

## Evaluación a Nivel Piloto de la Selectividad Cobre/Fierro de los Reactivos Extractantes LIX 984 y LIX 9422

P. Tapia <sup>1</sup>; O. Pérez <sup>1</sup>, S. Salazar <sup>1</sup>

1. Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama

---

### Resumen

Este trabajo presenta el estudio selectivo cobre/ferro de los reactivos extractantes LIX 9422 y LIX 984. Se efectuaron pruebas pilotos, simulando condiciones de operación de la planta industrial. El trabajo se dividió en dos ciclos de pruebas. El primer ciclo con una serie de seis pruebas, consideró constante la concentración de cobre y el pH de la solución rica, estudiándose las fases orgánicas A y B en estado puro y en proporciones de mezclas con fase orgánica C. Siendo A y B fases orgánicas preparadas con reactivo extractante fresco, mientras que la fase C fue obtenida desde la planta industrial, donde las fases orgánicas A y C contienen el extractante LIX 984 y la fase orgánica B el extractante LIX 9422, todas en una concentración de 12% (v/v). De las selectividades obtenidas del primer ciclo se concluye que el LIX 9422, muestra una selectividad cobre / fierro muy similar al LIX 984. Un segundo ciclo de pruebas realizado sólo con fase orgánica C, variando la concentración de cobre y el de pH en la solución rica. Con concentraciones de cobre de 4,0 g/L se obtuvieron selectividades cercanas a 900, donde la variable pH no fue determinante para lograr aumentos en ella, mientras que concentraciones de 3,0 g/L de cobre muestran una reducción significativa en la selectividad, con valores próximos a 300, observándose un leve aumento de la selectividad cobre / fierro, en la medida que el pH de la solución rica descende.

**Palabras claves:** Extractante, selectividad, extracción por solventes (SX), orgánico.

---

### Abstract

This work presents the selective study copper/iron of extractants reagents LIX 9422 and LIX 984. Tests pilots were made, simulating conditions of operation of the industrial plant. The work was divided in two cycles of tests. The first cycle with a series of six tests, considered constant the copper concentration and pH of the rich solution, studying the organic phases A and B in pure state and proportions of mixtures with organic phase C. Being A and B organic phases prepared with fresh extractant reagent, whereas C phase was obtained from the industrial plant, where the organic phases A and C contain extractante LIX 984 and organic phase B extractante LIX 9422, all in a concentration 12% (v/v). Of the obtained selectivities of the first cycle one concludes that LIX 9422, shows a selectivity copper/iron very similar to LIX 984. A second cycle of tests made only with organic phase C, modifying the copper concentration and the one of pH in the rich solution. With copper concentrations of 4,0 g/L selectivities near 900 were obtained, where the variable pH was not determining to obtain increases in her, whereas concentrations of copper of 3,0 g/L show a significant reduction in the selectivity, with values next to 300, being observed a slight increase of the selectivity copper/iron, in the measurement that pH of the rich solution descends.

## 1. Introducción

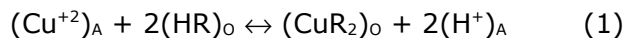
La disolución de impurezas en la lixiviación hace inevitable la purificación de las soluciones como etapa previa a la electroobtención.

El proceso de extracción por solventes (SX) se entiende como un proceso de purificación y concentración de soluciones basada en la separación del elemento desde la solución rica por un medio de un extractante también líquido, quedando así las soluciones aptas para su posterior tratamiento de precipitación electrolítica y comercialización directa del cátodo producido (1).

La aplicación de SX en la industria del cobre ha posibilitado el beneficio de menas oxidadas de cobre de muy baja ley que por métodos tradicionales sería antieconómico de tratar, cuyas soluciones ricas diluidas ( $\approx 4\text{g/L Cu}^{+2}$ ) y/o con alto nivel de impurezas pasan por SX, obteniéndose soluciones concentradas y puras ( $\approx 50\text{g/L Cu}^{+2}$ ), aptas para electroobtención. Además, permite extraer el cobre desde soluciones que contienen otros valores recuperables.

En la lixiviación se produce además la disolución de una serie de impurezas tales como  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ , etc., que en general afectan negativamente las posteriores etapas del proceso.

El proceso de extracción por solvente se basa en una reacción reversible de intercambio iónico entre dos fases inmiscibles, la fase orgánica (reactivo o extractantes) y la fase acuosa la reacción general es la siguiente:



El sentido de la reacción está controlado por la acidez (pH) de la solución acuosa.

En la primera "etapa Extracción", la solución impura de lixiviación, con baja acidez, (pH entre 1,4 y 1,9) se contacta en mezcladores con la fase orgánica de muy bajo contenido en cobre (orgánico descargado). Debido a la baja acidez de la solución acuosa, la reacción (1) se desplaza hacia la derecha, obteniéndose después que ambas soluciones han pasado por todas las etapas de extracción, una fase orgánica con alto contenido en cobre (orgánico cargado) y una fase acuosa (refino

) que ha entregado gran parte del cobre que contenía a la fase orgánica (2).

En las etapas de extracción se transfiere parte del cobre de la fase acuosa al orgánico. Dado que los extractantes que se utilizan son selectivos para el cobre, las impurezas permanecen en la solución acuosa ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.) El refino es retornado a lixiviación. Cabe destacar que por cada 1 gpl de  $\text{Cu}^{+2}$  que se transfiere al orgánico, se regenera en la solución acuosa 1,54 gpl de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,2).



En la segunda etapa "Reextracción" el orgánico cargado obtenido en la etapa de extracción se contacta con el electrolito pobre en cobre, pero alto en ácido que retorna desde electroobtención a SX. Debido a la alta acidez del electrolito (170 a 180 g/L en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 35 a 38 g/L en  $\text{Cu}^{+2}$ ), se produce la reacción inversa, es decir, el cobre de la fase orgánica es transferido a la fase acuosa. De las etapas de reextracción se obtienen 2 soluciones: un orgánico descargado, que es enviado a las etapas de extracción para iniciar un nuevo ciclo y un electrolito cargado (150 a 160 g/L en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 45 a 55 g/L en  $\text{Cu}^{+2}$ ), que es enviado a la etapa de electroobtención.



Los reactivos "extractantes" son los que hacen posible la funcionalidad del proceso de extracción por solvente del cobre y que juntos al diluyente forman la fase orgánica extractante, son compuestos orgánicos fabricados específicamente para este proceso.

En el caso de la extracción de cobre se emplean como tales, reactivos orgánicos formadores de quelato, del tipo de las alfa - hidroxioximas. Estos compuestos tienen fuerte poder selectivo de unión a iones  $\text{Cu}^{+2}$ , que por ello pueden ser extraídos de la solución. Los complejos quelatos resultantes presentan la mayoría de las veces estructuras de tipo anular con un átomo de nitrógeno. La formación de estos complejos va aparejada en la extracción de cobre a la reacción de intercambio de iones entre los iones de  $\text{Cu}^{+2}$  y

los átomos de hidrógeno de un compuesto orgánico.

Para el tratamiento de las soluciones de cobre se emplean reactivos altamente selectivos para éste, como los reactivos de la conocida serie LIX y otros cuyo poder de extracción para el cobre, relativo a otros iones es muy fuerte.

El extractante usualmente suele estar mezclado en una cierta proporción con un diluyente y en muchas ocasiones lleva un tercer componente o modificador para mejorar la separación de fases. Generalmente el diluyente suele ser un hidrocarburo u otra sustancia inmiscible con el agua, desde el punto de vista químico puede afectar a la solubilidad y a la cinética de extracción, así como al punto de equilibrio de extracción, además puede condicionar los tiempos de retención para el proceso de extracción y, por lo tanto, la cantidad de extractante necesario. El kerosene ha sido el diluyente más utilizado (2).

El diluyente, en ciertas ocasiones, por sí solo, no es suficiente para evitar ciertos problemas en la separación de fases, y entonces se añade un tercer componente para evitar la formación de una tercera fase. Este componente se llama modificador y su función es facilitar la separación de fases.

Los modificadores de equilibrio son compuestos orgánicos polares, generalmente alcoholes de cadena. Si la proporción de modificador presente es muy alta, a menudo se afectan adversamente algunas propiedades físicas o características del reactivo por ejemplo viscosidad y generación de atrapamientos (3).

El término selectividad en plantas de extracción por solvente actualmente está asociado a la coextracción del ión férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ), si bien es cierto que en la etapa de electroobtención este ión es beneficioso para obtener una buena calidad del depósito a niveles de concentración de 1,5 a 2,0 g/L, es también fuente importante en la disminución de la eficiencia de la corriente (4).

Al mezclarse dos fases inmiscibles, una de ellas debe encontrarse dispersa en la otra. La continuidad tiene gran importancia en los arrastres físicos de una fase en la otra después de la separación, lo que se llama contaminación.

Cuando la fase acuosa se encuentra dispersa en la fase orgánica se produce una Continuidad Orgánica, mientras que una Continuidad Acuosa se produce cuando la fase orgánica se encuentra dispersa en la fase acuosa..

En las etapas en que el orgánico pasa de extracción a reextracción y viceversa, es recomendable operar con continuidad acuosa. (5)

Las variables que controlan la coextracción del ión férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) son: Tipo de extractante, concentración del extractante, pH y temperatura de la solución acuosa de alimentación a SX (PLS).

Debido a las altas concentraciones de iones  $\text{Fe}^{+3}$ , en la nave electrolítica, producto de arrastres de solución acuosa y a la coextracción de este ión en la etapa de extracción por solvente, es que se realizó una serie de pruebas a nivel de planta piloto con un nuevo reactivo denominado LIX 9422, el cual dentro de sus principales características muestra una alta selectividad Cu/Fe y una elevada extracción de cobre en pruebas pilotos realizadas en otras faenas mineras, en comparación con el extractante LIX 984, utilizado en la planta industrial.(6)

## 2. Metodología

Las pruebas experimentales fueron realizadas en dos plantas pilotos perteneciente a la empresa Cognis.

Las soluciones acuosas utilizadas para realizar las distintas pruebas, corresponden a solución rica, electrolito agotado y electrolito sintético.

La solución rica utilizada proviene desde la alimentación a la nave de extracción por solventes (SX) de la planta industrial, así como el electrolito pobre el que fue obtenido desde el estanque de electrolito agotado.

Para acondicionar las fases orgánicas frescas se preparó un electrolito sintético de 35 g/L en cobre y 180 g/L en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  preparado a partir de los siguientes reactivos: sulfato de cobre pentahidratado, sulfato ferroso, ácido sulfúrico al 98 % de pureza y agua desmineralizada.

La fase orgánica de planta (fase C) se obtuvo desde un estanque de orgánico cargado, proveniente de la etapa de extracción, mientras las fases orgánicas frescas fueron preparadas a partir del extractante LIX 984 y

extractante LIX 9422, donde el LIX 984, es un extractante sin modificador de fases con 50% de nonylalldoxima y 50% de cetoxima, con buen performance para soluciones rica de  $\text{pH} > 1,3$  rápida cinética y buenas condiciones físicas de separación de fases. La carga máxima que alcanza varía entre 5,1 a 5,4 g/L en cobre para una concentración de 10% v/v en base normal.

El LIX 9422, es un extractante que contiene un 50% de cetoxima y 50% de LIX 664N, que es una nonilalldoxima con modificador de fases. La carga máxima que alcanza varía entre 5,5 a 5,9 g/L en cobre para una concentración de 10% v/v. Está formulado para proveer una alta selectividad cobre- hierro.

Los extractantes LIX 984 y LIX 9422 fueron diluidos con diluyente SCAID 103, en la misma concentración volumétrica del orgánico de planta (12 % v/v). Preparadas las fases orgánicas frescas, se contactaron con solución rica de planta y electrolito sintético de 35 g/L de cobre y 180 g/L en ácido sulfúrico con una razón de fase de 1:1, durante tres minutos con agitación mecánica para obtener un orgánico descargado en cobre y hierro.

Posteriormente se determinó la carga máxima en ambas fases orgánicas utilizando un embudo decantador de 250 mL, con una razón de fase 1:1 efectuándose cinco contactos durante tres minutos cada uno, a un pH inicial de 1,8, la caracterización de la solución acuosa se indica en la tabla 1.

**Tabla 1:** Caracterización química de la solución acuosa

Elemento	Concentración [ g/L ]
Cobre	4.0
Hierro ( $\text{Fe}^{+3}$ )	3.0
Acido	3.5

En la tabla 2 se muestra el origen y concentración de las distintas fases orgánicas empleadas, mientras que en la tabla 3 se muestran las características más relevantes de los reactivos extractantes LIX 984 y LIX 9422.

**Tabla 2:** Origen y composición de las fases orgánicas utilizadas.

Fase orgánica	Extractante	Concentración [%] (v/v)	Origen
A	LIX 984	12	Fresco
B	LIX 9422	12	Fresco
C	LIX 984	12	Planta

Las plantas pilotos presentan similares características de diseño las que se muestran en la tabla 3. La figura 1 muestra una vista de ella.

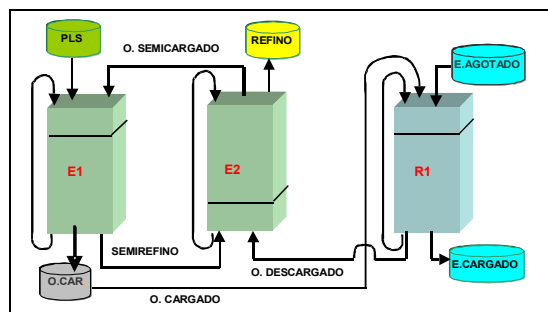
**Tabla 3:** Características de diseño de la planta piloto.

Volumen total	1386 mL
Volumen agitador	557 mL
Volumen decantador	829 mL
Capacidad	100 mL/min



**Figura 1:** Vista planta piloto

La configuración de trabajo de la planta piloto corresponde a 2E, 1S, es decir a dos etapas de extracción y una de reextracción. En la figura 2 se muestra la configuración de planta piloto.



**Figura 2:** Configuración planta piloto

Las condiciones para las pruebas están indicadas en las tablas 4,5 y 6.

**Tabla 4:** Flujos planta piloto

Fase	Flujos [mL/min]
Flujo solución rica	100
Flujo orgánico	105
Flujo electrolito agotado	30

**Tabla 5:** Razón O/A operacional global:

Etapas	Razón de fase
E1	0.95/1
E2	1.05/1
S	1.2/1

**Tabla 6:** Caracterización de las condiciones de operación.

Acuoso Continuo	E1
Orgánico Continuo	E2,S
Velocidad de agitación	1750 rpm
Solución rica de planta	rango 3,05-4,0 g/L Cu <sup>+2</sup>
pH solución rica	1,7 a 1,8
Electrolito agotado	175-180g/L ácido, 3,6-3,8 g/L Cu <sup>+2</sup> .
Temperatura	Ambiente,aprox.20°C

El programa considera un total de doce pruebas para la evaluación de la selectividad cobre/ferro las cuales se dividen en dos grupos.

En un primer ciclo se realizaron seis pruebas de extracción, con una solución rica única, indicada en tabla 7, las dos primeras se realizaron con fase orgánica fresca y las últimas cuatro pruebas con diferentes mezclas de fases orgánicas, según se indica en tabla 8.

**Tabla 7:** Parámetros operacionales de las pruebas

Cobre en solución rica	3,1-3,4 g/L
pH en solución rica	1,8

**Tabla 8:** Primer ciclo de pruebas experimentales.

Fase s	Proporciones de mezclas fases orgánicas (%)					
	1	2	3	4	5	6
A	100	0	20	0	50	0
B	0	100	0	20	0	50
C	0	0	80	80	50	50

El segundo ciclo experimental, considera un total de seis pruebas, con diferentes concentraciones de cobre y pH en la solución rica, en la tabla 9 se muestran los parámetros operacionales. En estas pruebas se utilizó fase orgánica C (planta).

**Tabla 9:** Condiciones de operación del segundo ciclo experimental.

Variable	Prueba					
	7	8	9	10	11	12
Conc.cobre(g/L)	4,0	3,0	4,0	3,0	4,0	3,0
pH	1,4	1,4	1,6	1,6	1,8	1,8

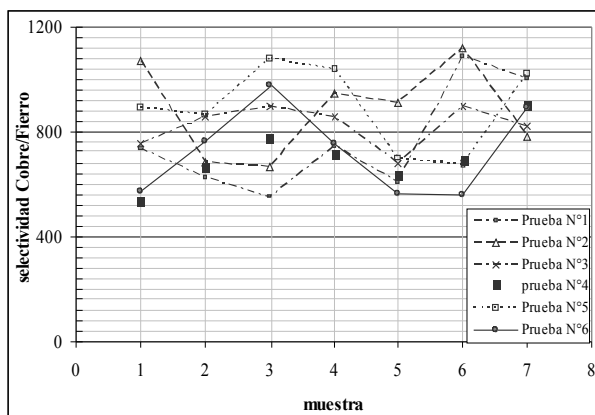
### 3. Resultados

Se presenta a continuación la discusión de los resultados experimentales obtenidos en las diferentes pruebas realizadas a nivel de planta piloto.

En la figura 3 se observa el comportamiento de la selectividad durante el desarrollo de cada prueba, las variaciones que se aprecian en la selectividad se deben a las variaciones que se experimentan durante la prueba en las concentraciones de cobre así como en la concentración de férrico tanto en el orgánico cargado así como en el orgánico descargado, esto debido fundamentalmente a las variaciones que se presentan en la planta industrial desde donde proviene la solución rica, las selectividades más altas se logran cuando se producen diferencias reducidas de férrico entre orgánico cargado y el descargado así como grandes diferencias entre los contenidos de cobre en estas fases.

Para medir el efecto global por prueba estos resultados parciales fueron promediados, donde la tabla 10 así como la figura 4 muestran los promedios alcanzados en la selectividad cobre/ferro en estas pruebas experimentales, observándose que los mejores resultados se alcanzan para la prueba N°5

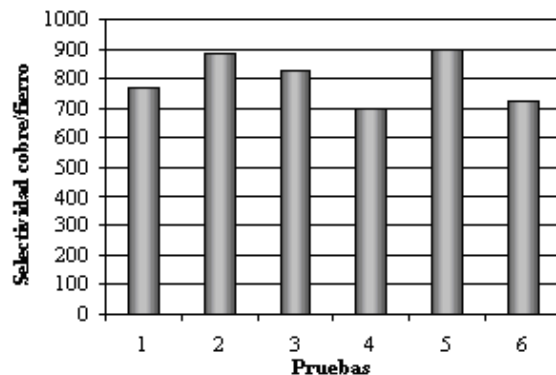
(897), es decir con una mezcla 50% fase orgánica A – 50% fase orgánica C en ambas el extractante corresponde al LIX 984 , resultado que supera levemente al alcanzado en la prueba N°2 (884), 100% fase orgánica B preparada con el extractante LIX 9422. En forma general en este ciclo de pruebas los resultados promedios de selectividad varían entre 700 y 900 aproximadamente.



**Figura 3:** Comportamiento de la selectividad durante el desarrollo de cada prueba.

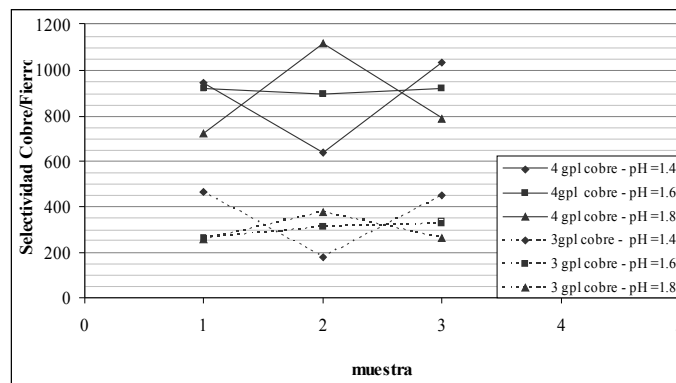
**Tabla 10:** Resultados promedios primer ciclo pruebas experimentales.

variable	unidad	Prueba					
		1	2	3	4	5	6
Fase A	%v/v	100	0	20	0	50	0
Fase B	%v/v	0	100	0	20	0	50
Fase C	%v/v	0	0	80	80	50	50
pH soluc. rica		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Cu <sup>+2</sup> Orgánico <sub>c</sub>	g/L	5.34	4.78	5.49	5.25	5.41	5.04
Fe <sup>+3</sup> Orgánico	ppm	4.21	3.99	6.47	7.22	5.39	6.24
Cu <sup>+2</sup> Orgánico <sub>D</sub>	g/L	2.48	1.53	1.93	1.79	1.89	1.63
Fe <sup>+3</sup> Orgánico <sub>D</sub>	ppm	0.32	0.23	2.13	2.20	1.35	1.35
Selectividad Cu <sup>+2</sup> /Fe <sup>+3</sup>		767	884	825	699	897	727



**Figura 4:** Resultados promedios de selectividad cobre-fierro, para primer ciclo de pruebas, con distintas mezclas de fases orgánicas.

En la figura 5 se aprecia que la disminución de la concentración de cobre de 4 a 3 g/L en la solución rica provoca notorias reducciones en la selectividad, esto debido al hecho que existe poco cobre a transferir dejando de esta manera oportunidad para que el orgánico ocupe esta capacidad en co extraer a su vez el ión férrico afectando inmediatamente a la selectividad

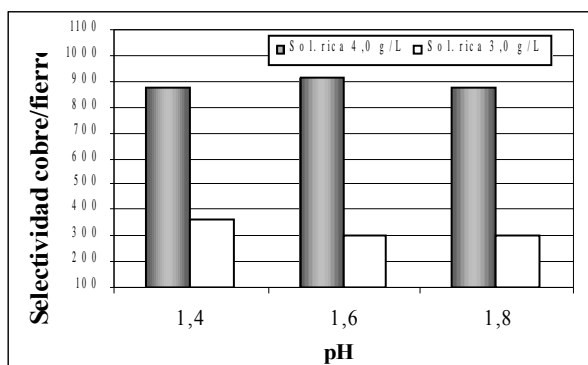


**Figura 5:** Resultados parciales en la selectividad, segundo ciclo de pruebas experimentales.

**Tabla 11:** Resultados promedios 2º ciclo pruebas experimentales.

variable	unidad	Prueba					
		7	8	9	10	11	12
pH soluc.rica		1.4		1.6		1.8	
Cu <sup>+2</sup> soluc.rica	g/L	4.0	3.0	4.0	3.0	4.0	3.0
Cu <sup>+2</sup> Orgánico	g/L	5.17	4.26	5.41	4.30	5.44	4.46
Fe <sup>+3</sup> Orgánico	ppm	6.31	11.26	6.56	11.87	6.73	12.46
Cu <sup>+2</sup> Orgánico	g/L	1.94	1.71	1.97	1.62	2.01	1.70
Fe <sup>+3</sup> Orgánico	ppm	2.43	2.76	2.78	2.89	2.67	2.91
Selectividad Cu <sup>+2</sup> /Fe <sup>+3</sup>		873	365	913	301	877	298

En la figura 6 se muestran los resultados promedios alcanzados en la selectividad para cada una de las pruebas, se observa que los mejores resultados se logran en todas aquellas pruebas donde la concentración de cobre en la solución rica corresponde a 4,0 g/L, se observa además que a un pH igual a 1,6 la selectividad alcanza su valor medio máximo.

**Figura 6:** Selectividad cobre/ferro promedio obtenida a diferentes pH, y concentraciones de cobre de 4,0 g/L y 3,0 g/L.

#### 4. Conclusiones

De los resultados obtenidos en ambos ciclos de pruebas experimentales se puede concluir lo siguiente:

De acuerdo al análisis de los resultados experimentales obtenidos para el primer ciclo de pruebas es posible concluir que las fases orgánicas frescas A y B que contienen los reactivos extractantes LIX 984 y LIX 9422 respectivamente, y la fase orgánica C, obtenida desde la planta industrial que

contiene el extractante LIX 984, presentan selectividades muy similares, mostrando leves diferencias cuando se modificaron las proporciones de mezclas entre ellos, según el programa de prueba. Además se concluye que los dos reactivos extractantes muestran selectividades que están muy por debajo de los valores que indican sus fichas técnicas, esto puede explicarse debido a la alta concentración de iones férrico en la solución rica, que alcanzan una concentración de 3,0 g/L, a tal condición de concentración se verifica en la fase orgánica una competencia directa e importante entre los iones cobre y hierro (férrico) contenidos en la solución rica. Desde el primer ciclo de pruebas, se demuestra que no se justifica un cambio del extractante a nivel industrial ya que el extractante LIX 984 presente en las fases orgánicas A y C, mezcladas en las mismas proporciones (prueba 2) presenta resultados muy similares a los obtenidos con el extractante LIX 9422 sin mezclarse (prueba 5), esto bajo las mismas condiciones experimentales, por lo que sería necesario efectuar estudios adicionales.

Para el segundo ciclo de pruebas, donde se utilizó únicamente fase orgánica C, los mayores valores de selectividad se lograron cuando la concentración de cobre en la solución rica fue de 4,0 g/L, con promedios cercanos a 900 y valores alrededor de 300 cuando se disminuye a 3,0 g/L, donde las transferencias de hierro hacia las fases orgánicas aumentan en forma significativa toda vez que disminuye la concentración de cobre en la solución rica, un aumento en el pH de la solución rica de 4,0 g/L de cobre, presenta un efecto muy leve en la

selectividad, por el contrario, al disminuir el pH cuando la solución rica contiene 3,0 g/L de cobre, se observa una leve tendencia al aumento en la selectividad.

## 6. Bibliografía

Álvarez M., "Arrastre de acuoso en orgánico en el proceso de extracción por solventes". Tesis Universidad de Atacama, 2001.

Reghezza A., "Extracción por solventes", Universidad de Concepción, 1987.

Olguín Y., "Evaluación técnica económica alternativa al reactivo extractante y diluyente en planta óxido Minera Escondida Ltda.", Tesis Universidad de Atacama, 2002.

Domic E., "Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones", 1º edición, Santiago-Chile, 2001.

Apuntes, Minera El Abra, Curso Extracción por solventes y electroobtención, 2000.

Ipinza J., "Fundamentos de biolixiviación, extracción por solventes y electroobtención del cobre", Universidad Arturo Prat, 2001.