04(02), 9–13. <https://doi.org/10.4236/ijnm.2015.42002>
- Zubryckyj, N., Saskatchewan, F., Evans, D., & Mackiw, V. (1968). Promotion Agents in the Sulphation of Oxidized Nickel and Cobalt Bearing Ores. *United States Patent: Nro. 3.367.740*.

