

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL**



**“OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE AGLOMERACIÓN Y  
LIXIVIACIÓN EN UNA PLANTA DE LIXIVIACIÓN DE COBRE”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTADO POR:**

**MARCOS SURCO ÁLVAREZ**

**LIMA, PERÚ**

**2012**

## RESUMEN

El presente trabajo es desarrollado en una Planta de chancado, aglomeración y lixiviación de minerales oxidados de cobre, ubicado en el departamento de Moquegua, provincia de Mariscal Nieto, distrito de Torata, tiene por finalidad optimizar los procesos de aglomeración y lixiviación de minerales oxidados de cobre, empleando modelos matemáticos y pruebas experimentales desarrollados a nivel laboratorio.

Para lograr este propósito se analizaron las especies mineralógicas en función de los principales metales (Cu y Fe) y no metales ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), donde los estudios geológicos determinan que las especies mineralógicas en mayor proporción son las siguientes: óxidos de hierro ( $\text{Fe}_m\text{O}_n$ ), crisocola ( $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), malaquita [ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ], azurita [ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ], pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

El cálculo de los ratios de consumo de ácido sulfúrico y agua en el proceso de aglomeración de mineral oxidado de cobre, este un proceso previo al proceso de lixiviación, se realiza a partir de las reacciones químicas entre las especies mineralógicas, el ácido sulfúrico y agua.

Considerando como variables de entrada el porcentaje de cobre soluble en ácido sulfúrico (%CuSAc), porcentaje de fierro oxidado (%FeOx), porcentaje de carbonatos ( $\%\text{CO}_3^{2-}$ ), factor de seguridad, porcentaje de pureza de ácido sulfúrico ( $\%\text{H}_2\text{SO}_4$ ), porcentaje de humedad inicial (%H<sub>i</sub>), y porcentaje de humedad final (%H<sub>f</sub>), obtenemos un modelo matemático para calcular el ratio de consumo de ácido sulfúrico y agua en el proceso de aglomeración de mineral oxidado de cobre.

Se utiliza como herramienta el lenguaje de programación Visual Basic para obtener el software "**Aglomeración.exe**" el cual facilita el cálculo diario de los ratios de consumo de ácido sulfúrico y agua en el proceso de

aglomeración de minerales oxidados de cobre.

Usando dicho software para realizar el proceso de aglomeración, se evalúa el proceso de lixiviación de mineral aglomerado por pruebas en columnas para determinar la concentración óptima de ácido sulfúrico en la solución de riego (gramos por litro de ácido sulfúrico).

Los resultados de las pruebas dieron una concentración óptima de ácido sulfúrico en la solución lixivante de 8 gpl, considerando un factor de seguridad de 1,57 y una recuperación de cobre soluble en ácido sulfúrico de 98,73%. Como consecuencia de dichas pruebas se encontró una disminución de contaminantes (otros metales) en la solución de percolación, siendo esto una lixiviación selectiva para el cobre, un menor consumo de ácido sulfúrico para un mismo porcentaje de recuperación de cobre soluble en ácido sulfúrico (ratio  $[Cu^{2+}]/[H^+]$ ) con respecto al proceso diario tradicional.

Finalmente se cuantifica el ahorro mensual y anual por consumo de ácido sulfúrico principalmente, el cual para el presente trabajo el ahorro anual asciende a 571 926,5 dólares americanos como consecuencia de la optimización de los procesos de aglomeración y lixiviación de mineral oxidado de cobre, frente a un consumo anual de ácido sulfúrico de 1 514 518,8 dólares americanos, lo que representa un 38% aproximadamente de ahorro.

## ÍNDICE

1.	Introducción	02
1.1.	Justificación	13
1.2.	Objetivos	15
1.3.	Antecedentes	16
2.	Aspectos Generales	18
2.1.	Estado natural del cobre	18
2.1.1.	Mineral oxidado	18
2.1.2.	Mineral sulfurado	18
2.2.	Procesos tecnológicos	20
2.2.1.	Proceso pirometalúrgico	20
2.2.2.	Proceso hidrometalúrgico	23
2.3.	Propiedades y usos del cobre	24
3.	Conceptos básicos de los procesos	26
3.1.	Acondicionamiento de mineral	26
3.1.1.	Fenómenos producidos por la ganga en la lixiviación	28
3.1.2.	Efecto de la ganga en el grado de penetración de las partículas	30
3.1.3.	Formas para acondicionamiento de mineral	31
3.2.	Aglomeración de mineral	31
3.2.1.	Fenomenología de la aglomeración	33
3.2.2.	Tipos de Aglomeración	34
3.2.2.1.	Aglomeración por humedad	34
3.2.2.2.	Aglomeración por adherentes	35
3.2.3.	Características y Factores de la aglomeración	36
3.2.3.1.	Medio ácido	37
3.2.3.2.	Medio alcalino	37
3.2.4.	Equipos aglomerados	38
3.3.	Lixiviación	40
3.3.1.	Termodinámica de la lixiviación	41
3.3.1.1.	Diagrama Potencial – Ph	41
3.3.1.2.	Construcción del Diagrama E – pH del agua	42
3.3.1.3.	Construcción del diagrama E – pH del cobre en	45

	agua	45
	3.3.1.4. Interpretación del Diagrama E- pH del cobre en agua	56
3.3.2.	Cinética de la lixiviación	57
	3.3.2.1. Definiciones	58
	3.3.2.2. Etapas de una reacción	59
	3.3.2.3. Modelo matemático de la cinética	62
	3.3.2.4. Difusión	66
	3.3.2.5. Transporte de Masas en el seno de la solución	70
	3.3.2.6. Influencia de las características de las partículas	71
4.	Desarrollo del Tema	73
4.1.	Modelo matemático del consumo de ácido sulfúrico y agua en el aglomerado	73
	4.1.1. Modelamiento matemático para el consumo de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )	75
	• Efecto del cobre soluble en ácido (%CuSAc):	75
	• Efecto del Fierro	77
	• Efecto del Carbonato	78
	• Efecto de la ganga y especies no oxidadas	78
	4.1.2. Modelamiento matemático para el consumo de agua( $H_2O$ )	79
	4.1.3. Programación del modelo matemático	81
4.2.	Diseño de pruebas experimentales	82
	4.2.1. Materiales y Equipos	83
	4.2.2. Métodos generales de experimentación	83
	• Preparación de muestras	83
	• Preparación de soluciones lixiviantes	85
	• Prueba de lixiviación en columnas	85
	• Control de pruebas en lixiviación de columnas	87
	• Análisis químicos de muestras	88
4.3.	Discusión de resultados	88
	4.3.1. Análisis de resultados en las precolaciones	88
	4.3.2. Análisis de resultados en los rípios lixivados	98

4.4.	Evaluación económica	97
4.4.1.	Ratios de costos de ácido sulfúrico	97
4.4.2.	Ahorros por optimización	100
5.	Conclusiones	101
6.	Recomendaciones	103
7.	Bibliografía	104
8.	Anexos	107
8.1.	Código fuente del programa "Aglomeración"	107
8.2.	Cronograma de Actividades	108
8.3.	Determinación volumétrica de cobre en solución acuosa $[\text{Cu}^{2+}]$	109
8.4.	Determinación volumétrica de acidez $[\text{H}^+]$	110
8.5.	Coefficiente de Permeabilidad	111
8.6.	Influencia de la temperatura en las constantes utilizadas	114

## Índice de figuras

- Figura N°1:** Influencia del contenido de ion férrico sobre la eficiencia de corriente para diferentes densidades de corriente aplicadas <sup>[9]</sup>.
- Figura N°2:** Diagrama de flujo del proceso pirometalúrgico de cobre.
- Figura N°3:** Diagrama del proceso hidrometalúrgico de cobre.
- Figura N°4:** Recuperación de cobre en presencia de ganga consumidora de cobre.
- Figura N°5:** Representación esquemática de los aglomerados, donde (a) antes de la lixiviación y (b) durante la lixiviación.
- Figura N°6:** Tambor aglomerador en planta de lixiviación de mineral oxidado de cobre (Fuente: SPCC – Cuajone).
- Figura N°7:** Representación esquemática de la operación en un tambor aglomerador.
- Figura N°8:** Diagrama E<sub>h</sub> - pH del agua a 298,15K y 101,33kPa.
- Figura N°9:** Representación del equilibrio químico  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}$  ( $[\text{Cu}^{2+}]=1\text{M}$ ).
- Figura N°10:** Representación del equilibrio químico  $\text{HCuO}_2^- \Leftrightarrow \text{CuO}_2^{-2} + \text{H}^+$ .
- Figura N°11:** Inestabilidad del ion  $\text{Cu}^+$  por reacción de dismutación.
- Figura N°12:** Diagrama E-pH del sistema  $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$  a  $T=298,15\text{K}$  /  $P=101,33\text{kPa}$  /  $[\text{a}_i]=1\text{M}$ .
- Figura N°13:** Esquema de una reacción de lixiviación en pilas con disolución completa del mineral.
- Figura N°14:** Esquema de una reacción de lixiviación con formación de una capa porosa en el mineral.
- Figura N°15:** Determinación de control de mecanismos, por medio del valor de energía de activación <sup>[26]</sup>.
- Figura N°16:** Determinación de la capa de difusión de Nerst en la interfase <sup>[13]</sup>.
- Figura N°17:** Efecto galvánico en la disolución de calcopirita (Cp) en contacto con pirita (Py) en una solución férrica, con formación de una capa de azufre elemental ( $\text{S}^0$ ) <sup>[7]</sup>.

- Figura N°18:** Coeficiente de Actividad Química de iones en solución en función de la Fuerza iónica.
- Figura N°19:** Diagrama de ingresos y salidas en un tambor Aglomerador.
- Figura N°20:** Resultados del programa “Aglomeración” con los datos mostrados.
- Figura N°21:** Esquema de una columna de lixiviación fabricado en material HDPE.
- Figura N°22:** Disposición de las columnas durante las pruebas de lixiviación.
- Figura N°23:** Análisis de la recuperación de cobre soluble en ácido en las percolaciones (PLS).
- Figura N°24:** Análisis de la recuperación de fierro total en las percolaciones (PLS).
- Figura N°25:** Análisis de la cantidad de  $H_2SO_4$  libre presente en las percolaciones (PLS).
- Figura N°26:** Análisis de la relación  $[Cu^{2+}]/[FeT]$  por cada solución de riego.
- Figura N°27:** Diagrama esquemático del experimento de Henry Darcy.



## Índice de Tablas

- Tabla N°1:** Principales especies minerales de cobre según mineralización y composición.
- Tabla N°2:** Sistemas de aglomeración usados por tipo de mineralización.
- Tabla N°3:** Ecuaciones electroquímicas que representan los equilibrios termodinámicos del agua (H<sub>2</sub>O).
- Tabla N°4:** Datos termodinámicos de las especies consideradas en el diagrama potencial - pH del sistema Cu - H<sub>2</sub>O [27].
- Tabla N°5:** Resumen de equilibrios químicos y electroquímicos considerados en el diagrama E – pH.
- Tabla N°6:** Pruebas experimentales realizadas para evaluar cambios en la velocidad de reacción.
- Tabla N°7:** Caracterización de la muestra de mineral oxidado de cobre tomado de la chancadora primaria.
- Tabla N°8:** Matriz de muestras de trabajo preparadas y sus pesos respectivos.
- Tabla N°9:** Cálculo de los Ratios de consumo en el aglomerado mediante el programa “Aglomeración”.
- Tabla N°10:** Cantidades de ácido sulfúrico y agua para preparar 20 L de solución de riego.
- Tabla N°11:** Resultados de los análisis químicos de las percolaciones, balance de cobre y hierro para la muestra M-1.
- Tabla N°12:** Resultados de los análisis químicos de las percolaciones, balance de cobre y hierro para la muestra M-2.
- Tabla N°13:** Resultados de los análisis químicos de las percolaciones, balance de cobre y hierro para la muestra M-3.
- Tabla N°14:** Resultados de los análisis químicos de las percolaciones, balance de cobre y hierro para la muestra M-4.
- Tabla N°15:** Resultados del Análisis de Ripios y los índices de solubilidad.
- Tabla N°16:** Resumen de parámetros de las 4 pruebas de lixiviación en columnas.
- Tabla N°17:** Cálculo del costo efectivo de ácido sulfúrico por cada columna

de lixiviación.

**Tabla N°18:** Consumo de ácido sulfúrico en ambos escenarios y el ahorro generado por la optimización.

**Tabla N°19:** Clasificación de los suelos según su coeficiente de permeabilidad.

**Tabla N°20:** Valores de densidad del agua líquida entre 0° y 100°C a una presión de 101,35KPa.

## Nomenclatura

LME	London Metal Exchange	[ - ]
PLS	Pregnant Liquid Solution	[ - ]
E	Potencial óxido – reducción	[ V ]
E°	Potencial óxido - reducción estándar	[ V ]
pH	Concentración de iones hidronio	[ - ]
M	Molaridad	[ mol/L ]
W	Energía libre superficial	[ J ]
pO <sub>2</sub>	Presión parcial de oxígeno	[ kPa ]
pH <sub>2</sub>	Presión parcial de hidrógeno	[ kPa ]
μ°	Potencial químico estándar	[ kJ/mol ]
ΔG°	Energía libre de Gibbs estándar	[ J/mol ]
ΔG	Energía libre de Gibbs	[ J/mol ]
K	Constante de equilibrio	[ - ]
N	Número de electrones transferidos	[ - ]
F	Constante de Faraday	[ C/mol ]
R	Constante general de los gases	[ J/mol.K ]
T	Temperatura	[ K ]
a <sub>i</sub>	Actividad química	[ mol/L ]
RDS	Rate Determining Step	[ - ]
V	Velocidad de reacción	[ mol/L.s ]
V	Volumen	[ L ]
T	Tiempo	[ s ]
N	Número de moles	[ mol ]
K	Constante de velocidad	[ 1/s ]
C	Concentración de reactante	[ mol/L ]
E <sub>a</sub>	Energía de activación	[ J/mol ]
A	Constante de frecuencia de colisiones	[ - ]
D	Tamaño de partícula	[ m ]
$\mathcal{D}$	Coefficiente de difusión de masa	[ m <sup>2</sup> /s ]
J	Flux de masa a través de un plano de referencia	[ mol/m <sup>2</sup> .s ]
%CuSAc	Porcentaje de cobre soluble en ácido	[ - ]

%FeOx	Porcentaje de hierro oxidado	[ - ]
%CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Porcentaje de carbonatos	[ - ]
%CuT	Porcentaje de cobre total	[ - ]
%CuSCN	Porcentaje de cobre soluble en cianuro	[ - ]
%FeT	Porcentaje de hierro total	[ - ]
[H <sup>+</sup> ]	Concentración de acidez libre	[ g/L ]
[Cu <sup>2+</sup> ]	Concentración de ión cúprico en solución	[ g/L ]
[Fe <sup>2+</sup> ]	Concentración de ión ferroso en solución	[ g/L ]
[Fe <sup>3+</sup> ]	Concentración de ión férrico en solución	[ g/L ]
[FeT]	Concentración de hierro total en solución	[ g/L ]
ISAC	Índice de cobre soluble en ácido	[ - ]
ISCN	Índice de cobre soluble en cianuro	[ - ]
INS	Índice de cobre insoluble	[ - ]

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Justificación

La planta de chancado, aglomeración y lixiviación de minerales oxidados de cobre en estudio, opera en las etapas de aglomeración y lixiviación bajo las siguientes características:

- Durante la etapa de aglomeración de mineral chancado, se adiciona ácido sulfúrico y agua, con un ratio de ácido sulfúrico constante de 23kg/TM de mineral.
- Durante la etapa de lixiviación, la solución lixiviante tiene una concentración de acidez libre igual a 10gpl (gramos/litro).

Las condiciones operativas antes mencionadas ocasionan una ineficiente recuperación del cobre a partir del mineral, por las siguientes razones:

- **Ley de cabeza de cobre:**

Se asume que la ley de cabeza de cobre es constante durante todo el año, y esto en la realidad es variable. La mina es el proveedor del material a procesar y conforme se va explotando la ley de cobre soluble en ácido sulfúrico disminuye, porque se va encontrando mineral de cobre sulfurado, tanto secundario como primario.

- **Consumo de ácido sulfúrico:**

Cuando el mineral a procesar llega con baja ley de cobre soluble en ácido, se trata con la misma cantidad de ácido sulfúrico como si fuera un mineral con alta ley de cobre soluble en ácido, generando un consumo excesivo de ácido sulfúrico no siendo necesario. En el caso contrario, de llegar un mineral con alta ley de cobre soluble en ácido y adicionar una cantidad menor de ácido sulfúrico no se logra obtener recuperaciones de cobre mayores a 90%.

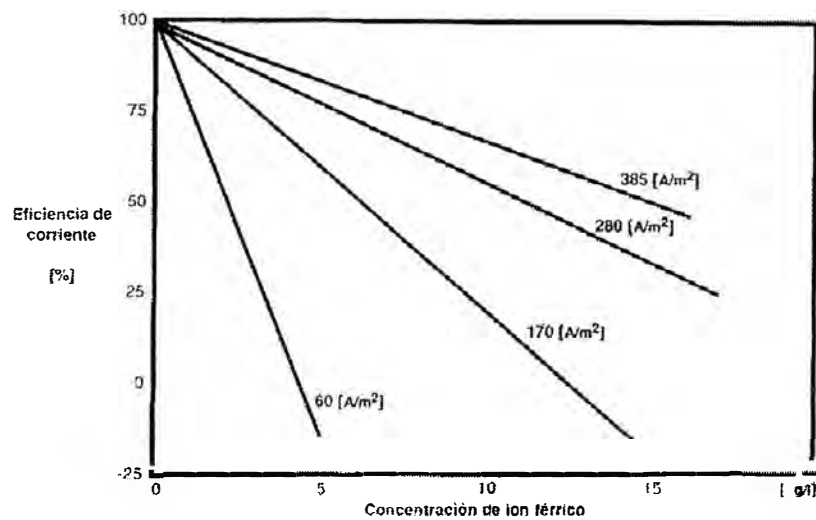
- **Recuperación de cobre:**

En la planta se maneja la hipótesis de asegurar la recuperación de cobre, considerando siempre exceso de ácido sulfúrico y mantener la recuperación de cobre por encima de 90%. Dicha hipótesis no es correcta, porque la clave para obtener las máximas recuperaciones de cobre es durante el acondicionamiento y humectación del mineral oxidado de cobre.

- **Recuperación de impurezas:**

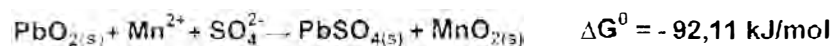
Al trabajar siempre con exceso de ácido sulfúrico durante el proceso, se tiene la mayor probabilidad de solubilizar otros metales indeseados como hierro y manganeso, porque estos metales afectan la última etapa en la recuperación de cobre electrolítico, en la etapa de electrodeposición de cobre.

Es fundamental controlar la concentración iones férricos, porque afecta directamente la eficiencia de corriente (%) en las celdas de electrodeposición, tal como lo muestra la figura N°1



**Figura N°1:** Influencia del contenido de ion férrico sobre la eficiencia de corriente para diferentes densidades de corriente aplicadas<sup>[9]</sup>.

También la concentración de iones manganosos afecta directamente a los ánodos de Pb/Ca/Sn utilizados en las celdas de electrodeposición, porque ocurre corrosión por disolución de la capa pasivante de  $\text{PbO}_2$ <sup>[14]</sup>, ocasionando adelgazamiento de los ánodos hasta su retiro definitivo. Este fenómeno ocurre en la superficie de los ánodos, de acuerdo a la siguiente reacción química:



Los productos generados por dicha reacción pasan a formar parte del lodo anódico producido en las celdas de electrodeposición.

- **Precio internacional del cobre:**

Debido a los altos precios que tiene el cobre a nivel internacional, no es muy sensible un incremento de costo en ácido sulfúrico al utilizarlo en exceso. Pero cuando la ley de cobre soluble en ácido del mineral disminuye, la cual es la tendencia para los siguientes años, según el área de Mina proyecta tener una ley promedio de 0,1% de cobre soluble en ácido, en comparación con 0,8% - 0,7% de cobre soluble en ácido que se tiene normalmente, en esta situación el costo de ácido sulfúrico si es sensible en el costo de producción total y la consecuente disminución del margen de utilidad por kilogramo de cobre producido.

## 1.2. Objetivos

Visto los factores que influyen en la ineficiencia del proceso, el presente estudio tiene como finalidad desarrollar una metodología sistemática de apoyo para optimizar los procesos de aglomeración y lixiviación de minerales oxidados de cobre, por lo tanto, incrementar o mantener la recuperación de cobre y disminuir la concentración de iones contaminantes en el PLS, dentro de un circuito cerrado de obtención de cobre electrolítico grado "A", según el LME (London Metal Exchange).

Establecer las especificaciones de los experimentos desarrollados y las metodologías de cálculo que, incluidas en un modelo matemático permita el cálculo de los ratios de consumo de ácido sulfúrico y agua, determinando la concentración de ácido sulfúrico óptima en la solución lixivante a utilizar.

Definir el consumo total efectivo de ácido sulfúrico durante la etapa experimental en función de la recuperación de cobre, con ello determinamos el costo efectivo de ácido sulfúrico por kilogramo de cobre extraído

### 1.3. Antecedentes

En el contexto histórico podemos ver que nuestro país tuvo el privilegio en América de realizar las primeras experiencias en la hidrometalurgia del tratamiento de aguas de mina en 1637 con Alonso Barba para extraer cobre <sup>[20]</sup>. Pasaron los años hasta que en 1848 el químico Pedro Hugón instaló en Arqueta (Cajamarca) una planta de lixiviación (Proceso Agustín).

En Hualgayoc en 1890 se iniciaron los primeros ensayos de lixiviación, para que un año más tarde instalarse oficinas de lixiviación en el mismo Hualgayoc y en Bambamarca.

En 1892 se instalan plantas de lixiviación con hiposulfito de sodio en San José (Castrovirreyna), Gazuna (Cajatambo) y en Pilancos (Hualgayoc).

En la obra "Perú Minero", relata que la compañía Minera Pataz (El Gigante) empezó con el tratamiento de minerales de oro por el método de cianuración en 1895. Ya en 1897 funcionaban en nuestro país trece plantas de lixiviación.

Pasaron los años hasta que en 1945 en nuestro país se comience a producir soluciones de sulfato de cinc a partir de minerales sulfurados. En 1975 se empieza aplicar el sistema de intercambio iónico en Cerro Verde <sup>[29]</sup>.

Desde la década de 1980 emergen plantas hidrometalúrgicas de envergadura tales como: Cajamarquilla, Cerro Verde, planta de agua de mina de Cerro de Pasco, Yanacocha y otros en nuestro país.

Actualmente, se tienen plantas de lixiviación de minerales de cobre, tanto de naturaleza oxidada y sulfurada, como:

- Pampa de Cobre S.A.: Planta de lixiviación en pad, trata mineral oxidado de cobre, ubicado en Moquegua.
- Sociedad Minera Cerro Verde S.A.: Planta de lixiviación en pad, trata mineral oxidado de cobre, ubicado en Arequipa.
- Southern Copper Corporation S.A.: Planta de lixiviación en pad, trata mineral oxidado de cobre, ubicado en Moquegua. Planta de lixiviación en botaderos, trata mineral sulfurado de cobre, ubicado en Tacna.



La mayoría de trabajos de investigación son referidos a minerales sulfurados de cobre, que normalmente son tratados por vía pirometalúrgica, aunque en los últimos 10 años se está investigando poder tratar por vía hidrometalúrgica estos tipos de minerales, considerando también los concentrados de cobre provenientes de los procesos de flotación.

Jorge S., Héctor D. y Tomás V. <sup>[18]</sup>, estudiaron el grado de concentración de iones disueltos en las soluciones recirculantes durante la lixiviación de minerales oxidados de cobre, donde las pruebas de lixiviación en lecho fijo inundado demostraron que tiene efectos perjudiciales sobre la recuperación de cobre total

## **2. ASPECTOS GENERALES**

### **2.1. Estado natural del cobre**

El cobre es un elemento metálico que provino de las profundidades de la Tierra hace millones de años, impulsado por los procesos geológicos que esculpieron nuestro planeta. Al llegar cerca de la superficie dio origen a diversos tipos de yacimientos. El cobre se presenta en la naturaleza bajo las formas de:

#### **2.1.1. Mineral oxidado**

Los minerales oxidados de cobre siempre se encuentran en depósitos superficiales, producto de la oxidación natural en el tiempo, de minerales sulfurados situados debajo de la superficie. La malaquita, azurita, crisocola, cuprita, tenorita, entre otras son considerados minerales oxidados de cobre.

#### **2.1.2. Mineral sulfurado**

La calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), es la principal especie mineralógica de cobre y se encuentra muchas veces asociada a la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), metales preciosos como oro y plata principalmente. Los minerales sulfurados son ocurrencias primarias de cobre obtenido por minado subterráneo, entre las que tenemos: covelita, bornita, calcosina, entre otras.

A continuación mostramos en la tabla N°1, las principales especies mineralógicas de cobre, tanto sulfuradas como oxidadas.

MINERALIZACIÓN	ESPECIE MINERALÓGICA	FÓRMULA QUÍMICA MÁS FRECUENTE	Cu (%)
ÓXIDOS DE COBRE	Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	88,8
	Tenorita	$\text{CuO}$	79,9
	Atacamita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	59,5
	Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	57,5
	Brochantita	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	56,2
	Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55,3
	Antlerita	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	53,7
	Delafosita	$\text{FeCuO}_2$	42,0
	Dioptasa	$\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$	40,3
	Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	36,2
	Chalcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,5
	Neotocita	$(\text{Cu}_i\text{-Fe}_j\text{-Mn}_k)\text{SiO}_3$	Variable
	Limonita (Pitch)	$(\text{Fe}_i\text{-Cu}_j)\text{O}_2$	Variable
	Copper Wad	$\text{CuMnO}_2\text{Fe}$	Variable
Copper Pitch	$\text{CuMn}_8\text{FeSiO}_2$	Variable	
COBRE SECUNDARIO	Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S}$	79,9
	Digenita	$\text{Cu}_9\text{S}_5$	78,1
	Covelina	$\text{CuS}$	66,5
	Djurleita	$\text{Cu}_{1,95\text{-}x}\text{S}$	Variable
COBRE PRIMARIO	Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63,3
	Tenantita	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	51,6
	Enargita	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	48,4
	Tetrahedrita	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	45,8
	Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	34,6

Tabla N 1 : Principales especies minerales de cobre según mineralización y composición.

## **2.2. Procesos tecnológicos**

Después de la extracción de la mina, el mineral de cobre es llevado a la planta de beneficio, donde es chancado, clasificado y molido. Dependiendo de las características mineralógicas y el contenido de cobre, se determina qué tipo de proceso se debe aplicar.

Si se trata de un mineral sulfurado de alto contenido de cobre, sigue el proceso de flotación donde se logra concentrar la calcopirita principalmente y otros metales de valor económico considerable, tales como el oro (Au) y plata (Ag). De esta manera obtenemos un concentrado de cobre, siendo este un producto semirefinado y comercializado internacionalmente para su procesamiento en las unidades de refinación.

Si se trata de un mineral oxidado de cobre, sigue el proceso hidrometalúrgico para su tratamiento. Por esta vía (lixiviación y electrodeposición) obtenemos directamente cobre fino de alta pureza, llegando a tener 99,999% de cobre.

A continuación mencionamos a los procesos utilizados por la industria para obtener el cobre fino.

### **2.2.1. Proceso pirometalúrgico**

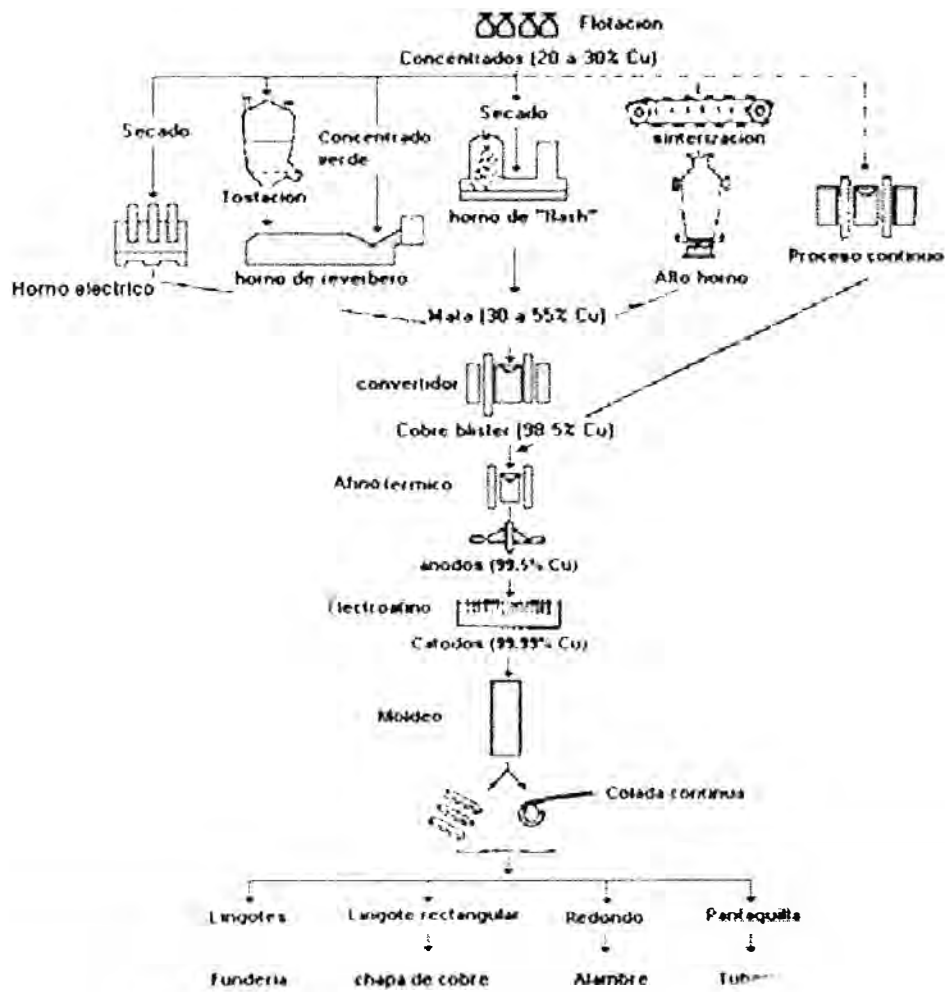
El concentrado de cobre proveniente del proceso de flotación, se recibe en la Fundición, cuya primera etapa industrial es el Horno de Fusión, donde se recupera el cobre, eliminando el azufre y el hierro mediante oxidación en estado fundido a una temperatura entre 1200 y 1300 °C. En el horno el azufre se convierte en gas  $\text{SO}_2$ , mientras que el cobre y el hierro, conjuntamente con sílice procedente de la arena que se introduce en el horno, permanecen en estado líquido.

En esta fase líquida el cobre, por su mayor densidad, se deposita en la parte inferior y se extrae del horno formando parte de un producto que se denomina mata de cobre, con un contenido de 30% a 55% de cobre, mientras que la mezcla de hierro y sílice en forma de silicato permanece en la parte superior del horno y se extrae en forma de escoria

con un contenido del 0,8% de cobre, 45% de hierro y 30% de sílice.

La mata de cobre pasa a la sección de convertidores, para incrementar la riqueza en cobre del producto, donde se le somete a una gran oxidación adicional en un proceso discontinuo "batch", consiguiendo un producto intermedio denominado cobre blíster con un contenido promedio en cobre del 98,5%, gases ricos en  $\text{SO}_2$  que se unen a los gases anteriores del horno y escorias con un contenido del 6% de cobre.

El cobre blíster pasa al horno de afinado donde incrementa su contenido en cobre hasta el 99,5% y posteriormente a la rueda de moldeo de ánodos, donde se da a los ánodos la forma geométrica, semejante a una camiseta de mangas cortas extendidas, necesarias para su utilización en la Refinería



**Figura N°2:** Diagrama de flujo del proceso pirometalúrgico de cobre.

Los gases de  $\text{SO}_2$  producidos en el horno y convertidores se recogen, se oxidan y se convierten en ácido sulfúrico en una planta de doble absorción, mientras que las escorias, después de tratarlas en un horno eléctrico para recuperar todo el cobre que contienen, se enfrían y granulan para su posterior utilización como material estéril.

El proceso utilizado es la electrorefinación de los ánodos, que consiste en disponer en celdas los ánodos que actúan como electrodo positivo, separados por una placa inerte que actúa como electrodo negativo, sumergidos en una disolución de sulfato de cobre denominada electrolito y utilizar una corriente eléctrica de bajo voltaje, que al ser selectiva para

el cobre disuelve los ánodos en el electrolito y los iones de cobre resultante se depositan sobre la placa inerte obteniendo los cátodos que son unas planchas de 1 m<sup>2</sup> de superficie y un peso de 55 kg (aprox.).

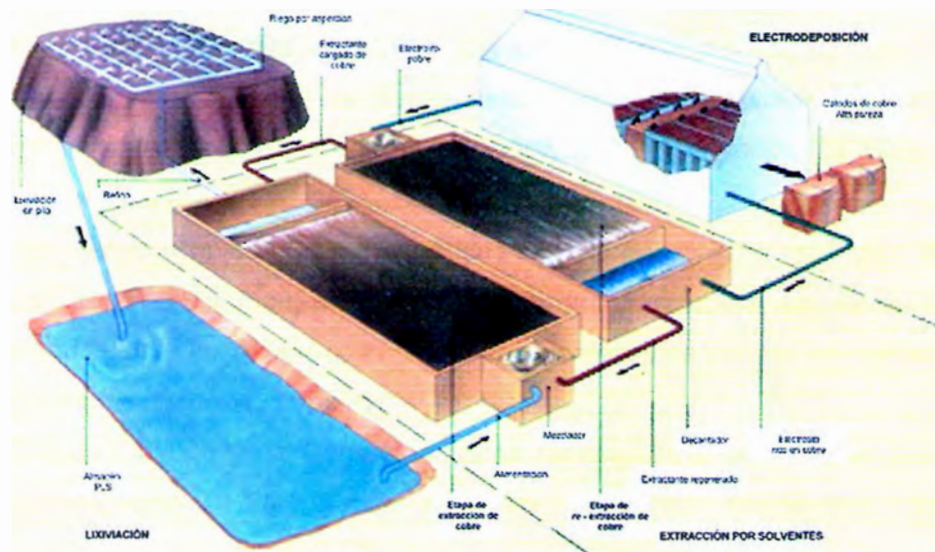
### **2.2.2. Proceso hidrometalúrgico**

El proceso hidrometalúrgico del cobre es considerado por la industria minera internacional como la tecnología limpia de obtención del cobre, y emergente en Europa. También ya ha sido aplicada en otros países como Estados Unidos, Australia, Perú y Chile.

El mineral de cobre extraído de la mina es transportado a la planta, donde es tratado para extraer el cobre del mineral produciendo cobre catódico de alta calidad, tal como muestra la figura N°3.

La planta hidrometalúrgica, integrada a la mina, comprende las instalaciones necesarias para las siguientes etapas básicas del tratamiento del mineral de cobre:

- Trituración y molienda: El mineral procedente de la mina se tritura en seco y, posteriormente pasa a un circuito de molienda húmeda, con molino de bolas, para producir una pulpa de mineral fino, con un tamaño de partícula menor a 105 micrómetros.
- Lixiviación: La pulpa pasa al circuito de lixiviación produciéndose la disolución del cobre contenido en el mineral, pasando el cobre a la solución acuosa. El residuo de lixiviación, que contiene los componentes no lixiviados, es filtrado obteniéndose un residuo sólido seco (estériles de tratamiento).



**Figura N°3:** Diagrama típico del proceso hidrometalúrgico de cobre.

- Extracción por solventes: La solución acuosa con cobre disuelto pasa al circuito de extracción con solventes, donde, por medio de un agente de extracción selectivo para el cobre, se logra su purificación y concentración.
- Electrodeposición: La solución acuosa con cobre, concentrada y purificada, pasa a las celdas de electrodeposición, en donde el cobre se deposita sobre los cátodos de acero inoxidable. Los cátodos de cobre de alta pureza (LME Grado "A": 99,9935% Cu) resultantes son desplazados y enviados directamente a la industria de transformación.

### 2.3. Propiedades y usos del cobre

El cobre tiene excelentes propiedades mecánicas y es el segundo mejor conductor después de la plata a la que aventaja por su bajo precio.

Tiene buena resistencia a la corrosión y extraordinaria ductilidad lo que permite transformarlo en alambres de hasta 0,025 mm.

Se utiliza en cables y líneas de alta tensión exteriores, en el cableado eléctrico de interiores, enchufes y maquinaria eléctrica en general, generadores, motores, reguladores, equipos de señalización,



aparatos electromagnéticos y sistemas de comunicaciones.

Es también el mejor conductor del calor lo que explica su uso en situaciones en las que se desee calentar o enfriar rápidamente como refrigerantes, intercambiadores de calor, pailas, utensilios de cocina, etc.

No tiene propiedades magnéticas lo que permite su uso en construcción eléctrica, electrónica, armamentos, relojería, etc. Al ser un metal resistente a las condiciones ambientales se utiliza en techos, grandes esculturas, cúpulas.

El cobre ayuda a la formación de la hemoglobina por lo que debe ser ingerido diariamente en muy pequeñas cantidades. Sus compuestos derivados tienen efecto bactericida y evitan la proliferación de algas, es por eso que se agregan a las piscinas y estanques (sulfato de cobre) y se utilizan en agricultura

### 3. CONCEPTOS BÁSICOS DE LOS PROCESOS

En la lixiviación en pilas de minerales oxidados de cobre, a diferencia de otros tipos de lixiviación, el mineral a lixiviar tiene una ley de cobre total relativamente alta (1% - 4%) y por lo tanto **es económicamente rentable** un tratamiento más complejo a través de una planta de **chancado** de mineral.

Cuando se usa una granulometría más fina, entonces se hace necesario realizar una **aglomeración** de partículas finas para mantener la permeabilidad de la pila a lixiviar. Adicionalmente al agua, cuando se lixivian minerales de cobre, se aprovecha de agregar el ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$  conc.), para efectuar el  **acondicionamiento** (curado) del mineral.

Esta secuencia combinada de operaciones, en que la lixiviación en pilas, se realiza sobre un mineral chancado, aglomerado con agua y acondicionado con ácido sulfúrico concentrado, se conoce como **Proceso de Chancado, Aglomeración y Lixiviación** de minerales oxidados de cobre y su uso se ha generalizado para el tratamiento de minerales de cobre ya sean oxidados o sulfurados.

A continuación se hace una descripción detallada de las operaciones de acondicionamiento, aglomeración y lixiviación de minerales oxidados de cobre.

#### 3.1. Acondicionamiento de mineral

Si se considera la adición de una solución lixivante en la parte superior de una pila de mineral, se puede ver que inicialmente esta solución produce condiciones de potencial (E) y de pH correspondientes al campo de estabilidad del ión cúprico ( $Cu^{2+}$ ).

Sin embargo, si el mineral que se está tratando presenta una ganga reactiva o moderadamente reactiva, a medida que progresa la lixiviación ácida en un frente descendente, el ácido sulfúrico se va consumiendo.

Esto mismo ocurrirá si la altura del lecho de mineral es mayor, tal que el ácido sulfúrico se consuma antes de llegar a la parte inferior de la pila. En estos casos se tiene un frente de reacción electroquímica que impone una acelerada disminución del potencial ( $300mV < E < 400mV$ ) y un aumento de pH ( $pH > 2$ ).

Si la velocidad de la reacción de la solución ácida con el mineral y la ganga es mayor que la velocidad de reposición del ácido sulfúrico, entonces se puede llegar a perder la totalidad de agentes oxidantes (iones  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}_2$ , etc.) y, en breve, a consumir la totalidad de los iones hidrógeno (protones disponibles para la lixiviación).

Con esto, las condiciones electroquímicas de la solución de lixiviación ( $E < 300\text{mV}$  y  $\text{pH} > 3$ ) ya dejarán de estar en el dominio del campo de estabilidad del ión cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ), y pasarán al campo de estabilidad de la crisocola ( $\text{CuSiO}_3$ ), el cobre nativo o la calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). En este punto la solubilidad de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  es menor que  $10^{-6}\text{ M}$ , es decir insignificante.

La rápida neutralización del ácido sulfúrico en la solución lixivante causada por la reactividad de la ganga provoca un verdadero frente de acidez descendente.

Si el frente de ácido sulfúrico se produce más bien en la parte superior de la pila, la baja solubilidad de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  en las soluciones neutralizadas puede conducir a una precipitación de todo el cobre disuelto en la parte superior.

Los precipitados más corrientes en estos casos incluyen cobre nativo, delafosita <sup>[14]</sup> y calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Sólo si la neutralización se produce en la parte inferior del lecho del mineral puede ocurrir que de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  disueltos no alcancen a reprecipitarse, pero queda en evidencia que será muy difícil realizar la disolución del cobre remanente en la zona inferior de la pila de mineral.

Por lo expuesto es indispensable que el ácido sulfúrico este distribuido lo más uniformemente posible a lo largo del camino de las soluciones lixiviantes. Idealmente debe haber un ambiente de acidez lo más uniforme posible, en todo el camino de las soluciones lixiviantes.

Sin embargo, eso obligaría alternativamente a:

- Agregar exceso de ácido sulfúrico en las soluciones lixiviantes, con el riesgo de un mayor consumo de ácido sulfúrico global.
- Limitar la altura de las pilas del lecho del mineral que se someten a lixiviación.

- **Aceptar menores recuperaciones de cobre en el conjunto.**

Para poder solucionar este problema específico, se ha ideado incorporar un pre-tratamiento con ácido sulfúrico concentrado y agua al mineral de cobre que se va a colocar en el lecho de minerales a lixiviar. Este ácido sulfúrico es uniformemente distribuido, previo a su ubicación en la pila, logrando con esto una dosificación a la medida de cada requerimiento, ya sea por parte de los minerales del yacimiento o parte de la ganga.

Además, la distribución anticipada del ácido sulfúrico permite que este reaccione sobre todas y cada una de las partículas del mineral, logrando una acción de transformación de las especies minerales de cobre que están próximas a la superficie, normalmente en sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ).

Con este método se ha logrado disminuir la disolución de algunas especies indeseables de la ganga como el aluminio (Al) y la sílice ( $\text{SiO}_2$ ).

Una vez armada la pila, se aplica la solución lixivante propiamente tal, esta se encuentran en toda la trayectoria a través del lecho de mineral, ya acidulada y, en muchos casos, sin consumir una mayor cantidad de ácido sulfúrico se limitan solamente a disolver el sulfato de cobre ya producido por el pre-tratamiento ácido. Este pre-tratamiento con ácido sulfúrico concentrado ha recibido el nombre de **“curado ácido”**.

Por otra parte, la influencia de la ganga sobre el proceso de lixiviación de minerales oxidados de cobre, puede manifestarse principalmente a través del grado de consumo de ácido sulfúrico, la velocidad de disolución de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y el grado de penetración de las partículas, fenómenos que describiremos a continuación.

### **3.1.1. Fenómenos producidos por la ganga en la lixiviación**

Cuando se lixivia con ácido sulfúrico los minerales de cobre, sean estos oxidados o sulfurados, la velocidad y la cantidad de cobre efectivamente disueltos no dependen exclusivamente de las condiciones del sistema completo

visto desde fuera, como si fuese una caja negra, ni de las condiciones de potencial y pH de la solución lixiviante.

Por otro lado tampoco la mineralogía de las especies de cobre del yacimiento es la única determinante para pronosticar los resultados de la efectiva extracción de cobre que se desea procesar.

En efecto, existen una variedad de otras reacciones posibles que pueden ocurrir entre la solución lixiviante, otros metales (Fe, Ca, Mg, Al, etc.) y no metales ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), y de hecho ocurren en cada momento, entre las soluciones lixiviantes y la ganga que hospeda y recubre el mineral de cobre, antes de que esta pueda ser alcanzada por las condiciones lixiviantes impuestas desde el exterior (diagrama Potencial – pH), y que son modificadas, continua y progresivamente en su camino hacia la especie cuprífera objetivo.

Se distinguen así micro-ambientes que ocurren en el interior de un trozo de roca, con el paso de la solución lixiviante a través de una ganga porosa para alcanzar un grano mineralizado ocluido. A medida que avanza la solución lixiviante, ésta puede ver totalmente alteradas sus condiciones originales e incluso inhibirse y/o detenerse totalmente su capacidad lixiviante químicamente, expresada en términos de potencial y pH, por ejemplo a causa de un cambio de pH por hidrólisis u otra reacción con constituyentes del mineral.

También puede ocurrir la detención completa de la reacción por razones físicas, produciéndose un bloqueo irreversible de su avance, como ocurriría al precipitar un producto de hidrólisis de carácter insoluble, como la jarosita <sup>[19]</sup>, que detengan el avance de la solución lixiviante.

Están también los macro-ambientes, correspondientes a la reacción química con la ganga en áreas extensas que incluyen numerosos trozos de roca, las que, en los casos en que fueran altamente reactivos (por ejemplo caliza, dolomita,

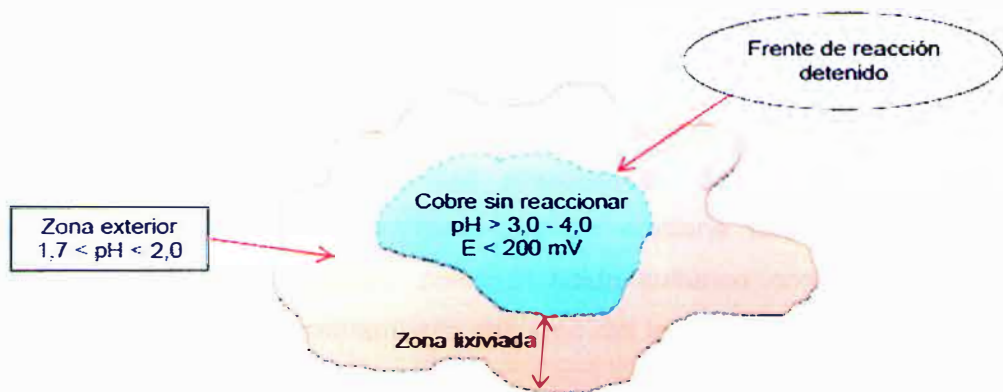
etc.), pueden causar la formación de bolsones ciegos o zonas aisladas, donde la solución lixiviante no puede fluir, sustrayéndose así del proceso de lixiviación un volumen que puede llegar a ser en algunos caso muy importante.

Este fenómeno puede tener un origen tanto de tipo químico (reacciones y productos de hidrólisis), como de tipo físico (desplazamiento de finos, efecto paraguas de una roca más grande o hidratación de arcillas plásticas) o bien mixto (físico y químico a la vez).

Ambas situaciones, la de los fenómenos del micro y macro-ambiente, son fenómenos reales, que pueden ocurrir independientemente o en conjunto, y en todos los caso son causadas por la ganga, y pueden ser determinantes del éxito o fracaso económico de un proceso de lixiviación determinado

### 3.1.2. Efecto de la ganga en el grado de penetración de las partículas

Existe una influencia de la ganga a nivel microscópico, correspondiente a la penetración al interior de los poros de una partícula individual. De esta manera, es habitual observar un frente de reacción hacia el interior de una partícula, tal como se muestra en la figura N°4



**Figura N°4:** Recuperación de cobre en presencia de ganga consumidora de cobre.

En efecto, si se tiene por ejemplo, una lixiviación que requiere sólo ácido sulfúrico, o bien, ácido sulfúrico y agentes oxidantes, puede ocurrir que la partícula se vea completamente atacada en términos de las especies que contienen fierro ( $\text{CuFeS}_2$ ) y éste se haya disuelto enteramente, incluso hasta el interior de ella.

Sin embargo, en estos casos es frecuente observar que el cobre se ha lixiviado sólo hasta cierto límite, donde se ve un contorno en forma de anillo, hasta el cual se limita la reacción, y más allá de él, hacia el interior de la partícula, el cobre permanece intacto.

Esto ocurre cuando la ganga va consumiendo el reactivo, sea este ácido sulfúrico solamente o bien ácido sulfúrico y agentes oxidantes.

### 3.1.3. Formas para acondicionamiento de mineral

Para la distribución uniforme del ácido sulfúrico en el mineral se podría usar un sistema de regadores dispuesto sobre la faja transportadora que llevan los minerales hacia las pilas. Sin embargo, esta ventaja de carácter químico se ha incorporado en conjunto con otro desarrollo destinado a mejorar la permeabilidad de los lechos de mineral, mediante una modalidad de **aglomeración** de las partículas finas en torno a las más gruesas

Por esta razón, finalmente se ha concluido en la conveniencia generalizada de realizar ambas operaciones en una misma unidad mezcladora, consistente en un tambor rotatorio dentro del cual se adiciona tanto el agua para la aglomeración, como el ácido sulfúrico concentrado para el acondicionamiento uniforme del lecho del mineral.

## 3.2. Aglomeración de mineral

El proceso de aglomeración tiene como objetivo preparar el material mineralizado para la lixiviación, asegurándonos un buen coeficiente

de permeabilidad (ver Anexo 8.5) del lecho.

Un factor crítico a veces no suficientemente investigado y que en muchos casos ha conducido a fallas o al cierre de las plantas en operación, es la **permeabilidad**

La permeabilidad es dependiente de las características físicas del material en cuanto a proporción de poros, la que depende a su vez, de la proporción entre lamas (partículas menores a 5-10  $\mu\text{m}$ ), finos (partículas menores a 100-150  $\mu\text{m}$ ) y gruesos, y del método de formación de las pilas o depósitos.

Con proporciones del 10-20% de estos materiales finos, pueden existir problemas de permeabilidad y si no se asegura la permeabilidad en los lechos de lixiviación, no hay percolación, contactos, disolución y extracción de valores, debido a que los finos segregan y forman áreas ciegas que disminuyen la percolación, se favorece la compactación en la formación de las pilas y puede ocurrir que estas partículas se vayan al fondo de la pila impidiendo el flujo uniforme de la solución enriquecida.

De esta forma, los efectos de una proporción inadecuada de finos pueden influir en aumentar innecesariamente el tiempo de lixiviación y con ello aumentar el consumo de reactivos, provocar una menor extracción de cobre en las soluciones y hasta hacer que un proyecto sea inviable.

Para solucionar estos inconvenientes y asegurar un buen proceso de lixiviación es recomendable la eliminación de finos. Para ello se puede proceder de la siguiente manera

Realizar un análisis granulométrico y cuantitativo del metal valioso por fracciones (tamaños de partículas), y realizar cortes teóricos a diferentes tamaños. Un rechazo del 40-50 % en peso del material, con sólo una pérdida de 5-10% en metal (dependiendo de su valor), podría ser económicamente viable, aunque no es normal. Por ejemplo, si en un yacimiento el oro y la plata están bastante distribuidos en todas las fracciones, se pierde valor con cualquier corte y rechazos de peso aceptables.

Realizar la separación de tamaños finos y gruesos, efectuándose



la lixiviación estática sólo en estos últimos, normalmente con leyes más bajas y la lixiviación dinámica con los finos (tanques agitados), normalmente enriquecidos. Existen casos en que por este sistema se ha logrado una mayor y más rápida recuperación que por una lixiviación estática de todo el material fino y grueso. Realizar una aglomeración, que es el procedimiento más empleado en la actualidad. En términos generales, la aglomeración consiste en un procedimiento que permite la unión de varias partículas finas a otras de mayor tamaño.

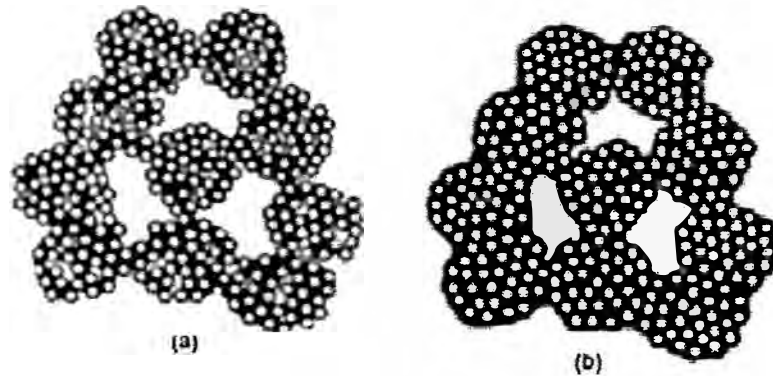
### **3.2.1. Fenomenología de la aglomeración**

En forma general, se puede afirmar que la aglomeración se debe a la tendencia de un sistema, compuesto principalmente por partículas y en menor proporción por líquido, a disminuir su energía libre superficial ( $W$ ) mediante la reducción del área interfacial sólido-líquido, por fuerzas de adhesión originadas por cualquiera de los siguientes mecanismos

- Las fuerzas de adhesión del tipo Van der Waals que aparecen por dipolos permanentes o instantáneos originados en las moléculas. Estas fuerzas son similares a las que se presentan entre capas de silicatos de estructuras laminar, tales como la pirofillita  $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$ , talco  $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$  o sulfuros como la molibdenita ( $MoS_2$ ).
- Las fuerzas de tipo coulombico, producidos por el exceso de cargas eléctricas en las partículas de característica no conductora.
- Las fuerzas de atracción magnética, originados por las características ferromagnéticas de las partículas.

Todos los mecanismos citados tendrán diferentes grados de importancia de acuerdo con los procesos para los cuales son empleados. En el caso de la aglomeración de minerales de oro y plata, son varios mecanismos los que intervienen; pero los más importantes son las uniones líquidas y sólidas

debidas a la formación de ligantes inorgánicos y orgánicos tales como la cal, el cemento, etc.



**Figura N° 5:** Representación esquemática de los aglomerados, donde (a) antes de la lixiviación y (b) durante la lixiviación

### 3.2.2. Tipos de Aglomeración

Entre los principales tipos de aglomeración podemos mencionar los siguientes:

#### 3.2.2.1. Aglomeración por humedad

Este es el proceso más simple de aglomeración y consiste en humedecer el material con líquido, hasta alcanzar un contenido de agua que origine una tensión superficial suficiente, para que al colisionar las partículas entre sí, los finos se adhieran a los gruesos. Esta aglomeración suele ser muy débil y sólo se emplea en casos fáciles, con bajo contenido de finos.

El procedimiento más sencillo de lograr la aglomeración por humedad es el riego con agua, el que puede efectuarse de la siguiente manera:

- Sobre las transferencias de las cintas que transportan el mineral a la pila, con la dificultad de mojar la correa.
- Al caer el material de la cinta en la formación de la pila, adaptando el riego a los tamaños más

gruesos (mayor desviación en la caída) la aglomeración puede ser más selectiva.

- Sobre la superficie de la pila, conforme vayan formándose los lechos o capas de mineral.

La práctica y la experiencia definirán la humedad óptima y el sistema de riego más apropiado.

A veces, cuando el proceso en sí, se necesita de un medio alcalino (lixiviación de oro y plata por cianuración) se puede emplear como aglomerante la cal  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  en solución

### **3.2.2.2. Aglomeración por adherentes**

Existen ciertos materiales que pueden mejorar la adherencia de las partículas finas a las gruesas prolongando esta unión tanto en la manipulación como en la operación de lixiviación. Estos materiales adherentes o aglomerantes han sido ampliamente estudiados, principalmente por la United States Bureau of Mines (EE.UU.), determinando experimentalmente tres parámetros principales del proceso:

- El tipo y cantidad de aglomerante añadido a la alimentación seca.
- La humedad necesaria en la mezcla mineral/aglomerante.
- El período de curado para favorecer los puentes de silicato cálcico.

Teóricamente, la aglomeración con aglutinantes es un proceso no bien definido. Parece ser que es similar a la floculación, es decir, se forma una especie de coagulación por unión de las partículas arcillosas coloidales con los agentes y electrolitos en solución. Se forman así aglomerados porosos muy estables y resistentes a la manipulación y condiciones de lixiviación.

### **3.2.3. Características y factores de la aglomeración**

Para que el proceso de aglomeración sea efectivo, es necesario disponer de una serie de dispositivos y equipos, algunos de los cuales pueden formar parte de la propia planta. Es el caso de una trituración con una serie de fajas transportadoras, para la descarga del producto triturado, en donde puede aplicarse la aglomeración durante el traslado de mineral con equipos adicionales.

Para que se realice una buena aglomeración, especialmente en los minerales de cobre, se deben considerar ciertas características del material mineralizado, entre las que se tiene el tamaño y geometría de las partículas, granulometría, características geológicas, ley de cobre en el yacimiento, condiciones ambientales evaporación del agua, humedad del curado, tiempo de curado, entre otras.

En términos generales, para una buena aglomeración es recomendable tener en cuenta lo siguiente:

- La adición del o los aglomerantes se realice sobre el mineral relativamente seco, por ejemplo realizarla en la trituración o chancado si está incluida en el esquema de tratamiento.
- La mezcla entre mineral y aglomerantes sea lo más íntima posible.
- Adicionar la cantidad de líquido o de solución que sea necesaria para alcanzar la humedad óptima de aglomeración.
- Considerar un cierto tiempo de reposo o curado, antes de proceder a la lixiviación. A mayor cantidad de finos, se necesitarán más aglomerantes y más tiempo de curado. Como mínimo debe existir un período de reposo de unas 24 horas.

La aglomeración se puede efectuar tanto en medio ácido como en medio alcalino (básico), con las particularidades que se describen a continuación:

**3.2.3.1. Medio ácido:**

Este medio es típico en la lixiviación de minerales de cobre y uranio, la misma solución lixivante ácida se puede emplear como aglomerante, generalmente en forma de ácido sulfúrico concentrado. Se ha propuesto también el empleo de aglomerantes ácidos sólidos, como los sulfatos ( $\text{CaSO}_4$ ), pero no es normal, aparte de los efectos perniciosos de las posibles incrustaciones por precipitación posterior en pilas y tuberías

**3.2.3.2. Medio alcalino:**

El caso más típico es la aglomeración de minerales de oro y plata. En este caso los aglomerantes son normalmente cemento y cal. El cianuro de sodio ( $\text{NaCN}$ ) en solución acuosa y a alta concentración, se emplea más bien como agente de humedecimiento durante la aglomeración.

En la tabla N°2 se resume los sistemas de aglomeración más comunes utilizados en la industria a continuación:

Tipo de Mineral	Granulometría	Sistema de Aglomeración	Aglomerante
Oro y Plata	Gruesa (15 mm o similar) sin arcillas	Sistema de faja simple con descarga en pila o depósito de lixiviación.	Solución de cal
	Fina (<15 mm o más fino) sin arcillas	Sistema de 3 cintas o una cinta y artesa vibratoria	Solución de Cal
	Gruesa (<15 mm o similar) con arcillas	Sistema de 3 cintas en cascada como mínimo y barras mezcladoras	Solución de cemento y cal
Residuos de oro y plata	Menor a 0,2 mm o más fino	Tambor rotatorio, artesa inclinada vibratoria.	Solución de cemento y cal
Cobre y uranio	Gruesa de 15 mm o similar	Sistema simple decinta transportadora.	Ácido sulfúrico
	Fina (<15 mm o similar), limitada cantidad de arcillas	Tambor rotatorio.	Ácido sulfúrico

**Tabla N°2:** Sistemas de aglomeración usados por tipo de mineralización

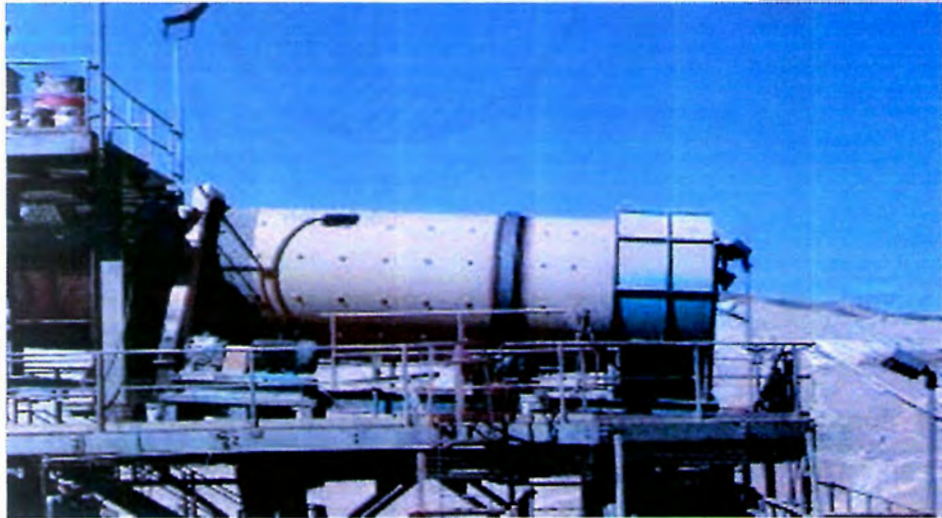
#### 3.2.4. Equipos aglomeradores

Aun cuando hay operaciones que agregan el agua y el ácido sulfúrico directamente sobre el mineral de cobre en una faja, esta práctica no resuelve el problema de lograr una buena mezcla y efectivamente aglomerar en forma homogénea las partículas más finas en torno a las más gruesas.

En efecto esto se puede lograr en forma muy eficiente si se establece una rotación de las partículas húmedas en torno a sí mismas, lo que permite a las fuerzas cohesivas de tensión superficial, correspondientes a los estados de cohesión, por puentes líquidos denominados pendular y funicular, mantener a las partículas unidas entre sí, facilitando su transporte y apilamiento.

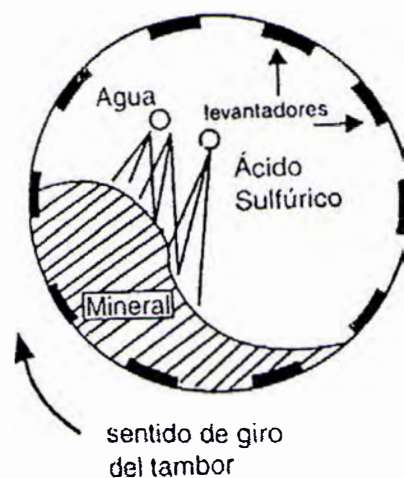
Una vez formada la pila de lixiviación, se observa que el lecho conserva la mayor parte de estas virtudes de alta

permeabilidad, líquida y gaseosa correspondientes al producto poroso originalmente formado durante la aglomeración.



**Figura N°6:** Tambor aglomerador en planta de lixiviación de mineral oxidado de cobre (Fuente: SPCC – Cuajone)

El mejor equipo para lograr estos efectos de mezcla y de aglomeración, es el tambor aglomerador. Dicho equipo consiste en un cilindro metálico revestido interiormente con una capa de neopreno o goma antiácida provisto de levantadores para lograr una más efectiva acción de rodado de la carga e incluyendo en el centro las tuberías perforadas para el suministro del agua, siempre agregada primero, para humedecer el mineral, y luego, algo más al interior del tambor, para el suministro del ácido sulfúrico concentrado, tal como se muestra en la figura N°7.



**Figura N°7:** Representación esquemática de la operación en un tambor aglomerador.

Una variante frecuente consiste en reemplazar el agua y parte del ácido sulfúrico concentrado, usando soluciones pobres en iones  $\text{Cu}^{2+}$  (refino) provenientes del proceso de extracción por solventes y/o la sangría de electrolito del proceso de electrodeposición de cobre. En estos casos es muy importante evitar que los restos de solvente orgánico atrapado por los arrastres en la planta de extracción por solventes, ingresen al tambor, pues suele degradarse con el ácido sulfúrico concentrado y termina por contaminar todo el circuito de extracción por solventes. Para evitar este efecto indeseable, previamente a su ingreso al tambor, las soluciones pobres en iones  $\text{Cu}^{2+}$  (refino) deben pasar por una columna de adsorción con carbón activado

### 3.3. Lixiviación

La lixiviación, es uno de los procesos de recuperación relativamente nuevo en la minería. La palabra lixiviación procede del latín “Lixivia” que significa lejía. En Roma esta palabra se usaba para describir los jugos que destilaban las uvas o las aceitunas antes de ser machacadas. Hoy la palabra lixiviación se usa para describir el proceso mediante el cual se disuelve una sustancia pulverizada con el objetivo de extraer de ella las partes que resulten solubles.



Es así, que en minería el término lixiviación se define como un proceso hidrometalúrgico. Esto significa que, con la ayuda del agua como medio de transporte, se usan reactivos químicos específicos para separar los minerales valiosos de los no valiosos. Este proceso permite trabajar yacimientos que suelen ser calificados de baja ley (altos costos de producción por tonelada) siempre que la operación minera involucre una actividad a gran escala. Es decir, que la lixiviación es un proceso de recuperación selectiva que hará económico un proyecto conforme se trabajen mayores volúmenes de material.

El proceso de la lixiviación de minerales oxidados de cobre es controlado por la termodinámica y la cinética química, mediante estas herramientas podemos controlar la selectividad del proceso con respecto al cobre, aumentar los porcentajes de recuperación de cobre y solucionar problemas durante la operación. Para comprender mejor estos conceptos, a continuación detallamos cada uno de ellos

### **3.3.1. Termodinámica de la lixiviación**

La termodinámica del proceso de lixiviación del mineral aglomerado, estudia las reacciones químicas y electroquímicas, dependiendo de las especies mineralógicas presentes, producidas durante el proceso, las cuales llegan al equilibrio químico y electroquímico respectivamente.

La forma más conveniente de representar la termodinámica de sistemas acuosos es en forma gráfica con los diagramas Potencial - pH, también llamados **Diagramas de Pourbaix**, el cual se detalla a continuación.

#### **3.3.1.1. Diagramas Potencial – pH**

Los diagramas potencial – pH fue creado por el químico ruso Marcel Pourbaix junto con sus colaboradores por el año 1950. Dichos diagramas son cartas termodinámicas construidas usando la ecuación de Nernst (Premio Nobel de Química 1920), donde se puede visualizar las relaciones entre las fases posibles de un sistema acuoso <sup>[26]</sup>.

Estos diagramas son ampliamente utilizados por los ingenieros, por cuanto permiten visualizar posibilidades de reacciones sin tener que recurrir al cálculo termodinámico para los fenómenos que ocurren en medio acuosos.

Una importante restricción en la aplicación práctica de los diagramas termodinámicos, es que predicen tendencias a que ocurran fenómenos, pero no la velocidad con que éstos puedan ocurrir. En la práctica las velocidades de reacción pueden variar desde valores tan altos que son controlados por limitaciones en la transferencia de masa, a valores tan bajos que se requieren períodos geológicos para observar en forma directa el fenómeno.

La cinética extremadamente lenta en algunas reacciones conduce a que algunas fases sólidas existan en condiciones fuera de su rango de estabilidad termodinámica o que fases sólidas no se formen en condiciones termodinámicas favorables y lo hagan otras en su lugar (fases metaestables), como por ejemplo la precipitación de hidróxido de hierro. En este caso, es a veces útil utilizar diagramas E - pH modificados que consideren las fases metaestables.

A continuación, detallaremos los cálculos termodinámicos y químicos para la construcción de los diagramas potencial - pH para el agua y el cobre.

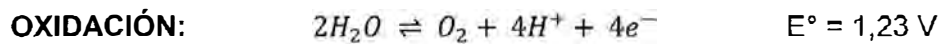
#### **3.3.1.2. Construcción del Diagrama E pH del agua**

Puesto que se está considerando el equilibrio termodinámico de especies en solución acuosa, es relevante incluir en los diagramas E - pH los límites de estabilidad del agua. La representación de los equilibrios termodinámicos en el agua a considerar es mostrada en la siguiente tabla N°3:

Medio Ácido	Oxidación	$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$E^\circ = 1,23 \text{ V}$
	Reducción	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	$E^\circ = 0,00 \text{ V}$
Medio Básico	Oxidación	$4OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 4e^-$	$E^\circ = 0,401 \text{ V}$
	Reducción	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	$E^\circ = -0,83 \text{ V}$

**Tabla N°3:** Ecuaciones electroquímicas que representan los equilibrios termodinámicos del agua ( $H_2O$ ).

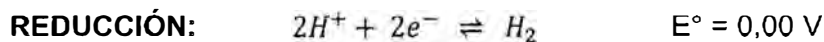
Para representar en el diagrama de Pourbaix los equilibrios termodinámicos del agua, se utilizan las ecuaciones electroquímicas de las reacciones en medio ácido/básico, las cuales están directamente relacionadas con la concentración en iones  $H^+$  y el pH.



$$E = E_{O_2/H_2O}^\circ + \frac{0,06}{4} \text{Log}[P_{O_2}][H^+]^4$$

$$E = E_{O_2/H_2O}^\circ + \frac{0,06}{4} \text{Log}[P_{O_2}] + 0,06 \text{Log}[H^+]$$

$$E_{H_2O/O_2} = 1,23 - 0,06\text{pH} + 0,02\text{Log}P_{O_2} \quad (1)$$



$$E = E_{H_2/H^+}^\circ + \frac{0,06}{2} \text{Log} \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$E_{H_2/H^+} = -0,06\text{pH} - 0,03\text{Log}P_{H_2} \quad (2)$$

Para  $P_{H_2} = P_{O_2} = 101,33\text{kPa}$ , las ecuaciones (1) y (2) se simplifican a:

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,06\text{pH}$$

Estas dos ecuaciones corresponden a rectas de pendiente -0,06 y se muestran en la figura N°8 siguiente. La región entre las líneas es el área de estabilidad termodinámica del agua bajo una presión de 101,33kPa y para una temperatura de 298,15K.

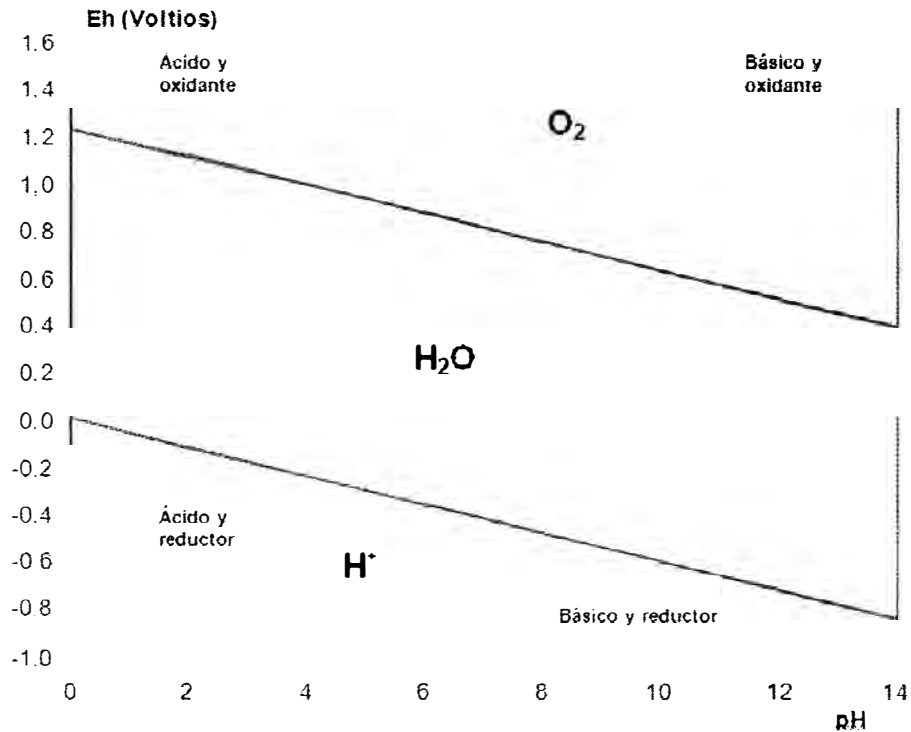


Figura N°8: Diagrama E - pH del agua a 298,15K y 101,33kPa.

### 3.3.1.3. Construcción del diagrama E - pH del cobre en agua

Se presenta a continuación la construcción simplificada y uso del diagrama E - pH para el caso del sistema Cu -  $H_2O$ . Para construir el diagrama E - pH del sistema Cu -  $H_2O$ , debemos mencionar las siguientes consideraciones:

Las actividades químicas para todas las especies metálicas en solución, son de valor 1.

Los valores de potencial químico estándar ( $\mu^\circ$ ) son tomados a condiciones estándar ( $P = 101,33\text{kPa}$  y  $T = 298^\circ\text{K}$ ), de acuerdo a tabla N°4

Este diagrama es adecuado para analizar la lixiviación de óxidos simples como tenorita ( $\text{CuO}$ ) y cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) o de cobre nativo ( $\text{Cu}$ )

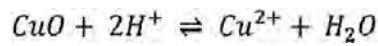
<b>Especie</b>	<b><math>\mu^\circ</math> (kJ/mol)</b>	<b>Estado de oxidación</b>	<b>Denominación</b>
Cu	0,00	0	Cobre nativo
Cu <sub>2</sub> O	-147,90	1	Cuprita (rojo)
CuO	-127,90	2	Tenorita (negro)
Cu <sup>+</sup>	50,63	1	Ión cuproso
Cu <sup>2+</sup>	65,69	2	Ión cúprico
HCuO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-251,44	2	Ión hidrogenuro de cuprato
CuO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-183,68	2	Ión cuprato
H <sub>2</sub> O	-237,18	-	Agua

**Tabla N°4:** Datos termodinámicos de las especies consideradas en el diagrama potencial - pH del sistema Cu - H<sub>2</sub>O [27].

Se consideran sucesivamente las diferentes reacciones entre las especies mineralógicas para el diagrama E - pH del cobre. Cada reacción corresponde a una línea de equilibrio en el diagrama de Pourbaix. Existen líneas horizontales, verticales y oblicuas las cuales son calculadas a continuación en forma de funciones matemáticas.

- **REACCIONES QUE PARTICIPA H<sup>+</sup>:**

Reacciones químicas que dependen sólo del pH.



$$\Delta G_{\text{oe}} = |\text{oe}(\text{Cu}^{2+}) + |\text{oe}(\text{H}_2\text{O}) - |\text{oe}(\text{CuO})$$

$$\Delta G_{\text{oe}} = 65=690 + (-237=180) - (-127=900) = -43=590 \text{ J/mol}$$

$$\text{LogK} = - \frac{\Delta G^\circ}{2,30 \times 8,31 \times 298,15} = 7,64 = \text{Log} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\text{Log}[\text{Cu}^{2+}] = 7,64 - 2\text{pH} \quad (3)$$

En este caso, se consideran actividades unitarias para todas las especies metálicas en solución. Si  $[\text{Cu}^{2+}] = 1\text{M}$ .

$$\rightarrow \text{pH} = \frac{7,64}{2} = 3,82$$

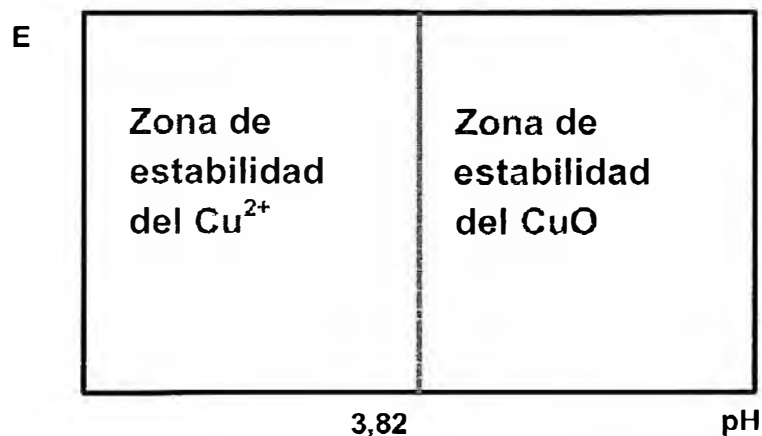
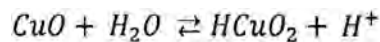


Figura N°9: Representación del equilibrio químico Cu<sup>2+</sup>/CuO ([Cu<sup>2+</sup>]=1M).

La figura N°9 muestra que si la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  es de 1M, el óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) precipita a un pH igual o superior a 3,82 independientemente del potencial (E).



$$\Delta G^\circ = \mu^\circ(\text{HCuO}_2^-) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \mu^\circ(\text{CuO})$$

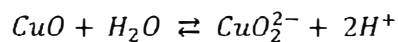
$$\Delta G^\circ = (-251440) - (-237180) - (-127900) = 113640 \text{ J/mol}$$

$$\text{Log}K = -\frac{\Delta G^\circ}{2,30 \times 8,31 \times 298,15} = -19,90 = \text{Log}[\text{H}^+][\text{HCuO}_2^-]$$

$$\text{Log}[\text{HCuO}_2^-] = \text{pH} - 19,90$$

Si  $[\text{HCuO}_2^-] = 1\text{M}$ , tenemos:  $\longrightarrow$  **pH = 19,90**

Este valor de pH calculado es mayor que 14 (límite superior de un diagrama E – pH convencional), entonces la especie  $\text{CuO}$  se considera como estable hasta un valor de pH = 14.



$$\Delta G^\circ = \mu^\circ(\text{CuO}_2^{2-}) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2\mu^\circ(\text{H}^+) - \mu^\circ(\text{CuO})$$

$$\Delta G^\circ = (-183680) - (-237180) - 2(-127900) = 181400 \text{ J/mol}$$

$$\text{Log}K = -\frac{\Delta G^\circ}{2,30 \times 8,31 \times 298,15} = -31,78 = \text{Log}[\text{H}^+]^2[\text{CuO}_2^{2-}]$$

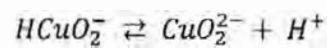
$$\text{Log}[\text{CuO}_2^{2-}] = 2\text{pH} - 31,78$$



Si  $[\text{CuO}_2^{2-}] = 1\text{M}$ , tenemos:

$$\longrightarrow \text{pH} = \frac{31,78}{2} = 15,89$$

Este valor de pH es mayor que 14 (límite superior de un diagrama E – pH convencional), entonces el CuO se considera como estable hasta un valor de pH 14.



$$\Delta G^\circ = \mu^\circ(\text{CuO}_2^{2-}) - \mu^\circ(\text{HCuO}_2^-)$$

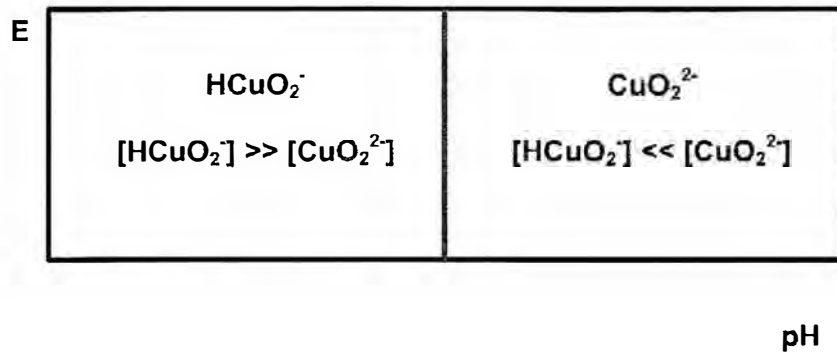
$$\Delta G^\circ = (-183\,680) - (-251\,440) = 67\,760 \text{ J/mol}$$

$$\text{Log}K = -\frac{\Delta G^\circ}{2,30 \times 8,31 \times 298,15} = -11,87 = \text{Log} \frac{[\text{H}^+][\text{CuO}_2^{2-}]}{[\text{HCuO}_2^-]}$$

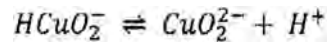
$$\text{Log} \frac{[\text{CuO}_2^{2-}]}{[\text{HCuO}_2^-]} = \text{pH} - 11,87$$

En este caso, si hay 2 especies en solución, la línea de equilibrio se define asumiendo que las actividades químicas de las dos especies son iguales y se representa en la figura N°10.

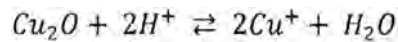
$$\longrightarrow \text{pH} = 11,87$$



**Figura N°10:** Representación gráfica del equilibrio químico



Ese equilibrio no se dibuja en el diagrama de E – pH, porque la especie química  $\text{HCuO}_2^-$  no existe a valores de  $\text{pH} < 19,90$ . En la construcción del diagrama E - pH, algunas líneas generadas mediante los cálculos termodinámicos deben ser eliminados total o parcialmente, ya que representan equilibrios químicos que no tienen significado en la práctica real



$$\Delta G_{\text{oe}} = 2 \times |\text{oe}(\text{Cu}^+) + |\text{oe}(\text{H}_2\text{O}) - |\text{oe}(\text{Cu}_2\text{O})$$

$$\Delta G_{\text{oe}} = 2 \times (50=630) + (-237=180) - (-147=900) = 11=980 \text{ J/mol}$$

$$\text{LogK} = -\frac{\Delta G^\circ}{2,30 \times 8,31 \times 298,15} = -2,10 = \text{Log} \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{H}^+]^2}$$

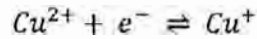
$$-\text{Log}[\text{Cu}^+] = \text{pH} + 1,05$$

Si  $[Cu^+] = 1M$ , tenemos:  $\longrightarrow$  **pH = -1,05**

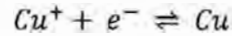
La especie química  $Cu_2O$  (óxido cuproso) debería existir para todo valor de pH superior a -1,05, pero en la práctica real no es así, porque el ión  $Cu^+$  no existe en solución, como se demuestra en la siguiente sección.

• **REACCIONES QUE PARTICIPA  $e^-$ :**

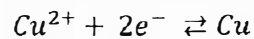
Reacciones electroquímicas propiamente tal, las cuales dependen sólo del potencial químico



$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{\mu^\circ(Cu^+) - \mu^\circ(Cu^{2+})}{nF} = -\frac{50\,630 - 65\,690}{1 \times 96\,500} = 0,16\,V$$

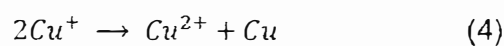


$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{-\mu^\circ(Cu^+)}{nF} = -\frac{-50\,630}{1 \times 96\,500} = 0,53\,V$$



$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{-\mu^\circ(Cu^{2+})}{nF} = -\frac{-65\,690}{2 \times 96\,500} = 0,34\,V$$

Se puede observar en la figura N°11 que hay un conflicto de equilibrios, no es posible que una especie se mantenga en 2 campos termodinámicos al mismo tiempo. Esto nos indica que el ion cuproso ( $Cu^+$ ) no es estable en soluciones acuosas, transformándose en ión  $Cu^{2+}$  y  $Cu$  (estado basal), según la reacción de dismutación, representada mediante la siguiente ecuación química:



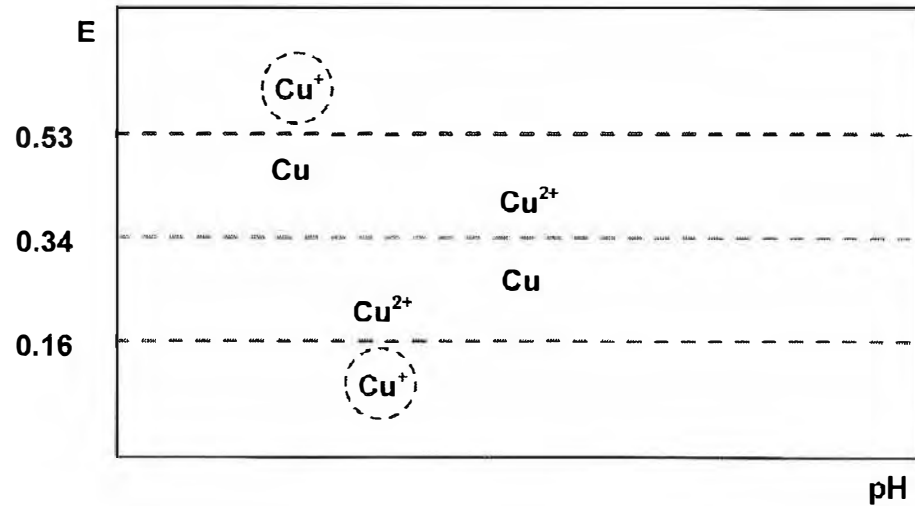
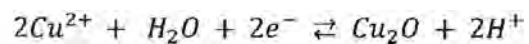


Figura N°11: Inestabilidad del ion  $\text{Cu}^+$  por reacción de dismutación.

- **REACCIONES QUE PARTICIPAN  $\text{H}^+$  Y  $\text{e}^-$ :**

Reacciones electroquímicas que dependen del potencial (E) y del pH.



$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{\mu^\circ(\text{Cu}_2\text{O}) - 2\mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O})}{nF}$$

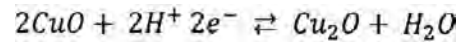
$$E^\circ = -\frac{(-147\,900) - 2(65\,690) - (-237\,180)}{2 \times 96\,500} = 0,22 \text{ V}$$

$$E = E^\circ - \frac{2,30RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^2}$$

$$E = 0,22 + \frac{2,30 \times 8,31 \times 298,15 \times 2}{2 \times 96\,500} (\text{Log}[\text{Cu}^{2+}] + \text{pH})$$

Si  $[\text{Cu}^{2+}] = 1\text{M}$ , tenemos:

$$\longrightarrow \quad E = 0,22 + 0,06\text{pH}$$

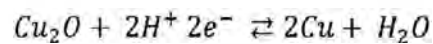


$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{\mu^\circ(\text{Cu}_2\text{O}) + \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2\mu^\circ(\text{CuO})}{nF}$$

$$E^\circ = -\frac{(-147\,900) + (-237\,180) - 2(-127\,900)}{2 \times 96\,500} = 0,67\text{ V}$$

$$E = E^\circ - \frac{2,30RT}{nF} \text{Log} \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 0,67 - \frac{2,30 \times 8,31 \times 298,15 \times 2}{2 \times 96\,500} \text{pH}$$

$$\longrightarrow \quad E = 0,67 - 0,06\text{pH}$$



$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \mu^\circ(\text{Cu}_2\text{O})}{nF}$$

$$E^\circ = -\frac{(-237\,180) - (-147\,900)}{2 \times 96\,500} = 0,46\text{ V}$$

$$E = E^\circ - \frac{2,30RT}{nF} \text{Log} \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 0,46 - \frac{2,30 \times 8,31 \times 298,15 \times 2}{2 \times 96\,500} \text{pH}$$

$$\longrightarrow \quad E = 0,46 - 0,06\text{pH}$$

Ahora, haciendo un recuento de las ecuaciones consideradas que gobiernan la termodinámica del sistema Cu – H<sub>2</sub>O en soluciones acuosas tenemos las siguientes funciones matemáticas, mostrados en la tabla N°5:

<b>Equilibrio químico</b>	<b>Modelo matemático</b>
Cu / Cu <sup>2+</sup>	E = 0,34 ; pH < 2,07
Cu <sup>2+</sup> / CuO	pH = 3,82 ; E > 0,44
Cu <sup>2+</sup> / Cu <sub>2</sub> O	E = 0,22 + 0,06pH ; 2,07 < pH < 3,82
CuO / Cu <sub>2</sub> O	E = 0,67 – 0,06pH ; pH > 3,82
Cu <sub>2</sub> O / Cu	E = 0,46 – 0,06pH ; pH > 2,07

**Tabla N°5:** Resumen de equilibrios químicos y electroquímicos considerados en el diagrama E – pH.

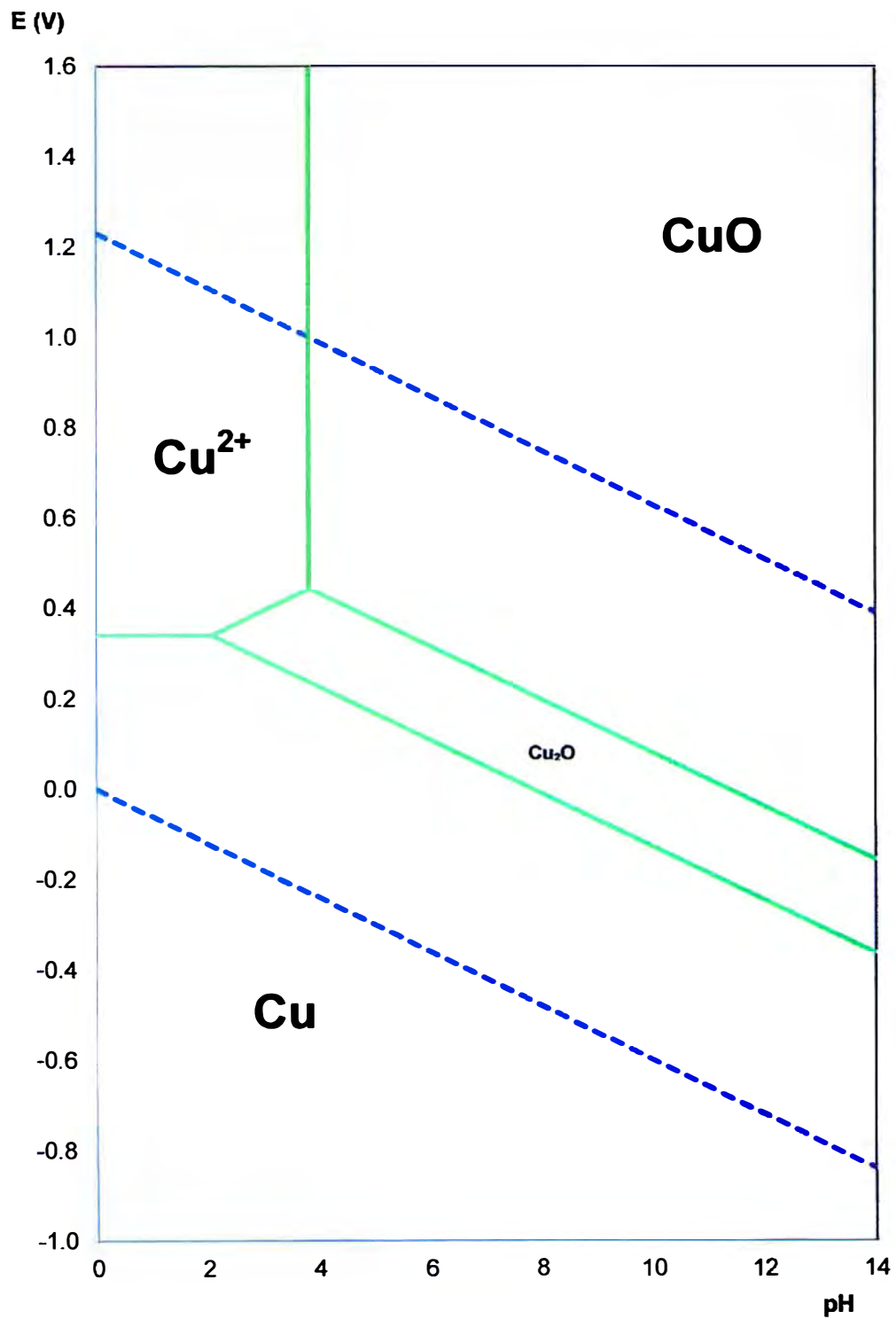


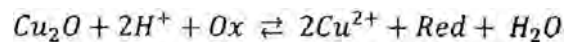
Figura N° 12: Diagrama E-pH del sistema Cu – H<sub>2</sub>O a T=298,15K / P=101,33kPa / [a<sub>i</sub>]=1M.

### 3.3.1.4. Interpretación del Diagrama E – pH del cobre en agua

Al observar el diagrama de Pourbaix podemos inferir que la disolución de las especies mineralógicas de cobre oxidado es termodinámicamente posible en el dominio ácido y en presencia de oxidantes.

Así tenemos que la tenorita (CuO) sólo necesita condiciones de pH, mientras que en esas condiciones, la cuprita (Cu<sub>2</sub>O) necesita además la presencia de un agente oxidante (iones Fe<sup>3+</sup>, O<sub>2</sub> u otros).

Las ecuaciones que representan el equilibrio son:



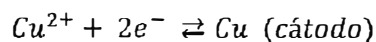
En donde “Ox” representa un agente oxidante cualquiera y “Red” la forma reducida.

En forma inversa, al estar el ión Cu<sup>2+</sup> en solución, y para poder permanecer en ella, necesita de una cierta cantidad de acidez libre, evitándose de esta manera su posterior precipitación a pH mayor a 4,00.

Igualmente podemos observar que a través de todo el rango de pH, el cobre metálico es termodinámicamente estable estando en contacto con agua, pero en ausencia de oxígeno u otro agente oxidante.

La precipitación electrolítica (electrodeposición) se puede realizar aplicando al cátodo un potencial inferior a 0,34V. De esta forma el ión Cu<sup>2+</sup> se reduce en el cátodo, cuyo equilibrio se representa con la siguiente ecuación:





El diagrama de Pourbaix ha sido trazado para actividades químicas unitarias. Si se traza para otras actividades, por ejemplo  $10^{-6}$  (diagramas de corrosión), aumentan el dominio de estabilidad de los iones, pero el diagrama mantiene su forma produciéndose sólo desplazamientos paralelos de las rectas que limitan a estos iones. Por ejemplo, reemplazando en (3) el valor numérico de  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6}$ , se llega a:

$$\text{Log}[10^{-6}] = 7,64 - 2\text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{13,64}{2} = 6,82$$

En este caso, el pH de precipitación del compuesto CuO aumenta hasta 6,82; se amplía el rango de estabilidad de los iones en solución.

### 3.3.2. Cinética de la lixiviación

La cinética química es la rama de la fisicoquímica encargada de estudiar qué tan rápido se efectúa una transformación química. Etimológicamente, cinética viene del griego “**kine**” que significa movimiento e “**ico**”, que significa “relativo a”.

El hecho de que una reacción sea termodinámicamente posible ( $\Delta G < 0$ ), no es suficiente para predecir si el tiempo de reacción química está en el orden de horas o años, esto depende de la cinética química de la reacción. Este factor es muy importante para la concepción y la evaluación de la rentabilidad económica de todos los procesos hidrometalúrgicos. También en las plantas en operación, optimizar la cinética implica generalmente un mejoramiento del proceso.

De esta forma, los productos finales de una operación hidrometalúrgica van a estar condicionados generalmente por

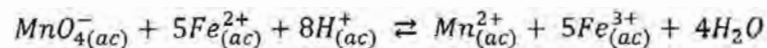
condiciones de tipo cinético.

Por ejemplo, la lixiviación de la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y otros sulfuros con sulfato férrico [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ] es termodinámicamente factible. Pero en la práctica, después de 100 días de lixiviación, sólo se alcanza a poner en solución un 5 % de la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), 50 % de calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y 80% de covelina ( $\text{CuS}$ ). Veamos a continuación algunas definiciones para comprender la cinética de la lixiviación.

### 3.3.2.1. Definiciones

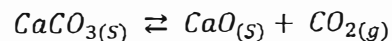
- **Reacción homogénea:**

Reacciones químicas u electroquímicas en la cual todos los productos y reactantes pertenecen a una fase.



- **Reacción heterogénea:**

Reacciones químicas u electroquímicas en la cual los productos o reactantes pertenecen a más de 2 fases.



- **Velocidad de reacción:**

La velocidad de una reacción ( $v$ ) es el número de moles transformados por unidad de tiempo del componente "i" involucrado en la reacción química. La velocidad de reacción se puede definir de varias formas:

Basado en la unidad de volumen de fluido reaccionante:

$$v_i = \left(\frac{1}{V}\right) \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles de "i" formados}}{(\text{Unidad de volumen de fluido}) \times (\text{Tiempo})}$$

Basado en la unidad de volumen de reactor:

$$v_i = \left(\frac{1}{V_r}\right) \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles de "i" formados}}{(\text{Unidad de volumen de reactor}) \times (\text{Tiempo})}$$

Basada en la unidad de superficie interfacial en un sistema de dos fluidos o basada en la unidad de superficie del sólido en los sistemas líquido - sólido (reacción heterogénea):

$$v_i = \left(\frac{1}{S}\right) \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles de "i" formados}}{(\text{Unidad de superficie}) \times (\text{Tiempo})}$$

Basada en la unidad de masa del sólido en los sistemas fluido-sólido:

$$v_i = \left(\frac{1}{W}\right) \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles de "i" formados}}{(\text{Unidad de masa del sólido}) \times (\text{Tiempo})}$$

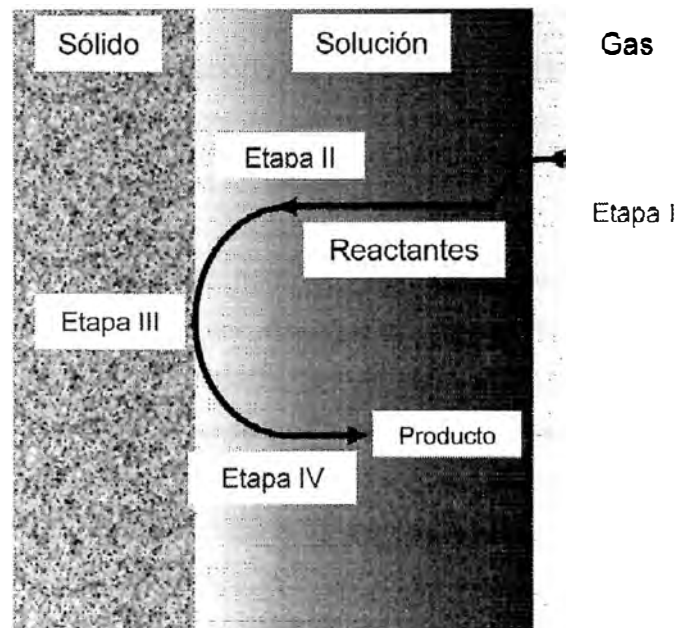
### 3.3.2.2. Etapas de una reacción

En general, los sistemas hidrometalúrgicos están caracterizados por sistemas heterogéneos, es decir, sus reacciones tienen lugar en una interface en la cual ocurre transferencia de masa de una fase a la otra (interfacial).

Las reacciones heterogéneas son controladas por la velocidad de la reacción química propiamente tal o por la transferencia de masa de los diversos reactantes hacia la superficie de contacto de las dos fases.

En la figura N° 13, se muestra un modelo simplificado de lixiviación, con disolución completa

del mineral. Este caso representa la disolución de especies puras que no forman residuos sólidos como producto de la reacción, tales como el oro (Au) en solución de NaCN, la calcantita ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en ácido sulfúrico, etc.



**Figura N° 13:** Esquema de una reacción de lixiviación en pilas con disolución completa del mineral.

El modelo planteado presenta 4 etapas principales durante la reacción, que a continuación describimos:

- **Etapa I:** Transporte de masa de los reactivos gaseosos a través de la interfase gas - solución y posterior disolución (cuando sea el caso).
- **Etapa II:** Transporte de masa de los reactivos a través de la interfase solución - sólido, hacia la superficie del sólido.
- **Etapa III:** Reacción química o electroquímica en la superficie del sólido, incluyendo adsorción y desorción en la superficie del sólido y/o a través de la doble capa electroquímica.

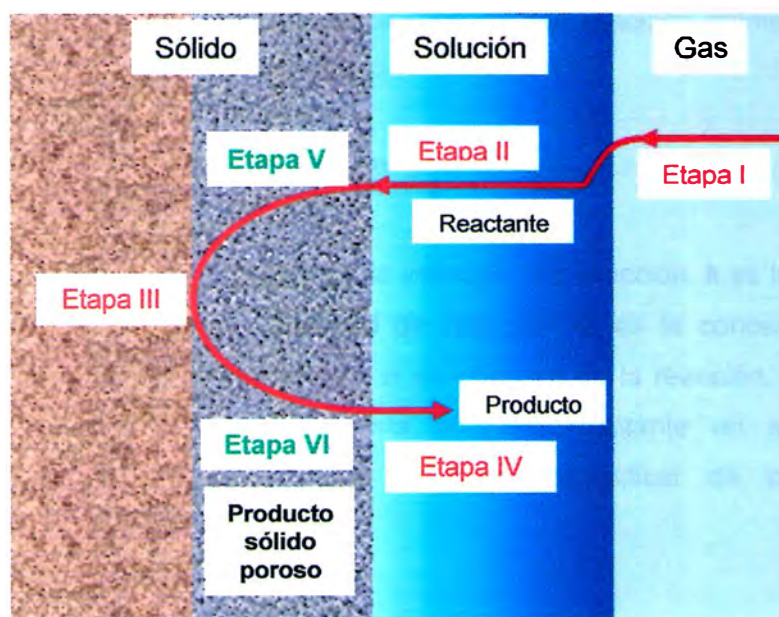
- **Etapas IV:** Transporte de masa de las especies producidas a través de la interfase hacia el seno de la solución.

La etapa que controla una reacción química o electroquímica es aquella que presenta la velocidad más lenta (RDS). El control de la reacción global puede ser:

- Por transporte de masa (etapa I, II o IV).
- Por reacción química o electroquímica (etapa III).
- Mixto

Las reacciones homogéneas son generalmente más rápidas que las reacciones heterogéneas, ya que necesitan transporte de masa en una sola fase y que las especies en solución reaccionan rápidamente. Por otra parte, las reacciones heterogéneas implican el transporte de masa a través del límite entre dos fases, lo que a veces es la etapa controlante de las reacciones. Las reacciones más importantes en hidrometalurgia son heterogéneas, y a veces son controladas por el transporte de masa (difusión).

En la figura N° 14 se muestra el modelo simplificado de lixiviación con formación de una capa de residuo poroso. Este caso es tal vez el más frecuente en lixiviación. La reacción de disolución ácida de las especies de cobre sulfuradas con iones férricos ( $Fe^{3+}$ ), corresponde a este caso. La lixiviación de minerales de baja ley, en las que el material estéril o ganga constituye la fracción mayoritaria, puede considerarse también en ese grupo. La "capa" que se forma representa el estéril del mineral, mientras la disolución se propaga hacia el interior de la partícula



**Figura N° 14:** Esquema de una reacción de lixiviación con formación de una capa porosa en el mineral.

El modelo planteado presenta 2 etapas adicionales a las 4 anteriormente descritas durante la reacción, que a continuación describimos

- **Etapa V:** Difusión del reactivo a través de la capa sólida producida por la reacción (producto poroso).
- **Etapa VI:** Transporte de masa de las especies solubles, productos de la reacción, a través de la capa sólida formada, hacia el seno de la solución.

### 3.3.2.3. Modelo matemático de la cinética

Como paso previo, podemos recurrir a Davis y Herst <sup>[6]</sup> para encontrar una definición de modelo matemático: "Un modelo matemático es cualquier sistema completo y compatible de ecuaciones (estructuras) matemáticas, diseñadas para que se correspondan con alguna entidad química, física, biológica, social, psicológica o conceptual, tal vez, incluso, otro modelo matemático". La ecuación matemática general utilizada para

describir la cinética de una reacción química es como se muestra:

$$v_i = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots \dots \dots \quad (5)$$

Donde  $v_i$  es la velocidad de reacción,  $k$  es la constante de velocidad de reacción,  $C$  es la concentración de reactantes y  $n$  es el orden de la reacción. En el caso de que exista sólo un reactante en solución, la ecuación 5 se puede simplificar de la siguiente manera:

$$v = -k \cdot C^n$$

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(CV)}{dt} = \frac{dC}{dt}$$

$$\therefore \frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \quad (6)$$

La ecuación 6 nos muestra que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del **reactante**, elevado al orden de la reacción. Esta expresión puede ser integrada para mostrar la evolución de la concentración con el tiempo para una cierta constante de velocidad y un cierto orden de reacción.

La mayoría de reacciones químicas en la lixiviación de minerales oxidados de cobre son de primer orden <sup>[12]</sup>. Si consideramos ello ( $n=1$ ), integramos la ecuación 6 así como se muestra:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = - \int_0^t k \cdot dt$$

$$\therefore C_{(t)} = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (7)$$

En la ecuación 7 observamos una constante "k", llamada constante de velocidad. Svante Arrhenius, en 1889 descubrió que la velocidad de las reacciones químicas aumenta con la temperatura, en una relación proporcional a la concentración de moléculas existentes.

La dependencia de la constante de velocidad de una reacción química con la temperatura a la que se lleva a cabo esta reacción es plasmada en un modelo matemático, llamado ecuación de Arrhenius, la que se muestra a continuación:

$$k_{(T)} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

Donde **K** es la constante de velocidad, **A** es la constante de Arrhenius, **R** es la constante de los gases, **E<sub>a</sub>** es la energía de activación y **T** es la temperatura. El mecanismo de reacción durante la etapa de lixiviación puede ser estudiado desde los conceptos de constante de velocidad (cinética) y energía de activación (E<sub>a</sub>). La energía de activación puede ser deducida, a partir del gráfico logaritmo natural de k (ln k) versus el inverso de la temperatura absoluta (1/T), tal como se muestra en la figura N° 15.

$$\therefore \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

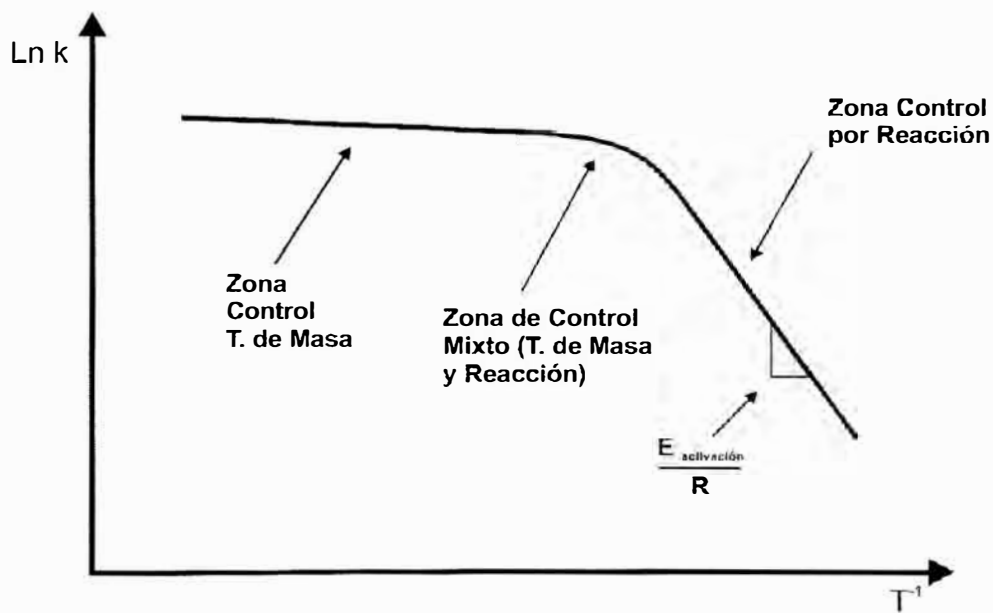
Analizando la figura N°15, es muy importante observar lo siguiente:

- Si se tiene una recta con pendiente muy pronunciada, esto quiere decir que un fenómeno de transferencia de carga o reacción química es el que controla la reacción química (**control**



químico).

- Si la pendiente es muy cercana a cero, entonces el control será más bien difusivo (**control difusional**).
- Si se tiene una zona con pendiente baja y luego más pronunciado será un control mixto.



**Figura N° 15:** Determinación de control de mecanismos, por medio del valor de energía de activación <sup>[25]</sup>.

Considerando los conceptos de tipos de control y el modelo cinético propuesto en la figura N° 14 durante una reacción química heterogénea, se puede determinar cuál es la etapa limitante de una reacción química estudiando el efecto de las variaciones de las condiciones experimentales en las cuales se desarrolla la reacción. Esto lo resumimos, tal como lo muestra la tabla N° 6.

<b>Pruebas experimentales para determinar la etapa limitante de una reacción heterogénea</b>			
<b>Factor</b>	<b>Resultado esperado</b>		
	<b>Control químico (Etapa III)</b>	<b>Control difusional (Etapa V)</b>	<b>Control por transferencia de masa (Etapa II)</b>
Energía de activación ( $E_a$ )	40 - 400 kJ/mol	5 - 20 kJ/mol	5 - 20 kJ/mol
Cambio de tamaño de partículas (D)	Si las partículas son no porosas, entonces $v \propto 1/D$ .	$v \propto 1/D^2$	$v \propto 1/D^\beta$ , donde: $1 < \beta < 2$
	Si las partículas son muy porosas, no influye.		

**Tabla N° 6:** Pruebas experimentales realizadas para evaluar cambios en la velocidad de reacción.

#### 3.3.2.4. Difusión

La difusión en fase homogénea es la etapa limitante más común en una reacción hidrometalúrgica. Básicamente, la difusión es un proceso de transferencia de masa que tiende a igualar concentraciones dentro de una fase. El potencial que provoca la difusión es el gradiente de concentración dentro de la fase, tal como, por ejemplo, el potencial que provoca la transferencia de calor es el gradiente de temperatura.

Cuando empieza una reacción, como por ejemplo el consumo de un reactante en la superficie de un sólido, un perfil de concentración se desarrolla poco a poco cerca de la interfase sólido - líquido.

Por ejemplo, en reacciones de disolución o precipitación de un sólido, la difusión a través de una zona adyacente a la interfase sólido - líquido puede ser controlante de la velocidad de reacción, respectivamente. En condiciones de agitación constante, el espesor de esta zona adyacente a la interface solido-liquido, permanece constante y pronto se obtiene una condición de estado estacionario en la cual la cantidad de material que entra en la zona es igual a la que deja la zona.

### **Primera ley de Fick**

Adolf Fick (1829 – 1901), por el año 1855 formula una ley cuantitativa en forma de ecuación diferencial que describe diversos casos de difusión de materia o energía en un medio en el que inicialmente no existe equilibrio químico o térmico.

La primera ley de Fick relaciona la cantidad de material que difunde por unidad de tiempo en una dirección perpendicular a un plano de referencia de área unitaria (J) con el gradiente de concentración (C) de este, a continuación se muestra la expresión matemática que gobierna dicha ley:

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

Donde **D** es el coeficiente de difusión y **X** es la dirección del transporte de masa.

### **Capa de difusión**

La capa de difusión es una delgada capa de líquido adyacente a la interfase sólido - líquido y que prácticamente se adhiere al sólido, debido a que es necesario que la velocidad de la solución sea nula en la interfase con el sólido. El transporte de masa de especies disueltas a través de esa capa de

líquido adherido al sólido se hace por difusión.

Walther Nerst, plantea una sugerencia simplificadora, se podría extrapolar la parte lineal de la gráfica (Figura N° 16) que representa la concentración en función de la distancia hasta que corte al valor correspondiente a la concentración en el seno de la disolución a cierta distancia ( $\delta$ ) de la interfase. De esta forma el gradiente de la concentración a  $x = 0$ , puede reemplazarse por:

$$J = -D \cdot \frac{c_0 - c_s}{\delta} \quad (9)$$

Por lo tanto, dentro de esta aproximación se puede considerar que la difusión se produce a través de una región paralela a la interfase, es decir, a través de la capa de difusión de Nerst, de espesor efectivo  $\delta$ .

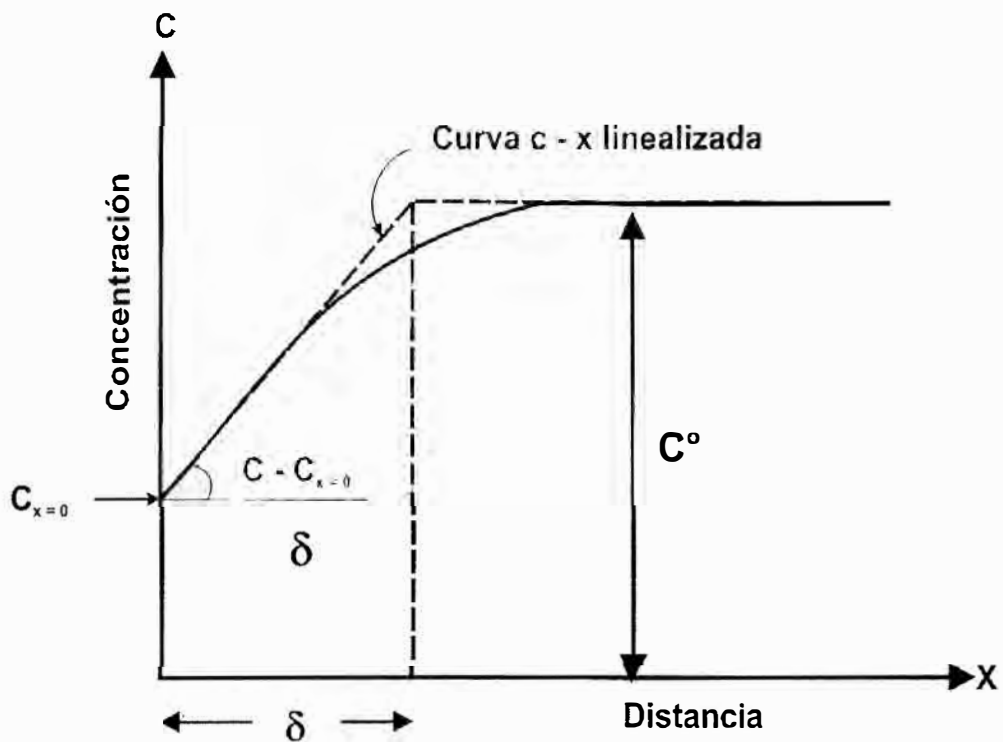


Figura N°16: Determinación de la capa de difusión de Nerst en la interfase <sup>[13]</sup>.

Si la etapa limitante es la difusión, entonces la especie llega a la superficie y se consume inmediatamente; su concentración es nula en la superficie del sólido ( $C_s=0$ ). Entonces la ecuación 9 se reduce a la siguiente expresión:

$$J = -D \cdot \frac{c}{\delta}$$

$$v = k \cdot C \quad , \text{ donde: } k = -\frac{D}{\delta} \quad (10)$$

En la ecuación 10,  $k$  es el coeficiente de transporte de masa equivalente a la constante de velocidad de una reacción de primer orden.

Eso es generalmente válido cuando las concentraciones de especies reactivas y productos son bajas <sup>[12]</sup>.

El flux de masa a través de la capa de difusión de Nerst puede ser aumentado considerando los siguientes factores:

- Reduciendo el espesor de la capa de difusión.
- Aumentando el gradiente de concentración, esto es aumentando la concentración de la solución (C).
- Aumentando la temperatura de la solución.
- Aumentando la superficie de contacto.

El espesor de la capa de difusión depende de la rugosidad del sólido, viscosidad de la solución, velocidad de agitación, grado de turbulencia y fuerzas de cizalle. El incremento del grado de turbulencia hace disminuir el espesor de la capa de difusión.

Así tenemos, una lixiviación en pilas la cual presenta muy poca agitación, tiene un espesor de capa de difusión mayor a 0,5mm; a diferencia de una lixiviación por agitación, tiene un espesor de capa de difusión

alrededor de 0,01mm.

Un aumento de temperatura no necesariamente aumenta la velocidad de un proceso global ya que, por ejemplo, la solubilidad de los gases disminuye con la temperatura.

#### **Difusión a través de lecho poroso**

La difusión a través de la capa de sólido que se va formando como producto de la reacción sobre el núcleo reaccionante y/o a través de la capa de partículas inertes es un factor importante en prácticamente todos los procesos heterogéneos. Cuando los poros son grandes, que es el caso que interesa en sistemas hidrometalúrgicos, es válida la ley de Fick expresada en este caso así:

$$J = -D_f \cdot \frac{dc}{dx} \quad , \quad \text{donde: } D_f = \frac{D \cdot \varepsilon}{\mathcal{T}}$$

Donde  $D_f$  es el coeficiente de difusión efectivo en medio poroso,  $D$  es el coeficiente de difusión en solución acuosa,  $\varepsilon$  es la porosidad del lecho y  $\mathcal{T}$  es la tortuosidad del lecho poroso.

Los valores de  $\varepsilon$  normalmente fluctúan entre 0 y 1, así como los valores de  $\mathcal{T}$  fluctúa entre 2 y 10.

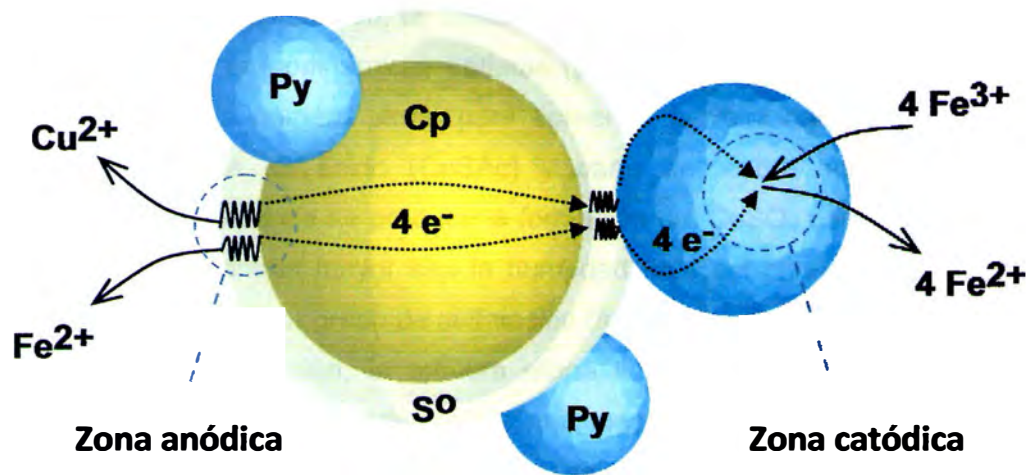
#### **3.3.2.5. Transporte de Masa en el seno de la solución**

Si el sistema es bien agitado, el transporte de masa es muy eficiente y no limita la velocidad de la reacción, entonces la solución se considera homogénea. Sin embargo, algunos procesos como la lixiviación en pila, no pueden siempre ser operados para mantener una solución homogénea.

### **3.3.2.6. Influencia de las características de las partículas**

La velocidad de reacción durante la lixiviación es influenciada por las partículas, principalmente por:

- La superficie de reacción aumenta cuando disminuye el tamaño de las partículas.
- El efecto de la forma de las partículas es poco importante en hidrometalurgia y muy difícil de modelar.
- La reactividad de los granos de minerales es fuertemente afectada por la orientación cristalina, inclusiones, dislocaciones e impurezas.
- La velocidad de cualquier reacción aumenta con la porosidad, ya que la difusión es más fácil y/o hay una mayor superficie de reacción.
- Cuando dos especies están en contacto eléctrico, el de potencial más electronegativo se va a disolver preferentemente en la solución (figura N°17).
- La presencia de otras especies en el mineral valioso, pueden eventualmente consumir los reactivos de lixiviación, disminuyendo sus concentraciones y la velocidad de reacción, como el caso de los carbonatos, los cuales consumen el ácido sulfúrico en la lixiviación del mineral oxidado de cobre.



**Figura N° 17:** Efecto galvánico en la disolución de calcopirita (C<sub>p</sub>) en contacto con pirita (P<sub>y</sub>) en una solución férrica, con formación de una capa de azufre elemental (S<sup>0</sup>)<sup>[7]</sup>.



#### 4. DESARROLLO DEL TEMA

Durante la aglomeración, la función del **ácido sulfúrico** y el **agua** es dar las condiciones termodinámicas óptimas (pH y potencial químico), tal como se estudio en la primera parte, para aumentar la velocidad de disolución del cobre soluble en ácido (CuSAc) y parte del cobre soluble en cianuro (CuSCN), en donde se produce la formación del  $\text{CuSO}_4$  como producto de la reacción. Mientras mayor sea la humedad final del mineral aglomerado, se consigue un mayor grado de sulfatación (formación de cristales de  $\text{CuSO}_4$ ).

Durante la lixiviación, la primera etapa llamada **Humectación** es la más importante y de ella depende las máximas concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  en el PLS. En esta etapa el ácido sulfúrico adicionado en la aglomeración disuelve el cobre y queda listo para la siguiente etapa llamada **Riego**.

La **actividad química** de la solución ácida lixivante utilizada en el riego es inversamente proporcional a la **fuerza iónica**, que a su vez la fuerza iónica es directamente proporcional a la concentración de los iones en solución. Estos conceptos termodinámicos se muestran en la siguiente gráfica expresados por la relación de Debye-Hückel.

**Actividad Química = Concentración. Coeficiente de Actividad**

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 - Ba\sqrt{I}}$$

Donde:

$\gamma_i$  : Coeficiente de actividad química del ion "i".

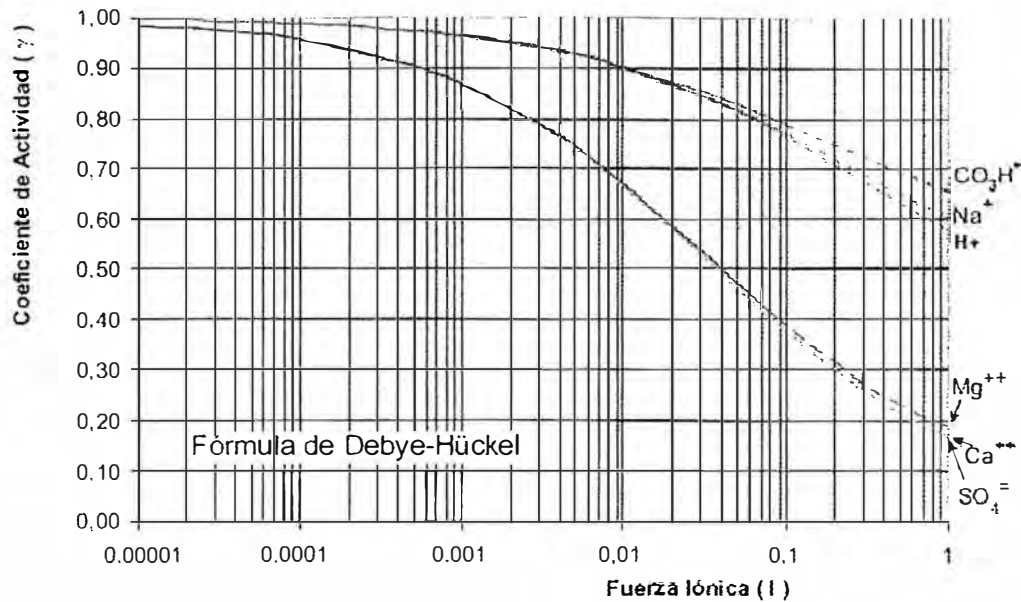
: Fuerza iónica

$m_i$  : Concentración del elemento i (mol/L).

$z_i$  : Carga del elemento i.

A,B : Constantes que dependen de la temperatura.

a : Constante que depende de cada ion (radio hidratado y carga del ion).



**Figura N° 18:** Coeficiente de Actividad Química de iones en solución en función de la Fuerza iónica.

De acuerdo a la figura N°18 podemos observar que a una menor concentración de iones disueltos en solución tendremos una mayor actividad química, el cual nos beneficia en una mayor capacidad de disolución del cobre (transferencia de masa por difusión)

Todo esto nos lleva a tener la siguiente hipótesis: **“Si determinamos la cantidad óptima de ácido sulfúrico y agua en la etapa de aglomeración, podemos disminuir la concentración de acidez libre en la solución lixivante para el mineral de trabajo, menor a 10gpl de acidez libre, siendo este el valor de operación normal, con ello conseguimos una mayor actividad química en la solución lixivante y una mayor capacidad de solubilizar los iones cúpricos**

En el presente trabajo de tesis vamos a utilizar la Metodología Experimental, por ser el que mejor resultado nos puede dar durante esta investigación y poder validar la hipótesis planteada en el párrafo anterior.

Bajo estos conceptos, vamos a realizar como primer paso, modelar matemáticamente los ratios de consumo de ácido sulfúrico y agua durante el proceso de aglomeración, utilizando la estequiometría y balances de materia.

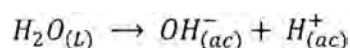
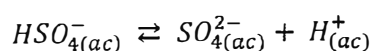
Como segundo paso, vamos a realizar pruebas de lixiviación en columnas a escala piloto, utilizando los mismos ratios y parámetros que en las pilas de lixiviación industrial, con el objetivo de medir las eficiencias de recuperación de cobre, el consumo de ácido sulfúrico y las impurezas solubilizadas en las soluciones de sulfato de cobre obtenidas.

#### 4.1 Modelo matemático del consumo de ácido sulfúrico y agua en el aglomerado

El cálculo de consumo de ácido sulfúrico se realiza actualmente a partir de las siguientes especies mineralógicas: Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) y Calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). De acuerdo al estudio mineralógico de muestras de cabeza por microscopía indica las siguientes especies mineralógicas presentes en mayor proporción: óxidos de hierro ( $\text{Fe}_m\text{O}_n$ ), crisocola ( $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), etc. Adicionalmente la presencia de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) en el mineral de cabeza. En el presente trabajo se considera todas las especies mineralógicas en función de los principales metales (Cu y Fe) y no metales ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

##### 4.1.1 Modelamiento matemático para el consumo de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):

El ácido sulfúrico es diprótico, se disocia en 2 partes donde la primera parte se comporta como un ácido fuerte y la segunda parte se comporta como un ácido débil. Veamos las 2 partes y considerando el principio de electroneutralidad modelaremos la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y del ión  $\text{H}^+$ .



De acuerdo al Balance Iónico y Principio de Electroneutralidad se tiene:

$$[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] \text{ y } [\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{HSO}_4^-] = C$$

$$K_a = \frac{[H^+]. [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}, \quad K_w = [OH^-]. [H^+]$$

Reemplazando obtenemos lo siguiente:

$$C + \frac{K_a \cdot C}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} = [H^+]$$

Resolviendo la ecuación tenemos:

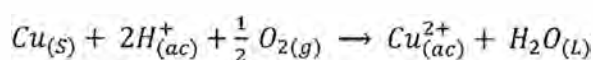
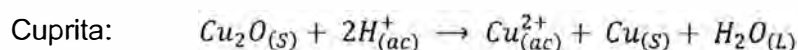
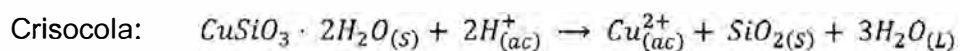
$$\Rightarrow C = \frac{[H^+]^2 - K_w}{[H^+] + K_a} \quad (11)$$

$$\Rightarrow [H^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4(K_w + C \cdot K_a)}}{2} \quad (12)$$

El consumo de ácido sulfúrico es debido a la disolución del cobre ( $Cu^{2+}$ ), disolución del hierro ( $Fe^{2+}$ ) y reacción de no metales ( $CO_3^{2-}$ ). A continuación analizaremos cada parte y su efecto en el consumo de ácido.

- **Efecto del Cobre Soluble en Ácido (%CuSAc):**

El consumo de ácido sulfúrico para disolver el cobre soluble en ácido ( $Cu^{2+}$ ) se obtiene a través de las reacciones químicas mostradas a continuación:



De acuerdo a la estequiometría de las reacciones se necesita 2 moles de  $H^+$  por cada mol de  $Cu^{2+}$ , entonces la

cantidad de moles de  $H^+$  para disolver el cobre en 1g de mineral es:

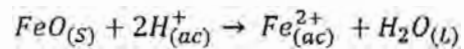
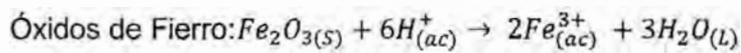
$$\text{Moles } H^+ = 2 \cdot \text{Moles } Cu^{2+} = 2 \cdot \frac{\text{Masa } Cu^{2+}}{63,5} = 2 \cdot \frac{\%CuSAc}{63,5 \cdot 100}$$

➔

$$\text{Moles } H^+ = \frac{\%CuSAc}{3175}$$

- **Efecto del Hierro:**

El consumo de ácido sulfúrico para disolver el hierro ( $Fe^{2+}$ ) se obtiene a través de las reacciones químicas mostradas a continuación:



De acuerdo a la estequiometría de las reacciones se tiene la siguiente expresión:

$$\text{Moles}_{H^+} = 3 \text{ Moles}_{Fe^{3+}} \rightarrow \text{Moles}_{Fe^{3+}} = \frac{\text{Moles}_{H^+}}{3}$$

$$\text{Moles}_{H^+} = 2 \text{ Moles}_{Fe^{2+}} \rightarrow \text{Moles}_{Fe^{2+}} = \frac{\text{Moles}_{H^+}}{2}$$

Luego:  $\%Fe_{ox} = \%Fe^{2+} + \%Fe^{3+}$

Entonces la cantidad de moles de  $H^+$  para disolver el hierro en 1g de mineral es:

$$\%Fe_{ox} = (\text{Masa}_{Fe^{2+}} + \text{Masa}_{Fe^{3+}}) \cdot 100$$

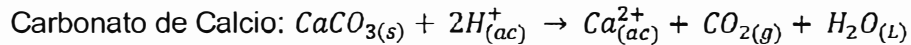
$$\%Fe_{ox} = (\text{Moles}_{Fe^{2+}} + \text{Moles}_{Fe^{3+}}) \cdot 56 \cdot 100$$

$$\%Fe_{ox} = \left( \frac{Moles_{H^+}}{2} + \frac{Moles_{H^+}}{3} \right) \cdot 56.100$$

$$\left| \quad Moles_{H^+} = \frac{6\%Fe_{ox}}{28\ 000} \quad \right|$$


- **Efecto del Carbonato:**

El consumo de ácido sulfúrico para reaccionar el carbonato de calcio se obtiene a través de las reacciones químicas mostradas a continuación:



De acuerdo a la estequiometría se necesita 2 moles de  $H^+$  por cada mol de  $CO_3^{2-}$ , entonces la cantidad de moles de  $H^+$  para disolver el carbonato en 1g de mineral es:

$$Moles\ H^+ = 2\ Moles\ CO_3^{2-} = \frac{2 \cdot Masa\ CO_3^{2-}}{60} = \frac{2 \cdot \%CO_3^{2-}}{60 \cdot 100}$$



$$\left| \quad Moles\ H^+ = \frac{\%CO_3^{2-}}{3\ 000} \quad \right|$$

- **Efecto de la ganga y especies no oxidadas:**

El comportamiento de la ganga se encuentra íntimamente ligado a las condiciones de acidez en las cuales se desarrolla el proceso. La sílice formada después de acondicionar la crisocola forma una superficie coloidal de sílice soluble, ocasionando retención de ácido sulfúrico en el ripio (material lixiviado).

La solubilidad del cobre, en menor grado a partir de los sulfuros de cobre y hierro, por acción del oxígeno disuelto en la solución lixivante durante la humectación, conlleva a un consumo de ácido sulfúrico adicional no contemplado en las reacciones anteriores.

Por las razones antes mencionadas, utilizaremos un factor de seguridad (f) que multiplica a la suma de los consumos antes calculados y determinamos las moles reales de ácido sulfúrico a consumir. Con ello nos aseguramos poder cumplir las condiciones electroquímicas discutidas en la sección 3.1 (Acondicionamiento de mineral) y evitar precipitaciones de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en las soluciones de percolación.

De acuerdo al análisis anterior obtenemos el modelo matemático final para el consumo de ácido sulfúrico en función de %CuSAc, %FeOx,  $\% \text{CO}_3^{2-}$  y f, así tenemos:

$$\text{Moles H}^+ = [\text{Moles (\%CuSAc)} + \text{Moles (\%FeOx)} + \text{Moles (\%CO}_3^{2-})] \times f$$

Reemplazando en la ecuación (11):

$$\text{Moles H}_2\text{SO}_4 = \frac{[\text{Moles H}^+]^2 - K_w}{[\text{Moles H}^+] + K_a}$$

Ahora calculamos el Ratio Ácido sulfúrico / Mineral con la pureza del ácido sulfúrico ( $\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ), quedando como sigue:

$$\text{Ratio (kg H}_2\text{SO}_4 / \text{TM Mineral)} = \frac{1000 \cdot \text{Moles H}_2\text{SO}_4 \cdot 98.100}{\% \text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{Ratio (kg H}_2\text{SO}_4 / \text{TM Mineral)} = \frac{98000 \cdot \text{Moles H}_2\text{SO}_4}{\% \text{H}_2\text{SO}_4}$$

#### 4.1.2 Modelamiento matemático para el consumo de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ):

En el tambor aglomerador ingresa mineral proveniente de la Chancadora primaria con una humedad propia ( $\% \text{H}_i$ ). Durante el proceso de formación del aglomerado se agrega agua y ácido sulfúrico con lo que obtenemos un mineral aglomerado con una humedad final ( $\% \text{H}_f$ ). En la figura N°19, se muestra un diagrama que nos ayuda a determinar la cantidad de agua requerida en la aglomeración.

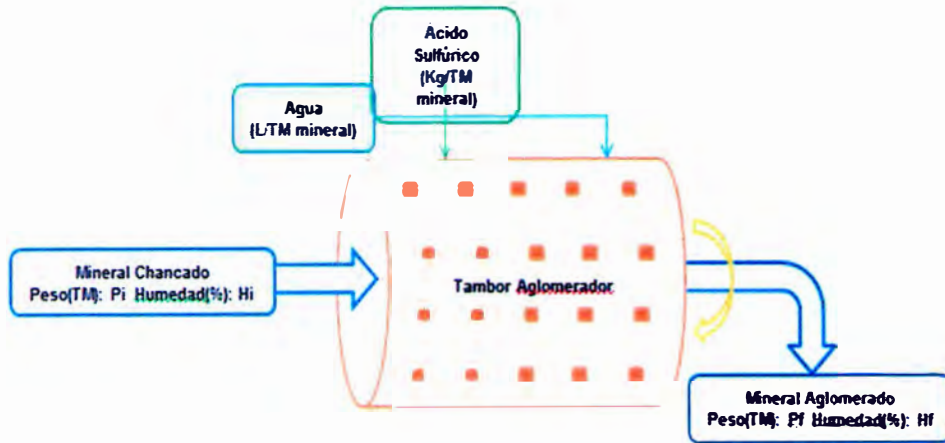


Figura N°19: Diagrama de ingresos y salidas en un tambor Aglomerador.

De acuerdo al diagrama mostrado realizaremos un **Balance de Agua en el Tambor Aglomerador**, así tenemos:

$$\text{Masa H}_2\text{O}_{(i)} + \text{Agua} = \text{Masa H}_2\text{O}_{(f)}$$

$$P_{(i)} \cdot \%H_i + \text{Agua} = P_{(f)} \cdot \%H_f$$

$$\frac{P_{(seco)}}{1 - \%H_i} \cdot \%H_i + \text{Agua} = \frac{P_{(seco)}}{1 - \%H_f} \cdot \%H_f$$

$$\text{Agua} = P_{(seco)} \cdot \left( \frac{\%H_f}{1 - \%H_f} - \frac{\%H_i}{1 - \%H_i} \right)$$

$$= \frac{P_{(seco)}}{1 - \%H_i} \cdot \left( \frac{\%H_f}{1 - \%H_f} - \frac{\%H_i}{1 - \%H_i} \right) \cdot (1 - \%H_i)$$

$$\text{Agua} = P_{(i)} \cdot \left[ \frac{\%H_f \cdot (1 - \%H_i)}{1 - \%H_f} - \%H_i \right] = P_{(i)} \cdot \frac{\%H_f - \%H_i}{1 - \%H_f}$$



$$\text{Ratio (L Agua / TM Mineral)} = 1000 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\%H_f - \%H_i}{1 - \%H_f}$$



#### 4.1.3 Programación del modelo matemático:

El modelo matemático obtenido puede calcular los ratios de consumo tanto para el ácido sulfúrico como el agua, y tiene variables de entrada, variables de salida y constantes. Dentro de las constantes tenemos la constante de acidez ( $K_a$ ), la constante de disociación de agua ( $K_w$ ) y la densidad del agua ( $\rho_{H_2O}$ ), las cuales dependen de la temperatura (ver anexo 8.6). Para nuestros cálculos experimentales vamos a tomar los valores a una temperatura de 293,15k (20°C), siendo esta la temperatura de trabajo en planta, así como se muestra:

$$K_a = 0,0102 \quad , \quad K_w = 0,681 \times 10^{-14} \quad \text{y} \quad \rho_{H_2O} = 0,9982 \text{ g/mL}$$

En este modelo matemático, las variables de entrada son: %CuSAc, %FeOx, %CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>f, %H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %H<sub>i</sub> y %H<sub>f</sub>. Las variables de salida son: Ratio de consumo de Ácido sulfúrico y Ratio de consumo de Agua.

En este trabajo de tesis nos apoyaremos en un lenguaje de programación similar al Visual Basic, llamado Microsoft VBA (Visual Basic for applications), es el lenguaje de macros de Microsoft Visual Basic que se utiliza para programar aplicaciones Windows y que se incluye en varias aplicaciones Microsoft.

Este software permite a usuarios y programadores ampliar la funcionalidad de programas de Microsoft Office. Su utilidad principal es automatizar tareas cotidianas, así como crear aplicaciones y servicios de bases de datos para el escritorio.

Con esta herramienta se procedió a crear el programa cuyo nombre es "Aglomeración". El código fuente de dicho programa se muestra en el Anexo 8.1 y a continuación se muestra un ejemplo de cálculo, utilizando el programa.

Datos: %CuSAc = 0,46 ; %FeOx = 0,36 ; %CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 2,01; f = 1,57  
% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 98,61 ; %H<sub>i</sub> = 3,41 ; %H<sub>f</sub> = 7,50

Insertamos los datos en el programa y tenemos los ratios calculados a continuación:

The screenshot shows a software window titled 'AGLOMERACIÓN' from the 'Universidad Nacional de Ingeniería'. It displays the following data:

Cálculo de Ácido Sulfúrico en la Aglomeración	
CuSAc (%) :	0.46
FeOx (%) :	0.36
Carbonatos (%) :	2.01
Pureza de H2SO4 (%) :	98.61
Factor de Seguridad:	1,57
<b>Ratio de Ácido (Kg/TM)</b>	<b>15,34</b>

Cálculo de Agua en la Aglomeración	
Humedad Inicial (%) :	3.41
Humedad Final (%) :	7.50
<b>Ratio de Agua (L/TM)</b>	<b>44,22</b>

At the bottom, there are three buttons: 'ÁCIDO' (yellow), 'AGUA' (yellow), and 'EXIT' (cyan).

**Figura N°20:** Resultados del programa “Aglomeración” con los datos mostrados

Los resultados calculados por el programa mostrados en la figura N°20 son los siguientes:

$$\text{Ratio de Ácido (Kg/TM)} = 15,34$$

$$\text{Ratio de Agua (L/TM)} = 44,22$$

Estos resultados son usualmente usados en el proceso de aglomeración de minerales oxidados de cobre durante la operación rutinaria. En la sección “Análisis de los Resultados”, comparamos los resultados obtenidos con el programa y los datos reales obtenidos de planta.

#### 4.2 Diseño de pruebas experimentales

Para obtener los datos experimentales que nos ayuden en la optimización de los procesos, vamos a trabajar con muestras minerales provenientes de la planta de chancado, las cuales contienen cobre e impurezas. Ahora vamos a definir 4 tipos de soluciones de riego, cuya

principal variable es la concentración de acidez libre, siendo estas 2 gpl, 4 gpl, 6 gpl y 8 gpl.

Con estas variaciones, tenemos que desarrollar un total de 4 experimentos en las columnas de lixiviación, en donde el mineral oxidado de cobre va a ser aglomerado y curado de acuerdo a los ratios de consumo calculados por el programa "Aglomeración".

Una vez concluido las pruebas de lixiviación en columnas, el estudio será complementado con el análisis químico de los ripios lixiviados.

Durante todo el proceso experimental se realiza la toma de muestras líquidas, tanto de riego como de percolación, las cuales son analizadas en el Laboratorio Químico de la planta.

El período de preparación y puesta en marcha tuvo una duración de 34 días, cuyo cronograma de actividades para la ejecución de las pruebas experimentales se muestra en el Anexo 8.2 al final del texto.

#### **4.2.1 Materiales y Equipos:**

Los minerales de muestra han sido colectados desde la chancadora primaria con ayuda de una carretilla de aproximadamente 100kg de muestra. Para la clasificación del material se hace uso de un Rotap o clasificador vibratorio, realizándose la distribución con mallas ASTM +3/4, +1/2, +3/8, +1/4, +M10 y ciego.

Para regar la solución lixiviante se utilizará bombas dosificadoras, las cuales permiten regular flujos constantes durante todo un ciclo de riego que será equivalente a 2,2 mL/min.

Para los análisis de soluciones se han utilizado métodos por volumetría e instrumental (absorción atómica – Perkin Elmer 3300), la preparación de diluciones se han realizado con material de vidrio (fiolas).

#### **4.2.2 Métodos generales de experimentación**

- **Preparación de muestras:**

El mineral de trabajo se obtuvo durante un muestreo de 24 horas, en la línea de chancado primario. La muestra tomada tiene alrededor de 80kg de mineral chancado, con ello nos aseguramos de tener una muestra representativa de mineral

oxidado de cobre, ya que durante el día, el área de mina abastece un nuevo lote de material extraído de Mina Cuajone.

La muestra tomada fue caracterizado por: peso, análisis granulométrico, humedad del mineral y ley de cabeza, cuyos resultados se muestran en la tabla N°7 a continuación:

<b>Caracterización de mineral oxidado de cobre chancado</b>							
<b>Malla</b>	<b>3/4</b>	<b>1/2</b>	<b>3/8</b>	<b>1/4</b>	<b>10</b>	<b>-10</b>	<b>Total</b>
<b>Peso (kg)</b>	7,0	14,6	8,6	7,6	16,9	25,8	80,5
<b>Distribución (%)</b>	8,7	18,1	10,7	9,4	21,0	32,1	100,0
<b>Análisis químico</b>	<b>%CuT</b>	<b>%CuSAc</b>	<b>%CuSCN</b>	<b>%CO<sub>3</sub></b>	<b>%FeT</b>	<b>%FeOx</b>	<b>%Humedad</b>
	0,485	0,283	0,047	1,800	3,700	0,360	3,405

**Tabla N°7:** Caracterización de la muestra de mineral oxidado de cobre tomado de la chancadora primaria.

Con dicho material, se prepararon 4 muestras de trabajo, 1 muestra para análisis y 1 muestra de testigo. Dichas muestras se prepararon en función del análisis granulométrico, siendo representativas con respecto a los diferentes tamaños de partícula contenidos en el mineral. Las muestras fueron codificadas de acuerdo a los cuatro tipos de riego que se utiliza, y el peso de cada muestra de trabajo se muestra en la tabla N°8

<b>Mineral chancado</b>	<b>Tipo de solución lixivante (riego)</b>			
	<b>[H<sup>+</sup>] = 2 gpl</b>	<b>[H<sup>+</sup>] = 4 gpl</b>	<b>[H<sup>+</sup>] = 6 gpl</b>	<b>[H<sup>+</sup>] = 8 gpl</b>
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>M</b>	16.1125	16.1154	16.1140	16.1137

**Tabla N°8:** Matriz de muestras de trabajo preparadas y sus pesos respectivos.

Las 4 muestras de trabajo preparadas, fueron aglomeradas con ácido sulfúrico concentrado y agua industrial. Para este propósito utilizaremos el programa “Aglomeración” con el cual calcularemos los ratios de consumo de ácido sulfúrico y agua industrial, considerando el análisis químico del mineral mostrado en la tabla N°7, con un factor de seguridad de 1,57, 10% de humedad final del aglomerado y 98,63% de pureza en el ácido sulfúrico. En la tabla N°9 se muestra los ratios calculados con el programa para el mineral chancado, también las cantidades calculadas de volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> industrial y volumen de agua industrial a utilizar, considerando 1,82 g/mL la densidad del ácido sulfúrico y el peso de cada muestra.

Mineral chancado (g)	Ratios de consumo		Cantidad promedio para aglomeración	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TM mineral)	Agua (L/TM mineral)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	Agua (mL)
M	12.8	73.3	114	1181

**Tabla N°9:** Cálculo de los Ratios de consumo en el aglomerado mediante el programa “Aglomeración”.

- **Preparación de soluciones lixiviantes:**

Para cada prueba necesitamos preparar 20L de solución de riego, por cada tipo de riego. Las soluciones fueron preparadas considerando la densidad de ácido sulfúrico 1.82 g/ml y una pureza de 98.63%, en la tabla N°10 se muestran las cantidades para preparar y la concentración real medida por análisis volumétrico.

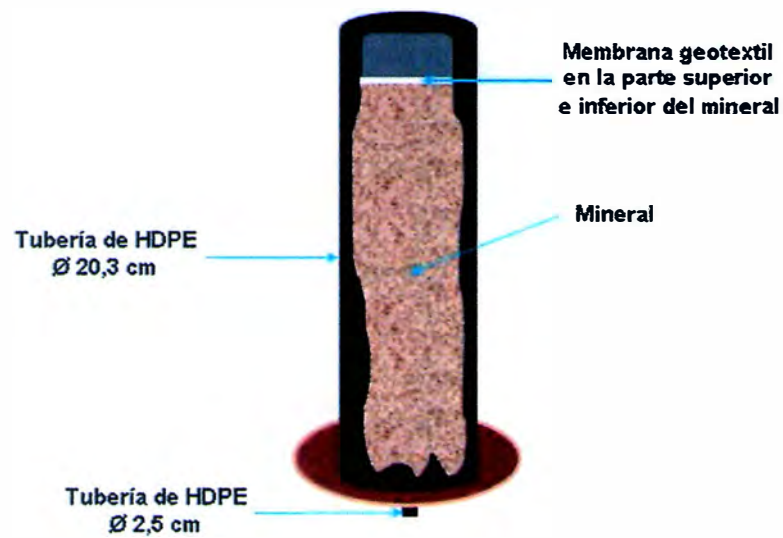
Riego	[H <sup>+</sup> ] (gpl)	Volumen (L)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	Agua (L)	[H <sup>+</sup> ] final (gpl)
1	2	20	22	20	2.019
2	4	20	45	20	4.011
3	6	20	67	20	6.012
4	8	20	89	20	8.004

**Tabla N°10:** Cantidades de ácido sulfúrico y agua para preparar 20 L de solución de riego.

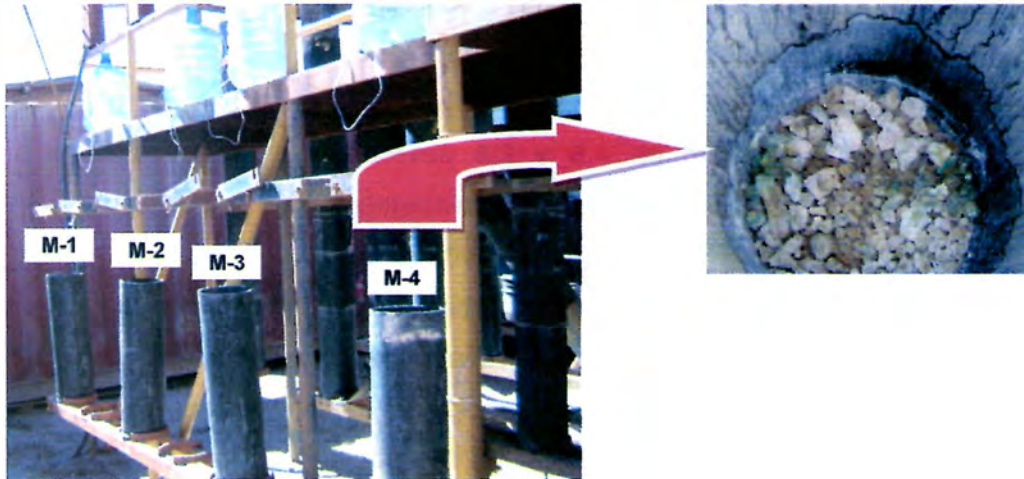
- **Prueba de lixiviación en columnas:**

Se fabricaron 4 columnas de 80cm de altura con 8 pulgadas de diámetro con material HDPE, tal como se muestra en la figura N°21, en las cuales se ingresó material aglomerado bajo las mismas condiciones. La prueba de lixiviación en columna, consistió en alimentar solución lixivante a un determinado flujo sobre la superficie del mineral, la percolación se recibe en la base de la columna como solución cargada o PLS, la cual es analizada diariamente para la recolección de datos.

Luego de cargar a las respectivas columnas, se inicia la Humectación de las muestras dentro de la columna, por un período de 90min a una tasa de riego de 4L/h.m<sup>2</sup> (2.2ml/min) y reposo por el resto del día, así durante 3 días. Luego del cual se inicia el riego por espacio de 6 días, tiempo en el cual se alcanza concentraciones mínimas de Cu<sup>2+</sup> en la percolación. En la figura N°22, se muestra la disposición física de las columnas soportadas en una estructura de fierro sobre el terreno.



**Figura N°21:** Esquema de una columna de lixiviación fabricado en material HDPE.



**Figura N°22:** Disposición de las columnas durante las pruebas de lixiviación.

- Control de pruebas de lixiviación en columnas:**

Las pruebas de lixiviación en columnas fueron controladas en base al registro de los principales parámetros o variables, tanto en la entrada como en la salida, en un formato de recopilación de datos. Los

criterios de control utilizados fueron los siguientes: Mantener el flujo de riego en 2,2mL/min y verificar el aumento de la concentración de cobre en las soluciones de percolación durante la etapa de lixiviación.

- **Análisis químico de muestras:**

Durante la ejecución de las pruebas se tomaron 2 tipos de muestras: sólidas y líquidas; principalmente muestra de cabeza (mineral), muestra de ripios (mineral lixiviado) y muestra de percolaciones (PLS) para su análisis respectivo al Laboratorio Químico de planta.

Las muestras sólidas fueron analizadas por contenido de cobre total, cobre soluble en ácido, cobre soluble en cianuro, carbonatos, fierro total y fierro oxidado.

El análisis de las muestras líquidas se realizó por métodos instrumentales (absorción atómica) y volumétricos (titulación), determinando el contenido de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), fierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) y acidez libre ( $\text{H}^+$ ). En los anexos 8.3 y 8.4 se muestra el procedimiento para determinar la concentración de cobre y acidez libre, respectivamente.

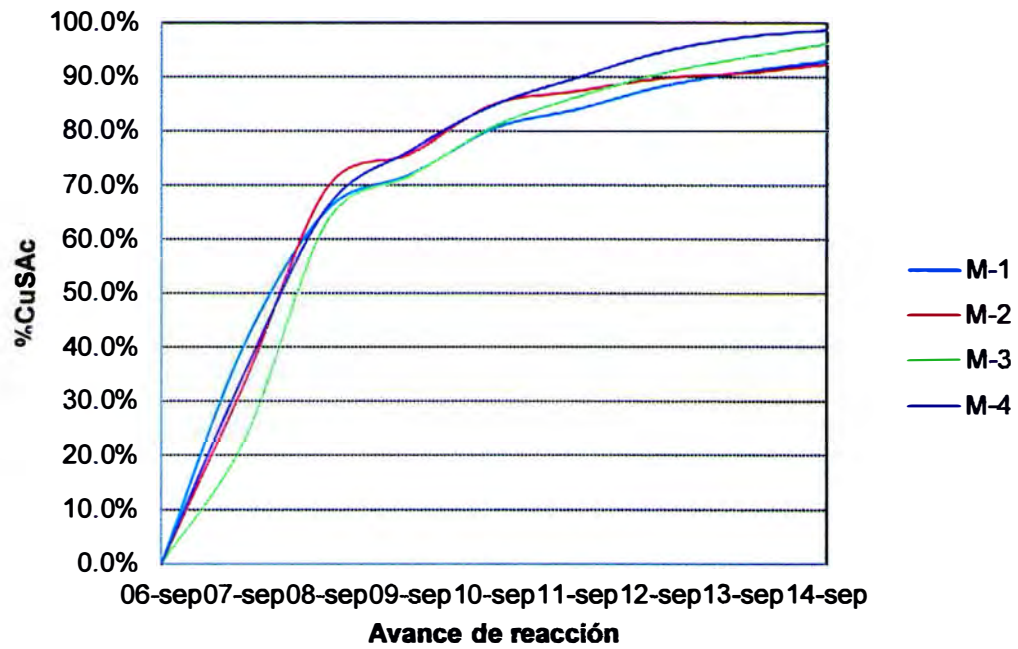
#### 4.3 **Discusión de resultados:**

En esta sección, analizaremos los resultados obtenidos por análisis químicos a las soluciones de percolación (líquidos) y los ripios de lixiviación (sólidos).

##### 4.3.1 **Análisis de resultados en las percolaciones:**

Los resultados obtenidos por cada prueba de lixiviación en columna son mostrados en las tablas N° 11, 12, 13 y 14, para las muestras M-1, M-2, M-3 y M-4 respectivamente. Con dichos resultados elaboramos un gráfico, mostrado en la figura N°23, donde nos muestra que la mayor recuperación de cobre soluble (%CuSAc) es obtenido en la muestra M-4, la cual fue lixiviada con una acidez libre de 8 gpl, seguido por la muestra M-3, la cual fue lixiviada con una acidez libre de 6 gpl.





**Figura N°23:** Análisis de la recuperación de cobre soluble en ácido en las percolaciones (PLS).

COLUMNA M-1 / Riego [H <sup>+</sup> ] = 2gpl													
Fecha	Volumen de Percolación (L)	Análisis de Percolación					Cobre Extraído (g)	Fierro Extraído (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> acumulado en PLS (g)	% Extracción FeT	% Extracción CuSAc	Ratio [Cu <sup>2+</sup> ]/[H <sup>+</sup> ]	Ratio [Cu <sup>2+</sup> ]/[FeT]
		[Cu <sup>2+</sup> ] (gpl)	[H <sup>+</sup> ] (gpl)	[FeT] (gpl)	[Fe <sup>2+</sup> ] (gpl)	[Fe <sup>2+</sup> ]/[Fe <sup>3+</sup> ]							
06-sep	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000%	0,000%	-	-
07-sep	1,600	11,170	11,090	4,750	1,010	0,270	17,872	7,600	17,744	1.320%	40.576%	1,007	2,352
08-sep	1,210	9,080	5,830	3,430	0,760	0,285	10,987	4,150	24,798	2.040%	65.520%	1,557	2,647
09-sep	0,720	3,990	4,280	1,000	0,510	1,041	2,873	0,720	27,880	2.165%	72.042%	0,932	3,990
10-sep	1,770	2,090	2,240	0,450	0,300	2,000	3,699	0,797	31,845	2.304%	80.441%	0,933	4,644
11-sep	1,250	1,250	1,170	0,300	0,200	2,000	1,563	0,375	33,307	2.369%	83.989%	1,068	4,167
12-sep	2,040	0,900	0,970	0,350	0,300	6,000	1,836	0,714	35,286	2.493%	88.157%	0,928	2,571
13-sep	2,030	0,600	1,070	0,200	0,150	3,000	1,218	0,406	37,458	2.563%	90.922%	0,561	3,000
14-sep	1,830	0,490	1,060	0,250	0,200	4,000	0,897	0,458	39,398	2.643%	92.958%	0,462	1,960

**Tabla N°11:** Resultados de los análisis químicos de las percolaciones, balance de cobre y fierro para la muestra M-1.

COLUMNA M-2 / Riego [H <sup>+</sup> ] = 4gpl													
Fecha	Volumen de Percolación (L)	Análisis de Percolación					Cobre Extraído (g)	Fierro Extraído (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> acumulado en PLS (g)	% Extracción FeT	% Extracción CuSAc	Ratio [Cu <sup>2+</sup> ]/[H <sup>+</sup> ]	Ratio [Cu <sup>2+</sup> ]/[FeT]
		[Cu <sup>2+</sup> ] (gpl)	[H <sup>+</sup> ] (gpl)	[FeT] (gpl)	[Fe <sup>2+</sup> ] (gpl)	[Fe <sup>2+</sup> ]/[Fe <sup>3+</sup> ]							
06-sep	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000%	0.000%	-	-
07-sep	0.695	21.140	17.500	5.650	1.720	0.438	14.692	3.927	12.163	0.682%	33.351%	1.208	3.742
08-sep	2.585	6.180	4.180	2.930	0.660	0.291	15.975	7.574	22.968	1.997%	69.614%	1.478	2.109
09-sep	1.175	2.340	3.400	0.660	0.350	1.129	2.750	0.776	26.963	2.131%	75.855%	0.688	3.545
10-sep	5.695	0.700	2.430	0.450	0.300	2.000	3.987	2.563	40.802	2.576%	84.905%	0.288	1.556
11-sep	2.155	0.500	2.530	0.300	0.200	2.000	1.078	0.647	46.254	2.689%	87.350%	0.198	1.667
12-sep	2.090	0.500	1.950	0.300	0.250	5.000	1.045	0.627	50.329	2.797%	89.723%	0.256	1.667
13-sep	0.880	0.500	2.040	0.350	0.300	6.000	0.440	0.308	52.125	2.851%	90.721%	0.245	1.429
14-sep	1.500	0.490	1.940	0.500	0.400	4.000	0.735	0.750	55.035	2.981%	92.390%	0.253	0.980

Tabla N°12: Resultados de los análisis químicos de las percolaciones, balance de cobre y fierro para la muestra M-2.

COLUMNA M-3 / Riego [H <sup>+</sup> ] = 6gpl													
Fecha	Volumen de Percolación (L)	Análisis de Percolación					Cobre Extraído (g)	Fierro Extraído (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> acumulado en PLS (g)	% Extracción FeT	% Extracción CuSAc	Ratio [Cu <sup>2+</sup> ]/[H <sup>+</sup> ]	Ratio [Cu <sup>2+</sup> ]/[FeT]
		[Cu <sup>2+</sup> ] (gpl)	[H <sup>+</sup> ] (gpl)	[FeT] (gpl)	[Fe <sup>2+</sup> ] (gpl)	[Fe <sup>2+</sup> ]/[Fe <sup>3+</sup> ]							
06-sep	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000%	0.000%	-	-
07-sep	0.960	10.470	10.310	5.350	1.110	0.262	2.722	1.391	2.681	0.892%	22.818%	1.016	1.957
08-sep	2.135	8.380	6.610	4.290	0.910	0.269	17.891	9.159	16.793	2.482%	63.434%	1.268	1.953
09-sep	1.120	3.290	4.280	1.260	0.510	0.680	3.685	1.411	21.587	2.727%	71.799%	0.769	2.611
10-sep	2.000	1.990	2.530	0.910	0.400	0.784	3.980	1.820	26.647	3.043%	80.834%	0.787	2.187
11-sep	2.000	1.200	3.110	0.710	0.350	0.972	2.400	1.420	32.867	3.290%	86.282%	0.386	1.690
12-sep	2.380	0.800	2.720	0.510	0.400	3.636	1.904	1.214	39.340	3.501%	90.605%	0.294	1.569
13-sep	1.880	0.700	3.600	0.610	0.350	1.346	1.316	1.147	46.108	3.700%	93.592%	0.194	1.148
14-sep	1.940	0.590	3.300	0.560	0.300	1.154	1.145	1.086	52.510	3.888%	96.191%	0.179	1.054

**Tabla N°13:** Resultados de los análisis químicos de las percolaciones, balance de cobre y fierro para la muestra M-3.

COLUMNA M-4 / Riego [H <sup>+</sup> ] = 8gpl													
Fecha	Volumen de Percolación (L)	Análisis de Percolación					Cobre Extraído (g)	Fierro Extraído (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> acumulado en PLS (g)	% Extracción FeT	% Extracción CuSAc	Ratio [Cu <sup>2+</sup> ]/[H <sup>+</sup> ]	Ratio [Cu <sup>2+</sup> ]/[FeT]
		[Cu <sup>2+</sup> ] (gpl)	[H <sup>+</sup> ] (gpl)	[FeT] (gpl)	[Fe <sup>2+</sup> ] (gpl)	[Fe <sup>2+</sup> ]/[Fe <sup>3+</sup> ]							
06-sep	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000%	0.000%	-	-
07-sep	0.845	18.350	15.950	9.190	1.620	0.214	15.506	7.766	13.478	1.348%	35.201%	1.150	1.997
08-sep	2.180	6.230	6.810	3.230	0.710	0.282	13.581	7.041	28.324	2.571%	66.034%	0.915	1.929
09-sep	1.650	2.790	5.350	1.310	0.510	0.638	4.604	2.162	37.151	2.946%	76.484%	0.521	2.130
10-sep	1.840	1.980	4.680	1.110	0.400	0.563	3.643	2.042	45.762	3.301%	84.755%	0.423	1.784
11-sep	1.950	1.150	5.060	1.010	0.400	0.656	2.243	1.970	55.629	3.643%	89.846%	0.227	1.139
12-sep	2.600	0.800	4.960	0.860	0.400	0.870	2.080	2.236	68.525	4.031%	94.568%	0.161	0.930
13-sep	2.070	0.600	5.930	0.910	0.400	0.784	1.242	1.884	80.800	4.358%	97.388%	0.101	0.659
14-sep	0.985	0.600	7.100	1.010	0.500	0.980	0.591	0.995	87.794	4.531%	98.729%	0.085	0.594

**Tabla N°14:** Resultados de los análisis químicos de las percolaciones, balance de cobre y fierro para la muestra M-4.

El contenido de hierro total en las percolaciones es perjudicial para el proceso de electrodeposición de cobre posterior, analicemos a partir de la figura N°24, donde la menor recuperación de hierro se logra en la prueba M-1, la cual fue lixiviada con una acidez libre de 2 gpl y la mayor recuperación de hierro se logra en la prueba M-4, la cual fue lixiviada con una acidez libre de 8 gpl.

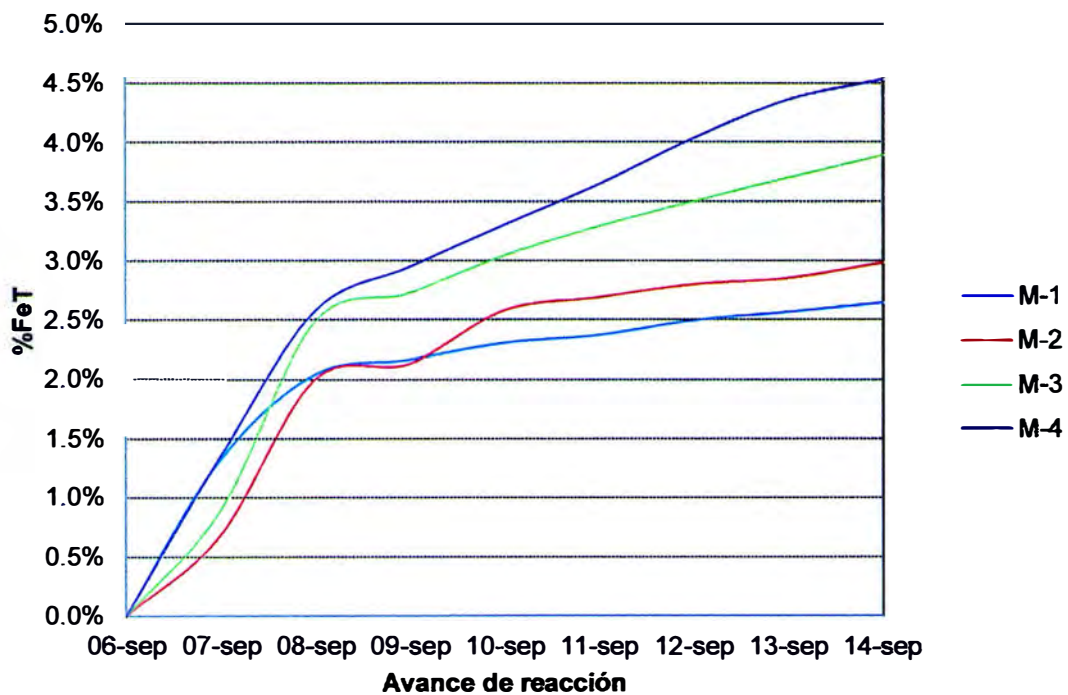


Figura N°24: Análisis de la recuperación de hierro total en las percolaciones (PLS).

La cantidad de ácido sulfúrico libre presente en las soluciones de percolación (PLS), es aquella que no se utilizó para solubilizar mayor cantidad de cobre soluble en ácido presente en el mineral aglomerado, este factor es analizado en la figura N°25, donde la mayor cantidad de ácido sulfúrico libre se obtuvo en la prueba M-4 y la menor en la prueba M-1, en un principio debido a la menor concentración de ácido sulfúrico libre en la solución de riego.

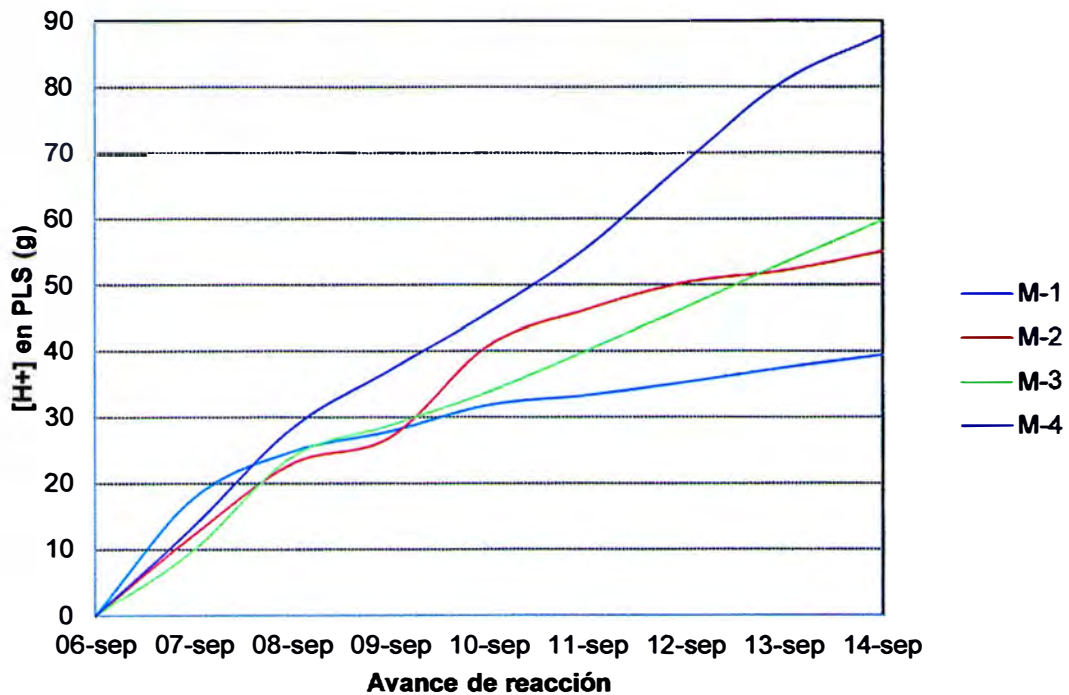


Figura N°25: Análisis de la cantidad de  $H_2SO_4$  libre presente en las percolaciones (PLS).

Por último, analizaremos la relación  $[Cu^{2+}]/[FeT]$  de las soluciones de riego utilizadas durante el proceso de lixiviación, mostrados en la figura N°26, donde la solución de riego con 2 gpl presenta el mayor grado de relación  $[Cu^{2+}]/[FeT]$ , comparado con la solución de riego con 8 gpl, siendo esta última de menor grado.

Estos resultados nos confirman la hipótesis planteada sobre la actividad química en las soluciones lixiviantes y su capacidad de solubilizar la mayor cantidad de cobre en un proceso de aglomeración y lixiviación de minerales oxidados de cobre. Pero aún nos queda una duda, no podemos determinar cuál es la concentración óptima de ácido sulfúrico libre en la solución de riego, porque hay más de un factor que influye sobre el proceso de lixiviación. Para poder saber cuál es la concentración óptima, en la **sección 4.4** vamos a evaluar económicamente las 4 pruebas y determinaremos cual es la concentración óptima.

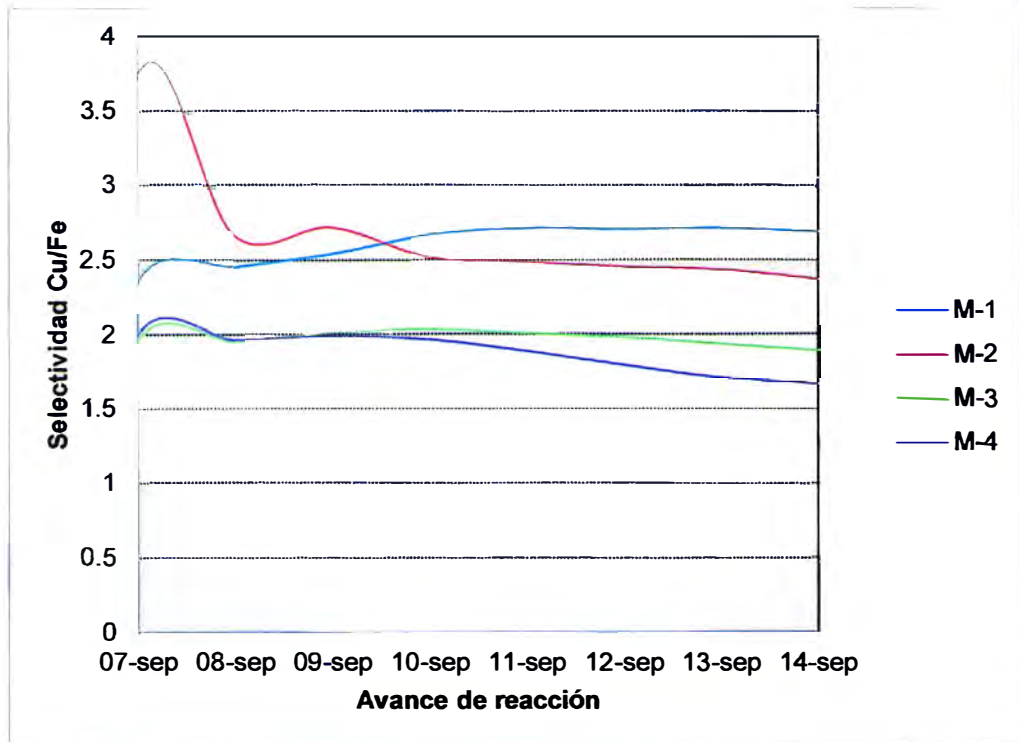


Figura N°26: Análisis de la selectividad Cu/Fe por cada solución de riego.

#### 4.3.2 Análisis de resultados en los rípios lixivados:

Los rípios fueron enjuagados y secados, los resultados de análisis químicos de las muestras enviadas al laboratorio se muestra en la tabla N°15, donde podemos notar que el índice de cobre insoluble (INS) en promedio es de 0,469 o 46,9% de cobre insoluble con respecto al cobre total. Esto nos indica la presencia de especies mineralógicas que contienen cobre, pero no pueden ser lixiviadas, esto debido a que el potencial químico requerido ( $E_{req}$ ) es mucho menor que el potencial químico disponible ( $E_{dis}$ ) en el lecho.



Item	%CuT	%CuSAc	ISAC	%CuSCN	ISCN	%CuINS	INS
M	0.485	0.283	0.584	0.047	0.097	0.155	0.320
M-1	0.252	0.091	0.361	0.048	0.190	0.113	0.448
M-2	0.179	0.053	0.296	0.034	0.190	0.092	0.514
M-3	0.164	0.059	0.360	0.035	0.213	0.070	0.427
M-4	0.174	0.048	0.276	0.041	0.236	0.085	0.489

**Tabla N°15:** Resultados del Análisis de Ripios y los índices de solubilidad.

#### 4.3.3 Resumen de Pruebas de lixiviación en columnas

A continuación, en la tabla N°16 mostramos en resumen los parámetros de cada etapa, durante la ejecución de las 4 pruebas de lixiviación en columnas realizadas.

#### 4.4 Evaluación económica

Las pruebas de lixiviación en columnas han requerido varios materiales e insumos, donde la principal variable es el ácido sulfúrico. A continuación, vamos a calcular los costos efectivos del ácido sulfúrico y determinar cuál es la concentración óptima en la solución de riego, así como también el ahorro generado por el consumo óptimo del ácido sulfúrico.

##### 4.4.1 Ratios de costos de ácido sulfúrico

De acuerdo a los datos proporcionados en las tablas anteriores, por cada prueba realizada, vamos a calcular el costo efectivo de ácido sulfúrico (Tabla N°17) utilizado en cada prueba con relación al cobre fino extraído, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Ácido efectivo} = \text{Ácido(lixiviación)} + \text{Ácido(acondicionamiento)} - \text{Ácido(PLS)} \\ - \text{Ácido(fierro)}$$

DESCRIPCION	UNIDAD	PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNA			
		M	M	M	M
<b>MINERAL</b>					
Húmedo Cargado en la Columna	k	16.113	16.115	16.114	16.114
Humedad Natural del Mineral	%	3.405	3.405	3.405	3.405
Seco Cargado en la Columna	k	15.564	15.567	15.565	15.565
Granulometría	% -m 1/2"	73.2	73.2	73.2	73.2
	% -m 10	32.1	32.1	32.1	32.1
<b>ANÁLISIS QUÍMICO</b>					
Ley de Cobre Total	%	0.485	0.485	0.485	0.485
Ley de CuSAc	%	0.283	0.283	0.283	0.283
Ley de CuSCN	%	0.047	0.047	0.047	0.047
Ley de Carbonatos	%	1.800	1.800	1.800	1.800
ISAC	%	58.4	58.4	58.4	58.4
ISCN	%	9.7	9.7	9.7	9.7
IST	%	68.0	68.0	68.0	68.0
INS	%	32.0	32.0	32.0	32.0
Cobre Fino Total	g	75.485	75.498	75.492	75.490
Cobre Fino Soluble en Acido	g	44.046	44.054	44.050	44.049
Carbonatos	g	280.150	280.200	280.176	280.171
<b>ACONDICIONAMIENTO Y AGLOMERACIÓN</b>					
Ratio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kg/TM	12.82	12.82	12.82	12.82
Factor de seguridad	-	1.57	1.57	1.57	1.57
Ácido de Curado	m	114	114	114	114
Humedad Final del Aglomerado	%	10.0	10.0	10.0	10.0
Ratio de agua	L/TM	73.28	73.28	73.28	73.28
Agua a Adicionar	m	1181	1181	1181	1181
Mineral aglomerado	k	17.500	17.503	17.501	17.501
<b>CARACTERÍSTICAS DE LA COLUMNA</b>					
Diámetro	c	20.3	20.3	20.3	20.3
Altura Total	c	60	60	60	60
Altura de Lecho	c	50	50	50	50
Área de Riego	cm <sup>2</sup>	323.65	323.65	323.65	323.65
Volumen	L	16.2	16.2	16.2	16.2
Densidad Aparente	g/mL	1.081	1.082	1.081	1.081
<b>LIXIVIACIÓN</b>					
Solución lixivante		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido
Concentración real	g/	2.019	4.011	6.012	8.004
Tasa de Riego	L/h.m <sup>2</sup>	4.00	4.00	4.00	4.00
Flujo de riego	mL/min	2.20	2.20	2.20	2.20
Tiempo de riego	d	6	6	6	6
<b>RECUPERACIÓN DE COBRE</b>					
Cobre fino extraído	g	40.944	40.701	42.372	43.489
Respecto al Cobre Total	%	54.241	53.910	56.128	57.609
Respecto al Cobre Soluble	%	92.958	92.390	96.191	98.729

Tabla N°16: Resumen de parámetros de las 4 pruebas de lixiviación en columnas.

El hierro es considerado, porque la selectividad Cu/Fe es variable en las 4 pruebas realizadas. Este factor es responsable de la disminución de eficiencia de corriente en el proceso de electrodeposición posterior, reduciendo la producción de cátodos de cobre fino.

DESCRIPCION	UNIDAD	PRUEBAS DE LIXIVIACION EN COLUMNA			
		M-1	M-2	M-3	M-4
<b>LIXIVIACION</b>					
Solución lixiviante	L	12,45	16,78	14.42	14.12
Concentración de ácido	g/L	2,02	4,01	6.01	8.00
Ácido utilizado	g	25,14	67,28	86.66	113.02
<b>ACONDICIONAMIENTO Y AGLOMERACIÓN</b>					
Ácido de Curado	mL	113,52	113,52	113.52	113.52
Densidad de ácido	g/mL	1,82	1,82	1.82	1.82
Pureza de ácido	%	98,63	98,63	98.63	98.63
Ácido utilizado	g	203,78	203,78	203.78	203.78
<b>PLS (percolaciones)</b>					
Volumen	L	12,45	16,78	14.42	14.12
Concentración de ácido	g/L	3,16	3,28	4.14	6.22
Ácido libre en percolación	g	39,40	55,03	59.73	87.79
<b>RELACION <math>[Cu^{2+}]/[FeT]</math></b>					
Fierro lixiviado	g	15,22	17,17	22.39	26.10
Ácido consumido	g	42,17	47,58	62.05	72.30
<b>CONSUMO EFECTIVO</b>					
Ácido efectivo	g	147,35	168,45	168.67	156.70
Cobre fino extraído	g	40,94	40,70	42.37	43.49
Ratio de ácido efectivo/cobre fino	TM/TM	3,60	4,14	3.98	3.60
Costo de ácido sulfúrico	US\$/TM	44,00	44,00	44.00	44.00
<b>Costo efectivo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Cu fino</b>	<b>US\$/TM</b>	<b>160,55</b>	<b>184,64</b>	<b>177.58</b>	<b>160.74</b>

Tabla N°17: Cálculo del costo efectivo de ácido sulfúrico por cada columna de lixiviación.

El costo de ácido sulfúrico industrial (98,63%) fue proporcionado por la Planta de Ácido Sulfúrico ubicado en la provincia de Ilo, considerando ya el incremento por las 2 paradas de planta que realizaron.

Como podemos visualizar, para seleccionar la concentración óptima de ácido sulfúrico debemos considerar el menor costo efectivo de ácido sulfúrico por cobre fino extraído y a su vez la mayor recuperación de cobre total. De acuerdo a estos criterios, se selecciona la solución lixivante utilizada en la prueba M-4, siendo esta de 8 gpl.

#### 4.4.2 Ahorros por optimización

A continuación vamos a calcular el ahorro expresado en dólares americanos producto de la optimización (Tabla N°18) en el consumo de ácido sulfúrico tanto en el aglomerado y como en el riego. Para la comparación, consideramos los ratios de consumo para los 2 procesos normalmente usados en la planta de producción, los que llamaremos "antes" y los ratios de consumo obtenidos en este trabajo, los que llamaremos "después". La ejecución de esta optimización, genera el ahorro en la compra mensual y anual de ácido sulfúrico.

Descripción	Unidades	Optimización	
		Antes	Después
Ratios de consumo			
- Aglomeración	kg/TM mineral	22,997	12,822
- Riego	kg/TM mineral	8,874	7,014
Consumo total	kg/TM mineral	31,871	19,836
Mineral procesado	TM/mes	90 000	90 000
Acido sulfúrico consumido	TM/mes	2 868,4	1 785,2
Costo de ácido sulfúrico	US\$/TM	44,0	44,0
Monto de ácido sulfúrico	US\$	126 209,9	78 549,3
Ahorro mensual	<b>US\$</b>	<b>47 660,5</b>	
Ahorro anual	<b>US\$</b>	<b>571 926,5</b>	

**Tabla N°18:** Consumo de ácido sulfúrico en ambos escenarios y el ahorro generado por la optimización.

## 5. CONCLUSIONES

- 5.1 Los conceptos termodinámicos sobre la actividad química y fuerza iónica descritos anteriormente son verificados con los resultados experimentales de esta prueba, teniendo una mayor recuperación de cobre a una mayor actividad química y a su vez una menor concentración de ácido sulfúrico en el riego.
- 5.2 El consumo de ácido sulfúrico durante la aglomeración depende principalmente del porcentaje de cobre soluble en ácido (%CuSAc), porcentaje de hierro oxidado (%FeOx) y porcentaje de carbonatos (%CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), contenidos en el mineral oxidado de cobre chancado, proveniente de la mina Cuajone; de acuerdo al modelo matemático obtenido.
- 5.3 El mayor efecto en la ratio de consumo de ácido sulfúrico es por los altos valores de carbonatos (%CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), principalmente por la presencia de malaquita, azurita, caliza y dolomita, como especies mineralógicas en mina cuajone. Las 2 últimas especies mineralógicas al reaccionar con el ácido sulfúrico producen sulfatos de calcio y magnesio, los cuales generan canalizaciones en las pilas de lixiviación industriales.
- 5.4 El modelo matemático para el consumo de ácido sulfúrico en la etapa de aglomeración es el siguiente:

$$\text{Moles H}^+ = \frac{\% \text{CuSAc}}{3\,175} + \frac{6\% \text{FeOx}}{28\,000} + \frac{\% \text{CO}_3^{2-}}{3\,000} \times f$$

$$\text{Moles H}_2\text{SO}_4 = \frac{[\text{Moles H}^+]^2 - K_w}{[\text{Moles H}^+] + K_a}$$

$$\text{Ratio (kg H}_2\text{SO}_4 / \text{TM Mineral)} = \frac{9\,800\,000 \cdot \text{Moles H}_2\text{SO}_4}{\% \text{ H}_2\text{SO}_4}$$

- 5.5 El modelo matemático para el consumo de agua en la etapa de aglomeración es el siguiente:

$$\text{Ratio (L Agua / TM Mineral)} = 1000 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\%H_f - \%H_i}{1 - \%H_f}$$

- 5.6 Las pruebas de lixiviación en columnas y la evaluación económica, dio como resultado que la concentración crítica de ácido sulfúrico en la solución lixivante durante la etapa de riego es de **8gpl**. La relación  $[Cu^{2+}]/[FeT]$  en las soluciones de percolación aumenta en un **33%** con respecto al proceso normal.
- 5.7 La optimización de los procesos de aglomeración y lixiviación, conlleva a un ahorro en el costo operativo. El ahorro mensual asciende a US\$ 47 660,5 que es el 40% respecto al costo operativo de ácido sulfúrico de US\$ 120 349,2. El ahorro anual en costo de ácido sulfúrico es de US\$ 571 926,5 en el proceso.

## 6. RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos, se sugiere para futuros trabajos de investigación relacionados a la lixiviación en pilas de minerales de cobre las siguientes propuestas:

- Encontrar el modelo matemático para el proceso de aglomeración utilizando minerales sulfurados de cobre.
- Determinar el tipo de control sobre la velocidad de disolución de cobre a partir de la cinética de disolución, con ello se puede optimizar la recuperación de cobre soluble en ácido sulfúrico.
- Realizar pruebas experimentales y el modelamiento respectivo, utilizando el medio cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), para determinar la influencia en la actividad química, relación  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{FeT}]$  y la recuperación de cobre total.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- 7.1 "Minería Química ", Instituto Tecnológico Geominero de España ITGE, 1994.
- 7.2 Bartlett, Robert W., "Solution Mining, Leaching and Fluid Recovery of Materials ", ed.Gordon and Breach, EEUU, 1992.
- 7.3 Brimhall D.B. Wadsworth M.E. Oxygen Consumption in Dump Leaching. Transactions, Vol. 254, pp. 68-75, Soc. of Mining Engrs., AIME (1973).
- 7.4 Biswas, A.K. and Davenport, W.G. (1994) Extractive Metallurgy of Copper 3rd Edition, Elsevier Science Press, New York, NY (Chapter 18).
- 7.5 Cooper, W.C. y Dreisinger, D.B., editores, "The Principles and Practice of Leaching ", selección de trabajos al 25<sup>th</sup> Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM, Winnipeg, ed.Elsevier, 1995.
- 7.6 Davis, P. & Hersh, D. (1989) Experiencia Matemática. Barcelona: Editorial Labor.
- 7.7 D.G. Dixon, K.G. Baxter and L.A. Sylwestrzak, "Galvanox™ Treatment of Copper Concentrates", Alta Copper 2007 – 11 Proceedings, Australia 2007.
- 7.8 Esteban Domic M., "Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones", Agosto 2001.
- 7.9 F. Habashi, " A Textbook of Hydrometallurgy ", Metallurgie Extractive Quebec, 1993.
- 7.10 Garrels, R.M. y Christ, C.L., "Solutions, Minerals and Equilibria ", Freeman Cooper & Co., California, 1965.
- 7.11 lasillo, E. and Schlitt, W.J. (1999) Practical aspects associated with evaluation of a copper heap leach project. In Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology, ed. Jergensen 11, G.V., SME, Littleton, CO, 123 138.
- 7.12 Jackson, Eric, "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation ", ed.Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1986.
- 7.13 Jergensen, G.V., editor, "Cooper Leaching, Solvent Extraction and Electrowinning Technology ", selección de trabajos al SME Annual Meeting, EEUU, 1999.



- 7.14 Bockris, Amulya K. N. Reddy, *Electroquímica moderna*, Volumen 2, Editorial Reverté, pág. 1114 – 1115, Año 1980.
- 7.15 Jorge S., Héctor D., Tomás V., "Lixiviación de minerales oxidados de cobre con soluciones ácidas de alta carga iónica", *Centro de Estudios Avanzados en Hidrometalurgia y Electrometalurgia*, Universidad de Chile.
- 7.16 Limpo J.L., A. Luis, D. Siguín y A. Hernández, (1976). "Cinética y Mecanismo de la Precipitación del Hierro como Jarosita". *Rev. Metal. CENIM*, Vol. 12, No. 3, pp. 123-135, Madrid, España.
- 7.17 Menacho et al., "Acid Leaching of Copper Ores", *Copper Hydrometallurgy Short Course*, Copper 95, Santiago de Chile.
- 7.18 Murr, L.E. *Theory and practice of copper sulphide leaching in dumps and in-situ*. *Minerals Science Engineering*, vol 12(3) 121-189 (1980).
- 7.19 Montealegre, R. y otros *Copper sulphide hydrometallurgy and thin layer bacterial leaching technology of Sociedad Minera Pudahuel*. *Cobre 95* vol 3, 781-793 (1995).
- 7.20 *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
- 7.21 Perez N., "Electrochemistry and Corrosion Science", *Kluwer Academic Publishers*, New York, pág 41 – 59, 2004.
- 7.22 Potter, George M., "Design Factors for Heap Leaching Operations ", *Mining Engineering*, pág 277 - 281, Marzo 1981.
- 7.23 Pourbaix Marcel, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", 2nd English ed. 1974, Houston, Texas, National Association of Corrosion Engineers (NACE).
- 7.24 Pourbaix M., "Enthalpies Libres de Formations Standards", *CEBELCOR*, Report Technique, 87 (1960).
- 7.25 R. Acevedo; G. Montes-Atenas, "Hacia un Enfoque Dinámico de la Físico-Química", Volumen II, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ciencias de los Materiales, 2004.
- 7.26 Salvador Rovira, "Tecnología Metalúrgica y Cambio cultural en la prehistoria de la península ibérica", *Revista de Historia* Vol.17, pág 12-15, 2004.

- 7.27 Terkel Rosenquist, " Fundamentos de Metalurgia Extractiva ", ed. Limusa, México, 1987.
- 7.28 Terry B., Allibert M., "Pyrometallurgy Fundamentals", Pre Conference Short Course, IV Encuentro Hemisferio Sur sobre Tecnología Mineral, November 1994, Universidad de Concepción.
- 7.29 Weiss, N.L., editor, " SME – Mineral Processing Handbook – Volume II – Section 13: Hydrometallurgy ", ed. SME, EEUU, 1985.
- 7.30 Zbigniew Szczygiel Jordens, " Metalurgia No Ferrosa ", ed. Limusa, México, 1984.

## 8. ANEXOS

### 8.1 Código fuente del programa “aglomeración”

```
Function moles(cu, fe, carb, f)
ac = ((cu / 3 175) + (carb / 3 000) + (6 * fe / 28 000)) * f
End Function

Function total(ac, pur)
total = (ac * ac - 0.000000000000001) * 98 * 100 000 / (ac + 0.01) / pur
End Function

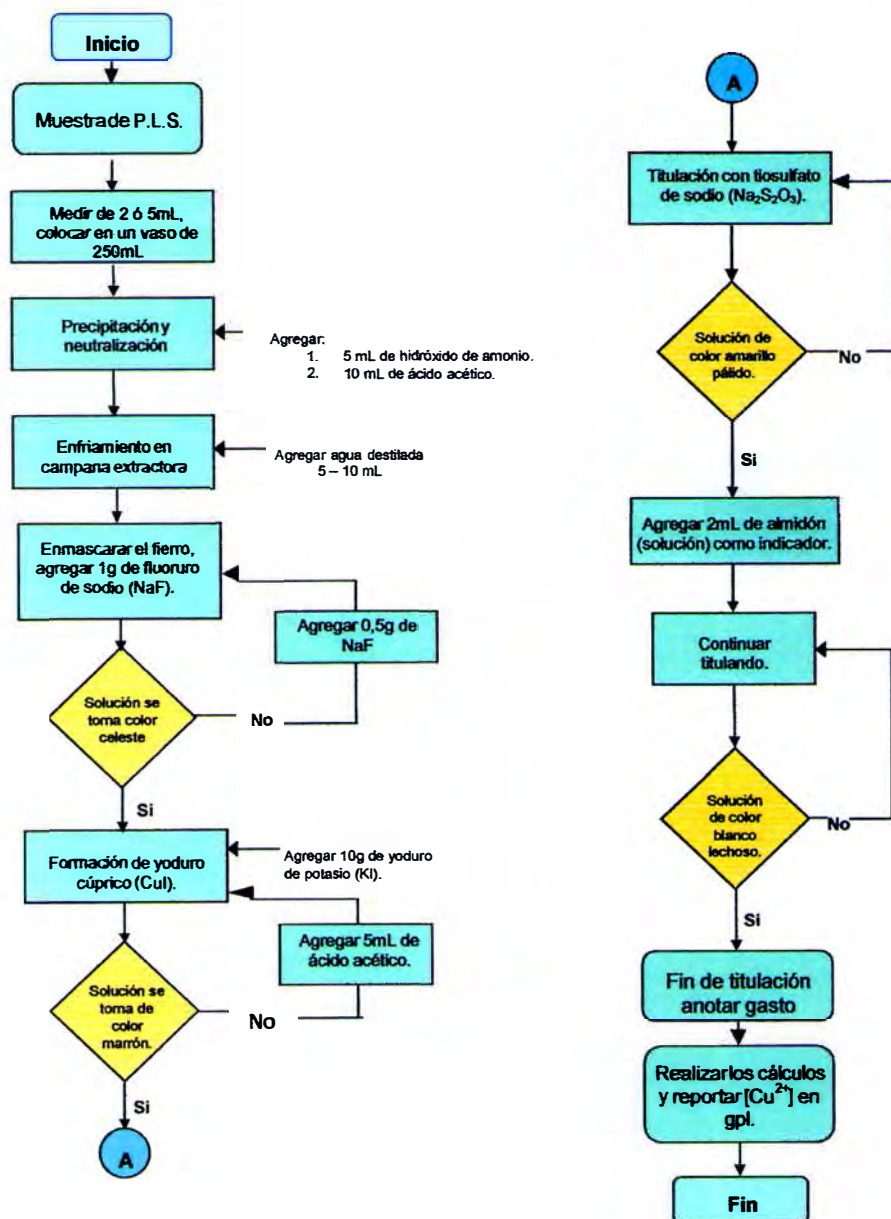
Private Sub CommandButton1_Click()
Dim x, textbox1, textbox2, textbox3, textbox4, textbox8 As Double
textbox1 = Val(TextBox1.Text)
textbox2 = Val(TextBox2.Text)
textbox3 = Val(TextBox3.Text)
textbox4 = Val(TextBox4.Text)
textbox5 = Val(TextBox5.Text)
x = moles(textbox1, textbox2, textbox3)
TextBox8 = Round(total(x, textbox5, textbox4), 3)
End Sub

Private Sub CommandButton3_Click()
Beep
End
End Sub

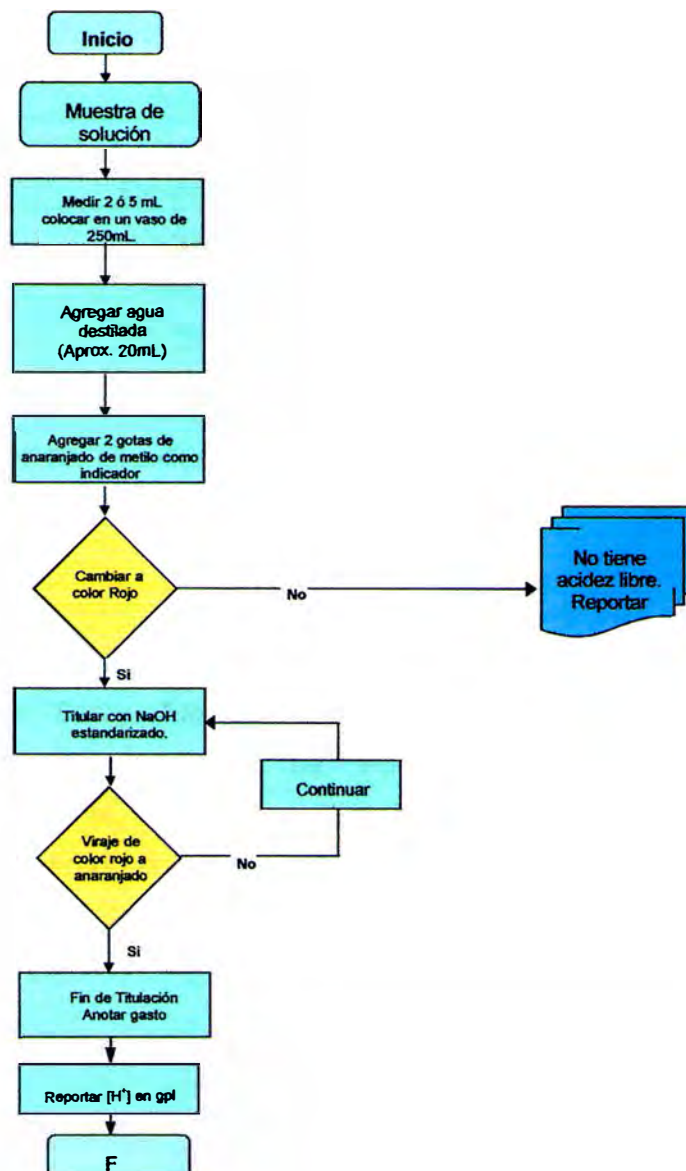
Private Sub CommandButton2_Click()
Dim hi, hf As Double
hi = Val(TextBox10.Text)
hf = Val(TextBox11.Text)
TextBox12 = Round((hf - hi) * 1000 / (100 - hf), 3)
End Sub
```



8.3 Determinación volumétrica de cobre en solución acuosa [Cu<sup>2+</sup>].



#### 8.4 Determinación volumétrica de acidez libre [H<sup>+</sup>].



### 8.5 Coeficiente de Permeabilidad

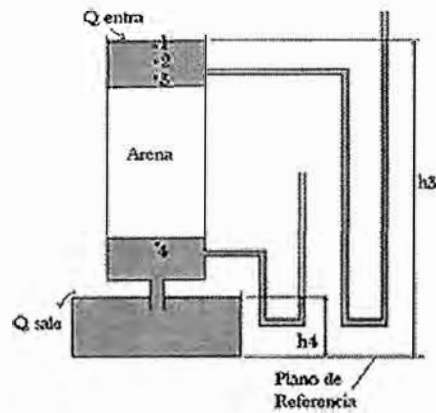
El coeficiente de permeabilidad es una característica de los suelos, específicamente está ligado a la **Ley de Darcy** que se refiere al flujo de fluidos a través de los suelos. El coeficiente de permeabilidad, generalmente representado por la letra "k", es extremadamente variable, según el tipo de suelo.

Grado de permeabilidad	Valor de k (cm/s)
Elevada	Superior a $10^{-1}$
Media	$10^{-1}$ a $10^{-3}$
Baja	$10^{-3}$ a $10^{-5}$
Muy baja	$10^{-5}$ a $10^{-7}$
Prácticamente impermeable	Menor de $10^{-7}$

**Tabla N°19:** Clasificación de los suelos según su coeficiente de permeabilidad.

#### Ley de Darcy

La ley de Darcy, fue descubierta por Henry Darcy en el laboratorio de hidráulica de Paris en el año 1850 aproximadamente, utilizando un dispositivo semejante al que se ha esquematizado en la figura N°26, donde describe con base en experimentos de laboratorio, las características del movimiento del agua a través de un medio poroso.



**Figura N°27:** Diagrama esquemático del experimento de Henry Darcy.

La expresión matemática que define la ley de Darcy es la siguiente:

$$Q = K \cdot \frac{h_3 - h_4}{L} \cdot A$$

Dónde:

Q = caudal (m<sup>3</sup>/s).

L = longitud de la muestra (m).

k = coeficiente de permeabilidad (m/s).

A = área de la sección transversal de la muestra (m<sup>2</sup>).

h<sub>3</sub> = altura sobre el plano de referencia que alcanza el agua en un tubo colocado a la entrada de la capa filtrante (m).

h<sub>4</sub> = altura sobre el plano de referencia que alcanza el agua en un tubo colocado a la salida de la capa filtrante (m).

El agua, por relaciones de energía, circula de mayor a menor altura piezométrica. Tal y como se puede ver, la relación  $\frac{h_3 - h_4}{L}$  se trata del gradiente de alturas piezométricas o gradiente hidráulico y se observa que:

$$\frac{\partial H}{\partial L} \leq 0$$

Por lo que adopta un valor negativo. Ello se puede expresar como:



$$q = \frac{Q}{A} = \frac{\partial h}{\partial z}$$

Donde "h" es la altura piezométrica y "z" la longitud recorrida. Generalizando a 3 dimensiones se obtiene que:

$$q = K \nabla h(x, y, z)$$

Donde "K" es la conductividad hidráulica (permeabilidad) y se trata de un tensor simétrico diagonalizable a 3 direcciones principales:

$$K = \begin{bmatrix} K_{xx} & K_{yz} & K_{xy} \\ K_{yz} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & k_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & k_{zz} \end{bmatrix}$$

Remplazando en la expresión matemática anterior, se obtiene lo siguiente:

$$q = K_x \frac{\partial h}{\partial x} i - K_j \frac{\partial h}{\partial x} - K_2 \frac{\partial h}{\partial x} K = - \begin{bmatrix} k_x \frac{\partial h}{\partial x} \\ k_y \frac{\partial h}{\partial y} \\ k_z \frac{\partial h}{\partial z} \end{bmatrix}$$

El agua se desplazará en la dirección donde haya más permeabilidad y esta a su vez indicará a que velocidad se mueve el agua en condiciones unitarias de gradiente. En terrenos isótropos, las 3 permeabilidades principales serán idénticas.

#### **Valides de la Ley de Darcy**

La Ley de Darcy es una de las piedras fundamentales de la mecánica de los suelos. A partir de los trabajos iniciales de Darcy, un trabajo monumental para la época, muchos otros investigadores han analizado y puesto a prueba esta ley. A través de estos trabajos posteriores se ha podido determinar que mantiene su validez para la mayoría de los tipos de flujo fluidos en los suelos. Para filtraciones de líquidos a velocidades

muy elevadas y de gases a velocidades muy bajas, la ley de Darcy deja de ser válida.

En el caso de agua circulando en suelos, existen evidencias abrumadoras en el sentido de verificar la vigencia de la Ley de Darcy para suelos que van desde los limos hasta las arenas medias. Asimismo es perfectamente aplicable en las arcillas, para flujos en régimen permanente.

Para los suelos de mayor permeabilidad que la arena media, deberá determinarse experimentalmente la relación real entre el gradiente y la velocidad para cada suelo y porosidad estudiados.

### 8.6 Influencia de la temperatura en las constantes utilizada

El cambio de temperatura del sistema si influye en el valor de la constante de acidez del ácido sulfúrico ( $K_a$ ) y la constante del agua ( $K_w$ ).

Dichos valores se pueden determinar utilizando la ecuación de Van't Hoff.

La **ecuación de Van't Hoff**. En termodinámica química relaciona la variación de la temperatura absoluta (T) con la variación de la constante de equilibrio (k) dado por la diferencia de entalpías ( $\Delta H$ ). Esta ecuación fue propuesta inicialmente por Jacobus Henricus Van't Hoff.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Si se asume que el calor de reacción no varía con la temperatura, la solución de esta ecuación diferencial conduce a lo siguiente:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

En esta ecuación  $K_1$  es la constante de equilibrio a la temperatura absoluta  $T_1$  y  $K_2$  es la constante de equilibrio a la temperatura absoluta  $T_2$ ,  $\Delta H$  es la variación de entalpía y  $R$  es la constante de los gases.

Para el caso de la densidad del agua, el cambio en la temperatura del sistema influye en el valor. A continuación mostramos en la tabla N°20, los valores de densidad del agua a diferente temperatura.

Temperatura °C	Densidad kg / m <sup>3</sup>	Temperatura °C	Densidad kg / m <sup>3</sup>	Temperatura °C	Densidad kg / m <sup>3</sup>
0 (h.e.o.)	917.00	33	994.76	67	979.34
0	999.82	34	994.43	68	978.78
1	999.89	35	994.08	69	978.21
2	999.94	36	993.73	70	977.63
3	999.98	37	993.37	71	977.05
4	1000.00	38	993.00	72	976.47
5	1000.00	39	992.63	73	975.88
6	999.99	40	992.25	74	975.28
7	999.96	41	991.86	75	974.68
8	999.91	42	991.46	76	974.08
9	999.85	43	991.05	77	973.46
10	999.77	44	990.64	78	972.85
11	999.66	45	990.22	79	972.23
12	999.53	46	989.80	80	971.60
13	999.46	47	989.36	81	970.97
14	999.33	48	988.92	82	970.33
15	999.19	49	988.47	83	969.69
16	999.03	50	988.02	84	969.04
17	998.86	51	987.56	85	968.39
18	998.66	52	987.09	86	967.73
19	998.49	53	986.62	87	967.07
20	998.29	54	986.14	88	966.41
21	998.08	55	985.65	89	965.74
22	997.86	56	985.16	90	965.08
23	997.62	57	984.66	91	964.39
24	997.38	58	984.16	92	963.70
25	997.13	59	983.64	93	963.01
26	996.86	60	983.13	94	962.31
27	996.59	61	982.60	95	961.62
28	996.31	62	982.07	96	960.91
29	996.02	63	981.54	97	960.20
30	995.71	64	981.00	98	959.49
31	995.41	65	980.45	99	958.78
32	995.09	66	979.90	100	958.05

**Tabla N°20:** Valores de densidad del agua líquida entre 0° y 100°C a una presión de 101,35KPa.