



UNIVERSIDAD
DE ATACAMA

FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA

**LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE MIXTO DE ALTO CONSUMO DE
ÁCIDO SULFÚRICO UTILIZANDO CLORURO DE SODIO**

Trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos para obtener el Título de
Ingeniero Civil en Metalurgia.

Profesor guía: Dra. Rossana Sepúlveda Rivera.

Danko Andrés Moller Rojas.

Copiapó, Chile 2022.



UNIVERSIDAD
DE ATACAMA

FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA

**LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE MIXTO DE ALTO CONSUMO DE
ÁCIDO SULFÚRICO UTILIZANDO CLORURO DE SODIO**

Trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos para obtener el Título de
Ingeniero Civil en Metalurgia.

Profesor guía: Dra. Rossana Sepúlveda Rivera.

Tutor: Ing. Francisco Laferte.

Comisión: Dr. Jonathan Castillo Segura.

Mg. Juan Chamorro González.

Danko Andrés Moller Rojas.

Copiapó, Chile 2022.

LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE COBRE MIXTO DE ALTO CONSUMO DE ÁCIDO SULFÚRICO UTILIZANDO CLORURO DE SODIO

Este documento de Trabajo de Titulación fue aprobado por:

Nombre de la comisión	Calificación	Firma
Dra. Rossana Sepúlveda Rivera Departamento de Ingeniería en Metalurgia Universidad de Atacama Copiapó-Chile	6.9	
Dr. Jonathan Castillo Segura Departamento de Ingeniería en Metalurgia Universidad de Atacama Copiapó-Chile	6.5	
Mg. Juan Chamorro González Departamento de Ingeniería en Metalurgia Universidad de Atacama Copiapó-Chile	6.9	

Dra. Ana Rivera Varas
Directora Departamento de Ingeniería en Metalurgia

Resumen

En el presente trabajo de finalización de estudios se buscó estudiar la lixiviación clorurada de un mineral mixto de la planta Biocobre, que presentó una baja solubilidad para ser tratado por un método convencional usando ácido sulfúrico.

Según las investigaciones propuestas por varios autores respecto al tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados o mixtos, estos indicaron que la lixiviación ácida genera un fenómeno de “capa pasivante” que inhibe el contacto con el mineral con los agentes oxidantes como el ion férrico, pero que al adicionar iones cloruro al sistema permite superar esta capa y en consecuencia obtener una velocidad de disolución mucho más rápida.

En este estudio el mineral mixto recibe un pretratamiento de aglomerado utilizando únicamente 25 kg/ton ácido sulfúrico y 41 kg/ton de agua por un periodo de un día, posteriormente es puesto en columnas cortas (aproximadamente 50 cm de alto) para realizar una lixiviación de once días. De los resultados se obtuvo una recuperación de cobre de un 35%. En la segunda etapa se repitió la metodología anterior sólo que esta vez en la etapa de pretratamiento se utiliza en el mejor de los casos 19,8 kg/ton de cloruro de sodio sólido y 41 kg/ton de solución intermedia de riego, luego de una lixiviación por catorce días se alcanzó una recuperación de cobre cercana al 60%, concluyendo que el método es más efectivo que el método convencional, donde el pretratamiento y la adición de cloruro de sodio es clave.

La siguiente etapa consiste en lixiviación agitada mecánicamente durante siete horas utilizando solución intermedia, aplicada a muestras que presentan un pretratamiento de aglomerado y curado de siete, catorce y veintiún días, lo que permite estudiar variables como el tiempo de reposo del aglomerado, la dosificación de ácido sulfúrico y dosificación de cloruro de sodio. De esta prueba se obtuvo recuperaciones de cobre superiores al 60% utilizando 61,74 kg/ton de ácido sulfúrico, 18,4 kg/ton de cloruro de sodio, con una granulometría bajo 100 mallas ASTM, 21 días de reposo y un porcentaje de sólido de 30% para la prueba de agitación. Donde la variable más influyente fue el tiempo de reposo de veintiún días, comprobando la efectividad del método.

LIXIVIACIÓN CLORURADA – MINERAL MIXTO – PRETRATAMIENTO - LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS – LIXIVIACIÓN AGITADA MECÁNICA.

Abstract

In the present work of completion of studies, we sought to study the chloride leaching of a mixed mineral from the Biocobre plant, which presented a low solubility to be treated by a conventional method using sulfuric acid.

According to research proposed by several authors the regarding the hydrometallurgical treatment of sulfide or mixed ores, they indicated acid leaching generates a "passivating layer" phenomenon that inhibits contact with the mineral with oxidizing agents such as ferric ion, but when adding chloride ions to the system, this layer can be overcome and consequently a much faster dissolution rate can be obtained.

In this study, the mixed ore received an agglomerate pretreatment using only 25 kg/ton of sulfuric acid and 41 kg/ton of water for a period of one day. Then, it was placed in short columns (approximately 50 cm high) to perform an eleven-day leaching; the results showed a copper recovery of 35%. In the second stage, the previous methodology was repeated, but this time, 19.8 kg/ton of solid sodium chloride and 41 kg/ton of intermediate irrigation solution were used in the pretreatment stage in the best case. After a fourteen-day leaching, a copper recovery of close to 60% was achieved, concluding that the method is more effective than the conventional method, where the pretreatment and the addition of sodium chloride are keys.

The next stage consists of mechanically agitated leaching for seven hours using an intermediate solution, applied to samples with agglomerate pretreatment and curing for seven, fourteen and twenty-one days, which allows studying variables such as agglomerate resting time, sulfuric acid dosage, and sodium chloride dosage. From this test, copper recoveries higher than 60% were obtained using 61.74 kg/ton of sulfuric acid and 18.4 kg/ton of sodium chloride, with a particle size under 100 ASTM meshes, 21 days of rest, and a solid percentage of 30% for the agitation test. The most influential variable was the resting time of 21 days, proving the effectiveness of the method.

CHLORIDE LEACHING - MIXED ORE - PRETREATMENT - COLUMN LEACHING - MECHANICAL AGITATED LEACHING.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. MARCO INTRODUCTORIO.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivo General.	2
1.3 Objetivos específicos.	2
1.4 Motivación	2
1.5 Delimitaciones	2
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES DE LA EMPRESA	3
2.1 Descripción de la planta Biocobre	4
2.1.1 Recepción de minerales.....	4
2.1.2 Chancado primario	4
2.1.3 Chancado secundario y terciario	4
2.1.4 Planta de aglomeración	4
2.1.5 Planta de lixiviación	5
2.1.6 Área de pruebas metalúrgicas.....	6
2.1.7 Planta de extracción por solventes (SX).....	7
2.1.8 Planta de electro obtención (EW).....	8
CAPITULO III. MARCO TEÓRICO.....	10
3.1 Hidrometalurgia	10
3.2 Sistemas de lixiviación en pilas.	12
3.2.1 Descripción de procesos.....	12
3.2.2 Preparación de menas.....	12
3.2.3 Aglomeración y curado de menas.	13
3.2.4 Variables del proceso de aglomeración.....	14
3.3 Lixiviación de minerales oxidados de cobre en medio ácido.	18
3.3.1 Lixiviación de sulfuros.....	20
3.4 Importancia de la química de soluciones, de la termodinámica y de la cinética en hidrometalurgia.	23
3.5 Termodinámica de sistemas acuosos.	25
3.6 Elementos de cinética química aplicables en hidrometalurgia.	28
3.7 Lixiviación en medios clorurados.	53
3.8 Lixiviación de mineral de calcopirita con altas concentraciones de cloruro.	66
3.9 Lixiviación de la calcosina en medios de cloruro	74

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA.....	85
4.1. Obtención, preparación y análisis de la muestra.	85
4.1.1 Análisis mineralógico.	85
4.1.2 Análisis químico.	85
4.1.3 Humedad de impregnación	85
4.2. Diseño columnas	86
4.2.1 Diseño experimental.	86
4.2.2 Aglomerado/curado.	87
4.2.3 Lixiviación en columnas.	89
4.3 Test EMELA (extracción máxima de especies por lixiviantes agresivos)	89
4.3.1 Aglomerado Test EMELA.	91
4.3.2 Diseño experimental test EMELA.	92
4.4 Datos prueba de agitación mecánica y estudio cinético Test EMELA.	93
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	94
5.1 Análisis mineralógico.	94
5.2 Ley del mineral.	95
5.3 Análisis granulométrico columnas.	96
5.4 Resultados columnas etapa 1 y 2	98
5.5. Modelos cinéticos aplicados a lixiviación en columnas.	100
5.6. Resultados Test Emela.	107
5.6. Resultados prueba de agitación y cinética Test EMELA.	111
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	114
CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA	115
CAPÍTULO VIII. ANEXOS.....	116
8.1 Anexo A	116
8.2 Anexo B	131
8.3 Anexo C	144
8.4 Anexo D	151
8.5 Anexo E	156
8.6 Anexo F	158

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 2.1 Diagrama de flujo Planta Biocobre.	3
Figura N° 2.2 Área de pruebas metalúrgicas.	6
Figura N° 3.1 Representación esquemática de las principales etapas de proceso de la Metalurgia Extractiva (Domic Mihovilovic, 2001).	11
Figura N° 3.2 Principios de la aglomeración (Ipinza, 2013).	15
Figura N° 3.3 Criterio de predicción en función de la energía libre (Ipinza, 2013).	27
Figura N° 3.4 Representación gráfica de la “Energía de activación”, necesaria para pasar de un estado a otro en química (a la izquierda), y su respectiva analogía mecánica (a la derecha) (Domic Mihovilovic, 2001).	30
Figura N° 3.5 Reacciones entre A y B para producir C, homogénea en todo el reactor (Domic Mihovilovic, 2001).	33
Figura N° 3.6 Elementos participantes en una reacción sólido – líquido (Domic Mihovilovic, 2001).	36
Figura N° 3.7 Gradiente de concentración de reactantes en la capa limite, desde “c” hasta “c _i ” (Domic Mihovilovic, 2001).	38
Figura N° 3.8 Gradiente de concentración de los productos en la capa limite, desde “c _i ” hasta “c” (Domic Mihovilovic, 2001).	39
Figura N° 3.9 De acuerdo con el modelo de conversión progresiva, la reacción se produce continuamente en toda la partícula sólida.	43
Figura N° 3.10 De acuerdo con el modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar, la reacción se produce en un frente estrecho que se mueve hacia el interior de la partícula sólida. El reactivo se convierte completamente a medida que el frente de reacción se va desplazando.	44
Figura N° 3.11 Representación de las concentraciones de los reactivos y los productos para la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow$ producto sólido para una partícula que no cambia de tamaño.	45
Figura N° 3.12. Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la película gaseosa es la resistencia controlante.	47
Figura N° 3.13 Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la capa de ceniza es la resistencia controlante.	49
Figura 3.14. Representación de una partícula que reacciona cuando la reacción química es la resistencia controlante, siendo la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow$ productos.	52
Figura N° 3.15 Datos de solubilidad en un sistema <i>CuCl – NaCl – H₂O</i> a diferentes temperaturas en <i>HCl</i> (Havlík, 2008).	55

Figura N° 3.16 Solubilidad en soluciones complejas de cloruro de Cu^{2+} a 50 °C [11]. El sistema $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$: 1) $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,5 \text{ M}$; 2) $C_{\text{Zn}^{2+}} = 1,5 \text{ M}$; el sistema $\text{CuCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$: 3) $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,5 \text{ M}$; 4) $C_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \text{ M}$; 5) $C_{\text{Fe}^{3+}}$ (Havlík, 2008).....	56
Figura N° 3.17 Solubilidad del Cu^+ en el sistema $\text{CuCl} - \text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ (Havlík, 2008).....	57
Figura N° 3.18 Dependencia de la temperatura de la solubilidad del CuCl_2 en el agua (Havlík, 2008).....	57
Figura N° 3.19 Potenciales de equilibrio molar E medidos a 30 °C en la solución para 4 M $\text{NaCl} - 0,5 \text{ M HCl}$ comparados con un potencial estándar a 25 °C (Havlík, 2008).....	58
Figura N° 3.20 E- a_{Cl^-} diagrama para el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} - \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ a 25°C (Havlík, 2008).	61
Figura N° 3.21 Esquema de los métodos de la adición de cloruro de sodio a) Cloruro de sodio añadido en capas intercaladas b) Cloruro de sodio añadido en la aglomeración (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).....	68
Figura N° 3.22 Disolución de cobre de lixiviación de mineral de calcopirita que fue aglomerado con diferentes concentraciones de iones de cloruro. \diamond 0 kg/t Cl^- , \square 20 kg/t Cl^- , \blacktriangle 50 kg/t Cl^- y \circ 70 kg/t Cl^- (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).....	70
Figura N° 3.23 Variación de el pH durante la disolución de cobre de mineral de calcopirita que fue aglomerado con diferentes concentraciones de iones cloruro. \diamond 0 kg/t Cl^- , \square 20 kg/t Cl^- , \blacktriangle 50 kg/t Cl^- y \circ 70 kg/t Cl^- (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).....	71
Figura N° 3.24 El efecto del tiempo de curado en la disolución de cobre de mineral de calcopirita. \blacksquare 15 días de curado \blacklozenge 30 días de curado \blacktriangle 50 días de curado \bullet 80 días de curado (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).....	73
Figura N° 3.25 Extracción de cobre de minerales de sulfuro en una lixiviación en pilas utilizando H_2SO_4 y cloruros (Toro, y otros, 2021).....	75
Figura 3.26 Representación gráfica de la disolución de las dos etapas de la lixiviación de calcosina (Toro, y otros, 2021).....	76
Figura N° 3.27 El efecto de la concentración de iones cloruro en la extracción de calcosina (Yong Cheng & Lawson, 1991).	79
Figura N° 3.28 Efecto de la concentración de cloruro en la extracción de cobre desde calcosina ($T = 25 \text{ °C}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,5 \text{ mol/L}$) (a) Cl^- – adicionado por NaCl ; (b) Cl^- – adicionado por agua residual y agua de mar (Toro, y otros, 2019).....	80
Figura N°3.29 Disolución de cobre para diferentes tamaños de partícula de mineral de calcosina de alta ley en dos etapas: (a) primera etapa, (b) segunda etapa ($[\text{Fe} + 3] = 10 \text{ gdm}^3$, $\text{pH} = 1,00 \sim 1,50$, $E_h = 750 \text{ mV}$, temperatura = 45 °C) (Phyo, y otros, 2020).	82
Figura N° 3.30 Efecto del potencial de solución en la disolución de cobre de covelina sintética en 0,2 M HCl con 0,2 g/L de cobre (II) y 2 g/L de hierro a 35°C (\blacksquare) 550 mV, (\bullet) 600 mV, y (\blacktriangle) 650 mV (Miki, Nicol, & Velásquez - Yévenes, 2010).	83

Figura 3.31 Lixiviación de calcosina en un medio de cloruro férrico bajo las siguientes condiciones: $[Fe^{2+}]$ 0,001 M, $[Fe^{3+}]$ 0,05 M, pH 1,5, 25 °C, tamaño de partícula -75+53 μ m. A: Primera etapa; B: Segunda etapa, (Hashemzadeh, Dixon, & Liu, 2019).	84
Figura N° 4.1 Esquema diseño experimental.	93
Figura N° 5.1 Análisis mineralógico mineral mixto planta Biocobre.	94
Figura N° 5.2 Análisis granulométrico mineral mixto columnas.	96
Figura N° 5.3 Análisis granulométrico muestras Test EMELA.	97
Figura N° 5.4 Recuperación de CuT en columnas etapa 1 y 2.	98
Figura N° 5.5 Modelo control por difusión en capa de cenizas aplicado a la etapa 1 de columnas de lixiviación.	102
Figura N° 5.6 Modelo control por reacción química aplicado a la etapa 1 de columnas de lixiviación.	103
Figura N° 5.7 Modelo control por difusión en capa de cenizas aplicado a la etapa 2 de columnas de lixiviación.	104
Figura N° 5.8 Modelo control por reacción química aplicado a la etapa 2 de columnas de lixiviación.	105
Las ecuaciones obtenidas al linealizar el modelo por reacción química de la etapa 2 se pueden apreciar en la Tabla 5.7.	105
Figura N° 5.9 Recuperación con siete días de reposo del aglomerado, con dosificaciones de ácido del 70%,50% y 35% de acuerdo con el consumo estándar de ácido del mineral y con dosificaciones de NaCl sólido en el pretratamiento de 100%,75%,50% y 25% de acuerdo al cálculo estequiométrico.	107
Figura N° 5.10 Recuperación con catorce días de reposo del aglomerado, con dosificaciones de ácido del 70%,50% y 35% de acuerdo con el consumo estándar de ácido del mineral y con dosificaciones de NaCl sólido en el pretratamiento de 100%,75%,50% y 25% de acuerdo con el cálculo estequiométrico.	108
Figura N° 5.11 Recuperación con veintiuno días de reposo del aglomerado, con dosificaciones de ácido del 70%,50% y 35% de acuerdo con el consumo estándar de ácido del mineral y con dosificaciones de NaCl sólido en el pretratamiento de 100%,75%,50% y 25% de acuerdo con el cálculo estequiométrico.	109
Figura N° 5.12 Recuperación CuT con dosificaciones de ácido de un 50% y 35% de acuerdo con el consumo estándar del mineral y dosificaciones de NaCl de 25% y 50% de acuerdo con el cálculo estequiométrico.	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 3.1 Velocidad de disolución de especies de cobre en una solución de ácido sulfúrico (Benavente, 2013).....	19
Tabla N° 3.2 Minerales sulfurados (Benavente, 2013).	20
Tabla N° 3.3 Complejos de cobre (Havlík, 2008).	60
Tabla N° 3.4 Composición química de la solución estándar de refinación determinada por AAS (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).....	69
Tabla N° 3.5 Estado de todas las pruebas realizadas (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).....	69
Tabla N° 3.6 Investigación para lixiviación de calcosina en medio cloruro (Toro, y otros, 2021).....	78
Tabla N° 3.7 Parámetros estadísticos usados en el análisis estadístico (Toro, y otros, 2019).	79
Tabla N° 4.1 Humedad de impregnación.	86
Tabla N° 4.2 Columnas cortas.....	86
Tabla N° 4.3 Resumen de datos primera etapa.....	86
Tabla N° 4.4 Resumen de datos segunda etapa.	87
Tabla N° 4.5 Mejores recuperaciones prueba anterior para estudio cinético.	93
Tabla N° 5.1 Resultados primera etapa columnas.....	95
Tabla N° 5.2 Resultados segunda etapa columnas.	95
Tabla N° 5.3 Resultados Test EMELA prueba agitación mecánica.....	95
Tabla N° 5.4. Resultados de linealizar el modelo control por difusión aplicado a la etapa 1.	102
Tabla N° 5.5. Resultados de linealizar el modelo control por reacción química aplicado a la etapa 1.....	103
Tabla N° 5.6. Resultados de linealizar el modelo control por difusión aplicado a la etapa 1.	104
Tabla N° 5.7. Resultados de linealizar el modelo control por reacción química aplicado a la etapa 2.....	105
Tabla N° 5.8 Análisis químico de soluciones.....	112
Tabla N° 8.1 Análisis de cabeza columna blanco 1.	116
Tabla N° 8.2 Columna blanco 1 solución de alimentación.	116
Tabla N° 8.3 Análisis de cabeza columna blanco 2.	116

Tabla N° 8.4 Columna blanco 2 solución de alimentación.	117
Tabla N° 8.5 Análisis de cabeza columna ILS 3.	117
Tabla N° 8.6 Columna ILS 3 solución de alimentación.	118
Tabla N° 8.7 Análisis de cabeza columna ILS 4.	118
Tabla N° 8.8 Columna ILS 4 solución de alimentación.	119
Tabla N° 8.9 Análisis de cabeza columna 1 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	120
Tabla N° 8.10 Columna 1 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS) solución de alimentación.	120
Tabla N° 8.11 Análisis de cabeza columna 2 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	121
Tabla N° 8.12 Columna 2 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS) solución de alimentación.	121
Tabla N° 8.13 Análisis de cabeza columna 3 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	122
Tabla N° 8.14 Columna 3 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS) solución de alimentación.	122
Tabla N° 8.15 Análisis de cabeza columna 4 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	123
Tabla N° 8.16 Columna 4 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS) solución de alimentación.	123
Tabla N° 8.17 Análisis de cabeza columna 5 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	124
Tabla N° 8.18 Columna 5 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS) solución de alimentación.	124
Tabla N°8.19 Análisis de cabeza columna 6 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	125
Tabla N° 8.20 Columna 6 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS) solución de alimentación.	125
Tabla N° 8.21 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna blanco 1.	126
Tabla N° 8.22 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna blanco 2.	126
Tabla N° 8.23 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna ILS 3.	127
Tabla N° 8.24 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna ILS 4.	127
Tabla N° 8.25 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 1.	128
Tabla N° 8.26 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 2.	128
Tabla N° 8.27 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 3.	129
Tabla N° 8.28 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 4.	129
Tabla N° 8.29 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 5.	130
Tabla N° 8.30 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 6.	130
Tabla N°8.31 Datos iniciales (70% CEA)	131
Tabla N°8.32 Resumen datos aglomerado (70% CEA) diseño experimental.	131
Tabla N° 8.33 Datos iniciales (50% CEA).	132
Tabla N° 8.34 Resumen datos aglomerado (50% CEA) diseño experimental.	132
Tabla N° 8.35 Datos iniciales (35% CEA).	133

Tabla N° 8.36 Resumen datos aglomerado (35% CEA) diseño experimental.	133
Tabla N° 8.37 Datos iniciales (14% CEA).	133
Tabla N° 8.38 Resumen datos aglomerado (14% CEA) diseño experimental.	133
Tabla N° 8.39 Porcentajes de humedad aglomerado (70% CEA, 7 días de reposo).	134
Tabla N° 8.40 Porcentajes de humedad aglomerado (50% CEA, 7 días de reposo).	134
Tabla N° 8.41 Porcentajes de humedad aglomerado (35% CEA, 7 días de reposo).	134
Tabla N° 8.42 Datos prueba de agitación (7 días de reposo).	135
Tabla N° 8.43 Concentración de NaCl en solución para cada prueba.	135
Tabla N° 8.44 Porcentajes de humedad (70% CEA, 14 días de reposo).	136
Tabla N° 8.45 Porcentajes de humedad (50% CEA, 14 días de reposo).	136
Tabla N° 8.46 Porcentajes de humedad (35% CEA, 14% CEA, 14 días de reposo).	136
Tabla N° 8.47 Datos prueba de agitación (14 días de reposo).	137
Tabla N° 8.48 Porcentajes de humedad (70% CEA, 21 días de reposo).	137
Tabla N° 8.49 Porcentajes de humedad (50% CEA, 21 días de reposo).	137
Tabla N° 8.50 Porcentajes de humedad (35% CEA, 21 días de reposo).	138
Tabla N° 8.51 Datos prueba de agitación (21 días de reposo).	138
Tabla N° 8.52 Datos de humectación.	139
Tabla N° 8.53 Gramos de cobre añadido en aglomerado.	140
Tabla N° 8.54 Gramos de cobre añadido en humectación	141
Tabla N° 8.55 Gramos de cobre añadido en agitación	142
Tabla N° 8.56 Gramos totales de cobre añadido (aglomerado, humectación y agitación)	143
Tabla N° 8.57 Datos iniciales (50% CEA/25% NaCl) estudio cinético.	144
Tabla N° 8.58 Resumen datos aglomerado (50% CEA/25% NaCl) diseño experimental estudio cinético.	144
Tabla N° 8.59 Datos iniciales (50% CEA/50% NaCl) estudio cinético.	144
Tabla N° 8.60 Resumen datos aglomerado (50% CEA/50% NaCl) diseño experimental estudio cinético.	144
Tabla N° 8.61 Datos iniciales (35% CEA/25% NaCl) estudio cinético.	145
Tabla N° 8.62 Resumen datos aglomerado (35% CEA/25% NaCl) diseño experimental estudio cinético.	145
Tabla N° 8.63 Datos de solución intermedia (ILS) para aglomeración, humectación y agitación.	145
Tabla N° 8.64 Porcentajes de humedad aglomerado y tiempos para estudio cinético (50% CEA, 25% NaCl, 7 días de reposo).	146

Tabla N° 8.65 Datos prueba de agitación (50% CEA, 25% NaCl, 7 días de reposo).	146
Tabla N° 8.66 Concentración de NaCl en solución para cada una de las pruebas de agitación.	146
Tabla N° 8.67 Porcentajes de humedad aglomerado y tiempos para estudio cinético (50% CEA, 50% NaCl, 14 días de reposo).	147
Tabla N° 8.68 Datos prueba de agitación (50% CEA, 50% NaCl, 14 días de reposo).	147
Tabla N° 8.69 Porcentajes de humedad aglomerado y tiempos para estudio cinético (35% CEA, 25% NaCl, 21 días de reposo).	148
Tabla N° 8.70 Datos prueba de agitación (35% CEA, 25% NaCl, 21 días de reposo).	148
Tabla N° 8.71 Gramos de cobre añadido en aglomerado.	148
Tabla N° 8.72 Gramos de cobre añadido en humectación.	149
Tabla N° 8.73 Gramos de cobre añadido en humectación.	149
Tabla N° 8.74 Gramos totales de cobre añadido (aglomerado, humectación y agitación)	150
Tabla N° 8.75 Resultado columnas blanco 1.....	151
Tabla N° 8.76 Resultado columnas blanco 2.....	151
Tabla N° 8.77 Resultado columnas ILS 3.	152
Tabla N° 8.78 Resultado columnas ILS 4.	152
Tabla N° 8.79 Resultados columna 1 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	153
Tabla N° 8.80 Resultados columna 2 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	153
Tabla N° 8.81 Resultados columna 3 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	154
Tabla N° 8.82 Resultados columna 4 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	154
Tabla N° 8.83 Resultados columna 5 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	155
Tabla N° 8.84 Resultados columna 6 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS).	155
Tabla N° 8.85 Análisis químico de cabeza.....	156
Tabla N° 8.86 Resultados de recuperación CuT y CuS Test EMELA.....	156
Tabla N° 8.87 Análisis químico de cabeza.....	158
Tabla N° 8.88 Resultados cobre extraído por solución.	158
Tabla N° 8.89 Resultados análisis de rípios.	159
Tabla N° 8.90 Resultados recuperación CuT y CuS por cabeza calculada.	160
Tabla N° 8.91 Análisis mineralógico grupos minerales.	161
Tabla N° 8.92 Análisis mineralógico por ocurrencia de cobre.	162

CAPÍTULO I. MARCO INTRODUCTORIO

1.1 Introducción

La lixiviación en medios clorurados en las últimas décadas ha despertado el interés de las empresas mineras, ya que debido a la escasez de recursos de mineral oxidado implica que en los próximos años el desarrollo de la industria minera nacional se basará en la explotación de reservas de sulfuros primarios y secundarios. Estos minerales actualmente se procesan vía concentración por flotación, pero con esto se busca tratarlos por vía hidrometalúrgica para la recuperación de especies de interés económico provenientes de sulfuros de baja ley, o minerales mixto conformados predominantemente por calcosina y calcopirita.

En las primeras décadas de este siglo numerosas patentes han publicado estudios y propuestas de la lixiviación de minerales sulfurados primarios y secundarios, haciendo uso de la mezcla de ácido (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) y cloruro (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , agua de mar y otras sales) en lixiviación agitada, en pilas o botaderos, obteniendo ventajas técnicas y económicas frente a los procesos de biolixiviación o lixiviación química en medio sulfato, haciendo de este proceso emergente una tecnología sustentable.

El presente estudio es realizado en Planta Biocobre, específicamente en el área de pruebas metalúrgicas, donde se buscará estudiar el efecto de la incorporación del cloruro de sodio sólido en la etapa de aglomeración/lixiviación de acuerdo a un diseño experimental que consta de dos etapas; inicialmente se estudiará la etapa 1, correspondiente a columnas en blanco por duplicado utilizando agua y ácido sulfúrico en aglomerado, considerando sólo un día de reposo y posterior riego con solución intermedia, posteriormente en esta misma etapa se considera utilizar solución intermedia y ácido sulfúrico para aglomerar. En la etapa siguiente denominada etapa 2 se estudiará la dosificación del cloruro de sodio sólido más ácido en la etapa de aglomerado y riego, en esta etapa se considera un tiempo de reposo de 14 días. Posterior a estas etapas se desarrollará el test EMELA que consiste en la extracción máxima de especies por lixiviantes agresivos. En esta etapa se buscará estudiar las variables óptimas de dosificación de ácido, cloruro de sodio, tiempos de reposo y para finalizar se realizará un estudio cinético.

1.2 Objetivo General.

Estudiar la incorporación del cloruro de sodio sólido en la etapa de pretratamiento y posterior lixiviación del mineral mixto de planta Biocobre, analizando su efecto sobre la recuperación de cobre frente a la lixiviación convencional en medio ácido sulfúrico.

1.3 Objetivos específicos.

- Determinar la dosificación óptima del cloruro de sodio en el pretratamiento en columnas y pruebas de agitación.
- Determinar del tiempo óptimo de reposo del aglomerado en el pretratamiento en pruebas de agitación.
- Determinar dosificación óptima de ácido sulfúrico en el pretratamiento en pruebas de agitación.
- Realizar modelo cinético del proceso de acuerdo a las pruebas en columnas.

1.4 Motivación

El problema objeto de estudio aparece a raíz de la dificultad de poder lixiviar minerales mixtos predominantes en sulfuros debido a su baja solubilidad en medio ácido, por lo que se busca aprender acerca de la lixiviación en medios cloruros y establecer un tratamiento definido para este tipo de minerales.

1.5 Delimitaciones

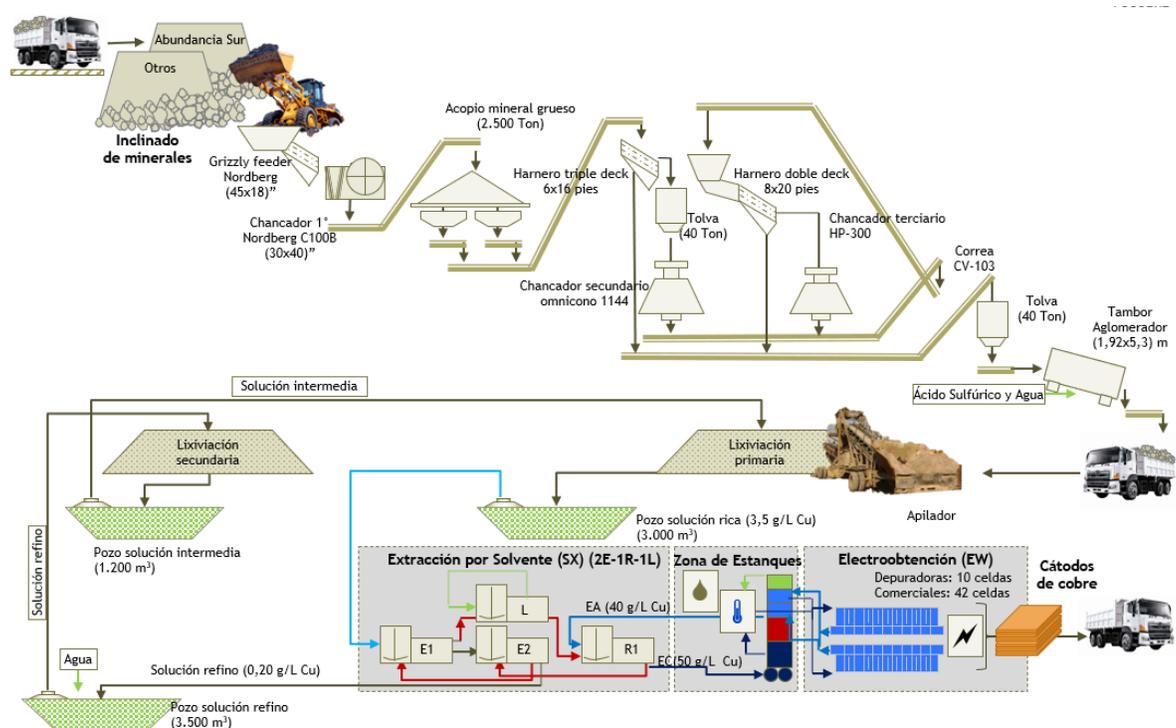
El siguiente trabajo se limita a trabajar con un mineral de alto consumo de ácido, dificultando inicialmente las pruebas en columnas realizadas en planta Biocobre, no obteniendo las recuperaciones esperadas. Debido a esta situación se decide llevar a cabo pruebas de agitación mecánica en los laboratorios del departamento de metalurgia en la Universidad de Atacama, debido a la falta de materiales, equipos y un espacio dedicado para realizar estas pruebas en planta.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES DE LA EMPRESA

La planta Biocobre se mantiene activa desde el año 1994 produciendo cátodos de cobre de alta pureza a partir de minerales de cobre oxidado. En la figura 2.1 se puede observar que la planta cuenta con los procesos de chancado, aglomerado, lixiviación en pilas, extracción por solventes y electro obtención.

La planta Biocobre está ubicada a 13 km de la ciudad de Copiapó, en la región de Atacama.

Figura N° 2.1 Diagrama de flujo Planta Biocobre.



2.1 Descripción de la planta Biocobre

2.1.1 Recepción de minerales

El proceso productivo de la planta comienza en el inclinado donde se recibe mineral oxidado proveniente de las minas Venado Sur y Abundancia Sur ubicadas a unos 35 y 22 km de la planta, este mineral es transportado por camiones que presentan como máximo 30 toneladas de capacidad y son controlados en la romana de la planta.

2.1.2 Chancado primario

El mineral recibido en el inclinado es depositado en primera instancia en un harnero grizzly marca Norberg de 45x18 pulgadas, que clasifica los finos inferiores a 5 pulgadas. El sobre tamaño de este pasa a un chancador primario de mandíbula Norberg C100B de dimensiones 30x40 pulgadas, el cual presenta un setting para entregar el mineral menor a 5 pulgadas. El mineral cae a una correa transportadora (CT-1) la cual lo descarga en un Stock pile con capacidad de 2500 ton.

2.1.3 Chancado secundario y terciario

El mineral que está almacenado en el stock pile pasa a dos alimentadores vibratorios de 12x24 pulgadas que deposita el mineral a una correa transportadora (CT-2) hacia un harnero triple deck de 6x16 pies donde el pasante pasa a la siguiente correa (CV-103) que descarga el mineral en una tolva con capacidad de 40 ton. El sobre tamaño del harnero pasa a una tolva de 40 ton de capacidad que alimenta un chancador secundario Omnicone 1144 que opera con un setting de 25mm (1 pulgada) en circuito abierto, el mineral es entregado hacia dos correas en serie (CV-102) donde el mineral pasa a un harnero doble deck 8x20 pies donde el bajo tamaño pasa a la correa pasa a producto final hacia la tolva, por otro lado el sobre tamaño pasa a un chancador terciario HP-300 que opera con un setting de 11 mm (1/2 pulgada) en circuito cerrado.

2.1.4 Planta de aglomeración

Desde la tolva de almacenamiento el mineral pasa a una correa transportadora (FE-102) hacia a un tambor aglomerador de 1,92 x 5,3 m con una inclinación de 4°, que presenta

en su interior un recubrimiento de caucho de neopreno que lo hace resistente a la acción del ácido sulfúrico que se agrega más el agua de acuerdo al tipo de mineral a procesar. Posteriormente el mineral pasa a las correas transportadoras (CV-105 y CV-106) que van a un silo que descarga en los camiones.

El ácido sulfúrico es abastecido por la Empresa Nacional de Minería Paipote, distante a 8 km, de la Planta Biocobre, por medio de camiones especializados para tal efecto. En cambio, el agua industrial utilizada en los procesos de la planta se obtiene de un pozo profundo la cual pasa por planta de osmosis. El agua es bombeada a través de una bomba de 150 Hp y tubería de 200 mm de diámetro, el agua es descargada en un estanque de 450 m³ de capacidad ubicado a 80 metros sobre la cota de la planta, para efectuar el abastecimiento interno usando la gravedad.

2.1.5 Planta de lixiviación

El mineral extraído del tambor aglomerador es transportado por camiones hasta un apilador móvil encargado de darle forma a las pilas.

Planta Biocobre en el área de lixiviación cuenta con un total de 42 pilas divididas en 3 sectores, el sector 1 comprende desde la pila 1 a pila 18 y el sector 2 comprende desde la pila 19 a pila 33, además consta de un sistema de riego de 36 aspersores. El sector 3 comprende desde la pila 34 a pila 42 y consta con un sistema de riego de 46 aspersores.

Las dimensiones de las pilas del sector 1 y 2 son 19,5 m de ancho y 95 m de largo, del sector 3 presentan 19,5 m de ancho y 107 m de largo. La altura de las pilas es de 2,5 m.

El área además presenta 4 piscinas, las cuales corresponden a dos de solución intermedia que mediante un sistema de impulsión la solución ácida se dirige hacia el sistema de riego las pilas. Las otras 2 corresponden a piscinas desarenadoras que permite la decantación de sólidos gruesos y es donde se recibe la solución rica proveniente de las pilas.

La tasa de riego de la solución intermedia 1,2 y de refinó es de $10 \frac{L}{hm^2}$, $11-13 \frac{L}{hm^2}$ y $8-9 \frac{L}{hm^2}$, respectivamente.

El ciclo de lixiviación es de 90 días, donde 32 días corresponden a riego con solución intermedia 1, 18 días a solución intermedia 2 y 40 días a riego con refino.

El PLS obtenido presenta un pH de alrededor de 1,7 y es bombeado desde el pozo a $200\text{ m}^3/h$ hacia el área de extracción por solvente.

2.1.6 Área de pruebas metalúrgicas

Planta Biocobre presenta un área de pruebas metalúrgicas tal como se aprecia en la figura 2.2 que cumple la función de soporte a la operación donde su objetivo principal es evaluar parámetros operacionales en la lixiviación de los minerales de la planta que permitan aumentar la recuperación de cobre sobre 1%.

Sus principales actividades son el monitoreo operacional, evaluación de nuevos yacimientos y la innovación.

Figura N° 2.2 Área de pruebas metalúrgicas.



2.1.7 Planta de extracción por solventes (SX)

La planta en este proceso cuenta con dos etapas de extracción (E1, E2) y una de reextracción (R1).

Etapa de extracción E1

El PLS provenientes de las pilas ingresa a la etapa de extracción E1 con un flujo de $200 \text{ m}^3/\text{h}$, esto se realiza a través de bombas que impulsan la solución a través de tuberías HDPE. La solución presenta $2,8 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ de cobre, un pH de 1,8 y el porcentaje de extracción de esta etapa es de 96 a 98%.

El decantador E1 también es alimentado con orgánico semi cargado e ingresa a los mezcladores (AG-311 y AG-312) que presenta $3,81 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ de cobre proveniente de las etapas de extracción E21, E22 que trabajan en un circuito en paralelo. En esta etapa se trabaja con continuidad acuosa, para evitar el arrastre de acuoso en el orgánico, la razón O/A es de 0,96/1.

Los mezcladores descargan por rebalse en el decantador E1 el cual cuenta con un distribuidor de flujo que permite la separación de la fase acuosa de la orgánica, luego que se produce la separación la descarga es de forma independiente mediante un sistema de vertedero. El orgánico cargado con $5,48 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ de Cu baja por gravedad y es llevado mediante tuberías HDPE con un flujo de $200 \text{ m}^3/\text{h}$ a un tanque de almacenamiento de orgánico, mientras que el semi refino con $1,5 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ de Cu y flujo de $200 \text{ m}^3/\text{h}$ es llevado al decantador E21 que presenta tres mezcladores (AG-301, AG-302 Y AG-303) y al decantador E22 con tres mezcladores (AG-304, AG-305 y AG-306) que a su vez ingresa orgánico descargado proveniente de la etapa de reextracción. En esta etapa se trabaja con continuidad orgánica, para evitar las pérdidas de orgánico hacia el refino.

La salida de esta etapa es el orgánico semi cargado que presenta $3,5 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ de Cu que va hacia la etapa E1 y la solución refino con 0,05 a $0,1 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ de Cu y un flujo de $200 \text{ m}^3/\text{h}$ que va

al pozo de refino que presenta 3500 m^3 , para ser utilizado en el riego de las pilas. Este pozo cuenta con una cinta que permite captar el arrastre de orgánico.

Etapa de reextracción

El orgánico cargado en el tanque de almacenamiento pasa a una etapa de lavado para luego pasar a la etapa de re-extracción que se compone del decantador R11 que presenta dos mezcladores (AG-307 y AG-308) y el decantador R12 que presenta dos mezcladores (AG-309 y AG-310). A esta etapa entra el orgánico proveniente de E1 y el electrolito agotado proveniente de EW que presenta $40 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ de Cu y $180 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ de ácido a un flujo de $80 \text{ m}^3/\text{h}$.

Estos decantadores de re-extracción trabajan con continuidad orgánica, para evitar el arrastre de orgánico en el electrolito. La razón O/A es de 1,38/1.

El producto de estos decantadores es el orgánico descargado con $1,6 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ de Cu que se dirige a las etapas de extracción (E21 y E22) y finalmente el electrolito cargado que se dirige a EW que presenta entre 43 a $47 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ de Cu a un flujo de $80 \text{ m}^3/\text{h}$, esto varía en función del PLS.

2.1.8 Planta de electro obtención (EW)

El electrolito cargado proveniente de la etapa de re-extracción (16-24 ppm de arrastre de orgánico) es enviado hacia dos columnas de flotación con el objetivo de recuperar un 50% del orgánico obteniendo un electrolito con 10 ppm de orgánico, luego este electrolito es enviado a un estanque de 50 m^3 .

Desde este estanque el electrolito cargado es bombeado por tuberías hacia dos intercambiadores de calor conectados en serie, donde en primera instancia se realiza el intercambio de calor con el electrolito agotado, lo que permite un aumento de la temperatura de 30 a 35 °C del electrolito cargado. Posteriormente el segundo intercambiador de calor funciona con agua caliente que permite incrementar la temperatura de 35 a 40 °C, que es la temperatura adecuada para la electrodeposición.

La nave está formada por dos tipos de celdas llamadas cascada A y cascada B. La cascada A esta formada por un total de 24 celdas, donde 10 son depuradoras y 14 comerciales; mientras que la cascada B está formada por 28 celdas comerciales, por tanto, se tienen en la nave un total de 52 celdas.

El electrolito cargado que proviene de los intercambiadores de calor ingresa a las primeras 10 celdas depuradoras, con el objetivo de eliminar los 10 ppm de orgánico para asegurar el depósito en el cátodo. Luego la descarga del electrolito de la cascada A va hacia una matriz que mediante tuberías HDPE envía el electrolito a un tanque de recirculación.

Desde el estanque de electrolito circulante mediante dos bombas es enviado a las celdas comerciales de la cascada A (14 celdas) y cascada B (28 celdas). A continuación, las celdas de la cascada B descargan a una matriz que mediante tuberías HDPE envía el electrolito a un tanque de electrolito agotado, que mediante una bomba centrífuga la solución va hacia el primer intercambiador de calor. Finalmente, durante la electrolisis el cobre presente en el electrolito se deposita selectivamente en los cátodos de acero inoxidable. Este proceso se realiza con una densidad de corriente de $290 \frac{A}{m^2}$, con espacios entre centros de pares de electrodos similares a 100 mm.

CAPITULO III. MARCO TEÓRICO

3.1 Hidrometalurgia

La etimología de la palabra “hidrometalurgia” proviene de la raíz “hidro”, que señala con claridad que esta disciplina de la Metalurgia Extractiva trata del arte y la ciencia de la extracción de metales desde sus minerales o materiales que los contienen, a través de medios acuosos.

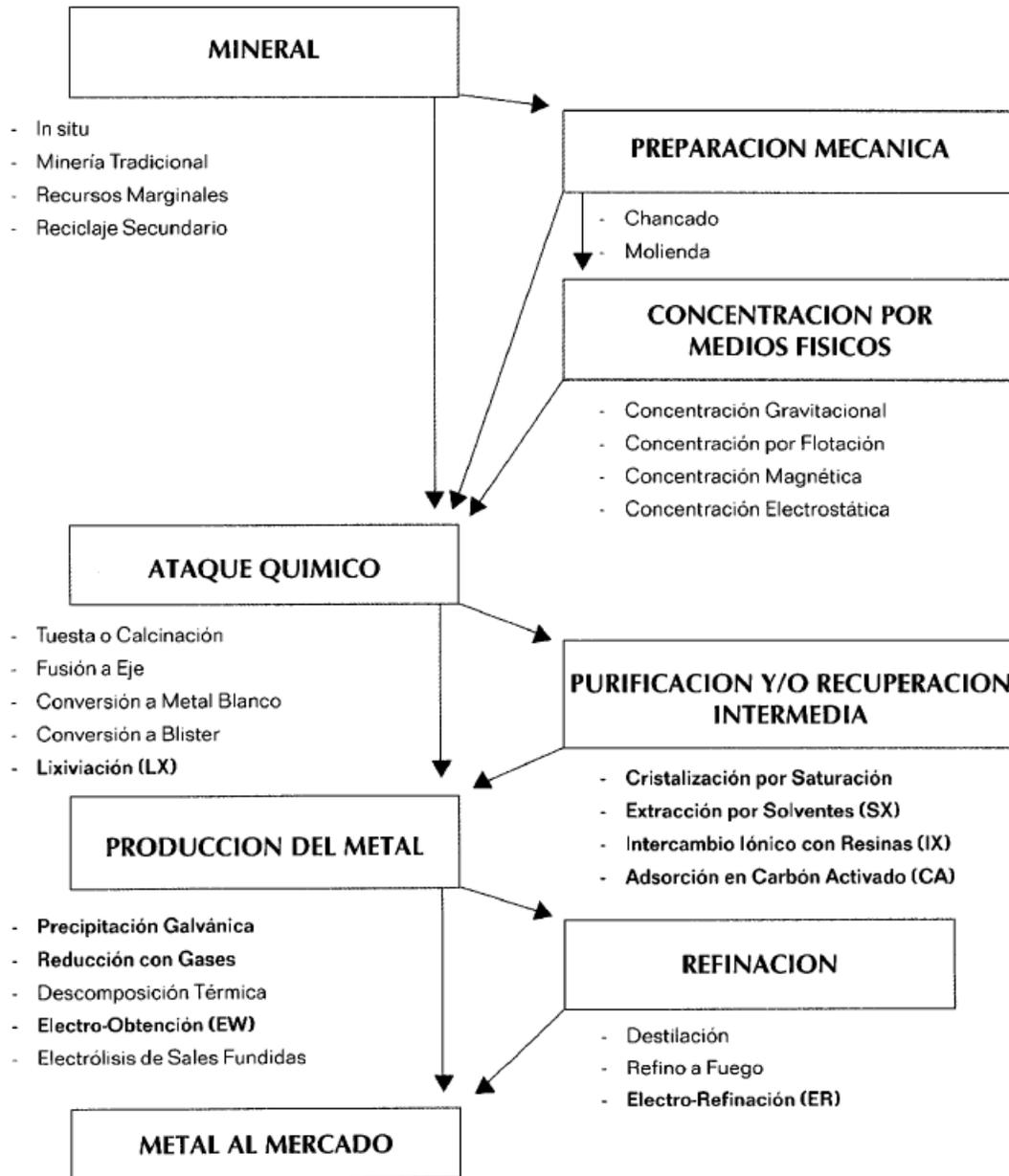
En general la hidrometalurgia se desarrolla en tres etapas fisicoquímicas distintivas y secuenciales:

- Disolución selectiva de los metales desde los sólidos que los contienen mediante una solución acuosa; esta etapa se conoce con el nombre de lixiviación.
- Procesamiento y transformación de los metales disueltos en el medio acuoso de lixiviación mediante agentes externos que permiten la purificación y/o concentración de estos metales, aún en solución acuosa.
- Recuperación selectiva de los valores metálicos disueltos en el medio acuoso, conocida como precipitación, en la que se obtiene el metal o un compuesto que lo contiene, en la forma de un producto sólido.

En la lixiviación intervienen, además del material sólido de origen, un agente lixivante (disolvente) que normalmente está disuelto en la solución acuosa y ocasionalmente, un agente externo que actúa como oxidante o reductor y participa en la disolución del metal de interés mediante un cambio en los potenciales de óxido-reducción (potencial redox) de la solución lixivante (Domic Mihovilovic, 2001).

En general, se pueden distinguir varias etapas de proceso en la transformación de un mineral hasta obtener el metal de interés que lo constituye. Esto se aprecia mejor mediante la Figura N° 3.1, que muestra una representación esquemática de las principales etapas de proceso de la metalurgia extractiva, que comprenden la transformación de un mineral hasta lograr el metal de interés. Los procesos propios de la hidrometalurgia se destacan con negrita.

Figura N° 3.1 Representación esquemática de las principales etapas de proceso de la Metalurgia Extractiva (Domic Mihovilovic, 2001).



3.2 Sistemas de lixiviación en pilas.

Los procedimientos descritos pretenden guiar el trabajo experimental requerido por un proyecto y suponen que serán ejecutados por un operador con un cierto nivel de experiencia metalúrgica, supervisados por un Ingeniero metalúrgico.

Los trabajos deben considerar tres elementos fundamentales:

- a) Preparación: Definición de experimentos, equipos e instrumentos necesarios, diseño del programa experimental y su control, y la definición del trabajo analítico necesario.
- b) Operaciones: Inicio de experimentos, físicos, químicos y controles metalúrgicos de recolección de información.
- c) Evaluaciones: Definición de criterios para la evaluación de ensayos, extrapolación de datos, conclusiones y recomendaciones.

3.2.1 Descripción de procesos

El proceso de lixiviación en pilas se investiga mediante pruebas, para determinar en el laboratorio, las condiciones, parámetros y consumos optimizados de tratamiento, para concluir con pruebas de verificación de las condiciones de la lixiviación, en columnas aisladas de mineral, preparadas de acuerdo con las condiciones del tratamiento industrial que se efectuará en la práctica.

Las columnas de las pruebas finales de la serie de ensayos representarán elementos finitos de la pila de lixiviación, de modo que sus condiciones operacionales y controles deben reproducir tan cercanamente como sea posible, lo que sucederá en la pila real.

3.2.2 Preparación de menas

Normalmente, las menas se transportan desde el yacimiento a la planta, y se almacenan en acopios previos al chancado. El chancado y clasificación se efectúan en las máquinas respectivas del circuito de conminución. El tamaño máximo es deducido a partir de los resultados obtenidos en estas pruebas a través del compromiso económico y técnico, entre menores inversiones y costos de operación. De esta forma, se busca obtener los mejores

resultados de recuperación metalúrgica de los minerales de yacimientos, dentro de su rango de composiciones y otras características.

3.2.3 Aglomeración y curado de menas.

El material ya chancado, puede ser aglomerado y curado, con agua y ácido sulfúrico concentrado, según se requiera, dependiendo del valor final de la recuperación del cobre, de su curva cinética y de la presencia de finos que afecten la percolación de soluciones. Posteriormente a este proceso, el mineral es nuevamente almacenado en las pilas o en otro stockpile, para un tiempo breve de reposo, previo al tratamiento por lixiviación.

El aglomerado-curado, desde el punto de vista químico, produce una rápida y enérgica sulfatación de los óxidos, lo que se traduce en soluciones efluentes altamente concentradas en cobre, solubiliza hierro que es la base del ion férrico necesario para la disolución de sulfuros; estabiliza la sílice evitando su forma coloidal que es la causante de pérdidas de orgánico en la extracción por solventes. Desde el punto de vista físico, produce la aglomeración de los finos en torno a las partículas más gruesas de mineral, lo que genera un material de tamaño relativamente homogéneo y estable, generando en la pila un volumen importante de huecos, fundamental para las buenas condiciones de permeabilidad líquida y gaseosa del lecho del mineral aglomerado.

En general, si los resultados de la evaluación granulométrica indica la presencia de más de un 8% de finos bajo la malla Tyler 65, al tamaño de chancado seleccionado para el tratamiento, debe interpretarse que hay una alta probabilidad que se requerirá de la aglomeración previa de los finos, para mejorar la permeabilidad del lecho. Particularmente, en los sulfuros secundarios, la lixiviación se ve favorecida por las temperaturas y condiciones oxidantes del curado.

El aglomerado suele tener una humedad (producto de la adición de agua y ácido sulfúrico (como solución ácida en el rango de 93 a 98% de pureza) que fluctúa entre 10 y 15%.

La aglomeración se realiza de forma eficiente utilizando un tambor rotatorio, el que tiene una inclinación regulable, en el sentido de flujo del material, y cuya velocidad de

rotación es regulable entre 4 y 15 r.p.m. La carga de mineral se hace de forma continua por la parte posterior y más alta del tambor, al igual que el agua y el ácido sulfúrico, en forma de duchas o chorro. En la parte interior del tambor guías longitudinales evitan el resbalamiento del mineral y éste es elevado produciéndose luego una caída en la cual las partículas adquieren un movimiento rotatorio. Una humedad de 7 a 10% puede dar un excelente aglomerado, con tiempos de residencia del mineral en el tambor de 1 a 3 minutos, cuando opera con 3 a 7 grados de inclinación.

El agua y el ácido agregados en la operación de curado y aglomerado debe tener una proporción tal que permita:

- Lograr la máxima sulfatación por unidad de ácido agregado.
- Operar a una concentración final de mezcla de ácido y agua, de modo que la reactividad de la ganga sea menos efectiva sin dejar de inhibir la sílice soluble.

3.2.4 Variables del proceso de aglomeración.

Dentro de las variables que condicionan la calidad del glómero se encuentran la humedad de aglomeración, características del material que se aglomera, características del tambor aglomerador y condiciones de operación del tambor.

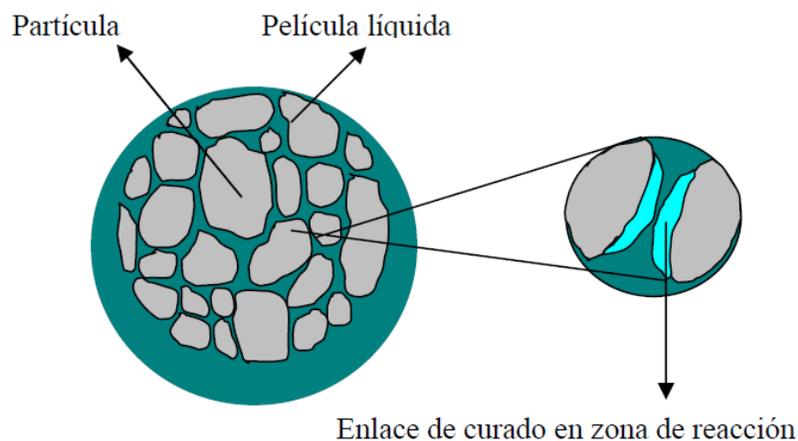
a) Humedad de aglomeración.

El contenido de humedad en general, debido a los efectos de tensión superficial que tienen unidas las partículas de mineral, es la variable más importante para producir buenos aglomerados. Muy poca humedad hace imposible el desarrollo de una película de líquido entre las partículas y conduce a una segregación de tamaños de éstas durante el apilamiento. Esto causa una distribución heterogénea de la solución dentro de la pila, la cual afecta práctica e invisiblemente a la recuperación. Por otro lado demasiada humedad separa las partículas pequeñas de las partículas más grandes. La humedad óptima de operación es definida como la máxima humedad antes de llegar al punto adhesivo, valor en el cual el material se torna barroso, se pierde la esfericidad de los glómeros y además distorsiona significativamente su distribución de tamaño.

b) Principio de operación de la aglomeración.

Las fuerzas que mantienen unidas las partículas en los aglomerados son de dos tipos principales: tensión superficial y uniones químicas interpartículas, como se puede observar en la figura 3.2.

Figura N° 3.2 Principios de la aglomeración (Ipinza, 2013).



Las partículas que se entrelazan a medida que al ácido sulfúrico reacciona con sus superficies durante el curado, lo que permite lograr el aumento de la rapidez de extracción de cobre debido al ácido concentrado que reacciona con el mineral activamente, posibilitando disolver gran parte del cobre soluble en el mineral.

Tensión superficial: Las fuerzas de tensión superficial también se conocen como fuerzas capilares debido a que un líquido (agua) puede subir entre dos paredes sin ninguna ayuda externa como resultado de las fuerzas de atracción entre moléculas del líquido (agua) y las paredes del material capilar. Cuando hay una delgada película de agua entre dos partículas de mineral, estas mismas fuerzas de tensión superficial ayudan a mantener unidas las partículas.

Enlaces químicos interpartículas: Si la película delgada de agua entre las dos partículas contiene ácido sulfúrico, el ácido reacciona con las superficies de las partículas y comienza a disolver el cobre. A medida que las reacciones continúan, se desarrollan enlaces químicos que ayudan a mantener unidas las dos partículas.

Para controlar la calidad de los glómeros, se toman muestras de la corriente de salida del tambor para medir los siguientes parámetros:

- Densidad aparente.
- Contenido de humedad.
- Forma de glómeros.
- Granulometría.

La información generada se compara con los parámetros de calidad, establecidos para la operación, de modo de poder realizar los ajustes necesarios para mantener la calidad de los glómeros dentro de los valores preestablecidos.

Transporte y apilamiento.

El objetivo de esta etapa del proceso es trasladar y depositar el material que va a ser lixiviado en la zona de emplazamiento de las pilas a un ritmo compatible con los programas de producción de la planta.

Tanto en el transporte, como en el apilamiento, deben ser mantenidas o mejoradas las características del material que son requeridas para su posterior lixiviación. Este aspecto resulta relevante cuando la calidad física del material es baja.

Estas etapas son las que entregan la condición final del material depositado en la pila la que establecerá, en gran medida, la respuesta hidrometalúrgica del proceso.

Para que la respuesta hidrodinámica de la pila durante la lixiviación sea adecuada, el lecho de mineral en la pila debe cumplir ciertas características:

- El tamaño de las partículas/glómeros que lo componen debe ser máximo.
- La distribución de tamaños de las partículas/glómeros que lo componen debe ser uniforme.
- Debe ser competente y poseer una mínima deformación plástica.
- Debe ser estable, y sufrir una mínima degradación física y/o erosión durante el riego.

Lixiviación de menas.

El material con o sin curado, se transporta a la pila para que sea regado secuencialmente hasta con tres tipos de líquidos, para disolver su cobre:

- **Solución intermedia:** Durante los primeros días del ciclo de tratamiento, la mena es regada con soluciones provenientes del riego de menas semi agotadas, que ya han permanecido en la pila por algún tiempo y cuyas soluciones efluentes son de baja concentración de cobre. La concentración de ácido de estas soluciones es eventualmente reforzada, si se requiere aumentar su capacidad de recuperar cobre, desde el mineral fresco recién depositado en la pila.
- **Solución refino:** En la segunda etapa de tratamiento de los minerales apilados, cuando una parte importante del cobre ya ha sido removido por la solución intermedia, el mineral se riega con solución retornante desde la planta de extracción por solventes (SX), conocida como refino. En esta etapa de tratamiento, esta solución refino puede:
 - Aumentar su concentración de ácido, antes de lixiviar minerales consumidores, por adición más ácido.
 - Disminuir su concentración de ácido, antes de lixiviar minerales poco consumidores de ácido, por recirculación a la pila, de la misma solución intermedia que este riego genera.
- **Agua de lavado:** Ocasionalmente y dependiendo de la presencia de impurezas en el mineral y en las soluciones, el mineral ya lixiviado de las pilas (colas o ripios), puede ser lavado con agua, luego que el periodo de tratamiento – previamente determinado en estos ensayos y controlado durante el proceso – se ha completado y la recuperación objetivo del cobre se ha logrado. El propósito del lavado es recuperar los últimos valores de contenidos de cobre y ácido retenidos en la humedad de impregnación de los ripios e introducir el agua de reposición para recuperar las pérdidas ocasionadas por la evaporación y por la impregnación de los ripios que salen conceptualmente del sistema. La solución efluente del lavado es considerada como intermedia, y va a estanques

- **Disposición final de rípios:** Después que el agua de lavado ha estrujado del ripio, ese material se remueve a su almacenamiento final – si se usa en pilas renovables – o simplemente se abandona, si se ha usado una configuración de pilas permanentes, que es lo usual.
- **Lixiviación secundaria de menas:** Siendo el período de lixiviación, o ciclo, el resultado de una decisión técnica y económica combinada, el ripio es a veces removido con algún contenido atractivo de cobre, cuya recuperación no es conveniente de efectuar en la pila primaria principal. En este caso el ripio no es lavado, sino transportado a una pila permanente previamente preparada, donde es tratada con soluciones – normalmente refino – por un periodo adicional.
Las soluciones efluentes de ese tratamiento secundario, son normalmente consideradas como solución intermedia N°1, y son re-dosificadas en ácido y regadas en el sector más agotado de la pila primaria, para convertirlas en una solución intermedia N°2 que, luego de su tercera irrigación a minerales frescos, será la solución rica final del sistema de lixiviación (Ipinza, 2013).

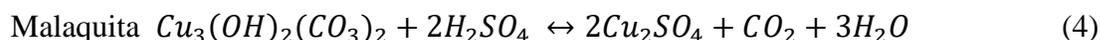
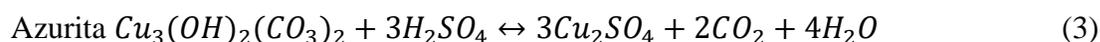
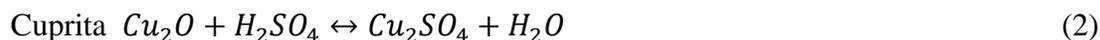
3.3 Lixiviación de minerales oxidados de cobre en medio ácido.

Los principales minerales oxidados de cobre de interés en hidrometalurgia se presentan en la Tabla 3.1, donde también figuran sulfuros más corrientes, todos ellos ordenados de acuerdo con la zona de oxidación a que pertenecen en el yacimiento, se puede apreciar que existen minerales oxidados de los que a priori puede señalarse que son altamente solubles, como es el caso de los sulfatos y carbonatos de cobre. Además, en la Tabla 3.1 se muestra información cualitativa de las cinéticas de disolución de las especies minerales de cobre (Benavente, 2013).

Tabla N° 3.1 Velocidad de disolución de especies de cobre en una solución de ácido sulfúrico (Benavente, 2013).

Cinética Relativa	Tiempo de Referencia	Especies Minerales de cobre en esta categoría
Muy rápida (temperatura ambiente).	Segundos a minutos, la disolución es completa.	Carbonatos (malaquita, azurita), Sulfatos (chalcantita, brochantita y antlerita) y cloruros (atacamita).
Rápida (requiere mayor acidez)	Horas, la disolución es completa.	Óxidos cúpricos (tenorita) y silicatos (crisocola y diopstasa).
Moderada (Requieren oxidante)	Días a semanas, la disolución puede no ser completa.	Cobre nativo, óxidos cuprosos (cuprita, delafosita) y algunos silicatos y óxidos complejos con manganeso (neotocita, copper wad y copper pitch)
Lenta (requieren oxidante)	Semanas a meses, la disolución puede ser incompleta.	Sulfuros simples (Calcosina, digenita, djurleita, covelina).
Muy lenta (requieren oxidante)	Años, disolución es incompleta.	Sulfuros complejos (bornita, calcopirita, enargita)

La disolución con ácido sulfúrico diluido es un procedimiento que garantiza buenos resultados en la lixiviación de la mayoría de los minerales oxidados, tal como se puede observar en las reacciones (1) a (4).



Para la lixiviación de minerales oxidados de cobre la velocidad de lixiviación depende de la concentración de iones hidrógeno.

3.3.1 Lixiviación de sulfuros

Los minerales sulfurados, comprende las especies minerales que contienen azufre en la forma de sulfuro. Otras especies minerales muy similares a los sulfuros, en los que el azufre es acompañado, o ha sido reemplazado, por arsénico, antimonio, telurio o selenio, tienen un comportamiento metalúrgico muy similar a los sulfuros. Estos se denominan: arseniuros, antimoniuros, telururos y seleniuros.

En la Tabla N° 3.2 se muestran minerales de la familia de los sulfuros incluyendo en ella los minerales más relevantes en que el S es reemplazado con As, Sb, Te y Se, que son más abundantes y/o tienen mayor interés económico.

Tabla N° 3.2 Minerales sulfurados (Benavente, 2013).

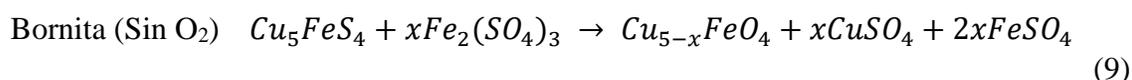
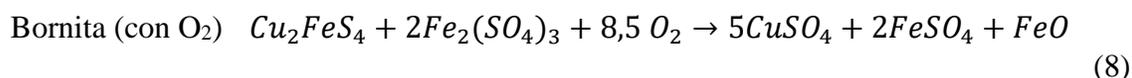
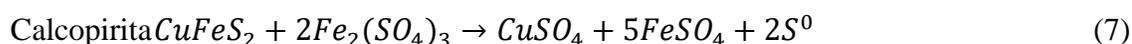
Elemento	Mineral	Fórmula
Sb	Estibinita	Sb_2S_3
As	Rejalgar	As_4S_4
	Oropimente	As_2S_3
	Arsenopirita	$FeAsS$
Co	Linaita	Co_3S_4
Cu	Calcosita	Cu_2S
	Covelina	CuS
	Digenita	Cu_9S_5
	Bornita	Cu_5FeS_4
	Calcopirita	$CuFeS_2$
Pb	Galena	PbS
Mo	Molibdenita	MoS_2
Ag	Agenita	Ag_2S
Zn	Esfalerita	ZnS
Fe	Pirita	FeS_2
	Pirrotita	FeS

Existen dos grandes modalidades para el tratamiento hidrometalúrgico de los minerales sulfurados.

- a) Tratamiento directo desde los minerales sulfurados. Estos minerales tienen como características que se presentan en grandes volúmenes y con bajas leyes.

b) Tratamiento de concentrados sulfurados. Los que están finamente molidos y presentan un pequeño volumen, con una alta ley.

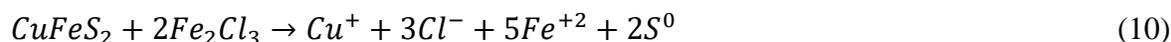
Los sulfuros de cobre se pueden observar en las reacciones de (5) a (9)



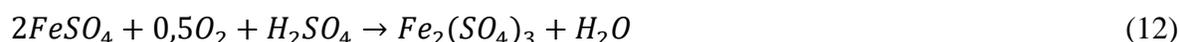
Algunos sulfuros, como la calcopirita, son más resistentes a soluciones férricas y que la reacción de Bornita requiere la presencia de oxígeno para completar la disolución.

Las reacciones completas de calcosina y calcopirita implican la formación de azufre elemental, lo que puede tener importantes implicancias sobre la cinética de disolución, creando barreras para la difusión. Esto es dependiente de la temperatura ya que, no sólo favorece la formación de la capa de azufre, sino que esta se densifica con la temperatura (Benavente, 2013).

Como novedad se ha encontrado que el cloruro férrico es más efectivo que el sulfato férrico en la lixiviación de la calcopirita, produciéndose cuproso en vez de cúprico. La reacción (10) es como sigue:



En general, los depósitos sulfurados contienen pirita, la cual también es oxidada produciendo sulfato férrico en las reacciones (11) y (12).



La ecuación (12) es muy lenta y por lo tanto se producirá una cantidad de sulfato férrico significativa después de un largo período en un botadero o in-situ. Como la reacción

(11) procede más rápido, esto explica el mecanismo de producir ácido en minas de carbón, cuando hay piritita presente y en botaderos provee la iniciación de las reacciones de oxidación de sulfuros.

Como se puede ver, el proceso será complejo con reacciones consumidoras de ácido y también con reacciones generadoras de ácido. El pH de las soluciones será entonces una variable de control crítica (Benavente, 2013).

Lixiviación de especies sulfuradas en ambiente oxidante.

Los agentes oxidantes más comunes usados para lixiviar especies de mineral sulfuradas son: oxígeno, agua oxigenada, ion férrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, gas cloro disuelto y el hipoclorito de sodio.

Al elegir el oxidante más adecuado, debe tenerse presente que el oxígeno como agente oxidante tiene gran ventaja que no necesita ser regenerado y que no introduce iones extraños en el sistema de lixiviación, los que pueden eventualmente contaminar el producto. Lo mismo ocurre con el agua oxigenada. Por el contrario, cuando se usa el $FeCl_3$ como agente lixivante, éste se reduce a $FeCl_2$ y tiene que ser separado y re-oxidado antes de su re-circulación en el circuito. El mecanismo de lixiviación en presencia de agentes oxidantes puede ser del tipo químico, o bien electroquímico (Benavente, 2013).

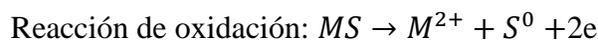
Mecanismo químico, con formación de azufre elemental en la reacción (15), se trata de los sulfuros que son solubles en ácido, como la pirrotina en la reacción (13), continuando con la reacción (14).



Mecanismo químico, con formación de sulfatos SO_4^{2-} , ocurren en medio neutro. Son lentos en condiciones ambientes, acercándose a temperaturas altas como sigue en las reacciones (16) y (17).



En el mecanismo de tipo electroquímico (Benavente, 2013), se trata de procesos de disolución de sulfuros que son totalmente insolubles en ácido. Estos conducen a la formación de azufre elemental, el cual puede ser oxidado más aun dependiendo de las condiciones de la lixiviación: temperatura, pH de la solución y Eh del agente oxidante. En general, el proceso electroquímico puede representarse diferenciando entre las reacciones de oxidación y de reducción:



Algunas reacciones típicas de reducción son las siguientes de (18) a (20).



3.4 Importancia de la química de soluciones, de la termodinámica y de la cinética en hidrometalurgia.

En general, en Hidrometalurgia se encuentran reacciones del tipo sólido/líquido, salvo en el caso de la extracción por solventes, donde se trabaja en un intercambio líquido/líquido también existen casos en que una fase gaseosa interviene en la reacción, pero en general, ello ocurre previa disolución del gas en el líquido. La reacción entonces se produce en la mayoría de los casos en la interfase líquido/sólido y sólo en algunos pocos casos entre el gas y el líquido o entre dos líquidos inmiscibles. Se trata en consecuencia, de reacciones heterogéneas (donde interactúa más de una fase).

En el plano de los fundamentos teóricos, pertenecientes al dominio de la Fisicoquímica, las principales diferencias entre tratar los problemas de los procesos a altas temperaturas - propios de la pirometalurgia - respecto a aquellos otros que se desarrollan en

fase acuosa y a temperaturas moderadas - propios de la hidrometalurgia – se refieren centralmente tanto a la termodinámica como a la cinética.

De hecho, la cinética trata de las velocidades en que los procesos, reacciones químicas y fenómenos difusionales ocurren. En cambio, la termodinámica tiene que ver con la posibilidad o imposibilidad de la ocurrencia de un determinado proceso o reacción química. Siendo disciplinas complementarias, no siempre presentan la misma importancia relativa en las aplicaciones prácticas de los procesos de la metalurgia extractiva.

En efecto, es distintivo de la pirometalurgia que sus procesos, reacciones químicas y fenómenos de transferencia de masas ocurren a altas temperaturas. En estas condiciones las reacciones son muy rápidas y los fenómenos de transferencia también ocurren en condiciones de alta agitación y turbulencia. Por esto, dichos procesos se determinan, desde el punto de vista de los fundamentos teóricos de la fisicoquímica, prácticamente, utilizando sólo factores y criterios termodinámicos.

Comparativamente con el caso anterior, a bajas temperaturas normalmente se tratará de procesos mucho más lentos. Así, para evaluar un proceso determinado, en Hidrometalurgia interesará verificar, además de que éste sea termodinámicamente posible o favorable, cuál es la velocidad – cinética a la que ocurrirá este proceso o transformación.

Por su parte, la cinética, medida a través de una cierta tasa de transformación, entregara valiosa información sobre los mecanismos de reacción – sea de una reacción química propiamente tal, o bien de fenómenos de transporte y difusionales – que controlan el proceso. Esto permite influir externamente sobre los mecanismos controlantes y acelerar las transformaciones buscadas (Domic Mihovilovic, 2001).

3.5 Termodinámica de sistemas acuosos.

Supongamos el caso general de una reacción del tipo:



Siendo A, B, C Y D compuestos gaseosos, sólidos o disueltos en solución.

La velocidad de la reacción hacia la derecha tiene la siguiente expresión:

$$V_f = k_f \cdot a_A^a \cdot a_B^b \quad (22)$$

Y la velocidad hacia la izquierda es:

$$V_b = k_b \cdot a_C^c \cdot a_D^d \quad (23)$$

Con a_i , actividad del compuesto i. En esta sección consideraremos que la actividad es similar a la concentración molar de la especie, es decir que la concentración de la especie es extremadamente diluida:

$$a_i = c_i \left(\frac{\text{moles}}{\text{dm}^3} \right) \quad (24)$$

En el caso de los gases, la actividad se aproxima a la presión parcial de la especie gaseosa:

$$a_i = p_i \text{ (atm)} \quad (25)$$

En el equilibrio se cumple que: $V_f = V_b$, o sea,

$$k_f \cdot a_A^a \cdot a_B^b = k_b \cdot a_C^c \cdot a_D^d \quad (26)$$

Se tiene entonces en el equilibrio:

$$\frac{k_f}{k_b} = \left[\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right]_{eq} = K \quad (27)$$

K es aquella razón entre la actividad de productos y reactivos, tal que la velocidad en ambos sentidos se iguala (velocidad neta de reacción es nula).

Predicciones de reacciones.

Es importante contar con un criterio para predecir si, en determinadas condiciones de operación, una reacción va o no a ocurrir, al mismo tiempo, se debe permitir también poder determinar las condiciones para que una reacción ocurra en el sentido que se desea que ocurra. El concepto utilizado es la función de energía libre de reacción, ΔG , que se define como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (28)$$

En que:

ΔG = Cambio de energía libre de la reacción.

ΔH = Cambio de entalpía.

ΔS = Cambio de entropía.

El criterio de predicción se resume en el esquema indicado en la figura 3.3 El ΔG de la reacción se calcula de la siguiente forma:

$$\Delta G = G_{\text{productos}} - G_{\text{reactantes}} \quad (29)$$

Para el caso de la reacción (29). Se tiene entonces:

$$\Delta G = (c \cdot G_C + d \cdot G_D) - (a \cdot G_A + b \cdot G_B) \quad (30)$$

Por otro lado, se tiene que: $G_i = G_i^0 + RT \cdot \ln a_i$, en que G_i^0 , es la energía libre de formación, dato característico de cada compuesto (esta tabulado en tablas). De este modo, aplicando (29), para cada compuesto en la reacción (21), se tiene:

$$a \cdot G_A = a \cdot G_A^0 + a \cdot RT \cdot \ln a_A \quad (31)$$

$$b \cdot G_B = b \cdot G_B^0 + b \cdot RT \cdot \ln a_B \quad (32)$$

$$c \cdot G_C = c \cdot G_C^0 + c \cdot RT \cdot \ln a_C \quad (33)$$

$$d \cdot G_D = d \cdot G_D^0 + d \cdot RT \cdot \ln a_D \quad (34)$$

Reemplazando las expresiones (31) a (34) en (29), se tiene:

$$\Delta G = (c \cdot G_C^0 + d \cdot G_D^0 - a \cdot G_A^0 - b \cdot G_B^0) + RT \cdot \ln \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad (35)$$

El termino $(c \cdot G_C^0 + d \cdot G_D^0 - a \cdot G_A^0 - b \cdot G_B^0)$, lo denominamos ΔG^0 , de modo que la expresión (35) se puede escribir como:

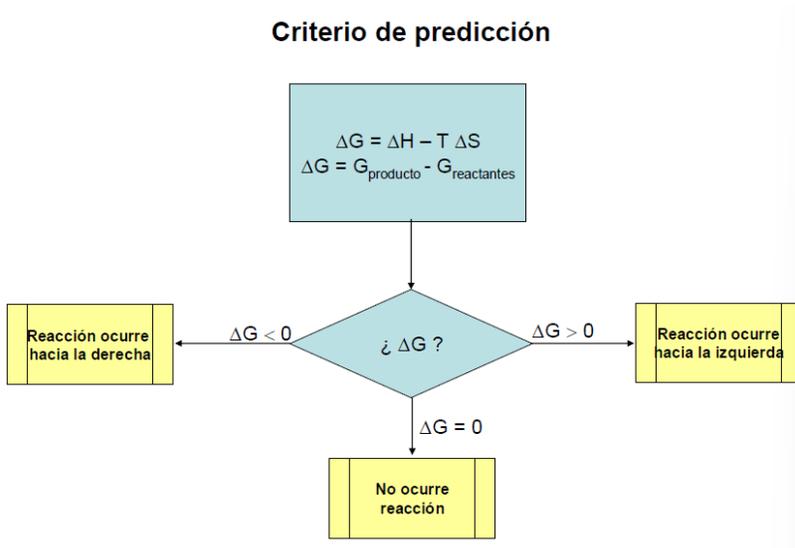
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad (36)$$

Si se tiene un reactor con compuestos A, B, C y D, cuyas actividades (concentraciones) iniciales son a_A , a_B , a_C y a_D se puede predecir si la reacción va ocurrir o no, en base al cálculo del ΔG , como se aprecia en la figura 3.3 (Ipinza, 2013).

Entonces, para la reacción (21) se presentan dos situaciones:

- Si $\Delta G < 0$, la reacción que ocurre es: $a \cdot A + b \cdot B \rightarrow c \cdot C + d \cdot D$
- Si $\Delta G > 0$, la reacción que ocurre es: $c \cdot C + d \cdot D \rightarrow a \cdot A + b \cdot B$

Figura N° 3.3 Criterio de predicción en función de la energía libre (Ipinza, 2013).



3.6 Elementos de cinética química aplicables en hidrometalurgia.

Resulta importante conocer la velocidad o tasa en que se produce una determinada transformación química o física, sea esta una reacción química propiamente tal, o un proceso de más de una etapa, en serie en el que se incluyen fenómenos de transferencia de masa, caracterizados por la difusión, tanto de reactantes como de productos.

La cinética química es la rama de la físico-química que proporciona soporte conceptual necesario para enfocar la solución de este problema. Sus resultados son determinantes al momento de predecir cuánto tiempo va a demorar una determinada transformación, para así extrapolar estos valores a las condiciones de operación industriales.

Así, para casos de una cinética lenta se requerirán equipos de mayor tamaño, con las consiguientes mayores inversiones. Por el contrario, en casos de cinética rápida los equipos requeridos serán de menor tamaño y las inversiones disminuirán en concordancia.

Una característica de la transformación química, que tiene importancia considerable a nivel industrial es la localización de la reacción. Las reacciones que se producen en el seno de una fase-gaseosa, líquida o sólida – se denominan homogéneas. En el caso de las reacciones homogéneas en la fase líquida, estas pueden producirse tanto entre compuestos normalmente líquidos y miscibles, como entre sustancias disueltas.

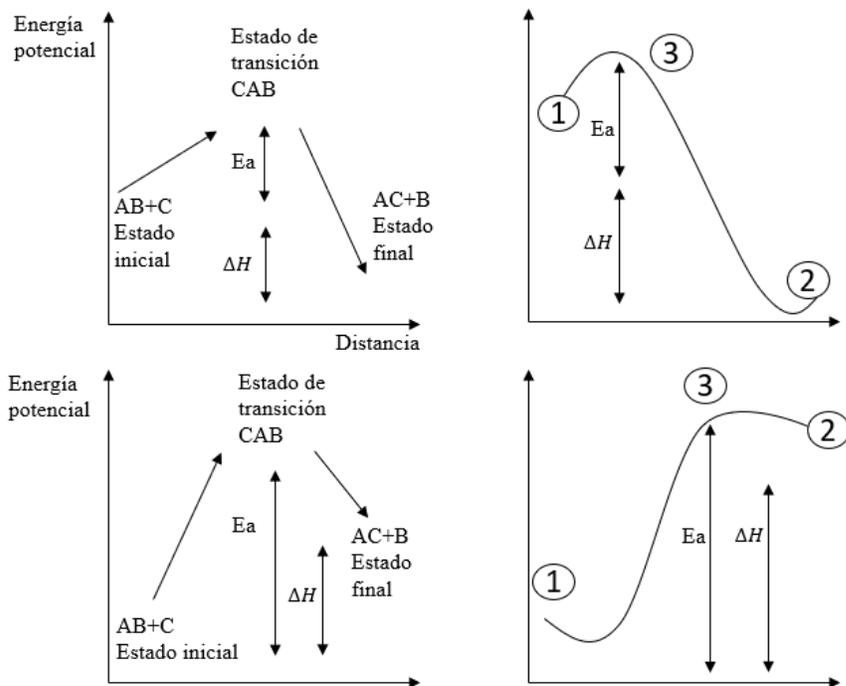
Por otro lado, las reacciones que se desarrollan en la interfaz de dos medios diferentes se llaman heterogéneas. Estas son las reacciones de mayor relevancia en hidrometalurgia y comprenden tanto reacciones de un líquido sobre un sólido (por ejemplo, acción de una solución ácida sobre un mineral, o lixiviación) de un gas sobre un sólido (por ejemplo, reacciones de oxidación y de reducción) o de dos líquidos inmiscibles entre sí (por ejemplo, reacciones de extracción por solventes).

En una reacción heterogénea es importante conocer los mecanismos controlantes de la cinética de cierto proceso más o menos complejo. Es decir, conocer cuáles son los pasos más lentos, que pasan a determinar la velocidad de ocurrencia del conjunto del proceso. Así, se puede accionar directamente sobre ellos y de esta manera ayudar a acelerar el proceso.

Energía de activación.

La primera consideración que se debe hacer es que las sustancias individualmente consideradas presentan un cierto grado de estabilidad en condiciones ambientes en que permanecen y además tienden a conservar dicha situación de estabilidad. En caso de no ser ello así, se transforman a su situación estable y permanecerían en dicha situación de ahí en adelante. Ahora bien, si observamos que las reacciones se producen por el encuentro o por el choque entre sí de partículas constituyentes de las sustancias reaccionantes (átomos, moléculas, iones), aquí será donde fundamentalmente influirán las causas que afectan la velocidad de reacción. Entonces, para que se produzca una reacción, uno de los reaccionantes debe encontrarse en un estado de energía superior al valor medio de las demás moléculas de ese reaccionante, de tal forma que pueda vencer las fuerzas que se oponen a la situación de estabilidad antes descrita, como se aprecia en la figura 3.4. Solo cuando dispongan de esta “energía de activación” serán capaces de producir “Encuentros eficaces”, es decir choques tales que la nueva sustancia se produzca efectivamente, sacando a los demás reaccionantes de su situación de estabilidad.

Figura N° 3.4 Representación gráfica de la “Energía de activación”, necesaria para pasar de un estado a otro en química (a la izquierda), y su respectiva analogía mecánica (a la derecha) (Domic Mihovilovic, 2001).



De un modo gráfico, en la figura se puede representar la reacción química $AB+C \rightarrow AC+B$. Esta transformación química tiene un paso intermedio de transición C-A-B antes de lograr su estado final, análogamente a un ejemplo mecánico, en que se desea pasar del estado 1 al 2 y es necesario vencer el obstáculo de mayor energía 3.

El primer diagrama, arriba a la izquierda, representa la situación de una reacción exotérmica, ya que considerando los estados inicial y final, hay un desarrollo neto de energía por parte del sistema ΔH . Esta energía corresponde a una entalpía. En cambio, en el segundo caso, abajo a la izquierda se tiene una reacción endotérmica y la situación de los productos resultantes puede ser estable solamente porque para retroceder al estado inicial, hay que suministrar externamente energía de activación ($E_a - \Delta H$) que es necesaria para provocar el cambio.

La analogía mecánica graficada a la derecha, para cada caso, permite reconocer la situación descrita en el primero, arriba a la derecha, para pasar de la posición 1 a la posición 2, que sería de menor energía potencial o de mayor estabilidad, se requiere previamente suministrar una cierta energía que permita sobrepasar el estado 3, o “barrera de potencial”, E_a . La energía neta desarrollada en el proceso de paso 1 a 2 es E_{1-2} . En el segundo caso, abajo a la derecha, al pasar de 1 a 2 el objeto aumenta su energía potencial, pero la nueva situación también es estable porque para regresar a 1, previamente hay que vencer la barrera de potencial dada por $(E_a - E_{1-2})$ (Domic Mihovilovic, 2001).

Volviendo a la reacción química, dos son, por lo tanto, las condiciones para que el encuentro sea “eficaz” 1° que se produzca el choque y 2° que esas partículas tengan una energía superior a la media y esta sea suficiente para que sean capaces de originar la redistribución. Esta “energía de activación”, E_a , se les suministra a las moléculas, ya sea colocándolas a la temperatura adecuada, o bien mediante algunos de los otros procedimientos. Por ejemplo, la producción de moléculas activadas de cloro o de hidrógeno se realiza introduciendo externamente energía en el sistema (calor y luz en este caso) para favorecer la relajación de los enlaces y así, la formación de estados intermedios que dan lugar a otras moléculas. Al formarse el HCl se obtiene un estado más estable, acompañado de un desarrollo de energía. Así, la reacción global es:



Velocidad de reacción.

A continuación, conviene pasar a definir la “velocidad de reacción” que para una reacción cualquiera será la variación del número de moléculas de los reaccionantes – es decir, corresponde a una disminución – o bien la variación del número de moléculas del producto de la reacción – es decir, se trata de un aumento en función del tiempo.

$$v = -\frac{dN_r}{dt} = +\frac{dN_p}{dt} \quad (38)$$

Para los casos en que el volumen se mantiene constante, eso puede expresarse en la forma de concentraciones:

$$v = -\frac{dC_r}{dt} = +\frac{dC_p}{dt} \quad (39)$$

En muchos casos, la velocidad de reacción v , también puede expresarse como el producto de las concentraciones de los reactivos C_1 y C_2 , y los exponentes m y n son denominados orden de la reacción con respecto a los reactivos 1 y 2 respectivamente:

$$v = k * C_1^m * C_2^n \quad (40)$$

A su vez $(n+m)$ representa el orden global de la reacción y puede ser un número entero o fraccionario, positivo o negativo. La constante de proporcionalidad k , es llamada constante de la velocidad de reacción, su valor varía con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius (Domic Mihovilovic, 2001).

$$k = A * e^{-E_a/RT} \quad (41)$$

Dicha ecuación puede expresarse en forma de logaritmo:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) * \left(\frac{1}{T}\right) \quad (42)$$

O bien, en términos diferenciales.

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (43)$$

En que:

k = constante de velocidad de reacción.

R = constante de los gases 1,987 [cal/K mol].

E_a = energía de activación que se expresa en [kcal/mol].

A = constante o factor de frecuencia, representa el número de colisiones.

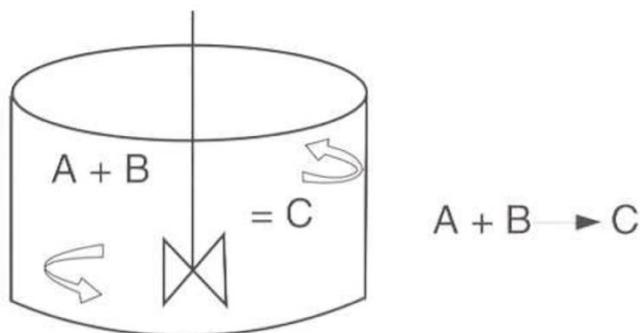
T = temperatura en grados Kelvin.

Reacciones de primero orden.

Como ya se mencionó anteriormente, para los casos en que una reacción o transformación, ocurre en una misma fase estamos hablando de una cinética homogénea. Por ejemplo, este será el caso de dos sustancias disueltas en un líquido (A y B), los reactantes

que reaccionan produciendo otras sustancias (C), y el producto de la reacción, que también estará disuelta en el mismo líquido, como se aprecia en la figura 3.5.

Figura N° 3.5 Reacciones entre A y B para producir C, homogénea en todo el reactor
(Domic Mihovilovic, 2001).



Así se tiene, por ejemplo: $A + B \rightarrow C$, reacción que ocurre en todo el reactor, en condiciones homogéneas de concentración de cada uno de los dos compuestos, según se aprecia. En la figura 3.5, en este caso si la reacción no depende de la concentración de la especie B, la velocidad sería:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] \quad (44)$$

Donde $[A]$ es la concentración molar del reactivo A en moles por litro, y al ser una reacción en medio líquido se considera que ocurre a condiciones de volumen constante y k_1 es la constante específica de velocidad de esta reacción, o constante de velocidad. En este caso se hablará de una reacción de 1^{er} orden, ya que la velocidad es proporcional a la concentración de uno solo de los componentes.

Lo mismo se tiene a la inversa si: $C \rightarrow D + E$ que sería el caso de una sustancia que desaparece descomponiéndose, por ejemplo, en dos productos. Es el caso de la descomposición del agua oxigenada: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$. En este segundo caso, la velocidad se expresa como:

$$v \rightarrow -\frac{d[C]}{dt} = k_1[C] \quad (45)$$

Ahora pasando esta expresión a términos finitos:

$$-\frac{d[C]}{[C]} = k_1 dt \quad (46)$$

Y si a [C] lo llamamos simplemente c e integramos:

$$-lnc = k_1 t + constante \quad (47)$$

Para t=0, se tiene la constante de integración $constante = -ln c_0$ siendo c_0 la concentración inicial, queda así:

$$k_1 t = lnc_0 - lnc = \frac{\ln c_0}{c} \quad (48)$$

De donde resultan, por un lado:

$$k_1 = (2,3/t) \log(c_0/c) \quad (49)$$

O bien, por otra parte:

$$C = c_0 e^{-k_1 t} \quad (50)$$

Ahora bien, si llamamos “x” a la cantidad de sustancia transformada en un tiempo t, entonces: $c=c_0-x$. Con esto, sustituyendo se tiene:

$$k_1 = (2,3/t) \log(c_0/c_0 - x) \quad (51)$$

Pero si nos interesa cuánto demora una sustancia en llegar a una concentración determinadas, por ejemplo, la mitad de la inicial, $c= \frac{1}{2} c_0$, que es el caso conocido como periodo de vida media, o periodo de semi-desintegración para el caso específico de las reacciones radioactivas, ahí se tiene:

$$k_1 = (2,3/t) \log(c_0/\frac{1}{2}c_0) = (2,3/t) \log 2 \quad (52)$$

$$k_1 = \frac{0,693}{t} \quad (53)$$

Se observa que esta expresión es independiente tanto de las concentraciones de c como de c_0 . Por el contrario, se trata de un valor único para cada sustancia determinada (Domic Mihovilovic, 2001).

Reacciones de segundo orden.

Para los casos en que se trate de una reacción de 2° orden, se tiene: $A + B \rightarrow C + \dots$

En el caso más sencillo en que $[A]=[B]$, puede establecerse que la velocidad será:

$$\frac{-dc}{dt} = k_2[A][B] = k_2c^2 \quad (54)$$

De ahí, separando variables e integrando, se obtiene:

$$\frac{1}{c} = k_2t + \text{constante} \quad (55)$$

Para $t=0$ se cumplirá que $1/c_0 = \text{constante}$ y podemos reemplazarlo.

Ahora si llamamos “ x ” a la cantidad transformada, de forma que: $c = c_0 - x$ resulta:

$$k_2 = 1/t [x/c_0(c_0-x)]$$

Ahora bien, en estas reacciones de orden dos, un caso más general se da si los componentes **A** y **B** participan con una concentración inicial diferente que se puede expresar como **a** y **b**, respectivamente. Si llamamos “ x ” a la cantidad de sustancia transformada, la expresión de velocidad será:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (56)$$

Esta expresión puede integrarse, y así nos da la siguiente ecuación para las reacciones de orden dos:

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \text{Ln} \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{2,30}{t(a-b)} \text{Log} \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (57)$$

Reacciones heterogéneas y su etapa controlante.

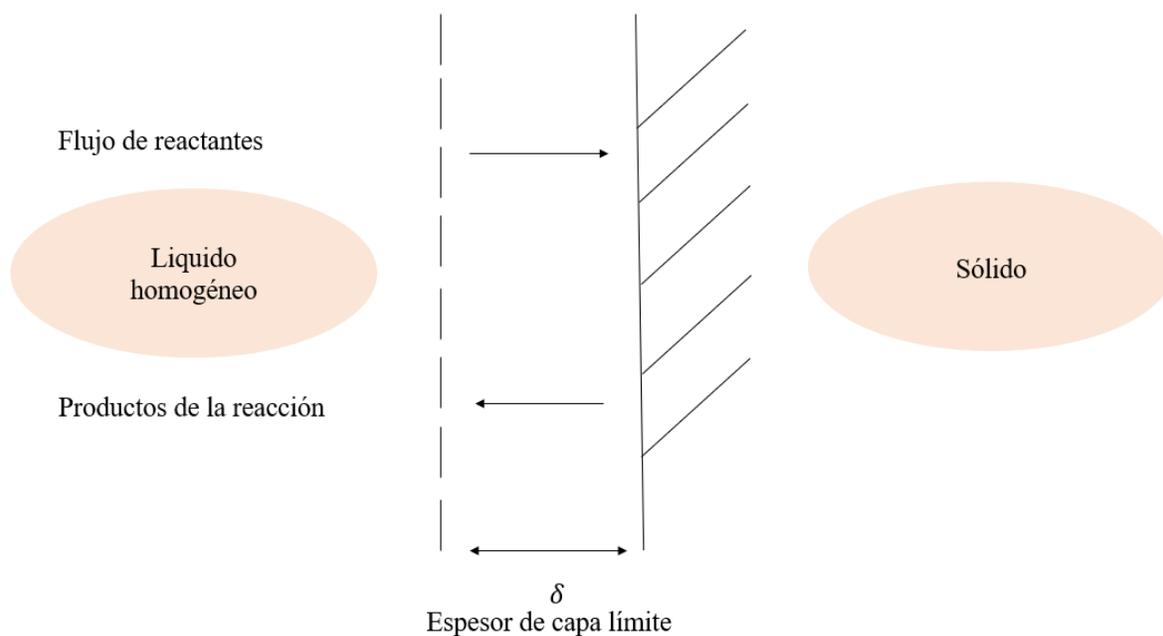
En general en hidrometalurgia se trata casi siempre de reacciones del tipo sólido/líquido, salvo en algunos casos como el de la extracción por solventes, donde se trabaja en un intercambio entre dos líquidos inmiscibles, y el de aquellas reacciones gas-líquido cuya velocidad está determinada por las condiciones termodinámicas y el grado de agitación. Ambos casos pueden tratarse como reacciones de carácter homogéneo, ya que el

alto grado de agitación en que se desarrolla elimina la resistencia a la transformación por parte de los fenómenos de transferencia de masa.

Entonces, en la generalidad de los casos de la hidrometalurgia se tiene situaciones de carácter sólido/líquido, en los que la reacción se produce en la interfase entre el líquido y el sólido, incluyendo las reacciones del intercambio iónico con resinas sólidas.

Para que ésta ocurra, los “reactantes”, que están presente en el seno del líquido, se difunden a través de una película líquida de espesor “ δ ”, denominada “capa limite”, que es estática y que está ubicada sobre la superficie del sólido. Por su parte, los “productos de la reacción” deben hacer el recorrido en el sentido contrario hacia el seno del líquido, como se aprecia en la figura N° 3.6.

Figura N° 3.6 Elementos participantes en una reacción sólido – líquido (Domic Mihovilovic, 2001).



El espesor δ de la **capa limite** se ha determinado experimentalmente con una variación dependiente del grado de agitación:

- Desde $\delta_{\text{máximo}} = 0,50$ mm en los sistemas en reposo.
- Hasta $\delta_{\text{mínimo}} = 0,01$ mm en sistemas perfectamente agitados.

Sin embargo, el valor más usual es $\delta = 0,03$ mm que es el valor medido en sistemas acuosos normalmente agitados a 20°C .

Cuando concurre en la reacción la participación de constituyentes gaseosos, se puede decir que se tiene una reacción heterogénea, del tipo **gas – líquido – sólido**.

Las etapas de una “reacción heterogénea” del tipo **gas – líquido – sólido** son:

- 1.- absorción del gas en el líquido.
- 2.- difusión y adsorción de los reactantes hacia la interfase sólido – líquido.
- 3.- reacción química en la interfase.
- 4.- desorción y difusión de los productos hacia el seno del líquido.

La etapa más lenta de éstas será la que determina la velocidad de reacción de un proceso hidrometalúrgico determinado. Analizando brevemente estas etapas, se tiene que:

- Normalmente la etapa 1 no es crítica, ya que por lo general la absorción de un gas en el líquido es una operación relativamente rápida.
- Por su parte, las etapas 2 y 4 muchas veces son determinantes de la velocidad de reacción heterogénea; entonces se hablará de un proceso hidrometalúrgico cuyo “control es difusional”.
- En cambio, si la etapa 3 es muy lenta, corresponde a una reacción química de baja velocidad, será ella la que determine la velocidad del conjunto de la reacción heterogénea. Entonces se hablará de un proceso hidrometalúrgico cuyo “control es químico”.

Simplificando lo anterior, se desarrolló el “Modelo de Nernst”, quien consideraba que los fenómenos químicos que ocurren en la interfase son siempre más rápidos que al menos una de las etapas de transporte difusional, sea ésta la de los reactantes o bien la de los productos. Es decir, Nernst asume que siempre el control es difusional (Domic Mihovilovic, 2001).

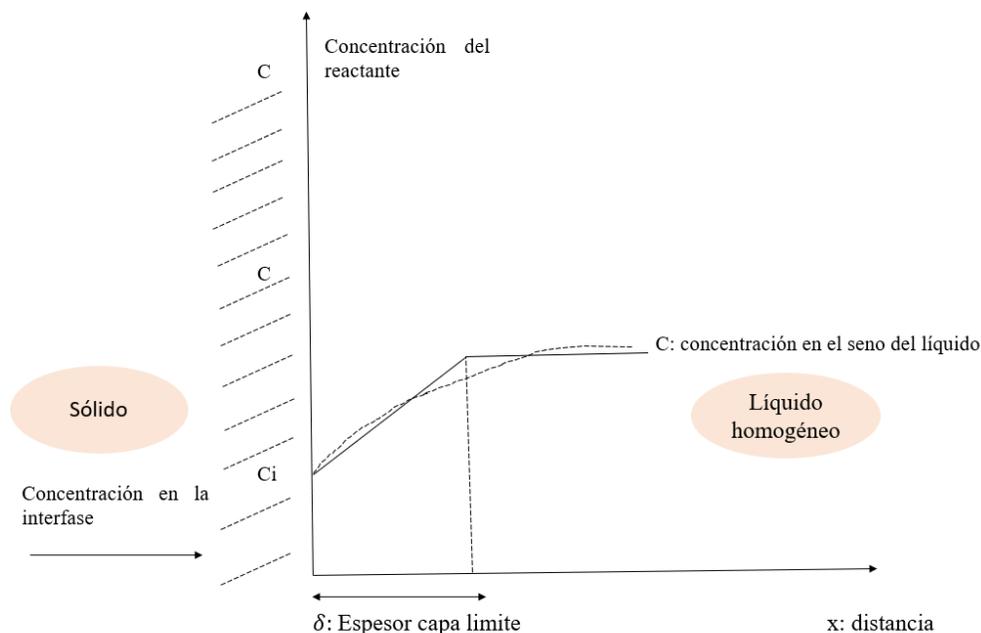
En el caso más simple, la reacción entre un ion único y el sólido es tan rápida que la concentración en la interfase c_i pasa a ser insignificanamente pequeña. La velocidad del proceso está entonces controlada por la velocidad de difusión de los reactantes hacia la interfase.

Si la solución está bien agitada, la concentración c en el seno del líquido es uniforme y, entonces la disminución de concentración desde c hasta c_i ocurre en una capa delgada y estacionaria de espesor δ .

Si la superficie del sólido es A , de acuerdo con la ley de Fick el número de moléculas de soluto, dN que cruzan desde el seno del líquido hacia la interfase con el sólido en un tiempo dt es proporcional al gradiente de concentración que se observa normal a la superficie, en el eje x , es decir dc/dx .

Normalmente hay un gradiente de concentración de los reactantes a través de la capa δ , el que no es lineal, pero según Nernst se puede aproximar a una linealidad aceptable, válida entre “ c ” y “ c_i ”. Esto se aprecia en la figura 3.7 que describe esquemáticamente esta situación.

Figura N° 3.7 Gradiente de concentración de reactantes en la capa límite, desde “ c ” hasta “ c_i ” (Domic Mihovilovic, 2001).



De esta forma, según el Modelo de Nernst, es posible tener para los reactantes la siguiente expresión:

$$\text{Ecuación (i): } v = \frac{dn}{dt} = \frac{D \cdot A}{\delta} (c - c_i) \quad (58)$$

En que:

v = velocidad de la reacción heterogénea global del proceso.

D = coeficiente de difusión (área/tiempo).

A = área por la que ocurre la difusión.

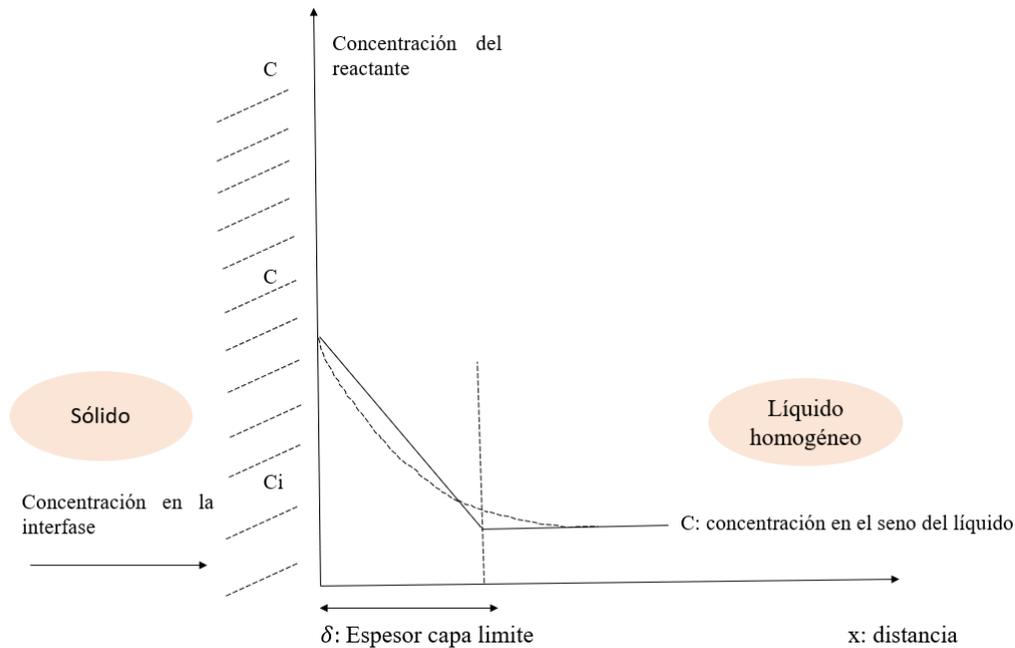
δ = espesor de la capa limite por la que hay difusión.

$(c - c_i)$ = gradiente de concentración entre el líquido (c) y la interfase (c_i).

dn/dt = cantidad de reactante que difunde por unidad de tiempo.

Análogamente se tiene un gradiente de concentración para los productos de la reacción, según se puede apreciar en el esquema de la figura 3.8.

Figura N° 3.8 Gradiente de concentración de los productos en la capa limite, desde “ c_i ” hasta “ c ” (Domic Mihovilovic, 2001).



La ecuación que se escribió para los reactantes también es válida en forma análoga para los productos de la reacción, solamente cambiando el signo del gradiente de concentraciones.

Por otra parte, es conveniente saber que el valor del coeficiente de difusión D , para sistemas acuosos a temperatura ambiente, varía entre:

$$D = 0,5 \text{ a } 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Y de igual manera (tal como se expresó antes), el valor más corrientemente medido de la capa límite δ , para sistemas acuosos moderadamente agitados a 20°C , es a su vez:

$$\delta = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}.$$

Ahora bien, una vez fijadas las condiciones externas (temperatura, agitación, etc) en que se realiza el proceso, D y δ pasan a ser constantes. Por lo tanto, se puede reemplazar por la expresión “ k_1 ”, que por lo tanto también será una constante según la ecuación (59):

$$k_1 = \frac{D}{\delta} \quad (59)$$

Si reemplazamos esta última expresión en la ecuación (i), esta se puede reescribir como ecuación (60), y la velocidad de difusión de los reactantes quedará así:

$$v = \frac{dn}{dt} = k_1 * A (c - c_i) \quad (60)$$

Y de igual modo, para los productos de la reacción, dicha expresión cambia el sentido de la difusión, lo que se traduce en un cambio de signo, y queda como la ecuación (61) que sigue:

$$v = \frac{dn}{dt} = k_1 * A (c_i - c) \quad (61)$$

Como una limitación del modelo de Nernst, se debe tener en cuenta que la capa límite no necesariamente es estacionaria con respecto a la superficie del sólido y su renovación, por efectos de condiciones hidrodinámicas energéticas en el sistema, puede conducir fácilmente a que la suposición de linealidad de la gradiente de concentración ($c-c_i$) no se correcta.

Además, es importante notar que se puede dar el caso, en la ecuación (61) que, si por alguna condición del proceso la difusión del producto llega a ser demasiado lenta, entonces

la concentración en la interfase c_i puede alcanzar los valores de saturación, empezando por precipitar el producto en la superficie del sólido y, finalmente puede llegar a bloquear la reacción deteniendo el proceso (Domic Mihovilovic, 2001).

Por su parte, muchas veces ocurre que la reacción química en la interfase puede ser muy lenta, como, por ejemplo, en el caso de una reacción química de baja velocidad. Esto a su vez, pasa a ser determinante de la velocidad del conjunto de la reacción heterogénea. En estos casos, ya no se aplica el modelo de Nernst y se hablara de un proceso hidrometalúrgico cuyo control es químico, luego la velocidad global del proceso estará dada por la expresión de la ecuación (62):

$$v = k_2 A c_i^n \quad (62)$$

En que:

k_2 = constante de velocidad de la reacción.

A = área por la que se produce la difusión.

c_i = concentración del reactante en la interfase.

n = orden de la reacción química.

Ahora bien, si se tiene la situación en que la velocidad de reacción química de la ecuación (iv), es del mismo orden de magnitud que la velocidad de difusión de los reactantes, según la ecuación (i'), en ambas ecuaciones de pueden igualar. Por ello se supondrá en una primera instancia una reacción química de primer orden:

$$\text{Si: } n = 1 \quad k_2 A c_i = k_1 A (c - c_i)$$

$$c_i = \frac{k_1 c}{k_1 + k_2}$$

Lo que reemplazando en la ecuación (62), resulta en la expresión más general que se muestra en la ecuación (63):

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} A c = k A c \quad (63)$$

De esta expresión se puede ver que, si

- $k_1 \ll k_2 \rightarrow k = k_1 = \frac{D}{\delta}$ el proceso estará controlado por fenómenos de difusión en este caso de los reactantes, y si.

- $k_2 \ll k_1 \rightarrow k = k_2$ el proceso estará controlado por la reacción química en la interfase.

Debe tenerse presente que cuando el proceso está controlado por la difusión, no se puede determinar el mecanismo de la reacción química propiamente tal, ya que el proceso estará ocurriendo en etapas sucesivas.

Factores que influyen sobre la cinética.

Cuando se desea modificar la velocidad global de ocurrencia de un proceso hidrometalúrgico hay que considerar la posibilidad de modificar alguno de los factores determinantes. Entre ellos se destacan los efectos de (Domic Mihovilovic, 2001):

- El tamaño de partícula en el sólido.
- La concentración del reactante.
- El grado de agitación.
- La temperatura.
- El uso de catalizadores.
- La auto catálisis.

Selección de un modelo

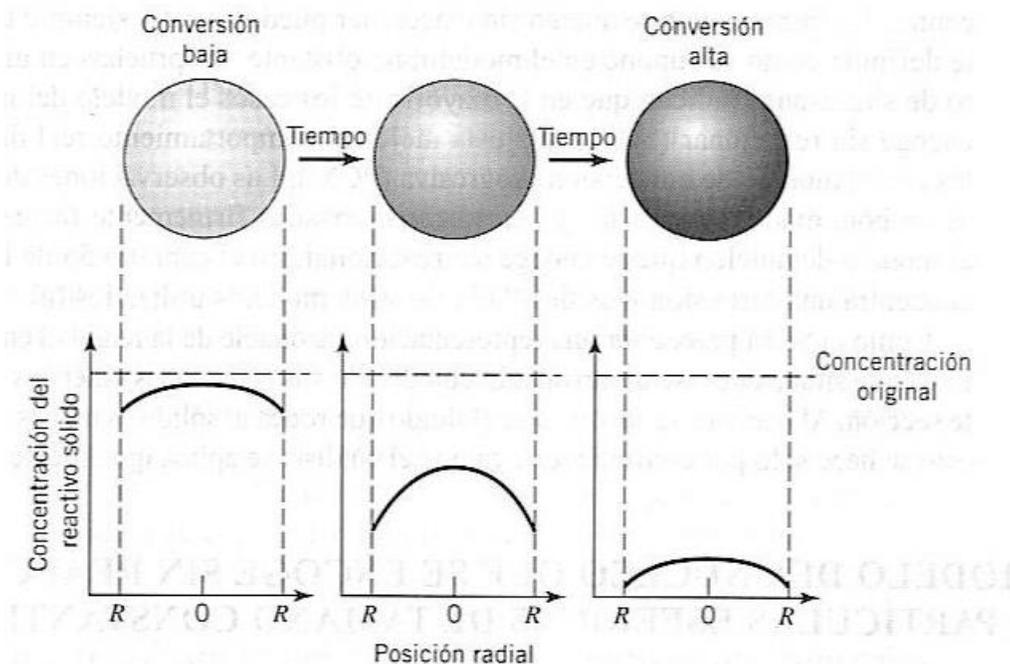
Es necesario entender claramente que en cualquier esquema o modelo conceptual para el desarrollo de una reacción viene acompañado de una representación matemática, su ecuación de velocidad. En consecuencia, si se elige un modelo, habrá que adaptarse a su ecuación cinética, y viceversa.

El requisito para un buen modelo ingenieril es que sea la representación más cercana a la realidad y que pueda emplearse sin excesiva complicación matemática. Para las reacciones no catalíticas de partículas sólidas con el fluido que las rodea, se consideran dos modelos simples idealizados, el modelo de conversión progresiva (PCM, Progressive – Conversion Model) y el modelo del núcleo recesivo (SCM, Shrinking-Core Model).

Modelo de conversión progresiva (PCM). En este modelo se considera que el gas reaccionante entra y reacciona todo el tiempo en toda la partícula sólida, probablemente a velocidades distintas en los distintos puntos dentro de la partícula. Por lo tanto el reactivo

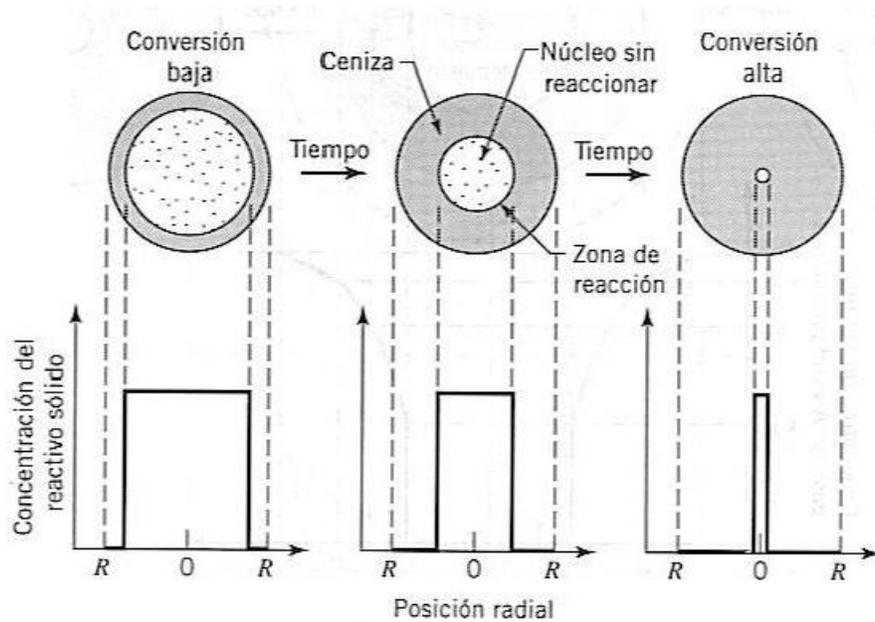
sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula, como se muestra en la Figura 3.9.

Figura N° 3.9 De acuerdo con el modelo de conversión progresiva, la reacción se produce continuamente en toda la partícula sólida.



Modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar (SCM). En este modelo se considera que la reacción se produce primero en la superficie exterior de la partícula. La zona de reacción se desplaza entonces hacia el interior del sólido, dejando tras de sí material completamente convertido y sólido inerte. A este sólido inerte se le llama “ceniza”. Así, en cualquier instante existe un núcleo de material sin reaccionar que se encoge durante la reacción, como se ve en la Figura 3.10.

Figura N° 3.10 De acuerdo con el modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar, la reacción se produce en un frente estrecho que se mueve hacia el interior de la partícula sólida. El reactivo se convierte completamente a medida que el frente de reacción se va desplazando.

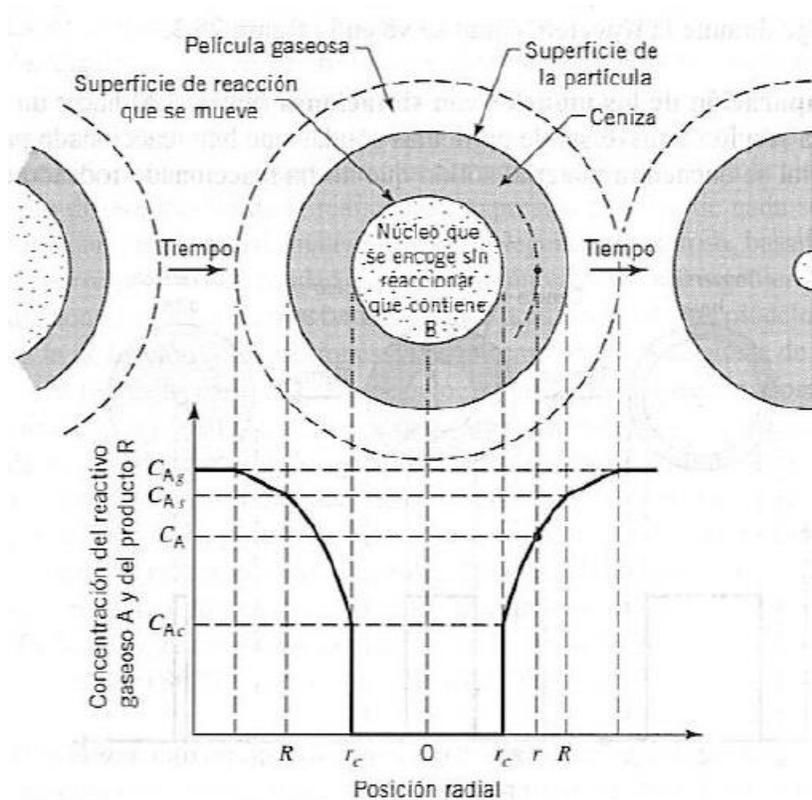


Comparación de los modelos con situaciones reales. Al hacer un corte y examinar la sección transversal de partículas sólidas que han reaccionado parcialmente, en general se encuentra material sólido que no ha reaccionado rodeado de una capa de ceniza. La frontera de este núcleo sin reaccionar puede no estar siempre tan claramente definida como se supone en el modelo; no obstante, las pruebas de un gran número de situaciones indican que la mayoría de los casos el modelo de núcleo que se encoge son reaccionar (SCM) se ajusta mejor al comportamiento real de las partículas que el modelo de conversión progresiva (PCM). Como el SCM parece ser una representación razonable de la realidad en una gran variedad de situaciones, se desarrollarán con detalle sus ecuaciones cinéticas en la siguiente sección. Al hacerlo, se supone que el fluido que rodea al sólido es un gas. Sin embargo, esto se hace sólo por conveniencia, ya que el análisis se aplica igualmente a líquidos.

Modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante.

Este modelo fue primeramente desarrollado por Yagi y Kunii, quienes consideraron que durante la reacción se presentan cinco etapas sucesivas, ver la figura 3.11.

Figura N° 3.11 Representación de las concentraciones de los reactivos y los productos para la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow \text{producto sólido}$ para una partícula que no cambia de tamaño.



Etapas 1. Difusión del reactivo gaseoso A a través de la película gaseosa que rodea la partícula hasta la superficie de ésta.

Etapas 2. Penetración y difusión de A a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.

Etapas 3. Reacción del reactivo gaseoso A con el sólido en esta superficie de reacción.

Etapas 4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de ceniza hacia la superficie exterior del sólido,

Etapa 5. Difusión de los productos gaseosos a través de la película gaseosa de regreso al cuerpo principal del fluido.

En ciertas situaciones no existe alguna de estas etapas. Por ejemplo, si no se forman productos gaseosos, las etapas 4 y 5 no contribuyen directamente a la resistencia a la reacción, Otro aspecto por considerar es que las resistencias de las distintas etapas generalmente varían en gran medida entre sí. En tales casos, puede considerarse que la etapa que presenta mayor resistencia será la controlante de la velocidad.

En este tratamiento se desarrollan las ecuaciones de conversión para partículas esféricas en las que las etapas 1,2 y 3, sucesivamente, serán controlantes.

Las reacciones heterogéneas en las que un gas o un líquido se pone en contacto con un sólido, reaccionan con él, y lo transforma en producto. Estas reacciones pueden representarse por:

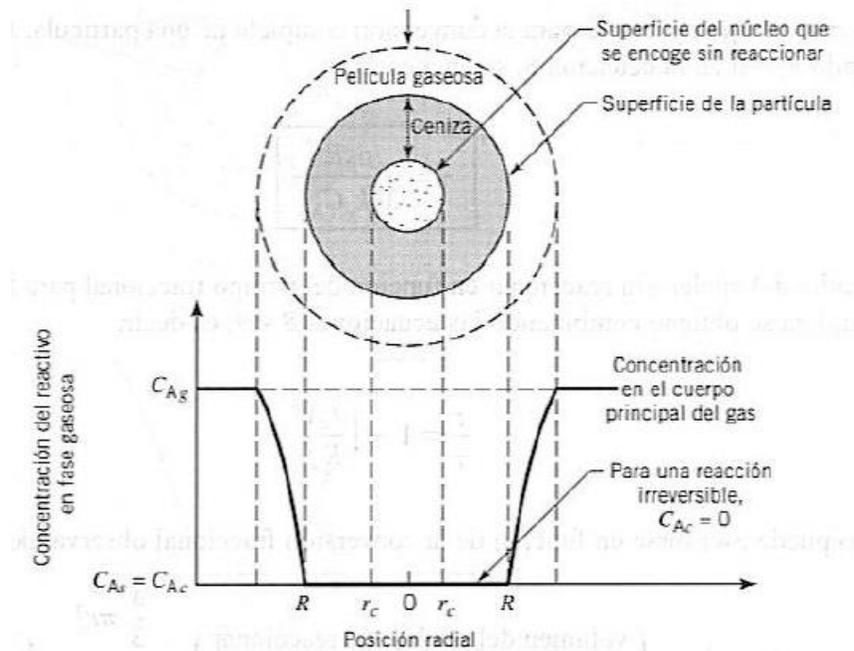


La difusión a través de la película gaseosa como etapa controlante

Siempre que la etapa controlante sea la difusión en la película gaseosa, el perfil de la concentración del reactivo gaseoso A será como el mostrado en la Figura 3.12. A partir de esta figura, se observa que no existe reactivo gaseoso en la superficie de la partícula; por lo tanto, la fuerza impulsora de la concentración, $C_{Ag} - C_{As}$ se reduce a C_{Ag} y es constante en cualquier instante durante la reacción de la partícula. Puesto que es conveniente deducir las ecuaciones cinéticas basándose en la superficie disponible, el análisis se centrará en la superficie exterior constante de una partícula S_{ex} . Teniendo en cuenta, por la estequiometría de las ecuaciones 58,59 y 60, que $dN_B = b dN_A$, se escribe:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_g(C_{Ag} - C_{As}) = bK_g C_{Ag} = cte \quad (67)$$

Figura N° 3.12. Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la película gaseosa es la resistencia controlante.



Si se hace que ρ_B sea la densidad molar de B en el sólido y V el volumen de una partícula, la cantidad de B presente en la partícula es:

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{moles de B}}{\text{m}^3 \text{ de sólido}} \right) (\text{m}^3 \text{ de sólido}) \quad (68)$$

La disminución del volumen, o del radio, del núcleo sin reaccionar que acompaña la desaparición de dN_B moles de reactivo sólido estará dada entonces por:

$$-dN_B = -bdN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (69)$$

Sustituyendo la ecuación 63 en la 61, se obtiene la velocidad de reacción en función de la disminución del radio del núcleo sin reaccionar, o

$$-\frac{1}{s_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_g C_{Ag} \quad (70)$$

Donde k_g es el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la partícula. Reordenando e integrando, se encuentra cómo se encoge el núcleo sin reaccionar con el tiempo. Así,

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_g C_{Ag} \int_0^t dt \quad (71)$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right]$$

Sea τ el tiempo necesario para la conversión completa de una partícula. Entonces, tomando $r_c = 0$ en la ecuación 65, se encuentra:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \quad (72)$$

El radio del núcleo sin reaccionar en función del tiempo fraccional para la conversión completa se obtiene combinando las ecuaciones 65 y 66, es decir:

$$\frac{1}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (73)$$

Esto puede escribirse en función de la conversión fraccional observando que:

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{volumen del núcleo sin reaccionar}}{\text{volumen total de la partícula}} \right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (74)$$

Por lo tanto:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = X_B \quad (75)$$

Así, se obtiene la relación del tiempo con el radio y con la conversión.

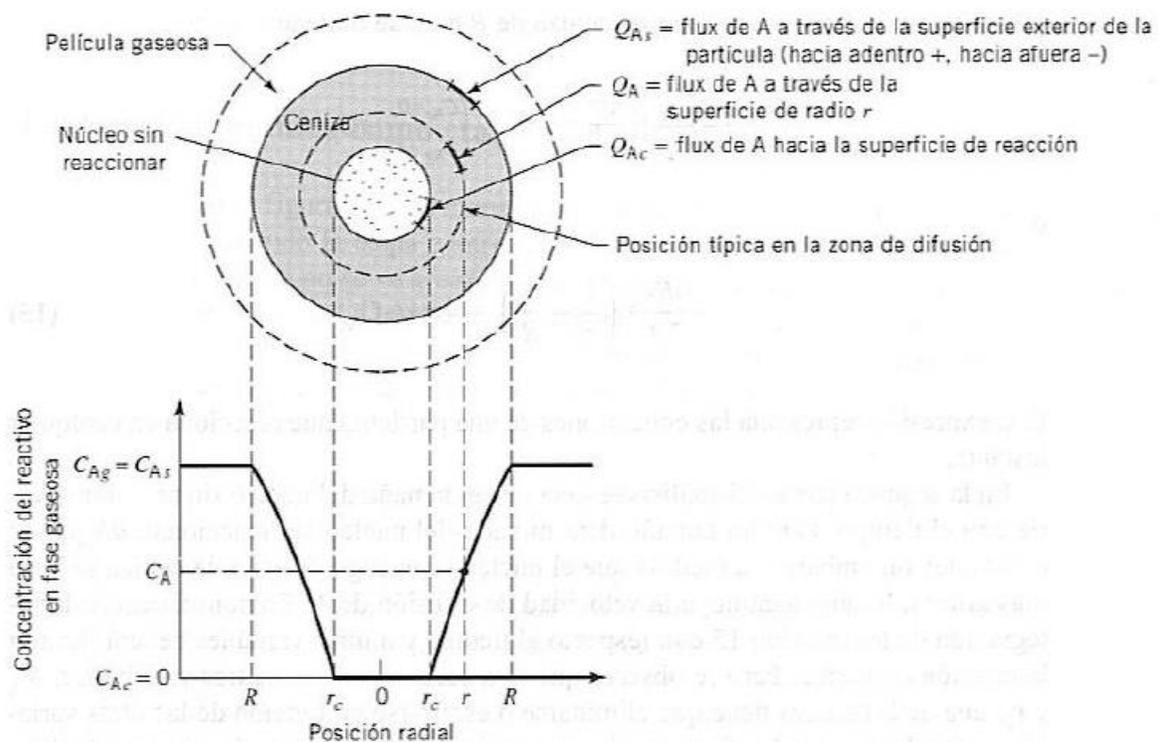
La difusión a través de la capa de ceniza como etapa controlante.

La figura 3.13 ilustra la situación en que la difusión a través de la ceniza es la que controla la velocidad de reacción. Para desarrollar una expresión entre el tiempo y el radio, como la ecuación 65 para la resistencia de la película, se requiere un análisis en dos etapas. Primero se examina una partícula típica que ha reaccionado parcialmente, escribiendo las relaciones

de flux para esta condición. Después se aplica esta relación a todos los calores de r_c ; en otras palabras, se integra r_c entre R y 0.

Considerar una partícula que ha reaccionado parcialmente, como se presenta en la Figura 3.13. Tanto el reactivo A como la frontera del núcleo que no ha reaccionado se moverán hacia el centro de la partícula. Pero para los sistemas G/S, la disminución del núcleo que no ha reaccionado es ceca de 1000 veces menor que la rapidez de flujo de A hacia el núcleo sin reaccionar (que es más o menos la relación de densidades entre el sólido y el gas). Por ello, es razonable suponer que, en lo que respecta al gradiente de concentración de A en la etapa de ceniza en cualquier instante, el núcleo sin reaccionar es estacionario.

Figura N° 3.13 Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la capa de ceniza es la resistencia controlante.



Con los sistemas L/S hay un problema, ya que el cociente de velocidades es más cerca de 1 que de 1000. Yoshida et al. Consideran una suposición menos restrictiva.

Para los sistemas G/S, el uso de la suposición de estado estacionario permite una gran simplificación en el tratamiento matemático. Así, la velocidad de reacción de A en cualquier instante está dada por su velocidad de difusión hacia la superficie de reacción, o

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{constante} \quad (76)$$

Por conveniencia. Sea que el flux de A a través de la capa de ceniza se exprese por la ley de Fick para la contradifusión equimolar, aunque otras expresiones de esta ecuación darán el mismo resultado. Entonces, observando que tanto Q_A como dC_A/dr son positivos, se tiene:

$$Q_A = \mathfrak{D}_e \frac{dC_A}{dr} \quad (77)$$

Donde \mathfrak{D}_e es el coeficiente de difusión efectiva del reactivo gaseoso en la capa de ceniza. A menudo es difícil asignar de antemano un valor a esta magnitud, debido a que las propiedades de la ceniza (por ejemplo, sus características de sinterización) pueden ser muy sensibles a pequeñas cantidades de impurezas en el sólido, así como a pequeñas variaciones en el entorno de las partículas. Combinando las ecuaciones 70 y 71 se obtiene para cualquier radio r .

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \mathfrak{D}_e \frac{dC_A}{dr} = \text{constante} \quad (78)$$

Integrando a lo largo de la capa de ceniza de R a r_c , se obtiene:

$$\begin{aligned} -\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} &= 4\pi \mathfrak{D}_e \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A \\ -\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) &= 4\pi \mathfrak{D}_e C_{Ag} \end{aligned} \quad (79)$$

Esta expresión representa las condiciones de una partícula que reacciona en cualquier instante.

En la segunda parte del análisis se deja que el tamaño del núcleo sin reaccionar varíe con el tiempo. Para un tamaño determinado del núcleo sin reaccionar, dN_A/dt es constante; sin embargo, a medida que el núcleo se encoge, la capa de ceniza se hace mas gruesa, lo que disminuye la velocidad de difusión de A. En consecuencia, la integración de la ecuación 79 con respecto al tiempo y a otras variables deberá llevar a la reacción requerida. Pero se observa que esta ecuación contiene tres variables t , N_A y r_c , una de las cuales tiene que eliminarse o escribirse en función de las otras variables antes de que pueda efectuarse la

integración. Del mismo modo que para la difusión en la película gaseosa, se elimina N_A escribiéndola en función de r_c . Esta relación está dada por la ecuación 63; así, sustituyendo en la ecuación 79, separando variables e integrando se obtiene:

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b \mathfrak{D}_e C_{Ag} \int_0^t dt \quad (80)$$

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b \mathfrak{D}_e C_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (81)$$

Para la conversión completa de una partícula, $r_c = 0$, y el tiempo necesario es:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b \mathfrak{D}_e C_{Ag}} \quad (82)$$

El progreso de la reacción en función del tiempo es necesario para la conversión completa se encuentra dividiendo la ecuación 81 por 82, es decir:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (83a)$$

La cual, en función de la conversión fraccional, tal como se expresa en la ecuación 74, es:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \quad (83b)$$

La reacción química como etapa controlante.

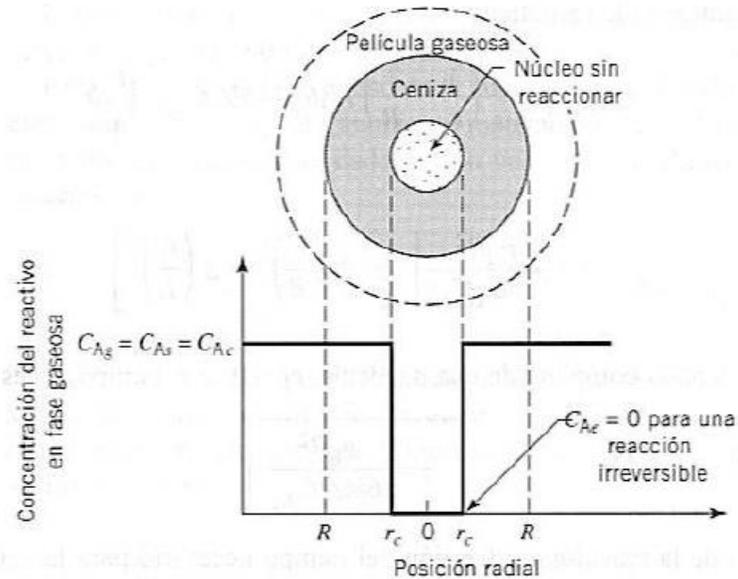
En la figura 3.14. se muestran los gradientes de concentración dentro de una partícula cuando la etapa controlante es la reacción química. Puesto que el progreso de la reacción no se ve afectado por la presencia de alguna capa de ceniza, la velocidad es proporcional a la superficie disponible del núcleo que reacciona. Por tanto, la velocidad de reacción, basada en la unidad de superficie del núcleo que no reacciona, r_c , para la estequiometría de las ecuaciones 64, 65 y 66 es:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk'' C_{Ag} \quad (84)$$

Donde k'' es la constante cinética de primer orden para la reacción superficial. Escribiendo N_B en función del radio decreciente del núcleo, dado por la ecuación 69, se obtiene:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk'' C_{Ag} \quad (85)$$

Figura 3.14. Representación de una partícula que reacciona cuando la reacción química es la resistencia controlante, siendo la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow \text{productos}$.



Que por integración se transforma en:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk^n C_{Ag} \int_0^t dt \quad (86)$$

$$t = \frac{\rho_B}{bk^n C_{Ag}} (R - r) \quad (87)$$

El tiempo τ que se requiere para la conversión completa se obtiene cuando $r_c = 0$, o

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk^n C_{Ag}} \quad (88)$$

La disminución del radio o el aumento de la conversión fraccional de la partícula en función de τ se encuentra combinando las ecuaciones 87 y 88. De esta forma:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_b)^{1/3} \quad (89)$$

Esta ecuación representa el modelo por reacción química. (Levenspiel, 2004).

3.7 Lixiviación en medios clorurados.

El ácido sulfúrico se utiliza eficazmente en muchos procesos hidrometalúrgicos, siendo el oxidante el ion férrico en forma de sulfato férrico. Para intensificar los procesos de lixiviación se han realizado y se están realizando investigaciones sobre un gran número de otros medios y oxidantes, donde pronto se descubrió que, aunque el ion férrico es un agente de lixiviación de metales de minerales y concentrados, como resultado del uso de los iones férricos en diferentes formas estos se lixivian a diferentes velocidades y en diferentes cantidades. Utilizando el cloruro férrico como agente de lixiviación en comparación con el sulfato férrico en condiciones comparables, el rendimiento es de 2 a 8 veces mayor para el mismo tiempo de lixiviación.

El medio cloruro ya se utilizaba en el siglo XVI en la amalgamación de la plata, pero el cloruro cuproso se utilizó para la precipitación directa del sulfuro de plata solo en 1860. Esta fecha puede considerarse como la fecha inicial de la hidrometalurgia directa de los sulfuros. Durante los siguientes 100 años aproximadamente, la metalurgia de los cloruros se utilizó sólo en contadas ocasiones en la industria, especialmente en la extracción de níquel, cobalto y cobre, sólo como parte especial del procedimiento metalúrgico convencional. Además de utilizar el cloruro férrico también se investigaron las posibilidades de utilizar cloruro cuproso para la lixiviación de sulfuros de cobre. Una de las principales ventajas es que el ion bivalente de cobre se reduce al monovalente, por lo que se puede ahorrar energía (teóricamente hasta un 50%) en electro obtención del cobre de la solución. Este hecho fue observado y patentado ya en 1893 por Hoepfner (Havlík, 2008). El hecho de que las pruebas de la planta piloto se realizaran sólo después de un largo período de tiempo se debió a la situación que demuestra que la electrolisis a partir se soluciones de cloruro es un proceso mucho más complicado y sensible que la electrolisis a partir de soluciones de sulfato. Además, en la mayor parte del siglo pasado el proceso dominante a escala mundial era la producción pirometalúrgica de cobre, y la refinación se realizaba mediante electrolisis con ánodos solubles (Havlík, 2008).

Principales aspectos de la lixiviación de calcopirita en un medio clorurado.

Aunque la reacción que se genera de la lixiviación de calcopirita con CuCl_2 es bastante sencilla:



En realidad, se trata de un complicado proceso de varias etapas controlado por la cinética heterogénea de la interacción de la fase sólida con un medio de lixiviación que contiene una combinación de diferentes iones en proporciones de concentraciones diferentes y dinámicamente cambiantes. Además, como se ha demostrado en muchos estudios experimentales, la adición de más cloruros da lugar a un cambio en la actividad de los iones allí presentes como resultado de la formación de complejos de cloruro.

Para comprender eficazmente el comportamiento del sistema, hay que prestar atención a ciertos fenómenos como:

Solubilidad de los cloruros.

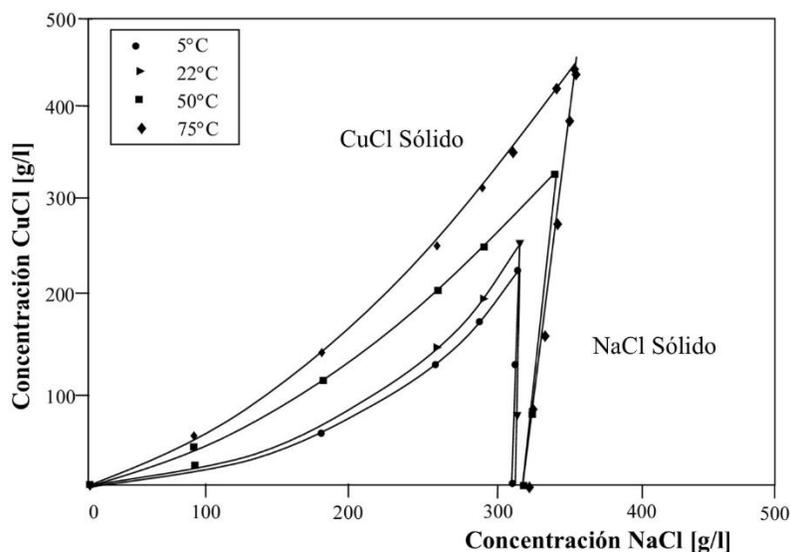
La solubilidad del CuCl en agua fría es muy baja, solo alrededor de 60 mg/L. Sin embargo, en soluciones concentradas de cloruro la solubilidad aumenta rápidamente. Este hecho es muy importante porque la tecnología de lixiviación de minerales de sulfuro por CuCl_2 de otra manera no sería factible para su uso en la práctica. Otro aspecto importante es que la solubilidad del CuCl depende en gran medida también de la forma de presencia de los iones cloruro. Estos hechos se resumen en la Figura 3.15.

El aumento de la concentración de NaCl da lugar a un incremento casi lineal de la solubilidad del CuCl . Por otro lado, en sistemas más complejos, el efecto de la presencia de otros cloruros, por ejemplo, la adición de FeCl_2 a una concentración constante de NaCl y HCl aumenta la solubilidad del CuCl mientras que la adición de ZnCl_2 reduce esta solubilidad.

El autor relaciona esto con la fuerza de los complejos resultantes. El Fe^{2+} forma complejos débiles en el medio del cloruro y, en consecuencia, es un donante de iones Cl^- , por otro lado, el ion Zn^{2+} forma complejos fuertes y, por lo tanto, actúa como aceptor de Cl^- . Del mismo modo la solubilidad del CuCl_2 se ve afectada en cierta medida por la presencia de

otros coluros en la solución. Sin embargo, su solubilidad en el agua es considerablemente mayor que la del CuCl .

Figura N° 3.15 Datos de solubilidad en un sistema $\text{CuCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas en HCl (Havlík, 2008).



La adición de NaCl en presencia de HCl aumenta ligeramente la solubilidad del CuCl_2 , pero la presencia de FeCl_3 y/o ZnCl_2 afecta en mayor medida a su solubilidad, especialmente la presencia de FeCl_3 .

Como se indica en la Figura 3.16 en soluciones saturadas con NaCl y CuCl_2 , la presencia de ZnCl_2 conduce a la precipitación de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mientras que la presencia de FeCl_3 provocará la precipitación de NaCl . Otro factor que afecta a la solubilidad de los cloruros individuales es la temperatura. Su efecto es más fuerte en el caso de CuCl_2 , como se muestra comparando las figuras 3.17 y 3.18.

Figura N° 3.16 Solubilidad en soluciones complejas de cloruro de Cu^{2+} a $50\text{ }^\circ\text{C}$ [11]. El sistema $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$: 1) $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,5\text{ M}$; 2) $C_{\text{Zn}^{2+}} = 1,5\text{ M}$; el sistema $\text{CuCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$: 3) $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,5\text{ M}$; 4) $C_{\text{Fe}^{3+}} = 1\text{ M}$; 5) $C_{\text{Fe}^{3+}}$ (Havlík, 2008).

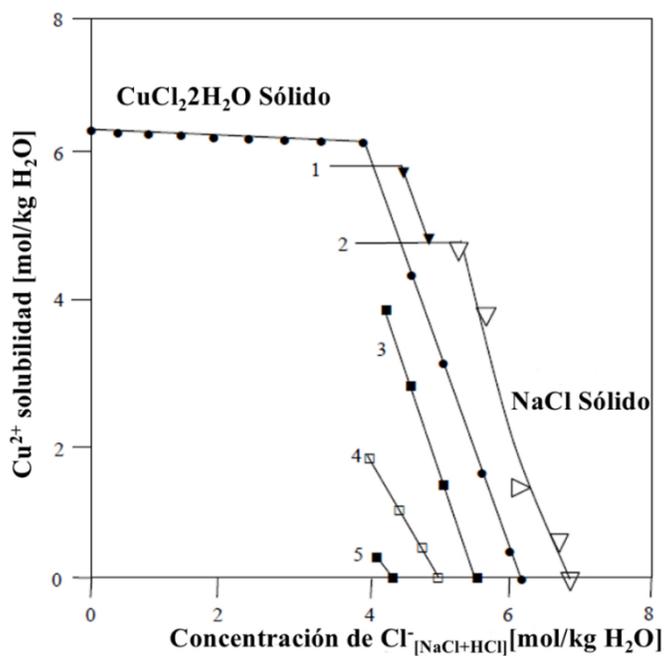


Figura N° 3.17 Solubilidad del Cu^+ en el sistema $\text{CuCl} - \text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ (Havlík, 2008)

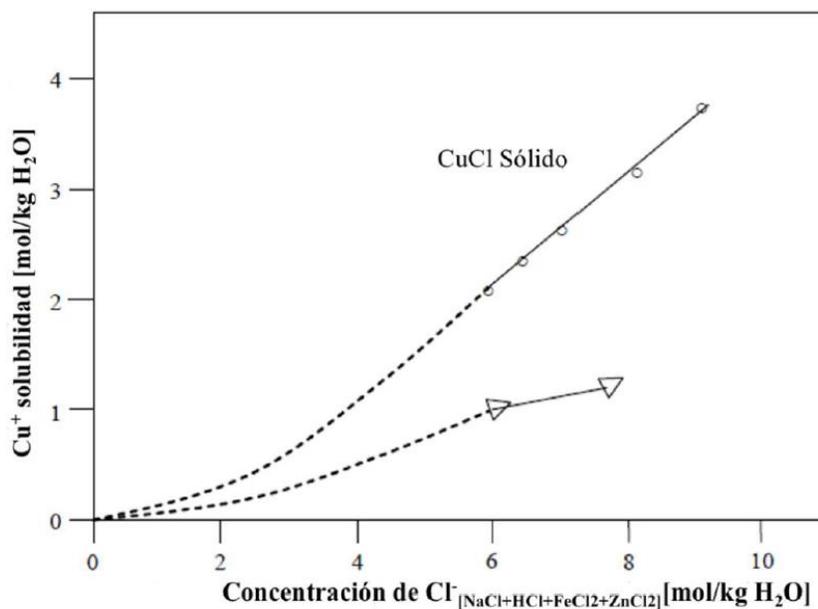
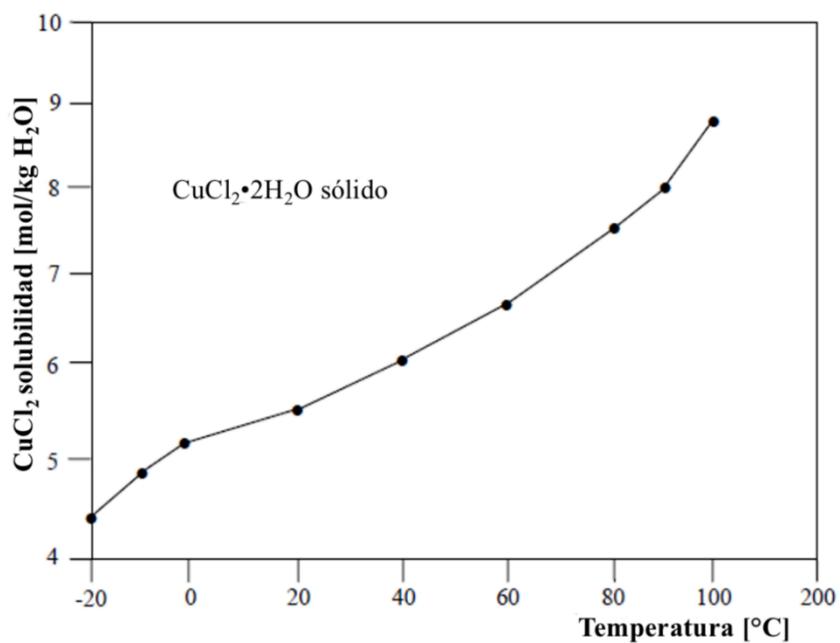


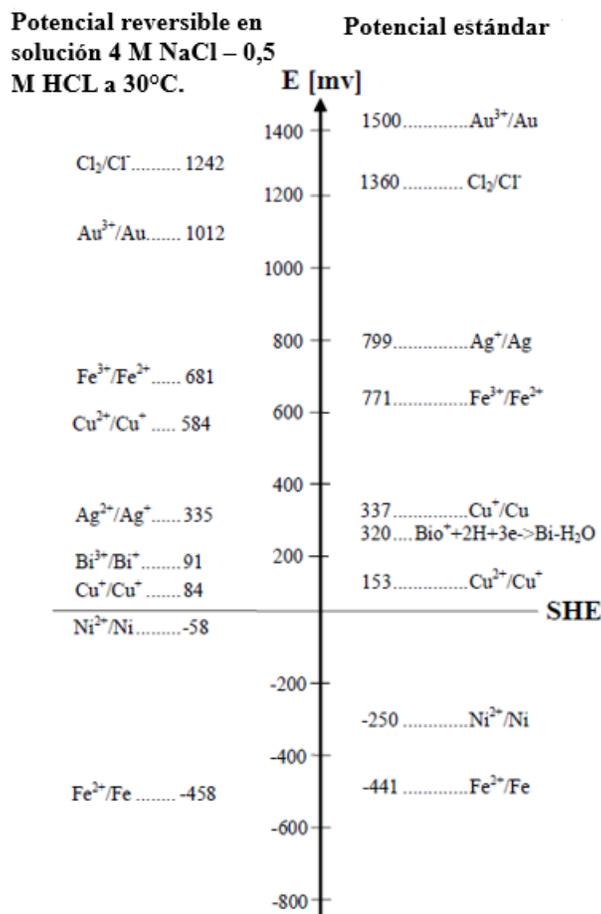
Figura N° 3.18 Dependencia de la temperatura de la solubilidad del CuCl_2 en el agua (Havlík, 2008).



Potencial de oxidación.

Desde el punto de vista del proceso de lixiviación, el potencial de oxidación del agente de lixiviación es un parámetro importante. Uno de los factores que hacen atractivo el método del cloruro es el potencial de oxidación del ion cobre bivalente en el medio cloruro (4M NaCl + 0,5 M HCl, 30 °C) es casi cuatro veces mayor que el potencial estándar de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ -584 en comparación con 153 mV en relación con el SHE (electrodo de hidrógeno estándar), como se muestra en la Figura 3.19.

Figura N° 3.19 Potenciales de equilibrio molar E medidos a 30 °C en la solución para 4 M NaCl – 0,5 M HCl comparados con un potencial estándar a 25 °C (Havlík, 2008).



También es importante tener en cuenta que el potencial de oxidación de otros iones en el medio cloruro difiere de su potencial estándar. En el caso de ejemplo, el potencial reversible del par Cu^{2+}/Cu es sólo de 84 mV, mientras que el potencial estándar del Cu^{2+}/Cu es de 521 mV – este hecho tiene una influencia positiva en la electrolisis de cloruro de cobre. El potencial reversible de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en el medio cloruro es de 681 mV que es sólo ligeramente (en aproximadamente 100 mV) más alto que el potencial reversible de Cu^{2+}/Cu . En otras palabras, la eficiencia de oxidación del ion cobre bivalente en este medio es la misma que la del ion hierro trivalente.

Por otro lado, los potenciales reversibles de los iones en el cloruro se ven fuertemente afectados por la formación de complejos. Sin embargo, esto significa que todas las condiciones esenciales para las reacciones se forman en el proceso de lixiviación y un cambio relativamente de la concentración de los iones individuales en las diferentes etapas de lixiviación, además de grandes cambios de sus potenciales reversibles (Havlík, 2008).

Formación de complejos de cloro.

Además de que la formación de complejos de cloro tiene un fuerte efecto sobre la solubilidad de los cloruros de los iones individuales, el potencial redox de la solución de lixiviación también cambia mucho. El autor resumió información disponible en diferentes fuentes bibliográficas para los principales iones presentes en la solución de lixiviación de calcopirita, estos datos se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla N° 3.3 Complejos de cobre (Havlík, 2008).

Baja concentración Cl ⁻			Alta concentración Cl ⁻		
Cu ²⁺	Cu ⁺	CuCl ⁺	CuCl ₂	CuCl ₃ ⁻	CuCl ₄ ²⁻ (or Cu ₂ Cl ₄ ²⁻)
Cu ⁺	CuCl ₂ ⁻		CuCl ₃ ²⁻	CuCl ₄ ³⁻	
Fe ³⁺	Fe ²⁺		FeCl ⁺		FeCl ₂ ⁺
Fe ²⁺	Fe ²⁺				FeCl ⁺
Zn	Zn ²⁺	ZnCl ⁺	ZnCl ₂	ZnCl ₃ ⁻	ZnCl ₄ ²⁻
Pb	PbCl ⁺	PbCl ₂		PbCl ₃ ⁻	PbCl ₄ ²⁻
Ni	Ni ²⁺				NiCl ⁺
Co	Co ²⁺				CoCl ⁺
Mn	Mn ²⁺				MnCl ⁺
Cd	Cd ²⁺	CdCl ⁺	CdCl ₂	CdCl ₃ ⁻	CdCl ₄ ²⁻
Sb	SbCl ₂ ⁺	SbCl ₂ ⁺	SbCl ₃	SbCl ₄ ⁻	SbCl ₅ ²⁻
Bi	BiCl ₂ ⁺	BiCl ₂ ⁺	BiCl ₃	BiCl ₄ ⁻	BiCl ₅ ²⁻
As			AsCl ₃		
Ag	AgCl ₂ ⁻				AgCl ₃ ²⁻
Hg	HgCl ⁺	HgCl ₂		HgCl ₃ ⁻	HgCl ₄ ²⁻

La relación entre el potencial y la concentración de iones cloruro puede expresarse como sigue:

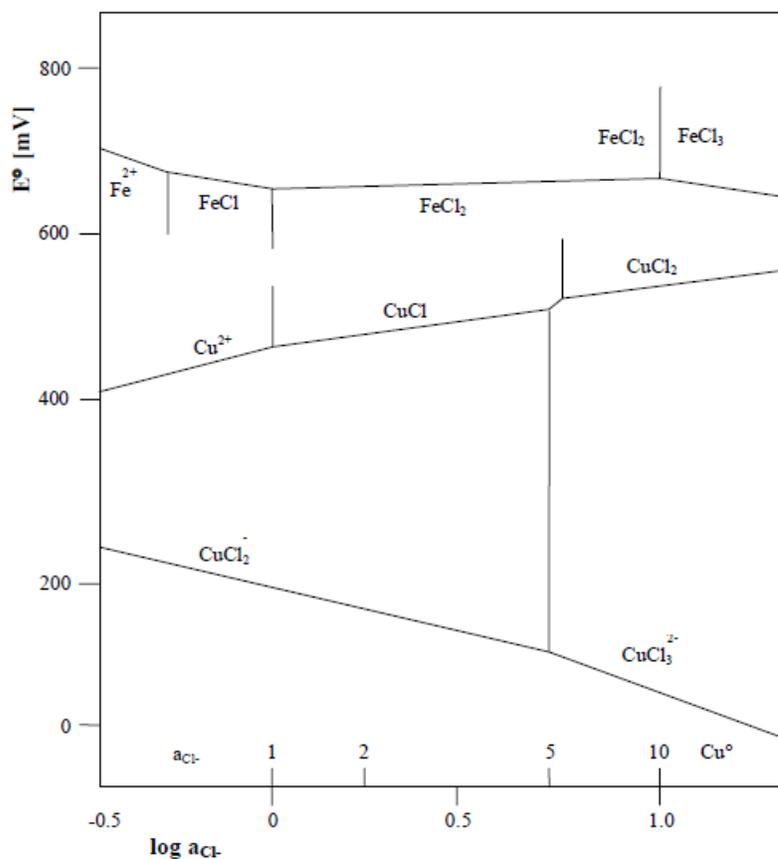
$$E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu^+}} = 0,495 + 0,118 \log \log [Cl^-] + 0,0559 \log \log \left[\frac{Cu^{2+}}{Cu^+} \right] \quad (91)$$

Esto significa que el valor calculado del potencial para una solución compuesta por 4,5 M de NaCl y 0,5 M de HCl cambia de 472 mV (Cu²⁺: Cu⁺ = 1:1) a 584 mV (Cu²⁺: Cu⁺ = 100:1) en función de la relación de las concentraciones de Cu²⁺ y Cu⁺.

Los estudios termodinámicos muestran que la precipitación de $\text{CuCl}_2 - 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ comienza valores de pH en los que el cobre en la solución de sulfato todavía está presente en forma de iones.

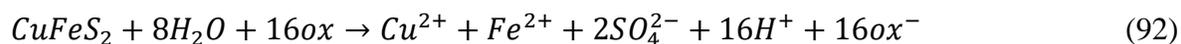
Otro resultado es el que muestra que mientras el potencial del ion hierro trivalente disminuye gradualmente con el aumento de la concentración de Cl^- como resultado de la formación de complejos de cloro férrico el potencial del ion cobre bivalente aumenta, Figura 3.20.

Figura N° 3.20 E- a_{Cl^-} diagrama para el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} - \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ a 25°C (Havlík, 2008).

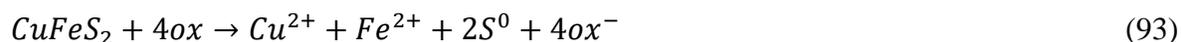


Lixiviación de sulfuros de cobre.

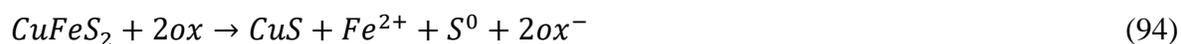
El proceso de lixiviación de los sulfuros de cobre en medio clorado tiene lugar por el mecanismo electroquímico. En un medio fuertemente oxidante parte del azufre se oxida a sulfato según la ecuación:



Sin embargo, la mayor parte del azufre de la calcopirita se transfiere a la forma elemental.



En un medio de menor oxidación el CuS puede precipitar según la ecuación.



Utilizando el par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} más en la lixiviación de la calcopirita, se produce la siguiente reacción anódica;

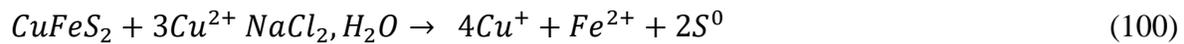


Y reacciones catódicas:



El paso que controla la velocidad de estas reacciones son los fenómenos de superficie y la velocidad también depende de la concentración global de los iones férricos. La tasa de lixiviación aumenta con el incremento de la concentración de los iones cloruro hasta el valor 1M, pero se vuelve independiente con un aumento adicional de la concentración de cloruro. Al mismo tiempo, la tasa de lixiviación es independiente de la concentración de ácido clorhídrico, cloruro ferroso y cloruro de magnesio. El cloruro cúprico aumenta la tasa de lixiviación, mientras que una pequeña cantidad del sulfato reduce la tasa. Si el sistema contiene un gran número de iones sulfato, se comporta como en la lixiviación en un medio sulfatado (Havlík, 2008).

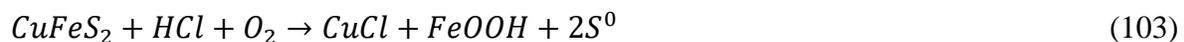
Si el par redox está formado por $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, la reacción principal del proceso es:



Sin embargo, esta reacción puede no tener lugar hasta el final porque puede no tener lugar en el sentido inverso, como se ha indicado, sino que el azufre elemental resultante puede reducirse de acuerdo con la reacción:



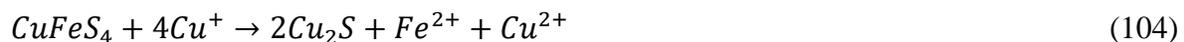
El alto valor de la relación $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ se ve afectado positivamente por la alta concentración del cloruro, la alta temperatura, el bajo pH y el corto tiempo de lixiviación. Si el proceso requiere una solución con sólo cobre univalente, entonces es necesario introducir la lixiviación de dos etapas o reducción por cobre metálico. Si las condiciones de oxidación en la solución son más fuertes que las que las garantizadas por el par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, el hierro puede precipitarse directamente en condiciones de lixiviación de 110 °C, presión de oxígeno de 2010 kPa y la concentración 2 M HCl, según:



Los inconvenientes que hay que tener en cuenta en este caso son:

Parte del azufre se oxida a la forma de sulfato, a valores de pH superiores a 2,2 puede precipitar el CuFe_2O_4 y el CuCl puede precipitar en soluciones ácidas fuertes (superiores a 3 M).

La reducción de la calcopirita por el Cu^+ a calcosina Cu_2S o bornita Cu_5FeS_4 puede realizarse mediante la reacción:



La velocidad de reacción en la superficie fresca es alta, pero se reduce mucho después de la formación de una fina capa de calcosina o bornita. En si la reducción tiene lugar en presencia de cobre metálico, la velocidad de la reacción es alta y produce un material que es más fácil de lixiviar que la calcopirita.

La reacción probable es:



Otro método de "activación" consiste en calentar la calcopirita junto con azufre elemental a 475 °C produciendo sulfuros más simples de acuerdo con la reacción:



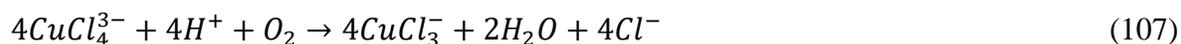
Sin embargo, se ha demostrado de forma inequívoca que la velocidad del proceso aumenta en gran medida si el proceso tiene lugar simultáneamente con la disolución del hierro.

Los estudios electroquímicos de la lixiviación anódica de los sulfuros de cobre calcosina y digenita muestran que la primera etapa se caracteriza por la lixiviación preferente del cobre formando un compuesto similar al CuS con una disminución de la relación Cu/S en relación con la temperatura de lixiviación. La segunda etapa de la reacción es la de este material en cobre univalente y azufre elemental.

La velocidad de lixiviación aumenta con la formación del CuCl₂ a altas concentraciones de cloruro. A una baja concentración de ácido clorhídrico el proceso preferente es la oxidación electroquímica a sulfato. En soluciones con un bajo potencial anódico el examen muestra sólo Cu⁺. Tanto el Cu⁺ como el Cu se forman a potenciales medios, y el principal producto a potenciales más altos es el Cu²⁺. A potenciales superiores a 0,55 V el principal producto era el azufre, pero no mostró ninguna tendencia a la oxidación a la forma soluble, si una cantidad suficiente de iones cloruro (Havlík, 2008).

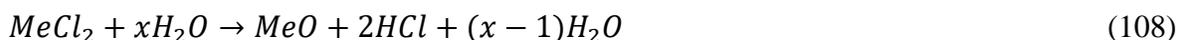
Regeneración del agente lixivante.

El agente de lixiviación puede regenerarse después de extraer un metal por oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ o de Cu⁺ a Cu²⁺. Estas reacciones son rápidas y están controladas por la difusión de oxígeno a través de la interfase líquido-sólido desde el lado de la solución. La siguiente reacción tiene lugar en el caso del cobre:



Los iones Cu⁺ pueden oxidarse a Cu²⁺ también por electrólisis anódica, este proceso es totalmente reversible.

El ácido clorhídrico también puede regenerarse mediante el rociado de cloruros de acuerdo con la reacción:



Comparando el método de lixiviación con cloruro con la lixiviación convencional con sulfato podemos definir ciertas ventajas potenciales de los métodos de cloruro:

- Lixiviación más fácil de concentraciones complejas de cloruro;
- Transferencia del azufre a la forma elemental;
- Obtención de soluciones de cloruro concentradas;
- El metal puede ser extraído de la solución por extracción líquida;
- La regeneración de la solución es sencilla mediante la oxidación con oxígeno o cloro;
- El hierro puede precipitarse de la solución.

Sin embargo, los principales problemas asociados a los procesos con cloruro se definieron especialmente sobre la base de la experiencia de la planta piloto:

- La lixiviación en un medio de cloruro no es suficientemente selectiva y en mezclas o impurezas convencionales son altamente solubles en la lixiviación, por lo que la recirculación y la limpieza deben incluirse en el ciclo tecnológico;
- El proceso final produce cobre en forma de gránulos o cobre en polvo con una gran superficie específica que aumenta el riesgo de contaminación; además, para mejorar la capacidad de venta del producto a menudo es necesario refundir o compactar el cobre;
- La alta densidad de corriente es esencial en la electrólisis.

Por un lado, esto supone una reducción de los gastos de capital, pero por otro lado aumenta los costes de producción porque el ahorro de energía en comparación con el electrolito de sulfato no es tan grande como se esperaba.

- Las soluciones de cloruros de cobre pueden contener mayores fracciones de selenio, telurio y, en particular, plata, ya que la limpieza de las soluciones para eliminar estas

mezclas está asociada a problemas y posteriormente precipitan con el cobre producido;

- El diseño de electrolitos para la electrólisis de un medio de cloruro es complicado y caro;
- A diferencia de las soluciones de sulfato, el cloro puede precipitar en el ánodo en lugar de oxígeno; debido a su toxicidad y corrosividad por lo que el cloro debe ser eliminado de forma permanente y eficaz.
- La tensión de vapor relativamente alta de los cloruros de las soluciones de cloruro ácido requiere un sistema de extracción grande y eficiente para el atrapamiento de los gases cloruros resultantes del procesamiento;
- En comparación con la solución de sulfato, la resistencia a la corrosión de las soluciones de cloruro es considerablemente mayor y estas soluciones requieren materiales especiales para los aparatos y sistemas de apoyo o sistemas de transporte, lo que, naturalmente, repercute negativamente en los gastos de capital;
- Los residuos de lixiviación de los procesos de cloruro representan un riesgo medioambiental potencial y requieren un tratamiento adicional aumentando así los costes totales de producción.

Sin embargo, en cualquier caso, los procesos de hidrometalurgia de cloruros representan en la actualidad la última tendencia en el procesamiento de concentrados de calcopirita. Los principales representantes de estos procedimientos avanzados son los procesos Outokumpu HydroCopper e Intec (Havlík, 2008).

3.8 Lixiviación de mineral de calcopirita con altas concentraciones de cloruro.

La velocidad de disolución del mineral de calcopirita aglomerado con altas concentraciones de iones ácido y cloruro aumenta a medida que aumenta el periodo de curado de 15 a 80 días observando una extracción de cobre de hasta el 60% en 20 días de lixiviación. En todos los experimentos, la forma de las curvas de lixiviación indica que el cobre que ha sido solubilizado durante el periodo de curado se lixivía rápidamente seguido de una lenta lixiviación continua.

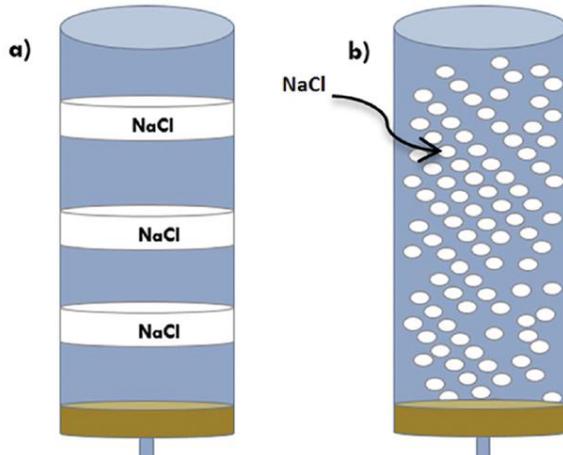
Uno de los problemas más importantes sin resolver en el desarrollo de un proceso de lixiviación en pilas para minerales de sulfuro de cobre es la lixiviación inhibida de la calcopirita a temperatura ambiente. Numerosos estudios han señalado la formación de una capa en la superficie de la calcopirita durante el proceso de disolución; sin embargo, aún no se ha establecido con certeza la naturaleza de esta “capa pasivante”. Este fenómeno estaría inhibiendo el contacto con el mineral con los agentes oxidantes, reduciendo la velocidad de disolución

Además, diferentes autores están de acuerdo en que la disolución de los minerales de sulfuro, y en particular la pasivación de la calcopirita, son reacciones que dependen del potencial, y muchos estudios se han dedicado a dilucidar los potenciales a los que es posible la disolución y a los que se produce la pasivación. Estos estudios establecieron que el potencial de lixiviación relevante como de 0,45 a 0,75 V frente a SHE. Por otro lado, (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018) en experimentos de lixiviación realizados a un potencial controlado y bajas concentraciones de cloruro, establecieron la región de potencial de lixiviación de 0,55 a 0,62 V frente a SHE, pero una mayor concentración de cloruro podría extender esta región a valores más altos.

Los autores han demostrado que las mayores tasas de lixiviación se alcanzaron con un pH entre 1,5 y 2,0, y la capa de pasivación formada estaba compuesta por jarosita procedente de la hidrólisis del hierro. Por el contrario, (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018) informaron que la tasa de disolución de la calcopirita es independiente del pH en el rango de 0,5 a 2,0, ya que a estos valores de pH el hierro (III) puede mantenerse en solución y su precipitación puede evitarse.

Se realizaron pruebas 1,2 y 3 con dos sistemas de adición de NaCl antes del curado. La Figura.3.21 muestra el sistema a) en el que el NaCl se añadía intercalado entre las muestras de mineral aglomerado durante la carga de la columna y el sistema b) en que el NaCl se añadió durante el proceso de aglomeración. El efecto de la adición de diferentes concentraciones de cloruro (0, 20, 50 y 70 kg/t) junto con 20 kg/t de H₂SO₄ (4 g/L) se estudió durante la aglomeración (pruebas 4 a 7 mostradas en la Tabla). Los iones de cloruro se añadieron como sal sólida de NaCl directamente en el lecho de mineral.

Figura N° 3.21 Esquema de los métodos de la adición de cloruro de sodio a) Cloruro de sodio añadido en capas intercaladas b) Cloruro de sodio añadido en la aglomeración (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).



Los aglomerados se colocaron en columnas y se dejaron curar durante 48 h. El proceso de lixiviación se llevó a cabo regando la solución estándar de refinación con la composición química que se muestra en la Tabla 3.5.

Se investigó el efecto de diferentes tiempos de curado en condiciones extremas de aglomeración. Para estas muestras de mineral, la aglomeración fue llevada a cabo con una alta concentración de ácido y concentración de cloruro.

La Tabla 3.5 muestra las condiciones de los ensayos realizados para este estudio (ensayos 8 a 11). Para establecer el efecto global después de cada periodo de curado, los aglomerados se lixiviaron con una solución estándar de refinación como se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla N° 3.4 Composición química de la solución estándar de refino determinada por AAS (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).

Especies en solución lixiviante	Cantidad g/L
Cu ⁺²	0,5
H ₂ SO ₄	4,0
FeT	1,0
Cl ⁻	50

Tabla N° 3.5 Estado de todas las pruebas realizadas (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).

Test n°	Método de adición de sal	NaCl kg/t	H ₂ SO ₄ kg/t	Tiempo de curado días
1	a)	100	20	48
2	a)	200	20	48
3	b)	30	20	48
4	b)	0	20	48
5	b)	20	20	48
6	b)	50	20	48
7	b)	70	20	48
8	b)	160	100	15
9	b)	160	100	30
10	b)	160	100	50
11	b)	160	100	80

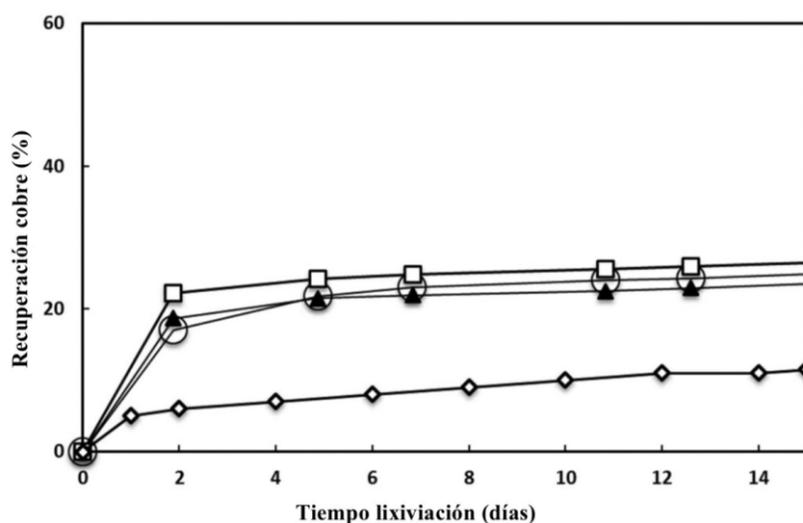
Efecto de la adición de coluro de sodio.

Se investigó la adición de cloruro al mineral en la etapa de aglomeración y su efecto posterior en la lixiviación global de un mineral de calcopirita. El estudio se llevó a cabo en dos métodos diferentes de adición de cloruro explicados en la sección anterior. Donde después de 30 días de lixiviación se obtiene una disolución ligeramente mayor cuando se añade cloruro de sodio directamente en la etapa de aglomeración (método b), donde la distribución de la sal de cloruro es homogénea en todo el lecho de mineral. Esta distribución homogénea permite que la sal se disuelva fácilmente y participe en la reacción química. Los resultados también demuestran que para obtener tasas de disolución similar con el método a) es necesario añadir una concentración mucho mayor de NaCl hasta 200 kg/t. Tal vez este

hallazgo sea útil para el funcionamiento a escala industrial para evitar cualquier problema de corrosión con el uso de cloruro en cualquier equipo (tambores de aglomeración, correas transportadoras, etc.). Así, la carga de las sales directamente en capas intercaladas (una capa de mineral aglomerado y luego una capa de NaCl sólido) en la pila podría ser una alternativa interesante.

La Figura 3.22 presenta la disolución de la calcopirita durante la lixiviación en columna cuando el mineral fue aglomerado con 0, 20, 50 y 70 kg/ton (kg de sales por tonelada de mineral) de cloruro y 20 kg/t (kg de ácido por tonelada de mineral) de H_2SO_4 con dos días de curado. Los minerales aglomerados fueron lixiviados en columnas con una solución refino (Tabla 3.6) en las mismas condiciones durante 15 días. La Figura 3.22 muestra que la tasa de disolución total no parece verse afectada significativamente por el aumento de la cantidad de cloruro añadido al lecho de mineral durante la aglomeración, pero la columna con mineral aglomerado en ausencia de cloruro lixivió a la menor velocidad durante los dos primeros días de lixiviación. En todos los experimentos, se obtiene una velocidad de disolución similarmente lenta. Estos resultados confirman observaciones preliminares de que la presencia de iones cloruro es necesaria para mejorar la cinética de lixiviación, pero que las altas concentraciones de cloruro no son esenciales en las condiciones estudiadas

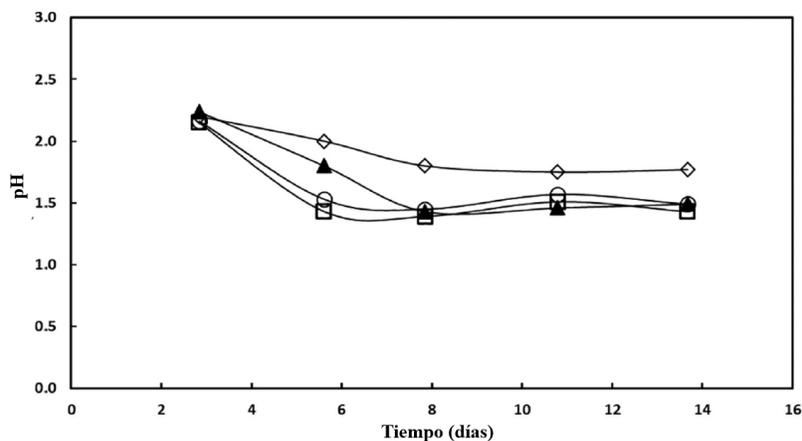
Figura N° 3.22 Disolución de cobre de lixiviación de mineral de calcopirita que fue aglomerado con diferentes concentraciones de iones de cloruro. \diamond 0 kg/t Cl^- , \square 20 kg/t Cl^- , \blacktriangle 50 kg/t Cl^- y \circ 70 kg/t Cl^- (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).



La Figura 3.23 muestra la variación del pH durante la lixiviación del mineral aglomerado con diferentes concentraciones de iones cloruro. Para todas las pruebas se observan altos valores de pH de la solución de lixiviación cargada durante los primeros días de lixiviación, alcanzando un máximo de 2,8 después de dos días. Un precipitado era visible a través de las columnas acrílicas transparentes durante los primeros días, pero el precipitado desapareció a medida que el pH disminuyó. Se supuso que el precipitado podría ser jarosita como natrojarosita. Esta suposición fue confirmada por las bajas tasas de extracción de hierro obtenida durante los primeros días de lixiviación (cercana a cero) y el color amarillento del precipitado. A partir de la Figura. 3.23 se observó que los valores de pH en la columna con el mineral aglomerado sin cloruro son más altos que en las otras columnas. Parece que estos resultados confirman que los iones cloruro podrían aumentar la actividad de los protones. Según (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018), en soluciones concentradas de cloruro la actividad protónica mejora debido a la mayor concentración de ácido y la disminución de la actividad del agua debido a la hidratación de iones.

Velásquez (2018) afirma que un aumento de la concentración de cloruro en el sistema permite una disminución del potencial de la solución debido a la formación de complejos cuprosos como CuCl_0 , CuCl_2^- o CuCl_3^- .

Figura N° 3.23 Variación de el pH durante la disolución de cobre de mineral de calcopirita que fue aglomerado con diferentes concentraciones de iones cloruro. \diamond 0 kg/t Cl^- , \square 20 kg/t Cl^- , \blacktriangle 50 kg/t Cl^- y \circ 70 kg/t Cl^- (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).



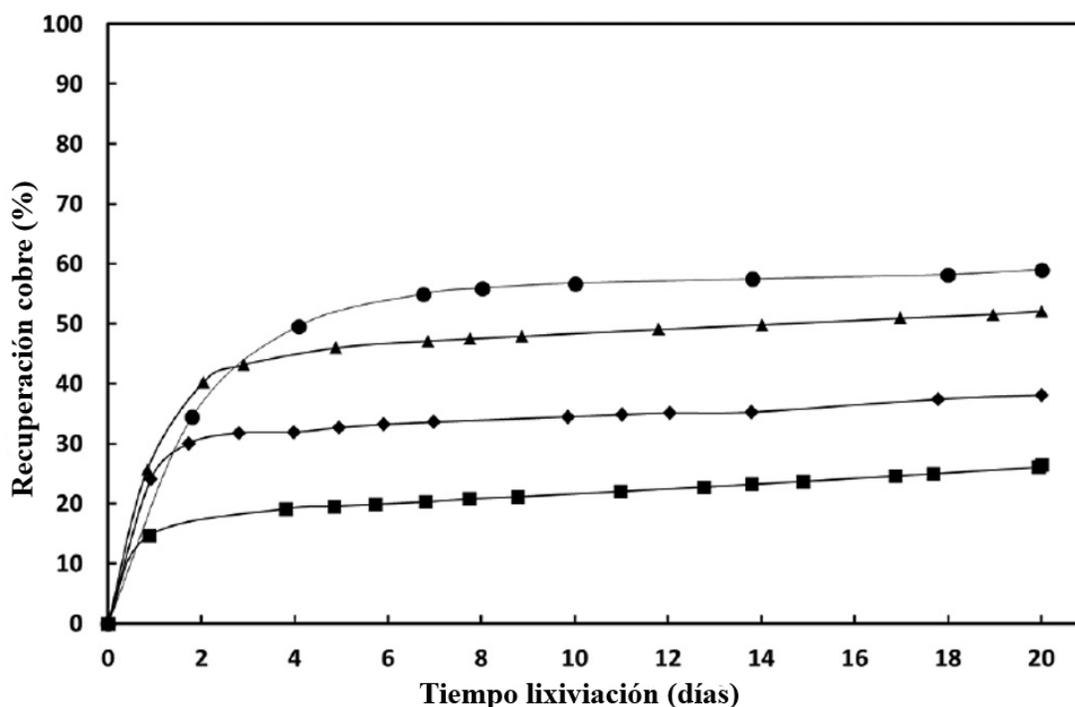
Los valores del potencial de la solución efluente de las cuatro columnas oscilaron entre 590 y 650 mV frente a SHE. Este rango es consistente en la ventana de potencial propuesta por (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018), en la que la disolución de la calcopirita es potenciada. Es bien sabido que la formación de cloro complejos es también responsable del efecto beneficioso del cloruro en la cinética de disolución.

Efecto del periodo de curado en condiciones extremas de aglomeración.

Se estudiaron diferentes tiempos de curado utilizando mineral descrito en la Tabla 3.4 después de la aglomeración con 100 g/l de H_2SO_4 , 160 g/l de Cl^- y 0,5 g/l de Cu^{+2} a temperatura ambiente (Tabla 3.5). Después del curado, las muestras fueron lixiviadas con solución refino estándar durante 20 días en las mismas condiciones a temperatura ambiente. De los resultados de la Figura 3.24 se tiene que la disolución de cobre del mineral de calcopirita aumenta a medida que aumenta el tiempo de curado, alcanzando un 60% de extracción cuando el mineral aglomerado se dejó de curar durante 80 días. Este porcentaje de extracción representa un aumento del 35% respecto a los obtenidos cuando la lixiviación se realizó con un mineral aglomerado y curado durante 15 días. Incluso 50 días de curado podrían mejorar la disolución de la calcopirita y obtener una extracción dentro del 8% de mineral aglomerado curado durante 80 días. Como se ha explicado, durante el periodo de curado, el ácido de la aglomeración permite la disolución de minerales solubles en ácido antes de la irrigación, por lo que los iones de cloruro en este caso inician la oxidación de los minerales de sulfuro antes de la irrigación. Por lo tanto, periodos de curado más largos permitirían que las partículas minerales de cobre estuviesen más tiempo en contacto con el ácido y cloruro para reaccionar químicamente, generando especies solubles que se solidifican o cristalizan con el tiempo. Estas especies se disuelven durante la etapa de lixiviación y, por tanto, aumentan la velocidad de disolución. Ciertamente, la tendencia de todas las curvas montadas en la Figura 3.24 e incluso en la Figura 3.22 indica que cualquier cobre que se haya solubilizado durante el periodo de curado es rápidamente lixiviado o lavado, seguido de una lenta lixiviación posterior. Especialmente en la Figura 3.24 queda muy claro que la velocidad de esta lixiviación lenta es idéntica en todos los experimentos (misma pendiente de la parte plana de las curvas). Esto se relaciona con la velocidad de la reacción de oxidación de la

calcopirita. Después de 5 días de riego parece que la lixiviación procede en torno al 0,3% por día; por encima de un 20%, 32%, 46% y 50% para las muestras curadas después de 15, 30, 50 y 80 días, respectivamente. Se podría proponer que, a escala industrial, una planta de lixiviación en pila con mineral sulfurado en condiciones ambientales, la aglomeración podría realizarse con mayores concentraciones de ácido y adición de sal sólida como fuente de cloruro y que los aglomerados sean curados durante períodos más largos. Esto reduciría los periodos de riego y aumentaría la extracción total de cobre en una planta de lixiviación en pilas.

Figura N° 3.24 El efecto del tiempo de curado en la disolución de cobre de mineral de calcopirita. ■ 15 días de curado ♦ 30 días de curado ▲ 50 días de curado ● 80 días de curado (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018).



3.9 Lixiviación de la calcosina en medios de cloruro

La calcosina es el sulfuro de cobre secundario más abundante a nivel mundial, con el mayor contenido de cobre, y es fácilmente tratable mediante procesos hidrometalúrgicos convencionales, lo que la convierte en un mineral muy rentable para su extracción. Entre los diversos procesos de lixiviación para tratar la calcosina, los medios clorurados muestran mejores resultados y tienen un mayor auge industrial.

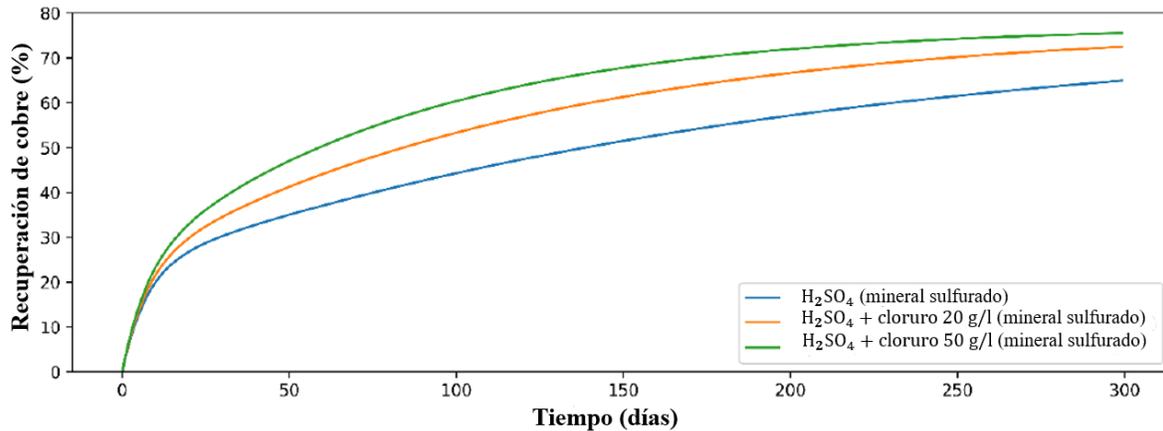
Entre los diferentes medios de lixiviación para tratar los sulfuros de cobre secundarios, el medio de cloruro ha tenido el mayor crecimiento a nivel industrial. Esto no sólo se debe a los buenos resultados que presentan los medios de cloruro en los procesos de lixiviación en pila, sino también por la escasez de agua dulce.

Esto se debe a tres aspectos.

- Los medios clorados tienen una mayor tasa de disolución que los sistemas sulfatados tradicionales. Esto se debe a la capacidad del ion cloruro de estabilizar el cuproso mediante la formación de $CuCl_2^-$. Además, la adición de iones cloruro permite superar la pasivación debida a la formación de la capa de azufre. Los iones cloruro aumentan el potencial redox, generando una capa más fina y facilitando que los iones cloruro causen porosidad. La Figura 3.25 muestra el efecto de los iones cloruro en un proceso de lixiviación en pila a nivel industrial (empresa minera chilena). Para un medio ácido sin adición de cloruro, se obtienen extracciones de 35% de Cu, mientras que cuando se trabaja con 20 y 50 g/L de cloruro, se obtienen extracciones de 50% y 55% de Cu, respectivamente (durante 90 días).
- Es un sistema económico ya que el cloruro presente en el agua de mar (20 g/L de Cl) o en las aguas residuales de las plantas desalinizadoras (~40 g/L de Cl).
- Restricciones gubernamentales al uso del agua de los acuíferos en proyectos mineros a gran escala. Aunque la minería consume mucha menos agua en sus procesos que otras industrias como la agricultura, los yacimientos mineros se encuentran generalmente en zonas áridas donde el agua dulce es escasa. Por ello, el uso de agua de mar se convierte prácticamente en una necesidad. Por ejemplo, en Chile (el mayor

productor de cobre del mundo), se prevé que para 2030 el agua de mar representará casi el 50% del consumo de agua en la minería (Toro, y otros, 2021).

Figura N° 3.25 Extracción de cobre de minerales de sulfuro en una lixiviación en pilas utilizando H_2SO_4 y cloruros (Toro, y otros, 2021).



Fundamentos de la disolución de calcosina.

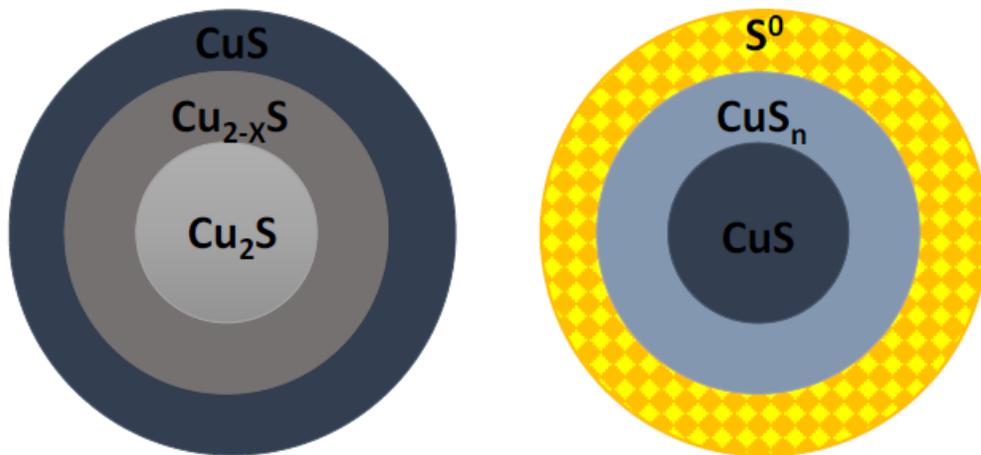
La disolución oxidativa de la calcosina por Fe^{+3} , O_2 , o Cu^{2+} , ya sea en un sistema de sulfatos o de cloruros, se produce en dos etapas en las reacciones (103) y (104), donde al disolverse la calcosina, se produce una transformación progresiva de este sulfuro de cobre, pasando por diferentes etapas denominadas polisulfuros (digenita $Cu_{1,8}S$; geerita $Cu_{1,6}S$; espionkopita $Cu_{1,4}S$; yarrowita $Cu_{1,1}S$), hasta llegar a la covelina CuS .

La formación de dichos polisulfuros intermedios en la transformación de calcosina a covelina durante la primera etapa de lixiviación genera una capa pasivante en la partícula de mineral, que se puede observar en la Figura 3.26, donde se representan dichas capas formadas. Entre el 10% y el 20% de extracción, una fina capa de covelina cubre la superficie del mineral, y del mismo modo, pero hacia el interior se forma una capa intermedia con una proporción decreciente de Cu/S. En la segunda etapa de lixiviación, cuando ya se ha extraído entre el 49% y el 55% del cobre, la calcosina ya se ha cubierto de covelina, y se genera una mezcla de polisulfuro y azufre en la superficie, mientras que en el interior se mantiene la

covelina y tal como se midió. A medida que avanza la lixiviación, la covelina se convierte progresivamente en azufre y polisulfuro (CuS_n) con una relación Cu/S decreciente.



Figura 3.26 Representación gráfica de la disolución de las dos etapas de la lixiviación de calcosina (Toro, y otros, 2021).



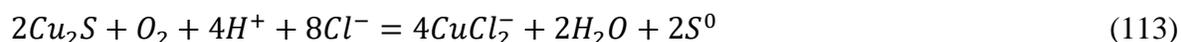
En la ecuación (109) se produce una rápida lixiviación de la calcosina a la covelina debido a la baja energía de activación requerida (4-25 kJ/mol) en el modelo cinético del núcleo sin reaccionar, siendo una reacción controlada por la difusión del oxidante en la superficie del mineral. Mientras tanto, la ecuación (110) muestra que la lixiviación es más lenta y puede acelerarse en función de la temperatura. Esto se debe a que esta reacción está controlada por reacciones químicas y/o electroquímicas bajo el modelo cinético del núcleo sin reaccionar, requiriendo una energía de activación de alrededor de 71,5-72 kJ/mol para la transformación de la covelina en cobre disuelto. Además, en la oxidación de la covelina se produce una etapa intermedia en la que se transforma en un polisulfuro CuS_2 (Toro, y otros, 2021).



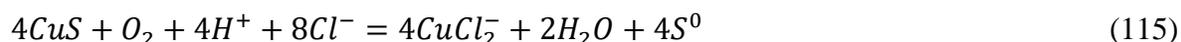
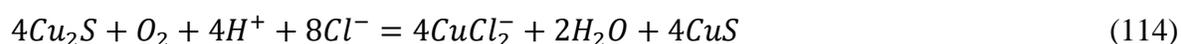
La covelina puede ser oxidada en un amplio rango de concentraciones de cloruro o potenciales a polisulfuro de CuS_2 (Ecuación (112)). Sin embargo, la oxidación del CuS_2 (Ecuación (109)) sólo puede ocurrir bajo condiciones de altas concentraciones de cloruro o altos potenciales (concentraciones de cloruro superiores a 2,5 mol/L o potenciales superiores a 650 mV).

Existe un consenso en todas las investigaciones sobre el efecto positivo en la cinética de disolución del Cu_2S cuando se añade cloruro, ya sea sintético o utilizando agua de mar. Esto se debe a que los iones cloruro promueven la formación de cristales largos que permiten que el reactivo penetre a través de la capa pasivante (Toro, y otros, 2021).

En un proceso de lixiviación de Cu_2S , añadiendo O_2 al sistema a presión ambiente, siendo el agente de lixiviación H_2SO_4 , los agentes de lixiviación generados durante la lixiviación en un sistema Cu^{2+}/Cl^- son Cu^{2+} , $CuCl^+$, $CuCl_2^-$ y $CuCl_3^-$. La reacción general es la siguiente:



Aunque las reacciones de lixiviación de la calcosina ocurren en dos etapas, lo que nos lleva a la ecuación (114), donde ocurre lo siguiente:



Mediante la lixiviación del Cu_2S , los productos resultantes esperados deberían ser cobre soluble como $CuCl_2^-$ y un residuo sólido de azufre elemental con residuos de covelina o polisulfuros de cobre (CuS_2) que aún contienen metales valiosos.

El $CuCl_2^-$ es la especie soluble predominante debido a complejos del Cu(I) con el Cl^- a temperatura ambiente en un sistema con altas concentraciones de cloruro (superiores a 1 mol/L). Este $CuCl_2^-$ es estable en un rango de potencial entre 0-500 mV y $pH < 6-7$ (dependiendo de la concentración de cloruro en el sistema) (Toro, y otros, 2021). En la Tabla 3.6 se puede apreciar la investigación para lixiviación de calcosina en medio cloruro.

Tabla N° 3.6 Investigación para lixiviación de calcosina en medio cloruro (Toro, y otros, 2021).

Investigación	Agente lixivante	Parámetros evaluados	Temperatura (°C)	Max extracción Cu [%]
Lixiviación de un sulfuro de cobre en medio $NaCl - H_2SO_4 - O_2$ con pretratamiento ácido.	$NaCl$ y H_2SO_4	Concentración de cloruros, efecto de la agitación con aire comprimido, porcentaje de sólidos y tamaño de partícula.	20	78

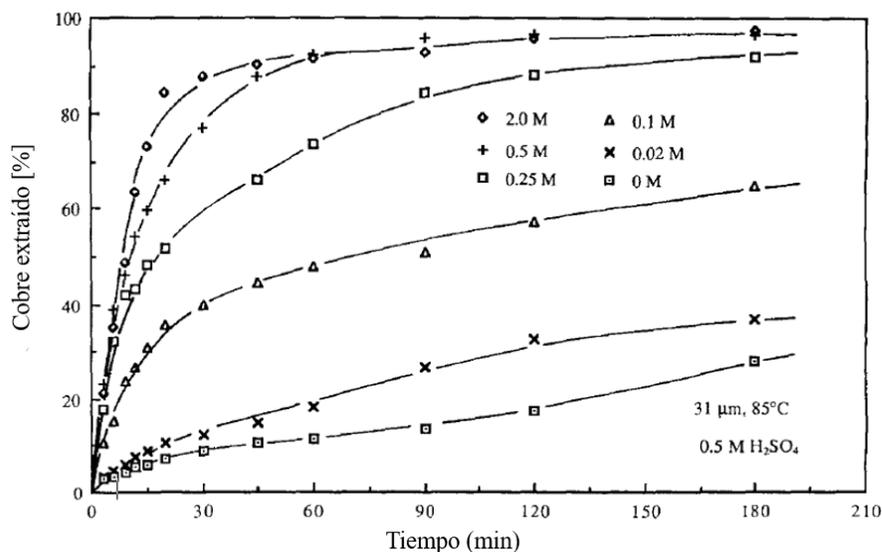
Variables operativas.

Efecto sobre la concentración de cloruro

Se investigó el efecto de las variaciones en la concentración de iones cloruro en la velocidad de lixiviación. Los resultados de este estudio se muestran como Fig.3.27 Está claro que a medida que aumenta la concentración de iones cloruro, hay un aumento de la tasa. Esto es cierto hasta una concentración de aproximadamente 18 g/l de Cl^- (0,5M); más allá de esta concentración se observa poca o ninguna mejora. También se cree que esto se debe a la reducción de la solubilidad del oxígeno.

Si bien se ha dicho que la segunda etapa de lixiviación no comienza hasta que se haya disuelto alrededor del 40 % del cobre inicialmente presente, esto es solo una aproximación a la verdadera situación. Obviamente, tan pronto como se forme covelina en la superficie exterior de una partícula, la covelina comenzará a reaccionar. Las tasas de la primera etapa ($Cu_2S \rightarrow CuS$) y la segunda etapa ($CuS \rightarrow S$) son significativamente diferentes. Sin embargo, aunque la velocidad de la segunda etapa es muy baja, una vez que el azufre forma una capa consistente en la superficie de las partículas, el material de sulfuro sólido está protegido del ataque del lixivante. Los iones cloruro descomponen esta capa de pasivación de azufre, acelerando la reacción de la primera etapa y haciendo posible la reacción de la segunda etapa (Yong Cheng & Lawson, 1991).

Figura N° 3.27 El efecto de la concentración de iones cloruro en la extracción de calcosina (Yong Cheng & Lawson, 1991).



Toro et al. (Toro, y otros, 2019) realizaron análisis estadísticos (ANOVA) para la disolución de Cu₂S en un medio cloruro en reactores agitados. Para ello, la extracción de cobre se evaluó a través del efecto de las variables independientes con el método de optimización de la superficie de respuesta (véase la Tabla 3.7).

Tabla N° 3.7 Parámetros estadísticos usados en el análisis estadístico (Toro, y otros, 2019).

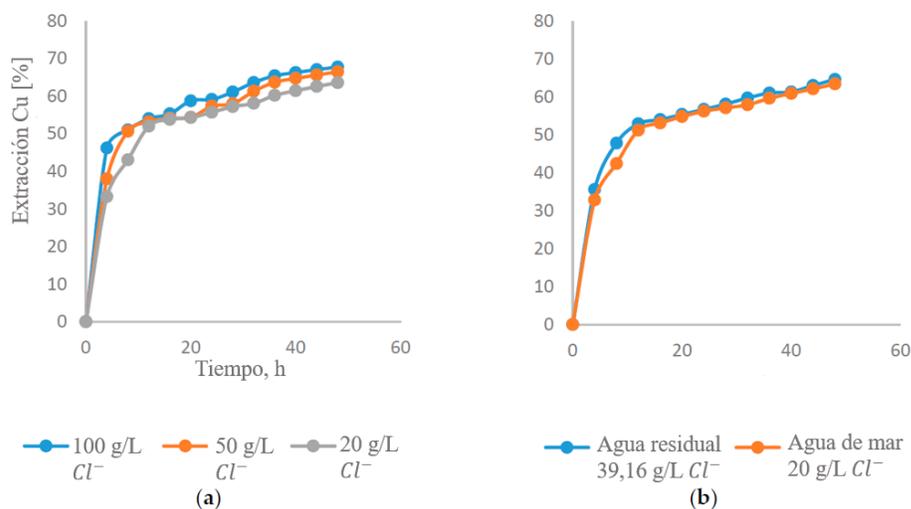
Parámetros experimentales	Bajos	Medios	Altos
Tiempo (h)	4	8	12
Concentración Cl ⁻ (g/L)	20	50	100
H ₂ SO ₄ (mol/L)	0,5	1	2

Los resultados de este estudio se pueden observar en la figura 3.28 a, cuando se opera a concentraciones más altas de cloruro, se obtienen recuperaciones de cobre más altas. Cuando se opera con las concentraciones más altas de cloruro (100 g/L), la recuperación más alta (68,82 %) se obtiene a 48 h. Sin embargo, no se puede ver una gran diferencia en las

recuperaciones de cobre cuando se opera a concentraciones de cloruro entre 20 y 50 g/L. A 48 h y 20 g/L, se obtuvo una recuperación del 63,58 % de Cu y para concentraciones de cloruro de 50 g/L, se obtuvo el 65,45 %.

Por otro lado, en la figura 3.28 b se observa que con el uso de aguas residuales (39,16 g/L de Cl^-), se obtuvieron resultados similares a los presentados en la figura 3.28a en una concentración de Cl^- de 50 g/L, por lo que se observa que la presencia de iones de calcio, flúor, magnesio y carbonato de calcio no afectó en la disolución de cobre de la calcosina. En las pruebas realizadas con agua de mar, que tiene aproximadamente una concentración de 20 g/L Cl^- , se obtuvieron extracciones de cobre de hasta el 63,4 % a 48 horas con una concentración de 0,5 mol/L de ácido sulfúrico. En investigaciones anteriores, se ha determinado que la lixiviación es independiente de una concentración de cloruro entre 0,5 y 2 mol/L, pero se observa una mayor cinética de disolución en los primeros minutos y luego la diferencia disminuye en función del tiempo (Toro, y otros, 2019).

Figura N° 3.28 Efecto de la concentración de cloruro en la extracción de cobre desde calcosina ($T= 25\text{ }^\circ\text{C}$, $H_2SO_4= 0,5\text{ mol/L}$) (a) Cl^- adicionado por $NaCl$; (b) Cl^- adicionado por agua residual y agua de mar (Toro, y otros, 2019).



Efecto del tamaño de partícula.

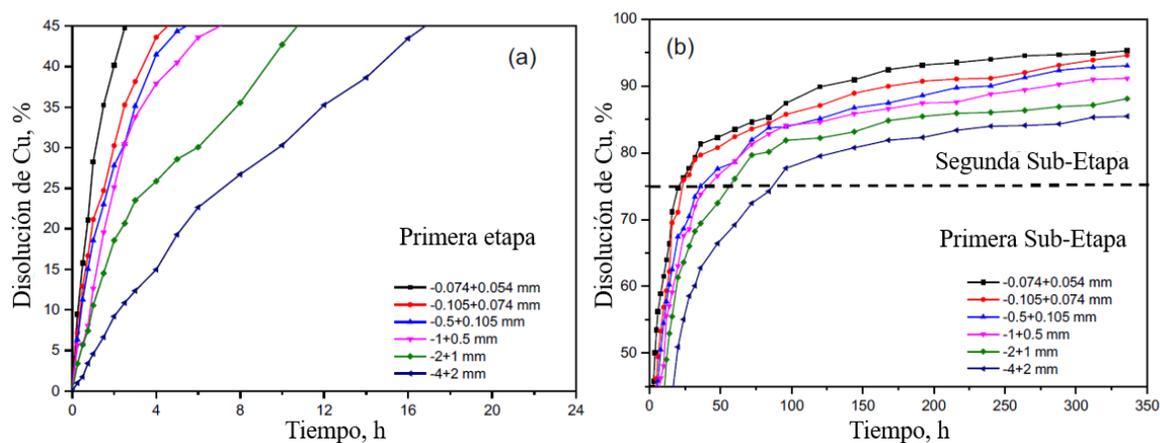
El efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de calcosina ha sido estudiado por diferentes autores, que están de acuerdo en que un tamaño de partícula más pequeño implica un aumento de la cinética de disolución y la tasa de extracción en la primera etapa de lixiviación, pero el efecto disminuye significativamente en la segunda etapa.

Naderi et al. (Naderi, Abdollahy, & Mostoufi, 2015) llevó a cabo una cinética de la lixiviación química de calcosina a partir de un mineral de cobre de baja ley en un medio de sulfato férrico. Los experimentos se llevaron a cabo para diferentes tamaños de partículas tanto en un reactor y columnas a Eh, pH y temperatura constantes. La tasa de lixiviación aumenta la temperatura. Alrededor del 50 % de la recuperación de Cu se obtuvo después de 2 horas de lixiviación del reactor a 75 °C utilizando la fracción de tamaño de -0,5 mm. También alrededor del 50 % de la recuperación de Cu se obtuvo después de 60 días de lixiviación de columnas para la fracción de tamaño de +4-8 mm. Para la lixiviación de partículas finas, el primer paso de lixiviación fue rápido, y el paso de control de velocidad fue la difusión a través de la película líquida. Los resultados obtenidos muestran que, a medida que avanza la lixiviación, aparece el control de la reacción química. Por último, la acumulación de la capa elemental de azufre en el producto sólido junto con el precipitado de jarosita provoca un cambio en el mecanismo de control a difusión sólida. Para la lixiviación de partículas gruesas, la difusión a través del producto sólido apareció desde los primeros días de lixiviación.

Phyo et al. (Phyo, y otros, 2020) estudió diferentes fracciones de tamaño de partícula (0,054-4 mm) para calcosina de alta ley que se lixiviaron en columnas de vidrio para estudiar el efecto del tamaño de partícula en la cinética de disolución de calcosina bajo un potencial redox controlado y una temperatura moderada de 45 °C en un medio ácido y el uso iones férricos como principal agente oxidante. Las figuras 3.29 a y 3.29 b ilustran el efecto del tamaño de las partículas en la primera etapa y la segunda etapa de la disolución de calcosina. Se puede ver en la figura 3.29 a que el tamaño de partícula tuvo un efecto significativo en la disolución y la duración para terminar la primera etapa fue bastante rápida. Por ejemplo, la disolución de -0,074+0,054 mm solo necesitó unas 2,5 horas, mientras que la duración aproximada de 17 horas fue necesaria para -4+2 mm. Por lo tanto, se puede concluir que la

partícula más grande necesita más tiempo para lograr la disolución correspondiente que las partículas más pequeñas. Desde la segunda etapa de disolución de calcosina que se muestra en la Figura.3.29 b, fue evidente que la cinética de disolución aumenta con la disminución del tamaño de partícula y este hallazgo fue consistente con la postulación. Por lo tanto, los valores finales de disolución de Cu fueron del 85% para -4+2 mm y del 95% para -0,074+0,054 mm durante el mismo tiempo de lixiviación.

Figura N°3.29 Disolución de cobre para diferentes tamaños de partícula de mineral de calcosina de alta ley en dos etapas: (a) primera etapa, (b) segunda etapa ($[Fe^{+3}] = 10 \frac{g}{dm^3}$, pH = 1,00 ~ 1,50, Eh = 750 mV, temperatura = 45 °C) (Phyo, y otros, 2020).

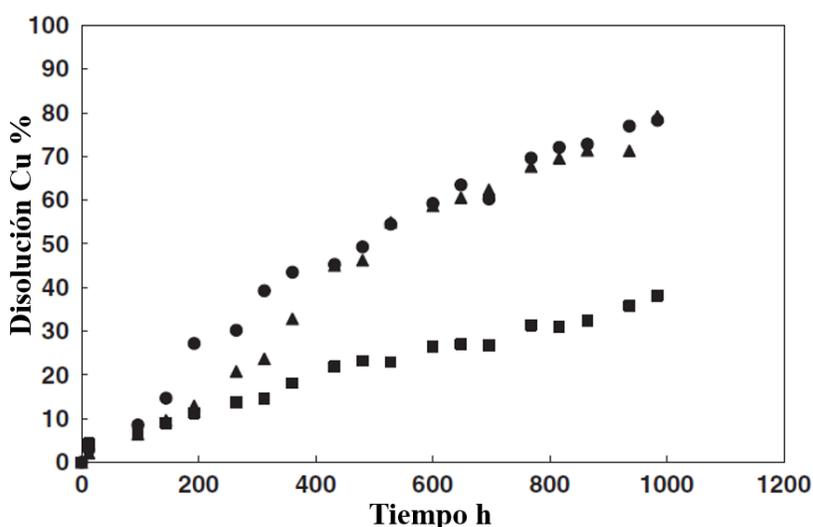


Efecto del potencial de reducción.

Miki et al. (2010) ha llevado a cabo un estudio experimental de varios sulfuros sintéticos de cobre (covelina, calcosina y digenita) en soluciones de cloruro diluido a temperaturas ambiente como las que podrían encontrarse en la lixiviación en pilas de minerales secundarios de sulfuro de cobre. Se utilizó una solución de HCl de 0,2 M, 0,2 g/L de Cu (II) y 2 g/L de Fe (III)/Fe (II) a una temperatura de 35°C. Los investigadores, en sus hallazgos, informaron que la disolución de Cu_2S se produce rápidamente con un potencial de 500 mV, pero luego se detiene cuando se elimina el 45 % de cobre (final de la primera

etapa). Para un potencial de 550 mV, hay un aumento en la disolución hasta alcanzar el 50 % de extracción de cobre. Posteriormente, el mineral de cobre presente se cubre de una capa, lo que requiere potenciales de al menos 600 mV para poder disolverse. Un estudio mineralógico del residuo después de la lixiviación muestra que la mayor parte del azufre está asociado con covelina no reaccionada y se produce como glóbulos aislados en la superficie con más del 90 % de la superficie de covelina no reaccionada libre de azufre. La disolución de la calcosina sintética y la digenita es rápida en comparación con la de la covelina en las mismas condiciones. Con un potencial de 500 mV, la disolución inicial relativamente rápida de calcosina y digenita no avanza más allá de alrededor del 50% y el 45% de disolución del cobre, respectivamente. Estos resultados confirman la formación de una fase similar a la covelina como intermediario que no se puede lixiviar con un potencial de 500 mV. Un aumento en el potencial da lugar a una rápida disolución de esta "covelina secundaria", en relación con la covelina primaria. Estos resultados proporcionan información útil sobre las condiciones que deben utilizarse para la lixiviación en pila de minerales que contienen minerales secundarios de sulfuro de cobre, en la Figura 3.30 se puede apreciar el efecto del potencial de solución en la disolución de cobre de covelina.

Figura N° 3.30 Efecto del potencial de solución en la disolución de cobre de covelina sintética en 0,2 M HCl con 0,2 g/L de cobre (II) y 2 g/L de hierro a 35°C (■) 550 mV, (●) 600 mV, y (▲) 650 mV (Miki, Nicol, & Velásquez - Yévenes, 2010).

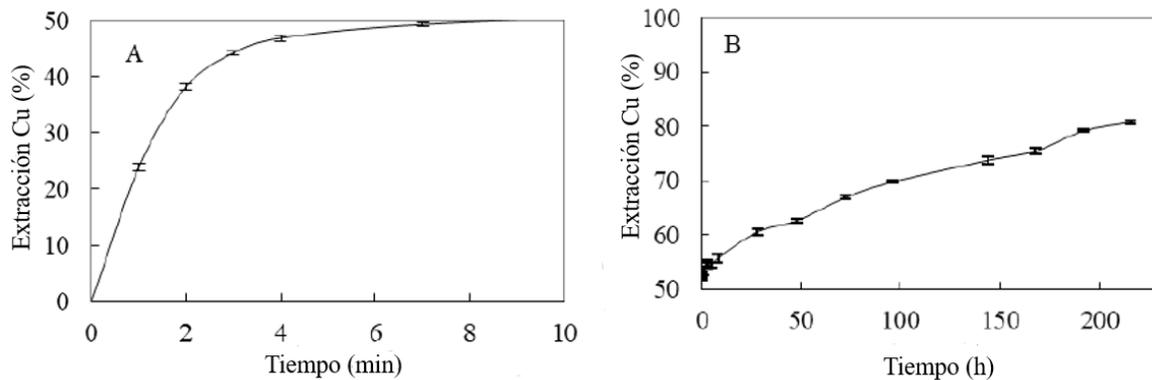


Iones férricos.

Los investigadores (Hashemzadeh, Dixon, & Liu, 2019), estudiaron la lixiviación de calcosina con cloruro férrico. Con este fin, se llevaron a cabo una serie de pruebas de lixiviación en reactores encamisados con pH y potencial de solución totalmente controlada a temperatura ambiente utilizando calcosina pura como mineral modelo.

Para la primera etapa de reacción, hay un efecto positivo en la cinética de lixiviación con un aumento de la concentración de iones férricos. Cuando se reduce la concentración, la tasa de lixiviación de calcosina es considerablemente menor. Para la segunda etapa, los iones férricos no son tan notables como en la primera. Aun así, se obtienen mejores tasas de reacción aumentando su concentración debido al aumento generado en el potencial redox de la solución de lixiviación, en la Figura 3.31 se puede observar la lixiviación de calcosina en un medio de cloruro férrico.

Figura 3.31 Lixiviación de calcosina en un medio de cloruro férrico bajo las siguientes condiciones: $[Fe^{2+}]$ 0,001 M, $[Fe^{+3}]$ 0,05 M, pH 1,5, 25 °C, tamaño de partícula -75+53 um. A: Primera etapa; B: Segunda etapa, (Hashemzadeh, Dixon, & Liu, 2019).



CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA.

4.1. Obtención, preparación y análisis de la muestra.

La muestra proporcionada por la planta corresponde a 964 kg de mineral de cobre mixto, el cual es recibido en el área de pruebas metalúrgicas formando un cono sobre carpeta. La muestra mineral se homogeneizó por tras paleo 6 veces, luego se separó en seis conos con un peso aproximado de 160 kg, esta muestra fue homogeneizada nuevamente por un cortador de carrusel 6 veces para luego dividir la muestra en 8 baldes con 20 kg de mineral, de los cuales inicialmente solo se tomaron 5 baldes obteniendo 100 kg que pasaron nuevamente por el cortador dejando muestras de 12,5 kg y de igual modo con los 3 baldes restantes obteniendo finalmente 4 muestras más de 15 kg.

Las muestras obtenidas del cortador de carrusel pasaron por un cortador de rifles obteniendo como resultado 10 kg de mineral para columnas cortas y 2,5 kg para análisis de ley, porcentaje de humedad, análisis granulométrico y mineralógico.

4.1.1 Análisis mineralógico.

El análisis mineralógico tiene el objetivo de reconocer y cuantificar las especies mineralógicas presentes en la mena y en la ganga. Una muestra de mineral fue enviada a GEOATACAMA, los cuales tienen sus protocolos de trabajo.

4.1.2 Análisis químico.

Para el análisis químico se tomó una muestra representativa del lote completo, la cual fue enviada para análisis de ley por cobre total y soluble al laboratorio Escorial, donde para determinar la ley total de especies presentes en el mineral, se usa un espectrómetro de absorción atómica.

4.1.3 Humedad de impregnación

Para este procedimiento se buscó determinar la máxima cantidad de líquido que puede retener el mineral sólido antes de convertirse en pulpa mineral, de esta manera se utilizó una columna corta con mineral en su interior y se registró su peso seco, luego esta columna fue sumergida en un balde con agua y se esperó que el mineral estuviese húmedo para registrar su peso nuevamente, de esta manera calculando el porcentaje de humedad como se puede apreciar en la Tabla 4.1.

Tabla N° 4.1 Humedad de impregnación.

Humedad de impregnación		
Peso seco	9,95	kg
Peso húmedo	10,565	kg
Humedad	6,18	%

4.2. Diseño columnas

Las columnas utilizadas presentan las siguientes dimensiones, como se puede apreciar en la Tabla 4.2:

Tabla N° 4.2 Columnas cortas.

Datos columnas cortas		
Diámetro	0,180	m
Radio	0,090	m
Altura	0,500	m
Área	0,025	m ²

4.2.1 Diseño experimental.

Las pruebas en columnas cortas de lixiviación se llevaron a cabo en Planta Biocobre, específicamente en el área de pruebas metalúrgicas donde en base a un diseño experimental se comenzó por la denominada primera etapa que correspondieron a columnas en blanco (sin NaCl), donde se estudió el uso de agua más ácido en aglomerado y el uso de solución intermedia más ácido también en aglomerado, como se puede apreciar en la Tabla 4.3. Los resultados de esta etapa fueron la base de comparación para las pruebas posteriores.

Tabla N° 4.3 Resumen de datos primera etapa.

Primera Etapa (Columnas en blanco)				
Columnas	B1	B2	B3	B4
H ₂ SO ₄ (kg/ton)	25	25	25	25
H ₂ O (kg/ton)	41	41	41	41
RL (m ³ /ton)	4,4	4,4	4,4	4,4
Aglomerado	Agua + H ₂ SO ₄	Agua + H ₂ SO ₄	ILS 1+ H ₂ SO ₄	ILS 1+ H ₂ SO ₄
Mineral kg	10	10	10	10
Reposo días	1	1	1	1

El siguiente paso fue la segunda etapa que correspondieron a columnas con adición de cloruro de sodio en aglomerado y en solución de riego, como se puede apreciar en la Tabla 4.4. Donde se estudió la variable de la dosificación de NaCl en aglomerado.

La adición de NaCl se realiza utilizando la siguiente ecuación estequiométrica (116).

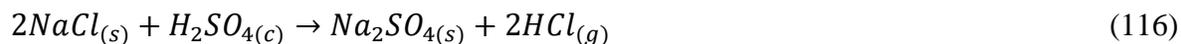


Tabla N° 4.4 Resumen de datos segunda etapa.

Segunda Etapa (Variable “Dosificación de NaCl en aglomerado”)						
Columnas	C1	C2	C3	C4	C5	C6
NaCl kg/ton	29,8	24,8	19,8	14,8	9,8	4,8
H ₂ SO ₄ kg/ton	25	25	25	25	25	25
ILS (kg/ton)	41	41	41	41	41	41
Reposo días	14	14	14	14	14	14
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Aglomerado	ILS1+H ₂ SO ₄					
Humectación	ILS1	ILS1	ILS1	ILS1	ILS1	ILS1
[Cl ⁻] g/L	40	40	40	40	40	40
Mineral kg	10	10	10	10	10	10

Los datos utilizados en el aglomerado y columnas se detallan en el Anexo A.

4.2.2 Aglomerado/curado.

Materiales.

- Carpeta plástica.
- Vaso precipitado.
- Balanza digital.

Procedimiento aglomerado columnas en blanco.

- a) Se tomó muestra mineral y se homogeneizó mediante roleo en carpeta plástica realizando ocho punteos.
- b) Para esta etapa de línea base se consideró pesar agua o ILS 1 dependiendo de la prueba y ácido sulfúrico 98% de pureza para aglomerar.
- c) Se añadió el agua o ILS 1 dejando una porción en el vaso precipitado y mediante roleo de doce puntas se procuró mantener la muestra completamente humectada.
- d) Se añadió el ácido sulfúrico y se realizó roleo de doce puntas.
- e) Se adicionó la porción agua o ILS 1 restante en el vaso precipitado y para finalizar mediante roleo se realizó treinta puntas,
- f) Se dejó reposar el mineral 1 día.

Procedimiento aglomerado columnas con NaCl.

- a) Se tomó muestra mineral y se homogeneizó mediante roleo en carpeta plástica realizando ocho punteos.
- b) Se pesó la sal de acuerdo con el diseño y se adicionó al mineral, luego se roleo realizando 12 punteos.
- c) Para esta etapa se consideró pesar ILS 1 y ácido sulfúrico 98% de pureza para aglomerar.
- d) Se añadió ILS 1 dejando una porción en el vaso precipitado y mediante de doce puntas se procuró mantener la muestra completamente humectada.
- e) Se añadió el ácido sulfúrico y se realizó roleo de doce puntas, en esta parte se tomaron las medidas de seguridad y uso de EPP específico debido a la presencia de gases clorhídricos.
- f) Se adicionó la porción de ILS 1 restante en el vaso precipitado y para finalizar se realizó un roleo de treinta puntas.
- g) Se deja reposar el mineral 14 días o según la cantidad de días respecto al diseño.

4.2.3 Lixiviación en columnas.

Materiales.

- Columnas de lixiviación.
- Bombas peristálticas.
- Mangueras Masterflex.
- Cabezales de bomba.
- Esferas de polipropileno.
- Baldés de 20 l.
- Jarras plásticas de 2 l.

Procedimiento.

- a) Se cargó la muestra mineral aglomerada a las columnas directamente de las carpetas plásticas.
- b) Se comenzó por preparar las bombas peristálticas, cabezales y mangueras Masterflex.
- c) Se agregó esferas de polipropileno a cada columna.
- d) Se utilizó solución intermedia 2 para riego.
- e) Para evitar el arrastre de finos durante el riego se realizó un rump up de la tasa de riego donde inicialmente fue de 2 l/hm², luego de 3,5 l/hm² y finalmente de 5 l/hm².
- f) Se da inicio al riego con duración en días de acuerdo con el diseño experimental.

4.3 Test EMELA (extracción máxima de especies por lixiviantes agresivos)

Preparación del mineral

Materiales y equipos:

- Chancador de mandíbula (Labtech Hebro).
- Molino de Bolas.
- Pulverizador.
- Ro-tap
- Tamices (#18, #100).
- Cortador de rifles.
- Balanza analítica.

Procedimiento.

Se dispuso mineral mixto de planta Biocobre para realizar las experiencias relacionadas con el test EMELA, el procedimiento fue realizado en las siguientes etapas:

- a) Se homogeneizó 48 kg de mineral en cortador de carrusel.
- b) El mineral que presentaba una granulometría de tamaño máximo 3/8" (9,53 mm) paso a un chancador de mandíbula (Labtech Hebro) y de esta manera reducir su tamaño hasta malla 18 (1 mm).
- c) El mineral que pasó por chancado se homogeneizó en cortador de rifles, donde se prepararon muestras de 1 kg.
- d) Para establecer la granulometría para las pruebas se utilizó la malla de corte 100 (0,15 mm), donde las muestras de 1 kg pasaron por este tamiz obteniendo un 23% de mineral bajo esta malla.
- e) Se utilizó un molino de bolas donde inicialmente se fijó un tiempo de molienda de 25 min obteniendo un 86% del mineral bajo malla 100, se volvió a realizar la prueba esta vez a un tiempo de 35 min obteniendo un 93% del mineral bajo malla 100 en base a 1kg de mineral por muestra.
- f) El sobre tamaño de la malla 100 pasó por pulverizador durante 25 seg.
- g) Una vez obtenido el mineral con granulometría 100% bajo malla 100, se procedió a homogeneizar y cortar nuevamente en cortador de rifles, separando y obteniendo 16 muestras de 2,5 kg aproximadamente, donde una de las muestras fue enviada para análisis químico por CuT, CuS, FeT y H⁺.

4.3.1 Aglomerado Test EMELA.

Materiales y equipos.

- Carpeta plástica.
- Vaso precipitado.
- Balanza analítica.
- Espátula.

Procedimiento.

- a) De acuerdo con diseño experimental se pesó ácido sulfúrico (95% pureza), solución intermedia y cloruro de sodio previo a realizar el aglomerado.
- b) Se depositó el mineral seco en carpeta plástica y se homogeneizó mediante roleo de 8 puntas.
- c) Se agregó el cloruro de sodio sólido al mineral y se realizó un roleo de 20 puntas.
- d) Se adicionó la solución intermedia cuidadosamente debido a la finesa del mineral, se procuró humectar la muestra completamente.
- e) Finalmente se adicionó el ácido sulfúrico y se realizó un roleo de 20 puntas.
- f) Se dejó reposar el mineral según los días establecidos en diseño experimental.

Agitación mecánica y filtrado.

Materiales y equipos.

- Agitador mecánico (SCILOGEX).
- Vaso precipitado (1000 ml y 100 ml).
- Soporte.
- Embudo.
- Papel filtro.
- Baffle.

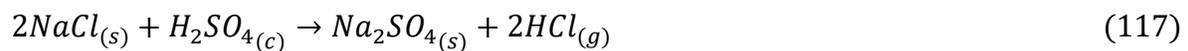
Procedimiento.

- a) Previo a prueba de agitación se preparó solución intermedia con una concentración de 40 g/L de cloruro.
- b) Se pesó solución intermedia y el mineral en los vasos precipitados de 1000 ml de acuerdo con diseño experimental, se procuró disolver el mineral peletizado en solución obteniendo una pulpa homogénea.
- c) Se dispuso de los agitadores para realizar la prueba fijados en 300 rpm, durante 7 horas.
- d) Al finalizar la prueba se dispuso de un equipo de filtrado al vacío, del cual se obtuvo muestras de PLS y luego se procedió a lavar el sólido.
- e) Se tomó muestra del PLS obtenido en tubos de muestra de 50 ml para análisis de CuT, FeT, Fe²⁺, Fe³⁺, pH, Eh, H⁺ y Cl⁻.
- f) El sólido una vez lavado fue traspasado a un plato cerámico para ser secado en estufa a 105°C.
- g) El sólido seco fue cuantificado para análisis de ripio por CuT y CuS.

4.3.2 Diseño experimental test EMELA.

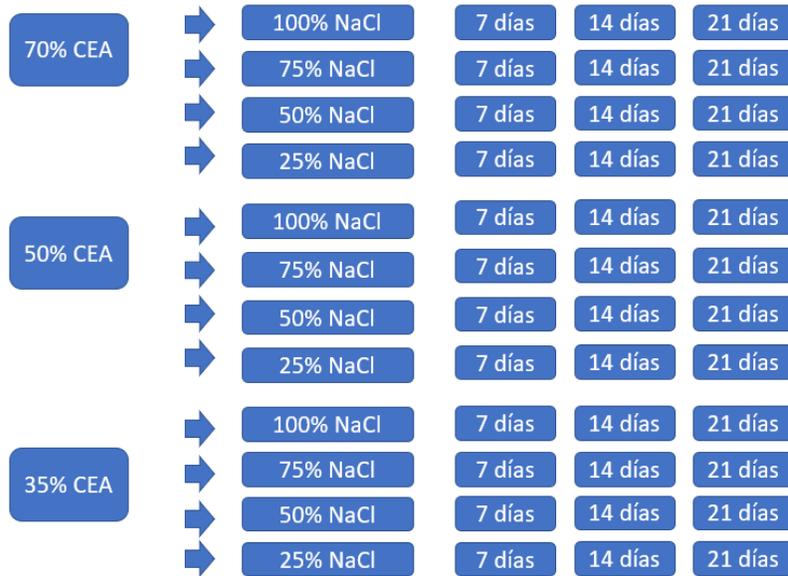
El diseño experimental consistió en estudiar las variables óptimas en cuanto a dosificación de ácido, cloruro de sodio y tiempo de reposo del aglomerado. El mineral de cobre mixto proporcionado por planta Biocobre presenta un porcentaje de humedad de 22,4% y un consumo estándar de ácido (CEA) de 176,4 kg/ton. Para el estudio de la dosificación de ácido de acuerdo con el consumo estándar del mineral se escogió porcentajes de 70%,50% y 35%.

Para el estudio de dosificación de NaCl se realizó mediante cálculo estequiométrico en porcentajes de 100%, 75%, 50% y 25%, de acuerdo con la siguiente reacción (117):



En cuanto al reposo de aglomerado se escogió tiempos de 7, 14 y 21 días, como se puede apreciar en la Figura 4.1.

Figura N° 4.1 Esquema diseño experimental.



Los datos utilizados en aglomerado y agitación mecánica se detallan en Anexo B.

4.4 Datos prueba de agitación mecánica y estudio cinético Test EMELA.

Se escogieron los mejores resultados de la prueba anterior para realizar estudio cinético que constará de seis puntos en la curva de recuperación, como se observa en la Tabla 4.5.

Tabla N° 4.5 Mejores recuperaciones prueba anterior para estudio cinético.

Reposo (días)	CEA %	NaCl %	Recuperación CuT %
7	50%	25%	51
14	50%	50%	56,1
21	35%	25%	66

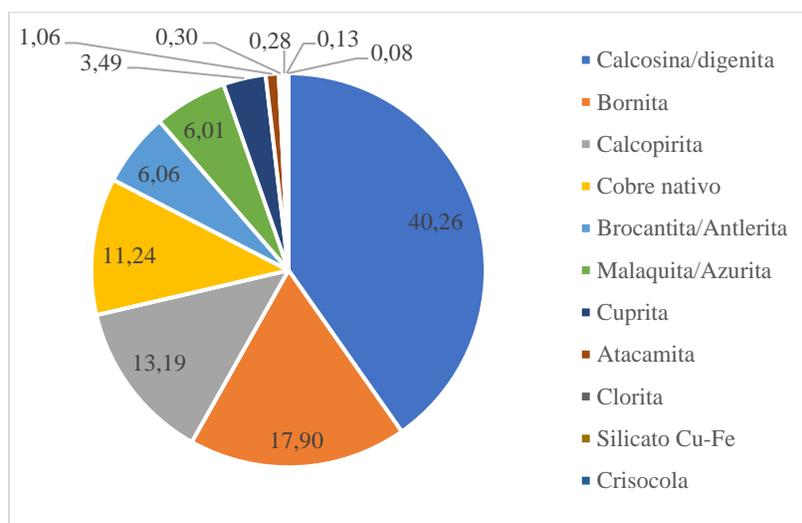
Los datos utilizados en aglomerado y agitación mecánica para estudio cinético se detallan en Anexo C.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

5.1 Análisis mineralógico.

Antes de comenzar las pruebas se realizó un análisis mineralógico del mineral de cobre mixto proporcionado por planta Biocobre que arrojó como resultado los siguientes grupos minerales y sus porcentajes, como se aprecia en la Figura 5.1.

Figura N° 5.1 Análisis mineralógico mineral mixto planta Biocobre.



El mineral mixto de planta Biocobre está compuesto principalmente por un 40,26 % de calcosina/digenita, por un 17,90 % de Bornita y un 13,19 % de calcopirita por lo que se aplicó un método de lixiviación clorurada para recuperar cobre.

5.2 Ley del mineral.

El mineral se analizó para obtener leyes de cobre Total, cobre soluble, Fierro total y consumo de ácido, los cuales se detallan en las Tablas 5.1 y 5.2, para el test Emela se detalla en la Tabla 5.3.

Tabla N° 5.1 Resultados primera etapa columnas.

Nombre	CuT [%]	CuS [%]	FeT [%]	H ⁺ [kg/ton]	Razón solubilidad
Columna 1	1,124	0,675	16,065	128,61	0,60
Columna 2	1,033	0,605	16,474	131,56	0,59
Columna 3	1,123	0,658	16,383	175,91	0,59
Columna 4	1,092	0,650	16,165	162,66	0,60

Tabla N° 5.2 Resultados segunda etapa columnas.

Nombre	CuT [%]	CuS [%]	FeT [%]	H ⁺ [kg/ton]	Razón solubilidad
Columna 1	1,128	0,677	16,457	141,87	0,60
Columna 2	1,047	0,609	16,309	133,03	0,58
Columna 3	0,983	0,589	17,168	129,85	0,60
Columna 4	1,076	0,658	17,158	129,84	0,61
Columna 5	1,051	0,625	15,993	133,52	0,59
Columna 6	0,955	0,581	15,903	134,01	0,61

Tabla N° 5.3 Resultados Test EMELA prueba agitación mecánica

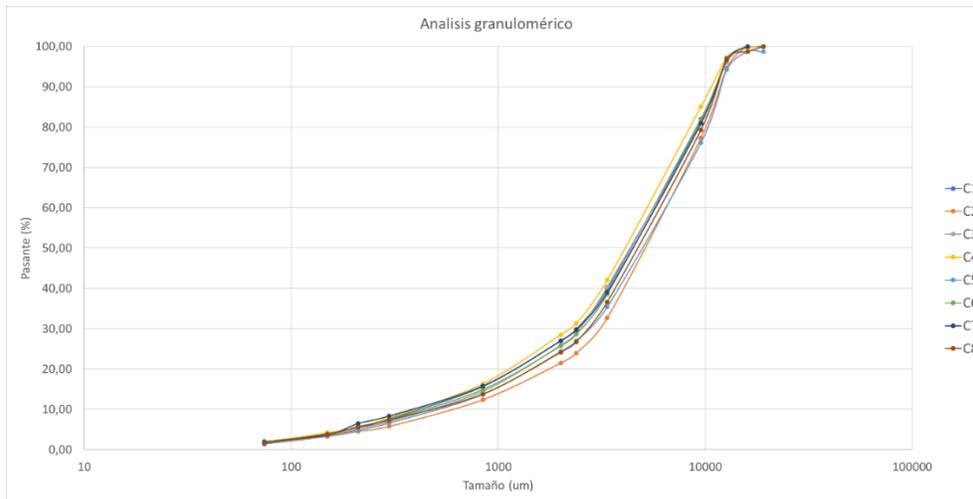
Nombre	CuT [%]	CuS [%]	FeT [%]	H ⁺ [kg/ton]	Razón solubilidad
EMELA	1,017	0,654	15,54	176,4	0,64

Como se puede observar en las tablas las leyes de cobre total y razón de solubilidad aproximada de 0,60 en todas las pruebas por lo que se debió evaluar el método de lixiviación en medio cloruro para poder recuperar cobre.

5.3 Análisis granulométrico columnas.

Antes de comenzar las pruebas en columnas se realizó un análisis granulométrico en base a ocho muestras del mineral mixto para cuantificar la distribución de tamaño de partícula presente en el mineral, como se aprecia en la Figura 5.2.

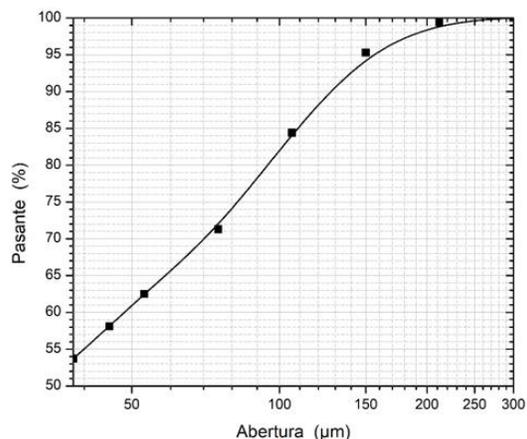
Figura N° 5.2 Análisis granulométrico mineral mixto columnas.



Como se puede observar el mineral utilizado en las columnas está compuesto mayormente por partículas gruesas, que al ser depositado en las columnas cortas este genera intersticios por los cuales escurre la solución mejorando la permeabilidad del mineral.

Antes de realizar las pruebas de agitación mecánica también se realizó un análisis granulométrico, como se puede apreciar en la Figura 5.3.

Figura N° 5.3 Análisis granulométrico muestras Test EMELA.



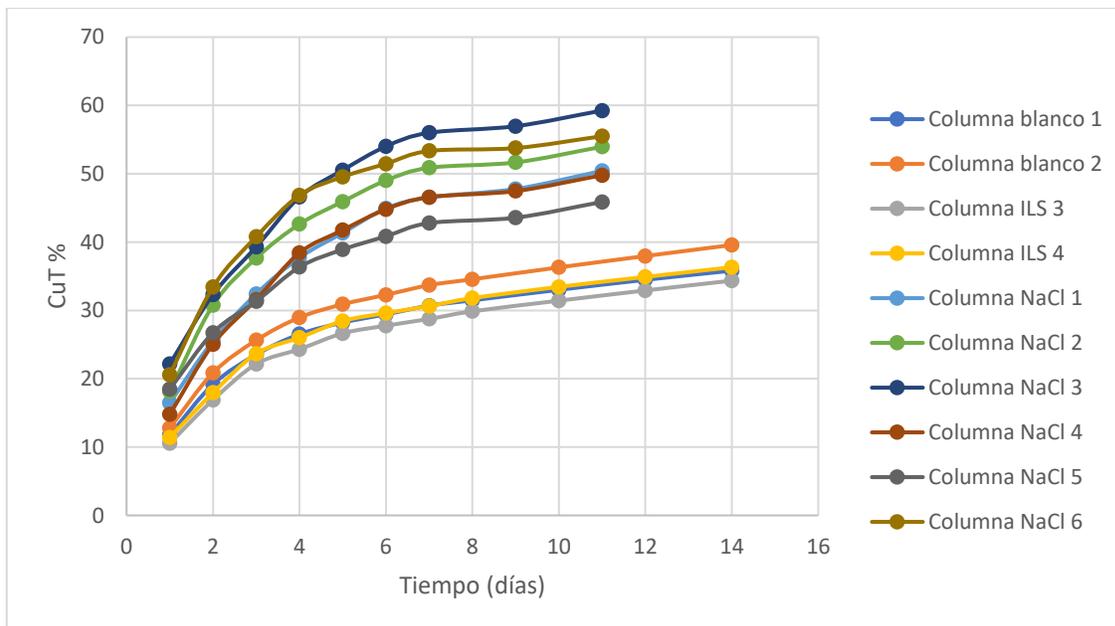
El efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de calcosina ha sido estudiado por diferentes autores, que están de acuerdo en que un tamaño de partícula más pequeño implica un aumento de la cinética de disolución y la tasa de extracción en la primera etapa de lixiviación, pero el efecto disminuye significativamente en la segunda etapa (Toro, y otros, 2021).

Como se puede observar en la gráfica el mineral utilizado para el test EMELA se encuentra aproximadamente un 95% bajo la malla 100 (150 µm).

5.4 Resultados columnas etapa 1 y 2

Para obtener la dosificación óptima del cloruro de sodio en el pretratamiento se realizaron pruebas en columnas obteniendo los siguientes resultados, que se aprecian en la Figura 5.4.

Figura N° 5.4 Recuperación de CuT en columnas etapa 1 y 2.



Como se puede observar en el gráfico en la primera etapa las dos columnas cortas (blanco 1 y blanco 2) se aglomeraron 10 kg de mineral con 41 kg/ton de agua, 25 kg/ton de ácido sulfúrico y 1 día de reposo del aglomerado a temperatura ambiente. Luego, el mineral se lixivió por 14 días con solución intermedia obteniendo una recuperación de 35,81 % de CuT (columna blanco 1) y 39,57 % de CuT (columna blanco 2).

En la segunda etapa para columnas cortas ILS 3 e ILS 4 se aglomeró 41 kg/ton de solución intermedia 1, 25 kg/ton de ácido sulfúrico y un 1 día de reposo del aglomerado a temperatura ambiente. Luego, el mineral se lixivió por 14 días con solución intermedia obteniendo una recuperación de 34,35 % de CuT (columna ILS 3) y 36,32 % de CuT (columna ILS 4).

En la segunda etapa como se mencionó con anterioridad se estudió la variable dosificación de NaCl en el aglomerado, y en el gráfico se puede observar el efecto de la lixiviación clorurada en el sistema. Todas las columnas cortas de 10 kg de mineral fueron aglomeradas con 41 kg/ton de solución intermedia, 25 kg/ton de ácido sulfúrico y 14 días de reposo del aglomerado a temperatura ambiente. Luego se lixivió el mineral por 11 días con solución intermedia que presentaba una concentración de cloruro de 40 g/L. En cuanto a la dosificación de cloruro de sodio de la columna uno a la seis presenta 29,8 kg/ton, 24,8 kg/ton, 19,8 kg/ton, 14,8 kg/ton, 9,8 kg/ton y 4,8 kg/ton respectivamente.

Se puede observar un aumento importante en la recuperación de CuT [%] al lixiviar en medio cloruro con respecto a las columnas sin adición de NaCl, principalmente en la columna 3 obteniendo una recuperación de 60% de cobre total.

Los resultados obtenidos en columna son comparables con la investigación de (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018), ya que menciona que la columna con mineral aglomerado en ausencia de cloruro lixivió a la menor velocidad y sus observaciones confirman que la presencia de iones cloruro es necesaria para mejorar la cinética de lixiviación. Además, explica que este aumento en la recuperación se debe a que, durante el periodo de curado, el ácido de la aglomeración permite la disolución de minerales solubles en ácido antes de la irrigación, por lo que los iones cloruro en este caso inician la oxidación de los minerales de sulfuro antes de la irrigación. Por lo tanto, periodos de curado más largos permitirían que las partículas minerales de cobre estuviesen más tiempo en contacto con el ácido y cloruro para reaccionar químicamente, generando especies solubles que se solidifican o cristalizan con el tiempo. Estas especies se disuelven durante la etapa de lixiviación y, por tanto, aumenta la velocidad de disolución. Ciertamente la tendencia de todas las curvas indica que cualquier cobre que se haya solubilizado durante el periodo de curado es rápidamente lixiviado, seguido de una lenta lixiviación posterior.

Este aumento en la disolución también se debe a la capacidad del ion cloruro de estabilizar el cuproso mediante la formación de $CuCl_2^-$. Además, la adición de iones cloruro permite superar la pasivación debida a la formación de la capa de azufre. Los iones cloruro aumentan el potencial redox, generando una capa más fina y facilitando que los iones cloruro

causen porosidad. Los resultados también son comparables con los obtenidos por Toro et al. Ya que, para un medio ácido sin adición de cloruro, obtuvo extracciones de 35% de Cu, mientras que cuando trabajó con 20 y 50 g/L de cloruro, obtuvo extracciones de 50% y 55% de Cu, respectivamente (Toro, y otros, 2021).

5.5. Modelos cinéticos aplicados a lixiviación en columnas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la lixiviación en columnas se tiene por objetivo evaluar dos modelos cinéticos correspondientes al modelo de núcleo que se encoge sin reaccionar que serían los siguientes:

1) Control por difusión en la capa de cenizas:

$$k_d t = 1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$$

En donde:

- K_d es la constante cinética de reacción para difusión en la capa de cenizas.
- t es el tiempo en días
- α es la recuperación en tanto por uno.

Se le puede aplicar una linealización a la ecuación antes mostrada, la cual deberá quedar de la siguiente forma:

$$y = mx + b$$

Para realizar una correcta linealización de la ecuación anterior debemos considerar el parámetro “b” igual a cero, por lo que la ecuación anterior nos queda como:

$$y = mx$$

Al realizar la comparación entre la ecuación de la recta y la ecuación modelo, podemos determinar que:

- k_d se puede considerar como la pendiente “m” de la ecuación de la recta.
- t se puede considerar como el parámetro “x” de la ecuación de la recta.
- La expresión $1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$ representa el parámetro “y” de la ecuación de la recta.

2) Reacción química como etapa controlante:

$$k_r t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

En donde:

- k_r es la constante cinética de reacción para el control por reacción química.
- t es el tiempo en el que ocurre la reacción.
- α es la recuperación en tanto por uno.

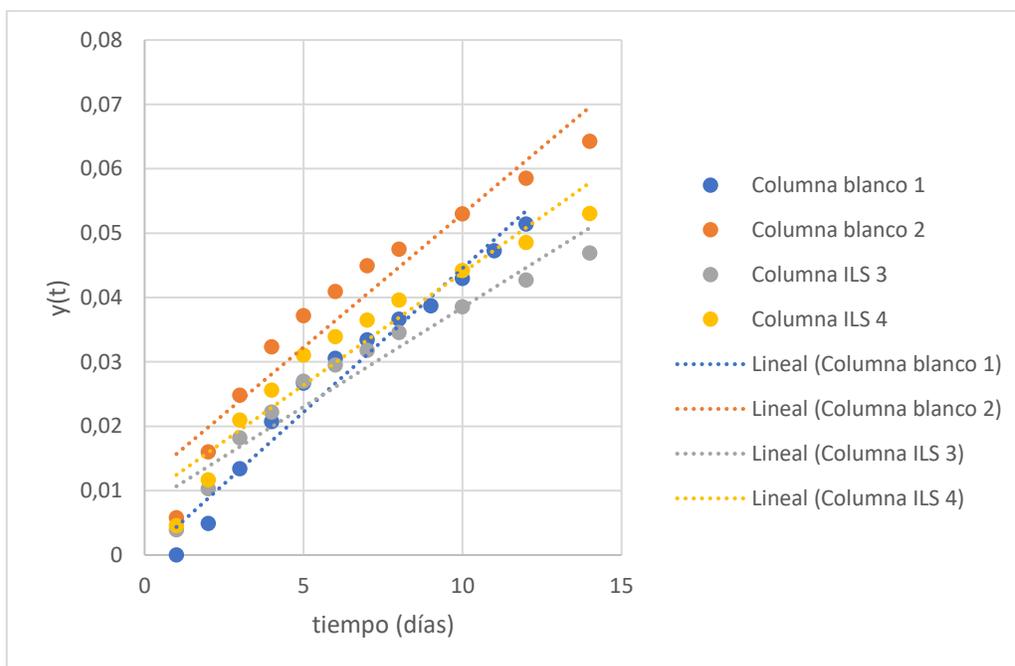
Realizando el mismo análisis comparativo anterior de la recta y la ecuación de control químico se tiene que:

- k_r se puede considerar como la pendiente “m” en la ecuación de la recta.
- t se puede considerar como el parámetro “x” en la ecuación de la recta.
- La expresión $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ se puede considerar como el parámetro “y” en la ecuación de la recta.

Los modelos se aplicaron a las etapas 1 y 2 de la lixiviación en columnas, es decir a las columnas que lixiviaron solo con H_2SO_4 y a aquellas que lixiviaron con H_2SO_4 más la adición de $NaCl$ sólido en la aglomeración con un tiempo de reposo de 14 días,

Se comenzó por aplicar el modelo de control por difusión a la etapa 1, los resultados se pueden apreciar en la Figura 5.5.

Figura N° 5.5 Modelo control por difusión en capa de cenizas aplicado a la etapa 1 de columnas de lixiviación



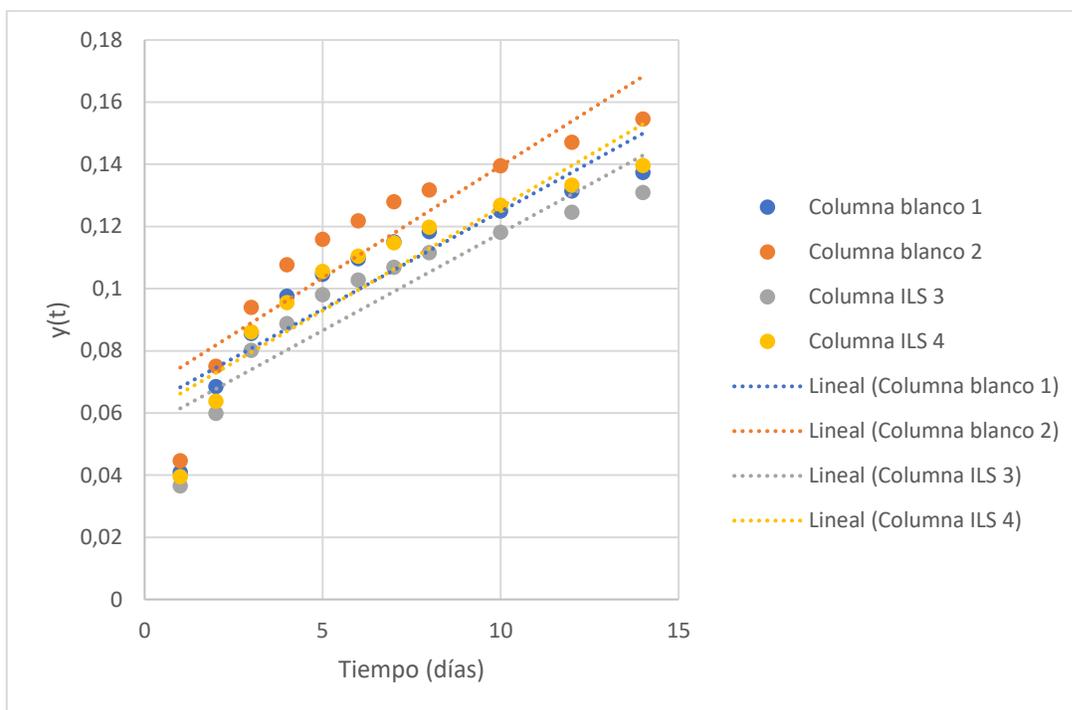
Las ecuaciones obtenidas al linealizar el modelo control por difusión en la etapa 1 se pueden apreciar en la Tabla 5.4.

Tabla N° 5.4. Resultados de linealizar el modelo control por difusión aplicado a la etapa 1.

Columna	Ecuación	R^2	k_d
Blanco 1 (H_2SO_4)	$y = 0,0045x - 0,0001$	0,9674	0,0045
Blanco 2 (H_2SO_4)	$y = 0,0041x + 0,0115$	0,9259	0,0041
ILS 3 ($H_2SO_4 + ILS$)	$y = 0,0031x + 0,0076$	0,9307	0,0031
ILS 4 ($H_2SO_4 + ILS$)	$y = 0,0035x + 0,009$	0,9243	0,0035

Se continuó por aplicar el modelo por reacción química también a la etapa 1, los resultados se pueden apreciar en la Figura 5.6.

Figura N° 5.6 Modelo control por reacción química aplicado a la etapa 1 de columnas de lixiviación.



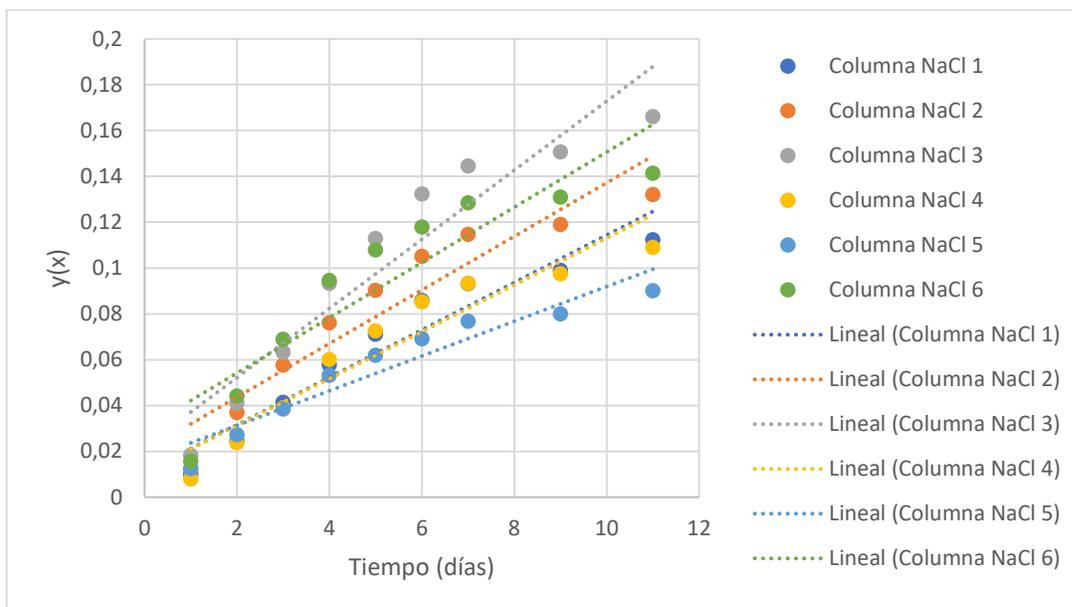
Las ecuaciones obtenidas al linealizar el modelo control por reacción química de la etapa 1, se pueden apreciar en la Tabla 5.5.

Tabla N° 5.5. Resultados de linealizar el modelo control por reacción química aplicado a la etapa 1.

Columna	Ecuación	R^2	k_r
Blanco 1 (H_2SO_4)	$y = 0,0063x + 0,062$	0,8244	0,0063
Blanco 2 (H_2SO_4)	$y = 0,0072x + 0,0674$	0,8357	0,0072
ILS 3 ($H_2SO_4 + ILS$)	$y = 0,0063x + 0,0552$	0,8390	0,0063
ILS 4 ($H_2SO_4 + ILS$)	$y = 0,0067x + 0,0596$	0,8333	0,0067

Se continuó por aplicar el modelo control por difusión a la etapa 2, los resultados se pueden apreciar en la Figura 5.7.

Figura N° 5.7 Modelo control por difusión en capa de cenizas aplicado a la etapa 2 de columnas de lixiviación.



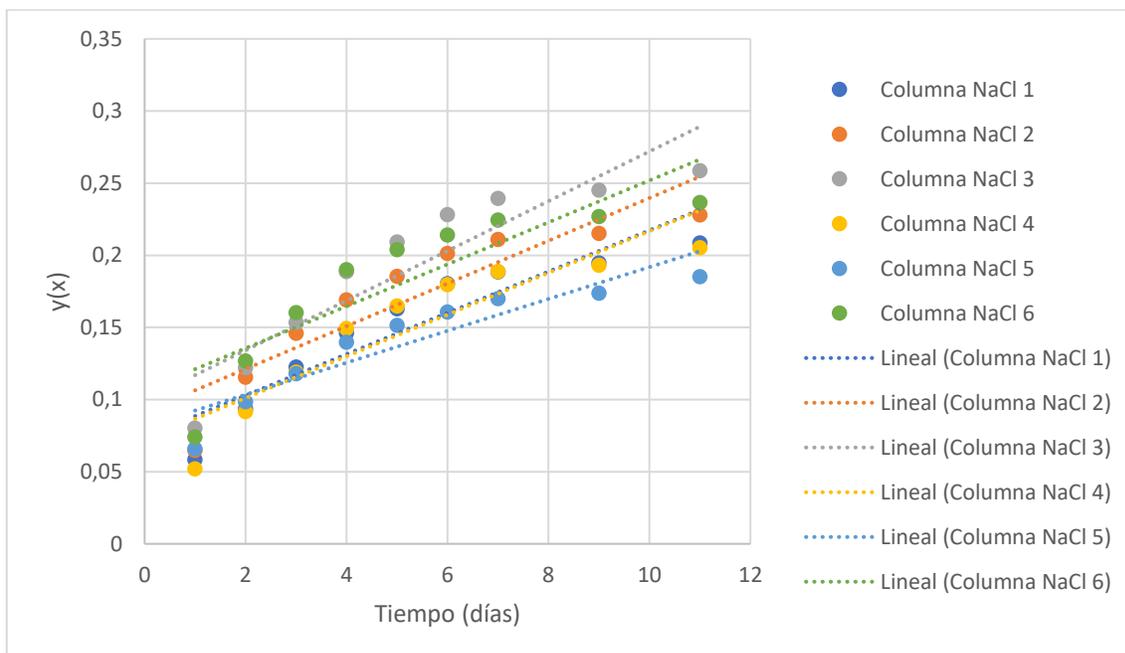
Los resultados de linealizar el modelo control por difusión de la etapa 1, se pueden apreciar en la Tabla 5.6.

Tabla N° 5.6. Resultados de linealizar el modelo control por difusión aplicado a la etapa 1.

Columna	Ecuación	R^2	k_r
Columna 1 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,0103x + 0,0109$	0,9275	0,0103
Columna 2 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,0117x + 0,0203$	0,8959	0,0117
Columna 3 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,0151x + 0,0221$	0,9045	0,0151
Columna 4 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,0102x + 0,0108$	0,9048	0,0102
Columna 5 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,0076x + 0,0161$	0,9130	0,0076
Columna 6 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,012x + 0,0301$	0,8429	0,0120

Se continuó por aplicar el modelo por reacción química también a la etapa 2, los resultados se pueden apreciar en la Figura 5.8.

Figura N° 5.8 Modelo control por reacción química aplicado a la etapa 2 de columnas de lixiviación.



Las ecuaciones obtenidas al linealizar el modelo por reacción química de la etapa 2 se pueden apreciar en la Tabla 5.7.

Tabla N° 5.7. Resultados de linealizar el modelo control por reacción química aplicado a la etapa 2.

Columna	Ecuación	R^2	k_r
Columna 1 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,0143x + 0,0743$	0,8650	0,0143
Columna 2 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,0148x + 0,0916$	0,8225	0,0148
Columna 3 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,0172x + 0,0997$	0,8510	0,0172
Columna 4 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,0145x + 0,0722$	0,8364	0,0145
Columna 5 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,011x + 0,0814$	0,8519	0,011
Columna 6 ($H_2SO_4 + NaCl$)	$y = 0,0145x + 0,1065$	0,7732	0,0145

Como se puede observar al aplicar ambos modelos cinéticos a la etapa 1 y etapa 2, el modelo que obtiene un mejor coeficiente de determinación (R^2) de aproximadamente 0,94 para la etapa 1 y 0,90 para la etapa 2 corresponde al que está controlado por difusión en la capa de cenizas, es decir la suposición de esta etapa como controlante implica concentrar todo el gradiente de concentraciones en la capa de cenizas que corresponde a un sólido convertido e inerte debido al desplazamiento de la zona de reacción hacia el interior del sólido, lo cual implica que las concentraciones no se presentan de forma adecuada en la capa de ceniza, por lo que la reacción se ve limitada (Levenspiel, 2004).

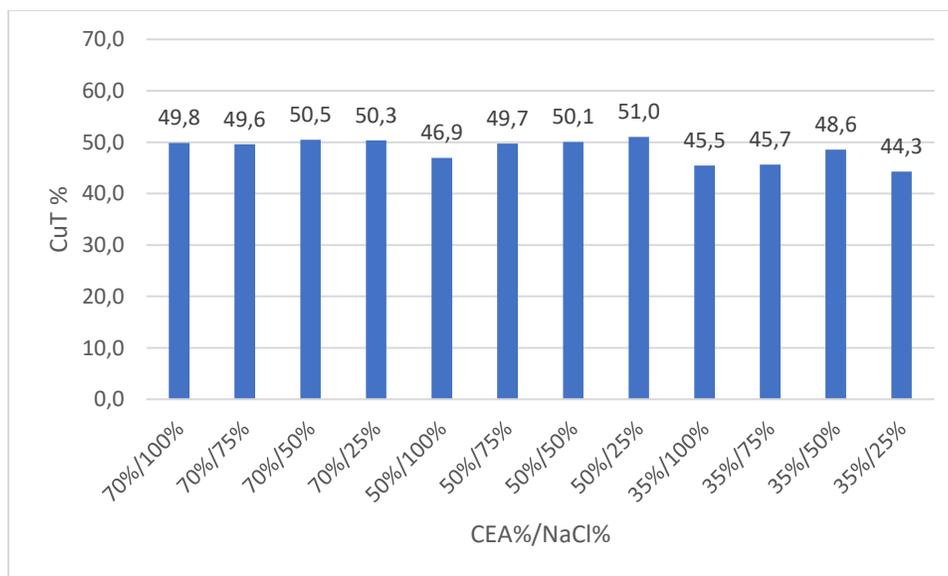
En el modelo también se evaluó las constantes cinéticas para ambas etapas, donde en términos generales una constante cinética mayor indica una mayor velocidad de reacción y esto se puede observar que en las pruebas que se utilizó $NaCl$ la linealización del modelo indica un mayor k cinético respecto a las pruebas en las que se utilizó solo H_2SO_4 lo que implicó que se obtuviese mejores recuperaciones en menor tiempo es decir una reacción más rápida.

5.6. Resultados Test Emela.

En esta etapa como se mencionó con anterioridad se buscó estudiar el efecto de la dosificación de ácido sulfúrico en aglomerado respecto al consumo estándar del mineral (CEA), dosificación de NaCl en aglomerado y tiempo de reposo, por lo cual se decidió continuar con una lixiviación por agitación mecánica.

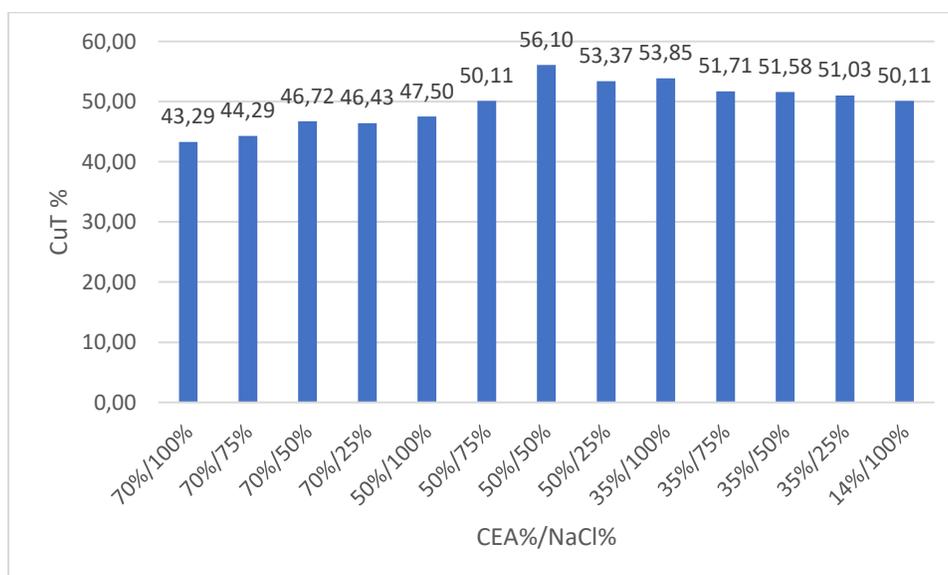
La Figura 5.9 indica que para un aglomerado de 320 g de mineral con un tiempo de reposo de 7 días y lixiviación agitada mecánica de 250 g de mineral en 7 horas con solución intermedia con 40 g/L de cloruro la prueba (50%CEA/25%NaCl) obtuvo la mejor recuperación de 51 % de CuT.

Figura N° 5.9 Recuperación con siete días de reposo del aglomerado, con dosificaciones de ácido del 70%,50% y 35% de acuerdo con el consumo estándar de ácido del mineral y con dosificaciones de NaCl sólido en el pretratamiento de 100%,75%,50% y 25% de acuerdo al cálculo estequiométrico.



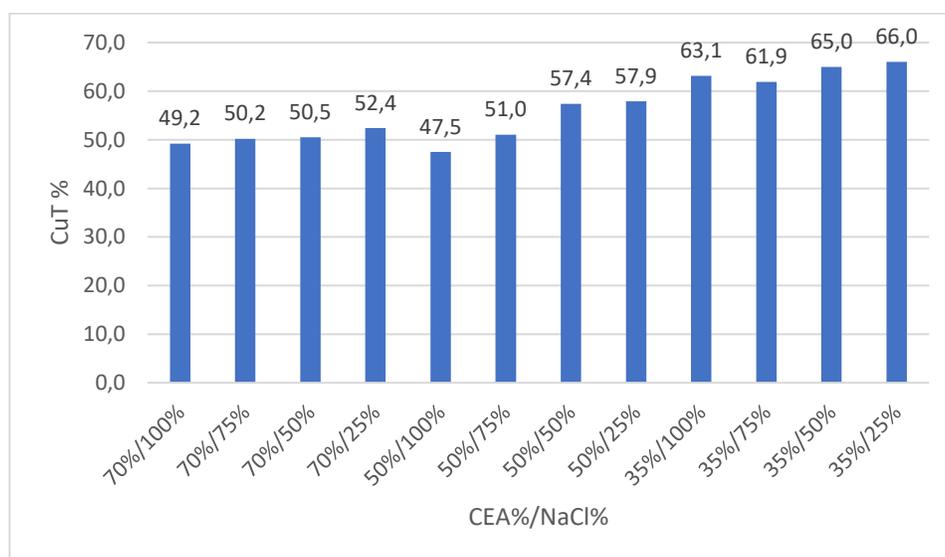
La Figura 5.10 indica que para un aglomerado de 320 g de mineral con un tiempo de reposo de 14 días y lixiviación agitada mecánica de 250 g de mineral en 7 horas con solución intermedia con 40 g/L de cloruro la prueba (50%CEA/50%NaCl) obtuvo la mejor recuperación de 56,1% de CuT y con la prueba de (14% CEA/100% NaCl) se comprobó que con esas condiciones de dosificación de ácido y sal se obtiene un resultado similar al obtenido en las columnas.

Figura N° 5.10 Recuperación con catorce días de reposo del aglomerado, con dosificaciones de ácido del 70%,50% y 35% de acuerdo con el consumo estándar de ácido del mineral y con dosificaciones de NaCl sólido en el pretratamiento de 100%,75%,50% y 25% de acuerdo con el cálculo estequiométrico.



La Figura 5.11 indica que para un aglomerado de 320 g de mineral con un tiempo de reposo de 21 días y lixiviación agitada mecánica de 250 g de mineral en 7 horas con solución intermedia con 40 g/L de cloruro la prueba de (35% CEA/25% NaCl) obtuvo la mejor recuperación con un 66% del CuT.

Figura N° 5.11 Recuperación con veintiuno días de reposo del aglomerado, con dosificaciones de ácido del 70%,50% y 35% de acuerdo con el consumo estándar de ácido del mineral y con dosificaciones de NaCl sólido en el pretratamiento de 100%,75%,50% y 25% de acuerdo con el cálculo estequiométrico.



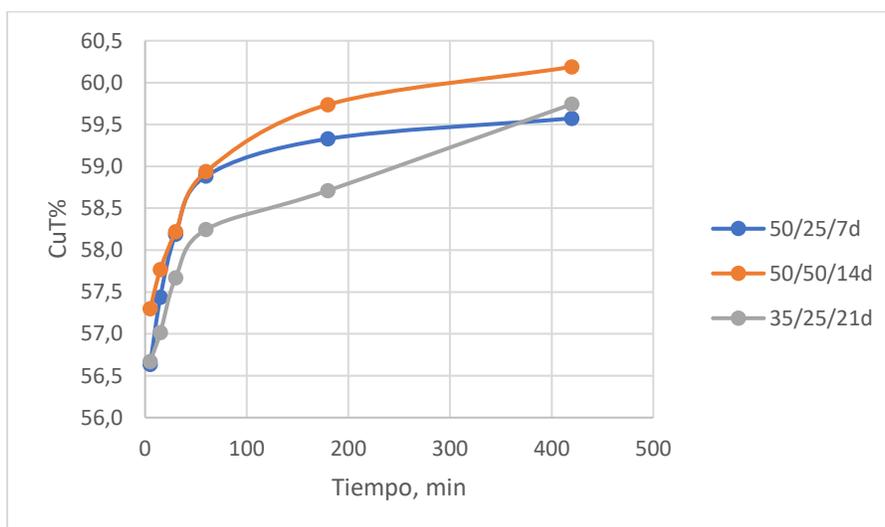
Los resultados obtenidos de esta prueba de agitación mecánica son comparables con la investigación de Toro et al. (Toro, y otros, 2019) ya que realizaron análisis estadísticos para la disolución de Cu_2S en un medio cloruro en reactores agitados, donde opero con concentraciones de cloruro entre 20 y 50 g/L, obteniendo una recuperación del 63,58 [%] de cobre.

De las variables estudiadas en estas pruebas una de las más importantes es el efecto de la concentración de cloruro, ya que si bien se ha dicho que la segunda etapa de lixiviación no comienza hasta que se haya disuelto alrededor del 40 % del cobre inicialmente presente, esto es solo una aproximación a la verdadera situación. Obviamente, tan pronto como se forme covelina en la superficie exterior de una partícula, la covelina comenzará a reaccionar. Las tasas de la primera etapa ($Cu_2S \rightarrow CuS$) y la segunda etapa ($CuS \rightarrow S$) son significativamente diferentes. Sin embargo, aunque la velocidad de la segunda etapa es muy baja, una vez que el azufre forma una capa consistente en la superficie de las partículas, el material de sulfuro sólido está protegido del ataque del lixivante. Los iones cloruro descomponen esta capa de pasivación de azufre, acelerando la reacción de la primera etapa y haciendo posible la reacción de la segunda etapa (Yong Cheng & Lawson, 1991).

5.6. Resultados prueba de agitación y cinética Test EMELA.

De los resultados obtenidos anteriormente en las pruebas de agitación mecánica (50%CEA/25%NaCl, 50%CEA/50%NaCl, 35%CEA/25%NaCl) con 7,14 y 21 días de reposo del aglomerado, se escogieron las mejores recuperaciones y se les realizó una cinética para validar los resultados. En la Figura 5.12 se muestran los resultados obtenidos de recuperación en función del tiempo de lixiviación.

Figura N° 5.12 Recuperación CuT con dosificaciones de ácido de un 50% y 35% de acuerdo con el consumo estándar del mineral y dosificaciones de NaCl de 25% y 50% de acuerdo con el cálculo estequiométrico.



La Figura 5.12 indica que para un aglomerado de 320 g de mineral con un tiempo de reposo de 7, 14 y 21 días y lixiviación agitada mecánica de 250 g de mineral en 7 horas con solución intermedia con 40 g/L de cloruro, se obtuvieron recuperaciones muy similares, pero para efecto de estudios posteriores en pilas industriales se escogió la prueba (35% CEA/25% NaCl/21d) ya que presenta una menor dosificación de ácido sulfúrico y cloruro de sodio lo que implica un menor gasto para la empresa en insumos.

Toro (2021) menciona que un tamaño de partícula más pequeño implica un aumento en la cinética de disolución y la tasa de extracción en la primera etapa de lixiviación. Pero el

efecto disminuye significativamente en la segunda etapa. Naderi (2015) informa que para tamaños de partículas finas la primera etapa se controla mediante difusión a través de la película líquida. En la segunda etapa, la acumulación de la capa elemental de azufre en el producto sólido, acompañada de un precipitado de jarosita, transformó el mecanismo de control en difusión sólida.

Se realizó una toma de muestra de la solución cargada en los tiempos de 5,15,30,60,180 y 420 minutos para realizar análisis químico que se muestra en la Tabla 5.8.

Tabla N° 5.8 Análisis químico de soluciones.

CEA%	NaCl%	Reposo días	Tiempo min	CuT g/l	FeT g/L	Fe ⁺² g/L	Fe ⁺³ g/L	pH	Eh mV	H ⁺ g/L	Cl ⁻ g/L
50	25	7	5	3,15	19,11	9,58	9,53	1,45	523,10	5,67	51,98
			15	3,35	19,15	9,34	9,81	1,20	526,60	5,29	45,88
			30	3,21	18,91	9,40	9,51	1,27	527,70	5,64	47,18
			60	3,40	19,56	9,63	9,93	1,65	520,10	4,94	45,61
			180	3,47	19,40	10,12	9,28	1,59	520,10	5,88	45,79
			420	3,45	18,81	9,81	9,00	1,74	518,40	5,47	45,53
50	50	14	5	3,19	15,82	8,06	7,76	1,23	536,10	5,49	51,20
			15	3,11	14,83	7,44	7,39	1,69	523,70	5,48	58,70
			30	3,20	15,20	7,95	7,25	1,51	524,30	5,26	51,98
			60	3,28	15,46	7,60	7,86	1,80	519,40	5,51	51,81
			180	3,14	15,82	7,87	7,95	1,59	524,60	5,68	50,59
			420	3,34	15,98	7,84	8,14	1,64	524,20	5,58	52,77
35	25	21	5	3,47	18,59	9,99	8,60	1,64	517,70	4,78	42,21
			15	3,34	16,30	9,35	6,95	1,91	515,00	5,16	47,70
			30	3,31	16,24	8,70	7,54	1,82	515,30	5,58	43,78
			60	3,39	16,98	9,90	7,08	1,99	513,00	5,14	44,53
			180	3,38	16,52	8,84	7,68	1,68	514,30	4,76	46,24
			420	3,58	17,11	9,61	7,50	1,59	520,00	5,00	47,31

Los resultados en cuanto a pH estarían en los rangos de trabajo de 1,5 – 2, estos resultados son comparables con los que propone la investigación de (Velásquez Yévenes, Torres, & Toro, 2018) donde las mayores tasas de lixiviación se alcanzaron con un pH entre 1,5 y 2,0 ya que ion férrico se hace presente como oxidante en ese rango, ahora en su investigación también propone un rango de potencial entre 550 mV a 620 mV para evitar la

capa pasivante que se forma en los minerales sulfurados por lo que en los resultados el potencial aproximado de las pruebas fue de 520 mV estando por debajo del rango de trabajo siendo una de las posibles razones en una disminución de la tasa de disolución.

También se ha estudiado el efecto de la concentración de iones férricos en la lixiviación de calcosina. Para la primera etapa de reacción, hay un efecto positivo en la cinética de lixiviación con un aumento de la concentración de iones férricos. Cuando se reduce la concentración, la tasa de lixiviación de calcosina es considerablemente menor. Para la segunda etapa, los iones férricos no son tan notables como en la primera. Aun así, se obtienen mejores tasas de reacción aumentando su concentración debido al aumento generado en el potencial redox de la solución de lixiviación (Toro, y otros, 2021).

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

Entre los diversos métodos de lixiviación para tratar minerales sulfurados que presentan la calcosina, digenita y calcopirita, los medios cloruros muestran mejores resultados y en el presente trabajo se logró demostrar que:

- La incorporación de 19,8 kg/ton de cloruro de sodio sólido y 25 kg/ton de H_2SO_4 en la etapa de pretratamiento del mineral mixto con reposo de catorce días y posterior lixiviación con 40 g/L de Cl^- obtuvo una recuperación máxima del 60 % del cobre total frente a solo una recuperación del 35% obtenida mediante la lixiviación de este mismo mineral utilizando solo 25 kg/ton de ácido sulfúrico, por lo que la presencia de iones cloruro es necesaria para mejorar la cinética de lixiviación, aunque las concentraciones elevadas de cloruro no son esenciales.
- El mineral tratado en su análisis químico presentó un alto consumo de ácido sulfúrico de 176,4 kg/ton, dificultando la extracción de cobre.
- De igual manera sucedió en la etapa de la agitación mecánica en medio coluro utilizando 61,74 kg/ton de H_2SO_4 y 18,4 kg/ton de NaCl en pretratamiento con 21 días de reposo y lixiviación con 40 g/L de Cl^- , en siete horas de agitación obtuvo una recuperación máxima de 66% del cobre total.
- Se necesita alcanzar potenciales en solución superiores a 550 mV para evitar la precipitación de complejos de cloro cobre y potenciar la disolución del mineral.
- Mantener un pH de solución de salida de 1,5 favorece la acción del ion férrico como agente lixivante.
- Se observa que los periodos prolongados de tiempo de curado son beneficiosos para el sistema obteniendo mejores recuperaciones.
- Trabajar con un tamaño de partícula más pequeño implica un aumento de la cinética de disolución y la tasa de extracción en la primera etapa de la curva de recuperación.
- Se logró establecer un modelo cinético aplicado a la lixiviación en columnas donde se estableció que la etapa controlante es por difusión en la capa de cenizas que se genera por el avance de la reacción hacia el interior de la partícula.

CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA

- Benavente, O. (2013). *Hidrometalurgia I*. Universidad Católica del Norte.
- Domic Mihovilovic, E. (2001). *Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago.
- Hashemzadeh, M., Dixon, D. G., & Liu, W. (2019). *Modelling the kinetics of chalcocite leaching in acidified ferric chloride media under fully controlled pH and potential*. ELSEVIER.
- Havlík, T. (2008). *Hidrometallurgy principles and applications*. Cambridge.
- Ipinza, J. (2013). *Hidrometalurgia I*. Universidad Arturo Prat Departamento Metalurgia.
- Miki, H., Nicol, M., & Velásquez - Yévenes, L. (2010). *The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite and digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures*. ELSEVIER.
- Naderi, H., Abdollahy, M., & Mostoufi, N. (2015). *Kinetics of chemical leaching of chalcocite from low-grade copper ore: size-distribution behavior*. Journal of Mining & Environment.
- Phyo, H. A., Jia, Y., Tan, Q., Zhao, S., Liang, X., Ruan, R., & Niu, X. (2020). *Effect of particle size on chalcocite dissolution kinetics in column leaching under controlled Eh and its implications*. China: Physicochemical Problems of Mineral Processing.
- Toro, N., Briceño, W., Pérez, K., Cánovas, M., Trigueros, E., Sepúlveda, R., & Hernández, P. (2019). *Leaching of Pure Chalcocite in a Chloride Media Using Sea Water and Waste Water*. Metals.
- Toro, N., Moraga, C., Torres, D., Saldaña, M., Pérez, K., & Gálvez, E. (2021). *Leaching Chalcocite in Chloride Media - A review*. Minerals.
- Velásquez Yévenes, L., Torres, D., & Toro, N. (2018). *Leaching of chalcopyrite ore agglomerated with high chloride concentration and high curing periods*. Santiago: ELSEVIER.
- Yong Cheng, C., & Lawson, F. (1991). *The kinetics of leaching chalcocite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas Tercera edición*. México: Limusa Wiley.

CAPÍTULO VIII. ANEXOS

8.1 Anexo A

Datos lixiviación en columnas primera etapa.

Tabla N° 8.1 Análisis de cabeza columna blanco 1.

Datos columna blanco 1 (H ₂ O + H ₂ SO ₄)	
CuT %	1,124
CuS %	0,675
Peso g	10000
Finos CuT g	112,4
Finos CuS g	67,5

Tabla N° 8.2 Columna blanco 1 solución de alimentación.

Columna blanco 1 solución de alimentación.					
Tiempo (días)	Tiempo (horas)	Tasa de riego (L/hm ²)	Área columna (m)	Volumen (L)	Cu g/L
0	3,00	2,00	0,03	0,18	0,46
0	3,50	3,50	0,03	0,37	0,46
1	16,60	5,00	0,03	3,04	0,46
2	24,10	5,00	0,03	3,62	0,46
3	24,20	5,00	0,03	3,63	0,46
4	27,50	5,00	0,03	4,13	0,46
5	24,30	5,00	0,03	3,65	0,46
6	21,90	5,00	0,03	3,29	0,46
7	27,20	5,00	0,03	4,08	0,46
8	19,00	5,00	0,03	2,85	0,46
10	48,40	5,00	0,03	7,26	0,46
12	53,70	5,00	0,03	8,06	0,46
14	48,20	5,00	0,03	7,23	0,46

Tabla N° 8.3 Análisis de cabeza columna blanco 2.

Datos columna blanco 2 (H ₂ O + H ₂ SO ₄)	
CuT %	1,033
CuS %	0,605
Peso g	10000
Finos CuT g	103,3
Finos CuS g	60,5

Tabla N° 8.4 Columna blanco 2 solución de alimentación.

Columna blanco 2 solución de alimentación					
Tiempo (días)	Tiempo (horas)	Tasa de riego (L/hm ²)	Área columna (m)	Volumen (L)	Cu g/L
0	3,00	2,00	0,03	0,18	0,46
0	3,50	3,50	0,03	0,37	0,46
1	16,60	5,00	0,03	3,04	0,46
2	24,10	5,00	0,03	3,62	0,46
3	24,20	5,00	0,03	3,63	0,46
4	27,50	5,00	0,03	4,13	0,46
5	24,30	5,00	0,03	3,65	0,46
6	21,90	5,00	0,03	3,29	0,46
7	27,20	5,00	0,03	4,08	0,46
8	19,00	5,00	0,03	2,85	0,46
10	48,40	5,00	0,03	7,26	0,46
12	53,70	5,00	0,03	8,06	0,46
14	48,20	5,00	0,03	7,23	0,46

Tabla N° 8.5 Análisis de cabeza columna ILS 3.

Datos columna ILS 3 (ILS + H ₂ SO ₄)	
CuT %	1,123
CuS %	0,658
Peso g	10000
Finos CuT g	112,3
Finos CuS g	65,8

Tabla N° 8.6 Columna ILS 3 solución de alimentación.

Columna ILS 3 solución de alimentación					
Tiempo (días)	Tiempo (horas)	Tasa de riego (L/hm ²)	Área columna (m)	Volumen (L)	Cu g/L
0	3,00	2,00	0,03	0,18	0,46
0	3,50	3,50	0,03	0,37	0,46
1	17,30	5,00	0,03	3,14	0,46
2	24,10	5,00	0,03	3,62	0,46
3	29,60	5,00	0,03	4,44	0,46
4	20,70	5,00	0,03	3,11	0,46
5	28,30	5,00	0,03	4,25	0,46
6	19,80	5,00	0,03	2,97	0,46
7	20,50	5,00	0,03	3,08	0,46
8	26,20	5,00	0,03	3,93	0,46
10	48,40	5,00	0,03	7,26	0,46
12	53,70	5,00	0,03	8,06	0,46
14	48,20	5,00	0,03	7,23	0,46

Tabla N° 8.7 Análisis de cabeza columna ILS 4.

Datos columna ILS 3 (ILS + H ₂ SO ₄)	
CuT %	1,092
CuS %	0,65
Peso g	10000
Finos CuT g	109,2
Finos CuS g	65

Tabla N° 8.8 Columna ILS 4 solución de alimentación.

Columna ILS 4 solución de alimentación					
Tiempo (días)	Tiempo (horas)	Tasa de riego (L/hm ²)	Área columna (m)	Volumen (L)	Cu g/L
0	3,00	2,00	0,03	0,18	0,46
0	3,50	3,50	0,03	0,37	0,46
1	17,30	5,00	0,03	3,14	0,46
2	24,10	5,00	0,03	3,62	0,46
3	29,60	5,00	0,03	4,44	0,46
4	20,70	5,00	0,03	3,11	0,46
5	28,30	5,00	0,03	4,25	0,46
6	19,80	5,00	0,03	2,97	0,46
7	20,50	5,00	0,03	3,08	0,46
8	26,20	5,00	0,03	3,93	0,46
10	48,40	5,00	0,03	7,26	0,46
12	53,70	5,00	0,03	8,06	0,46
14	48,20	5,00	0,03	7,23	0,46

Datos lixiviación en columnas segunda etapa.

Tabla N° 8.9 Análisis de cabeza columna 1 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Datos columna 1 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS)	
CuT %	1,092
CuS %	0,65
Peso g	10000
Finos CuT g	109,2
Finos CuS g	65
NaCl Kg/ton	29,8

Tabla N° 8.10 Columna 1 (NaCl + H₂SO₄ + ILS) solución de alimentación.

Columna 1 solución de alimentación					
Tiempo (días)	Tiempo (horas)	Tasa de riego (L/hm ²)	Área columna (m)	Volumen (L)	Cu g/L
0	3,00	2,00	0,03	0,18	0,46
0	3,50	3,50	0,03	0,37	0,46
1	15,80	5,00	0,03	2,92	0,46
2	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
3	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
4	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
5	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
6	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
7	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
9	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46
11	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46

Tabla N° 8.11 Análisis de cabeza columna 2 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Datos columna 2 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS)	
CuT %	1,047
CuS %	0,609
Peso g	10000
Finos CuT g	104,7
Finos CuS g	60,9
NaCl Kg/ton	24,8

Tabla N° 8.12 Columna 2 (NaCl + H₂SO₄ + ILS) solución de alimentación.

Columna 2 solución de alimentación					
Tiempo (días)	Tiempo (horas)	Tasa de riego (L/hm ²)	Área columna (m)	Volumen (L)	Cu g/L
0	3,00	2,00	0,03	0,18	0,46
0	3,50	3,50	0,03	0,37	0,46
1	15,80	5,00	0,03	2,92	0,46
2	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
3	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
4	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
5	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
6	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
7	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
9	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46
11	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46

Tabla N° 8.13 Análisis de cabeza columna 3 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Datos columna 3 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS)	
CuT %	0,983
CuS %	0,589
Peso g	10000
Finos CuT g	98,3
Finos CuS g	58,9
NaCl Kg/ton	19,8

Tabla N° 8.14 Columna 3 (NaCl + H₂SO₄ + ILS) solución de alimentación.

Columna 3 solución de alimentación					
Tiempo (días)	Tiempo (horas)	Tasa de riego (L/hm ²)	Área columna (m)	Volumen (L)	Cu g/L
0	3,00	2,00	0,03	0,18	0,46
0	3,50	3,50	0,03	0,37	0,46
1	15,80	5,00	0,03	2,92	0,46
2	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
3	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
4	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
5	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
6	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
7	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
9	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46
11	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46

Tabla N° 8.15 Análisis de cabeza columna 4 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Datos columna 4 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS)	
CuT %	1,076
CuS %	0,658
Peso g	10000
Finos CuT g	107,6
Finos CuS g	65,8
NaCl Kg/ton	14,8

Tabla N° 8.16 Columna 4 (NaCl + H₂SO₄ + ILS) solución de alimentación.

Columna 4 solución de alimentación					
Tiempo (días)	Tiempo (horas)	Tasa de riego (L/hm ²)	Área columna (m)	Volumen (L)	Cu g/L
0	3,00	2,00	0,03	0,18	0,46
0	3,50	3,50	0,03	0,37	0,46
1	15,80	5,00	0,03	2,92	0,46
2	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
3	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
4	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
5	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
6	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
7	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
9	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46
11	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46

Tabla N° 8.17 Análisis de cabeza columna 5 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Datos columna 5 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS)	
CuT %	1,051
CuS %	0,625
Peso g	10000
Finos CuT g	105,1
Finos CuS g	62,5
NaCl Kg/ton	9,8

Tabla N° 8.18 Columna 5 (NaCl + H₂SO₄ + ILS) solución de alimentación.

Columna 5 solución de alimentación					
Tiempo (días)	Tiempo (horas)	Tasa de riego (L/hm ²)	Área columna (m)	Volumen (L)	Cu g/L
0	3,00	2,00	0,03	0,18	0,46
0	3,50	3,50	0,03	0,37	0,46
1	15,80	5,00	0,03	2,92	0,46
2	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
3	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
4	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
5	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
6	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
7	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
9	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46
11	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46

Tabla N°8.19 Análisis de cabeza columna 6 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Datos columna 6 (NaCl + H ₂ SO ₄ + ILS)	
CuT %	0,955
CuS %	0,581
Peso g	10000
Finos CuT g	95,5
Finos CuS g	58,1
NaCl Kg/ton	4,8

Tabla N° 8.20 Columna 6 (NaCl + H₂SO₄ + ILS) solución de alimentación.

Columna 6 solución de alimentación					
Tiempo (días)	Tiempo (horas)	Tasa de riego (L/hm ²)	Área columna (m)	Volumen (L)	Cu g/L
0	3,00	2,00	0,03	0,18	0,46
0	3,50	3,50	0,03	0,37	0,46
1	15,80	5,00	0,03	2,92	0,46
2	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
3	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
4	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
5	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
6	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
7	24,00	5,00	0,03	3,60	0,46
9	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46
11	48,00	5,00	0,03	7,20	0,46

Tabla N° 8.21 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna blanco 1.

Columna blanco 1 modelos				
CuT %	alfa	t días	Difusión	Químico
11,7924822	0,11792482	1	0,00489652	0,04096336
19,177263	0,19177263	2	0,01343802	0,06851074
23,538032	0,23538032	3	0,0207155	0,08557416
26,5117244	0,26511724	4	0,02671024	0,0975856
28,220181	0,28220181	5	0,03055348	0,10463361
29,4272273	0,29427227	6	0,03345076	0,10968083
30,6886001	0,306886	7	0,03664368	0,11501708
31,4782642	0,31478264	8	0,03873032	0,11839079
33,0105804	0,3301058	10	0,04297666	0,12501205
34,4740292	0,34474029	12	0,04728139	0,13143067
35,8115882	0,35811588	14	0,05143509	0,13738128

Tabla N° 8.22 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna blanco 2.

Columna blanco 2 modelos				
CuT %	alfa	t días	Difusión	Químico
12,8092969	0,12809297	1	0,00580609	0,04466272
20,8602797	0,2086028	2	0,01604032	0,07502179
25,6315036	0,25631504	3	0,02484527	0,09399693
28,9634962	0,28963496	4	0,03231956	0,107735
30,8907321	0,30890732	5	0,03717131	0,1158782
32,2803709	0,32280371	6	0,04092029	0,1218443
33,6939796	0,3369398	7	0,04495612	0,12799765
34,5573032	0,34557303	8	0,04753382	0,13179877
36,2929654	0,36292965	10	0,05298237	0,13954308
37,9549785	0,37954979	12	0,058543	0,14709175
39,5729966	0,39572997	14	0,06429069	0,15457124

Tabla N° 8.23 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna ILS 3.

Columna ILS 3 modelos				
CuT %	alfa	t días	Difusión	Químico
10,5786493	0,10578649	1	0,00391729	0,03658425
16,9030637	0,16903064	2	0,01031887	0,05985465
22,160161	0,22160161	3	0,01822641	0,08011407
24,322543	0,24322543	4	0,02221331	0,0887123
26,6418589	0,26641859	5	0,02699254	0,09811858
27,7663204	0,2776632	6	0,02950336	0,10275046
28,7502531	0,28750253	7	0,031807	0,10684306
29,8685816	0,29868582	8	0,03454855	0,11154069
31,4198174	0,31419817	10	0,03857353	0,1181402
32,9223742	0,32922374	12	0,04272506	0,12462818
34,3522974	0,34352297	14	0,04691385	0,13089314

Tabla N° 8.24 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna ILS 4.

Columna ILS 4 modelos				
CuT %	alfa	t días	Difusión	Químico
11,4038072	0,11403807	1	0,00457043	0,0395568
17,9495669	0,17949567	2	0,01169838	0,06381799
23,6667166	0,23666717	3	0,02095714	0,08608744
26,0052344	0,26005234	4	0,02562768	0,09551716
28,4400743	0,28440074	5	0,03106993	0,10554885
29,609882	0,29609882	6	0,03390256	0,11044959
30,6380233	0,30638023	7	0,03651235	0,11480187
31,7996925	0,31799692	8	0,03959932	0,11977146
33,4394593	0,33439459	10	0,04421265	0,12688333
34,8989336	0,34898934	12	0,04857792	0,13331216
36,3200496	0,3632005	14	0,05307027	0,13966504

Tabla N° 8.25 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 1.

Columna NaCl 1 modelos				
CuT %	alfa	t días	Difusión	Químico
16,4731911	0,16473191	1	0,00977938	0,05823626
25,5453376	0,25545338	2	0,02466684	0,09364716
32,4064302	0,3240643	3	0,041271	0,12238953
37,7190511	0,37719051	4	0,05773275	0,14601205
41,3518361	0,41351836	5	0,07100447	0,16294986
44,9229053	0,44922905	6	0,08579838	0,18029609
46,541938	0,46541938	7	0,0931167	0,18840804
47,7710935	0,47771093	9	0,09894086	0,19467661
50,4126729	0,50412673	11	0,11227803	0,2084891

Tabla N° 8.26 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 2.

Columna NaCl 2 modelos				
CuT %	alfa	t días	Difusión	Químico
18,1692668	0,18169267	1	0,01200001	0,06465431
30,7623569	0,30762357	2	0,03683569	0,1153311
37,663229	0,37663229	3	0,05754206	0,14575699
42,6309763	0,42630976	4	0,0760969	0,16908011
45,9255654	0,45925565	5	0,09028397	0,18530073
49,0126957	0,49012696	6	0,10506717	0,20110933
50,8718391	0,50871839	7	0,11471496	0,21093974
51,66521	0,5166521	9	0,11901131	0,21521033
53,9541401	0,5395414	11	0,13203539	0,22779929

Tabla N° 8.27 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 3.

Columna NaCl 3 modelos				
CuT %	alfa	t días	Difusión	Químico
22,1620057	0,22162006	1	0,01822962	0,08012134
32,3183386	0,32318339	2	0,04102573	0,12200845
39,3082864	0,39308286	3	0,0633273	0,15333852
46,5844817	0,46584482	4	0,09331437	0,18862339
50,529377	0,50529377	5	0,112894	0,20911053
54,0018011	0,54001801	6	0,13231681	0,22806581
55,9928242	0,55992824	7	0,14446114	0,23936816
56,9618563	0,56961856	9	0,1506546	0,24499265
59,2438058	0,59243806	11	0,16601118	0,25857958

Tabla N° 8.28 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 4.

Columna NaCl 4 modelos				
CuT %	alfa	t días	Difusión	Químico
14,7950636	0,14795064	1	0,00782223	0,05197108
25,0510781	0,25051078	2	0,0236575	0,09164601
31,5847142	0,31584714	3	0,03901684	0,11884756
38,4161023	0,38416102	4	0,06014694	0,14920997
41,7522219	0,41752222	5	0,07257426	0,16485903
44,8005615	0,44800562	6	0,08526129	0,1796896
46,5727336	0,46572734	7	0,09325976	0,18856391
47,4664777	0,47466478	9	0,09747546	0,19311401
49,7822049	0,49782205	11	0,10899021	0,20514872

Tabla N° 8.29 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 5.

Columna NaCl 5 modelos				
CuT %	alfa	t días	Difusión	Químico
18,4828729	0,18482873	1	0,01243785	0,06585071
26,7432495	0,2674325	2	0,02721367	0,09853428
31,3409574	0,31340957	3	0,03836258	0,11780231
36,3467416	0,36346742	4	0,05315697	0,13978526
38,9059506	0,38905951	5	0,06188043	0,15147175
40,8475722	0,40847572	6	0,06905835	0,16055768
42,7809116	0,42780912	7	0,07670867	0,16980462
43,573482	0,43573482	9	0,0799952	0,17365561
45,8746945	0,45874694	11	0,09005276	0,18504533

Tabla N° 8.30 Modelos de núcleo sin reaccionar aplicado a columna NaCl 6.

Columna NaCl 6 modelos				
CuT %	alfa	t días	Difusión	Químico
20,5882341	0,20588234	1	0,01560239	0,07396312
33,4143198	0,3341432	2	0,04413962	0,12677342
40,7749285	0,40774929	3	0,06878082	0,16021419
46,8494237	0,46849424	4	0,09455162	0,1899671
49,5475714	0,49547571	5	0,10778364	0,20391271
51,4613332	0,51461333	6	0,11789679	0,21410846
53,3333834	0,53333383	7	0,12840884	0,22434469
53,7583965	0,53758397	9	0,13088409	0,22670662
55,4946466	0,55494647	11	0,14135024	0,23650871

8.2 Anexo B

Datos Test EMELA.

Tabla N°8.31 Datos iniciales (70% CEA)

Dosificación NaCl (Kg/ton)	147,2
CEA (Kg/ton)	176,4
CEA (70%)	123,48
%h	22,40

Tabla N°8.32 Resumen datos aglomerado (70% CEA) diseño experimental.

CEA (%)	NaCl (%)	Dosificación NaCl (Kg/ton)	Reposo (días)	Masa mineral (g)	Masa ácido (g)	Masa NaCl (g)	ILS (g)
70	25	36,8	7	320	39,5	11,8	44,9
70	25	36,8	14	320	39,5	11,8	44,9
70	25	36,8	21	320	39,5	11,8	44,9
70	50	73,6	7	320	39,5	23,6	48,3
70	50	73,6	14	320	39,5	23,6	48,3
70	50	73,6	21	320	39,5	23,6	48,3
70	75	110,4	7	320	39,5	35,3	51,6
70	75	110,4	14	320	39,5	35,3	51,6
70	75	110,4	21	320	39,5	35,3	51,6
70	100	147,2	7	320	39,5	47,1	55,0
70	100	147,2	14	320	39,5	47,1	55,0
70	100	147,2	21	320	39,5	47,1	55,0

Tabla N° 8.33 Datos iniciales (50% CEA).

Dosificación NaCl (Kg/ton)	105,1
CEA (Kg/ton)	176,4
CEA (50%)	88,2
%h	22,40%

Tabla N° 8.34 Resumen datos aglomerado (50% CEA) diseño experimental.

CEA (%)	NaCl (%)	Dosificación NaCl (Kg/ton)	Reposo (días)	Masa mineral (g)	Masa ácido (g)	Masa NaCl (g)	ILS (g)
50%	25%	26,3	7	320	28,2	8,4	58,4
50%	25%	26,3	14	320	28,2	8,4	58,4
50%	25%	26,3	21	320	28,2	8,4	58,4
50%	50%	52,6	7	320	28,2	16,8	60,9
50%	50%	52,6	14	320	28,2	16,8	60,9
50%	50%	52,6	21	320	28,2	16,8	60,9
50%	75%	78,8	7	320	28,2	25,2	63,3
50%	75%	78,8	14	320	28,2	25,2	63,3
50%	75%	78,8	21	320	28,2	25,2	63,3
50%	100%	105,1	7	320	28,2	33,6	65,7
50%	100%	105,1	14	320	28,2	33,6	65,7
50%	100%	105,1	21	320	28,2	33,6	65,7

Tabla N° 8.35 Datos iniciales (35% CEA).

Dosificación NaCl (Kg/ton)	73,6
CEA (Kg/ton)	176,4
CEA (50%)	61,74
%h	22,40%

Tabla N° 8.36 Resumen datos aglomerado (35% CEA) diseño experimental.

CEA (%)	NaCl (%)	Dosificación NaCl (Kg/ton)	Reposo (días)	Masa mineral (g)	Masa ácido (g)	Masa NaCl (g)	ILS (g)
35%	25%	18,4	7	320	19,8	5,9	68,6
35%	25%	18,4	14	320	19,8	5,9	68,6
35%	25%	18,4	21	320	19,8	5,9	68,6
35%	50%	36,8	7	320	19,8	11,8	70,3
35%	50%	36,8	14	320	19,8	11,8	70,3
35%	50%	36,8	21	320	19,8	11,8	70,3
35%	75%	55,2	7	320	19,8	17,7	72,0
35%	75%	55,2	14	320	19,8	17,7	72,0
35%	75%	55,2	21	320	19,8	17,7	72,0
35%	100%	73,6	7	320	19,8	23,6	73,7
35%	100%	73,6	14	320	19,8	23,6	73,7
35%	100%	73,6	21	320	19,8	23,6	73,7

Tabla N° 8.37 Datos iniciales (14% CEA).

Dosificación NaCl (Kg/ton)	29,8
CEA (Kg/ton)	176,4
CEA (14%)	25
%h	22,40%

Tabla N° 8.38 Resumen datos aglomerado (14% CEA) diseño experimental.

CEA (%)	NaCl (%)	Dosificación NaCl (Kg/ton)	Reposo (días)	Masa mineral (g)	Masa ácido (g)	Masa NaCl (g)	ILS (g)
14%	100%	29,8	14	320	7,9	9,5	84,9

Datos prueba de agitación mecánica Test EMELA.

Tabla N° 8.39 Porcentajes de humedad aglomerado (70% CEA, 7 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%h
70%	25%	7	50	43	14
70%	50%	7	50	43	14
70%	75%	7	50	43	14
70%	100%	7	50	43	14

Tabla N° 8.40 Porcentajes de humedad aglomerado (50% CEA, 7 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%h
50%	25%	7	50	44	12
50%	50%	7	50	43	14
50%	75%	7	50	43	14
50%	100%	7	50	44	12

Tabla N° 8.41 Porcentajes de humedad aglomerado (35% CEA, 7 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%h
35%	25%	7	50	45	10
35%	50%	7	50	44	12
35%	75%	7	50	45	10
35%	100%	7	50	45	10

Tabla N° 8.42 Datos prueba de agitación (7 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Porcentaje humedad %	Aglomerado humedo (g)	Aglomerado seco (g)	%S	Masa solución (g)	Masa pulpa (g)	Volumen solución (l)
70%	25%	7	14	250	215	30%	467	717	0,406
70%	50%	7	14	250	215	30%	467	717	0,406
70%	75%	7	14	250	215	30%	467	717	0,406
70%	100%	7	14	250	215	30%	467	717	0,406
50%	25%	7	12	250	220	30%	483	733	0,420
50%	50%	7	14	250	215	30%	467	717	0,406
50%	75%	7	14	250	215	30%	467	717	0,406
50%	100%	7	12	250	220	30%	483	733	0,420
35%	25%	7	10	250	225	30%	500	750	0,435
35%	50%	7	12	250	220	30%	483	733	0,420
35%	75%	7	10	250	225	30%	500	750	0,435
35%	100%	7	10	250	225	30%	500	750	0,435

Tabla N° 8.43 Concentración de NaCl en solución para cada prueba.

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Pureza NaCl	Masa NaCl (g)	Masa Cl (g)	Masa NaCl (g)	[Cl-] g/L	Volumen solución (l)	[Cl-] g	NaCl g
70%	25%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
70%	50%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
70%	75%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
70%	100%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
50%	25%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
50%	50%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
50%	75%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
50%	100%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
35%	25%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
35%	50%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
35%	75%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132
35%	100%	7-14-21	85%	19,541	30,135	49,676	40	2	80	132

Tabla N° 8.44 Porcentajes de humedad (70% CEA, 14 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%h
70%	25%	14	50	47	6
70%	50%	14	50	45	10
70%	75%	14	50	46	8
70%	100%	14	50	45	10

Tabla N° 8.45 Porcentajes de humedad (50% CEA, 14 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%h
50%	25%	14	50	45	10
50%	50%	14	50	44	12
50%	75%	14	50	45	10
50%	100%	14	50	44	12

Tabla N° 8.46 Porcentajes de humedad (35% CEA, 14% CEA, 14 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%h
35%	25%	14	50	46	8
35%	50%	14	50	44	12
35%	75%	14	50	46	8
35%	100%	14	50	45	10
14%	100%	14	50	46	8

Tabla N° 8.47 Datos prueba de agitación (14 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Porcentaje de humedad %	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%S	Masa solución (g)	Masa pulpa (g)	Volumen solución (l)
70%	25%	14	6	250	235	30%	533	783	0,464
70%	50%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
70%	75%	14	8	250	230	30%	517	767	0,449
70%	100%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
50%	25%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
50%	50%	14	12	250	220	30%	483	733	0,420
50%	75%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
50%	100%	14	12	250	220	30%	483	733	0,420
35%	25%	14	8	250	230	30%	517	767	0,449
35%	50%	14	12	250	220	30%	483	733	0,420
35%	75%	14	8	250	230	30%	517	767	0,449
35%	100%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
14%	100%	14	8	250	230	30%	517	767	0,449

Tabla N° 8.48 Porcentajes de humedad (70% CEA, 21 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%h
70%	25%	21	50	45	10
70%	50%	21	50	46	8
70%	75%	21	50	44	12
70%	100%	21	50	45	10

Tabla N° 8.49 Porcentajes de humedad (50% CEA, 21 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%h
50%	25%	21	50	44	12
50%	50%	21	50	45	10
50%	75%	21	50	43	14
50%	100%	21	50	43	14

Tabla N° 8.50 Porcentajes de humedad (35% CEA, 21 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%h
35%	25%	21	50	46	8
35%	50%	21	50	43	14
35%	75%	21	50	45	10
35%	100%	21	50	44	12

Tabla N° 8.51 Datos prueba de agitación (21 días de reposo).

CEA	Dosificación NaCl	Reposo días	Porcentaje de humedad %	Aglomerado húmedo (g)	Aglomerado seco (g)	%S	Masa solución (g)	Masa pulpa (g)	Volumen solución (l)
70%	25%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
70%	50%	14	8	250	230	30%	517	767	0,449
70%	75%	14	12	250	220	30%	483	733	0,420
70%	100%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
50%	25%	14	12	250	220	30%	483	733	0,420
50%	50%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
50%	75%	14	14	250	215	30%	467	717	0,406
50%	100%	14	14	250	215	30%	467	717	0,406
35%	25%	14	8	250	230	30%	517	767	0,449
35%	50%	14	14	250	215	30%	467	717	0,406
35%	75%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
35%	100%	14	12	250	220	30%	483	733	0,420

Tabla N° 8.52 Datos de humectación.

CEA %	Dosificación NaCl %	Reposo días	Peso g	Volumen ml
70	25	7	21	18
70	50	7	19	16
70	75	7	21	18
70	100	7	21	18
50	25	7	20	17
50	50	7	20	17
50	75	7	24	21
50	100	7	24	21
35	25	7	14	12
35	50	7	11	10
35	75	7	14	12
35	100	7	12	10
70	25	14	45	39
70	50	14	46	40
70	75	14	48	42
70	100	14	46	40
50	25	14	40	35
50	50	14	44	38
50	75	14	44	38
50	100	14	44	38
35	25	14	31	27
35	50	14	30	26
35	75	14	30	26
35	100	14	31	27
70	25	21	52	45
70	50	21	61	53
70	75	21	62	54
70	100	21	63	54
50	25	21	60	52
50	50	21	65	56
50	75	21	60	52
50	100	21	76	66
35	25	21	50	43
35	50	21	48	42
35	75	21	50	43
35	100	21	49	42

Tabla N° 8.53 Gramos de cobre añadido en aglomerado.

CEA %	Dosificación NaCl %	Reposo días	Volumen añadido L	Cu añadido g
70	100	7	0,048	0,037
70	75	7	0,045	0,035
70	50	7	0,042	0,033
70	25	7	0,039	0,030
50	100	7	0,057	0,045
50	75	7	0,055	0,043
50	50	7	0,053	0,041
50	25	7	0,051	0,040
35	100	7	0,064	0,050
35	75	7	0,063	0,049
35	50	7	0,061	0,048
35	25	7	0,060	0,047
70	100	14	0,048	0,037
70	75	14	0,045	0,035
70	50	14	0,042	0,033
70	25	14	0,039	0,030
50	100	14	0,057	0,045
50	75	14	0,055	0,043
50	50	14	0,053	0,041
50	25	14	0,051	0,040
35	100	14	0,064	0,050
35	75	14	0,063	0,049
35	50	14	0,061	0,048
35	25	14	0,060	0,047
70	100	21	0,048	0,037
70	75	21	0,045	0,035
70	50	21	0,042	0,033
70	25	21	0,039	0,030
50	100	21	0,057	0,045
50	75	21	0,055	0,043
50	50	21	0,053	0,041
50	25	21	0,051	0,040
35	100	21	0,064	0,050
35	75	21	0,063	0,049
35	50	21	0,061	0,048
35	25	21	0,060	0,047
14	100	14	0,074	0,058

Tabla N°8.54 Gramos de cobre añadido en humectación

CEA %	Dosificación NaCl %	Reposo días	Volumen añadido L	Cu añadido g
70	100	7	0,018	0,009
70	75	7	0,018	0,009
70	50	7	0,016	0,008
70	25	7	0,018	0,009
50	100	7	0,021	0,010
50	75	7	0,021	0,010
50	50	7	0,017	0,009
50	25	7	0,017	0,009
35	100	7	0,010	0,005
35	75	7	0,012	0,006
35	50	7	0,010	0,005
35	25	7	0,012	0,006
70	100	14	0,040	0,020
70	75	14	0,042	0,021
70	50	14	0,040	0,020
70	25	14	0,039	0,019
50	100	14	0,038	0,019
50	75	14	0,038	0,019
50	50	14	0,038	0,019
50	25	14	0,035	0,017
35	100	14	0,027	0,013
35	75	14	0,026	0,013
35	50	14	0,026	0,013
35	25	14	0,027	0,013
70	100	21	0,054	0,027
70	75	21	0,054	0,027
70	50	21	0,053	0,026
70	25	21	0,045	0,022
50	100	21	0,066	0,033
50	75	21	0,052	0,026
50	50	21	0,056	0,028
50	25	21	0,052	0,026
35	100	21	0,042	0,021
35	75	21	0,043	0,022

35	50	21	0,042	0,021
35	25	21	0,043	0,022
14	100	14	0,029	0,015

Tabla N° 8.55 Gramos de cobre añadido en agitación

CEA %	Dosificación NaCl %	Reposo días	Volumen añadido L	Cu añadido g
70	100	7	0,406	0,203
70	75	7	0,406	0,203
70	50	7	0,406	0,203
70	25	7	0,406	0,203
50	100	7	0,420	0,210
50	75	7	0,406	0,203
50	50	7	0,406	0,203
50	25	7	0,420	0,210
35	100	7	0,435	0,217
35	75	7	0,435	0,217
35	50	7	0,420	0,210
35	25	7	0,435	0,217
70	100	14	0,435	0,217
70	75	14	0,449	0,225
70	50	14	0,435	0,217
70	25	14	0,464	0,232
50	100	14	0,420	0,210
50	75	14	0,435	0,217
50	50	14	0,420	0,210
50	25	14	0,435	0,217
35	100	14	0,435	0,217
35	75	14	0,449	0,225
35	50	14	0,420	0,210
35	25	14	0,449	0,225
70	100	21	0,435	0,217
70	75	21	0,420	0,210
70	50	21	0,449	0,225
70	25	21	0,435	0,217
50	100	21	0,406	0,203
50	75	21	0,406	0,203
50	50	21	0,435	0,217

50	25	21	0,420	0,210
35	100	21	0,420	0,210
35	75	21	0,435	0,217
35	50	21	0,406	0,203
35	25	21	0,449	0,225
14	100	14	0,449	0,225

Tabla N° 8.56 Gramos totales de cobre añadido (aglomerado, humectación y agitación)

CEA %	Dosificación NaCl %	Reposo días	Total Cu añadido g
70	100	7	0,249
70	75	7	0,247
70	50	7	0,244
70	25	7	0,242
50	100	7	0,265
50	75	7	0,256
50	50	7	0,253
50	25	7	0,258
35	100	7	0,273
35	75	7	0,272
35	50	7	0,263
35	25	7	0,270
70	100	14	0,275
70	75	14	0,280
70	50	14	0,270
70	25	14	0,282
50	100	14	0,274
50	75	14	0,279
50	50	14	0,270
50	25	14	0,274
35	100	14	0,281
35	75	14	0,286
35	50	14	0,271
35	25	14	0,285
70	100	21	0,282
70	75	21	0,272

70	50	21	0,284
70	25	21	0,270
50	100	21	0,280
50	75	21	0,272
50	50	21	0,287
50	25	21	0,276
35	100	21	0,281
35	75	21	0,288
35	50	21	0,271
35	25	21	0,293
14	100	14	0,297

8.3 Anexo C

Datos utilizados en la agitación mecánica del estudio cinético.

Tabla N°8.57 Datos iniciales (50% CEA/25% NaCl) estudio cinético.

Dosificación NaCl Kg/ton	105,1
CEA Kg/ton	176,4
50% CEA Kg/ton	88,2
%h	22,4

Tabla N° 8.58 Resumen datos aglomerado (50% CEA/25% NaCl) diseño experimental estudio cinético.

N° muestra	CEA %	NaCl%	Dosificación NaCl Kg/ton	Reposo días	Masa mineral g	Masa ácido g	Masa NaCl g	Masa ILS g
6	50	25	26,3	7	320	28,2	8,4	58,43

Tabla N° 8.59 Datos iniciales (50% CEA/50% NaCl) estudio cinético.

Dosificación NaCl Kg/ton	105,1
CEA Kg/ton	176,4
50% CEA Kg/ton	88,2
%h	22,4

Tabla N° 8.60 Resumen datos aglomerado (50% CEA/50% NaCl) diseño experimental estudio cinético.

N° muestra	CEA %	NaCl%	Dosificación NaCl Kg/ton	Reposo días	Masa mineral g	Masa ácido g	Masa NaCl g	Masa ILS g
6	50%	50%	52,55	14	320	28,224	16,816	60,85

Tabla N° 8.61 Datos iniciales (35% CEA/25% NaCl) estudio cinético.

Dosificación NaCl Kg/ton	73,6
CEA Kg/ton	176,4
50% CEA Kg/ton	61,74
%h	22,40

Tabla N° 8.62 Resumen datos aglomerado (35% CEA/25% NaCl) diseño experimental estudio cinético.

N° muestra	CEA %	NaCl%	Dosificación NaCl Kg/ton	Reposo días	Masa mineral g	Masa ácido g	Masa NaCl g	Masa ILS g
6	35%	25%	18,4	21	320	19,8	5,888	68,61

Tabla N° 8.63 Datos de solución intermedia (ILS) para aglomeración, humectación y agitación.

Cu g/l	FeT g/l	Fe+2 g/l	Fe+3 g/l	H+ g/l	eh	ph	Cl ⁻ g/l	Densidad g/cc
0,67	13,01	7,32	5,69	5,09	619	1,5	3,757	1,15

Datos prueba de agitación mecánica

Tabla N° 8.64 Porcentajes de humedad aglomerado y tiempos para estudio cinético (50% CEA, 25% NaCl, 7 días de reposo).

Puntos cinética	CEA %	NaCl %	Reposo días	Aglomerado húmedo g	Aglomerado seco g	Humedad %	Tiempo min
1	50	25	7	50	45	10	5
2	50	25	7	50	45	10	60
3	50	25	7	50	45	10	420
4	50	25	7	50	44	12	15
5	50	25	7	50	45	10	30
6	50	25	7	50	44	12	180

Tabla N° 8.65 Datos prueba de agitación (50% CEA, 25% NaCl, 7 días de reposo).

Puntos cinética	CEA %	NaCl %	Reposo días	Humedad %	Aglomerado húmedo g	Aglomerado seco g	Porcentaje sólido %	Masa solución g	Masa pulpa g	Volumen solución l
1	50%	25%	7	10	250	225	30%	500	750	0,435
2	50%	25%	7	10	250	225	30%	500	750	0,435
3	50%	25%	7	10	250	225	30%	500	750	0,435
4	50%	25%	7	12	250	220	30%	483	733	0,420
5	50%	25%	7	10	250	225	30%	500	750	0,435
6	50%	25%	7	12	250	220	30%	483	733	0,420

Tabla N° 8.66 Concentración de NaCl en solución para cada una de las pruebas de agitación.

Pureza NaCl %	Masa NaCl (g)	Masa Cl (g)	Masa NaCl (g)	[Cl-] g/L	Volumen solución (l)	[Cl-] g	NaCl g
85	19,54065	30,13505	49,6757	40	4	160	264

Tabla N° 8.67 Porcentajes de humedad aglomerado y tiempos para estudio cinético (50% CEA, 50% NaCl, 14 días de reposo).

Puntos cinética	CEA %	NaCl %	Reposo días	Aglomerado húmedo g	Aglomerado seco g	Humedad %	Tiempo min
1	50	50	14	50	45	10	5
2	50	50	14	50	45	12	60
3	50	50	14	50	44	12	420
4	50	50	14	50	45	10	15
5	50	50	14	50	45	10	30
6	50	50	14	50	46	8	180

Tabla N° 8.68 Datos prueba de agitación (50% CEA, 50% NaCl, 14 días de reposo).

Puntos cinética	CEA %	NaCl %	Reposo días	Humedad %	Aglomerado húmedo g	Aglomerado seco g	Porcentaje sólido %	Masa solución g	Masa pulpa g	Volumen solución l
1	50%	50%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
2	50%	50%	14	12	250	220	30%	483	733	0,420
3	50%	50%	14	12	250	220	30%	483	733	0,420
4	50%	50%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
5	50%	50%	14	10	250	225	30%	500	750	0,435
6	50%	50%	14	8	250	230	30%	517	767	0,449

Tabla N° 8.69 Porcentajes de humedad aglomerado y tiempos para estudio cinético (35% CEA, 25% NaCl, 21 días de reposo).

Puntos cinética	CEA %	NaCl %	Reposo días	Aglomerado húmedo g	Aglomerado seco g	Humedad %	Tiempo min
1	35%	25%	21	50	44	12	5
2	35%	25%	21	50	44	12	60
3	35%	25%	21	50	44	12	420
4	35%	25%	21	50	45	10	15
5	35%	25%	21	50	45	10	30
6	35%	25%	21	50	45	10	180

Tabla N° 8.70 Datos prueba de agitación (35% CEA, 25% NaCl, 21 días de reposo).

Puntos cinética	CEA %	NaCl %	Reposo días	Humedad %	Aglomerado húmedo g	Aglomerado seco g	Porcentaje sólido %	Masa solución g	Masa pulpa g	Volumen solución l
1	35%	25%	21	12	250	220	30%	483	733	0,420
2	35%	25%	21	12	250	220	30%	483	733	0,420
3	35%	25%	21	12	250	220	30%	483	733	0,420
4	35%	25%	21	10	250	225	30%	500	750	0,435
5	35%	25%	21	10	250	225	30%	500	750	0,435
6	35%	25%	21	10	250	225	30%	500	750	0,435

Tabla N° 8.71 Gramos de cobre añadido en aglomerado.

CEA %	Dosificación NaCl %	Reposo días	Tiempo min	Volumen añadido L	Cu añadido g
50	25	7	5	0,040	0,027
50	25	7	15	0,040	0,027
50	25	7	30	0,040	0,027
50	25	7	60	0,040	0,027
50	25	7	180	0,040	0,027
50	25	7	420	0,040	0,027
50	50	14	5	0,041	0,028
50	50	14	15	0,041	0,028
50	50	14	30	0,041	0,028
50	50	14	60	0,041	0,028
50	50	14	180	0,041	0,028

50	50	14	420	0,041	0,028
35	25	21	5	0,047	0,031
35	25	21	15	0,047	0,031
35	25	21	30	0,047	0,031
35	25	21	60	0,047	0,031
35	25	21	180	0,047	0,031
35	25	21	420	0,047	0,031

Tabla N° 8.72 Gramos de cobre añadido en humectación.

CEA %	Dosificación NaCl %	Reposo días	Tiempo min	Volumen añadido L	Cu añadido g
50	25	7	5	0,016	0,010
50	25	7	15	0,022	0,015
50	25	7	30	0,022	0,015
50	25	7	60	0,017	0,012
50	25	7	180	0,023	0,015
50	25	7	420	0,018	0,012
50	50	14	5	0,041	0,027
50	50	14	15	0,050	0,033
50	50	14	30	0,051	0,034
50	50	14	60	0,042	0,028
50	50	14	180	0,050	0,033
50	50	14	420	0,041	0,027
35	25	21	5	0,071	0,048
35	25	21	15	0,083	0,056
35	25	21	30	0,087	0,058
35	25	21	60	0,069	0,046
35	25	21	180	0,087	0,058
35	25	21	420	0,092	0,062

Tabla N° 8.73 Gramos de cobre añadido en humectación.

CEA %	Dosificación NaCl %	Reposo días	Tiempo min	Volumen añadido L	Cu añadido g
50	25	7	5	0,435	0,291
50	25	7	15	0,420	0,282
50	25	7	30	0,435	0,291
50	25	7	60	0,435	0,291
50	25	7	180	0,420	0,282
50	25	7	420	0,435	0,291
50	50	14	5	0,435	0,291

50	50	14	15	0,435	0,291
50	50	14	30	0,435	0,291
50	50	14	60	0,420	0,282
50	50	14	180	0,449	0,301
50	50	14	420	0,420	0,282
35	25	21	5	0,420	0,282
35	25	21	15	0,435	0,291
35	25	21	30	0,435	0,291
35	25	21	60	0,420	0,282
35	25	21	180	0,435	0,291
35	25	21	420	0,420	0,282

Tabla N° 8.74 Gramos totales de cobre añadido (aglomerado, humectación y agitación)

CEA %	Dosificación NaCl %	Reposo días	Tiempo min	Total Cu añadido g
50	25	7	5	0,328
50	25	7	15	0,323
50	25	7	30	0,332
50	25	7	60	0,330
50	25	7	180	0,323
50	25	7	420	0,330
50	50	14	5	0,346
50	50	14	15	0,352
50	50	14	30	0,353
50	50	14	60	0,337
50	50	14	180	0,362
50	50	14	420	0,337
35	25	21	5	0,361
35	25	21	15	0,378
35	25	21	30	0,381
35	25	21	60	0,359
35	25	21	180	0,381
35	25	21	420	0,375

8.4 Anexo D

Resultados columnas etapa 1.

Tabla N° 8.75 Resultado columnas blanco 1.

Columna blanco 1 solución rica				Cu extraído		Recuperación	
Masa g	Densidad g/cc	Volumen L	Cu g/L	Parcial g	Acumulado g	CuT %	CuS %
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2035	1,20	1,70	8,64	13,25	13,25	11,79	19,64
3305	1,16	2,85	3,5	8,30	21,56	19,18	31,93
3300	1,15	2,87	2,29	4,90	26,46	23,54	39,20
3780	1,15	3,30	1,59	3,34	29,80	26,51	44,15
3315	1,15	2,88	1,25	1,92	31,72	28,22	46,99
2960	1,16	2,56	1,12	1,36	33,08	29,43	49,00
3720	1,16	3,20	1,03	1,42	34,49	30,69	51,10
2585	1,16	2,22	0,99	0,89	35,38	31,48	52,42
6535	1,15	5,69	0,89	1,72	37,10	33,01	54,97
7270	1,16	6,29	0,85	1,64	38,75	34,47	57,41
6670	1,17	5,68	0,85	1,50	40,25	35,81	59,63

Tabla N° 8.76 Resultado columnas blanco 2.

Columna blanco 2 solución rica				Cu extraído		Recuperación	
Masa g	Densidad g/cc	Volumen L	Cu g/L	Parcial g	Acumulado g	CuT %	CuS %
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2042	1,21	1,69	8,64	13,23	13,23	12,81	21,87
3279	1,15	2,85	3,5	8,32	21,55	20,86	35,62
3305	1,15	2,88	2,29	4,93	26,48	25,63	43,76
3835	1,14	3,36	1,59	3,44	29,92	28,96	49,45
3380	1,15	2,93	1,25	1,99	31,91	30,89	52,74
3015	1,15	2,63	1,12	1,44	33,35	32,28	55,12
3755	1,16	3,24	1,03	1,46	34,81	33,69	57,53
2610	1,17	2,23	0,99	0,89	35,70	34,56	59,00
6655	1,15	5,77	0,89	1,79	37,49	36,29	61,97
7355	1,15	6,38	0,85	1,72	39,21	37,95	64,81
6855	1,17	5,88	0,85	1,67	40,88	39,57	67,57

Tabla N° 8.77 Resultado columnas ILS 3.

Columna ILS 3 solución rica				Cu extraído		Recuperación	
Masa g	Densidad g/cc	Volumen L	Cu g/L	Parcial g	Acumulado g	CuT %	CuS %
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
1860	1,21	1,54	8,64	11,88	11,88	10,58	18,05
2880	1,15	2,50	3,5	7,10	18,98	16,90	28,85
3980	1,15	3,47	2,29	5,90	24,89	22,16	37,82
2770	1,14	2,43	1,59	2,43	27,31	24,32	41,51
4200	1,15	3,65	1,25	2,60	29,92	26,64	45,47
2690	1,15	2,35	1,12	1,26	31,18	27,77	47,39
2835	1,16	2,45	1,03	1,10	32,29	28,75	49,07
3630	1,17	3,09	0,99	1,26	33,54	29,87	50,98
6589	1,15	5,71	0,89	1,74	35,28	31,42	53,62
7315	1,15	6,34	0,85	1,69	36,97	32,92	56,19
6765	1,17	5,80	0,85	1,61	38,58	34,35	58,63

Tabla N° 8.78 Resultado columnas ILS 4.

Columna ILS 4 solución rica				Cu extraído		Recuperación	
Masa g	Densidad g/cc	Volumen L	Cu g/L	Parcial g	Acumulado g	CuT %	CuS %
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
1940	1,21	1,61	8,64	12,45	12,45	11,40	19,16
2895	1,15	2,52	3,5	7,15	19,60	17,95	30,16
4150	1,15	3,62	2,29	6,24	25,84	23,67	39,76
2860	1,14	2,50	1,59	2,55	28,40	26,01	43,69
4250	1,15	3,69	1,25	2,66	31,06	28,44	47,78
2705	1,15	2,36	1,12	1,28	32,33	29,61	49,74
2855	1,16	2,46	1,03	1,12	33,46	30,64	51,47
3645	1,17	3,11	0,99	1,27	34,73	31,80	53,42
6652	1,15	5,76	0,89	1,79	36,52	33,44	56,18
7188	1,15	6,23	0,85	1,59	38,11	34,90	58,63
6691	1,17	5,74	0,85	1,55	39,66	36,32	61,02

Resultados columnas etapa 2

Tabla N° 8.79 Resultados columna 1 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Columna 1 29,8 kg/ton NaCl solución rica				Cu extraído		Recuperación	
Masa g	Densidad g/cc	Volumen L	Cu g/L	Parcial g	Acumulado g	CuT %	CuS %
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2615	1,26	2,08	9,6	18,58	18,58	16,47	27,45
4170	1,20	3,49	3,41	10,23	28,82	25,55	42,56
4295	1,18	3,63	2,59	7,74	36,55	32,41	53,99
4345	1,21	3,59	2,13	5,99	42,55	37,72	62,85
4100	1,19	3,45	1,67	4,10	46,64	41,35	68,90
4900	1,18	4,15	1,37	4,03	50,67	44,92	74,85
3635	1,19	3,05	1,14	1,83	52,50	46,54	77,55
4820	1,19	4,05	1,16	1,39	53,89	47,77	79,59
6950	1,19	5,83	1,08	2,98	56,87	50,41	84,00

Tabla N°8.80 Resultados columna 2 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Columna 2 24,8 kg/ton NaCl solución rica				Cu extraído		Recuperación	
Masa g	Densidad g/cc	Volumen L	Cu g/L	Parcial g	Acumulado g	CuT %	CuS %
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2570	1,27	2,03	10,04	19,02	19,02	18,17	31,24
4135	1,21	3,41	4,35	13,18	32,21	30,76	52,89
4200	1,19	3,54	2,51	7,23	39,43	37,66	64,75
4255	1,21	3,52	1,95	5,20	44,63	42,63	73,29
3965	1,20	3,32	1,54	3,45	48,08	45,93	78,96
4370	1,19	3,68	1,33	3,23	51,32	49,01	84,26
3540	1,19	2,98	1,21	1,95	53,26	50,87	87,46
4615	1,19	3,87	1,07	0,83	54,09	51,67	88,82
6675	1,18	5,65	1,01	2,40	56,49	53,95	92,76

Tabla N° 8.81 Resultados columna 3 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Columna 3 19,8 kg/ton NaCl solución rica				Cu extraído		Recuperación	
Masa g	Densidad g/cc	Volumen L	Cu g/L	Parcial g	Acumulado g	CuT %	CuS %
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2630	1,26	2,09	11,08	21,79	21,79	22,16	36,99
4275	1,20	3,56	3,27	9,98	31,77	32,32	53,94
4300	1,18	3,64	2,34	6,87	38,64	39,31	65,60
4740	1,20	3,95	2,23	7,15	45,79	46,58	77,75
3560	1,20	2,96	1,87	3,88	49,67	50,53	84,33
4090	1,19	3,45	1,47	3,41	53,08	54,00	90,13
3565	1,18	3,01	1,2	1,96	55,04	55,99	93,45
4695	1,18	3,99	1,07	0,95	55,99	56,96	95,07
6775	1,18	5,73	0,97	2,24	58,24	59,24	98,87

Tabla N° 8.82 Resultados columna 4 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Columna 4 14,8 kg/ton NaCl solución rica				Cu extraído		Recuperación	
Masa g	Densidad g/cc	Volumen L	Cu g/L	Parcial g	Acumulado g	CuT %	CuS %
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2640	1,25	2,12	8,16	15,92	15,92	14,80	24,19
4300	1,20	3,60	3,53	11,04	26,95	25,05	40,96
4325	1,20	3,62	2,4	7,03	33,99	31,58	51,65
4850	1,22	3,99	2,26	7,35	41,34	38,42	62,82
3630	1,21	3,00	1,75	3,59	44,93	41,75	68,28
4240	1,19	3,55	1,39	3,28	48,21	44,80	73,26
3655	1,19	3,07	1,16	1,91	50,11	46,57	76,16
4815	1,18	4,07	1,05	0,96	51,07	47,47	77,62
7000	1,18	5,92	0,98	2,49	53,57	49,78	81,41

Tabla N° 8.83 Resultados columna 5 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Columna 5 9,8 kg/ton NaCl solución rica				Cu extraído		Recuperación	
Masa g	Densidad g/cc	Volumen L	Cu g/L	Parcial g	Acumulado g	CuT %	CuS %
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2635	1,27	2,08	9,97	19,43	19,43	18,48	31,08
4230	1,20	3,52	2,94	8,68	28,11	26,74	44,97
4165	1,19	3,49	1,86	4,83	32,94	31,34	52,70
5175	1,21	4,27	1,62	5,26	38,20	36,35	61,12
3680	1,19	3,08	1,41	2,69	40,89	38,91	65,42
3060	1,19	2,57	1,44	2,04	42,93	40,85	68,69
3580	1,19	3,00	1,23	2,03	44,96	42,78	71,94
4695	1,18	3,99	1,04	0,83	45,80	43,57	73,27
6785	1,18	5,73	1	2,42	48,21	45,87	77,14

Tabla N° 8.84 Resultados columna 6 (NaCl + H₂SO₄ + ILS).

Columna 6 4,8 kg/ton NaCl solución rica				Cu extraído		Recuperación	
Masa g	Densidad g/cc	Volumen L	Cu g/L	Parcial g	Acumulado g	CuT %	CuS %
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
0	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2255	1,30	1,74	12,09	19,66	19,66	20,59	33,84
4665	1,19	3,92	3,55	12,25	31,91	33,41	54,92
4555	1,18	3,86	2,25	7,03	38,94	40,77	67,02
5510	1,20	4,60	1,62	5,80	44,74	46,85	77,01
3845	1,19	3,23	1,31	2,58	47,32	49,55	81,44
3130	1,19	2,64	1,32	1,83	49,15	51,46	84,59
3785	1,19	3,19	1,08	1,79	50,93	53,33	87,67
4960	1,17	4,22	0,88	0,41	51,34	53,76	88,36
7140	1,18	6,06	0,82	1,66	53,00	55,49	91,22

8.5 Anexo E

Resultados Test EMELA.

Tabla N° 8.85 Análisis químico de cabeza.

CuT %	1,017
CuS %	0,654
FeT g/l	15,54
H+	176,4

Tabla N° 8.86 Resultados de recuperación CuT y CuS Test EMELA.

CEA%	NaCl%	Días reposo días	Mineral g	Finos de CuT g	Finos de CuS g	Volumen añadido l	Análisis químico	Cu extraído	Recuperación	
									CuT	CuS
70	100	7	215	2,19	1,41	0,406	3,3	1,090	49,8	77,5
70	75	7	215	2,19	1,41	0,406	3,28	1,084	49,6	77,1
70	50	7	215	2,19	1,41	0,406	3,32	1,103	50,5	78,5
70	25	7	215	2,19	1,41	0,406	3,31	1,101	50,3	78,3
50	100	7	220	2,24	1,44	0,420	3,13	1,050	46,9	73,0
50	75	7	215	2,19	1,41	0,406	3,31	1,087	49,7	77,3
50	50	7	215	2,19	1,41	0,406	3,32	1,094	50,1	77,8
50	25	7	220	2,24	1,44	0,420	3,33	1,141	51,0	79,3
35	100	7	225	2,29	1,47	0,435	3,02	1,040	45,5	70,7
35	75	7	225	2,29	1,47	0,435	3,03	1,045	45,7	71,0
35	50	7	220	2,24	1,44	0,420	3,21	1,087	48,6	75,5
35	25	7	225	2,29	1,47	0,435	2,95	1,013	44,3	68,8
70	100	14	225	2,29	1,47	0,435	2,91	0,991	43,3	67,3
70	75	14	230	2,34	1,50	0,449	2,93	1,036	44,3	68,9
70	50	14	225	2,29	1,47	0,435	3,08	1,069	46,7	72,7
70	25	14	235	2,39	1,54	0,464	3,00	1,110	46,4	72,2
50	100	14	220	2,24	1,44	0,420	3,18	1,063	47,5	73,9
50	75	14	225	2,29	1,47	0,435	3,28	1,147	50,1	77,9
50	50	14	220	2,24	1,44	0,420	3,63	1,255	56,1	87,2
50	25	14	225	2,29	1,47	0,435	3,44	1,221	53,4	83,0
35	100	14	225	2,29	1,47	0,435	3,48	1,232	53,9	83,7

35	75	14	230	2,34	1,50	0,449	3,33	1,210	51,7	80,4
35	50	14	220	2,24	1,44	0,420	3,39	1,154	51,6	80,2
35	25	14	230	2,34	1,50	0,449	3,29	1,194	51,0	79,3
70	100	21	225	2,29	1,47	0,435	3,24	1,127	49,2	76,6
70	75	21	220	2,24	1,44	0,420	3,32	1,123	50,2	78,1
70	50	21	230	2,34	1,50	0,449	3,26	1,181	50,5	78,5
70	25	21	225	2,29	1,47	0,435	3,38	1,199	52,4	81,5
50	100	21	215	2,19	1,41	0,406	3,25	1,039	47,5	73,9
50	75	21	215	2,19	1,41	0,406	3,42	1,116	51,0	79,4
50	50	21	225	2,29	1,47	0,435	3,68	1,313	57,4	89,2
50	25	21	220	2,24	1,44	0,420	3,74	1,296	57,9	90,1
35	100	21	220	2,24	1,44	0,420	4,03	1,412	63,1	98,2
35	75	21	225	2,29	1,47	0,435	3,92	1,416	61,9	96,3
35	50	21	215	2,19	1,41	0,406	4,17	1,421	65,0	101,0
35	25	21	230	2,34	1,50	0,449	4,09	1,545	66,0	102,7
14	100	14	230	2,34	1,50	0,449	3,27	1,172	50,1	77,9

8.6 Anexo F

Resultados prueba de agitación y estudio cinético Test EMELA.

Tabla N° 8.87 Análisis químico de cabeza.

CuT %	1,017
CuS %	0,654
FeT g/l	15,54
H+	176,4

Tabla N° 8.88 Resultados cobre extraído por solución.

CEA%	NaCl%	Reposo días	Tiempo min	gr de mineral	g fino CuT	g fino CuS	Volumen añadido L	Análisis químico Cu	Cu en solución	Cu extraído
50	25	7	5	225	2,288	1,472	0,435	3,150	1,370	1,041
50	25	7	15	220	2,237	1,439	0,420	3,350	1,408	1,085
50	25	7	30	225	2,288	1,472	0,435	3,210	1,396	1,063
50	25	7	60	225	2,288	1,472	0,435	3,400	1,478	1,149
50	25	7	180	220	2,237	1,439	0,420	3,470	1,458	1,135
50	25	7	420	225	2,288	1,472	0,435	3,450	1,500	1,170
50	50	14	5	225	2,288	1,472	0,435	3,190	1,387	1,041
50	50	14	15	225	2,288	1,472	0,435	3,110	1,352	1,000
50	50	14	30	225	2,288	1,472	0,435	3,200	1,391	1,038
50	50	14	60	220	2,237	1,439	0,420	3,280	1,379	1,041
50	50	14	180	230	2,339	1,504	0,449	3,140	1,411	1,049
50	50	14	420	220	2,237	1,439	0,420	3,340	1,404	1,067
35	25	21	5	220	2,237	1,439	0,420	3,470	1,458	1,098
35	25	21	15	225	2,288	1,472	0,435	3,340	1,452	1,074
35	25	21	30	225	2,288	1,472	0,435	3,310	1,439	1,058
35	25	21	60	220	2,237	1,439	0,420	3,390	1,425	1,066
35	25	21	180	225	2,288	1,472	0,435	3,380	1,470	1,089
35	25	21	420	220	2,237	1,439	0,420	3,580	1,505	1,130

Tabla N° 8.89 Resultados análisis de rípios.

CEA%	NaCl%	Reposo días	Tiempo min	CuT %	CuS %	Peso rípio g	Finos CuT g	Finos CuS g
50	25	7	5	0,404	0,157	197,32	0,797	0,310
50	25	7	15	0,394	0,179	204,10	0,804	0,365
50	25	7	30	0,383	0,151	199,46	0,764	0,301
50	25	7	60	0,400	0,191	200,52	0,802	0,383
50	25	7	180	0,390	0,162	199,52	0,778	0,323
50	25	7	420	0,392	0,191	202,52	0,794	0,387
50	50	14	5	0,388	0,121	199,85	0,775	0,242
50	50	14	15	0,365	0,141	200,29	0,731	0,282
50	50	14	30	0,369	0,142	201,85	0,745	0,287
50	50	14	60	0,361	0,159	200,97	0,726	0,320
50	50	14	180	0,344	0,134	205,49	0,707	0,275
50	50	14	420	0,345	0,144	204,59	0,706	0,295
35	25	21	5	0,423	0,191	198,44	0,839	0,379
35	25	21	15	0,402	0,151	201,35	0,809	0,304
35	25	21	30	0,394	0,149	197,17	0,777	0,294
35	25	21	60	0,383	0,143	199,51	0,764	0,285
35	25	21	180	0,383	0,158	199,92	0,766	0,316
35	25	21	420	0,376	0,139	202,52	0,761	0,282

Tabla N° 8.90 Resultados recuperación CuT y CuS por cabeza calculada.

Finos de CuT CC g	Finos de CuS CC g	CuT	CuS
1,838	1,351	56,637	77,069
1,889	1,451	57,438	74,814
1,827	1,364	58,189	77,925
1,951	1,532	58,884	74,996
1,913	1,458	59,328	77,836
1,964	1,557	59,573	75,151
1,816	1,282	57,301	81,143
1,731	1,282	57,767	77,978
1,783	1,325	58,220	78,360
1,767	1,361	58,937	76,519
1,756	1,324	59,737	79,205
1,773	1,362	60,188	78,365
1,937	1,477	56,670	74,336
1,883	1,378	57,017	77,932
1,835	1,352	57,669	78,272
1,830	1,351	58,246	78,886
1,854	1,405	58,711	77,512
1,892	1,412	59,743	80,057

Tabla N° 8.91 Análisis mineralógico grupos minerales.

Grupo mineral	%
Cuarzo	35,615
Plagioclasa	2,41
Hematita/Magnetita	27,142
Feldespatos K	9,124
Clorita	9,298
Muscovita/illita	2,162
Biotita/flogopita	7,005
Calcita	0,964
Piroxeno	0,118
Anhidrita/Yeso	0,153
Arcillas Al	0,789
Pirita	1,957
Anfibol	0,287
Silicato Cu-Fe	0,014
Rutilo/anatase	0,287
Ilmenita	0,302
Silicato Fe	0,4
Crisocola	0,004
Calcopirita	0,374
Calcosina/digenita	0,493
Apatito	0,117
Limonita(Cu)	0,014
Ankerita/Siderita	0,259
Jarosita	0,016
Titanomagnetita	0,034
Bornita	0,275
Baritina	0,009
Malaquita/Azurita	0,097
Brocantita/Antlerita	0,105
Cobre nativo	0,109
Circon	0,001
Atacamita	0,017
Cuprita	0,038

The rest	0,013
Total	100

Tabla N° 8.92 Análisis mineralógico por ocurrencia de cobre.

Muestra mineral	%
Calcosina/digenita	40,2608
Bornita	17,8958
Calcopirita	13,193
Cobre nativo	11,2436
Brocantita/Antlerita	6,0568
Malaquita/Azurita	6,0061
Cuprita	3,4901
Atacamita	1,0637
Clorita	0,3016
Silicato Cu-Fe	0,2839
Crisocola	0,1254
Limonita(Cu)	0,0792
Enargita/Tennantita	0
Total	100

