

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**  
**Facultad de Ingeniería Química y Manufacturera**



**“Diagnóstico y Mejoramiento de la Lixiviación  
Clorurante de los Minerales Piriticos de  
Cerro de Pasco”**

**TESIS**

**Para Obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO**

**Daniel José Suasnabar Montoya**

**L I M A - P E R U**

**1992**

A mis padres Guillermo y Fortunata  
por su indomable espíritu de lucha  
mi admiración, profundo agradecimiento  
e infinito afecto

## AGRADECIMIENTOS

A la Empresa Minera del Centro del Perú, por todas las facilidades otorgadas a través del Departamento de Investigaciones Metalúrgicas.

A todas las personas que de una u otra forma han colaborado en la realización de este trabajo y de manera especial a todo el personal de la Sección de Proyectos Especiales de Departamento de Investigaciones Metalúrgicas de Centromin Perú S.A.

Al Ing. J. Bonelli, Ex-Director del Departamento de Investigaciones Metalúrgicas de C.M.P., por las facilidades proporcionadas en la realización de los experimentos y críticas acertadas.

Al Doctor (Ph.D.) P. Jorge, Jefe de la División de Pirometalurgia del Departamento de Investigaciones de Centromin, por la sugerencias y revisión de los borradores.

Al Ing. F. Misari, Jefe de la Sección de Proyectos Especiales del D.I.M., por su apoyo incondicional.

Al Ing. A. Perez, Jefe de la División de Procesamiento de Minerales del D.I.M., por sus sugerencias para la evaluación económica.

Al Ing. M. Rojas, Ex-Decano de la Facultad de Ingeniería Química de la UNI, por la ayuda incondicional en calidad de asesor de la tesis.

## INDICE

	Pág.
DEDICATORIA	2
AGRADECIMIENTO	3
INDICE	4
INTRODUCCION	9
RESUMEN	11
CONCLUSIONES	13
1. GENERALIDADES	23
1.1. Planteamiento del Problema	23
1.2. Enfoque del Problema	26
1.3. Antecedentes	28
2. REVISION DE BIBLIOGRAFIA Y ASPECTOS FUNDAMENTALES	31
2.1. La Plata	31
2.1.1. Propiedades Físicas	31
2.1.2. Propiedades Químicas	33
2.1.3. Mineralogía, Ocurrencias y Depósitos	34
2.1.4. Metalurgia Extractiva	37
2.1.5. Producción, Mercado, Usos y Aplicaciones	44
2.2. Historia de la Lixiviación Acido-Clorurante	52
2.3. Pruebas Experimentales Realizadas en CMP	55
2.3.1. Mineralogía del Mineral	56
2.3.2. Química del Proceso de Disolución	57
2.3.3. Pruebas a Nivel de Laboratorio En Shaker	58

En Columnas	64
En Pilas	71
2.3.4. A Nivel Piloto	73
3. LIXIVIACION A NIVEL SEMI-INDUSTRIAL	76
3.1. Descripción de la Planta	78
3.2. Lavado del Botadero	83
3.3. Lixiviación del Botadero	86
4. FUNDAMENTO TEORICO	95
4.1. Fundamento de la Química y Termodinámica de las soluciones electrolíticas	96
4.2. Fundamento de la Cinética y Transferencia de Masa de las rxns Heterogéneas	122
5. ESTUDIO TEORICO EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE RESULTADOS	145
5.1. Estudio del Mineral Pirítico de Baja Ley	146
5.1.1. Geología del Distrito Minero de Cerro de Pasco	147
5.1.2. Procedencia, Inventarios y Reservas	148
5.1.3. Muestreo y Preparación de las Muestras	150
5.1.4. Análisis Químico Cualitativo General	152
5.1.5. Análisis Químico Cuantitativo Amplio	153
5.1.6. Estudio Mineralógico	155
5.1.7. Análisis Granulométrico	162
5.1.8. Contenido de Sales Solubles	167
5.1.9. Ataque con Agua Regia	168
5.1.10. Estudio de la Distribución de Plata en las Fases Mineralógicas	168
5.1.11. Estudio de la Refractoriedad del Mineral	173

5.2.	Caracterización del Lixiviente $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ .	183
5.2.1.	Medición de Potenciales de Medios Clorurados	184
5.2.2.	Actividad Iónica Media del $\text{NaCl}$ y $\text{H}_2\text{SO}_4$	188
5.2.3.	Diagramas de Distribución de Especies de Plata	194
5.2.4.	Solubilidad de la Plata en Medios Clorurado	213
5.3.	Estudio del Proceso de Disolución	215
5.3.1.	Experimental	215
5.3.1.	Pruebas a Nivel Shaker	217
	Medición de Eh y pH Durante la Lixiviación	217
	Influencia del Tiempo de Reacción	220
	Influencia de la Concentración de Acido Libre	223
	Influencia de La Concentración de Sal	226
	Influencia de la Temperatura	229
	Influencia de la Concentración de Fierro	233
5.3.2.	Pruebas a Nivel de Columnas	237
	Influencia de la Concentración de Fierro	237
5.3.3.	Seguimiento de la Lixiviación a Nivel Semi-Industrial	243
	Comportamiento de la Plata	243
	Comportamiento del Fierro y Acido	243
	Comportamiento de la Sal	245

5.4. Estudio de la Influencia de Variables en la Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro	251
5.4.1. Estudio a nivel de Laboratorio	254
Experimental	254
Química de la Cementación con Fierro	256
Efecto del Flujo de Solución	258
Efecto del Flujo de Aereación	262
Efecto de la Temperatura	265
Efecto de la Carga de Chatarra	269
Efecto de la Concentración Inicial de Ag	272
Efecto de la Concentración Inicial de Cu	276
Efecto de la Concentración del Ion $Fe^{3+}$	280
Efecto de la Concentración de Acido Libre	284
Efecto de la Concentración del Ion $Fe^{2+}$	288
Efecto de la Concentración de Sal	292
Ecuación Generalizada de Cementación de Plata y Cobre	296
5.4.2. Evaluación a nivel Semi-Industrial	296
6. MODELAMIENTO DEL SISTEMA DE LIXIVIACION	
CLORURANTE	300
6.1. Datos Operativos de la Campaña de Lix.	
Clorurante del Sector APS	301
6.2. Balances de Masa en el Sistema	303
6.3. Metodología de las Modificaciones de los	

Parámetros y Consideraciones Específicas	310
7. EVALUACION ECONOMICA	324
7.1. Cálculos y Estimaciones Generales	324
7.1.1. Resumen de Datos y Cálculos Importan.	324
7.1.2. Determinación de la Inversión Fija	326
7.1.3. Estimado del Capital de Trabajo	329
7.1.4. Estimado de la Depreciación	330
7.1.5. Estimado de los Ingresos por Ventas	330
7.1.6. Estimado de los Costos de Operación	333
7.2. Situación Económica de la Planta Actual	336
7.3. Analisis Económico Incremental de los Pro- cesos Propuestos	339
RECOMENDACIONES	351
BIBLIOGRAFIA	361
NOMENCLATURA DE TERMINOS METALURGIOS Y GEOLOGICOS	372
APENDICE A: Aplicaciones de los Sistemas Clorurados.	
APENDICE B: Descripción de Minerales mas Comunes.	
APENDICE C: Diagramas de Pourbaix.	
APENDICE D: Materiales para Medios Acidos y Clorurados.	
APENDICE E: Metodología de Análisis por Vía Clasica.	
APENDICE F: Potenciales de Oxido-Reducción.	
APENDICE G: Programa para la Construcción de Diagramas de Especies Predominantes de Ag en Medio Clorurado y Sulfatado.	
APENDICE H: Reacciones Químicas de los Sistemas de Ag.	
APENDICE I: Textura Mineralógica de Fracciones Obtenidas por Flotación de los Minerales Piriticos de Cerro de Pasco.	
APENDICE J: Tipos Geométricos de Intercrecimientos entre Minerales.	



## INTRODUCCION

Los minerales piriticos argentiferos de baja ley de Cerro de Paco, son materiales de desbroce, procedentes de la explotación a Tajo Abierto. Con reservas de cerca de 36 millones de toneladas y una ley promedio de 120 g/t, representan 139 millones de onzas de plata por recuperar. En la actualidad, estos minerales están siendo explotados parcialmente a nivel semi-industrial, vía el proceso de lixiviación clorurante, siguiendo la técnica de lixiviación en botadero.

El NaCl como lixivante generó considerable atención, mas aún minerales marginales como el nuestro, donde no estaría justificado económicamente la aplicación de otros reactivos mas caros. Estudios realizados desde nivel de laboratorio hasta piloto, originaron gran expectativa en la factibilidad de recuperar plata a partir de estos minerales, tal es así que se implementó la planta semi-industrial.

Las operaciones a nivel de semi-industrial, enfrentaron diversos problemas (ver capítulo 1), varios de los cuales están aún sin solución. Este trabajo surge a raíz de dichos problemas, trazandose como objetivo el de determinar las limitaciones del proceso y mejorarla desde un punto de vista práctico. De

hecho, se ha logrado dicho objetivo, mejorando sustancialmente la rentabilidad de la mencionada planta. Sin embargo, resta todavía bastante por hacer.

Este estudio no pretende proporcionar soluciones definitivas, por el contrario crea expectativa y fundamento a trabajos posteriores.

## RESUMEN

El interés por beneficiar los minerales marginales argentíferos de Cerro de Pasco se ha manifestado desde muchos años atrás, básicamente por los grandes volúmenes y los significativos tenores de plata que estos minerales involucran. El proceso actual aplicado, está enfrentando varios problemas que en la actualidad están sin solución, para lo cual, con una esperanza de aclarar las limitaciones del mineral y del proceso mismo de lixiviación, se ha realizado extensos estudios que conllevaron a mejorar el proceso. Los estudios realizados contemplados en el capítulo denominado "estudio teórico-experimental y discusión de resultados", abarcan lo siguiente:

- **Estudio del mineral.**- Cuyo objetivo fundamental es conocer su constitución química y mineralógica, asociaciones en entre los minerales y/o portadores de plata con el resto de minerales constituyentes, determinar los límites de solubilidad de plata y el origen de su refractoriedad.
- **Estudio del lixivante.**- El objetivo fue determinar el comportamiento electroquímico del lixivante, determinar e identificar las especies de plata en solución y cuantificar su solubilidad en

medios clorurados y sulfatados reales presentes en planta.

**Estudio de la lixiviación clorurante.**- En esta parte se estudia la influencia de algunas variables del proceso, con miras a cuantificarlo para su uso en los pronósticos de comportamiento a nivel de planta. A fin de realizar un estudio mas representativo, paralelamente se realiza un seguimiento a las operaciones de lixiviación de la planta.

**Estudio de la cementación.**- Se estudia a nivel de laboratorio, la influencia de diversas variables en la cinética de cementación de plata y cobre, para finalmente plantear un ecuación generalizada. Con los datos tomados a nivel de planta, se realiza el escalamiento, obteniendose una ecuación general para las eficiencias de cementación de plata y cobre a nivel de planta.

En base a los estudios descritos y adicionalmente bajo ciertas consideraciones prácticas, se modeló el sistema de lixiviación actual. Con este modelo como punto de partida, se realizó las modificaciones dentro de un contexto práctico, a fin de mejorar el proceso.

Finalmente se realiza una evaluación económica, considerando los sistemas de operación actual y propuestos. Aquí se determina las ventajas económicas de los sistemas propuestos.

## CONCLUSIONES

Con el objetivo de presentar claramente los resultados alcanzados así como las conclusiones del trabajo realizado, se agruparon en seis partes, que a continuación se describe.

### ESTUDIO DEL MINERAL PIRITICO

- El mineral piritico argentifero de baja ley de Cerro de Pasco, esta constituido básicamente por 30 % de minerales transparentes y 70 % de piritas y otros minerales opacos. De mineralogía compleja y variable, donde la plata está íntimamente asociado con el plomo y cobre básicamente.
- Los minerales transparentes, solo encapsulan el 1 % de la plata; el resto, está relacionado indirectamente con la fase piritica.
- Solo el 35 % aproximadamente de la plata está liberada, siendo factible disolverlo vía procesos hidrometalúrgicos. El 64 % de la plata, está bajo la forma inclusiones extremadamente finas ( $<5\mu-10\mu$ ) dentro de la red cristalina de la piritica; y probablemente algo de plata también esté en solución sólida. Se ha descartado probable existencia de plata secundaria como son las jarositas, goetitas y limonitas; así mismo, la baja disolución de la plata

no es a causa de la existencia de extensa mineralogía. L. Calzado (1991), determina que la plata contenida en la hinsdalita y cobre gris, no son solubles.

- Las limitaciones mineralógicas y económicas han limitado la definición otras alternativas de recuperación de plata que haga posible incrementar la extracción mas alla de los 35 %.
- La aparente solución mediante un pre-tratamiento previo a fin de incrementar la extracción, tiene seria limitación económica; así mismo, la disolución del fierro de la pirita, genera un gran inventario que deberá ser removido. Finalmente, la aplicación de la lixiviación bacteriana, que es el pretratamiento más barato conocido, está limitado por el alto consumo de hidróxido y tiempos muy largos de tratamiento.

#### **CARACTERIZACION DEL LIXIVIANTE NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

- El incremento de la acidez y de la concentración de sal, incrementan el potencial de la solución. Así mismo, el incremento de la concentración de sal en el lixiviante, incrementa la actividad del NaCl. La presencia del ion ferroso en la solución, afecta negativamente a las actividades del NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- La disolución de la plata en medio clorurado y sulfatado, involucra la formación de los complejos AgCl, AgCl<sub>2</sub><sup>-1</sup>, AgCl<sub>3</sub><sup>-2</sup>, AgCl<sub>4</sub><sup>-3</sup> y AgSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

La ausencia o disminución de los iones cloruro y el incremento de los iones sulfato, favorecen la precipitación de la plata disuelta bajo la forma de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

- Las altas concentraciones de cloruro, favorecen la estabilidad de los complejos clorurados de plata, sin ser afectados significativamente por grandes variaciones en las concentraciones de sulfato y plata.
- Un incremento de la concentración de cloruro en la solución, incrementa apreciablemente la solubilidad de la plata, siendo necesario al menos 160 g/l de NaCl para disolver 60 mg/l de plata; por tanto, es de suma importancia mantener esta concentración de sal durante los primeros días de operación de lixiviación a nivel de planta, a fin de asegurar la total solubilidad de la plata disuelta.

### **ESTUDIO DEL PROCESOS DE DISOLUCION**

- Durante la lixiviación clorurante, la disolución de la plata liberada es muy rápida. Durante los primeros minutos, la disolución sigue un modelo cinético de núcleo reducido, siendo controlado por reacción de superficie.
- Para tiempos superiores a 5 minutos, la disolución de la plata procede con dificultad, donde la extracción se incrementa mínimamente. Para estos tiempos, la aplicación del modelo de núcleo reducido con forma-

ción de capa de producto, se ajusta a los datos experimentales, sugiriendo un control cinético mixto.

La ausencia de acidez, afecta seriamente la agresividad del lixiviante, afectando negativamente la velocidad de disolución de plata; sin embargo, concentraciones superiores a 15 g/l tienen una influencia despreciable en la velocidad y extracción de plata.

- Existe una marcada influencia de la concentración de cloruro en la extracción de plata; sin embargo, concentraciones superiores a 190 g/l de NaCl, tienen una influencia despreciable en la extracción. Así mismo, se determinó experimentalmente la existencia de una relación directa entre la cantidad de plata extraída y la cantidad de sal atrapada en el mineral; por tanto, es indispensable mantener los más altos niveles de sal en el mineral.
- La temperatura incrementa la velocidad y extracción de plata, favoreciendo gran disolución de fierro. Por tanto, debe evitarse la generación de reacciones exotérmicas dentro del mineral, asegurando una efectiva irrigación.
- A mayores concentraciones de fierro en la solución lixiviante, se observa un efecto marcado en la disminución de la velocidad y extracción total de plata. Este efecto es principalmente debido a que el fierro es acomplejado parcialmente por iones cloruro

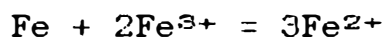


libre, reduciendo la cantidad de cloruro libre efectiva en el medio.

- Existe una diferencia sustancial en el comportamiento del fierro y ácido en las operaciones a nivel de planta, durante las campañas de los sectores de Anexo Pampa Seca y Pampa Seca Banco 6; por tanto, es imprescindible realizar previamente a la lixiviación clorurante, un eficiente lavado de las áreas a irrigar, a fin de remover gran parte del fierro y ácido presente en el mineral.

#### **ESTUDIO DE LA CEMENTACION**

- Incrementos en el flujo de solución, flujo de aereación, temperatura del medio, carga de chatarra, concentraciones iniciales de plata, cobre y férrico, incrementan las velocidades de cementación de plata y cobre. Sin embargo, un incremento de las concentraciones de ácido libre, ferroso y NaCl, perjudican dichas velocidades.
- Respecto al consumo de chatarra, para todas las variables evaluadas, excepto el ion férrico, no varían apreciablemente en los rangos estudiados. El férrico genera un consumo apreciablemente mayor, debido a la gran actividad de la reacción:



La reacción anterior está favorecida por incrementos en el flujo de solución, flujo de aereación, concen-

tración de ácido y carga de chatarra; sin embargo, es desfavorecida por incremento en la concentración de cobre. Las variaciones en la temperatura, concentraciones de plata y férrico, no afectan significativamente a dicha reacción.

- En el consumo de chatarra, se ha determinado menor actividad de la reacción siguiente:



La reacción anterior está favorecida por incrementos en el flujo de solución, carga de chatarra y concentración de férrico; sin embargo, variaciones en la temperatura, concentraciones de plata, cobre, ácido, ferroso y sal, lo afectan negativamente.

- Las variables que mas afectan a las eficiencias de cementación de plata y cobre son el flujo, la temperatura y el tiempo de residencia.
- La eficiencias de cementación de plata y cobre, pueden mantenerse por encima de 95 %, trabajando en planta con flujos de solución de 300 gpm/banco, temperaturas relativamente altas, concentraciones altas de cobre y plata, concentraciones de férrico por debajo de 5 g/l, carga de chatarra de unos 80 %, concentraciones relativamente bajas de ácido, sal y ferroso. Así mismo, es posible hacer uso de solo 10 celdas/banco en lugar de 12, sin afectar sensiblemente las eficiencias.

## MODELAMIENTO DEL SISTEMA DE LIXIVIACION CLORURANTE

Durante una operación de lixiviación clorurante a nivel de planta, se ha determinado que el mineral es el gran generador de fierro inicial; por tanto, es posible reducir la fuerte generación de fierro en el sistema, realizando un eficiente lavado del botadero, como paso previo a la lixiviación de plata.

- La práctica de un eficiente lavado, reduce los niveles de fierro y ácido, favoreciendo menores consumos de sal por una disminución del flujo del bleed-off; reduciendo los consumos de chatarra por menor actividad de la reacción de ésta con el ácido; incrementando la extracción de plata por bajas concentraciones de fierro, etc.
- Incrementando la velocidad de adición de sal, se incrementa la cantidad de éste atrapado en el mineral, favoreciendo mayor disolución de plata. Así mismo, se reduciría los días operativos, es decir, se favorecería a la velocidad de disolución de la plata. Lo anterior implica trabajar con mayores flujos de solución, incrementar los niveles de sal en el lixivante y planear la adición de sal.
- Es posible mayor eficiencia de utilización de la sal, trabajando con la curva de solubilidad de plata en medio clorurado. Es decir, es posible agregar sal solo en cantidad determinada a fin de asegurar la solubilidad de la plata presente en un momento dado.

## EVALUACION ECONOMICA

No se realiza los cálculos de ingeniería de diseño, debido a que los equipos de la planta ya existen. Tampoco se realiza las estimaciones de las inversiones adicionales realizadas anteriormente y últimamente, a causa de que el Departamento de Ingeniería Industrial de Centromin, ya lo estimó. Para la evaluación de los costos operativos, se trabajó con datos reales y actualizados con que trabaja la Empresa.

- Con la última inversión realizada, operativamente, es posible trabajar con circuitos independientes de lavado y lixiviación, reduciendo de esta manera los costos operativos.
- Con la cantidad de reserva que se tiene (36 000 000 t), y la capacidad de procesamiento actual de 2 400 000 toneladas, el proyecto tendría un tiempo de vida de 15 años. Sin embargo, para la evaluación se considera 10 años desde el inicio de las operaciones en el año 1987; lo anterior no implica que la duración del proyecto sea 10 años; lógicamente, una evaluación económica puede ser realizada en cualquier momento, incluso deberá hacerse para justificar posteriores inversiones.

Con el método actual de operación, si bien el proyecto proporciona utilidades, tiene un VAN negativo de U.S \$ -433 983, por tanto, con el COK de la

Empresa de 15 %, la inversión realizada en este proyecto, en la actualidad no estaría justificado.

- Mejorando el proceso, se puede obtener un VAN del proyecto incremental de hasta U.S \$ 1 291 958 y un TIR de 108,3 %, justificandose la modificaciones realizadas.
- Es de destacar que las modificaciones propuestas en el proceso, no requiere inversión fija adicional; y que la inversión adicional en capital de trabajo, es mínima.

Si se realiza una evaluación económica en las condiciones de la modificación mas óptima de proceso (caso 5), se determina que el VAN ya es positivo; por tanto, en las condiciones mejoradas, de implementarse, se justificaría la inversión.

Es importante mencionar que la calidad del cemento actualmente producido, es deficiente, mermando su valor en un 50 %, debido a los contaminantes que perjudican en su tratamiento posterior, y que son penalizados por la fundición. El margen bruto de la planta actual es de solo 0,295 \$/t; así mismo, la pérdida por penalización es de 0,276 \$/t.

- Por lo anterior, es de necesidad urgente definir un proceso para el tratamiento de los cementos, a fin de reducir las penalizaciones o incrementar su valor agregado, reduciendo los costos de tratamiento.

- A fin de mejorar la renatabilidad de la planta, es de suma importancia la implementación de las modificaciones en el proceso, presentadas en el caso de estudio, detalladas mas adelante. La implementación de de dichas modificaciones, generarán un VAN de U.S \$ 863 974 y una TIR de 22,25 %.
- Las modificaciones del proceso actual, según lo propuesto, esta orientado básicamente a la reducción de los consumos de los insumos, mejorando las recuperaciones de plata y cobre. Bajo esta perspectiva, las mejoras en el proceso serían: Lavar eficiente del mineral previo a la lixiviación, bleed-off desde el arranque, planear la adición de sal, incrementar la velocidad de adición de sal e incrementar la cantidad de sal atrapada en el mineral a aproximadamente 10 kg/t.

# CAPITULO 1

## GENERALIDADES

### 1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los minerales piritico-argentíferos de baja ley de Cerro de Pasco, son materiales de desbroce de la explotación a Tajo Abierto. Estos minerales marginales que contienen apreciable cantidad de plata, fueron acumulados en la zona llamada "Garacalzón", lugar donde están siendo beneficiados a escala semi-industrial vía el proceso hidrometalúrgico de lixiviación ácido-clorurante y utilizando la técnica de lixiviación en botadero.

En la preparación del botadero, el lavado precede a la lixiviación clorurante para plata y se realiza solo con agua industrial o barren, cuya finalidad es eliminar el fierro y ácido (logro parcial) que se generó a consecuencia de la descomposición básicamente de la pirita, producto de la actividad química y bacteriana debido a un tiempo de reposo prolongado. El lavado extrae cobre y zinc, siendo recuperado en la actualidad solo el primero. La operación de lavado, normalmente es realizada en circuito abierto, sin generar problemas operativos salvo un alto consumo de chatarra cementante.

Preparado el mineral, se procede a la extracción de plata, utilizando el sistema lixivante  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ , alcanzando niveles de sal 150 g/l y una acidez de generación natural de aproximadamente 30 g/l. Esta operación es realizada en circuito cerrado, practicándose un bleed-off de aproximadamente 50 gpm con el objeto de mantener el fierro y ácido en niveles no perjudiciales al proceso.

La extracción de plata a escala semi-industrial, generó varios problemas, que en la actualidad están aún sin solución. Estos que a continuación se describen, pueden ser clasificados como sigue:

#### **1.1.1. BAJA EXTRACCION DE PLATA**

Normalmente a escala de laboratorio se alcanzó un límite de 35 % de extracción, y a niveles mayores, bajó dramáticamente, llegando a solo aproximadamente 10 % a escala semi-industrial.

#### **1.1.2. NIVELES ALTOS DE ACIDO LIBRE**

Los minerales pirítico argentíferos incrementan la acidez a niveles que superan los 30 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , generando diversos problemas.

#### **1.1.3. EXCESIVO CONSUMO DE CHATARRA**

Pruebas a nivel de laboratorio reportan consumos de 0,88 a 0,90 Kg/Kg de cobre cementado, y a escalas mayores alcanzan valores tales como 3,5; pero en nuestro caso, los niveles de consumo están sobre los 6,5.



#### **1.1.4. GENERACION DE FIERRO EN EL SISTEMA**

El fierro en solución, básicamente puede tener dos orígenes: Uno, generado por el mineral; y el otro, generado por la chatarra usada como cementante. Altas concentraciones de fierro, que alcanzan la saturación, cristalizan bajo la forma de sulfato ferroso hepta hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), originando problemas operativos como son la impermeabilización del mineral y pasivación del fierro cementante. Este problema puede presentarse aún antes de finalizar la extracción de plata estimada. Altas concentraciones de fierro en solución, también afectan negativamente a las eficiencias de lixiviación y cementación.

#### **1.1.5. CONTAMINACION**

Los altos niveles de fierro y ácido sumados a los flujos relativamente altos de bleed-off (sobre todo en las operaciones de lavado), han causado grandes niveles de contaminación.

#### **1.1.6. ALTOS COSTOS DE MANTENIMIENTO**

Los sistemas clorurados sumados a la alta acidez del medio, generan problemas de corrosión drásticos.

La complejidad y refractoriedad del mineral pirítico, sumado a la explotación en grandes cantidades (800 000 t), reportan resultados pobres, creándose la necesidad de analizar mas profundamente la constitución

del mineral con miras a mejorar el proceso o innovar y aplicar otras técnicas de recuperación más eficientes.

En suma, existe gran interés en tratar de solucionar los problemas planteados, siendo un reto su efectiva realización.

Finalmente, es necesario aclarar que este trabajo no presenta soluciones definitivas sino por el contrario contribuye a la mejora del proceso actual, creando además fundamento e interés para estudios posteriores que conlleven a la solución definitiva.

## **1.2. ENFOQUE DEL PROBLEMA**

Como primer paso, para tener un conocimiento cabal del proceso, se revisó la bibliografía existente referente a los trabajos realizados para este mineral. Por otro lado, con el fin de ahondar más en el conocimiento de los sistemas clorurados y su aplicación a un mineral dado, también se procedió a realizar una búsqueda bibliográfica y análisis de ella, que en gran medida contribuyó a una mejor visión para atacar los problemas.

Como un importante paso en la determinación de los problemas, se hizo un seguimiento exhaustivo y de tiempo prolongado las operaciones a escala semi-industrial. Esto fué de gran importancia porque proporcionó datos que contribuyeron a conocer mejor el proceso y poder abordar los problemas con más confiabilidad.

Debemos destacar que el mineral tratado es complejo y único en su género, tal es así que las

técnicas conocidas para otros minerales, simplemente no funcionan, sea por su limitación económica así como por su limitación operativa.

Conocido los problemas y con el fin de determinar su origen con miras a la mejora del proceso, el análisis fue dividido en cuatro partes que son:

#### **1.2.1. ESTUDIO DEL MINERAL**

Cuyo objetivo fundamental es conocer su constitución química y mineralógica, asociaciones de las fases mineralógicas, y determinar los límites de solubilidad de plata así como el origen de su refractoriedad.

#### **1.2.2. ESTUDIO DEL LIXIVIANTE**

En esta parte se trata de determinar el comportamiento electroquímico del sistema lixiviante  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ , construcción de diagramas de especies predominantes y correlación de datos de solubilidad de plata versus concentración de cloruro.

#### **1.2.3. ESTUDIO DEL PROCESO DE DISOLUCION**

En esta parte se trata de aclarar el comportamiento del mineral durante la lixiviación clorurante, examinando la influencia de algunas variables importantes del proceso a nivel shaker y columnas. Posteriormente, se realiza un seguimiento y análisis de las operaciones a escala semi-industrial.

#### **1.2.4. ESTUDIO DE LA CEMENTACION**

Se estudia a nivel de laboratorio, la influencia de diversas variables en la cinética de cementación de plata y cobre, consumos de chatarra, ácido y férrico. Así mismo, se plantea un modelo matemático válido para nivel de laboratorio. Posteriormente, se realiza un seguimiento del proceso de cementación en planta, para luego escalar el modelo de laboratorio, a nivel de planta.

Es conveniente plantear el ataque del problema de este modo, ya que facilita el análisis.

Del estudio, se podrá determinar niveles óptimos de adición de NaCl, concentraciones óptimas de fierro y ácido libre en solución, etc., haciéndola mas efectiva el proceso en forma integral.

#### **1.3. ANTECEDENTES**

Centromin Perú S.A., a través del Departamento de Investigaciones, ha realizado estudios de investigación para definir un proceso adecuado dirigido a la recuperación en forma efectiva de los valores contenidos en los minerales marginales argentíferos de origen pirítico. Conocida las características del mineral, se optó por usar un disolvente eficiente y a la vez barato como es la sal. Es así que a partir del año de 1977, se han realizado estudios para su aplicación.

Pruebas realizadas a escala de laboratorio, con escalamiento gradual al nivel piloto, alcanzaron extracciones de plata bastante alentadores. Las operaciones a escala semi-industrial (800 000 t), generó diversos problemas operativos, que en la actualidad varios de ellos han sido resueltos, aún existiendo otros por resolver.

Con el fin de solucionar estos problemas, los estudios y correcciones operativas a la fecha son :

**1.3.1. USO DE UN CONTENIDO DEFINIDO DE SAL DESDE EL ARRANQUE Y NO UN AUMENTO GRADUAL.**

Esto redujo la contaminación del sistema por fierro a niveles prohibitivos antes de alcanzar la extracción de plata deseada.

**1.3.2. LAVADO DEL BOTADERO CON AGUA INDUSTRIAL ANTES DE PROCEDER A LA LIXIVIACION DE CLORURANTE**

Se hizo necesario debido a la gran cantidad de fierro y ácido generado por el botadero a causa de la descomposición de los sulfuros por reacción química y/o bacteriana, que podría causar gran contaminación del sistema por fierro y ácido desde el arranque de las operaciones.

**1.3.3. NEUTRALIZACION DEL ACIDO LIBRE CON CAL Y CALIZA**

Cuyo objetivo fue la reducción del contenido de ácido libre y facilitar la precipitación del

fierro. Lamentablemente los resultados conseguidos a nivel de laboratorio, fueron poco alentadores.

#### **1.3.4. CEMENTACION DE LA PLATA CON COBRE Y PLOMO**

Basado en la necesidad de obtener un cemento de mayor calidad, se han probado el cobre y el plomo como reductores. Los resultados fueron también poco alentadores.

#### **1.3.5. LIXIVIACION CON THIOUREA**

Los problemas de contaminación debido al uso de la sal como lixiviante, han inducido hacia la búsqueda de un sustituto.

Se han realizado a la actualidad trabajos menores, existiendo gran interés por parte de Centromin a apoyar trabajos de investigación que conlleven a una mejora para una recuperación mas integral de los valores contenidos en estos materiales marginales.

## **CAPITULO 2**

### **REVISION BIBLIOGRAFICA Y ASPECTOS FUNDAMENTALES**

#### **2.1. LA PLATA**

Algunos investigadores opinan que los primeros metales descubiertos y usados por los primeros hombres fueron el oro, el cobre, y la plata, entre otros. En estos días los tres han sido los mas abundantes y obviamente que ellos lo son ahora.

La plata como un metal relativamente caro, ha sido usado ampliamente en diversos campos, dado sus propiedades especiales que posee. A continuación se resume las propiedades mas importantes de este metal precioso.

##### **2.1.1. PROPIEDADES FISICAS**

###### **CONDUCTIBILIDAD**

La plata además de distinguirse por ser el metal más blanco y más brillante, se distingue también por ser el mejor conductor del calor y la electricidad. Si consideramos como 100 la conductividad térmica de la plata, el cobre, que es el metal que le sigue tiene 73, el oro 53, y el aluminio 31, mientras que todos los demás metales comunes poseen menor conductividad térmica.

La conductividad eléctrica o conductancia tiene valores relativos análogos.

### **ELASTICIDAD**

La plata es muy laminable, ocupando el segundo lugar entre los metales que poseen esta cualidad. Corresponde el primer puesto al oro.

Igualmente, la plata ocupa el segundo lugar en la lista de los metales dúctiles, siendo el platino el que ocupa el primer puesto. La plata es menos maleable que el plomo, estaño, oro y zinc; pero es más maleable que el aluminio, cobre, platino y fierro.

### **DUREZA Y RESISTENCIA**

En estado de pureza la plata es relativamente blanda, siendo mas que el cobre y menos que el oro; ofrece relativa poca resistencia a la tensión. Aleada a pequeñas proporciones de otros metales, como el cobre, aumenta notablemente tanto en dureza como en resistencia, y por ello esta aleación es empleada en monedas, vajillas, etc.

### **OTRAS PROPIEDADES**

La plata tiene como densidad 10,5, y por el laminado alcanza a 10,6. Algunas anomalías que se observan en el peso específico de la plata, han hecho creer en la posibilidad de que existan varios estados alotrópicos de este metal, observándose un punto de transición a los 77°C.

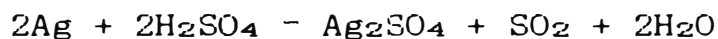


La temperatura de fusión de la plata es de 960,5°C y la de ebullición es de 1 950°C. Sin embargo la plata empieza a desprender vapores a más baja temperatura, los que se hacen sensibles entre los 1 200°C a 1 500°C.

### 2.1.2. PROPIEDADES QUIMICAS

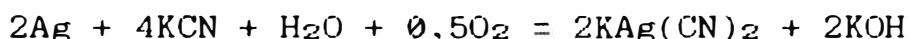
#### PLATA METALICA

La plata es prácticamente inalterable por el aire, el oxígeno y el agua, ya sea en frío o en caliente. Si el aire está húmedo y contiene hidrógeno sulfurado, la plata se ennegrece para formar sulfuro de plata. La plata metálica es poco atacada por el ácido clorhídrico y el sulfúrico diluido, aún en ebullición. El ácido sulfúrico concentrado y caliente y el ácido nítrico, aún diluido, disuelven la plata como sulfato o nitrato, según las siguientes reacciones:



Estas dos reacciones son aplicadas en los procesos de partición de la plata y el oro. El cloro, el bromo y el yodo reaccionan con la plata a la temperatura ordinaria formando los correspondientes halógenos. Los hidróxidos potásico y sódico en fusión lo atacan poco. Los cianuros alcalinos la disuelven

como complejo cianurados solubles; la reacción generalmente aceptada es la siguiente:



## COMPUESTOS DE PLATA

La plata es monovalente y forma los siguientes tipos de compuestos inorgánicos: Oxidos, hidróxidos, sulfuros, fosfuros, sales haloideas, sales oxisales, etc.

### 2.1.3. MINERALOGIA, OCURRENCIAS Y DEPOSITOS

Como un miembro del grupo 1-B de la Tabla Periódica, la plata forma extensas soluciones sólidas con Cu y Au. Forma enlaces covalentes con azufre, telurio y selenio; y enlaces jónicos con cloruro, bromuro y yoduro. Donde la composición del fluido, temperatura y presión durante la cristalización lo permite, la plata también se combina con arsénico, antimonio, plomo, bismuto, estaño, mercurio, indio, talio, y germanio, y muchas veces como un elemento menor en minerales sulfurados, sulfosales y elementos nativos. En menor proporción que al Cu y Au, la plata reemplaza al hierro, manganeso, zinc y probablemente níquel y cobalto (Gasparrini, 1984).

Los minerales y/o portadores de plata pueden ser clasificados como sigue:

i) Los minerales portadores de plata, donde la plata puede ser presentada como un elemento menor.

ii) Los minerales de plata propiamente dichos, en el cual la plata es un constituyente esencial.

En el primer caso, podemos clasificar a los minerales portadores de plata como sigue:

Galena, $PbS$	Bornita,
Cerusita, $PbCO_3$	Covelita, $CuS$
Blenda, $ZnS$	Chalcocita,
Chalcopyrita, $CuFeS$	Tetrahedrita,
Pirita, $FeS_2$	Otros.

La cantidad de plata en estos minerales es variable, los minerales de cobre secundarios como la bornita, chalcocita y covelita pueden contener plata en cantidades menores a 5,0 %.

En el segundo caso, se tiene aproximadamente 200 minerales de plata, los cuales se presentan normalmente juntas 5 a 6 especies y ocasionalmente mas de 10 especies mineralógicas. Alguno de los minerales de plata son listados en la Tabla 2.1, la Tetrahedrita contiene plata en cantidades variables hasta 34,3 %.

Tabla 2.1. Minerales de Plata más Comunes (Gasparrini, 1984)

Nombre	Fórmula
Acantita*	AgS
Amalgama de plata	(Ag,Hg)
Andorita	PbAgSb <sub>3</sub> S <sub>6</sub>
Argentita**	Ag <sub>2</sub> S
Argentojarosita	AgFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
Argentopirita	AgFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Bromirita o bromargirita	AgBr
Cerargirita	AgCl
Diaforita	Ag <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> Sb <sub>3</sub> S <sub>8</sub>
Electrum	(Au,Ag)
Embolita	Ag(Br,Cl)
Estefanita	Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub>
Gustavita	Bi <sub>11</sub> Pb <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub> S <sub>24</sub>
Incaita	(Pb,Ag) <sub>4</sub> FeSn <sub>4</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>13</sub>
Iodorita	AgI
Jalpaita	Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub>
Jarosita de plata	Ag <sub>2</sub> Fe <sub>5</sub> (OH) <sub>12</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>
Kutinaita	Cu <sub>2</sub> AgAs
Matildita	AgBiS <sub>2</sub>
Miargirita	AgSbS <sub>2</sub>
Plata antimonial	(Ag,Sb)
Plata nativa	Ag
Polibasita	(Ag,Cu) <sub>13</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>
Poliargirita	Ag <sub>24</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>15</sub>
Pirargirita	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>
Proustita	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>
Plumbojarosita argentífera	(Pb,Ag)Fe <sub>3-6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2-4</sub> (OH) <sub>6-12</sub>
Silvanita	(Au,Ag)Te <sub>4</sub>
Tenantita	(Cu,Ag,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>
Tetraedrita	(Cu,Ag,Fe) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>

\* (Ortorrómico y estable abajo de 175 °C)

\*\* (Isométrico y estable arriba de 175 °C)

De acuerdo a Boyle (1968), las mas grandes concentraciones de plata se encuentran en vetas hipogénicas, filones stockworks y mantos. Apreciable plata secundaria enriquecida puede presentarse cerca a la superficie y algunas de las vetas a causa de un proceso de oxidación supergénica. La plata también comúnmente ocurre en placeres de plata, vetas y filones.

La plata está algunas veces localmente enriquecida en cierto tipo de arcillas cupríferas y piedras areniscas de cobre y plomo. En estas ocurrencias, la plata está comúnmente asociada con grandes concentraciones de cobre y plomo, y en algunas ocasiones con uranio a causa de su similar solubilidad. La plata puede ocurrir en depósitos de cobre-níquel asociados con depósitos de rocas máficas y de tipo skarn (Gasparrini, 1984).

Boyle (1968) provee detalles descriptivos de muchos minerales de plata y los tipos de depósitos como de aprecia en la Tabla 2.2.

#### **2.1.4. METALURGIA EXTRACTIVA**

Las fuentes de plata son:

##### **MINERALES PRIMARIOS**

- i) Menas marginales de plata
- ii) Menas ricas de plata
- iii) Menas ricas en Cu, Pb ó Zn con contenido de Ag.

Tabla 2.2 Algunos Depósitos de Plata y su Geoquímica y Mineralogía ( Boyle 1968 )

Tipo de Depósito	Localización	Minerales de Plata	Matriz Mineralógica	Metales Minados
Deposiciones Epigénicas en rocas sedimentaria de origen volcánico.	Kongsber (Noruega) Freiberg (Alemania) Santa Eulalia y Chihuahua (Mexico) etc.	Tetraedrita, tenantita, argentita, acantita, pirargirita, proustita	Pirita, esfalerita, chalcopirita, arseniuros, de Ni-Co, bismutinita, bismuto nativo.	Ag, Pb, Zn algunas veces Au
Vetas y mantos de Ag-Au asociadas con rocas.	Kalgoorlie (Australia) De Lamar (Idaho) Transylvania (Rumania) etc.	Acantita. Tambien: Proustita, pirargirita, miargirita, estefanita, polibasita, tetraedrita.	Pirita, arsenopirita, galena, esfalerita, chalcopirita	Ag, Au
Depósitos de filones polimetálicos conteniendo esencialmente sulfuros de Fe-Cu-Pb-Zn.	Extensamente en zonas mineralogicas del mundo.	Tetraedrita. Tambien: Sulfuros y sulfosales de plata y plata nativa.	Pirita, chalcopirita, galena, esfalerita.	Cu, Pb, Zn, Ag.
Depósitos de Pb-Zn en rocas carbonáceas	Pine Point-Mississippi Valley type (USA)	Tetraedrita(?) con galena y esfalerita	Galena y esfalerita.	Pb, Zn, (Ag)
Rocas sedimentarias, volcánicas e igneas o granitizadas (Ag en medio ambiente geológico complejo).	Potosí (Bolivia) Cobalt (Ontario)	Plata nativa, cerargirita, argentita, pirargirita, proustita. Plata nativa, diarasita, argentita, tetraedrita, estefanita, pirargirita, proustita, polibasita.	Esmaltita-cocantita, loellingita, safflorita, arsenopirita, etc. Gersdorffita, cobaltita, nicolita, caserita, pirita, chalcopirita, esfalerita, galena.	Ag, Sn Ag, Co, Cu, Ni, As, Bi.
Depósitos eluviales y aluviales formados apropiadamente en áreas mineralizadas.	Guadalcazar (México)	Productos oxidados de plata.	Galena, anglesita, bindeimita, casiterita, cinabar.	Pb, Ag, Au, Sn, y Hg puede ser explotados en el futuro.
Depósitos masivos de Fe-Cu-Pb-Zn.	Cerro de Pasco (Perú) Noranda (Quebec) Geco (Ontario) Rammelsberg (Alemania)	Tetraedrita, argentita, acantita, plata nativa, electrum, oro nativo, silvanita, altaita, G33 polibasita, etc.	Pirita, pirrotita, enargita, galena, marcasita, arsenopirita, bornita, realgar, bismutinita, etc.	Cu, Pb, Zn, Ag.

## **METALES SECUNDARIOS**

- i) Desechos de proceso (relaves, residuos de tratamiento, etc.)
- ii) Desechos de capital (placas fotográficas, chatarra, etc.)
- iii) Efluentes de mina y planta.

La mayoría de los metales secundarios son recuperados via procesos pirometalúrgicos. Sin embargo varios procesos hidrometalúrgicos han sido propuestos.

Las fuentes principales de plata son minerales que ocurren naturalmente. Estos minerales pueden ser minerales nativos, minerales oxidados o sulfurados. Por otro lado, en éstos, la plata puede estar en su forma nativa o en soluciones sólidas en otros minerales metálicos o en sus propios minerales o en formas alteradas.

La recuperación de plata a partir de sus minerales, siempre ha llamado la atención de muchos investigadores debido a la gran importancia económica y muchas veces a la complejidad que ello representa, tal es así que varios procesos extractivos han sido aplicados a nivel industrial o estudiadas a nivel de plantas piloto, siendo los mas importantes los siguientes:

- i) Métodos físicos, tales como la concentración por separación gravimétrica y flotación.
- ii) Amalgamación, el cual básicamente consiste en la molienda del mineral en contacto con mercurio, separación del amalgama y remoción del mercurio en retortas para producir plata bullón. Para minerales sulfurados refractarios a la amalgamación directa, se ideó otras técnicas actualmente sin aplicación como son el Proceso Patio (1557) y Washoc Pan (1861)
- iii) Métodos hidrometalúrgicos y/o electrometalúrgicos tales como el de cianuración, lixiviación con salmuera, electrooxidación, etc; aplicando diversas técnicas hidrometalúrgicas en función de la ley del mineral, tales como en botaderos, pilas, pachucas, etc.
- iv) Métodos pirometalúrgicos, tales como en menas de alta ley de Cu-Pb-Zn que contienen plata; o pirometalúrgicos-hidrometalúrgicos, practicada a menas de alta ley de plata y consiste en una tostación clorurante seguida de cianuración (ejm. Proceso Reese River, siglo XVIII)

Tradicionalmente, las menas de alta ley de Cu, Pb y Zn son procesadas por flotación-fundición-refinación, donde la plata es recuperada como un sub-producto. Esta vía aporta aproximadamente el 90% de la producción total de plata en el mundo, recuperándose



solo el 10% de las otras fuentes (Schlit and et.al.,1981).

En menas complejas de Cu, Pb y Zn, donde la flotación individual para cada elemento no es recomendada, se justifica una flotación bulk y lixiviación posterior (Proceso Comprex). En general, el procedimiento utilizado para la recuperación de plata está supeditado a su contenido económico, a su ocurrencia natural o alterada y a la ganga con la que está asociada.

La metalurgia de la plata está afectada por los siguientes factores mineralógicos: i) los minerales argentíferos; ii) tamaño de grano y disseminación; iii) encapsulamiento en una matriz; y iv) asociaciones de los minerales argentíferos. De estos, los minerales argentíferos son los que más frecuentemente causan problemas en la recuperación, ya que existen un gran número de especies mineralógicas y presentándose hasta 10 en un mismo mineral, siendo éste la fuente principal de dificultad en el desarrollo de técnicas apropiadas debido a que frecuentemente reaccionan de diferente modo al mismo agente de flotación y/o lixiviación (Gasparrini, 1984), como se aprecia en la Tabla 2.3.

En minerales refractarios, a fin de docilizar el mineral, la tendencia actual es a practicar técnicas de pre-tratamiento como son la lixiviación bacte-

Tabla 2.3. Comportamiento Durante la Cianuración de los Minerales Argentíferos más Comunes.

Mineral	Características de la cianuración	Mejor recuperación y tiempo de disolución
Plata nativa Electrum Argentita Acantita Minerales de Cu Haluros de Ag	Todos estos minerales rápidamente se disuelven en solución particularmente cuando están finamente divididos (menos de 15 micrones de tamaño). Granos gruesos de plata nativa y electrum se disuelven lentamente y consumen alta cantidad de cianuro. Si los minerales están finamente mezclados con ganga de pirita, esfalerita y cuarzo, la tostación por una hora usando una temperatura superior a 460°C puede ser necesario para una extracción de 75%.	87 a 99 % en 72 horas para todos los minerales.
Proustita	Estos minerales no se disuelven rápidamente en soluciones de NaCN.	42.5% en 72 horas usando una solución caliente.
Pirargirita	La tostación puede mejorar la recuperación.	67% en 72 horas usando una solución caliente. 88% después de una tostación y cambio de solución.
Estefanita		90% en 72 horas. La recuperación no es mejorada por tostación.
Polibasita		80% en 72 horas usando una solución caliente. 90% después de una tostación.

(Continua)...

Tabla 2.3 (Continuación)

Mineral	Características de la cianuración	Mejor recuperación y tiempo de disolución.
Tetraedrita Tenantita	Ningún mineral se disuelve bien. La solubilidad parece ser proporcional al contenido de plata (Boorman et al. 1982). La solubilidad también es mejorada después de una tostación, sobre los 70 desde un mineral que da 25% de recuperación sin tostar.	Variable dependiendo de la composición del mineral.
Minerales de Pb-Zn que incluyen partículas de minerales de Ag o Ag en solución sólida.	Estos minerales se disuelven con gran dificultad. La plata es mejor recuperada como un sub-producto de la fusión de minerales de Pb-Zn.	No determinado.
Minerales de Mn-Ag (por ejemplo aurorita y samsonita)	Estos minerales se disuelven con gran dificultad. La Ag es lixiviada con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en solución ácida o después de una reducción por tostación (Ver textos para detalles de otros procesos).	No determinado cuantitativamente

riana, lixiviación a presión, tostación clorurante, etc.

Finalmente, es importante realizar un estudio mineralógico a fin de desarrollar técnicas apropiadas para la extracción de plata del mineral.

#### **2.1.5. PRODUCCION, MERCADO, USOS Y APLICACIONES**

El mercado de la plata en el mundo continua siendo influenciado a través de los años, por incrementos en la producción total de mina, crecimiento del intercambio del stocks y la escacés general de la inversión interesada en este metal precioso. Sin embargo, en 1990 alcanzó un déficit neto después de 13 años de superávit (Tabla 2.6).

El Perú con 610 millones de onzas troy de reservas, ocupa el sexto lugar en el mundo, lo que constituye el 7,2% del total de reservas a nivel mundial. Los países con mayores reservas son Canadá, Unión Soviética, Estados Unidos, México y Australia.

En 1979, el Perú estuvo en el tercer lugar entre los países productores de plata; en 1984 pasó al segundo lugar. La producción promedio en los últimos años es de alrededor de 60 millones de onza troy y a este ritmo sus reservas le durarían 10 años. La producción mundial es aproximadamente 460 millones y las reservas 9 000 millones; es decir, que a los 20 años de explotación se agotaría.

La producción peruana es cinco veces mayor que la del Japón, noveno productor de éste metal, y diez veces mayor que la de Sudáfrica, que es el décimo productor.

Un antecedente digno de destacar es el hecho que la producción de plata en el Perú, en un lapso considerable, creció muchísimo más que el resto de la producción mundial, lapso en el cual su precio aumentó en 48 %, y en el Perú, en ese mismo período, creció en 368 %. Su precio se incrementó de 74 centavos la onza en 1950 a 7,95 dólares en 1982, o sea 10 veces; mientras que el cobre sólo fue de 3,5 veces y de plomo se duplicó (Tabla 2.5 y Figura 2.2).

En lo que respecta a la producción nacional, Centromín aportó hasta el año 1985 con aproximadamente 50 % del total producido en el país; en estos últimos años, el aporte se ha reducido a solo 30 % aproximadamente (Tabla 2.4).

La fuente principal de plata es el minado de minerales (fuente primaria). Otras fuentes dignos de mencionar son los que corresponden a las fuentes secundarias que son cuatro: Los stocks de los gobiernos (ventas de varios gobiernos) venta de chatarra (incluye desde objetos viejos de plata hasta desechos de procesos de manufactura), stocks de la India (incluyen joyas, objetos ornamentales o artefactos religiosos) y proveniente principalmente de

desmonetización de monedas e importación de países comunistas.

Respecto al uso de la plata, el consumo industrial es de aproximadamente 95% del total usado y el mayor consumo está en los sectores de la fotografía, joyas, objetos de plata y la industria electrónica.

El precio de la plata, depende de los factores económicos y especulativos (Figura 2.1); éste, el año 1966 fue de 1,29 \$/onz troy, para incrementarse hasta 16 veces al año 1980. El precio de la plata, en estos últimos años ha caído dramáticamente como se aprecia en la Figura 2.2, pero se prevé que se incrementará en los próximos años (Tabla 2.8).

Tabla 2.8. Proyección del Precio Internacional de la Plata.

Año	Precio de la Plata (U.S \$/onz troy)	
	(C.M.P.S.A.)*	(B.M.)*
1991	4,00	4,00
1992	4,10	5,00
1993	4,50	5,00
1994	5,00	5,00
1995	5,50	5,00
1996	5,50	5,00

\*Fuentes:

C.M.P.S.A. : Estudio de Mercado de Centromin Perú S.A.

B.M. : Banco Mundial.

C.R.U. : Commodity Research Unit.

Tabla 2.4. Producción Minero-Metalúrgica de Plata a Nivel Nacional 1980-1988  
( Miles de kilogramos de contenido fino recuperable)

Empresa/años	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
CENTROMIN PERU	709,72	680,34	745,99	675,04	730,52	718,28	635,62	597,36	416,97
Plata refinada	692,79	680,34	743,54	674,8	729,20	711,60	614,89	597,36	416,97
Plata esterlina	4,99	0,00	2,46	0,24	1,31	0,89	0,24	0,00	0,00
Plata blister	11,93	0,00	0,00	0,00	0,00	5,79	20,49	0,00	0,00
SAN JUAN DE LUCANAS									
Plata refinada	2,49	0,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SOUTHERN PERU	28,40	29,16	30,30	31,09	33,52	39,14	41,66	42,79	29,34
Plata en blister	76,09	63,86	70,29	64,14	76,86	87,03	79,44	82,06	65,03
Plata entregada a ILO	(47,69)	(34,70)	(39,99)	(33,05)	(43,34)	(47,89)	(38,19)	(39,28)	(35,30)
MINERO PERU (*)									
Plata refinada	37,71	32,91	36,68	31,29	2,28	36,34	42,55	47,95	48,62
FUNDECORSA									
Plata refinada	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	17,06	44,53
MEDIANA Y PEQUEÑA MINERIA	536,69	504,77	562,59	901,42	962,52	1101,59	1133,67	1199,89	1028,11
Saldo neto de concentrado y minerales									
TOTAL	1305,01	1247,96	1375,56	1638,84	1728,84	1895,36	1853,39	1905,04	1567,98

(\*) Lodos Anódicos con alta ley de plata hasta 1983.

Fuente: Ministerio de Energía y Minas- Anuario de la Minería de Perú 1986-1988

Tabla 2.5. Producción Mundial de Plata (Millones de onzas troy)

Año	México	USSR	Perú	Canada	USA	Otros	Total
1966	42,0	33,0	32,8	32,8	43,7	82,4	266,7
1967	38,3	35,0	32,1	37,2	32,3	83,3	258,2
1968	40,0	35,0	36,4	45,0	32,7	85,3	258,2
1969	42,9	37,0	35,9	43,5	41,9	94,5	295,7
1970	42,8	38,0	39,8	44,3	45,0	98,7	308,6
1971	36,7	39,0	38,4	46,0	41,6	97,6	299,3
1972	35,5	40,0	40,2	44,8	37,2	105,5	305,2
1973	38,8	41,0	40,0	47,5	37,8	106,8	311,9
1974	37,5	42,0	38,3	42,8	33,8	106,7	301,1
1975	38,0	43,0	39,0	39,7	34,9	110,3	304,9
1976	42,6	44,0	37,0	41,2	34,3	115,5	314,6
1977	47,0	45,0	39,7	42,2	38,2	127,9	340,0
1978	50,8	46,0	37,0	40,7	39,4	131,3	345,3
1979	49,3	46,0	43,4	36,9	38,1	133,8	347,5
1980	51,0	46,0	47,9	33,3	29,6	137,7	345,5
1981	52,9	50,8	42,4	36,3	40,7	139,8	362,9
1982	59,2	51,3	42,2	54,4	40,3	150,3	397,6
1983	63,6	51,4	38,5	55,6	43,4	161,9	414,4
1984	75,3	51,4	53,1	42,7	44,4	160,6	427,5
1985	73,1	52,1	58,2	38,5	39,4	174,8	436,1
1986	75,2	51,4	61,9	35,0	34,5	172,0	430,0
1987	75,0	49,8	66,1	44,2	39,8	172,3	447,2
1988	75,0	49,8	61,2	49,1	51,5	176,8	463,4

Fuentes:

- Ministerio de Energía y Minas. Anuario de la Minería del Perú.
- Gold and Silver Leaching, Recovery and Economics. J.B. Hiskey et al., Proceedings from the 110th AIME MEETING, 1981.



Tabla 2.6. Fuentes y Demanda de Plata en el Mundo del Este. (millones de onzas troy)

	1986	1987	1988	1989	1990
<b>Fuente</b>					
Primaria(mina)	322,3	340,5	346,4	361,1	365,6
Secundaria(chatarra)	124,9	164,0	158,1	153,2	118,0
<b>Total</b>	<b>447,4</b>	<b>504,5</b>	<b>504,5</b>	<b>514,3</b>	<b>500,6</b>
<b>Consumo</b>					
Industrial	406,4	428,1	450,6	469,2	500,0
Acuñación	26,8	30,4	25,3	26,3	25,0
<b>Total</b>	<b>433,2</b>	<b>458,5</b>	<b>475,9</b>	<b>495,5</b>	<b>525,0</b>
<b>Superavit(deficit)</b>	<b>14,0</b>	<b>46,0</b>	<b>28,6</b>	<b>18,8</b>	<b>(24,4)</b>
<b>Cambios en los stocks</b>					
Intercambio	39,4	4,2	16,0	51,7	30,1
Industria	(0,8)	(1,3)	(0,2)	(0,6)	(1,0)
<b>Total</b>	<b>38,6</b>	<b>2,9</b>	<b>16,2</b>	<b>51,1</b>	<b>29,1</b>

Tabla 2.7. Consumo Estimado de Plata en el Mundo del Este. (millones de onzas troy)

	1986	1987	1988	1989	1990
U.S.A.	118,9	115,3	112,0	120,0	125,1
Japón	78,6	92,2	103,9	102,2	108,8
Europa del Este	144,5	152,5	164,8	170,9	173,2
India	19,3	20,1	22,5	27,0	41,8
Otros paises	45,0	48,0	47,4	49,1	51,1
<b>Total</b>	<b>406,3</b>	<b>428,1</b>	<b>450,6</b>	<b>469,2</b>	<b>500,0</b>

**Figura 2.1. Dinámica y Funcionamiento del Mercado de la Plata**

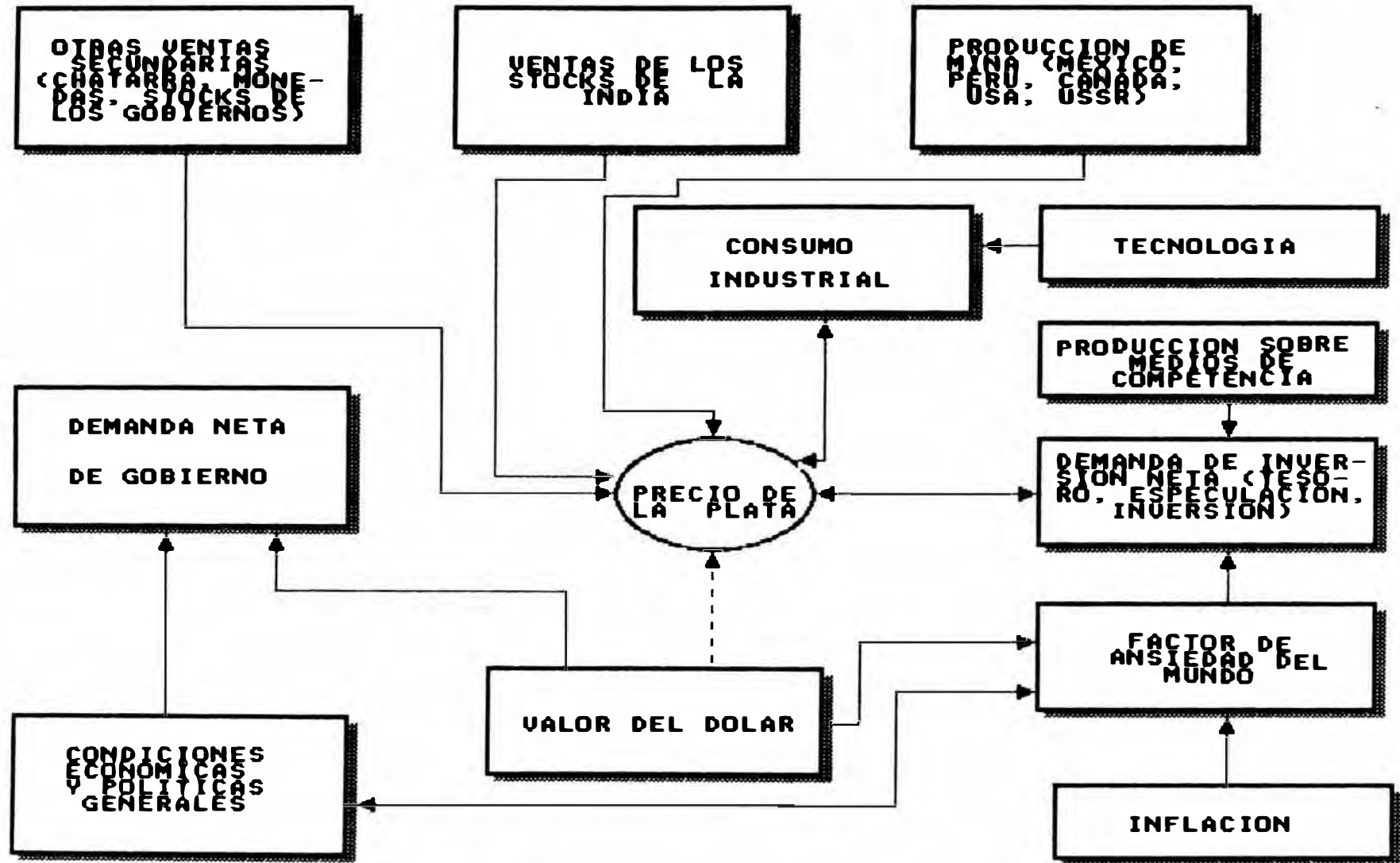
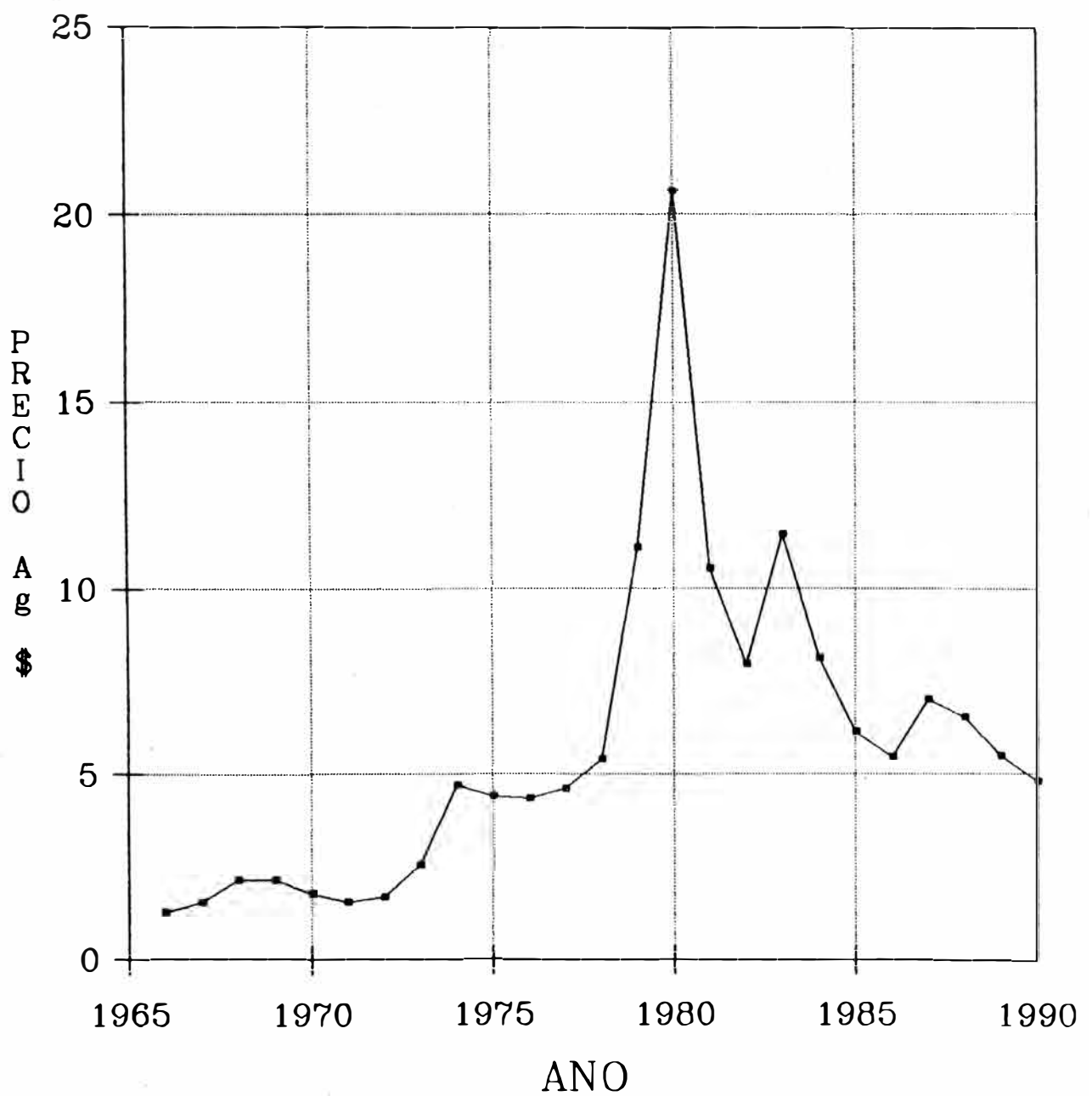


Figura 2.2. Promedio Anual del Precio de la Plata  
Fuente: American Metal Market.



## 2.2. HISTORIA DE LA LIXIVIACION CLORURANTE

La aplicación de la sal como lixivante de plata, ha traído considerable atención, sobre todo para minerales marginales, donde no estaría justificado económicamente la aplicación de otros reactivos lixiviantes mas caros.

El primer reporte sobre la utilización de la sal como lixivante de plata aparece en 1921, en un manual de metalurgia (Schabel, 1921). Uno de los primeros trabajos publicados en 1929 por el Buré de Minas de USA (Oldright, 1929), utilizó el sistema lixivante  $H_2SO_4$ - $FeCl_3$  saturada con  $NaCl$ , en el que se logra un 80 % de extracción a partir del mineral de colas de flotación con 2,92 onz/TCS de plata. La temperatura empleada fue de  $60^\circ C$ . La mineralización de plata no fue exactamente determinada, pero se estimó que estaba diseminada y asociada con Tetrahedrita, tenantita y galena.

En 1965, el Buré de Minas realizó otro estudio de importancia (Scheiner and et. al., 1965), empleando mineral preconcentrado por gravimetría y medio denso y molido a malla -100+500, reportó extracciones del orden de 80 % en 24 horas a temperatura ambiente. La solución lixivante contenía 20% de sal y hasta 110 Kg/t de  $H_2SO_4$ . La presencia de manganeso fue declarado como perjudicial para el sistema  $NaCl$ - $H_2SO_4$ , por lo que el  $H_2SO_3$  ( $H_2O + SO_2$ ) fue usado con mayor éxito para

minerales con alto contenido de manganeso. La mineralización de plata correspondía a formas de  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgCl}$  y plata nativa, las cuales se encuentran generalmente en zonas de oxidación. También se encontró que dentro del rango de malla -20 a +325, el efecto del tamaño de partícula no es pronunciado, lo que indica la pronta liberación de la plata aún a malla -20+65.

Otro estudio de importancia realizado por el Buré de Minas en 1921 (Bremner, 1981), esta vez empleando relaves no dóciles a la cianuración, conteniendo 1,7 onz/ton de plata, por lixiviación con  $\text{NaCl}$ - $\text{FeCl}_2$  en medio ácido. Se investigó los efectos de la concentración de reactivos y tiempos de lixiviación. Utilizando una solución lixivante conteniendo 5 % en peso de  $\text{NaCl}$ ; 2,5 % en peso de  $\text{FeCl}_2$ ; y 1,2 % en peso de  $\text{HCl}$  (para acidificación) extrajo 82 % en 24 horas. Así mismo, estudios mineralógicos realizados, indican que la plata está encapsulado en minerales sulfurados, tales como la pirita, arsenopirita, chalcopirita, tetrahedrita y galena; también encapsulados dentro de la ganga silicosa; plata secundaria en minerales de limonita y jarosita; también plata asociado con óxido de manganeso, y finalmente plata diseminada en minerales oxidados de plomo y zinc. El consumo de  $\text{HCl}$  fue de 46 lb/t. Solamente 23% de la plata fue extraída por una cianuración convencional.

También, un proceso atractivo para minerales piríticos complejos de Cu/Pb/Zn/Fe y con altos contenidos de plata, ha sido desarrollado en España. Este proceso denominado Comprex, consiste en la flotación bulk del cobre, plomo, zinc y plata. El concentrado es lixiviado con una solución de 4,8M de NaCl y a 90°C, obteniendo recuperaciones mayores a 80%.

La **lixiviación ácida-clorurante** tuvo sus inicios **en el Perú** en el año 1977, aplicado por Centromin Perú S.A. a través del Departamento de Investigaciones Metalúrgicas. La introducción de éste lixivante tiene sus raíces en un hecho fortuito creándose mas bien por el carácter ácido del mineral piritoso de Cerro de Pasco y en momentos en que la alcalinización como paso previo a la cianuración, resultó antieconómica. Su aplicación a dicho mineral, aún con limitada recuperación de plata (30 %), ha permitido que su tratamiento sea rentable (Zegarra, 1978 y Delgado, 1979).

En la actualidad, estudios de aplicación de la sal como lixivante se viene realizando en diversos lugares. Por ejemplo en Cajamarquilla, para el tratamiento de calcinas de zinc (Guillén, 1987), en el Distrito Minero de Salpo, para el tratamiento de relaves de flotación, para el tratamiento de minerales de Lloco Pararapa (Cotohuasi), etc.

Esta rápida revisión bibliográfica, permite ver que en general, el NaCl ha sido y está siendo empleada exitosamente.

Para finalizar, es de mencionar también otros sistemas clorurados están siendo utilizados con éxito, para la recuperación de plata, cobre, plomo, zinc y oro. Estos sistemas clorurados generalmente usan  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ , etc.

La aplicación de los sistemas clorurados en diversas partes del mundo puede apreciarse en las Tablas del apendice A.

### **2.3. PRUEBAS EXPERIMENTALES REALIZADOS EN C.M.P.**

Las piritas argentíferas de baja ley, contienen plata en el orden de 59 a 466 g/t, éstas en una cantidad aproximada acumulada de 36 millones de toneladas, representan un potencial económico sin contar con los otros valores que pueden ser extraídos.

Con el objeto de incrementar la producción de plata y otros valores metálicos como el bismuto y cobre, La Empresa Centromin Perú, como una contribución al extenso campo de la hidrometalurgia, ha realizado estudio de investigación para definir un proceso adecuado de tratamiento para los minerales piríticos.

La lixiviación de plata utilizando un solvente tan simple y barato como la sal, trajo considerable atención. Los antiguos procesos de amalgamación y

lixiviación con hiposulfito han sido reemplazados por el proceso de cianuración, el cual no es aplicable a todos los tipos de minerales y siendo muy costoso para minerales de baja ley que no contienen oro; por otro lado, desde que la cianuración trabaja a pHs mayores a 9 y el mineral de Cerro de Pasco es netamente generador de ácido, era posible esperar interferencias en el proceso de descomposición del cianuro. Se descartó otros procesos de tratamiento por ser caros o por no ser operativamente recomendables.

Investigaciones realizadas desde el año 1977, a nivel shaker, utilizando los sistemas lixiviantes  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaCl-SO}_2$ , evaluando diferentes concentraciones de sal, ácido, diversos oxidantes entre otras variables; a nivel de columnas, utilizando el sistema lixiviante  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ , evaluando diferentes niveles de sal, ácido y tiempos de reposos; a nivel piloto y semi-industrial, utilizando el sistema lixiviante  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ , reportan un límite de lixiviabilidad de plata de 35 %.

### **2.3.1. MINERALOGIA DEL MINERAL**

Desde que la plata se presenta en partículas finisimas diseminadas en el mineral, la identificación particular de cada tipo de mineralización es sumamente difícil con los métodos y equipos disponibles, por lo que solo determinaciones cualitativas pueden ser efectuadas.

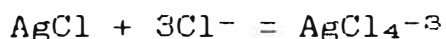


Aunque el mineral de Cerro de Pasco presenta, en general, signos de alteración y enriquecimiento secundario como en el cobre y el fierro, deviniendo en formas mas fácilmente solubles; sin embargo, la plata al parecer ha adoptado, durante este proceso, formas insolubles en combinación con el fierro oxidado y precipitado por cambios de pH, formandose la argentojarosita  $Ag_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ , a partir de la cual la plata no puede ser liberada por el sistema de lixiviación clorurante.

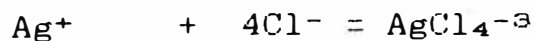
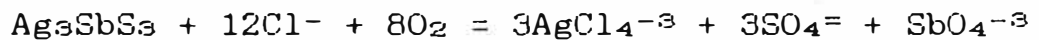
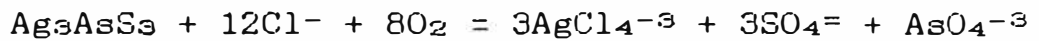
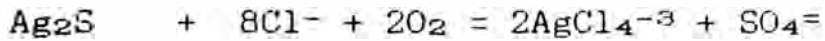
Es posible entonces que las formas solubles de plata presentes estén constituidas por la Argentita ( $Ag_2S$ ), proustita ( $Ag_3AsS_3$ ), pirargirita ( $Ag_3SbS_3$ ), los cuales constituyen alrededor del 35% de la plata total existente en el mineral de Cerro de Pasco.

### 2.3.2. QUIMICA DEL PROCESO DE LIXIVIACION

El proceso de disolución de la plata soluble en el sistema  $H_2SO_4-NaCl$  se cumple básicamente, gracias al exceso de los iones cloruro en la solución y que favorece la formación de complejos de plata solubles en el medio. Así, es posible que el  $AgCl$  insoluble formado en primera instancia sea solubilizado en presencia de un exceso del ion cloruro, de acuerdo a la siguiente reacción:



En consecuencia, las reacciones básicas de disolución pueden escribirse de la siguiente manera:



En todos los casos la formación de  $\text{AgCl}_4^{-3}$  es necesaria para solubilizar el  $\text{AgCl}$ . También se observa que las reacciones son dependientes de la presencia de oxígeno y ácido para la formación de compuestos tales como los ácidos arsenioso y antimónico. El oxígeno está disponible en el aire y estará en función de la porosidad de la pila.

El ácido sulfúrico por su carácter oxidante es el agente de alteración de los minerales de plata y la ganga que lo rodea, facilitando su ataque posterior por el cloruro. Por otro lado, la presencia de ácido permite mantener  $\text{pH}$ 's bajos que inhiben la precipitación o coprecipitación de plata que ocurre a  $\text{pH}$ 's mayores a 2.

### 2.3.3. PRUEBAS A NIVEL DE LABORATORIO

#### LIXIVIACION A NIVEL SHAKER

Extensas pruebas fueron realizados, con el propósito de determinar las condiciones ideales de lixiviación de plata. Las condiciones básicas de la prueba fueron 30 g de mineral/frasco molido a malla

- 100, densidad de pulpa de 20 %, temperatura ambiente y agitación.

### **Efecto de la concentración de NaCl**

Se determinó la gran influencia de los niveles de sal en la solubilidad de plata como se aprecia en la Figura 2.3, determinando como máximo 30 % de extracción, a una concentración de sal de 200 g/l.

Dado los altos rates iniciales de disolución, se pensó en la formación de una capa de AgCl que dificulta la difusión, que experimentalmente fue descartada. De los límites bajos de solubilidad, se concluye que la plata insoluble esté finamente diseminada o formando solución sólida con la pirita.

### **Efecto de la concentración de ácido**

Desde que la presencia de  $H_2SO_4$  ó  $H_2SO_3$  es necesaria para mantener un ambiente ácido, se evaluó diversas concentraciones, donde se puede ver que el efecto de la acidez no es significativo. Para valores mayores de 4 g/l el efecto del incremento es despreciable (Figura 2.4).

### **Efecto de la densidad de pulpa**

Todas las pruebas anteriores se efectuaron a una densidad de pulpa de 20%.

La densidad de pulpa determina, en cierto modo, las relaciones de peso entre los reactantes NaCl y Ag en la pulpa, por lo que una menor densidad suministra,

Figura 2.3. Efecto de la Concentración de Sal durante la Lixiviación a Nivel Shaker

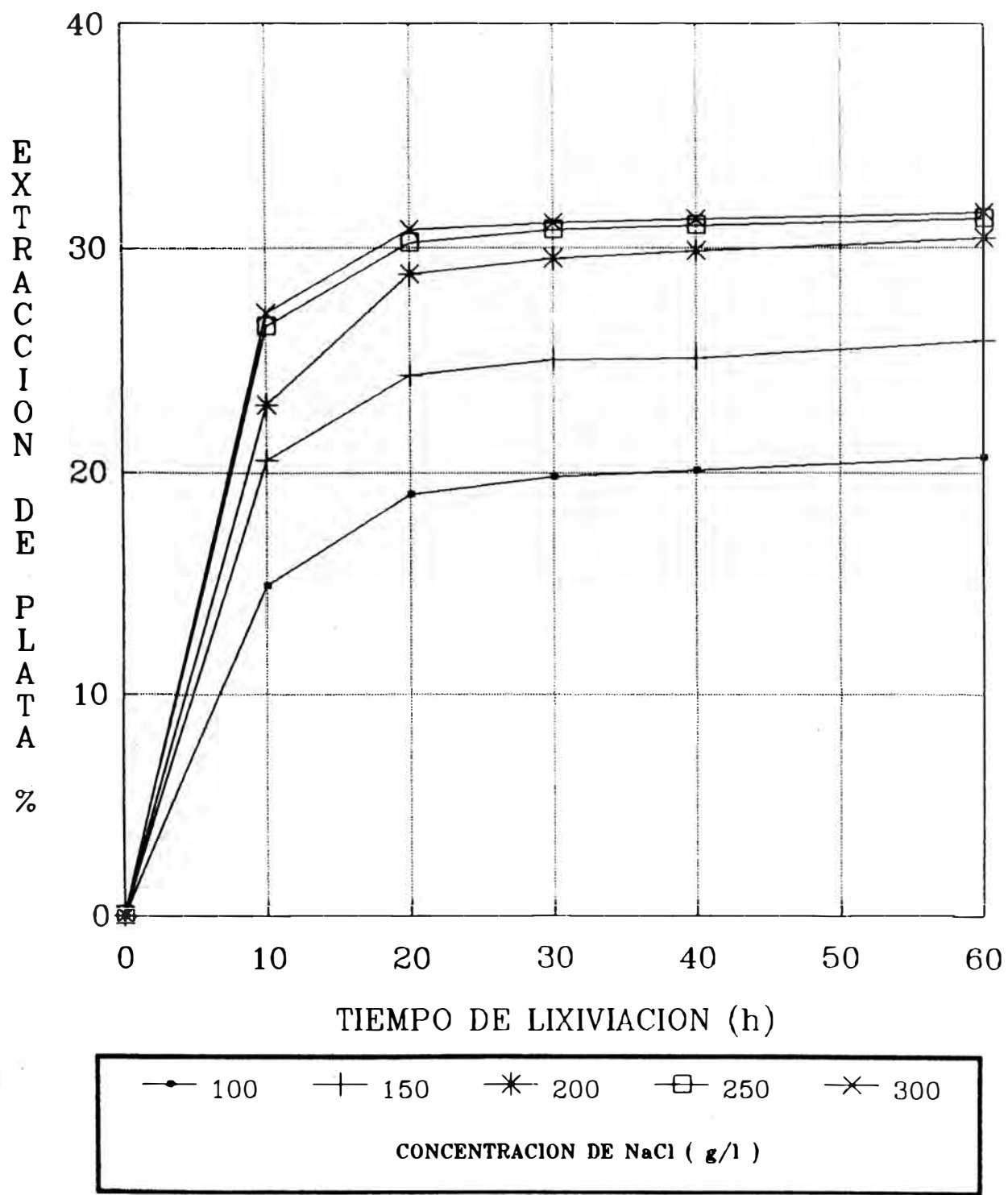
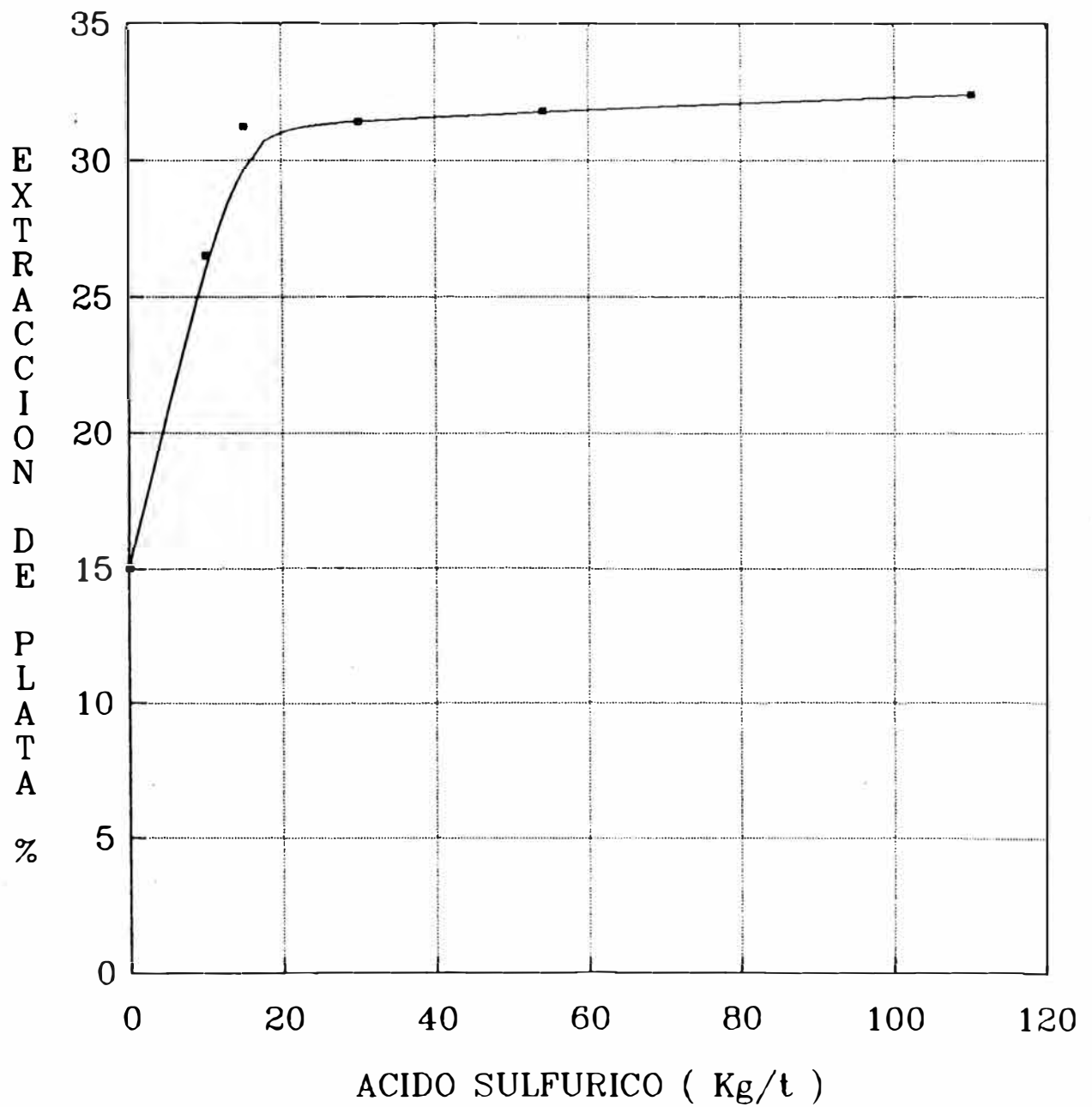


Figura 2.4. Efecto de la Concentración de Acido. Pruebas de Lixiviación a Nivel Shaker. Siete días de Lixiviación a una Concentración de Sal de 30 %



relativa y proporcionalmente al volumen de solución empleada, un mayor peso de agentes de lixiviación. En consecuencia su efecto mereció ser estudiado. Los resultados se presentan a continuación.

Tabla 2.9. Efecto de la Densidad de Pulpa en la Lixiviación Clorurante a Nivel Shaker.

Prueba Nro.	tiem. de lix. días	NaCl %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Kg/t)	% Densidad Pulpa	% Ext. Ag
1	4	30	20	33	25,6
2	4	30	20	25	28,4
3	4	30	20	20	29,5
4	4	30	20	17	29,8

Se observa que la densidad de pulpa tiene un efecto poco pronunciado en la extracción de plata, siendo 20% un valor adecuado.

### Efecto de la velocidad de agitación

Tres niveles de agitación en shaker fueron escogidos, cuyas velocidades aproximadas fueron 100, 300 y 600 rpm, habiéndose obtenido los resultados que se presentan a continuación.

Tabla 2.10. Efecto de la Velocidad de Agitación en la Lixiviación Clorurante a Nivel Shaker.

Prueba Nro.	NaCl %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Kg/t)	Densidad Pulpa (%)	Tiemp. de Lix.(días)	Vel. Agit.(rpm)	% Ext. Ag
1	30	20	20	3	100	30,6
2	30	20	20	3	300	33,1
3	30	20	20	3	600	31,1

Estos resultados indicaron que la reacción de disolución de la plata no está controlada por difusión. Esto sugiere la posibilidad de un control químico de la reacción, por lo que pruebas adicionales a temperaturas de 60 y 90°C por un tiempo de 8 horas, fueron realizados obteniendo niveles de extracción bajos.

#### **Efecto del tamaño de partícula**

Estudios realizados a malla -100 (100 % -150  $\mu\text{m}$ ) y malla -400 (100 % -38  $\mu\text{m}$ ), se encontró que las diferencias en extracción son despreciables, lo que indica que la liberación de plata no ocurre aún pulverizando el mineral a -38  $\mu\text{m}$ , reforzando la tesis de una combinación de la plata con compuestos férricos hidratados.

#### **Efecto de la adición de oxidantes**

Las bajas extracciones obtenidas bajo diversas condiciones, mostraron la evidencia de un control

mineralógico del proceso, que es necesario alterar. Es evidente que esto requeriría de condiciones más severas de molienda, agitación, temperatura y acidez, los cuales no son viables para el presente caso; en consecuencia, condiciones menos severas podrían emplearse.

Como un intento más de elevar los rates de extracción de Ag, pruebas de lixiviación en shaker empleando oxidantes químicos como el  $MnO_2$ ,  $KMnO_4$  y  $NaClO_3$ , fueron realizados, con resultados poco felices.

#### **LIXIVIACION A NIVEL DE COLUMNAS**

Varias columnas de lixiviación fueron instalados y puestos en operación utilizando mineral tal como sale de la mina, con exclusión de las partículas mayores de 6 pulg por cuestiones operativas. Las dimensiones de las columnas usadas fueron de un diámetro de 8 pulg por una altura de 2 m, con una capacidad aproximada para 250 Kg de mineral.

A nivel de columna, el objetivo básico fue estudiar la lixiviabilidad del mineral en condiciones más reales, utilizándose los parámetros óptimos encontrados en las pruebas de shaker, evaluándose así mismo, el efecto de la concentración de ácido y sal, y también la posibilidad de emplear solución raffinate, para casos de escasez de agua dulce.



La lixiviación fue realizada a un flujo específico de 10-12 l/h/m<sup>2</sup>, evaluándose diferentes niveles de sal y ácido. Las operaciones fueron realizadas en circuito cerrado con cementación con chatarra de fierro, reajustándose la concentración de NaCl y ácido en las colas.

### **Efecto de la concentración de NaCl**

Manteniendo constante la concentración de ácido sulfúrico en 5 g/l, variando la concentración de NaCl, usando los niveles de 100; 150; 200; 250 y 280 g/l, se obtienen los resultados que se presentan en las Figuras 2.5 y 2.6.

Los resultados obtenidos, indicaron en forma general niveles de extracción similares a los obtenidos a nivel "shaker", pero en este caso, mejores recuperaciones fueron obtenidos a las concentraciones de 150 y 200 g/l, siendo la diferencia muy poco significativa. En cuanto a la concentración de plata en las soluciones impregnadas, éstas tienden a alcanzar un máximo para luego decrecer; estos cambios son mas pronunciados si se usa concentraciones mayores de 200 g/l. A partir de estos resultados, se puede establecer preliminarmente que empleando soluciones de 150 a 200 g/l de NaCl y 5 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se puede obtener extracciones de plata del orden de 30%.

Figura 2.5. Efecto de la Concentración de Sal. Pruebas de Lixiviación a Nivel de Columnas.

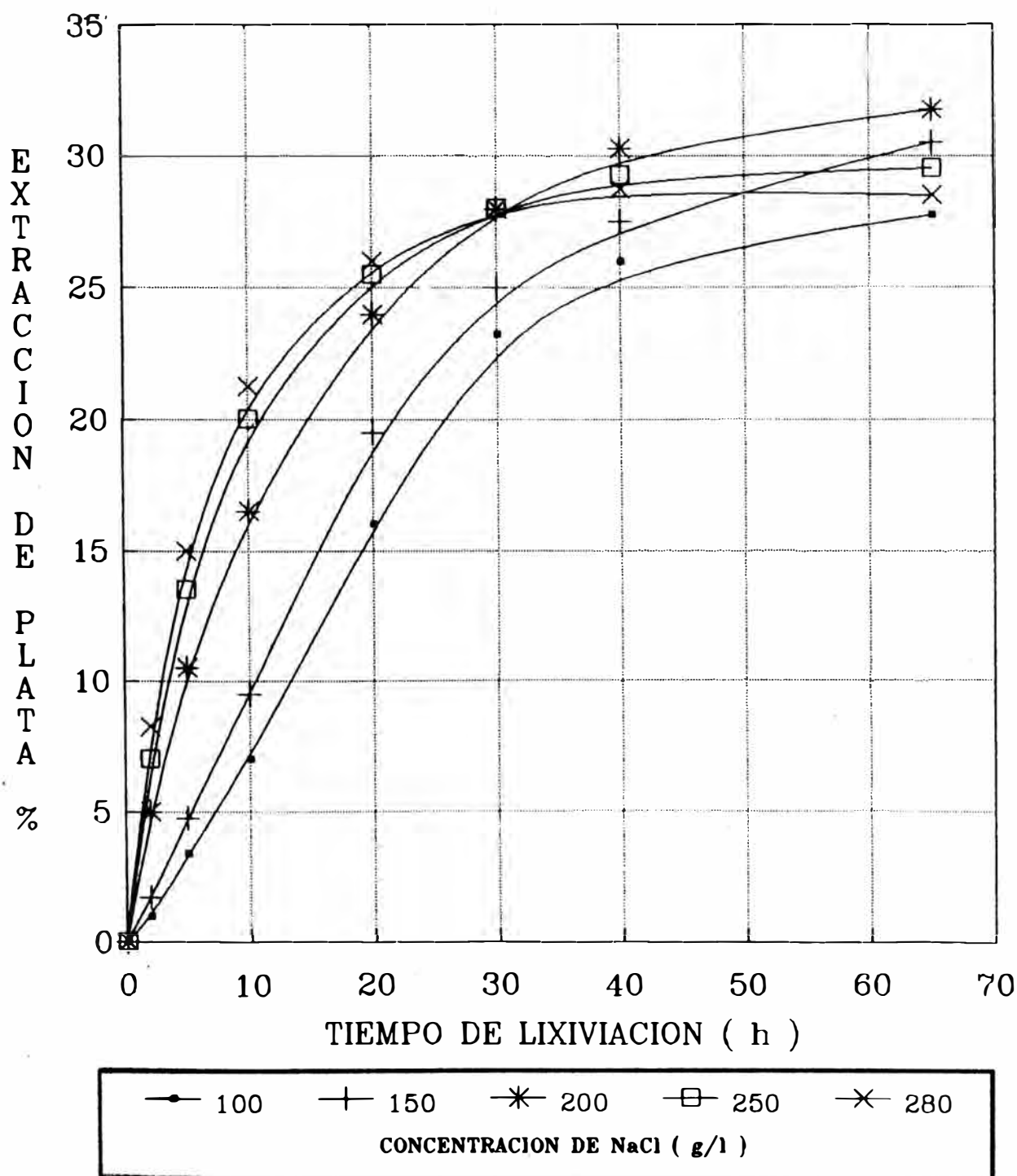
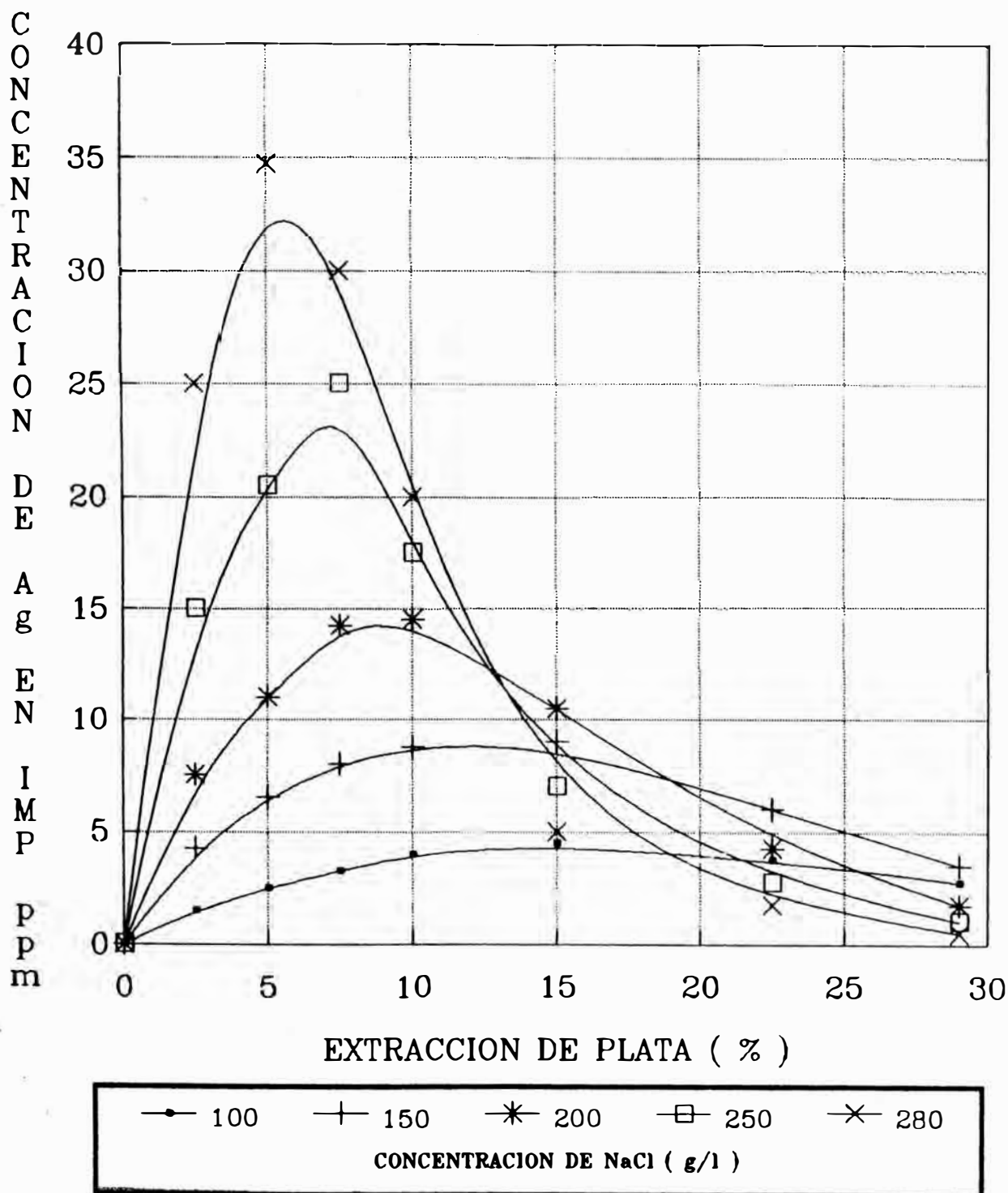


Figura 2.6. Contenido de Plata en el Impregnado Versus Recuperación de éste Metal. Pruebas a Nivel de Columnas



### Efecto de la concentración de ácido

El mineral de Cerro de Pasco genera ácido cuando es sometido a un periodo prudencial de lixiviación, y es que con este fin se evaluaron diversos niveles de acidez en 7 columnas. Los resultados se presentan a continuación.

Tabla 2.11. Efecto de la Concentración de Acido en la Lixiviación Clorurante a Nivel de Columnas.

Columna	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Tiempo de Lix.(días)	% Ext. Ag	% Ext. Cu	Rate de Ext. Ag (%/día)
5	0	86	24,1	7,1	0,25
6	10	86	26,3	10,3	0,31
7	20	86	26,7	11,2	0,31
8	50	86	24,7	14,8	0,29
9	6	86	23,6	8,2	0,27
10	20	86	22,7	9,8	0,26
11	50	86	22,5	12,9	0,26

Luego de un periodo de 86 días de lixiviación, la generación de ácido por el mineral (columna 5) es capaz de mantener un ritmo de extracción apreciable.

En general, concentraciones de ácido mayores a 6 g/l, tienen un efecto despreciable en la extracción de plata; para el caso del cobre, la extracción depende

directamente de la concentración de ácido, siendo mayor la extracción a mayores concentraciones.

### **Efecto de los periodos de reposo**

Periodos de reposo (6 días de reposo por 3 de lavado) fueron experimentados en todas las columnas en operación, cuando la concentración de plata adquirió valores por debajo de 10 mg/l.

En todos los casos, luego del período de reposo, la concentración de plata en el impregnado se duplicó y aún se triplicó con respecto a su concentración de parada; sin embargo, este incremento fue sólo inicial y, en un periodo largo de sucesivos periodos de reposo y lavado, la concentración de Ag en las soluciones de lavado descienden paulatinamente, perdiendo su efectividad notablemente.

### **Precipitación de la plata**

La plata puede ser precipitada usando polvo de zinc, fierro o ser extraída por intercambio iónico. Dado que el empleo de polvo de zinc representa un costo adicional y cuya recuperación una vez en solución requeriría etapas adicionales en el proceso, su uso ha sido discontinuado; El proceso IX, usando resinas aniónicas ha sido experimentado en forma preliminar habiéndose obtenido extracciones menores al 15%.

Dada las características complejas de la solución impregnada, la cementación empleando fierro se

presenta más atractivo por su costo, flexibilidad y facilidad de operación, como precipitante de plata, cobre y otros. En consecuencia la solución impregnada fueron circuladas por celdas de cementación y que contenían chatarra de fierro, con un tiempo de retención de 30 minutos, habiéndose obtenido eficiencias de cementación mayores a 90 % de Ag, Cu, Bi y Sb.

Pruebas de cementación efectuadas en forma continua dieron como resultado cementos de Ag Cu, cuyos rangos de composición fueron los siguientes:

Ag	: 2- 8 %	As	: 6- 20 %
Cu	: 12-20 %	Pb	: 0,5-1,5 %
Fe	: 10-30 %	Mn	: 0,1-0,3 %
Bi	: 10-25 %	Mo	: 0,1-0,2 %
Sb	: 2- 6 %		

### **Hidrólisis**

Dos aspectos que es necesario controlar en el proceso son la concentración de fierro y la presencia de arsénico en las soluciones de cementación. Concentraciones excesivas de fierro mayores de 6 a 8 g/l podrian interferir en el proceso de lixiviación por la formación de compuestos de  $FeCl_2$  que podrian reducir la agresividad del lixivante. Por otro lado, el arsénico como puede verse en la tabla anterior,

constituye una parte importante del cemento y de hecho interfirirá todo tratamiento posterior para recuperar los valores metálicos. Asimismo, se presenta el peligro de la formación de arsenamina, la cual ha sido detectada en las pruebas de cementación en laboratorio. Esto indica que la eliminación del arsénico de las soluciones impregnadas antes de la cementación es necesaria.

El arsénico puede ser eliminado por precipitación elevando el pH de las soluciones impregnadas, aunque parte de la plata y otros valores metálicos pueden ser también precipitados. Pruebas de neutralización con cal y NaOH, se realizaron, obteniendo mejores resultados con el NaOH (Zegarra, 1978).

#### **LIXIVIACION A NIVEL DE PILAS**

Dos minipilas se construyeron para lixiviar con NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en circuito cerrado con celdas de cementación. La pila 1 con 1,2 t de mineral y la pila 2 con 6 t de mineral. Los resultados obtenidos en ambas pilas se presentan en las Tablas 2.12 y 2.13.

De los resultados, se observa que la extracción de plata decae al procesar más altas cantidades de mineral, por otro lado los tiempos de procesamiento serán mayores a mayores niveles.

Tabla 2.12. Resultados de las Operaciones de la Pila 1  
(1.2 t)

Tiempo de Lix(d)	%Ext. Ag	Conc. de Ag Imp.(mgp/)	Rate de ext. Ag (%/d)
10	6,0	45	0,60
20	15,1	35	0,76
40	18,3	30	0,46
60	20,6	15	0,34
100	24,1	6	0,24

Tabla 2.13. Resultados de las Operaciones de la Pila 2  
(6 t).

Tiempo de Lix(d)	%Ext. Ag	Conc. de Ag Imp.(mg/l)	Rate de ext. Ag (%/días)
10	5,0	41	0,50
20	10,0	31	0,50
40	13,6	22	0,34
60	18,4	10	0,31
100	20,2	5	0,20



## **Evaluación del desprendimiento de arsenamina durante la cementación**

Un aspecto importante en la cementación está relacionado con la detección y control de la arsenamina, que anteriormente había sido detectada en concentraciones peligrosas.

En consecuencia, un programa de medición constante utilizando un aparato detector de arsenamina se llevó a cabo durante un mes, en forma diaria, llegandose a la conclusión de que las mayores concentraciones de arsenamina fueron detectadas cuando el detector se ubicaba a 1 cm de altura respecto al nivel de solución circulante en cementación. La siguiente tabla muestra en detalle los resultados de estas mediciones:

Altura de Medición ( $\text{AsH}_3$ )	Toxicidad
( cm )	( ppm )
1	25 Peligroso
3	5 No hay peligro
5	5 No hay peligro
Lavado de celdas	0 No hay peligro

### **2.3.4. PRUEBAS A NIVEL PILOTO**

Basado en la información obtenida a nivel de laboratorio, se procedió a construir una Planta Piloto

en las inmediaciones del Tajo Abierto de Cerro de Pasco, cuyo esquema se presenta en el Figura 2.7.

Las características de la pila fueron:

	Pila A	Pila B
Tamaño de mineral	90%-10"	-5 1/2"
Peso (t)	30 730	31 750
Contenido Ag (onz/t)	5,3	5,7
Altura pila ( m )	8,9	9,0

Los resultados fueron:

	Pila A	Pila B
Tiempo de lix. (d )	776	861
Prod.Acum.Ag (onz )	24 570	31 750
Extracción ( % )	20	19,7
Consumo de sal (Kg )	526 000	541 364
Consumo de chat.(Kg )	153 928	113 118
Conc.sal (g/l )	116	116
Conc.ácido (g/l )	8-10	8-10

El análisis promedio del cemento fue: 350 onz/t de plata; 54,1% de cobre y 5,1% de bismuto.

Los valores obtenidos son aceptables para el tipo de lixiviación, tal es así que el costo para producir una onza de plata refinada llega a 3,8 \$/onz Ag equivalente en donde se incluyen los costos de la planta piloto de lixiviación-cementación, costos de fundición y refinación.

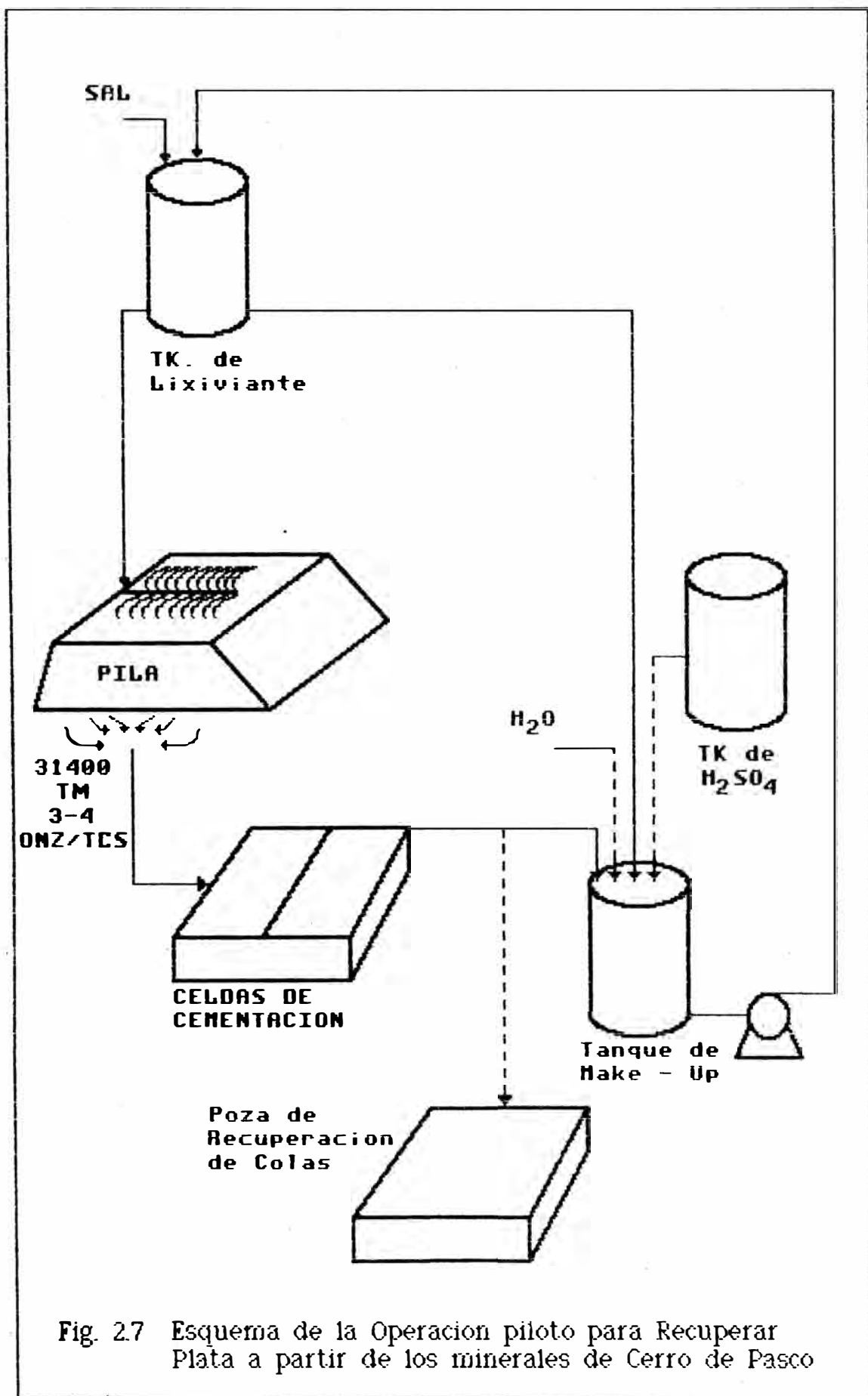


Fig. 2.7 Esquema de la Operacion piloto para Recuperar Plata a partir de los minerales de Cerro de Pasco

## CAPITULO 3

### LIXIVIACION A NIVEL SEMI-INDUSTRIAL

El mineral de desbroce procedente del Tajo, fue depositado formando los botaderos denominados Pampa Seca, Anexo Pampa Seca y Stock Pile Nro.2. Estos minerales fueron anteriormente lixiviadas para cobre, y actualmente están siendo procesados parcialmente para plata.

Las pruebas de lixiviación clorurante a nivel semi industrial se iniciaron en Mayo de 1987, irrigando el sector correspondiente al Anexo Pampa Seca. El botadero no fue lavado antes de ser lixiviado por plata, generando gran cantidad de fierro en solución, que por sobresaturación impermeabilizó la superficie por la formación de cristales de sulfato ferroso heptahidratado (Figura 3.1), y es por esta razón que se implemento el lavado.

En la preparación del botadero, el lavado precede a la lixiviación clorurante para plata. Esto se realiza solo con agua industrial y/o solución barren proveniente de la mina, y tiene como finalidad eliminar el fierro y ácido (logro parcial) que se generan a consecuencia de la descomposición básicamente de la

pirita, producto de la actividad química y bacteriana debido a un tiempo de reposo prolongado.

El lavado extrae mayoritariamente cobre y zinc, siendo recuperado en la actualidad solo el primero. La operación del lavado, normalmente se realiza en circuito abierto, generando efluentes con alto contenido de fierro y ácido, que están causando problemas de contaminación ambiental y que en la actualidad están aún sin solución.



Figura 3.1. Sulfato Ferroso Heptahidratado Formada en el Botadero por Saturación de la Solución Lixivante con Fierro

Lavado el botadero, se procede a la extracción de plata, utilizando el sistema lixiviante  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ , alcanzando niveles de sal de 150 g/l y una acidez de generación natural hasta 30 g/l aproximadamente. Esta operación se realiza en circuito cerrado, practicándose una sangría de 50 gpm aproximadamente con el objeto de mantener el fierro y ácido en niveles no perjudiciales al proceso.

### **3.1. DESCRIPCION DE LA PLANTA DE LIXIVIACION DE PLATA**

La Planta de Lixiviación de Plata a nivel semi industrial, ubicada en Cerro de Pasco, tiene una capacidad de tratamiento de 800 000 t de mineral, y un flujo de irrigación de 1 000 gpm.

La adición de la sal es realizada en la represa de Hanancocha, la misma que es disuelta por la solución recirculante (Figura 3.2). La solución de salmuera fluye por gravedad a través de una tubería de 12 pulgadas de polietileno y luego es distribuida por tuberías de 4 y finalmente de 1 pulgada, irrigando el mineral previamente preparado (Figura 3.3).

La solución que percola a través del mineral disolviendo la plata, es canalizada y colectada en la represa de Garacalzón cuya capacidad de almacenamiento es de 1 200 000 galones (Figura 3.4). La solución impregnada, luego es distribuida hacia los tres bancos de cementación a una flujo de tratamiento por banco de 350 gpm aproximadamente, donde se realiza el contacto

con la chatarra de fierro, siendo el tiempo de retención de 1.5 horas (Figura 3.5).



Figura 3.2. Represa de Hanancocha. Adición de Sal y Captación de Solución de las Colas de Recirculación



Figura 3.3. Eotadero Anexo Pampa Seca. Irrigación del Mineral con Solución Clorurada





Figura 3.4. Represa de Garacalzón. Captación de la Solución Impregnada

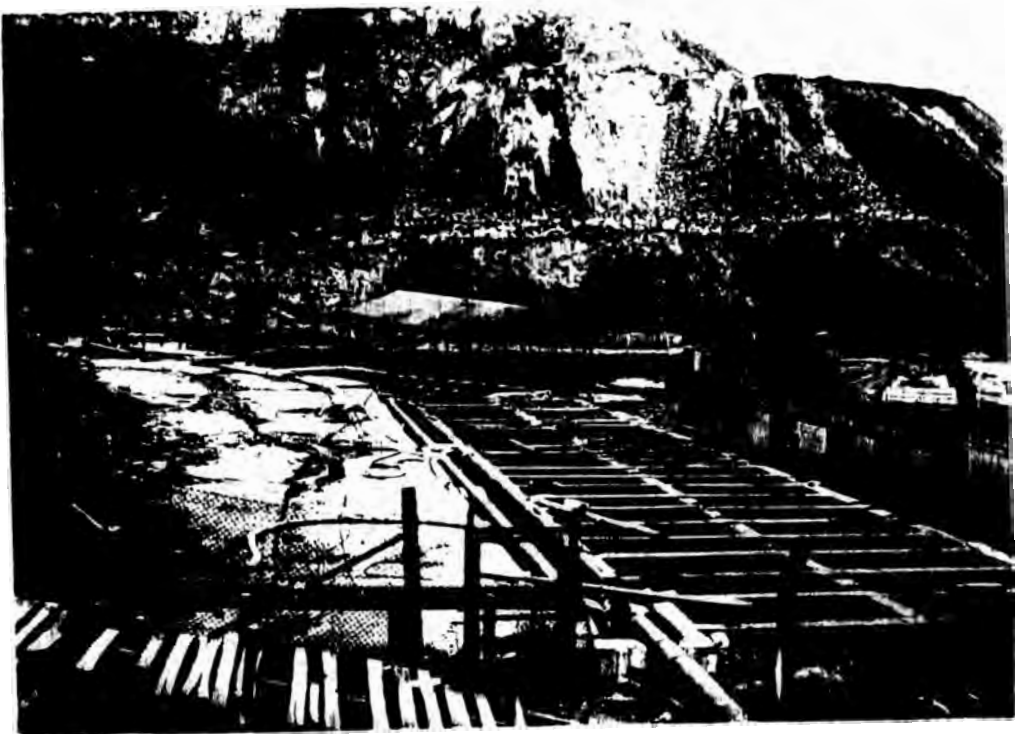


Figura 3.5. Celdas de Cementación, Tangue Sedimentador,  
Area de Escurrido y Cochas de Secado

La cola de la cementación, es recirculada hacia la represa de Hanancocha por medio de una bomba centrífuga de Hastelloy C de 250 HP.

El tiempo de lavado de las celdas es de 1 a 7 días dependiendo de la ubicación de éstas con respecto al ingreso de solución, siendo primeras celdas lavadas con mayor frecuencia. El cemento proveniente de la descarga de las celdas lavadas, conteniendo bastante agua, es conducido por un canal inclinado hacia un pozo sedimentador; una vez llenado este sedimentador, mediante un cargador frontal, es depositado en un área de escurrido, y finalmente es colocado en unas "cochas" para eliminar la mayor cantidad posible de agua; el cemento con una humedad de 30 a 40 %, es enviado al circuito de cobre de la Fundición de la Oroya. La Figura 3.7 muestra el Diagrama de Flujo de la Planta.

A continuación se analizará las operaciones de lixiviación del Anexo Pampa Seca (APS), por ser el más representativo.

### **3.2. LAVADO CON AGUA INDUSTRIAL DEL BOTADERO ANEXO PAMPA SECA**

El objetivo del lavado fue remover el  $\text{FeSO}_4$  acumulado en el botadero consecuencia de la descomposición de la pirita causada por la actividad química y bacteriana.

Las operaciones de lavado con agua industrial del Anexo Pampa Seca, fueron realizadas desde el 5 de Enero de 1989 hasta el 10 de Julio del mismo año. Hasta el 11 de Agosto, fecha previa al inicio de la preparación del lixivante para plata, se trató solución de drenaje natural, siendo su presencia permanente durante la lixiviación clorurante con un flujo de 80 a 100 gpm.

La irrigación fue realizada siempre aproximadamente en un tercio del área total y con traslados periódicos de las líneas de irrigación de una zona a otra del APS, de tal modo de abarcar todo el área; esto originó fluctuaciones en las concentraciones de cobre, fierro, zinc, sulfato y ácido, como se observa en la Tabla 3.1.

Las operaciones de lavado fueron realizados a un flujo específico promedio de 30 l/h/m<sup>2</sup>, siendo éste un valor aceptable.

A pesar del lavado prolongado (7 meses), las concentraciones de fierro y ácido libre en solución no bajaron de 15 g/l; así mismo, la concentración de sulfato no bajó de 45 g/l. Por tanto, la reducción de las concentraciones hasta los niveles especificados serán los óptimos en el lavado, para operaciones posteriores.

Tabla 3.1. Concentraciones Promedio del Impregnado Durante el Lavado del Anexo Pampa Seca-1989 (g/l,\*mg/l)

Fecha	Cobre	Plata*	Zinc	Fierro	Acido	Sulfato
Ene.5-31	1,06	0,59	2,69	29,49	18,90	45,90
Feb.1-28	0,69	0,34	1,86	18,30	14,77	54,33
Mar.1-31	0,80	0,28	2,18	20,63	20,43	62,75
Abr.1-30	0,86	0,26	2,63	20,74	22,24	66,91
May.1-31	0,50	0,16	1,33	13,31	14,59	44,99
Jun.1-30	0,50	0,17	1,52	15,17	16,03	53,70
Jul.1-31	0,78	0,25	2,56	24,35	27,13	72,85
Ago.1-11	1,32	0,50	4,45	37,50	62,23	127,34

El lavado extrae mayormente cobre y zinc, siendo mínima las extracciones de plata y plomo. Esto nos indica la gran afinidad del cobre y zinc a permanecer en solución en medios ácido-sulfatados a diferencia de la plata y plomo.

Con respecto al zinc, fierro y ácido libre, éstos fueron generados pero no recuperados. Durante la operación se expulsó 801,5 t de zinc (3,56 t/d), 7 665 t de fierro (34,06 t/d) y 7 643 t de ácido libre (34,0 t/d). Mas detalles se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Valores no Recuperados Durante la Operación de Lavado

Fecha	Flujo gpm	Rate l/h/m <sup>2</sup>	Plomo t	Zinc t	Fierro t	Acido t	Sulfato t
Ene.5-31	341	29	0,50	135	1 480	948	2 303
Feb.1-28	342	29	0,52	97	957	772	2 840
Mar.1-31	412	35	0,70	152	1 437	1 423	4 370
Abr.1-30	335	29	0,33	144	1 135	1 218	3 663
May.1-31	404	34	0,40	91	908	1 266	3 070
Jun.1-30	315	27	0,31	78	782	827	2 769
Jul.1-31	184	16	0,22	79	755	742	2 261
Ago.1-11	96	8	2,80	25	210	348	713
Acumulado			3,2	802	7 665	7 643	21 990

### **3.3. LIXIVIACION ACIDO-CLORURANTE DEL BOTADERO ANEXO PAMPA SECA**

El objetivo de la lixiviación fue extraer básicamente, la plata del botadero de Anexo Pampa Seca.

El mineral correspondiente a ésta zona contiene un volumen aproximado de 800 000 t, con una ley de plata aproximada de 120 g/t y una cabeza en cobre de 0,20 %.

Finalizada la operación de lavado, se inició la etapa de lixiviación ácido-clorurante el 12 de Agosto de 1989, habiéndose concluido el 12 de Diciembre del mismo año.

Una lixiviación rápida (flujos específicos en el rango de 10 a 35 l/h/m<sup>2</sup>) con altas concentraciones de NaCl (80 a 150 g/l) generó altas disoluciones de plata (hasta 60 mg/l) y evitó una rápida generación de fierro y ácido antes de alcanzar la extracción de plata deseada.

La concentración de plata durante la lixiviación clorurante se incrementó hasta 55 mg/l al término de 25 días, para luego bajar gradualmente hasta niveles inferiores a 5 mg/l (Figura 3.8 y 3.9).

La concentración de cobre bajó gradualmente desde 0.7 g/l hasta 0.25 g/l al cabo de 25 días de lixiviación, para luego mantenerse casi constante excepto un ligero incremento a los 80 días probablemente por el efecto del incremento de la acidez (Figura 3.9 y 3.10).

La lixiviación que operó un total de 120 días, recuperó 290 000 onz de plata que corresponde a una extracción de 11.4 %; 116 t de cobre correspondiente a una extracción de 5.8 %.

El zinc y el plomo son disueltos durante la lixiviación pero las recuperaciones durante la cementación con chatarra de fierro, son casi despreciables. Por otro lado, debido a la necesidad de controlar los niveles de fierro y ácido fue necesario la práctica de un bleed-off a un flujo de 50 gpm

aproximadamente, originando la pérdida de estos elementos.

Se observa que por el efecto de recirculación, las concentraciones del ion sulfato, fierro y ácido siempre se incrementaron, tal como se aprecia en la Figura 3.11.

Los consumos de sal y chatarra de fierro durante este periodo fueron de 9 500 t (11,88 Kg de sal/t de mineral) y 790 t (0,99 Kg de chatarra/ t de mineral), respectivamente. El consumo total de sal está representado por el consumo para saturar el mineral y el contenido en la solución circulante; el consumo para saturación fue de 5,96 Kg/t.

En la Tabla 3.3 se resume la producción y consumo de materiales durante la lixiviación clorurante del Anexo Pampa Seca, donde se observa mejores extracciones de cobre y plata, consumos menores de chatarra de fierro y sal cuando el botadero ha sido previamente lavado. Así mismo, en la Tabla 3.4 se presenta el análisis promedio y producción total de cemento, donde el 32,4 % representa cobre.



Tabla 3.3. Producción y Consumo de Materiales durante la Lixiviación del Anexo Pampa Seca- 1989.

Periodo	Producción		Consumo		Recuperación	
	Ag	Cu	Fe	NaCl	Ag	Cu
	Onz	t	t	t	%	%
May.87						
Set.88	77 170	291	2 200	13 500	1,6	30,0
Ago.89						
Dic.89	291 000	116	790	9 500	11,0	5,8
Total	368 170	407	2 990	23 000	12,6	35,8

Tabla 3.4. Análisis y Producción de Cemento durante la Lixiviación del Anexo P.S.-1989.

Peso H.	Humedad	Ag	Cu	Pb	Fe	As	Sb	Bi
t	%	g/t	%	%	%	%	%	%
422,25	31,56	31 106	32,42	4,32	4,63	12,64	1,83	4,77

Nota.- Los análisis representan un promedio de los cementos recepcionados en la Planta de Preparación de Camas (Fundición de la Oroya ). La producción es la acumulada durante toda la etapa de lixiviación ( 120 días) del Anexo Pampa Seca.

Figura 3.7 Planta de Liziviación de Plata de Cerro de Pasco

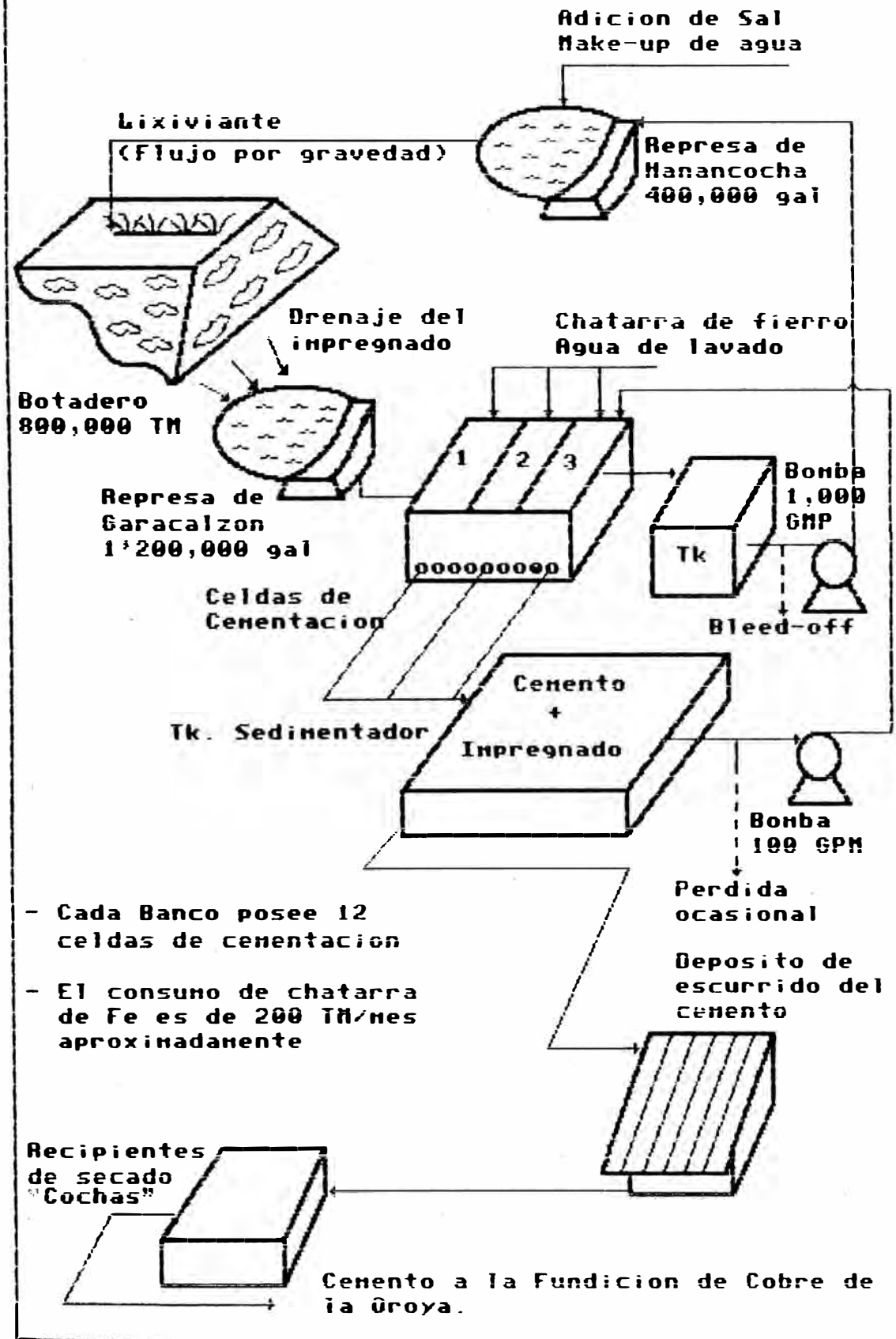


Figura 3.8. Variación de las Concentraciones de Plata Y Sal en la Lixiviación Clorurante del Sector de APS

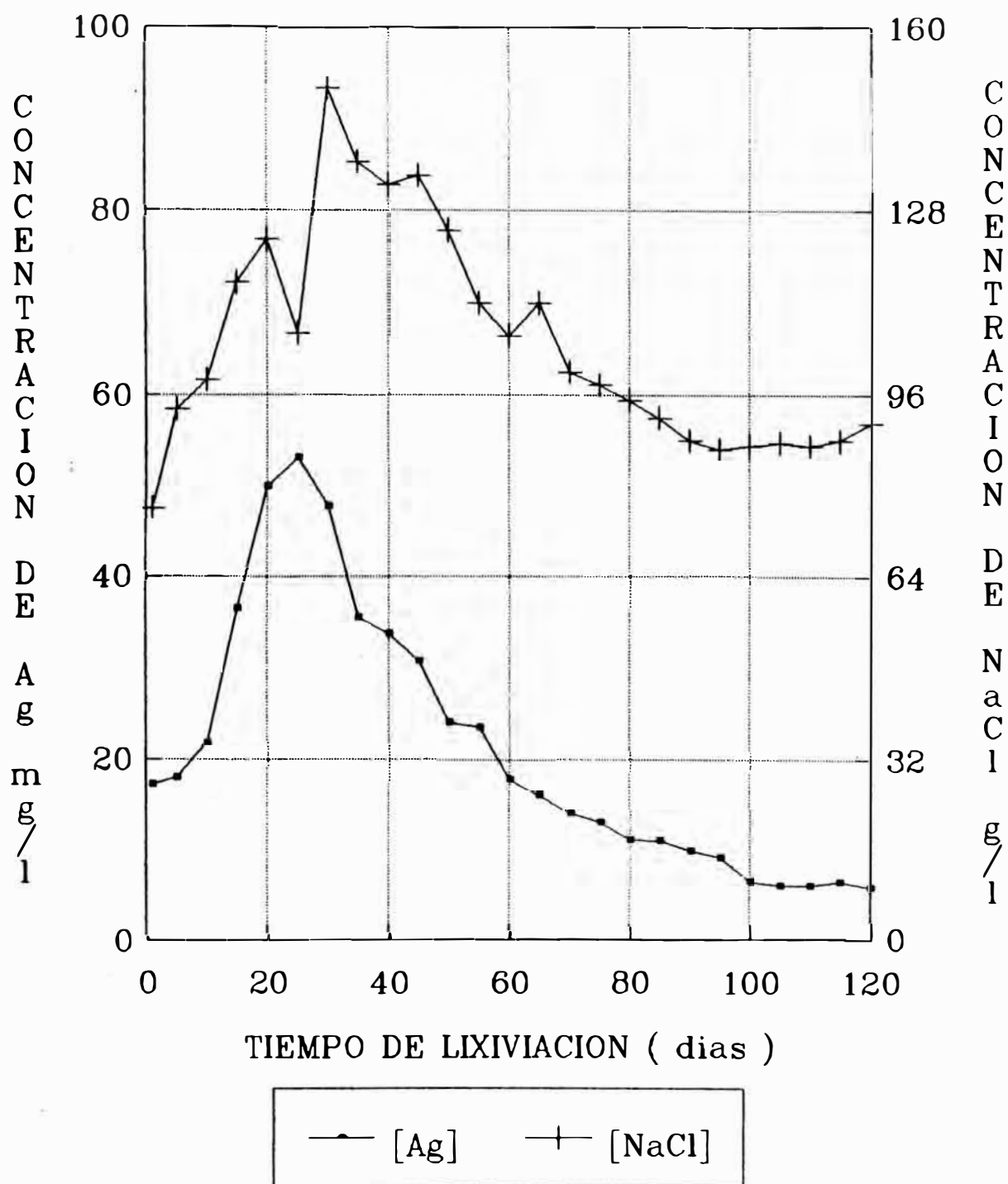


Figura 3.9. Variación de las Concentraciones de Plata Y Cobre en la Lixiviación Clorurante del Sector de APS

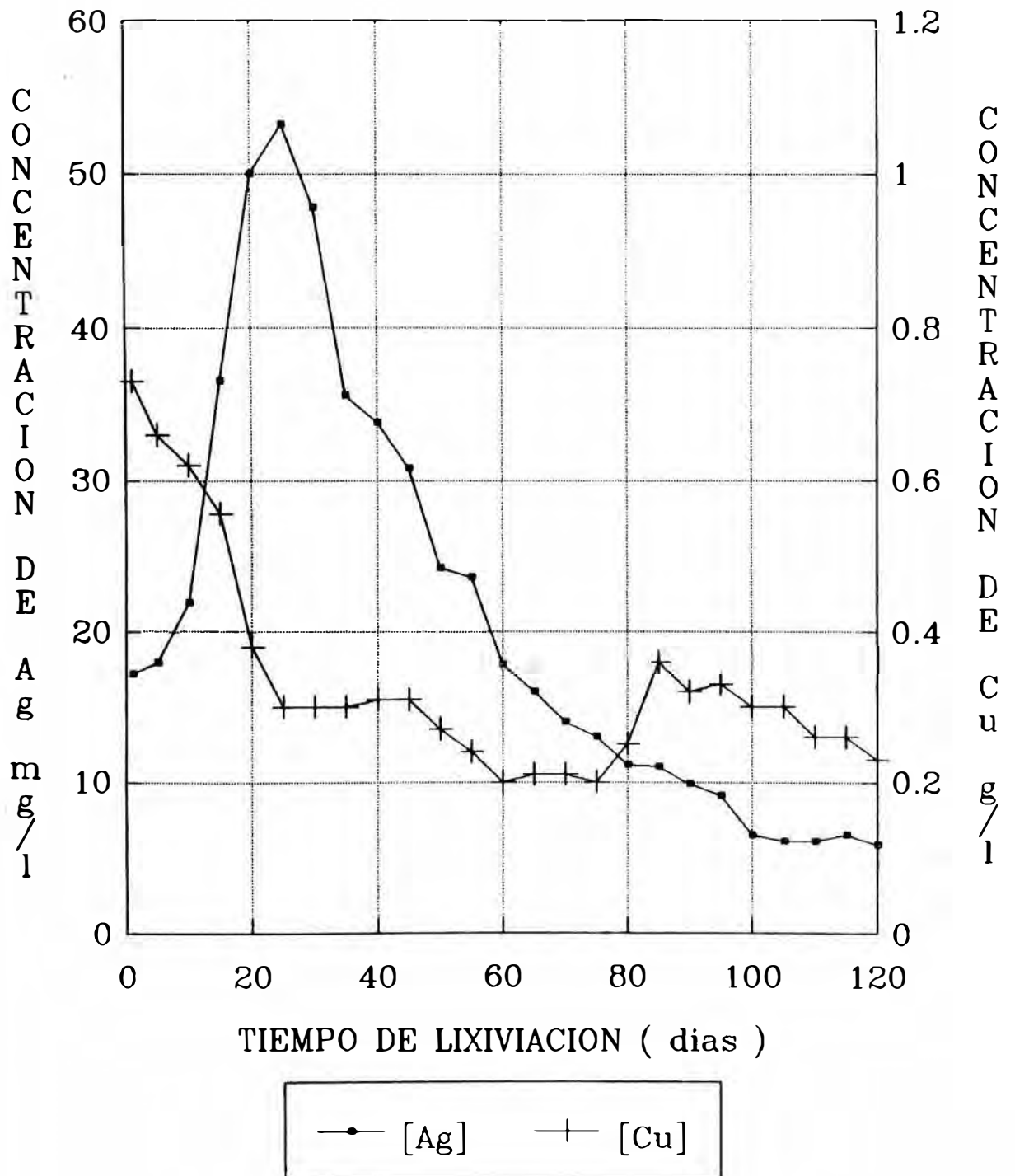


Figura 3.10. Variación de las Concentraciones de Cobre y Acido en la Lixiviación Clorurante del Sector de APS

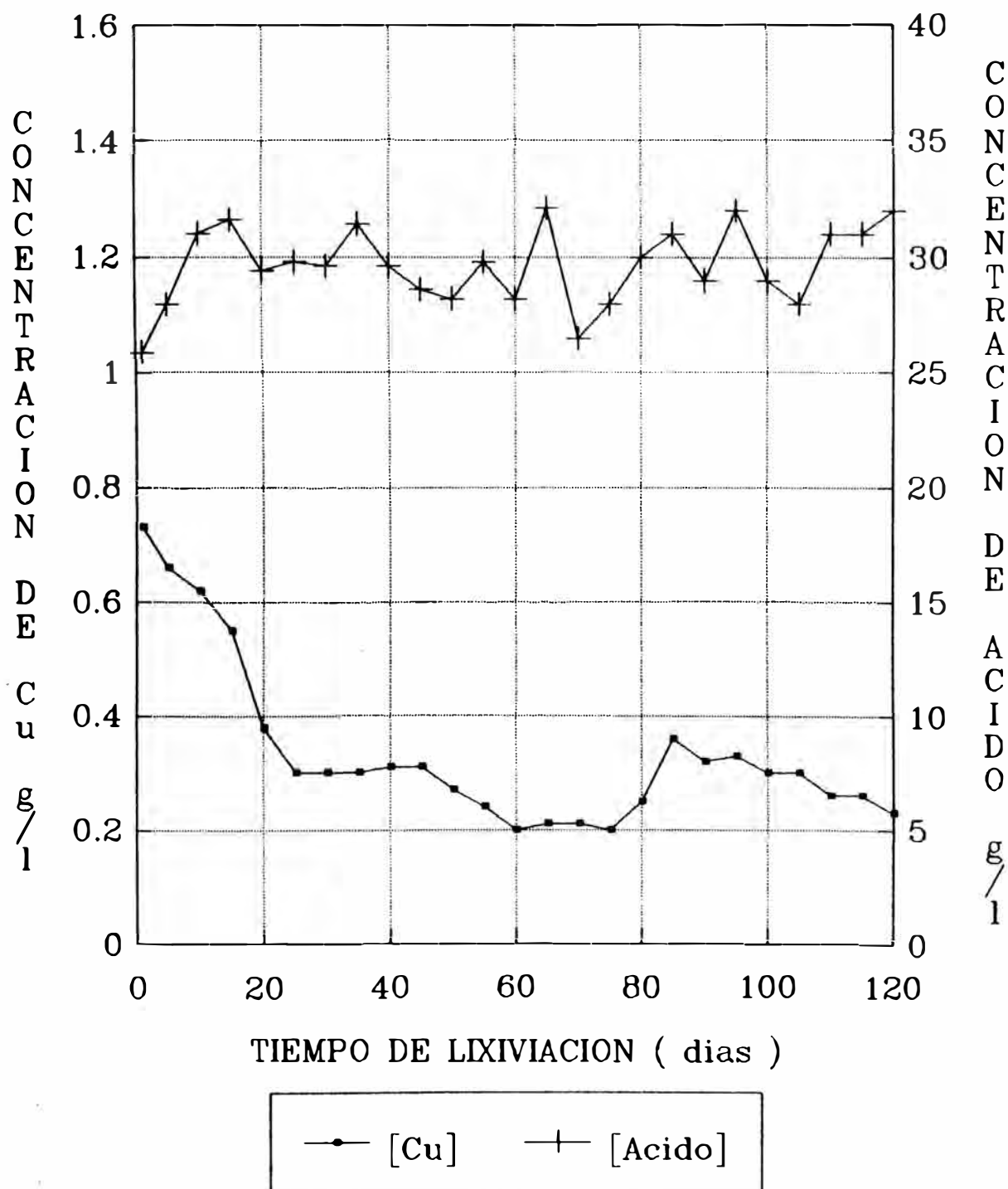
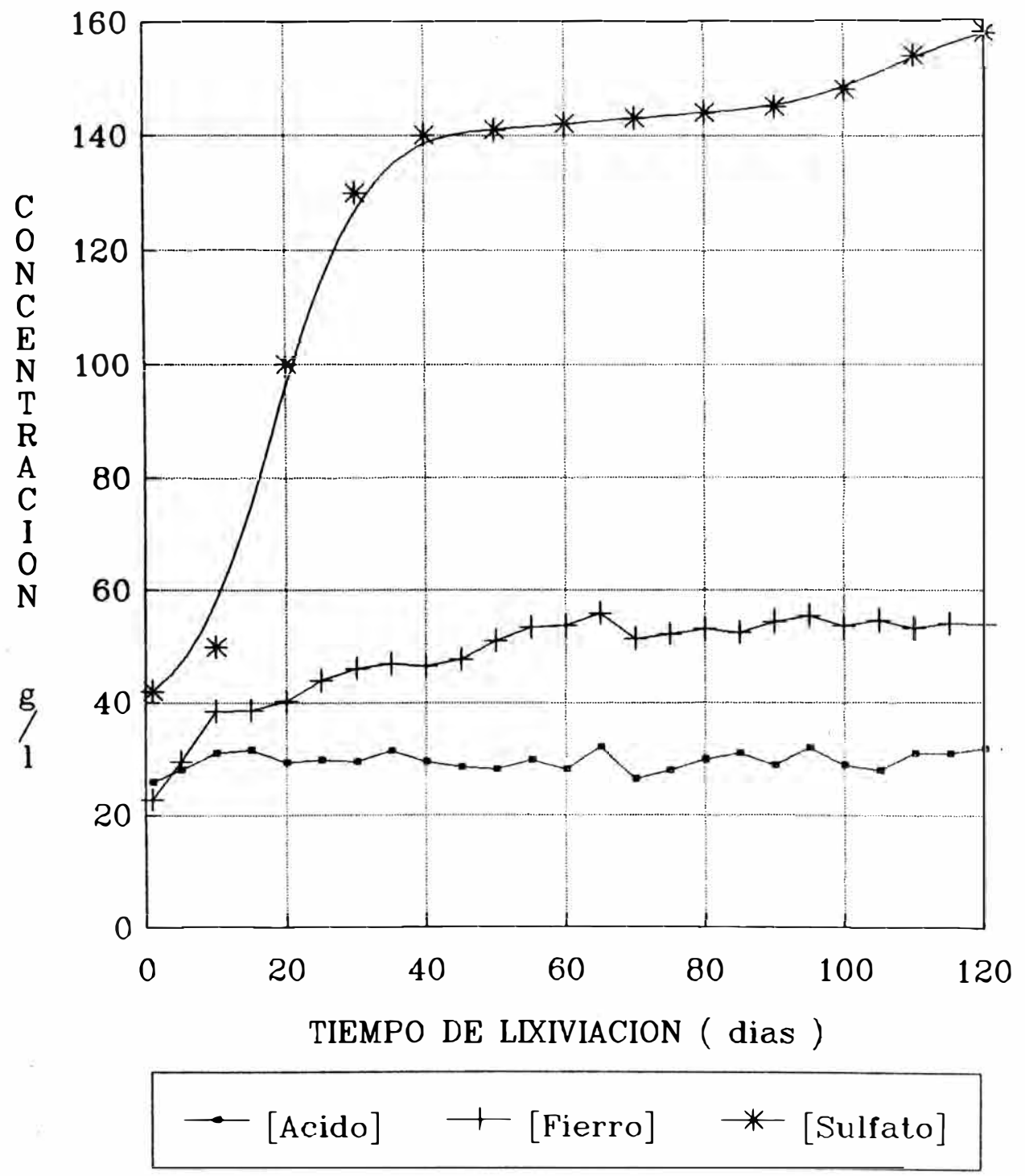


Figura 3.11. Variación de las Concentraciones de Acido, Fierro y Sulfato en la Lixiviación Clorurante del Sector de APS



## **CAPITULO 4**

### **FUNDAMENTO TEORICO**

En este capítulo, se presenta la información necesaria para poder analizar teóricamente los aspectos mas importantes relativos al problema.

En primer lugar se estudia los fundamentos de la química y termodinámica de las soluciones electrolíticas, analizando fundamentalmente la actividad de los iones, métodos de cálculo de los coeficientes de actividad para soluciones concentradas y su estimación en mezclas complejas. Así mismo, se estudia la estructura y estabilidad de los complejos clorurados y finalmente se analizan los diagramas de estabilidad como son los diagramas de Pourbaix, diagramas de Pourbaix extendidos y los diagramas de distribución de especies. Esta sección proporciona las bases para realizar el estudio de las soluciones cloruradas provenientes de la lixiviación que se realiza en el capítulo siguiente.

También, se estudia la cinética y termodinámica de las reacciones químicas, analizando los modelos matemáticos planteados que permiten generalizar el comportamiento del proceso de lixiviación, también estudiado en el capítulo siguiente.

#### **4.1. FUNDAMENTOS DE LA QUIMICA Y TERMODINAMICA DE LAS SOLUCIONES ELECTROLITICAS**

A continuación se analizará los conceptos básicos necesarios para predecir el comportamiento de las especies químicas presentes en solución.

##### **4.1.1. CONCEPTOS DE TERMODINAMICA BASICA**

Las propiedades termodinámicas de una sustancia o sistema en equilibrio pueden ser agrupadas dentro de (1) Propiedades intensivas, de los cuales los mas familiares son la presión y la temperatura; y (2) Cantidades extensivas, del cual el mas familiar es el volumen. Las propiedades intensivas no dependen del tamaño de la muestra a medir y son constantes en cada fase del sistema, pero no necesariamente en todas las fases.

Las cantidades extensivas son proporcionales a la cantidad de muestra tomada para la medición. La entropía, entalpía, energía libre son propiedades extensivas cuando son referidas a una fase o a un sistema como un todo, pero los valores por mol son cantidades intensivas.

Las mas frecuentes funciones y ecuaciones termodinámicas de aplicación en soluciones son:

$$\text{La energía total o intrínseca} \quad U \quad (4.1)$$

$$\text{La entalpía} \quad H=U+PV \quad (4.2)$$

$$\text{La entropía} \quad (4.3)$$



La energía libre de Gibbs	$G=H-TS$	(4.4)
La energía libre de Helmholtz	$A=U-TS$	(4.5)
La capacidad caloríf. a P=cte.	$C_P=(\delta H/\delta T)_P$	(4.6)
La capacidad caloríf. a V=cte.	$C_V=(\delta H/\delta T)_V$	(4.7)
La compresibilidad isotérmica	$B_T=-(\delta \ln V/\delta P)_T$	(4.8)
La compresibilidad adiabática	$B_S=-(\delta \ln V/\delta P)_S$	(4.9)
El coefic. de exp. térmica	$\alpha = (\delta \ln V/\delta T)$	(4.10)
Trabajo reversible	$W_{rev}=PdV$	(4.11)
Segunda ley	$dS=dQ_{rev}/T$	(4.12)
Primera ley	$dU=TdS-PdV$	(4.13)

Las propiedades termodinámicas y otras definidas en términos de ellos, son funciones de estado, esto es, que sus valores dependen solamente de la existencia del estado del sistema y no de la ruta por el cual el estado ha transcurrido.

Para un sistema cerrado, de la primera ley y de las funciones descritas arriba se deducen las siguientes ecuaciones:

$$dU = TdS - PdV \quad (4.14)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (4.15)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (4.16)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (4.17)$$

Para un sistema de multicomponentes, la energía libre de Gibbs (G) es la función siguiente:

$$G=G(P,T,n_1,n_2,n_3,\dots) \quad (4.18)$$

luego,  $dG$  estará representado por:

$$dG = (\delta G / \delta P)_{T, n_j} dP + (\delta G / \delta T)_{P, n_j} dT + \sum (\delta G / \delta n_i)_{P, T, n_j} dn_i \quad (4.19)$$

El potencial químico de la especie  $i$  en solución es identificado como:

$$\mu_i = G_i = (\delta G / \delta n_i)_{P, T, n_j} \quad (4.20)$$

a presión y temperatura constante se tiene:

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (4.21)$$

La ecuación 4.19 puede ser integrada a presión y temperatura constante con respecto a la cantidad de cada componente. Los componentes pueden ser adicionados en cantidades infinitesimales, luego el proceso puede ser descrito por:

$$dn_i = n_i dx \quad (4.22)$$

donde  $x$  es el mismo para todos los componentes, y  $x$  se incrementa de 0 a 1 durante la integración, por tanto:

$$dG = \sum \mu_i n_i dx \quad (4.23)$$

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}} = \sum n_i \mu_i \quad (4.24)$$

La operación física de la ecuación 4.20 no puede ser llevado a cabo, desde que no hay forma de adicionar a la solución, iones de la especie  $i$  solamente, debido a la electroneutralidad inherente al sistema. Por

tanto un compuesto de la fórmula B, será adicionado como dador de iones i, luego la definición será:

$$\mu_B = (\delta G / \delta n_B)_{n_B, T, P} \quad (4.25)$$

La energía libre de Gibbs, es una propiedad de particular importancia en la termodinámica de las soluciones. Cualquier sistema que no está en equilibrio, cambiará espontáneamente con liberación de energía. Dado que generalmente no tratamos con sistemas de entropía constante, la energía libre del sistema es usado para describir los sistemas. La definición de ella es:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.26)$$

$\Delta G$  = Energía libre, cal/mol

$\Delta H$  = Entalpía, cal/mol

$\Delta S$  = Entropía, cal/°K.mol

T = Temperatura en °K

Para una reacción química, el cambio de energía libre del sistema es expresada como la diferencia de energía libre de los dos estados:

$$\Delta G_T = \Delta G(\text{productos}) - \Delta G(\text{reactantes}) \quad (4.27)$$

La base sobre la cual la energía libre de diferentes estados puede ser comparada, es la energía libre de formación ( $\Delta G^\circ_f$ ), así:

$$\Delta G_{rxn} = \sum (n_i \Delta G^\circ_f)_P - \sum (n_i \Delta G^\circ_f)_R \quad (4.28)$$

El efecto de la temperatura en la energía libre puede ser estimada al reemplazar las ecuaciones siguientes en la ecuación 4.26.

$$\Delta H = \Delta H^\circ + \int_1^2 C_p \cdot dT \quad (4.29)$$

$$\Delta S = \Delta S^\circ + \int_1^2 C_p \cdot dT/T \quad (4.30)$$

En las reacciones electroquímicas donde existe intercambio de electrones, la energía libre también puede ser expresado como:

$$\Delta G = -n F \epsilon \quad (4.31)$$

para condiciones estandar

$$\Delta G^\circ = -n F \epsilon^\circ \quad (4.32)$$

donde  $n$  = Número de electrones intercambiados

$F$  = Constante de Faraday, 96 486,7 col/mol

$\epsilon^\circ$  = Potencial estandar de la celda

La f.e.m. de una celda electroquímica, es la suma algebraica de los potenciales de los electrodos, o potenciales de las dos semipilas.

Finalmente, termodinámicamente un valor de  $\Delta G$  para una reacción, representa la posibilidad o

imposibilidad de que tal reacción proceda. Así si  $\Delta G < 0$ , la reacción será posible; si  $\Delta G = 0$ , representa equilibrio; y si  $\Delta G > 0$ , la reacción es imposible.

#### 4.1.2. POTENCIAL QUIMICO Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

La actividad en el sentido termodinámico, es un término usado para indicar cuan reactiva es una sustancia, mientras que la concentración tan solo mide la densidad másica (Haung and et.al., 1986).

La actividad  $a_1$  de un componente en una solución es una alternativa conveniente propuesto para describir el potencial químico:

$$\mu_1 = \mu^{\circ}_1(m) + RT \ln(m_1 f_1 / m^{\circ}_1 f^{\circ}_1) \quad (4.32)$$

El coeficiente de actividad tiende a 1 cuando la molalidad se aproxima a cero. Normalmente  $m^{\circ}_1$  es considerado 1 al igual que  $a^{\circ}_1$ , pero rigurosamente hablando esto no es cierto, ya que existe interacciones entre los iones debido a sus cargas, tamaños y otras propiedades pertinentes.

La ecuación simplificada para el potencial, en términos de molalidad es:

$$\mu_1 = \mu^{\circ}_1(m) + RT \ln(m_1 f_1) \quad (4.33)$$

Igualmente, si las composiciones de la solución es descrita en términos de molaridad ( $c_1 =$  moles del ion  $i/l$ ) y fracción molar ( $x_1 =$  moles del ion  $i$ /moles totales), los correspondientes coeficientes de

actividad son  $y_1$  y  $f_1$ , denotando  $\mu^\circ_{1(c)}$  y  $\mu^\circ_{1(x)}$  los potenciales correspondientes.

Luego, los potenciales serán representados como sigue:

$$\mu_1 = \mu^\circ_{1(c)} + RT \ln(c_1 y_1) \quad (4.34)$$

$$\mu_1 = \mu^\circ_{1(x)} + RT \ln(x_1 f_1) \quad (4.35)$$

Combinando las ecuaciones 4.24 y 4.33, se obtiene la ecuación general que gobierna los sistemas en términos de energía libre para un ion dado (cambiamos  $n$  por  $\sigma$ ):

$$\Delta G_1 = \Delta G^\circ_1 + RT \ln(a_1 \sigma_1) \quad (4.36)$$

Para una reacción, combinando la ecuación 4.36 con la ecuación 4.27, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G^\circ_{rxn} + RT \ln(\pi a_1^{\sigma_1})_p - RT \ln(\pi a_1^{\sigma_1})_r \quad (4.37)$$

considerando,

$$Q = (\pi a_1^{\sigma_1})_p / (\pi a_1^{\sigma_1})_r \quad (4.38)$$

se obtiene,

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G^\circ_{rxn} + RT \ln(Q) \quad (4.39)$$

Cuando la reacción se encuentra en equilibrio,  $\Delta G_{rxn}$  es igual a cero, donde  $Q$  es igual a la constante de equilibrio,  $K$ , luego:

$$\Delta G^\circ_{rxn} = -RT \ln(K) \quad (4.40)$$

La ecuación 4.39 es aplicable a reacciones químicas y electroquímicas. Para las reacciones electroquímicas se puede plantear además la ecuación de Nerst deducida de las ecuaciones 4.31 y 4.39.

$$\epsilon = \epsilon^{\circ} - RT/nF \ln(Q) \quad (4.41)$$

Reemplazando los valores para R, T y F y cambiando ln por log se obtiene la siguiente ecuación:

$$\epsilon = \epsilon^{\circ} - 0,0592/n \log(Q) \quad (4.42)$$

Dado que las ecuaciones termodinámicas descritas dependen del coeficiente de actividad, es necesario estudiar su relación con la concentración.

La conducta de las especies iónicas en la fase acuosa, son determinados en parte por su interacción con las moléculas de agua y en parte por la interacción ion-ion. La extensión a la cual estas interacciones afectan a las propiedades físicas y químicas de las soluciones electrolíticas, es dependiente de la densidad iónica de la solución y de la distancia media de la separación de carga, (Haung and et.al., 1986).

Una descripción de un conjunto de iones en términos de energía libre, o el cambio de potencial químico, puede ser intentada por una evaluación de la distribución espacial de cargas con respecto a un punto de referencia. Debye y Hückel en 1923 describen la

distribución de cargas alrededor de un ion, conduciendonos a lo que está referido como la teoría de Debye y Hückel.

Como es evidente, el campo de potencial el cual tiene influencia en la conducta de un ion y su actividad, está determinada por el número de cargas con la cual el ion en referencia puede interactuar. Un término muy útil que caracteriza a las soluciones en este aspecto es la fuerza iónica de la solución,  $I$ , definido por Lewis y Randall como:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2 \quad (4.43)$$

donde  $I$  = Fuerza ionica

$m_i$  = Molalidad de la especie  $i$

$z_i$  = Valencia de la especie  $i$

El término de la fuerza ionica provee una medida conveniente de el número de portadores de carga y provee una base para la comparación de la interacción electrostática. En la ausencia de reacciones de acomplejación, los coeficientes de actividad para un electrolito fuerte dado, son los mismos en todas las soluciones de la misma fuerza ionica.

La medición termodinámica de las propiedades quimicas no es para una especie ionica individual pero si del electrolito como un todo. Tomando la fórmula general  $M_{\sigma_1}X_{\sigma_2}$ , donde el catión  $M$  tiene una carga  $z_1$  y



el anión X tiene una carga  $z_2$ , tenemos para una condición de electroneutralidad:

$$\sigma_1 z_1 = -\sigma_2 z_2 \quad (4.44)$$

el potencial químico para el electrolito es,

$$\begin{aligned} \mu(M_{\sigma_1}X_{\sigma_2}) &= \sigma_1 \mu(M^{z_1+}) + \sigma_2 \mu(M^{z_2-}) \\ &= \mu^\circ(M_{\sigma_1}X_{\sigma_2}) + \sigma_1 RT \ln(m_1 f_1) + \\ &\quad \sigma_2 RT \ln(m_2 f_2) \quad \dots(4.45) \end{aligned}$$

también,

$$\mu^\circ(M_{\sigma_1}X_{\sigma_2}) = \sigma_1 \mu^\circ(M^{z_1-}) + \sigma_2 \mu^\circ(X^{z_2+}) \quad (4.46)$$

si la fórmula es expresada como B,

$$\mu_B = \mu^\circ_B + RT \ln(m_1^{\sigma_1} m_2^{\sigma_2}) + RT \ln(f_1^{\sigma_1} f_2^{\sigma_2}) \quad (4.47)$$

A partir de las ecuaciones 4.45, 4.46 y 4.47, se deducen las siguientes ecuaciones definidas como molalidad promedio y coeficiente de actividad promedio:

$$m_{\pm} = (m_1^{\sigma_1} \cdot m_2^{\sigma_2})^{1/\sigma} \quad (4.48)$$

$$f_{\pm} = (f_1^{\sigma_1} \cdot f_2^{\sigma_2})^{1/\sigma} \quad (4.49)$$

donde  $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ , luego la ecuación 4.27 es expresada como sigue:

$$\mu_B = \mu^\circ_B + \sigma RT \ln(m_{\pm} \cdot f_{\pm}) \quad (4.50)$$

El cálculo de los coeficientes de actividad de las moléculas disueltas en un solvente (por ejemplo

KCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc.) y de sus iones (para el caso de los ionizables), ha generado un gran interés y es así que se han desarrollado muchas teorías y correlaciones para determinarlas.

Particularmente, las soluciones electrolíticas donde el solvente es agua, han generado el mayor interés, disponiéndose de datos experimentales para muchos compuestos inorgánicos, así como la aplicación de diversas teorías a fin de explicar una fenomenología particular; sin embargo, no se dispone hasta la actualidad, una teoría general que explique el comportamiento de los iones en solución debido a su complejidad, sobre todo en soluciones concentradas.

Para soluciones electrolíticas diluidas, el coeficiente de actividad ( $f$ ) depende solo de la fuerza iónica ( $I$ ) de la solución y de la carga del ion. Las ecuaciones y métodos presentados a continuación son las más conocidas.

#### **Método de la sal media**

Basado en la ecuación 4.49 y considerando que se cumple la siguiente relación

$$f_{\pm KCl} = (f_{K^+} \cdot f_{Cl^-})^{1/2} = f_{K^+} = f_{Cl^-} \quad (4.51)$$

es posible pronosticar la actividad de otros iones asociados los iones cloruro o iones potasio, y que estén formando moléculas, tales como HCl, FeCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc., aplicando la ecuación general dado en 4.49.

### Ecuación de Debye-Hückel

Desarrollado bajo el supuesto que la interacción de los iones es puramente electrostático.

$$-\log(f_{\pm}) = A Z^{\pm} \sqrt{I} \quad (4.52)$$

### Ecuación de Debye-Hückel Ampliada

Además considera el tamaño del ión

$$-\log(f_{\pm}) = A Z^{\pm} \sqrt{I} / (1 + a^{\circ}_{\pm} B \sqrt{I}) \quad (4.53)$$

o para la molécula,

$$-\log(f_{\pm}) = A |Z^{+} Z^{-}| \sqrt{I} / (1 + a^{\circ}_{\pm} B \sqrt{I}) \quad (4.54)$$

donde: A y B son constantes características del solvente.

$a^{\circ}_{\pm}$  es el tamaño efectivo del ion en la solución.

A partir de las ecuaciones de Debye-Hückel, se han desarrollado expresiones empíricas o derivadas como las que se presentan a continuación.

### Expresión de Guntelberg

Asumiendo que el diámetro efectivo de un ion es aproximadamente  $3A$ , encontró que  $a^{\circ}_{\pm} B$  de la ecuación 4.54, toma el valor de uno, resultando la siguiente ecuación:

$$-\log(f_{\pm}) = A |Z^{+} Z^{-}| \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (4.55)$$

### Expresión de Guggenheim

Sugirió mantener  $a_{\pm}^0 = 3A$  y corregir por un factor lineal, resultando:

$$-\log(f_{\pm}) = A |Z^+ Z^-| \left[ \frac{\sqrt{I}}{(1+\sqrt{I})} - b I \right] \quad (4.56)$$

### Expresión de Davies

Encontró que  $b \approx 0,2$  en la ecuación 4.56 y propuso:

$$-\log(f_{\pm}) = A |Z^+ Z^-| \left[ \frac{\sqrt{I}}{(1+\sqrt{I})} - 0,2 I \right] \quad (4.57)$$

La última ecuación, es la mas usada para soluciones diluidas.

El cálculo de los coeficientes de actividad y composición de soluciones acuosas con electrolitos fuertes o concentradas, tales como los encontrados en lixiviación, precipitación, limpieza de metales, operaciones de evaporación, y procesos inorgánicos en general, han tenido obstáculos a causa de la carencia de datos de coeficientes de actividad. La ecuación de Debye-Hückel y las expresiones descritas para predecir tales coeficientes de actividad, desafortunadamente solo son aplicables a soluciones diluidas, que están lejos de la concentraciones de interés aplicables industrialmente. Los coeficientes de actividad a altas concentraciones, frecuentemente difieren grandemente de sal a sal y para una sal dada, varía con la concentración, temperatura, y composición de la

solución. Por otro lado, los coeficientes de actividad para un electrolito en solución pura, no son generalmente los mismos en soluciones de multicomponentes (mezclas) con igual concentración (Kusik, 1978).

A continuación se presenta un procedimiento de determinación de los coeficientes de actividad en soluciones de alta concentración así como la generalización a soluciones de multicomponentes. Este método se basa en las correlaciones desarrolladas por MEISSNER, basadas en un coeficiente de actividad reducida  $\Gamma^*$  y la fuerza iónica (descrita en la ecuación 4.43). Para una aplicación mas general, se puede combinar con el método de la sal media.

El coeficiente de actividad reducida se define como:

$$\Gamma^* = f_{\pm}^{1/z_1 \cdot z_2} \quad (4.58)$$

donde a temperatura constante, la correlación presentada a continuación, describe con bastante exactitud las gráficas generalizadas de los coeficientes de actividad reducida versus la fuerza iónica descritas por Meissner y Tester (Kusik, 1978).

$$\Gamma^* = [1 + B(1 + 0,1I)^{q-B}] \Gamma^* \quad (4.59)$$

$$B = 0,75 - 0,065 q \quad (4.60)$$

$$\log(\Gamma^*) = -0,5107 \sqrt{I} / (1 + c \sqrt{I}) \quad (4.61)$$

$$c = 1 + 0,055 q \exp(-0,023 I^3) \quad (4.62)$$

La corrección por efecto de la temperatura está representada por la siguiente ecuación:

$$q_{t^{\circ}C} = q_{25^{\circ}C} ( 1 - 0,0027(t-25)/(z_1 z_2) ) \quad (4.62A)$$

Para una fuerza ionica dada, el coeficiente de actividad reducida de un electrolito 12 en una mezcla multicomponente y en solución acuosa,  $\Gamma_{12}$ , es usualmente es diferente que para una solución pura. En una mezcla,  $\Gamma_{12}$  puede ser estimado desde los valores de  $\Gamma^{\circ}$  para solución pura de todos los pares de catión-anión presentes en la mezcla. Estos valores deben ser a la misma temperatura y fuerza ionica de la solución mezcla. La siguiente ecuación es aplicable para estos casos.

$$\begin{aligned} \log \Gamma_{12} = & z_1/(z_1+z_2) \cdot (V_{12} \cdot I_2 \cdot \log \Gamma^{\circ}_{12} + \\ & V_{14} \cdot I_4 \cdot \log \Gamma^{\circ}_{14} + \dots) / I_T + \\ & z_2/(z_1+z_2) \cdot (V_{21} \cdot I_1 \cdot \log \Gamma^{\circ}_{21} + \\ & V_{23} \cdot I_3 \cdot \log \Gamma^{\circ}_{23} + \dots) / I_T \quad \dots (4.63) \end{aligned}$$

La ecuación (4.63) sirve para calcular un coeficiente reducido para una mezcla. Otra ecuación que sirve para predecir coeficientes de actividad en mezclas, bastante aplicado, se basa en calcular un valor corregido para  $q$ , en base a la ecuación siguiente:

$$\begin{aligned} q_{12} = & (I_2 q^{\circ}_{12} + I_4 q^{\circ}_{12} + I_6 q^{\circ}_{16} + \dots) / I_t + \\ & (I_1 q^{\circ}_{21} + I_3 q^{\circ}_{23} + I_5 q^{\circ}_{25} + \dots) / I_t \quad \dots (4.63A) \end{aligned}$$

donde:

Los subíndices 1, 3, 5, 7, ... denota a los cationes

Los subíndices 2, 4, 6, 8, ... denota a los aniones

Fuerza ionica del ion  $i$ ,  $I_i = \frac{1}{2} \cdot m_i \cdot z_i^2$

Factor de peso,  $V_{ij} = \frac{1}{2} \cdot (z_i + z_j)^2 / (z_i \cdot z_j)$

Fuerza ionica total,  $I_T = \frac{1}{2} \cdot \sum m_i \cdot z_i^2$

$q^*$  (4.63A) representa el valor de  $q$  en solución pura

El error en la estimación de los coeficientes de actividad para varias mezclas electrolíticas en soluciones acuosas, generalmente se encuentran dentro de un error máximo de 20 % (Kusik, 1978).

#### 4.1.3. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS COMPLEJOS

Dado que la lixiviación clorurante se fundamenta en la acomplejación, a continuación se analiza la estructura básica y estabilidad de los iones complejos, particularmente aquellos con ligandos de iones cloruros.

#### ESTRUCTURA

Comenzando en 1893, y durante los siguientes 28 años, el químico franco-suizo Alfred Werner desarrolló una teoría de la formación de los iones complejos a partir de una amplia y brillante serie de estudios. A

pesar de los avances de la ciencia desde aquellos tiempos, las teorías de Werner son todavía las bases de la formación de iones complejos. A continuación se da un resumen de las ideas de Werner.

- i) Los metales se combinan químicamente de dos maneras: Mediante la formación de enlaces iónicos o primarios o por enlaces no iónicos o secundarios.
- ii) Los enlaces primarios se forman entre cationes y aniones. Por ejemplo, en  $\text{Na}_4(\text{AgCl}_4)$  existen enlaces primarios entre los iones simples  $\text{Na}^+$  y el ion complejo  $\text{AgCl}_4^{-4}$ . Los enlaces secundarios se forman entre metales, generalmente en estados iónicos y aniones o moléculas neutras. Para el ion  $\text{AgCl}_4^{-4}$  existen enlaces secundarios entre un ion  $\text{Ag}^+$  y cuatro iones  $\text{Cl}^-$ .
- iii) Un ion metálico forma un número fijo de enlaces secundarios con ligandos formadores del complejo. Este número se llama número de coordinación del ion metálico. Por ejemplo, en número de coordinación de la plata en  $\text{AgCl}_4^{-4}$  es 4.
- iv) Los enlaces secundarios tienen orientaciones específicas alrededor del ion metálico central, que influyen en el comportamiento de los iones complejos.



Adicionalmente podemos describir sobre los complejos que en el caso de los metales de transición, los orbitales "d" son solo llenados parcialmente o se encuentran completamente vacíos. En ausencia de un campo negativo, los electrones "d" del ion metal, tienen orbitales de igual energía, como orbitales degenerados. En presencia del campo del ligando, las energías de estos orbitales son repartidos en niveles diferentes.

También, la carga de un ion complejo es igual a la suma algebraica de las cargas del ion central y de los ligandos. En los iones simples, la carga, el grado de oxidación y la valencia del elemento, coinciden por regla general.

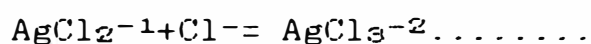
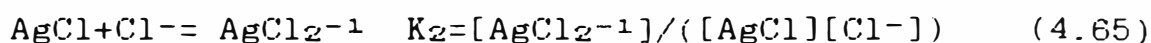
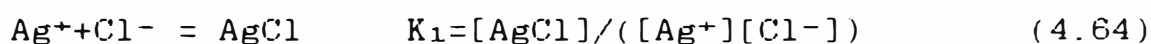
La experiencia ha demostrado que las condiciones de concentración son de gran importancia. Los complejos de número de coordinación máximo solo se formarán en el caso de que haya un exceso muy grande de ligandos en solución. Con concentraciones menores se formarán los complejos coordinados no saturados.

## **ESTABILIDAD**

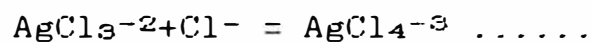
Las interacciones pueden resultar en la formación de iones complejos, un fenómeno en el cual es de importancia primaria en las reacciones hidrometalúrgicas. La estabilidad de varios iones complejos tales como  $\text{AgCl}_4^{-4}$ ,  $\text{BiCl}_6^{-3}$ ,  $\text{CuCl}_2$  constituyen las bases de muchos procesos hidrometalúrgicos.

La estabilidad de varios iones complejos son generalmente representados por la formación de constantes de cada etapa (K) o por constantes de formación totales( $\beta$ ).

Las constantes de formación por etapas son constantes de equilibrio las cuales describen la adición secuencial de ligandos a una catión particular. Por ejemplo:



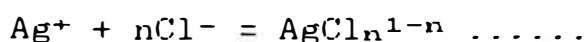
$$K_3 = [\text{AgCl}_3^{-2}] / ([\text{AgCl}_2^{-1}][\text{Cl}^-]) \quad (4.66)$$



$$K_4 = [\text{AgCl}_4^{-3}] / ([\text{AgCl}_3^{-2}][\text{Cl}^-]) \quad (4.67)$$

$K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$  representan las constantes de estabilidad por etapas.

Las constantes de estabilidad totales difieren en que la reacción de acomplejación está descrita en términos del catión no acomplejado y el número apropiado de ligandos. Así:



$$\beta_n = [\text{AgCl}_n^{1-n}] / ([\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^n) \quad (4.68)$$

donde  $n$  varía de 1 a 4. La inversa de la constante de estabilidad se llama constante de inestabilidad.

Es necesario hacer notar que las constantes de formación por etapas y las constantes de formación totales se relacionan por:

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i \quad (4.69)$$

Se debe tener cuidado para usar éstos valores y establecer si el valor reportado es una verdadera constante de equilibrio termodinámica (corregido para  $I=0$ ) o si la constante reportada está simplemente basada en la concentración de reactantes y productos en equilibrio ( $I>0$ ). En el primer caso, es necesario tener en cuenta los coeficientes de actividad.

La naturaleza del ligando, como la naturaleza del átomo central, afecta la estabilidad del compuesto complejo. Dentro de las características mas importantes de los ligandos que determinan la estabilidad del correspondiente compuesto complejo se tiene (Gillén, 1987):

- i) Las características electrostáticas: Carga, radio, para los iones; o momento dipolar para moléculas e iones. Para características electrostáticas mayores (carga y momento dipolar máximo y mínimo radio), se tiene los correspondientes complejos ionicos mas fuertes. Para la formación de un complejo estable, debe haber una cierta relación entre las caracteris-

ticas electrostáticas del ion central y del ligando.

- ii) La tendencia de los ligandos para formar enlaces " $\sigma$ " determina la adaptabilidad de los electrones externos y consecuentemente depende del potencial de ionización del ion ligado (afinidad electrónica del átomo), la polarizabilidad del ligando, y en conexión con esto, la naturaleza del átomo a través del cual el enlace del ligando con el átomo central se ha efectuado. Como en el caso previo, debe existir una cierta relación entre el átomo central y el ligando; el átomo central deberá también tender a formar enlaces  $\sigma$  donantes.
- iii) La posibilidad de formación de enlaces  $\pi$  donantes por el ligando aparece cuando hay orbitales "p" vacantes (ligandos con enlaces múltiples) u orbitales "d" vacantes en la capa de valencia del átomo del ligando (cloro, bromo, iodo, azufre, selenio, arsénico, bismuto, etc.).
- iv) A mayor número de posiciones de coordinación ocupados por un ligando dado, se tendrá un complejo mas estable.

#### 4.1.4. DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD

La hidrometalúrgia se basa en la disolución de especies mineralógicas en medios generalmente acuosos. Esta disolución genera especies en solución que deberán

estar en equilibrio con las fases mineralógicas. Por otro lado, es aparente que muchas especies diferentes pueden existir en estas soluciones acuosas como producto de la disolución mineralógica y además muchas reacciones posibles pueden tomar lugar una vez que las especies estén disueltas, a fin de tender al equilibrio global.

Lógicamente, la descripción de estos sistemas es complicado, sin embargo considerando las especies que están presentes y sus interacciones, es posible describirlos.

La interacción de especies, traducidas en reacciones y descritas en términos de equilibrio, pueden ser graficados a fin de construir los **Diagramas de Estabilidad**. De éstos, los diagramas Eh-pH, llamados **Diagramas de Pourbaix**, son los mas difundidos.

Recientemente, para sistemas clorurados, los diagramas de Pourbaix han sido extendidos para considerar diagramas Eh-log(Cl<sup>-</sup>). También, para éstos, se ha convenido en considerar los **Diagramas de Distribución de Especies** para un número de compuestos metálicos clorocomplejos (Senanayake and et. al, 1988).

Dado que los sistemas reales son complejos de describir, la construcción de un diagrama de estabilidad dado, resulta ser muy complicado y casi imposible, por lo cual se asume consideraciones de dos tipos: (i) Se conviene en considerar solo algunas

especies y (ii) Las constantes de construcción de estabilidad,  $\beta_n$ , de las reacciones usadas para la construcción de ciertos diagramas, usualmente considera soluciones ideales con coeficientes de actividad igual a uno o algunas veces para soluciones de una fuerza ionica particular. Tales consideraciones son cuestionables, dado que los diagramas así construidos, se alejan del comportamiento real, sin embargo, su aplicación puede ser muy importante, dado que nos ayudará a visualizar mejor el comportamiento del sistema.

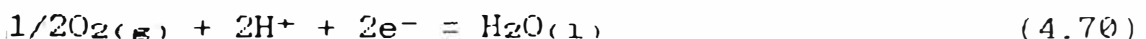
A continuación se describen estos diagramas.

### DIAGRAMAS DE POURBAIX Eh-pH

La relativa estabilidad de los metales y compuestos metálicos en soluciones acuosas son convenientemente representados en un diagrama Eh-pH. Estos diagramas indican las especies predominantes los cuales están presentes en equilibrio a un potencial de reducción y a una concentración de hidrogeno dados.

Por definición, los diagramas de Pourbaix están limitado por la estabilidad del agua líquida.

Las reacciones de media celda que describen las región de estabilidad electroquímica para el agua líquida para un sistema a una presión total de 1 atmósfera son:



$$E = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (4.71)$$



$$\epsilon = -0,059 \text{ pH} \quad (4.73)$$

Los límites de estabilidad del agua son determinados por las ecuaciones 4.71 y 4.73, los cuales definen las regiones de estabilidad del agua. Por encima de la línea descrita por la ecuación 4.71, representa condiciones oxidantes del diagrama; así mismo, por debajo de la línea descrita por la ecuación 4.73, representa condiciones reductoras. Por otro lado, a pH menor de 7, representa medio ácido; y a pH mayor a 7, representa medio alcalino.

Los métodos de construcción de los diagramas de Pourbaix, son ampliamente conocidas, siendo descritos en los libros de hidrometalurgia, por lo que no serán tratados aquí.

La aplicación práctica de estos diagramas en la hidrometalurgia está dada en la selección de las condiciones de lixiviación para un material dado, estos es, identificar varias especies solubles, los cuales pueden formarse en algún sistema. Si el material no forma especies metálicas solubles bajo alguna condición, luego debe ser examinado otro sistema. Si el ion metálico puede disolverse en una o más formas en solución, luego deberá identificarse el rango de potenciales, concentraciones de hidrogeno y concentración de otras especies iónicas sobre el cual los iones metálicos permanecen en solución. Para obtener

iones metálicos en solución puede ser necesario ajustar el pH o el potencial de la solución. El potencial de la solución puede ser controlado químicamente por adición de reactivos químicos a la solución o por la aplicación de un potencial eléctrico externo al sistema.

Los diagramas Eh-pH, también pueden ser usados con buenas ventajas en Corrosión y Geoquímica.

### **DIAGRAMAS DE POURBAIX EXTENDIDO Eh-log(Cl<sup>-</sup>)**

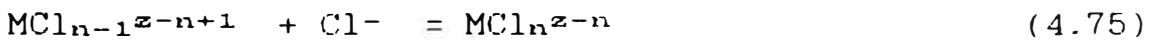
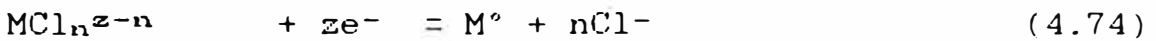
En recientes años, hay un interés creciente en la aplicación de la hidrometalurgia del cloruro para la extracción de metales desde sus minerales. La alta solubilidad de muchos cloruros metálicos, la flexibilidad de los sistemas clorurados con respecto a la regeneración del lixiviante, la fácil recuperación de los metales en solución por ejemplo por cementación, y las altas velocidades de reacción que pueden ser obtenidas a presión atmosférica y a bajas temperaturas, son algunos rasgos específicos los cuales han hecho atractivo a los medios clorurados. La óptima utilización de las propiedades de las soluciones cloruradas en los procesos metalúrgicos unitarios tales como la lixiviación, extracción por solventes y cristalización, requiere un completo conocimiento de la química de la solución.

Los diagramas descritos en esta sección, al igual que los diagramas Eh-pH, son importantes para describir los sistemas clorurados, y su aplicación



tiene características similares a éstos, donde pH en este caso es  $\log(\text{Cl}^-)$ .

La construcción de estos diagramas, está dada en función de las reacciones y ecuaciones descritas a continuación:



$$\epsilon = \epsilon^{\circ} + \frac{2,3RT}{zF} \log(\text{MCl}_n\text{z}^{-n}) - \frac{2,3RT}{zF} \{ \log\beta_n + n \log(\text{Cl}^-) \} \quad (4.76)$$

$$\log K_n = \log(\text{MCl}_n\text{z}^{-n}) - \log(\text{MCl}_{n-1}\text{z}^{-n+1}) - \log(\text{Cl}^-) \quad (4.77)$$

### DIAGRAMAS DE DISTRIBUCION DE ESPECIES %Especie-(Cl-) y %Especie-[Cl-]

Desde que un número de metales, tales como Zn, Ag, Pb, etc., forman compuestos complejos, la formación de los clorocomplejos es otro factor importante en la química de las soluciones. Datos de constantes de estabilidad reportados muestran considerable dispersión y esto complica la determinación de las especies clorocomplejas bajo condiciones prácticas, esto es, a elevadas temperaturas y a altos valores de fuerza iónica.

Los diagramas de este tipo, pueden ser planteadas como sigue (Jansz, 1984):



donde  $M^{+z}$  es un ion metálico no acomplexado y  $Cl^{-}$  es el ligando del complejo. La fracción de cada especie en una solución dada es:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1(Cl^{-}) + \beta_2(Cl^{-})^2 + \beta_3(Cl^{-})^3 + \dots} \quad (4.79)$$

$$\alpha_1 = \alpha_0 \beta_1(Cl^{-}) \quad (4.80)$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 \beta_2(Cl^{-})^2, \text{ etc.} \quad (4.81)$$

donde  $\alpha_0$  es la fracción de ion no acomplexado,  $\alpha_1$  es la fracción de  $MCl^{z-1}$ ,  $\alpha_2$  es la fracción de  $MCl_2^{z-2}$ , etc. y  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ , etc., son constantes de estabilidades.

La aplicabilidad práctica de estos diagramas, está dada en la determinación de una especie o especies cloro complejas a una concentración o actividad de cloruro dada. Dado que muchos sistemas clorurados trabajan a un nivel dado de cloruro, y que la descripción del comportamiento requiere muchas veces identificar la especie compleja a dicho nivel, es evidente su importancia.

#### **4.2. FUNDAMENTOS DE LA CINÉTICA Y TRANSFERENCIA DE MASA DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS**

En el estudio de las velocidades de procesos, existen muchas maneras de clasificarlos; uno es dividirlos en dos categorías principales: la cinética de procesos físicos, y la cinética de las reacciones

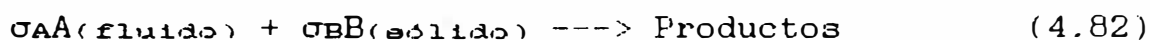
químicas; el primero trata del estudio de la velocidades de los procesos que no alteran ninguna propiedad química de los constituyentes, el último, la cinética química, está principalmente relacionado con la velocidad en la cual proceden las reacciones químicas. En algunos casos, sin embargo, los dos procesos, físico y químico pueden estar comprendidos simultáneamente.

Otra clasificación es necesaria para describir sistemas mas complicados. Un esquema de clasificación muy útil es de acuerdo al número y tipo de fases comprendidos en el proceso. Las divisiones mayores son: Sistemas homogéneos y heterogéneos. Una reacción es homogénea si toma lugar en una sola fase y reacciona uniformemente a través de todo el volumen de la fase. Una reacción es heterogéneo si ésta comprende al menos dos fases y reacciona en los límites de una fase común (interface). En este último caso, la velocidad de los procesos físicos pueden jugar un rol muy importante para determinar la cinética total, por ejemplo, el transporte de reactantes de la fase mayor a la interface de la reacción (Haung and et.al., 1986).

Las reacciones hidrometalúrgicas normalmente ocurren a temperatura relativamente bajas y comprenden usualmente dos fases. En estos, la velocidad de las reacciones no solamente dependerán de las reacciones químicas, sino también de los procesos difusionales y

del área de la superficie reactiva (el cual cambia a causa de la reacción). Las reacciones heterogéneas transcurren según mecanismos complicados y varias teorías se ha propuesto para describirlos.

Para la lixiviación y cementación, la reacción química en general viene dada por:



donde la velocidad está expresada como moles de  $i$  generados o consumidos por unidad de área interfacial,  $S$ , por unidad de tiempo,

$$r_i = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} \quad (4.83)$$

La relación entre las expresiones, la velocidad para todos los componentes comprendidos en la reacción puede ser determinado de la ecuación estequiométrica.

Las reacciones heterogéneas siempre comprenden los procesos consecutivos siguientes (Haung and et.al., 1986):

i) Transporte de masa de reactantes a o desde la interface de la reacción.

a. Difusión a través de un producto de reacción sólida.

\* Difusión del estado sólido

\* Difusión del fluido a través de poros

- b. Transporte de masa en una fase fluida adyacente a la interfase.
  - \* Difusión en líquido o gas estancado
  - \* Difusión convectiva en líquido o gas
- ii) Reacciones químicas interfaciales.
  - a. Reacción de adsorción
  - b. Reacción química
  - c. Reacción electródica

Es necesario considerar cada etapa de reacción separadamente y estimar la velocidad máxima posible, que es la velocidad observada cuando existe una concentración máxima o gradiente de concentración en la etapa particular y todas las etapas que le preceden o le suceden estén en equilibrio. La etapa con la velocidad máxima mas baja será la etapa limitante de la velocidad.

### **TRANSPORTE DE MASA**

El transporte de reactantes de la fase mayor a la fase limitante es efectuada por difusión en sólidos y por difusión y transporte convectivo en fluidos es mucho más rápido que la difusión.

La velocidad de cualquier proceso de difusión puede ser descrito por la primera ley de Fick dado matemáticamente por:

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (4.84)$$

donde  $J_A$  - Flujo molar de la especie A, mol/cm<sup>2</sup>.s  
 $C_A$  - Concentración de la especie A, mol/cm<sup>3</sup>  
 $x$  - Distancia fuera de la interface  
 $D_A$  - Coeficiente de difusión de la especie A en fase sólido, líquido o gaseoso

Si la difusión es a través de poros, es decir que la fase sólida presenta pasajes turtuosos, ésta es mas lenta que la difusión en estado sólido. La primera ley de Fick puede ser aplicado a estos procesos, sin embargo, el coeficiente de difusión tiene que ser modificado para tener en cuenta el bloqueo del sólido y la turtuosidad del sendero como:

$$D_{eff} = D_f \epsilon / \tau \quad (4.85)$$

donde  $D_{eff}$  = Difusividad efectiva de la especie A en un estado sólido poroso

$D_f$  = Difusividad de difusión de A en la fase fluida

$\epsilon$  = Porosidad del sólido

$\tau$  = Turtuosidad, normalmente con valor de 2

El transporte convectivo es usualmente mas importante que la difusión en los procesos de transferencia en fluidos. El flujo total de material en una dirección  $x$ , obtenido combinado los procesos de difusión y convección, matemáticamente está representado de la siguiente manera:

$$J = -D \frac{dC}{dx} + U_x C \quad (4.86)$$

donde  $U_x$  es el componente de la velocidad de fluido en la dirección  $x$ .

Es dificultoso medir el gradiente de concentración en la interfase sólido-fluido. Una "teoría de la película" ha sido usada con muy buenos resultados sobre una amplia variedad de situaciones. Este modelo asume que cerca de la superficie del sólido existe una película que se mueve lentamente a través de la cual ocurre la difusión. Esta película está algunas veces referida como una película estancada o capa límite de transferencia de masa. Luego la transferencia de masa bajo las condiciones asumidas será:

$$-J_A = D_A (C_{A(b)} - C_{A(o)}) / \delta = k_m (C_{A(b)} - C_{A(o)}) \quad (4.87)$$

donde  $C_{A(b)}$ ,  $C_{A(o)}$  = Concentración de A en la masa del fluido y en la interfase sólido-fluido respectivamente ( $\text{mol/cm}^3$ )

$\delta$  = Espesor de la capa límite de transferencia de masa (cm)

$k_m$  = Coeficiente de transferencia de masa,  $D_A/\delta$  (cm/s)

El grosor de la película depende del grado de agitación, sin embargo, éste puede ser reducido a un valor mínimo usualmente de  $1E-3$  cm.

Muchas correlaciones empíricas pueden ser usados para estimar los coeficientes de transferencia de masa.

### CINETICA DE LAS REACCIONES

El transporte de masa de a y desde la interfase de reacción es solamente parte del mecanismo de reacción heterogénea total. La reacción química en la interfase es también parte necesaria.

Las reacciones interfaciales comprenden las reacciones de adsorción, reacciones electródicas y las reacciones químicas.

La cinética de las reacciones de adsorción son únicas en las reacciones heterogéneas. El proceso se aplica a la situación cuando el bloqueo de la superficie ocurre debido a la adsorción (normalmente quimisorción) de reactantes, productos e intermedios sobre la interfase de la reacción.

La velocidad de adsorción dependen de a) la concentración de adsorbato en la fase mayor, b) la energía de activación en los procesos de adsorción, y c) la fracción de superficie que es ocupada. La siguiente relación general se aplica a partir del cual se obtienen otra relaciones simplificadas:

$$r_a = \beta c (1-\theta) \exp(-E_a(\theta)/RT) \quad (4.88)$$

donde  $c$  = Concentración de adsorbato  
 $\theta$  = Fracción de superficie ocupada  
 $\beta$  = Constante de proporcionalidad



$E_a$  = Energía de activación

Un proceso de electrodo en una reacción electroquímica, toma lugar en la interfase de un electrodo y un electrolito. Estos procesos es frecuentemente encontrado en los procesos hidrometalúrgicos tales como la lixiviación, cementación, electrodeposición, refinación electrolítica, etc..

Consideremos una reacción simple descrita por:



La reacción catódica que representa la deposición del metal, es la reacción que procede a la derecha. La reacción anódica procede a la izquierda. Cuando la corriente neta es cero, existe un equilibrio dinámico entre la corriente catódica y anódica.

$$i_{\text{neta}} = i_a + i_c = 0 \quad (4.90)$$

$$i_a = |i_c| = i_0 \quad (4.91)$$

donde  $i_a$ ,  $i_c$  e  $i_0$  son densidades de corriente anódica, catódica y cambio respectivamente. En el equilibrio, la reacción también tiene un equilibrio potencial,  $E_0$ .

Cuando un voltaje mas grande que  $E_0$  es aplicado, el equilibrio será perturbado. El voltaje mejorará la reacción anódica y obstaculizará la reacción catódica. La diferencia entre el voltaje de transferencia.

$$\eta = E - E_0 \quad (4.92)$$

donde  $\eta$  = Sobrevoltaje de transferencia de carga  
 $E, E_0$  = Potencial aplicado y potencial de equilibrio respectivamente

Por otro lado, si el voltaje aplicado es menor que el potencial de equilibrio, la reacción anódica será obstaculizada y la reacción catódica será acelerada.

La velocidad de una reacción de electrodo no está solamente influenciada por la energía de activación y la concentración de reactantes (que son usualmente importantes para una reacción heterogénea ordinaria), sino también es dependiente del sobrevoltaje de transferencia de carga. El sobrevoltaje, en términos de energía potencial (igual a  $zF\eta$ , donde  $z$  es la carga del ion metálico,  $F$  es la constante de Faraday) influenciará en la velocidad de una reacción de electrodo de una manera exponencial al igual que la energía de activación. Sin embargo solamente una fracción de la energía potencial  $\alpha zF\eta$  mejorará la reacción anódica, y una fracción  $(1-\alpha)zF\eta$  obstaculizará la reacción catódica. Las densidades de corriente para la reacción catódica y anódica puede ser representado por:

$$i_a = n F k_a C_{M^+} \exp(\alpha z E F/R T) \quad (4.93)$$

$$i_c = -n F k_c C_{M^+} \exp(-(1-\alpha) z E F/R T) \quad (4.94)$$

- donde  $\alpha$  = Coeficiente de transferencia de masa, normalmente entre 0,35 y 0,75
- $n$  = Número de electrones comprendidos en la reacción anódica
- $k_a$  = Constante de velocidad de la reacción anódica
- $k_c$  = Constante de velocidad de la reacción catódica
- $C_{Me}, C_{Me^{z+}}$  = Concentración de metal en el electrodo y concentración de iones metálicos en el electrolito respectivamente

La densidad de corriente neta bajo un potencial  $E$  será:

$$i_{net} = i_a + i_c \quad (4.95)$$

Las ecuaciones 4.93 y 4.94 reemplazadas en la ecuación 4.95, es conocida como la **ecuación de Bultler-Volmer**.

Combinando las ecuaciones 4.90, 4.91, 4.93 y 4.94 obtenemos:

$$i_{net} = i_0 (\exp(\alpha ZF^n / RT) - \exp(-(1-\alpha)ZF^n / RT)) \quad (4.96)$$

para  $n \gg RT/ZF$  la ecuación 4.96 se convierte en :

$$n = a + b \log i \quad (4.97)$$

donde  $a = -2,3RT \log(i_0) / (\alpha ZF)$

$$b = 2,3RT/(\alpha ZF) \quad (\text{pendiente anódica de Tafel})$$

para  $n \ll -RT/ZF$  la ecuación 4.96 se convierte en :

$$n = c + \log i \quad (4.98)$$

donde  $c = 2,3RT \log(i_0)/((1-\alpha)ZF)$

$$d = -2,3RT/((1-\alpha)ZF) (\text{pendiente catódica de Tafel})$$

Las ecuaciones 4.97 y 4.98 son llamados Ecuaciones de Tafel.

## CINETICA Y MODELOS CINETICOS

Hasta ahora se ha discutido la ecuación de velocidad para cada una de las etapas individuales que pueden ser encontrados en una reacción heterogénea. Sin embargo, la ecuación de velocidad total para una reacción heterogénea incluye mas de un proceso. La incorporación de cada uno de los procesos estudiados requiere analizar si las etapas toman lugar en serie o en paralelo. En el primer caso, en el estado estacionario, estas etapas pueden proceder a la misma velocidad, luego:

$$r_{total} = r_1 = r_2 = r_3 = \dots = r_n \quad (4.99)$$

En el segundo caso, si los diferentes caminos paralelos son independientes entre si, la velocidad total será mayor que las velocidades correspondientes a cada uno de los caminos individuales, luego:

$$r_{total} = r_1 + r_2 + r_3 + \dots + r_n \quad (4.100)$$

Las reacciones fluido-partícula son numerosos y son de gran importancia industrial y procede desde el punto de vista geométrico, tridimensionalmente, ya que el área reactante está sujeta ha cambio durante la reacción. Muchas formas de partículas son posibles, tales como esferas, cubos, octaedros, etc., pero dada su simplicidad solo se discutirá para partículas esféricas.

Se han propuesto dos modelos idealizados simples para la reacción de partículas esféricas con un fluido alrededor. Ellos son el modelo de conversión progresiva y el modelo de nucleo reducido.

El **modelo de conversión progresiva** es para partículas que tiene una alta porosidad y una velocidad de reacción baja, la fase fluida entra en la partícula y reacciona a lo largo de la partícula como una función del tiempo. Así, la fase sólida es convertida continua y progresivamente a lo largo de la partícula.

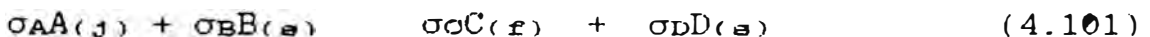
El **modelo de nucleo reducido** es usado para visualizar una reacción de una partícula que tiene porosidad solamente limitada, por ejemplo, la reacción de la partícula primeramente sucede en la superficie externa de la partícula y una interfase de reacción aguda se mueve dentro del sólido. La reacción puede dejar atrás un material sólido completamente reaccionado como producto. Así, la reacción ocurre

solamente en al interfase producto sólido-núcleo no reaccionado, y el núcleo de material no reaccionado se reducirá de tamaño durante la reacción.

Los datos de una amplia variedad de estudios muestran que, aunque el núcleo no reaccionado y el producto reaccionado no puede ser agudamente definido como la ilustración del modelo, el modelo de núcleo reducido se aproxima mejor a los sistemas reales en muchos casos, que el módulo de conversión progresiva.

El modelo de núcleo reducido asume que el producto poroso es generado dentro de la partícula como una capa de producto, y los límites de movimiento entre el producto y el reactante sólido continúan hacia el centro de la partícula. La forma original de la partícula es mantenida de una manera topoquímica.

Asumiendo que se verifica la siguiente reacción:



Se puede visualizar la ocurrencia de 5 etapas en sucesión durante la reacción.

- i) Difusión de A a través de la película estancada a la superficie de la partícula.
- ii) Difusión de A a través de la capa de producto al núcleo no reaccionado.
- iii) Reacción de A con el sólido B en esta interfase de reacción.

- iv) Difusión del producto de fluido C a través de la capa de producto a la superficie exterior del sólido.
- v) Difusión de C a través de la parte posterior de la partícula estancada a la corriente principal de fluido.

Las etapas iv y v no serán las etapas controlantes si no se forma un producto fluido o si la reacción es irreversible. La reacción está normalmente controlado por las etapas i, ii y iii.

Cuando una reacción fluido-partícula no genera ningún producto sólido, la partícula reactante se reduce durante la reacción y finalmente desaparece. La reacción puede ser controlado por un proceso de difusión de película o ser controlado por una reacción de superficie.

Las ecuaciones de velocidad para cada caso son descritos a continuación.

### Formación de capa de producto

$$\sigma_{AA}(f) + \sigma_{BB}(s) = \sigma_{CC}(f) + \sigma_{DD}(s) \quad (4.102)$$

- i) Control de difusión de película

$$x_B = \frac{3 \sigma_B k_m}{\sigma_A r_o p_B} C_{A(b)} t \quad (4.103)$$

ii) Control de capa de producto

$$1 - x_B - (1 - x_B)^{2/3} = \frac{2}{3} \frac{\sigma_B D_{A(e)} r_o^2}{\sigma_A r_o^2 p_B} C_{A(b)} t \quad (4.104)$$

iii) Control de reacción de superficie

$$1 - (1 - x_B)^{1/3} = \frac{\sigma_B k}{\sigma_A r_o p_B} C_{A(b)} t \quad (4.105)$$

iv) Control cinético mixto (reacción de superficie y difusión de capa de producto)

$$\frac{r_o^2}{2D_{A(e)}} (1 - x_B - (1 - x_B)^{2/3}) + \frac{r_o}{k} (1 - (1 - x_B)^{1/3}) = \frac{\sigma_B}{\sigma_A p_B} C_{A(b)} t \quad \dots\dots(4.106)$$

**Partícula reducida**

$$\sigma_A A(r) + \sigma_B B(r) = \sigma_C C(r) \quad (4.107)$$

i) Control de difusión de película

$$1 - (1 - x_B)^{1/3} = \frac{2}{3} \frac{\sigma_B k_m}{\sigma_A r_o^2 p_B} C_{A(b)} t \quad (4.108)$$

ii) Difusión de capa de producto: no aplicable



iii) Control de reacción de superficie

$$1 - (1-x_B)^{1/3} = \frac{\sigma_B k}{\sigma_A r_0 p_B} C_{A(b)}^n t \quad (4.109)$$

donde :

$x_B$  = Fracción de sólido B reaccionado,  $1 - (r/r_0)^3$

$r_0$  = Radio de la partícula original

$r$  = Radio del núcleo no reaccionado

$C_{A(b)}$  = Concentración de A en el seno de la fase fluida

$D_{A(eff)}$  = Coeficiente de difusión efectiva de A a través de la capa de producto

$p_B$  = Densidad molar del sólido B, mol/cm<sup>3</sup>

$k_m$  = Coeficiente de transferencia de masa de la especie fluida A

$k$  = Constante de velocidad de la reacción química

$n$  = Orden de la reacción

Las limitaciones del modelo de núcleo reducido es que considera que la ocurrencia de la reacción sucede en una interfase aguda entre el producto y el reactante. Un modelo de zona de reacción ha sido propuesto asumiendo que la reacción toma lugar dentro de una zona y no en una interfase. También fueron derivadas para una partícula sola, aunque ellos pueden

ser aplicables para un sistema que tiene un tamaño de partícula única, no son directamente aplicables a un sistema que contiene una distribución de tamaños de partículas.

Un caso especial de cinética miscelánea involucra la situación en que el cambio de área se refleja en la cinética total para amplios rangos de tiempos de lixiviación. Esto puede ser encontrado en la lixiviación en botaderos y en la lixiviación in situ, donde el periodo de lixiviación puede extenderse a meses o años. El **modelo de reacción zonal** es uno en que el mineral fragmentado está considerado para contener partículas de sulfuros diseminados en todas partes con desarrollos de porosidad como resultado de que los licores remueven algo de la ganga permitiendo una reacción zonal de movimiento topoquímico desde la superficie de la partícula al centro. La ecuación matemática deducida para este modelo es:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} + \beta(1 - (1-\alpha)^{1/3}) = J C t \quad (4.110)$$

donde:

$$\beta = \frac{2 N D f K_h}{r_o \sigma \delta n_p A_p k_o k_s}$$

$$J = \frac{2 v d_m D f k_h}{r_o^2 \sigma w d_m}$$

N = Número de Avogadro

- D - Coeficiente de difusión
- f - Fracción de la superficie compuesta por el área del poro y contiene sinusoidales (factor de longitud de senda, sin dimensión)
- $k_h$  - Constante de Henry
- $r_0$  - Tamaño inicial de la partícula de mineral
- $\sigma$  - Factor estequiométrico (número de moles del reactantes requerido por mol de metal liberado)
- $\delta$  - Ancho de la zona de reacción
- $n_p$  = Número de partículas de mineral por unidad de volumen de roca
- $A_p$  - Area promedio por partícula en la reacción zonal
- $k_0$  - Número de zonas de reacción por  $\text{cm}^2$  en la superficie del mineral
- $k_e$  - Constante de proporcionalidad
- v - Volumen molar del mineral
- $d_m$  - Densidad del mineral
- w - Peso de la fracción de roca que es mineral lixiviable
- $d_m$  - Densidad mayoritaria de la roca incluyendo los poros originales

Para una distribución de tamaño de partículas, las ecuaciones cinéticas pueden ser aplicadas y sumadas a

lo largo de todo los tamaños de fragmentos de menas según:

$$\alpha = \sum w_i \alpha_i \quad (4.111)$$

donde  $\alpha_i$  se refiere a la fracción reaccionada en la fracción en peso  $w_i$ , y  $\alpha$  es la fracción reaccionada total.

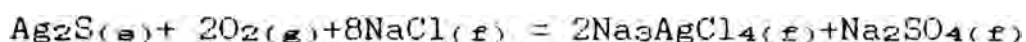
Muchas correlaciones y modelos cinéticos han sido desarrollados para casos específicos determinados. Las ecuaciones desarrolladas siempre contienen al menos un parámetro que ha sido determinado de los datos de recuperación versus el tiempo, realizado para el mineral.

Los modelos han sido propuestos para escalamiento y predicción del efecto de las variaciones de las variables operativas, pero ellos no deben ser usados para reemplazar pruebas de laboratorio de la cinética de los procesos.

Un análisis exhaustivo y proyectivo del mineral piritico de baja ley de Cerro de Pasco indicaría que se tienen los siguientes tipos de minerales reactivos: a) Granos expuestos al lixivante en la superficie de la partícula, b) Granos expuestos al lixivante vía poros o fracturas, c) Granos expuestos al lixivante solo después de que otros granos han reaccionado (incluye otras menas o ganga) y d) Granos que no pueden ser expuestos al lixivante debido a la naturaleza

inerte de otros granos que lo encapsulan. el tipo (d) no contribuye a la recuperación sin un pre-tratamiento previo (Roach and et.al., 1978).

Una reacción de disolución de plata para los minerales en estudio puede ser:

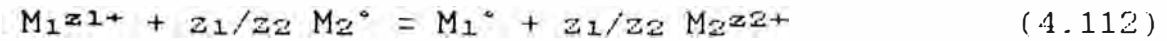


donde se observa que los productos son fluidos. Sin embargo, para el caso (b), lógicamente requería que el lixivante se difunda al seno de las partículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  y para (c), además deberá disolver otros granos. El planteamiento de un modelo global, por el tipo de partícula del mineral, requerirá probablemente modelos de cinética mixta.

### **ESTUDIO PARTICULAR PARA EL PROCESO DE CEMENTACION**

Para la cementación, los modelos expuestos anteriormente son perfectamente aplicables, sin embargo, los datos cinéticos de la mayoría de las reacciones soportan un modelo de reacción de primer orden controlado por difusión. Los efectos anómalos de la concentración inicial del ion noble y la dependencia de la temperatura de algunos sistemas que indican un cambio de mecanismo, pueden ser interpretados en términos de la naturaleza del depósito de superficie y/o la dependencia de la concentración de los coeficientes de difusión propios.

En general la reacción de cementación puede ser representado por:



La cementación es esencialmente un proceso electroquímico en el cual la reacción total es la suma de numerosas microceldas electrolíticas en corto circuito. Por esta razón la aplicación de parámetros electroquímicos está limitado desde que el proceso anódico y catódico no pueden ser separados sin ambigüedad por arreglo de potenciales de electrodo. A pesar de esta dificultad es posible, por medio de los diagramas de polarización, desarrollar un criterio de decisión a fin de determinar si la reacción de cementación está controlado por difusión o reacción electroquímica.

Un criterio aproximado usado, está basado en la diferencia del potencial estandard de electrodo de ambas semi-reacciones. Cuando la diferencia es mayor que 0,36 V ( $E^{\circ} > 0,36$  V), se espera que la reacción de cementación este controlado por difusión. Así mismo si  $E^{\circ} < 0,06$  V, se espera que la reacción sea controlado por reacción electroquímica. Un criterio mas exacto está basado en los valores de la energía de activación; si  $E_a \leq 6$  Kcal/mol, el control será difusional, y si  $E_a \geq 10$  Kcal/mol, el control será electroquímico.

En ausencia de efecto de depósitos complicados, la velocidad de cementación puede ser descrito por una pseudo reacción de primer orden dada por:

$$-d[M^{z+}]/dt = k A/V [M^{z+}] \quad (4.113)$$

donde  $[M^{z+}]$  es la concentración del ion metálico, A es el área de la superficie metálica, y V es el volumen de la solución.

La dependencia de la constante k de velocidad respecto a la temperatura, es descrito por ecuación de Arrhenius según:

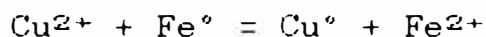
$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4.114)$$

Las reacciones de cementación pueden identificarse en tres grupos de acuerdo a su posición en la serie electroquímica relativa al  $H_2/H^+$  como sigue:

i) Reacciones que ocurren sin interferencia por la reducción de  $H^+$ , ejemplo:



ii) Reacciones que ocurren con reducción simultanea de  $H^+$ , ejemplo:



iii) Reacciones que ocurren con dificultad porque el  $H^+$  es reducido por reactante y producto metálico, ejemplo:





Una completa remoción del ion metálico de la solución por cementación ocurre solamente en los casos (i) y (ii).

La complejación de los iones por cloruro, como es el caso nuestro, ocasiona cambios en los valores de los potenciales generando algunas variaciones en el comportamiento electroquímico de éstos. Las soluciones impregnadas de la Planta de Lixiviación de Cerro de Pasco están constituidos por especies iónicas complejadas, por lo que serán estudiadas en detalle.

En las referencias bibliográficas dadas en este trabajo, se encuentran información mas amplia y detallada de todo lo expuesto.



## CAPITULO 5

### ESTUDIO TEORICO-EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE RESULTADOS

Este capítulo se ha dividido en cuatro partes: Estudio del mineral piritico-argentífero de baja ley de Cerro de Pasco, caracterización del sistema lixivante  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ , estudio del proceso de disolución de plata y finalmente estudio del proceso de cementación. Se ha visto conveniente esta división a fin de diagnosticar mejor la problemática del procesamiento de estos minerales.

En la parte correspondiente al estudio del mineral, se determina la composición química y mineralógica, la distribución de plata en las fases mineralógicas mayoritarias, se determina los límites de extracción de plata aplicando diversos lixiviantes y lixiviando hasta fracciones de  $-5\mu$ , analizando los motivos probables de su refractoriedad, haciendo énfasis en los sistemas clorurados. Seguidamente se estudia al lixivante desde un punto de vista electroquímico; así mismo, se estudia la solubilidad de plata en los medios ácido-clorurados reales presentes en la Planta de Lixiviación, luego se calcula los coeficientes de actividad del  $\text{NaCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tratando de simular medios reales para finalmente construir

diagramas de distribución de especies de plata clorurados y sulfatados a diversas condiciones. Luego se estudia el proceso de disolución de los minerales a nivel shaker y columnas, determinando la influencia de algunas variables en la cinética y extracción de plata; así mismo, se realiza el seguimiento a las operaciones a escala semi-industrial. Para finalizar se hace un estudio de la influencia de diversas variables en la cinética de cementación de plata y cobre con chatarra de fierro.

Con los estudios realizados, se conocerá mejor el proceso de lixiviación y cementación, determinando sus limitaciones así como sus condiciones óptimas de operación.

### **5.1. ESTUDIO DEL MINERAL PIRITICO-ARGENTIFERO DE CERRO DE PASCO**

El mineral piritico argentifero, es un material de baja ley en plata, refractario al sistema lixivante  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$  y cuyo limite de solubilidad en plata es aproximadamente 35 %. Las causas de esta baja solubilidad no se conocen a ciencia cierta y por tal motivo que en esta parte se trata de aclarar éstas. Así mismo, se hace un estudio desde su formación geológica, procedencia, inventarios, reservas, etc..

### 5.1.1. GEOLOGIA DEL DISTRITO MINERO DE CERRO DE PASCO

El Distrito Minero de Cerro de Pasco está situada a 180 Km, en línea recta, al N 20° E de la ciudad de Lima, en las estribaciones occidentales de la cordillera central del Perú y a una altura de 4.330 msnm.

Los depósitos minerales se han localizado en las zonas Este y Sur de una chimenea volcánica terciaria rellena por rocas piroclásticas e intrusivas. El cuello volcánico de forma elíptica, tiene orientación Norte Sur y corta una serie de rocas sedimentarias que van en edad desde el paleozoico inferior hasta el terciario inferior.

En el Distrito Minero de Cerro de Pasco, como en otras localidades de la Sierra Central del Perú, se han registrado dos tipos de actividad ígnea: La primera fue una fase explosiva, está representado por aglomerados y piroclásticos que ocupan la mayor parte de la estructura volcánica; y la segunda, una fase intrusiva, está caracterizado por la inyección de rocas monzoníticas cuarcíferas hipabisales. La mineralización está genéticamente relacionada a la primera etapa de la fase ígnea intrusiva. Diques post-minerales de monzonita cuarcífera albatizada marcan la última etapa de la actividad ígnea en el Distrito.

En la margen oriental del cuello volcánico se emplaza el gran cuerpo silice pirita de 1800 m de longitud por 300 m de ancho, dentro del cual están localizados los cuerpos irregulares de menas metálicas.

Los estudios mineralógicos indican que la deposición de las menas metálicas se efectuó en un tiempo prolongado y en el siguiente orden: Minerales de plomo zinc son la esfalerita y galena que fueron depositados formando grandes cuerpos irregulares, y los minerales de cobre, compuestos principalmente por enargita y luzonita fueron depositados en vetas en una orientación Este Oeste.

#### **5.1.2. PROCEDENCIA, INVENTARIO Y RESERVAS**

Centromin Perú S.A., en su Unidad de Producción de Cerro de Pasco, cuenta con abundantes reservas de mineral con diversos contenidos de plata, las mismas que están constituidos por materiales piriticos y oxidados que han sido extraídos del Tajo Abierto, como materiales de desbroce, paralelamente a la extracción de los minerales de plomo y zinc beneficiados en la Planta Concentradora de Paragsha.

Los minerales piritico argentíferos fueron acumulados en diferentes zonas, formando los llamados " Bancos " (ver Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Inventario y Reservas de los Minerales Piriticos de Baja Ley de Cerro de Pasco (en miles)

LUGAR	ACUMULADO			PROBADO-PROBABLE			PROSPECTIVO		
	SET. 1987			A 10 AÑOS			A 10 AÑOS		
	tonelaje MTCS	plata onz/t	plata M onz	tonelaje MTCS	plata onz/t	plata M onz	tonelaje MTCS	plata onz/t	plata M onz
Anexo Pampa Seca	800	3,50	2 800	-	-	-	-	-	-
Pampa Seca	9 313	3,86	35 946	6 651	4,50	29 929	8 067	4,50	36 302
Stock Pile 2	23 611	3,53	83 346	-	-	-	-	-	-
Stock Pile 14	1 160	3,30	3 828	97	4,40	425	-	-	-
Total	34 884		125 920	6 748		30 354			36 302

### **5.1.3. MUESTREO Y PREPARACION DE LA MUESTRA**

La obtención de una muestra representativa para la realización de los estudios, es de suma importancia, ya que de ella dependerá la validez de los resultados obtenidos en los estudios.

El establecimiento y control del procedimiento de muestreo de minerales, debe considerar varias condiciones de manera de obtener muestras representativas del material a muestrear.

### **MUESTREO DE MINERALES ACUMULADOS EN BOTADEROS**

El muestreo de minerales acumulados en grandes botaderos, como es el caso de los minerales argentíferos de baja ley de Cerro de Pasco, puede ser realizado aplicando las técnicas conocidas para yacimientos de minerales. Dado que la aplicación de estas técnicas, como es la perforación diamantina, es bastante costosa, su aplicación está muy limitada.

No existe una técnica general, aplicable para el muestreo de minerales acumulados en grandes botaderos. Un muestreo bastante representativo y aplicado a nuestro caso, es descrito a continuación:

El muestreo fue realizado a los botaderos Stock Pile 2, Pampa seca Banco 5 y 6. En el área superficial de cada uno de estos botaderos, fueron ubicados 30 puntos equidistantes entre sí; en cada uno de estos puntos se procedió a excavar haciendo un hoyo de 80 cm

de diámetro por 1 metro de profundidad, de donde se procedió a tomar muestras de las paredes y de la base, acumulando unos 10 Kilogramos por cada hoyo. Las muestras extraídas fueron mezclados formando nueve compósitos (para el caso del Stock Pile 2), y dos compósitos para cada caso de muestras procedentes de Pampa Seca Banco 5 y 6.

Una limitación de esta técnica es que no abarca las partes profundas del mineral.

#### **PREPARACION DE LAS MUESTRAS**

La preparación de las muestras es una etapa muy importante en un sistema de muestreo, especialmente en el caso de minerales de granulometría gruesa. Dentro de ella, la división o cuarteo de la muestra es la principal y esta estrechamente relacionada al tamaño de partícula.

Existen otras operaciones involucradas, como por ejemplo chancado, molienda, pulverización, tamizaje, mezclado, filtración y secado. En estas operaciones es importante tener presente los siguientes: evitar contaminación de la muestra, evitar pérdida de la muestra, evitar la alteración de la composición química (Zarate, 1987 y Ottley, 1982).

El procedimiento realizado para nuestro caso se describe a continuación.

Cada una de las muestras compósito obtenidas, fueron secadas previamente, para luego ser chancados

100% a  $-1/2$  pulg de tamaño. Luego estas muestras fueron mezcladas muy bien y por cuarteo se tomaron muestras representativas de cada una para luego proceder a su análisis cuantitativo.

Las muestras pertenecientes al sector de Pampa Seca Banco 6 fueron usadas como base para todos los estudios realizados. Cuando se necesitó de mas muestra de este sector, se repitió el procedimiento descrito.

#### 5.1.4. ANALISIS QUIMICO CUALITATIVO GENERAL

Con el fin de determinar la composición elemental del mineral, una muestra compósito de Pampa Seca Banco 6 (PS-B6) fue analizada cualitativamente siendo los resultados:

Tabla 5.2. Análisis cualitativo general del mineral piritico del sector de PS-B6.

Elemento mayores (Probablemente mas de 10 %):

Fe y Si

Elementos menores (Probablemente de 1 a 10 %):

Pb

Trazas fuertes (Probablemente de 0,1 a 1 %):

Cu, As, Sb, Zn y Mn

Trazas débiles (Probablemente de 0,01 a 0,1 %):

Ag, Mg, Na y Sn

Trazas muy débiles (Prob. menos de 0,01 %):

Al, Ca, Cd, Cr, Ga, In, Ni, Ti y W

Investigado pero no detectado:

Au, B, Ba, Be, Co, Ge, Ir, K, La, Li, Mo, Nb, P,  
Pd, Pt, Re, Ph, Sr, Ta, Te, Tl, V, Y y Zr



Se puede apreciar que el mineral está constituido mayoritariamente por Fe y Si. Por otro lado, se tiene cantidades apreciables de plomo. También es de resaltar que en estos minerales no se ha detectado oro.

#### 5.1.5. ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO AMPLIO

Se analizaron cuantitativamente muestras de mineral pirítico:

- i) Nueve muestras de diversos puntos pertenecientes al Stock Pile Nro. 2.
- ii) Dos muestras compósito de Pampa Seca Banco Nro. 5.
- iii) Dos muestras compósito de Pampa Seca Banco Nro. 6.

Los resultados se presentan en la Tabla 5.3.

El contenido de los elementos ensayados en el mineral, varían en los rangos siguientes:

Plata	:	59 g/t	-	466 g/t
Cobre	:	0,03 %	-	0,34 %
Zinc	:	0,09 %	-	0,44 %
Fierro	:	29,00 %	-	41,30 %
Arsénico	:	0,10 %	-	0,20 %
Antimonio:		0,03 %	-	0,09 %
Bismuto	:	0,02 %	-	0,05 %
Insolub.	:	6,00 %	-	30,60 %
Manganeso:		0,01 %	-	0,02 %
Azufre	:	17,60 %	-	39,20 %

Tabla 5.3. Análisis Cuantitativo de los Minerales Piriticos de Baja Ley de Cerro de Pasco (%)

Procedencia	Plata*	Cobre	Plomo	Zinc	Manganeso	Fierro	Asufre	Arsénico	Antimonio	Bisauto	Silice	Insoluble
SP2(1)	154	0,15	1,41	0,33	0,01	32,3	36,2	0,17	0,06	0,03	11,6	25,8
SP2(2)	268	0,07	0,29	0,09	0,01	38,0	38,4	0,12	0,08	0,05	7,7	25,6
SP2(3)	140	0,31	0,55	0,11	0,01	40,2	17,6	0,21	0,08	0,03	5,7	6,0
SP2(4)	180	0,03	0,52	0,12	0,01	31,3	33,2	0,10	0,06	0,03	12,6	17,0
SP2(5)	74	0,01	0,19	0,02	0,01	31,6	33,0	0,07	0,05	0,02	13,6	30,0
SP2(6)	306	0,34	0,81	0,31	0,01	41,3	43,8	0,24	0,22	0,06	3,7	9,6
SP2(7)	324	0,03	0,39	0,11	0,01	34,4	37,0	0,15	0,06	0,04	-	23,8
SP2(8)	59	0,12	0,24	0,09	0,01	36,5	34,2	0,16	0,03	0,01	9,0	23,0
SP2(9)	150	0,11	0,49	0,17	0,01	39,0	38,6	0,17	0,06	0,03	6,9	15,0
PS-B5(1)	130	0,13	0,52	0,24	0,02	37,0	36,6	0,19	0,07	0,04	12,6	18,6
PS-B5(2)	128	0,12	0,55	0,18	0,02	37,5	39,2	0,20	0,06	0,03	6,9	16,8
PS-B6(1)	130	0,21	0,80	0,44	0,01	33,8	36,5	0,20	0,09	0,05	12,6	18,0
PS-B6(2)	466	0,23	0,79	0,09	0,01	29,0	31,4	0,15	0,07	0,06	6,3	30,6

\* : g/t

SP2 : Stock Pile Nro. 2

PS-B5 : Pampa Seca Banco 5

PS-B6 : Pampa Seca Banco 6

Luego, el mineral básicamente está conformada por Fe y S, y presenta una distribución no homogénea.

Con la finalidad de determinar posibles asociaciones entre la plata y los demás elementos ensayados, como es habitual, se correlacionó por regresión lineal, obteniendo los coeficientes de correlación siguientes:

Ag-Bi : 0,8471	Ag-As : 0,2519
Ag-SB : 0,5279	Ag-S : 0,1475
Ag-Pb : 0,4200	Ag-Fe : 0,0731
Ag-Cu : 0,4000	Ag-Si : -0,4463
Ag-Zn : 0,3001	

Los coeficientes de correlación no superan de 0,5 (excepto para el bismuto), concluyendo que la plata presenta una distribución compleja y no homogénea a lo largo del mineral; por otro lado, se puede afirmar que existe un mineral de plata-bismuto.

#### 5.1.6. ANALISIS DE MICROSCOPIA OPTICA

En el Laboratorio de Petrología, perteneciente al Departamento de Geología de C.M.F. y utilizando para ello mineral del sector de PS-B6, se ha realizado el estudio microscópico de determinación de la mineralogía y asociaciones mineralógicas.

Los resultados se presentan a continuación y en las Figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4.

i) Los minerales determinados en la muestra, expresado en volumen porcentual son los siguientes:

Símbolo	Nombre	Fórmula	%v/v
py	pirita	$\text{FeS}_2$	93,75
td	tetrahedrita	$(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	2,60
ef	esfalerita	$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$	2,05
gn	galena	$\text{PbS}$	1,23
mtd	matildita	$\text{AgBiS}_2$	0,27
cp	calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	0,07
po	pirrotita	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$	0,03
Ag	plata nativa	Ag	trz.
mc	marcasita	$\text{FeS}_2$	trz.
cv	covelita	$\text{CuS}$	trz.
en	enargita	$\text{AsCu}_3\text{S}_4$	trz.

ii) Los minerales de plata y/o portadores de plata son : La plata nativa, matildita, galena, tetrahedrita y calcopirita.

iii) Los tipos geométricos de intercrecimiento entre los minerales son (remitirse al apéndice j para la identificación de las claves descritas):

py-gn-mtd	= 1dII	57,15%
py-po	= 1dII	7,14%
py-td	= 1dII	28,57%
td-cp	= 1bII	17,14%

iv) La pirita se manifiesta en dos tipos, la pirita I, presenta cristales con superficies limpias, en tanto que la pirita II presenta cristales porosos, dentro de los cuales se han depositado la galena entrecrecida con la matildita. También se observan granos de tetrahedrita que están rellenoando las porosidades de la pirita.



Figura 5.1. Particulas Libres de Pirita ( $py_1$ ), tambien Particulas Entrelazadas de Pirita ( $py_2$ ) con la Plata Nativa (Ag) de Tipo 1bII. Aumento: 1563\* en inmersión Nicoles Paralelos.

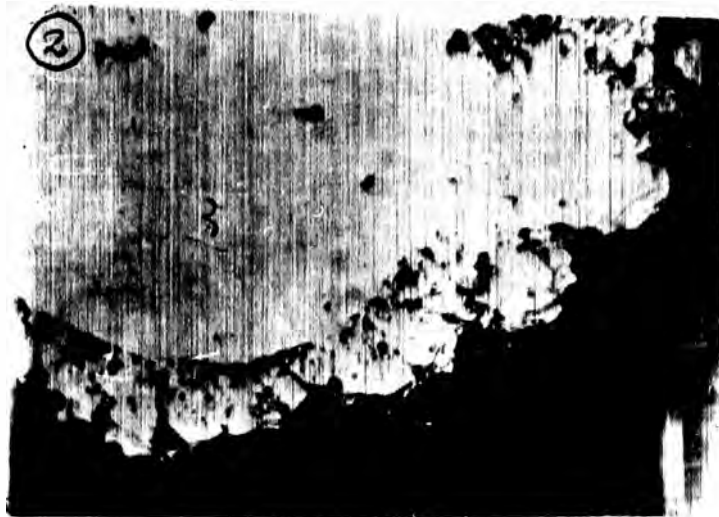


Figura 5.2. Particulas de Pirita I (py I) con Superficie Limpia, a la cual se ha Adicionado la Pirita II (py II) Fuertemente Porosa. Posiblemente en estas Porosidades se Halla la Galena Entrecrecida con la Matildita. Aumento: 1563\* en inmersión Nicoles Paralelos.



Figura 5.3. Particula de Pirita (py) Entrelazada con la Tetraedrita (td) de Tipo 1dII. Aumento: 1563\* en inmersión Nicoles Paralelos.



Figura 5.4. Granos de Galena Intercrecida con la Matildita (mtd), Estan Rellenando Algunas Porosidades de la Pirita (py) Aumento: 1563\* en inmersión Nícoles Paralelos.

Por otro lado, de los estudios realizados por Gasparrini (1984) y P.S. de la Cruz (1986), adicionalmente se puede concluir que el mineral piritico de Cerro de Pasco presenta, en general signos de alteración hidrotermal y enriquecimiento secundario, de mineralogía de plata muy compleja. Los cuerpos sílica-pirita son la primera etapa de mineralización, observándose seis tipos de piritas según su anisotropía, color, forma, asociaciones y características; en el interior del cuerpo sílica-pirita presenta mineralización de galena blenda. La mineralogía de plata no es uniforme, en algunos es alta como tenantita

y tetrahedrita. Las asociaciones mineralógicas de pirita enargita con tetrahedrita, tenantita, marcasita, calcopirita, bornita, luznita en pequeñas cantidades, cuerpos de plata pirita es la última etapa de mineralización compleja depositada en las cavidades de lixiviación hipogénica de los cuerpos piritosos. El conjunto de superficies de lixiviación hipogénica van bajo la forma de pipa, todas las superficies tienen relleno de mineralización de plata muy compleja.

El mineral presenta en promedio 70 % de sulfuros y otros minerales opacos y 30 % de minerales transparentes, predominando cuarzo.

Los minerales opacos principales además de los mencionados son:

Hematita	$Fe_2O_3$
Bismutinita	$Bi_2S_3$
Arsenopirita	$FeAsS$
Acantita	$Ag_2S$
Tenantita	$(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$

Finalmente, del trabajo realizado por L. Calzado (1991), se resume lo siguiente:

Dentro de los minerales portadores de plata, se encontró siete fases mineralógicas, de los cuales cuatro fueron determinados cuantitativamente y los otros tres solo se hicieron observaciones semi-cuantitativas.



Los minerales analizados cuantitativamente son:

Cobre gris (tetraedrita-tenatita), relativamente abundante, el cobre gris contiene frecuentemente de 0 a 12 % de plata. El polo antimonio, presenta 12 % de Ag (freibergita). El polo tenantita presenta tenores menores a 1 %, pero es mas abundante. Se encuentran en forma libre (50-100  $\mu\text{m}$ ), o asociado con la pirita en forma de finas inclusiones ( $<5\mu\text{m}$ ).

Sulfoantimoniuro de Cu-Pb, menos frecuente que el cobre gris, con tenores de plata de 0.67 %.

- Sulfobismuturo de fierro y plata, no fué determinado su fórmula mineralógica, pero no puede ser ignorado debido a que contiene altos tenores de plata (15 %).
- Hinsdalita, relativamente frecuente, particularmente en los relaves de flotación. Este contiene 0.21% de plata. Si se atribuye que la totalidad de plata presente en el relave esta dentro de la hinsdalita, la cantidad de plata atrapada representaría 15%.

Los minerales analizados semi-cuantitativamente son:

- Los minerales restantes son extremadamente raros, pero presentan altos tenores de plata ( $>20\%$ ). No fué posible su determinación cuantitativa en razón de su reducido tamaño (algunos micrones). Las fórmulas mineralógicas de estos minerales son difíciles de precisar.

En la tabla presentado en el apèndice I, se resume los minerales y sus relaciones, determinadas por L.Calzado (1991).

### 5.1.7. ANALISIS GRANULOMETRICO

Con la finalidad de determinar la distribución de los valores a diversos tamaños, mineral del sector de PS-B6 a 100%-100 mesh, fue sometido a una separación por rangos de tamaño y analizada cuantitativamente. Se utilizó dos técnicas de separación:

- i) Separación por tamices (fracción -10 + 440 mesh).
- ii) Separación por el método de Sedimentación Beaker de Finos (fracción -400 mesh).

Los resultados se presentan en la Tabla 5.4 y 5.5.

Tabla 5.4. Ensayes de las fracciones del mineral pirítico - Separación Beaker de Finos

tamaño micras	W %	Ag g/t	Cu %	Pb %	Zn %	Fe %
-37+20	32,81	100	0,14	0,42	0,23	44,4
-20+10	20,73	120	0,20	0,60	0,43	39,2
-10+ 5	17,59	160	0,32	1,40	0,60	37,2
- 5	28,87	320	0,57	4,40	1,00	31,0
cabeza	100,00	180	0,31	1,70	0,80	37,8



Correlacionando por regresión lineal, los ensayos de la plata con los demás elementos ensayados se obtienen los coeficientes de correlación que se presentan a continuación:

relación	fracción -10+400#	fracción -400#
Ag-Cu	0,9984	0,9885
Ag-Pb	0,9778	0,9991
Ag-Zn	0,9871	0,9709
Ag-As	0,9697	
Ag-Sb	0,9735	
Ag-Bi	0,9089	
Ag-Mn	0,8163	
Ag- S	0,1583	
Ag-Fe	-0,3552	-0,9338

Los valores de los coeficientes de correlación obtenidos, son bastante cercanos a 1, lo que demuestra una gran relación íntima, luego se puede concluir que la plata está íntimamente unida al Cu, Pb, Zn, As, Sb y Bi; los cuales sugieren que los minerales y/o portadores de plata son:

Tabla 5.6. Minerales y/o portadores de plata

relacionado con	mineral
Plomo	galena
Zinc	esfalerita
Cobre	chalcopirita covelita
Antimonio	tetrahedrita miargirita
Bismuto	matildita bismutinita
Arsénico	arsenopirita tenantita enargita
Otros	plata nativa acantita

El bajo coeficiente de correlación obtenido para Ag-Fe, sugiere que gran parte de la plata no está directamente unida al fierro, es decir, la pirita solo sería la matriz que hospeda a los minerales y/o portadores de plata.

Por otro lado, se observa que la plata se concentra en las fracciones finas y livianas.

Basado en las relaciones que existe entre la plata y los demás elementos, se puede plantear la siguiente ecuaciones:

$$Ag_t = Ag_{otros} + Ag_{Pb} + Ag_{Cu} + Ag_{Zn} + Ag_{As} + Ag_{Sb} + Ag_{Bi} + Ag_{Mn} \dots\dots( 5.1 )$$

$$Ag_t = k_0 + k_1(\%Pb) + k_2(\%Cu) + k_3(\%Zn) + k_4(\%As) + k_5(\%Sb) + k_6(\%Bi) + k_7(\%Mn) \dots\dots( 5.2 )$$

Correlacionando y aplicando los conceptos de regresión lineal múltiple a los ensayos del screen analysis, se obtiene la siguiente ecuación:

$$Ag_t = 96,47 + 190,08(\%Pb) + 101,63(\%Cu) + 2,94(\%Zn) - 4,05(\%As) - 997,58(\%Sb) - 3,68(\%Bi) - 38,49(\%Mn) \dots\dots( 5.3 )$$

La ecuación muestra valores negativos para  $k_4$ ,  $k_5$ ,  $k_6$  y  $k_7$ , probablemente porque la plata unida al As, Sb, Bi y Mn son muy pequeñas y los ensayos poco exactos. Para salvar esta inconveniencia, la ecuación puede modificarse del siguiente modo:

$$Ag_t = k_0' + 190,08(\%Pb) + 101,67(\%Cu) + 2,94(\%Zn) \dots\dots( 5.4 )$$

Aplicando la ecuación 5.4 a cada fracción del screen analysis y promediando los valores obtenidos, se obtiene la siguiente distribución para la plata:

Plata unida al plomo	:	64,25 %
Plata unida al cobre	:	30,96 %
Plata unida al zinc	:	0,96 %
Plata unida a otros	:	4,54 %

### 5.1.8. CONTENIDO DE SALES SOLUBLES

Las sales solubles se obtuvieron de la fase líquida de la molienda de la muestra PS-B6 al pH natural de la misma y por dos horas.

Las sales se enviaron para su análisis cualitativo, determinándose que en su gran mayoría son de Ca y Mg; teniendo como componentes menores al Mn y Na; también contiene trazas fuertes de Fe, trazas muy débiles de Ag, Bi, Cu, Pb, Si y Sn; no detectados As y Sb.

Luego las conclusiones son:

- i) El mineral es de características ácidas, ya que la solución de las sales solubles tiene un pH de 4,5 a diferencia del agua usada, cuyo pH es de 5,6.
- ii) La cantidad de sales solubles es de 4,5 Kg/t, siendo éste un valor moderado.
- iii) La presencia de fierro en las sales solubles indica que el mineral ha sufrido alteración.
- iv) También presentan alteración, los minerales que contienen plata, bismuto, cobre, plomo, silicio y estaño; los minerales de arsénico y antimonio, probablemente no han sufrido alteración a especies solubles.

### 5.1.9. ATAQUE CON AGUA REGIA

El ataque con agua regia tiene como finalidad determinar la cantidad de plata que se encuentra ocluida en la matriz silíceas.

Mineral del sector de PS-B6 a 100%-100 mesh, atacada con agua regia, originó un residuo de 15 % respecto al peso inicial. Este residuo fue enviado para su análisis cualitativo y posteriormente cuantitativo, de donde se concluye que solo el 0,9 % de la plata y 1,1 % del plomo, se encuentran ocluidas dentro de la matriz silíceas a 100%-100 mesh, esperando una extracción de plata límite de 99 %.

### 5.1.10. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DE LA PLATA EN LAS FASES MINERALOGICAS

Una separación y aislamiento ideal de las fases mineralógicas constituyentes del mineral, solucionaría todos los problemas sobre el conocimiento profundo del mineral. Lógicamente desde un punto de vista práctico, no es posible aislar cada uno de ellos, siendo posible solo aislar las fases mayoritarias.

Los diversos métodos de concentración utilizados en el procesamiento de minerales, pueden practicadas para este fin, tal es así que se probó la separación magnética, gravimétrica y flotación, siendo la última la mas eficiente para éste caso.

La flotación es un proceso fisico-químico usado para la separación de sólidos finamente divididos. La



separación de estos sólidos (no similares), es efectuada por la adherencia selectiva de la superficie de la partícula a una burbuja de aire o a un líquido, cualquiera que sea el caso. La adherencia de las partículas a la fase gaseosa o la fase líquida es, en la mayoría de los casos, ayudada grandemente por una modificación de la superficie de la partícula, hecha por reactivos químicos activos sobre superficie (surfactantes).

Estudiando independientemente las fases separadas, aclarará algunas interrogantes como son: Distribución de la plata u otros valores en éstas fases mayoritarias, constitución mineralógica de cada fase y sus relaciones entre ellas.

Mineral del sector de PS-B6, fue tratada según el esquema de flotación presentado en la Figura 5.5, variando los tiempos de molienda; dado que el mineral está constituido básicamente por pirita y sílice, se consideró como una separación óptima, aislar cada una de ellas. Un tiempo de molienda de 17 min (80 % 200 mesh) es óptimo (ver Figura 5.6), indicando una buena liberación y una mínima generación de lamas.

Las fracciones y ensayos obtenidos a una molienda óptima, se presentan en las Tablas 5.7 y 5.8.

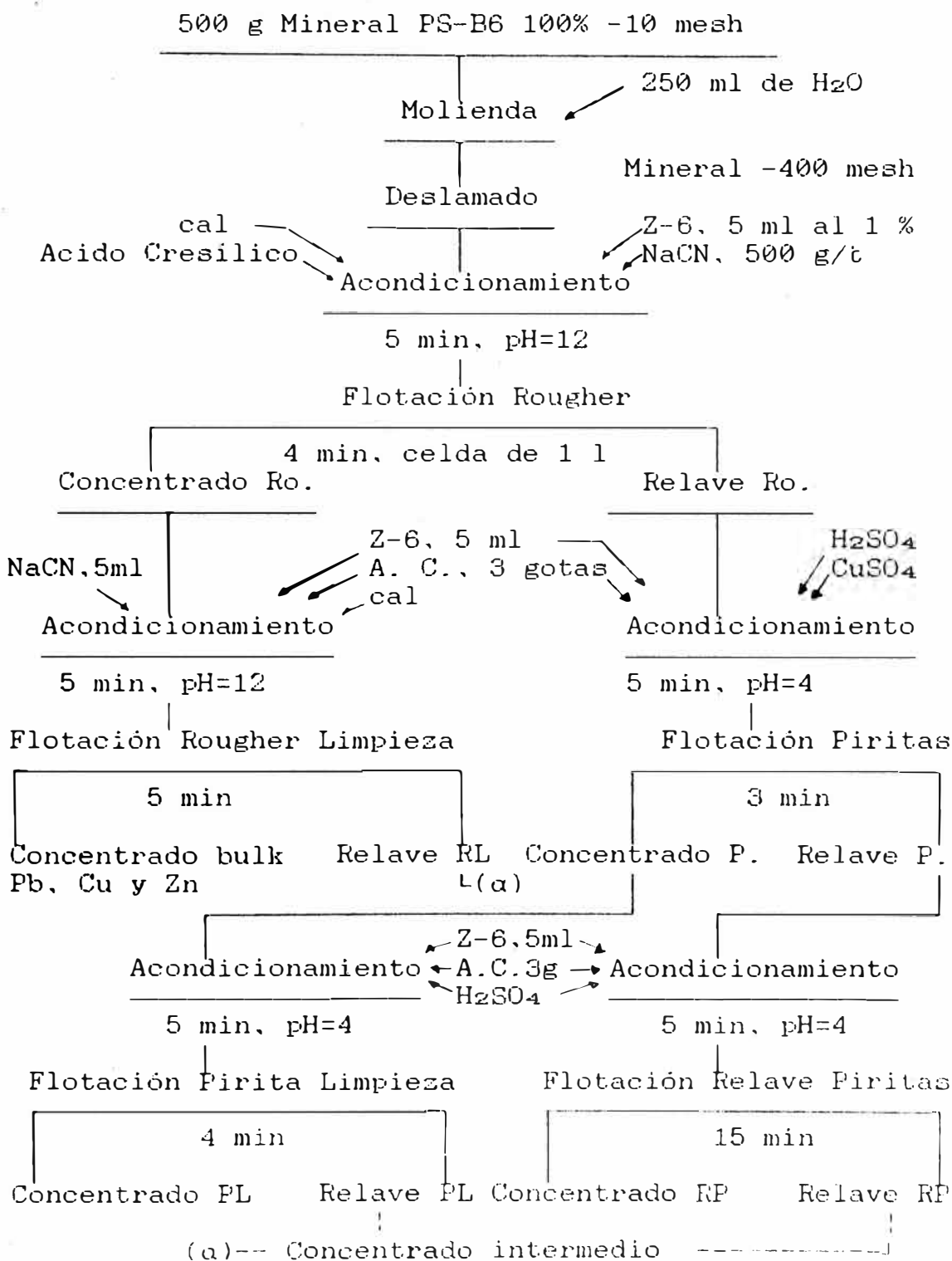


Figura 5.5. Esquema de Flotación del Mineral PS-B6 para la Separación de Fases Mineralógicas

Figura 5.6. Comportamiento del Hierro Presente en la Fase Piritica Separada por Flotación Aplicando Varios Tiempos de Molienda.

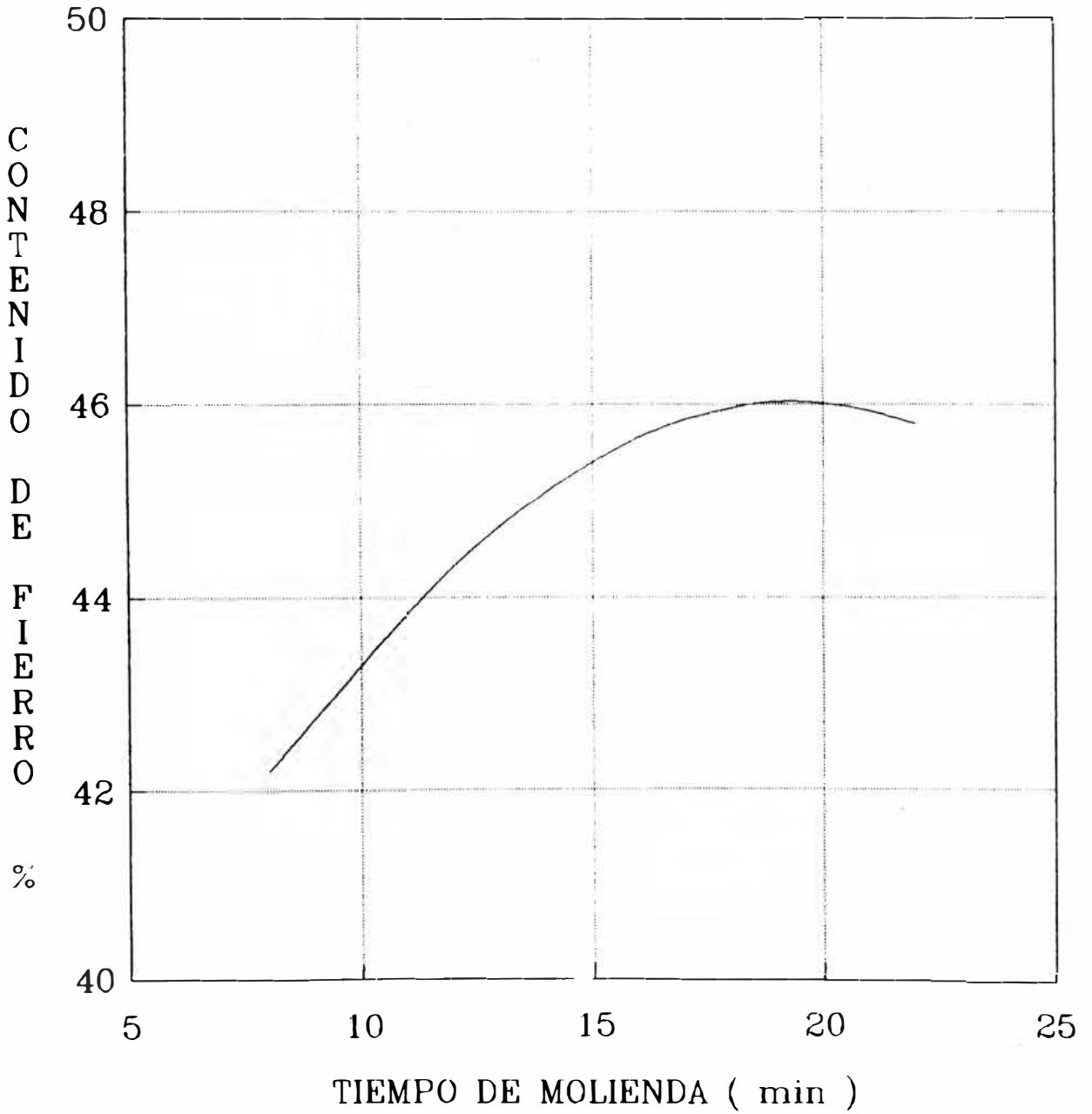


Tabla 5.7. Ensayes de las fases separadas por flotación  
(%)

Fase	Ag*	Cu	Pb	Zn	Fe
Conc.bulk	1 240	1,04	12,10	1,25	14,2
C.piritas	616	0,18	0,27	0,10	50,8
C.intermedio	346	0,18	0,54	0,54	10,8
Relave RP	26	0,04	0,30	0,06	1,6
Cabeza	468	0,17	0,50	0,18	38,0

\* g/t

Tabla 5.8. Distribución de valores en las fases (%)

Fase	Peso	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe
C.bulk	1,5	3,9	9,5	37,6	11,4	0,6
C.piritas	67,1	85,6	72,0	36,9	39,9	91,6
C.intermedio	13,2	9,5	14,2	14,5	42,3	7,0
Relave RP	18,2	1,0	4,3	11,0	6,4	0,8
Total	100	100	100	100	100	100

Al concentrar el plomo, cobre y zinc, se observa que la plata también se concentra, verificando de este modo la relación que existe entre ellos. Por otro lado no se observa una separación de fases notoria, por el contrario los valores se distribuyen en todas las fases, concluyéndose que existe gran entrecrecimiento. Así mismo, se observa que aproximadamente el 85 % de la plata, 72 % del cobre, 37 % del plomo y 40 % del zinc, se encuentran atrapados dentro de la matriz pirítica; solo el 1 % de la plata, 4 % del cobre, 11 % del plomo y 6 % de zinc, están asociados a la fase silícica.

#### 5.1.11. ESTUDIO DE LA REFRACTORIEDAD DEL MINERAL

La metalurgia de la plata es una de las más complejas, generalmente debido a la gran cantidad de minerales de plata existentes (ocurre en cerca de 200 minerales, pudiendo las menas albergar entre 5 y 6 o hasta 10 especies minerales, las que pueden tener diferentes propiedades para la flotación y/o lixiviación), la sustitución de plata con cobre y otros elementos en muchos minerales y la inestabilidad de algunos minerales de plata. Estos factores afectan la flotación y/o lixiviación directa en medios convencionales (Gasparrini, 1984).

El término **refractario** se refiere básicamente a la resistencia que una mena particular de plata y oro, exhibe cuando se trata convencionalmente ya sea por flotación o mediante la extracción directa con

soluciones alcalinas de cianuro (J.Bonelli, 1990), o ácidas de cloruro de sodio.

En nuestro caso, nos interesa evaluar la refractoriedad del mineral al sistema lixivante ácido clorurante, bajo esta problemática podemos clasificar las causas de la refractoriedad del mineral como sigue:

- i) Encapsulamiento, oclusión o diseminación de los valores metálicos, en forma de partículas finas o sub-microscópicas, dentro de sulfuros, usualmente en minerales de pirita, galena, chalcopirita, arsenopirita y pirrotita; y dentro de la sílice, particularmente en las distintas formas de sílice amorfa.
- ii) La plata, como componente del grupo I-B de la tabla periódica, formando extensas soluciones sólidas con el cobre u otros elementos.
- iii) Extensa mineralogía, pudiendo presentarse usualmente de 5 a 6 especies mineralógicas e inclusive hasta 10 especies.
- iv) Plata secundaria en minerales como limonita, goetita y jarositas.

Con el objetivo de determinar el motivo de la de refractoriedad al sistema clorurante de manera indirecta, se planeó realizar pruebas de lixiviación con el mineral a diversas condiciones y a las

fracciones separadas por flotación, dando los resultados que se presentan en las Tablas 5.9 y 5.10.

Los resultados de la Tabla 5.9, muestran el comportamiento de las fases separadas por flotación, frente a la lixiviación clorurante, en términos de solubilidad de los elementos evaluados.

Tabla 5.9. Extracción de Valores Durante la Lixiviación Clorurante Practicada a las Fases Separadas por Flotación.

Fase	Tiempo lix (h)	Plata %	Cobre %	Plomo %	Zinc %	Fierro %
Concen-	3	94,06	33,95	94,60	18,83	9,34
trado	9	94,70	33,85	94,70	19,10	9,50
Bulk	24	95,10	34,10	95,10	19,20	10,51
Concen-	3	8,93	18,33	37,69	24,75	0,13
Piritico	9	9,10	19,20	37,68	26,23	0,13
	24	9,32	21,00	37,85	29,40	0,15
Conc.	3	27,17	46,13	87,13	7,10	0,65
Interme-	9	27,70	47,80	91,00	7,72	0,87
dio	24	27,71	50,81	91,10	8,41	1,94
Relave	3	58,08	37,75	87,24	30,72	8,10
RP	9	58,10	37,80	85,19	37,10	12,60
	24	60,10	39,50	94,36	48,24	16,40

De las Tabla 5.7, 5.8 y 5.9 se deduce las siguientes tablas.

La cantidad efectiva de elementos solubles en cada fase como aporte a la extracción total está representado por la siguiente tabla, expresado en %:

Fase	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe
Concen. Bulk	3,71	3,24	35,76	2,19	0,06
Concen. Pirit.	7,98	15,12	13,97	11,73	0,14
Concen. Int.	2,63	7,22	13,21	3,56	0,14
Relave	0,60	1,70	10,38	3,09	0,13
Total	14,92	27,28	73,32	20,57	0,47

Así mismo, los porcentajes de distribución de los elementos solubles en cada fase son los siguientes:

Fase	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe
Conc. Bulk	24,86	11,87	48,77	10,64	12,49
Conc. Pirit.	53,47	55,44	19,05	57,04	29,39
Conc. Int.	17,64	26,45	18,02	17,30	29,05
Relave	4,03	6,24	14,16	15,02	28,07
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



Finalmente podemos resumir todo lo anterior, a fin de visualizar mejor los resultados obtenidos, como sigue:

Fase	Ag g/ton	Ag %(1)	Ag %(2)	Ag %(3)	Ag %(4)	FeS <sub>2</sub> %	fase %W
Conc. Bulk	1240	3,9	95,1	3,7	24,9	30,5	1,5
Conc. Pirit.	616	85,6	9,3	8,0	53,5	100,0	67,1
Conc. Int.	346	9,5	27,7	2,6	17,6	23,2	13,2
Relave	26	1,0	60,1	0,6	4,0	3,4	18,2
Total		100,0		14,9	100,0		100,0

(1) Distribución de la cantidad de plata en cada fase.

(2) Extracción de plata en cada fase.

(3) Cantidad efectiva de plata soluble en cada fase como aporte a la extracción total.

(4) Distribución de plata soluble en las fases.

De todo lo anterior se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- El 60 % de la plata en el relave es soluble. Si embargo esta plata representa solo aproximadamente el 1 % respecto al total. Luego se reafirma que muy poca plata está ocluida en matriz silicea.
- La plata liberada que a su vez está unida al plomo, es soluble casi en su totalidad, mientras que la

plata unida a la matriz piritica es bajamente soluble. Sin embargo, la mayor cantidad de plata está en la fase piritica, con lo que su aporte a la plata soluble es significativo.

- La poca solubilidad de plata, cobre y plomo en la fase piritica estaria indicando por un lado la reafirmación de que estas se encuentran íntimamente relacionados, y por otro, que gran parte de estos elementos están atrapados en dicha fase. Sin embargo, la relación plata-zinc practicamente no existe, mas aún, este elemento es apreciablemente soluble en la fase piritica.
- La baja disolución del fierro, indica la gran estabilidad de los compuestos de fierro al sistema clorurante. Así mismo, indicaría que en caso de que los valores estén ocluidos por ésta, simplemente no serían posible disolverlos.
- El hecho de que en la fase piritica exista aún elementos solubles, indica que ésta es parcialmente porosa, facilitando así la difusión del lixivante hasta el seno de los valores. Imaginariamente se puede suponer que si la pirita fuese totalmente porosa, los valores serían totalmente solubles; sin embargo, la existencia de la pirita porosa indica que estos minerales han sufrido alteración por el medio ambiente, con lo que se espera que los valores mineralógicos también hayan sufrido dicha alteración.

- La existencia de apreciable porcentaje de valores en la fase intermedia, estaría indicando que existe gran intercrecimiento pirita-silice, donde parte de los valores estarían en estos intercrecimientos accesibles fácilmente al lixivante.

Los resultados de la Tabla 5.10, muestran el comportamiento del mineral piritico en términos de solubilidad de plata, cuando se sometió dicho mineral a diferentes lixiviantes y condiciones de lixiviación. Se analiza así mismo el efecto del pre-tratamiento bacterial y ácido a temperatura alta, con lo que se esperó destruir la matriz piritica en condiciones diferentes a fin de diferenciar un posible problema de la refractoriedad debido a la matriz piritica o presencia de plata secundaria como argentojarosita. Del mismo modo, se analiza el efecto de lixiviar solo partículas de tamaño menores a 5 micras, con lo que se espera confirmar que el problema sea diseminación ultrafina o solución sólida

Del mismo modo, a partir de los resultados de la Tabla 5.10, se puede además deducir las siguientes conclusiones:

- La existencia de limitada solubilidad con muy poca diferencia al lixiviar el mineral con solución saturada de sal, thiourea, cianuración, con un oxidante fuerte y a temperatura; indican que la

Tabla 5.10. Diversas Condiciones de Lixiviación Practicadas al Mineral Piritico de Baja Ley

CONDICIONES ESPECIFICAS DURANTE LA LIXIVIACION	Pretrapamiento		Pretratamiento	Condiciones Energicas		Lixiviación	Condiciones Normales		
	Bacterial		Acido a 150°C	Lixiviación		Fracción			
	80% Ext. de Fe		60% Ext. de Fe	A Temper.	con Oxidant.	Fina			
	(1)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)
[NaCl] en g/l	150	-	150	150	150	150	Saturado	-	-
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] en g/l	30	-	30	30	30	30	30	-	20
[Thiourea] en g/l	-	-	-	-	-	-	-	-	30
[CN <sup>-</sup> ] en g/l	-	-	-	-	-	-	-	2	-
Tiempo de Lixiviacion (h)	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Relación S/L (ml/g)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Tamaño partícula (100%)	-100 mesh	-100 mesh	-100 mesh	-100 mesh	-100 mesh	-5µ	-100 mesh	-100 mesh	-100 mesh
pH del Lixivante	0,30	10-11	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	10,5	0,45
Eh del Lixivante (mv)	520		530	530	830	530	530	-	-
Temperatura (°C)	Ambiente	Ambiente	Ambiente	90	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Extracción de Ag (%)	25,60	75,2	66,20	43,30	38,06	53,95	40,0	42,5	45,60

(1) : Lixiviación ácido-clorurante

(2) : Cianuración Convencional

(3) : Lixiviación con Thiourea

solubilidad de gran parte de la plata contenida en estos minerales está seriamente limitado por la difusión del lixiviante al seno de los minerales de plata; mas aún descartándose la existencia de plata secundaria por el pre-tratamiento ácido a alta temperatura, ya que éste debiera solubilizarla.

Así mismo, la existencia de extensa mineralogía estaría parcialmente descartado al aplicar al mineral, diversos lixiviantes y condiciones de lixiviación con resultados de solubilidad de plata con muy poca diferencia. Luego resta por analizar probables problemas de encapsulamiento, diseminación fina y solución sólida.

Al observar los efectos de los pre-tratamientos en la solubilidad de plata, de hecho, se concluye que existe una relación directa entre el fierro disuelto y la solubilidad.

- Al lixiviar la fracción -5 micras, se observa notable incremento de la solubilidad. Basado en esta tendencia se puede deducir que a una fracción de tamaño de -1 micras, la extracción de plata alcanzaría al menos 70%. De confirmarse esta tendencia a fracciones mas finas, indicarian que la plata conjuntamente con los demás valores, se encuentran finamente diseminados.
- El residuo del pre-tratamiento bacteriológico, es aun refractario al sistema clorurante, mas no a la

cianuración. Esto indica que paralelamente a la disolución de la matriz piritica por acción bacterial directa o indirecta, se estaria disolviendo la plata, originado posterior precipitación por acción del sulfato presente en el medio, siendo el producto precipitado  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  insoluble a la acción del cloruro. Asi mismo, se concluye que un porcentaje de la plata podria estar formando solución sólida en minerales de cobre y plomo, pero estos minerales son relativamente gruesos como para ser liberados a fracciones muy finas.

Resumiendo, la fase silicea atrapa solo el 1% de la plata a 100% -100 mesh. Aproximadamente el 35% de la plata está libre o es fácilmente accesible por el lixivante a través de la fase piritica porosa. La porción restante de la plata, esta finamente diseminado y en solución sólida, donde los minerales y/o portadores de plata son de tamaño relativamente gruesos como para ser liberados a fracciones muy finas.

## 5.2. CARACTERIZACION DEL SISTEMA LIXIVIANTE NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Los procesos de lixiviación, cementación, evaporación, limpieza de metales, y procesos inorgánicos en general, han tenido obstáculos a causa de la correcta interpretación de los fenómenos de la química de las soluciones con fines proyectivos. En un intento de estudiar teóricamente las diversas operaciones a fin de conocer más profundamente los mecanismos de interacción a nivel iónico y molecular, y de esta manera estar en condiciones de explicar el comportamiento de los procesos mencionados, se ha convenido en incluir este estudio, como parte del estudio teórico experimental, ya que consideramos muy importante su tratamiento en detalle, que presentados en el apéndice, no lograría su alcance.

En primer lugar, se realizó mediciones de potenciales a soluciones al 0% (H<sub>2</sub>O pura), 10% y Saturado de NaCl. El ajuste del pH, para el caso de la solución al 10% de sal, se realizó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Por otro lado, fueron adicionados diversos oxidantes y reductores en una concentración de 1%.

Seguidamente, basados en los coeficientes de Meissner, se procedió a calcular los coeficientes de actividad media para el NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, evaluando el efecto de la temperatura y adición de FeSO<sub>4</sub>. Se ha tratado de simular los medios reales presentes en la Planta.

Luego, se calcula y construye diagramas de distribución de especies de plata en medios clorurado sulfatado. Se evaluó el efecto de la concentración de NaCl, de plata y sulfato.

Para el cálculo de los coeficientes de actividad media y la construcción de los diagramas de distribución de especies de plata, se realizaron programas por computadora, ya que la simulación de los medios reales implica gran cantidad de cálculo e iteración.

Finalmente, en base a los datos de análisis en plata y sal de las soluciones impregnadas obtenidas del proceso de lixiviación clorurante a nivel semi-industrial del sector de Anexo Pampa Seca, se correlacionó dichos datos, ajustando dicha correlación a una curva, y obteniéndose una gráfica de solubilidad de plata en medios clorurados reales.

#### **5.2.1. MEDICION DE POTENCIALES DE MEDIOS CLORURADOS**

Muchas reacciones heterogéneas pueden plantearse como reacciones electroquímicas, donde existe intercambio de electrones. Por otro lado, la disolución mineralógica forma especies con diversos grados de oxidación, dando origen a pares de iones en estado oxidado y reducido, en concentraciones variables. Estos son los responsables de la variación de los potenciales de una solución particular.

La disolución de los minerales piriticos, origina diversas especies en soluciones tales como



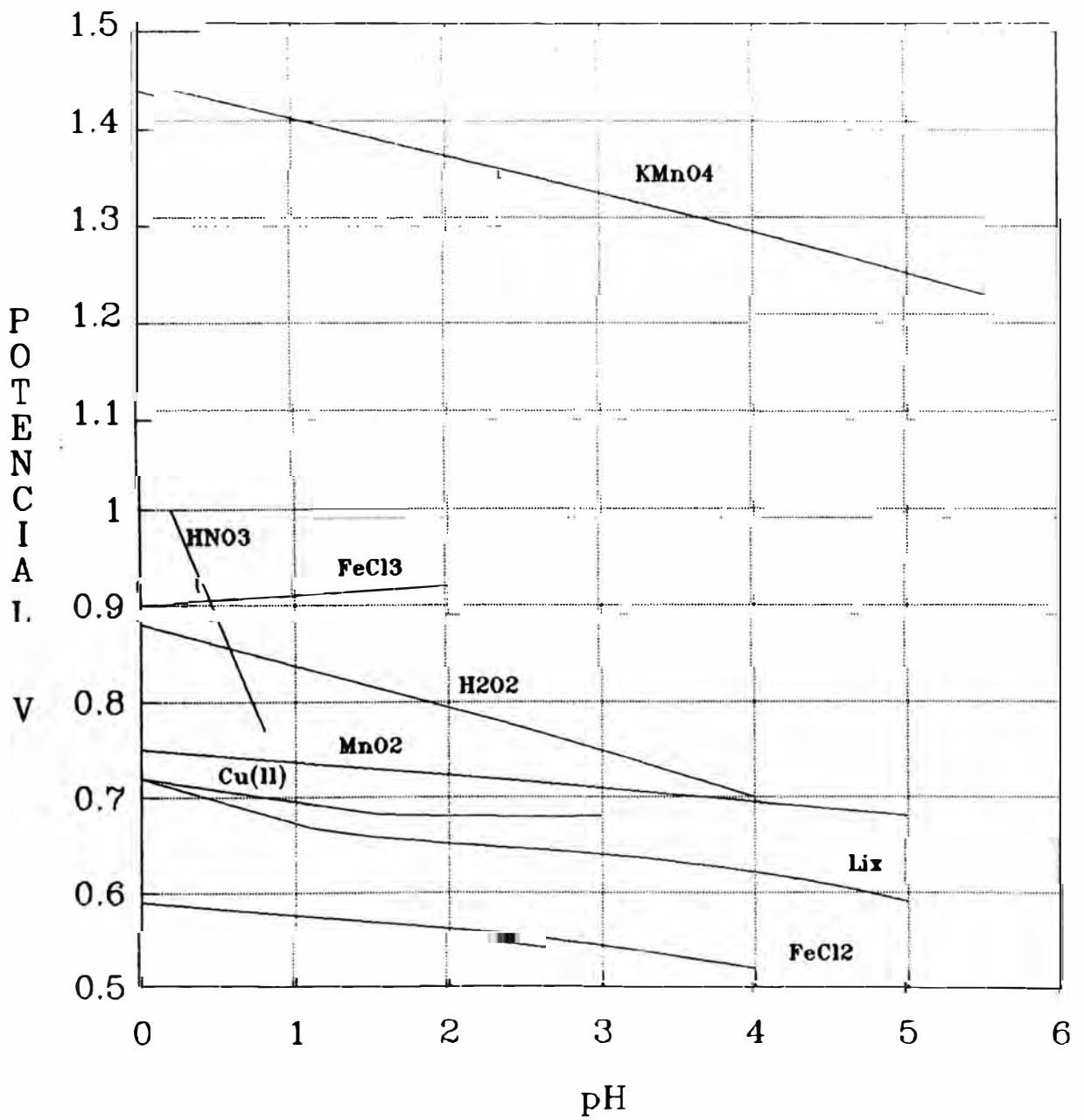
Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), etc., siendo las que se encuentran en mayor concentración, las especies de fierro. Estos, al variar en concentración, son los responsables de la variación de los potenciales de las soluciones cloruradas. Sin embargo, la presencia de concentraciones variables de ácido y de cloruro, también influirán en la variación del potencial.

Con el fin de determinar experimentalmente los potenciales de medios clorurados, se ha realizado las mediciones de una solución sintética al 10 % en NaCl, a diferentes pHs, adicionando diversos oxidantes y reductores en una concentración de 1 %. Así mismo, se midió los potenciales de una solución al 1 % en cobre, preparadas con agua destilada y una solución saturada en sal, a diferentes pHs. Los resultados se presentan en la Tabla 5.11 y en la Figura 5.7.

Tabla 5.11. Medición Experimental de Potenciales (voltios)

pH	Solución al 1 % en Cobre		
	H <sub>2</sub> O destilada	Solución al 10 % de Sal	Solución Saturada
1	0,65	0,67	0,68
2	0,64	0,66	0,68
3	0,63	0,66	0,68
4	0,62	0,66	0,67
5	0,60	0,65	0,67

Figura 5.7. Mediciones Experimentales de Potenciales de Soluciones Sintéticas al 10% de NaCl a Diferentes pHs. Adicionando 1% de Diversos Oxidantes y Reductores



En los resultados presentados, se observa que mayormente los potenciales se encuentran en el rango 500 a 1000 mv, incrementandose, al incrementarse las concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (reducción del pH) y  $\text{NaCl}$ .

El incremento del potencial con la reducción del pH, se explica con las ecuaciones (4.41) y (4.71). La ecuación resultante al combinar las dos ecuaciones es:

$$\epsilon = 1,229 - \text{pH} \quad (5.5)$$

Así mismo, el incremento del potencial al incrementarse la concentración de sal, se explica por la ecuación siguiente (mas detalles en el apéndice):

$$\begin{aligned} \epsilon = \epsilon^\circ + 2,303 \frac{RT}{(n-m)F} \log \frac{(\text{MCl}_i^{n-i})}{(\text{MCl}_j^{m-j})} + 2,303 \frac{RT}{(n-m)F} \log \frac{\beta_j}{\beta_i} \\ + 2,303 \frac{RT}{F} \frac{(j-i)}{(n-m)} \log (\text{Cl}^-) \end{aligned} \quad (5.6)$$

donde se supone la presencia de la especie M en dos estados de oxidación m y n ( $m > n$ ), acomplejados por iones cloruro como  $\text{MCl}_i^{n-i}$  y  $\text{MCl}_j^{m-j}$ . Además  $\epsilon^\circ$  representa el potencial del par  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{m+}$ ;  $\beta_i$  y  $\beta_j$  son las constantes de estabilidad.

Lógicamente si  $j < i$ , el factor  $(j-i)/(n-m)$  es negativo; por otro lado, las concentraciones de cloruro son menores a 5, por lo que el  $\log(\text{Cl}^-)$  siempre será negativo; por tanto, al incrementarse la concentración del ion cloruro, el potencial siempre se incrementará.

### 5.2.2. ACTIVIDAD IONICA MEDIA DEL NaCl Y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Es dificultoso hallar datos en la literatura sobre actividad o coeficientes de actividad de soluciones cloruradas, en el cual varios electrolitos están presentes a una concentración y temperatura específicos.

Por otro lado, el cálculo de los coeficientes de actividad en soluciones concentradas, como es el caso nuestro, han tenido obstáculos por razón de que no existe procedimientos de cálculo de uso generalizado y con resultados confiables. Las ecuaciones de Debye-Hückel y sus derivados, lamentablemente solo son aplicables a soluciones diluidas. Los coeficientes de actividad a altas concentraciones, frecuentemente difieren de sal a sal, y para una sal dada, varia con la concentración, temperatura y composición de la solución. Por otro lado, los coeficientes de actividad para un electrolito en solución pura, no son usualmente los mismos que para mezclas (Kusik and Meissner, 1978).

El método de Meissner combinado con el método de la sal media descritas detalladamente en el acápite (4.1.2), son particularmente apropiados para la determinación de los coeficientes en soluciones concentradas, usualmente hallados en la hidrometalurgia.

Los valores de  $q$  usados para la correlación de Meissner fueron:

Electrolito      valores de  $q$  a 25°C

---

NaCl	2,251
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,297
FeSO <sub>4</sub>	-6,017
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-4,693
HCl	6,730
FeCl <sub>2</sub>	3,620

Para los cálculos, se construyó un programa por computadora, considerando el efecto de la temperatura y presencia del ion ferroso. Se ha tenido en cuenta la corrección de los valores de  $q$  para mezclas. Los resultados se presentan en las Tablas 5.12 al 5.17.

Tabla 5.12. Coeficiente de Actividad Media para el NaCl en Soluciones de NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en Ausencia del Ion Ferroso y a una Temperatura de 25°C

[NaCl]	Concentración molal de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0,1	0,7468	0,6316	0,5686	0,5274	0,4967	0,4723
1,0	0,6535	0,6215	0,5908	0,5641	0,5408	0,5201
2,0	0,6796	0,6565	0,6324	0,6100	0,5893	0,5704
3,0	0,7243	0,7031	0,6809	0,6601	0,6409	0,6231
4,0	0,7779	0,7582	0,7376	0,7183	0,7002	0,6830
5,0	0,8443	0,8258	0,8060	0,7870	0,7687	0,7509

Tabla 5.13. Coeficientes de Actividad Media para el NaCl en Soluciones de NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en Presencia de una Concentración de Ferroso de 0,5 molal y a una temperatura de 25°C

[NaCl]	Concentración molal de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0,1	0,4647	0,4494	0,4345	0,4213	0,4094	0,3987
1,0	0,5129	0,4981	0,4832	0,4696	0,4571	0,4455
2,0	0,5641	0,5498	0,5351	0,5214	0,5086	0,4966
3,0	0,6189	0,6050	0,5904	0,5765	0,5633	0,5507
4,0	0,6806	0,6664	0,6512	0,6366	0,6225	0,6090
5,0	0,7492	0,7340	0,7176	0,7018	0,6866	0,6719

Tabla 5.14. Coeficientes de Actividad Media para el NaCl en Soluciones de NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en Ausencia del Ion Ferroso y a una Temperatura de 50°C

[NaCl]	Concentración molal de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0,1	0,7457	0,6297	0,5663	0,5246	0,4935	0,4688
1,0	0,6471	0,6145	0,5832	0,5563	0,5328	0,5120
2,0	0,6673	0,6438	0,6194	0,5969	0,5762	0,5573
3,0	0,7056	0,6843	0,6620	0,6413	0,6222	0,6044
4,0	0,7521	0,7324	0,7119	0,6927	0,6746	0,6575
5,0	0,8100	0,7915	0,7719	0,7530	0,7349	0,7174

Tabla 5.15. Coeficientes de Actividad Media para el  $H_2SO_4$  en Soluciones de NaCl- $H_2SO_4$  en Ausencia del Ion Ferroso y a una Temperatura de 25°C

[NaCl]	Concentración molal de $H_2SO_4$					
	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0,1	0,5518	0,4391	0,3971	0,3782	0,3691	0,3653
1,0	0,3631	0,3561	0,3528	0,3525	0,3540	0,3568
2,0	0,3398	0,3419	0,3452	0,3493	0,3540	0,3593
3,0	0,3391	0,3437	0,3492	0,3554	0,3622	0,3696
4,0	0,3466	0,3528	0,3604	0,3687	0,3776	0,3871
5,0	0,3608	0,3688	0,3783	0,3883	0,3987	0,4096

Tabla 5.16. Coeficientes de Actividad Media para el  $H_2SO_4$  en Soluciones de NaCl- $H_2SO_4$  en Presencia de una Concentración de Ferroso de 0,5 molal y a una Temperatura de 25°C

[NaCl]	Concentración molal de $H_2SO_4$					
	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0,1	0,1110	0,1189	0,1269	0,1344	0,1414	0,1481
1,0	0,1298	0,1361	0,1429	0,1493	0,1566	0,1617
2,0	0,1464	0,1519	0,1580	0,1640	0,1700	0,1760
3,0	0,1609	0,1662	0,1722	0,1783	0,1845	0,1908
4,0	0,1751	0,1806	0,1869	0,1933	0,1998	0,2065
5,0	0,1900	0,1958	0,2024	0,2092	0,2161	0,2232

Tabla 5.17. Coeficientes de Actividad Media para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en Soluciones de  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$  en Ausencia del Ion Ferroso y a una Temperatura de  $50^\circ\text{C}$

[NaCl]	Concentración molal de $\text{H}_2\text{SO}_4$					
	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0,1	0,5501	0,4371	0,3946	0,3751	0,3656	0,3613
1,0	0,3550	0,3477	0,3442	0,3435	0,3446	0,3470
2,0	0,3261	0,3280	0,3310	0,3347	0,3389	0,3438
3,0	0,3204	0,3246	0,3297	0,3353	0,3415	0,3483
4,0	0,3227	0,3285	0,3353	0,3428	0,3508	0,3592
5,0	0,3312	0,3384	0,3468	0,3556	0,3648	0,3744

En los resultados presentados en las Tablas 5.12, 5.13 y 5.14, se observa que al incrementarse la concentración de  $\text{NaCl}$ , a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , siempre se incrementa los valores de los coeficientes de actividad media del  $\text{NaCl}$ . Así mismo, al incrementarse la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , este coeficiente siempre disminuye.

En todos los casos anteriores, la tendencia siempre es la misma, aún en presencia del ion ferroso e incrementando la temperatura a  $50^\circ\text{C}$ . Sin embargo, en general, los coeficientes de actividad del  $\text{NaCl}$  a  $50^\circ\text{C}$  y en ausencia de  $\text{Fe(II)}$ , son ligeramente menores a los calculados a  $25^\circ\text{C}$  y también en ausencia de  $\text{Fe(II)}$ ; así



mismo, los coeficientes de actividad del NaCl a 25°C en presencia de 0,5 molal de Fe(II), son bastante menores a los correspondientes a 25°C y en ausencia de Fe(II).

En los resultados presentados en las Tablas 5.15, 5.16 y 5.17, se observa que al incrementarse la concentración de NaCl, en los casos de ausencia de Fe(II) y a una concentración de ácido de 0,01 molal, el coeficiente de actividad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> disminuye hasta una concentración de NaCl de 3,0 molal, para luego a partir de éste, incrementarse. Además, conforme se incrementa la concentración de ácido, el coeficiente de actividad disminuye hasta una concentración menor a 3,0 de sal.

Cuando la solución contiene Fe(II) en una concentración de 0,5 molal (Tabla 5.16), al incrementarse la concentración de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el coeficiente de actividad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> siempre se incrementa. Así mismo, en términos generales, al incrementarse la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la solución, el coeficiente de actividad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> siempre se incrementan para todos los casos.

En general, los coeficientes de actividad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C, en ausencia del Fe(II), son ligeramente mayores a los calculados a 50°C, sobre todo a bajas concentraciones de sal. Sin embargo, estos valores son bastante mas pequeños cuando esta presente en la solución el ferroso a una concentración de 0,5 molal.

En conclusión, se puede afirmar que los coeficientes de actividad del NaCl, siempre se incrementarán cuando disminuye la temperatura, se incrementa la concentración de sal, disminuye la concentración de ácido y disminuye la concentración de ion ferroso en la solución. Así mismo, los coeficientes de actividad del  $H_2SO_4$  se incrementarán cuando las concentraciones de sal sean moderadamente bajas o moderadamente altas, la temperatura disminuya, disminuya la concentración de Fe(II) y cuando disminuye la concentración de ácido (a bajos niveles del ion ferroso en la solución) o se incremente (a altos niveles del ion ferroso en la solución)

### 5.2.3. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCION DE ESPECIES DE PLATA

Cuando la plata se encuentra disuelta en soluciones cloruradas, que además contienen iones sulfato, es posible la formación de diversas especies de plata clorurados y sulfatados, originando una distribución de especies en equilibrio a una condición particular. La distribución cuantitativa de cada una de estas especies puede variar al variar las concentraciones de cloruro, sulfato y plata misma. Así mismo, en soluciones cloruradas de composición compleja como el nuestro, pueden influir en la distribución de las especies de plata, otros iones como Fe(II), Fe(III), Zn(II), etc.

La determinación de la distribución porcentual de cada una de las especies, requiere mas que simples balances de concentraciones en equilibrio, cálculos de las actividades o coeficientes de actividad. Dado que el cálculo de los coeficientes no es simple para soluciones con alta concentración de iones, resulta lógico que la construcción de estos diagramas sea bastante compleja, cuando se quiera simular un comportamiento real.

La correcta identificación de las especies acomplejadas de plata, en medios como el nuestro, resulta ventajoso para el análisis de los procesos de lixiviación, cementación, etc.; y un mejor análisis y planeamiento para el tratamiento de estas soluciones. Lo anterior resulta claro, ya que el análisis de los diversos procesos en medio clorurado, requiere identificar las especies mas predominantes a fin de analizar correctamente por ejemplo, la posibilidad de una reacción en medio clorurado, la variación de los potenciales de reducción (u oxidación) por acomplejamiento para un ion o par de iones determinados, etc. Por lo expuesto, resulta claro la importancia de construir y analizar detalladamente estos diagramas.

Las soluciones que resultan del procesamiento de los minerales piriticos, son de composición compleja. Varios de los iones presentes en estas soluciones,

pueden variar en amplios rangos. A continuación se resumen los iones mayoritarios presentes en estas soluciones, así mismo, se determina en términos de fuerza iónica, la importancia de cada uno de ellos. Lógicamente, el cálculo de la fuerza iónica, implica la determinación cuantitativa de cada de las especies en solución, sin embargo, considerando solo la presencia de los iones iniciales, es una buena aproximación, para los objetivos perseguidos.

Especie	Carga Concentración Máxima				
	Z	g/l(*mg/l)	C=molar	$C_i Z_i^2$	%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-2	150,0	1,563	6,252	34,60
Cl <sup>-</sup>	-1	90,0	2,535	2,535	14,03
Na <sup>+</sup>	+1	60,0	2,609	2,609	14,44
Fe <sup>2+</sup>	+2	50,0	0,895	3,580	19,82
Fe <sup>3+</sup>	+3	10,0	0,179	1,611	8,92
Zn <sup>2+</sup>	+2	6,0	0,092	0,368	2,04
Pb <sup>2+</sup>	+2	1,5	0,007	0,028	0,16
Cu <sup>2+</sup>	+2	1,0	0,016	0,064	0,34
H <sup>+</sup>	+1	1,0	1,000	1,000	5,54
AsO <sup>+</sup>	+1	0,6	0,007	0,007	0,04
Bi <sup>3+</sup>	+3	0,2	0,001	0,009	0,05
SbO <sup>+</sup>	+1	0,1	0,001	0,001	0,01
Ag <sup>+</sup>	+1	6,0*	0,001	0,001	0,01

De la Tabla anterior, considerando solo los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{H}^+$ , representa el 97,35 % de la fuerza ionica total. Considerando todos estos iones, el análisis teórico aún sería complejo, por lo que se optó en considera solo los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{H}^+$ . La consideración de estos últimos iones implica considerar el 68,61 % de la fuerza ionica, siendo aún una buena aproximación. Además se consideró una concentración fija de 30 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para todos los cálculos.

En base a los iones considerados, el cálculo de la fuerza ionica puede aproximarse a la siguiente ecuación:

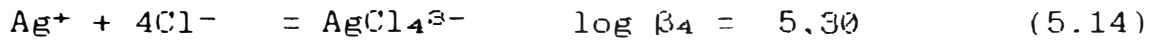
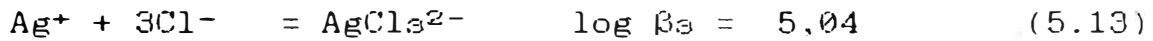
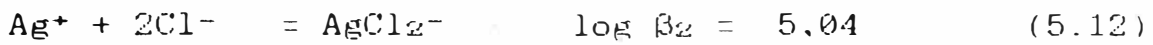
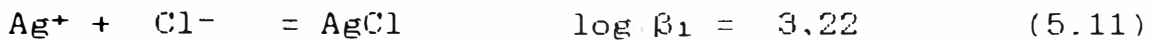
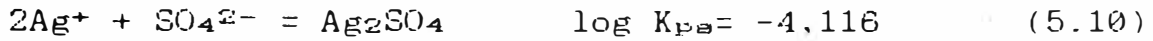
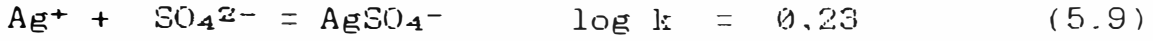
$$I = \frac{1}{2} [ 4(\text{SO}_4^{2-}) + (\text{Cl}^-) + (\text{Na}^+) ] \quad (5.7)$$

donde  $(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $(\text{Cl}^-)$ ,  $(\text{Na}^+)$  y  $(\text{H}^+)$  representan las concentraciones molales. Para la conversión de la concentración en g/l a molal, se consideró la ecuación de correlación para la densidad, obtenida a partir de los datos reales de la Planta. La ecuación es la siguiente:

$$d_m = 1,04936 + 5,26\text{E-}4 \cdot C_{\text{NaCl}} - 4,1\text{E-}5 \cdot C_{\text{SO}_4} + 5,77\text{E-}4 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (5.8)$$

donde  $C_{\text{NaCl}}$ ,  $C_{\text{SO}_4}$  y  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  son las concentraciones en g/l para el  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  respectivamente.

Las reacciones de equilibrio consideradas con sus respectivas constantes fueron:



Para las reacciones mencionadas, se determinó las constantes corregidas a una fuerza iónica particular, considerando la actividad de las especies participantes.

Para el cálculo de los coeficientes de actividad, se aplicó las correlaciones de Meissner combinado con el método de la Sal Media, descritos detalladamente en el acápite (4.1.2). Los valores de  $q$  usados, fueron:

Electrolito	$q$ (a 25°C)
AgCl	-2,120
KCl	0,953
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,280

Para todo el procedimiento de cálculo, expuesto resumidamente, se realizó un programa por computadora (ver apéndice G). Los resultados se presentan gráficamente en las Figuras 5.8 al 5.19.

Los resultados muestran que existe gran influencia de la concentración de NaCl en la distribución de plata. Las especies  $\text{Ag}^+$  y  $\text{AgSO}_4^-$  prácticamente están ausentes. La especie  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , conforme se incrementa la concentración de NaCl, tiende a disminuir, e incluso desaparecer por encima de 60 g/l.

A concentraciones bajas de cloruro (aproximadamente inferiores a 60 g/l de NaCl), al incrementarse las concentraciones de plata y sulfato, se incrementa la estabilidad de la especie  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  y disminuye la estabilidad de la especie  $\text{AgCl}_2^-$ , sin afectar mayormente la estabilidad de las demás especies. Así mismo, a concentraciones altas de cloruro, un incremento en las concentraciones de plata y sulfato, tienen un efecto insignificante en la variación de la estabilidad de las especies de plata clorurados (ver Figuras 5.8, 5.9, 5.10, 5.11).

Cuando las concentraciones de cloruro son altas (superiores a 90 g/l de NaCl), grandes variaciones en

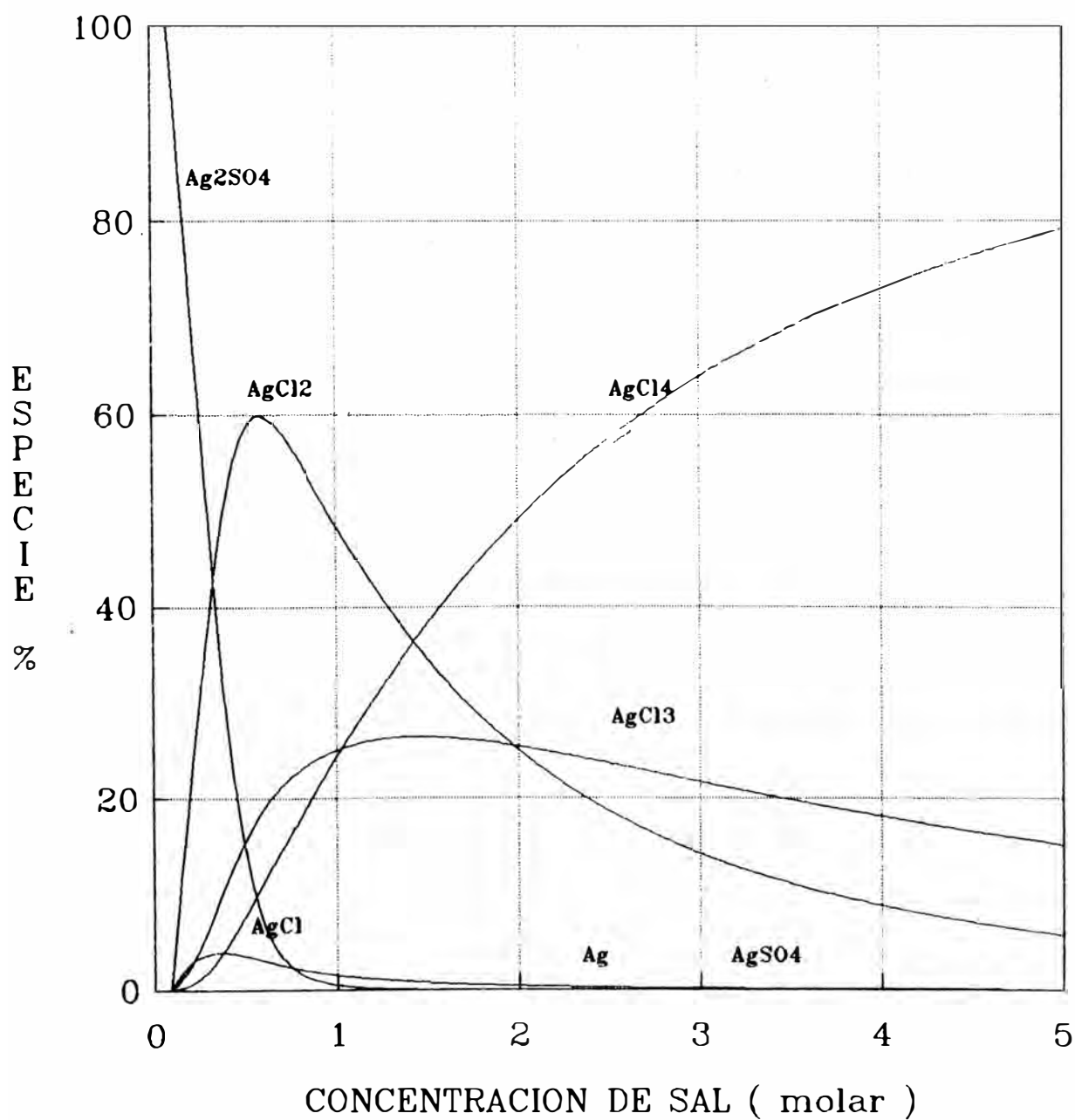
las concentraciones de plata no afectan significativamente la estabilidad de las especies acomplejadas. Cuando las concentraciones de cloruro de sodio son inferiores a 60 g/l ( $< 1$  molar de  $\text{Cl}^-$ ), la estabilidad de las especies de  $\text{AgCl}_4^{3-}$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ,  $\text{AgCl}_2^-$  disminuyen al incrementarse la concentración de plata (Figuras 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15).

Igualmente, a altas concentraciones de cloruro, grandes incrementos en la concentración de sulfato, no afectan significativamente la estabilidad de las especies cloro-complejas de plata, aun a altas concentraciones de plata (Figuras 5.16, 5.17, 5.18 y 5.19).

En todos los casos, se observa que por encima de 60 g/l de NaCl aproximadamente, la especie predominante es el  $\text{AgCl}_4^{3-}$ . Otras especies de importancia cuantitativa son  $\text{AgCl}_3^{2-}$  y  $\text{AgCl}_2^-$ . Luego se puede concluir que para asegurar una buena solubilidad de plata, es necesario al menos 60 g/l de NaCl, ya que en caso contrario, la plata precipitaria como  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Asi mismo, cuando la concentración de sal sea mas alta, grandes variaciones en las concentraciones de plata y sulfato, no afectaran significativamente la solubilidad de plata.



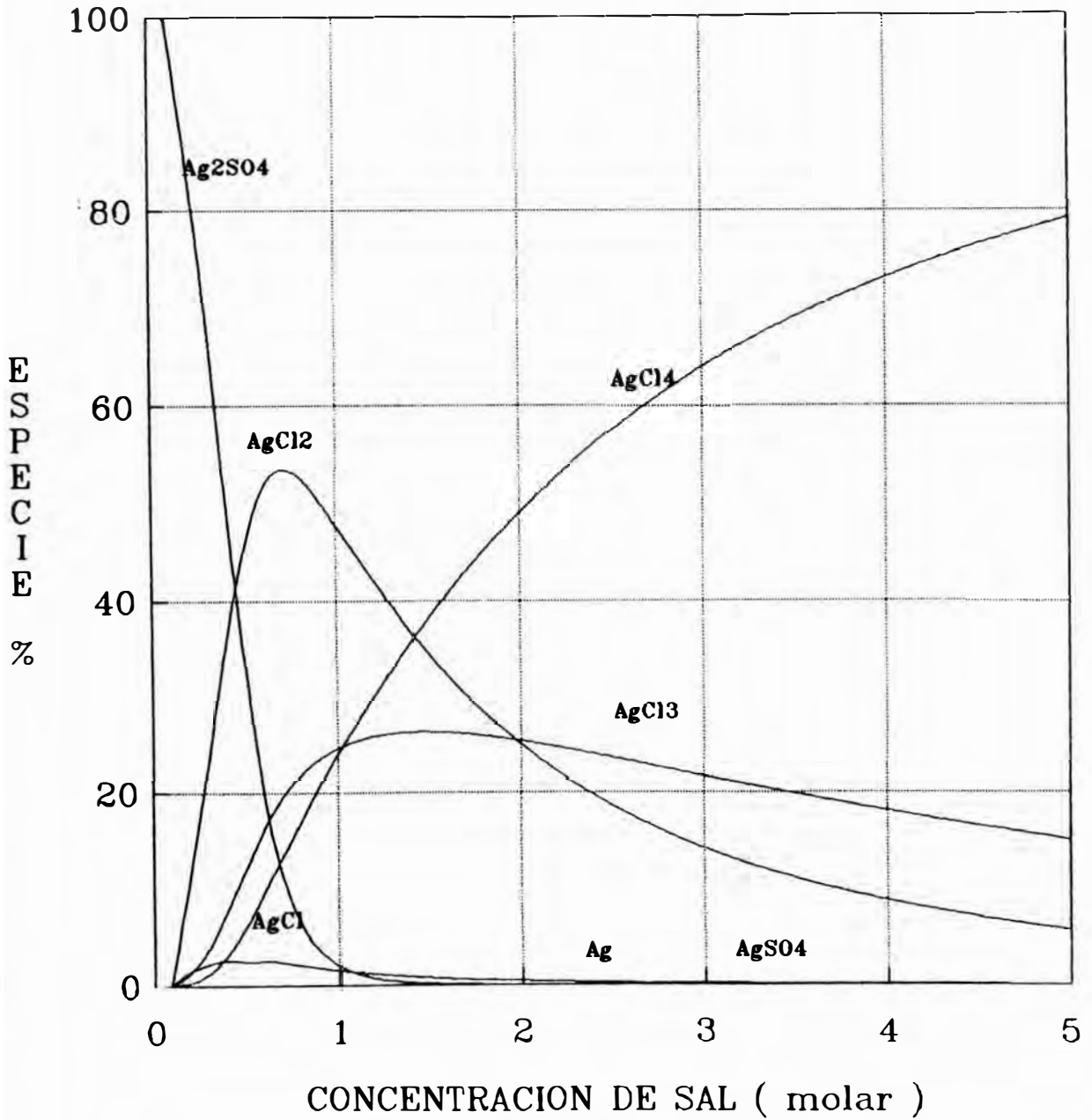
Figura 5.8. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de NaCl.



[Plata] =  $1.85 \cdot 10^{-4}$  molar = 20 mg/l

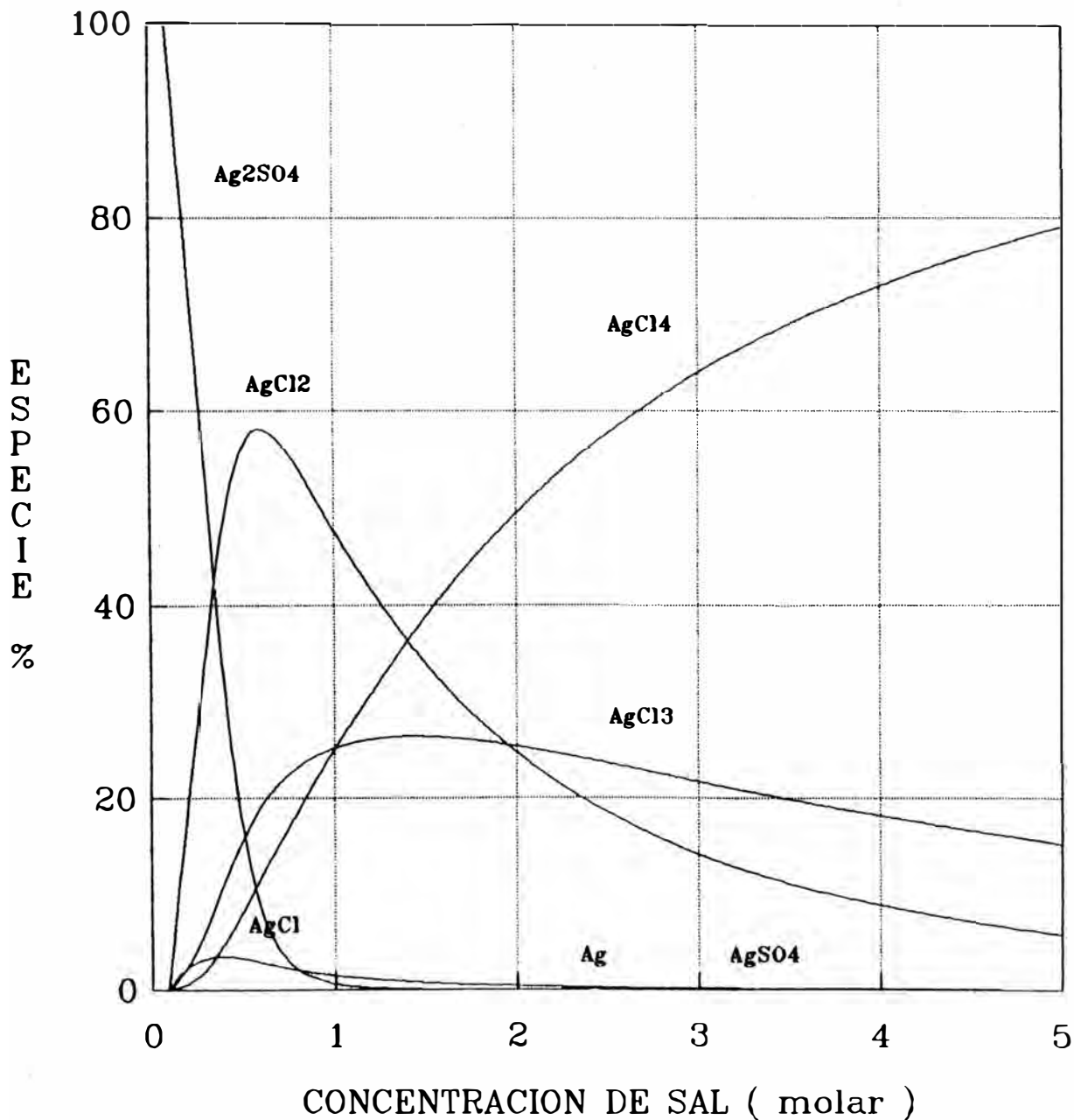
[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 1.35 molar = 130 g/l

Figura 5.9. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de NaCl.



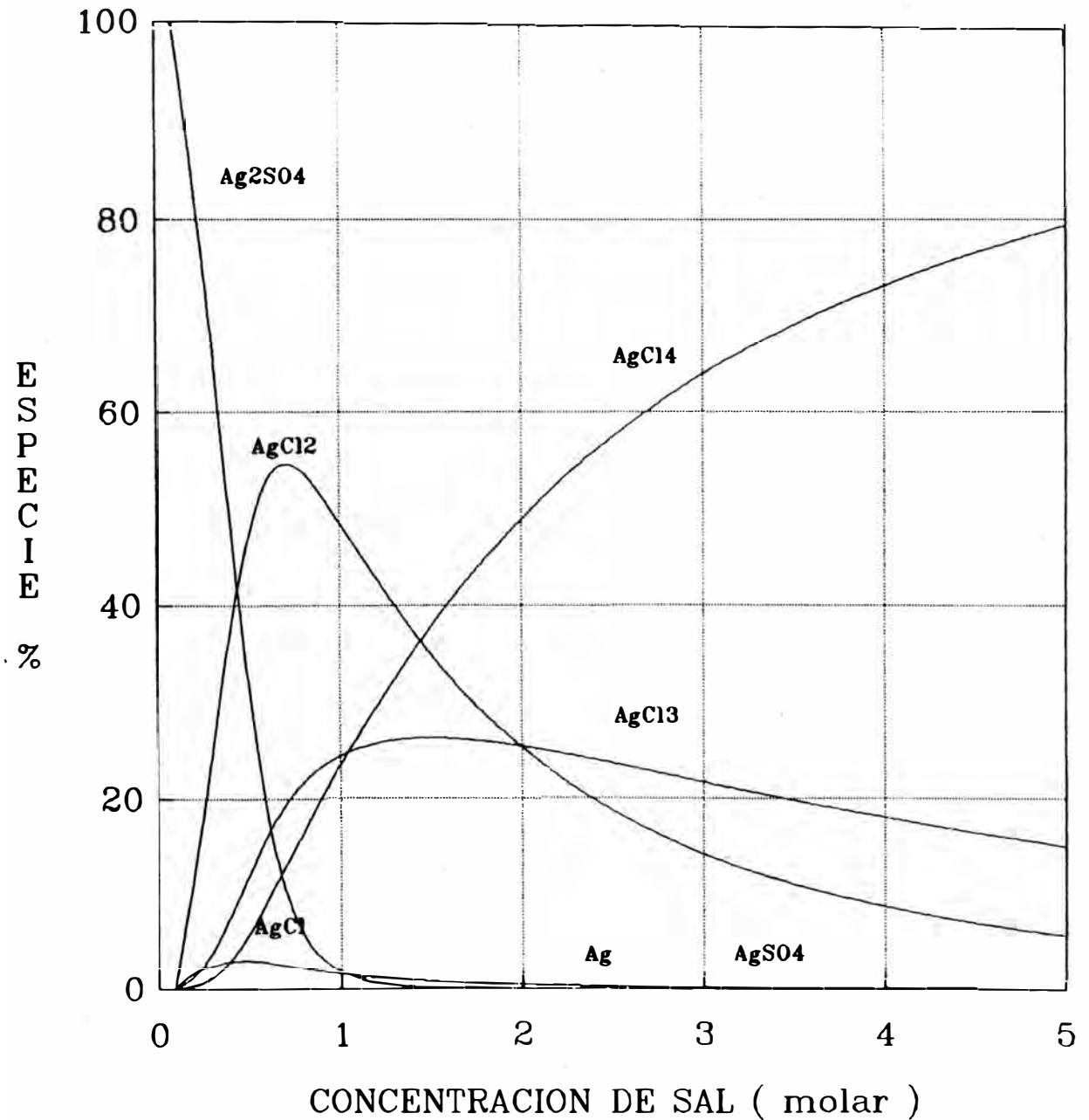
[Plata] =  $7.41 \cdot 10^{-4}$  molar = 80 mg/l  
 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 1.35 molar = 130 g/l

Figura 5.10. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de NaCl.



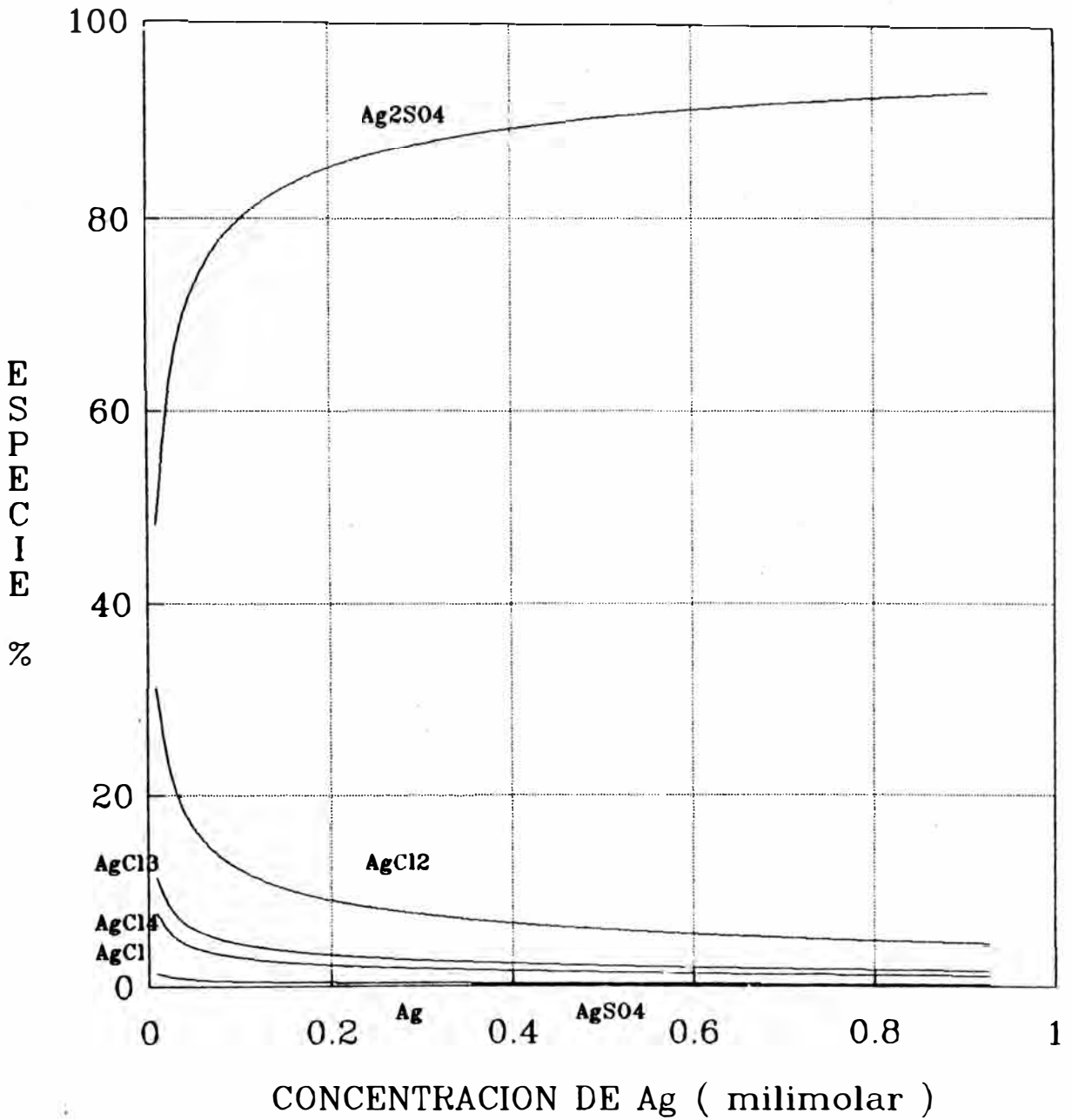
[Plata] =  $4,63 \cdot 10^{-4}$  molar = 50 mg/l  
 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,62 molar = 60 g/l

Figura 5.11. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de NaCl.



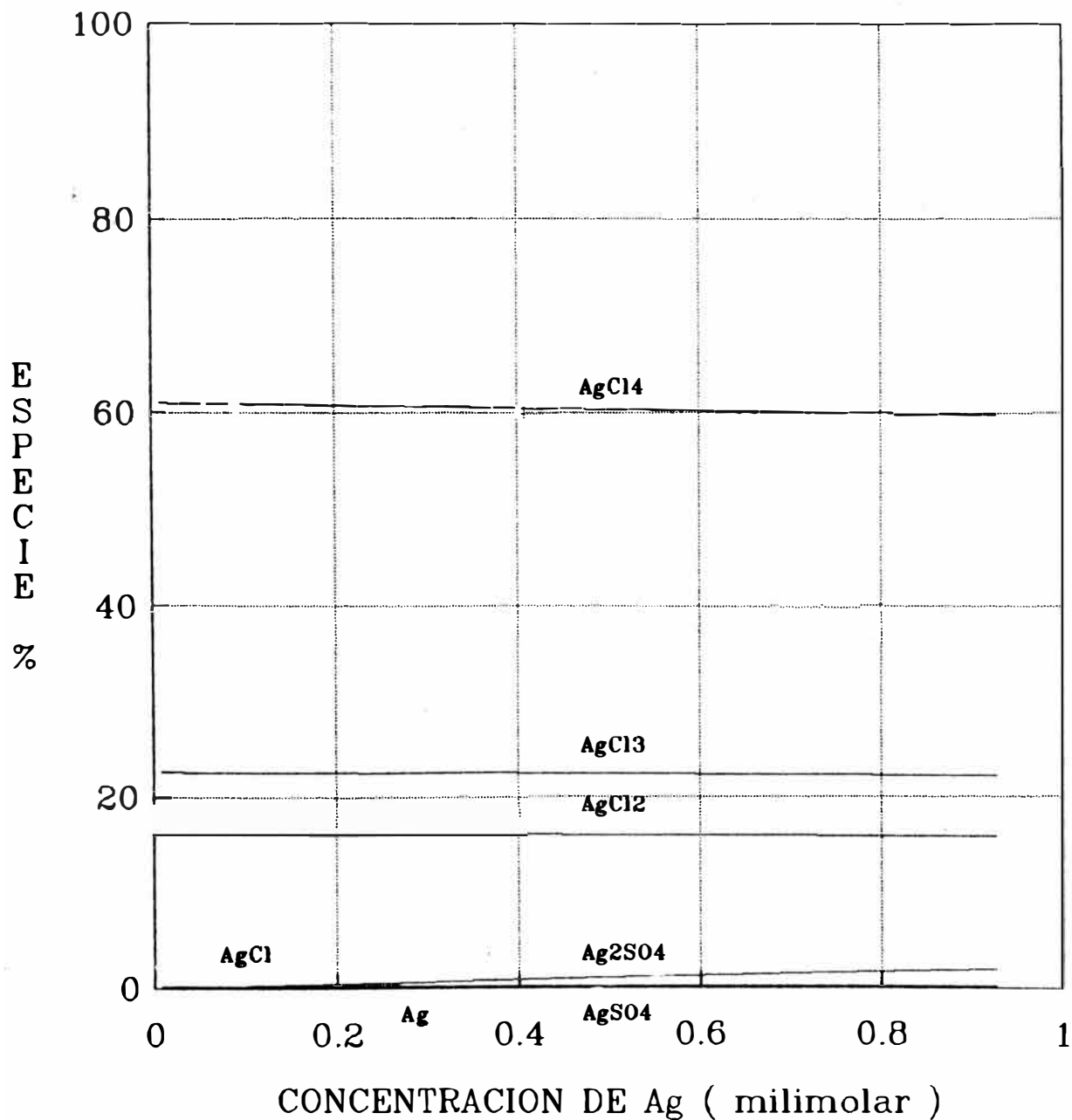
[Plata] =  $4,63 \cdot 10^{-4}$  molar = 50 mg/l  
 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2,08 molar = 200 g/l

Figura 5.12. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de Plata.



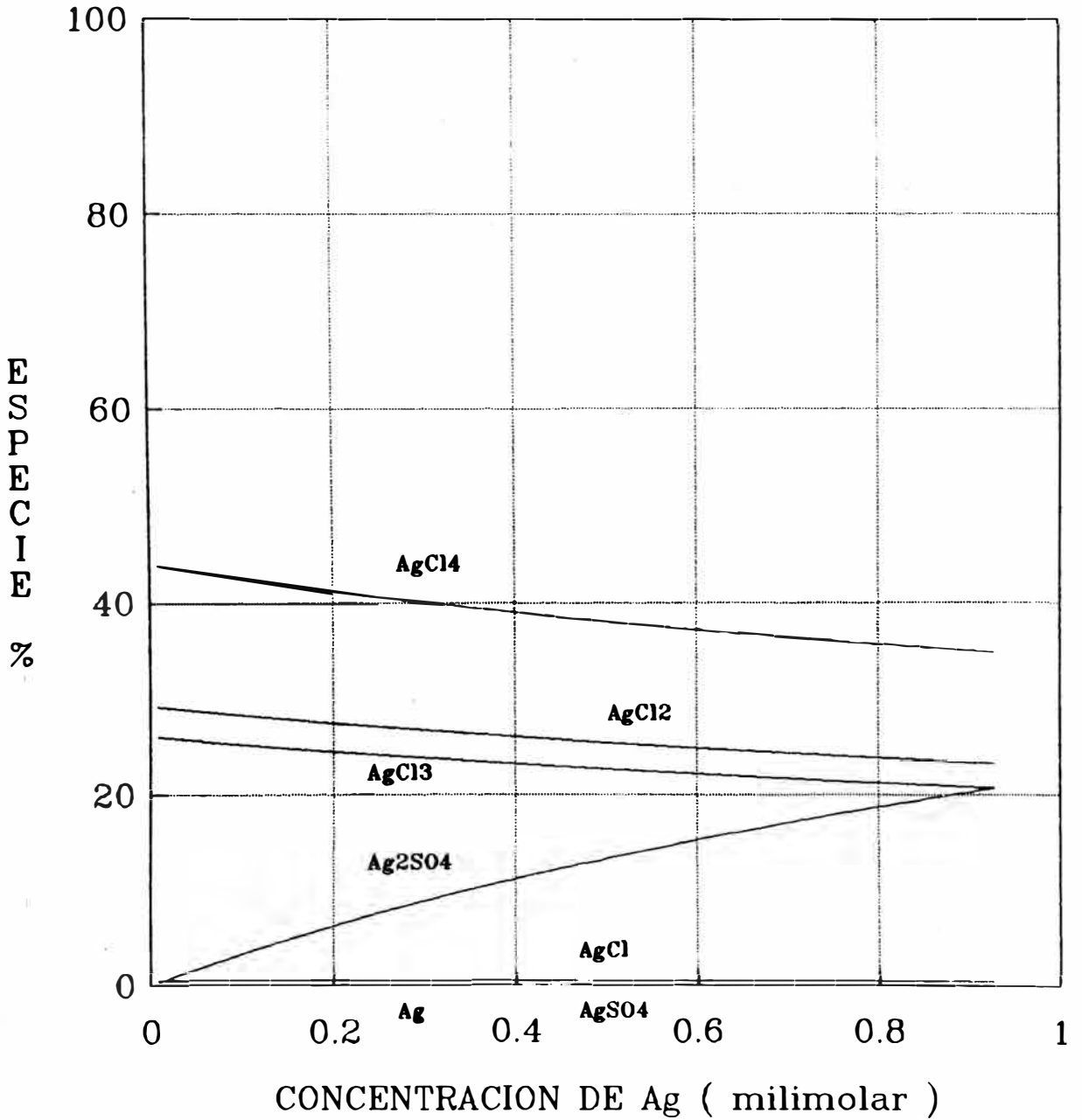
[NaCl] = 0.69 molar = 25 g/l  
 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 1.35 molar = 130 g/l

Figura 5.13. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de Plata.



[NaCl] = 2.76 molar = 98 g/l  
 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 1.35 molar = 130 g/l

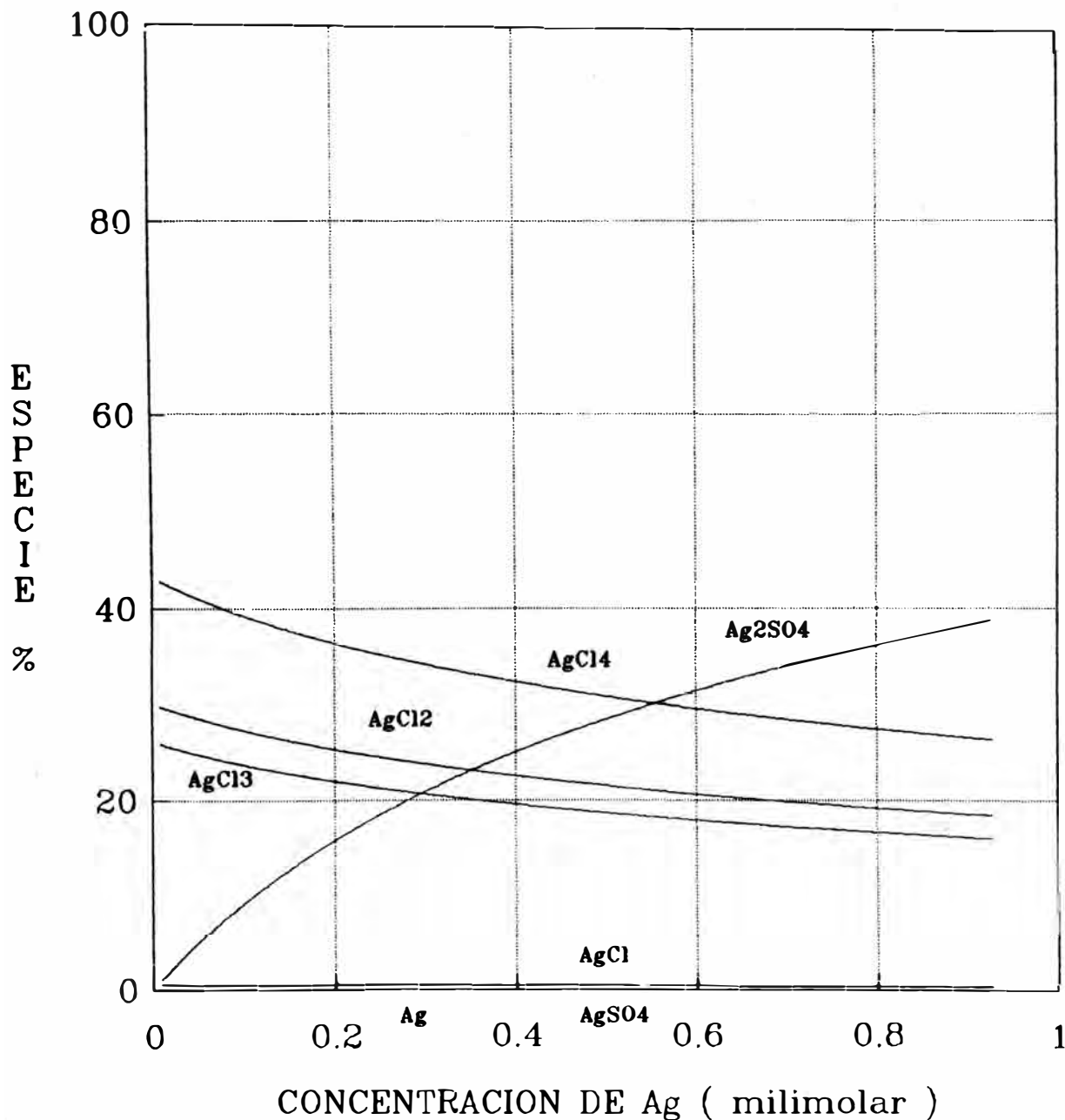
Figura 5.14. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de Plata.



[NaCl] = 0.62 molar = 60 g/l

[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0.62 molar = 61 g/l

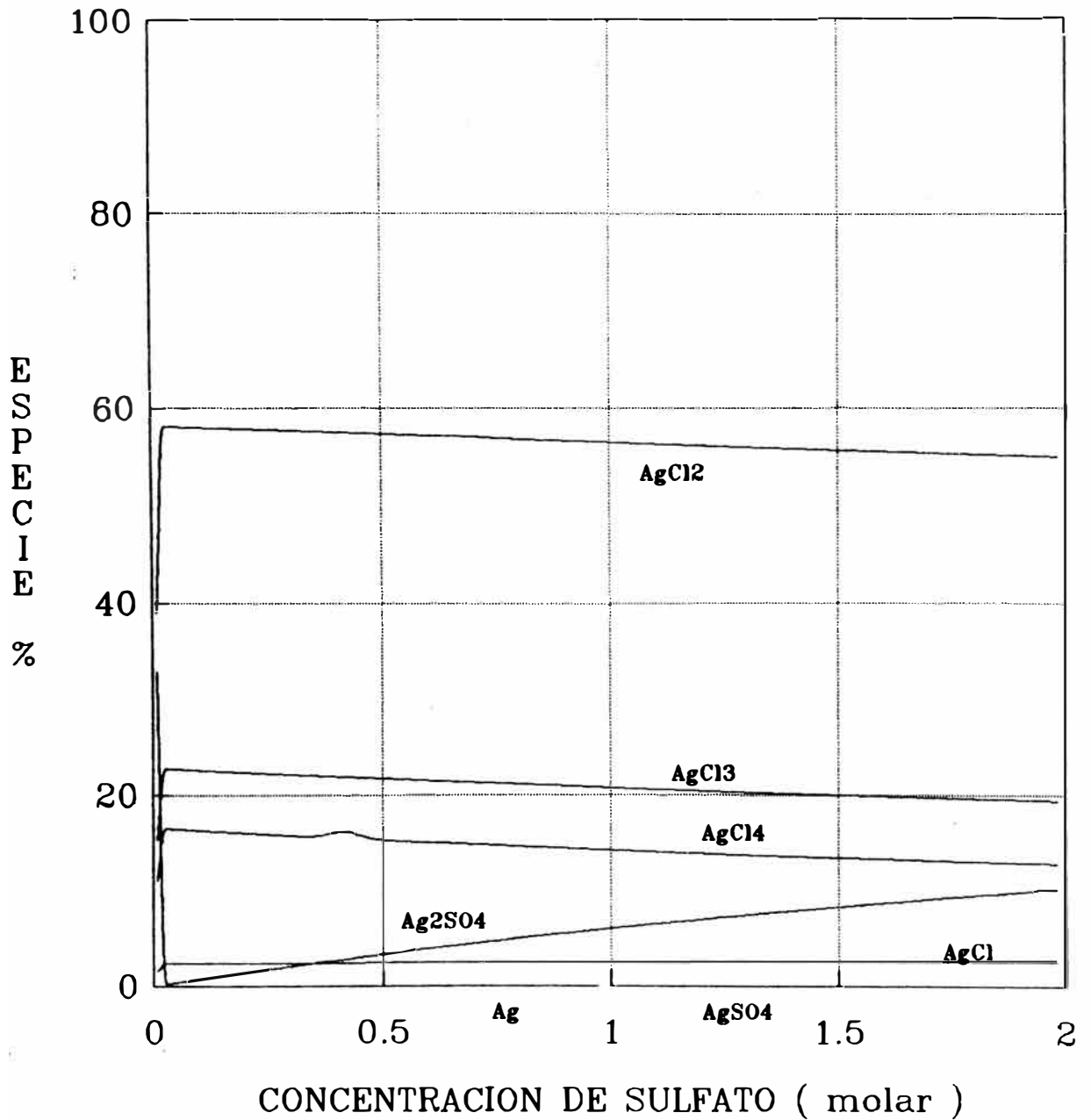
Figura 5.15. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de Plata.



[NaCl] = 1.72 molar = 61 g/l  
 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 2.08 molar = 200 g/l



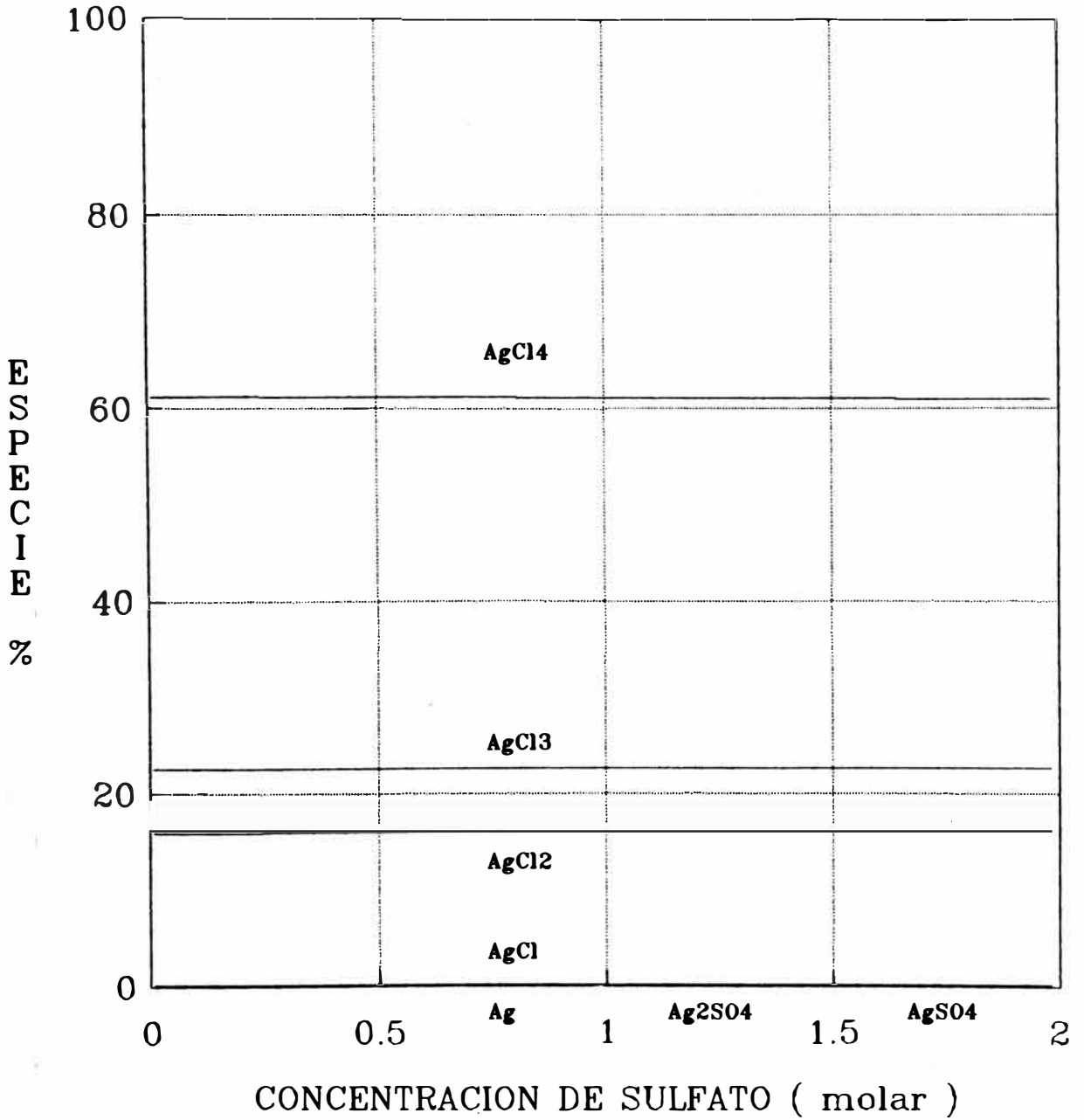
Figura 5.16. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de Sulfato.



[Plata] =  $4.63 \cdot 10^{-4}$  molar = 50 mg/l

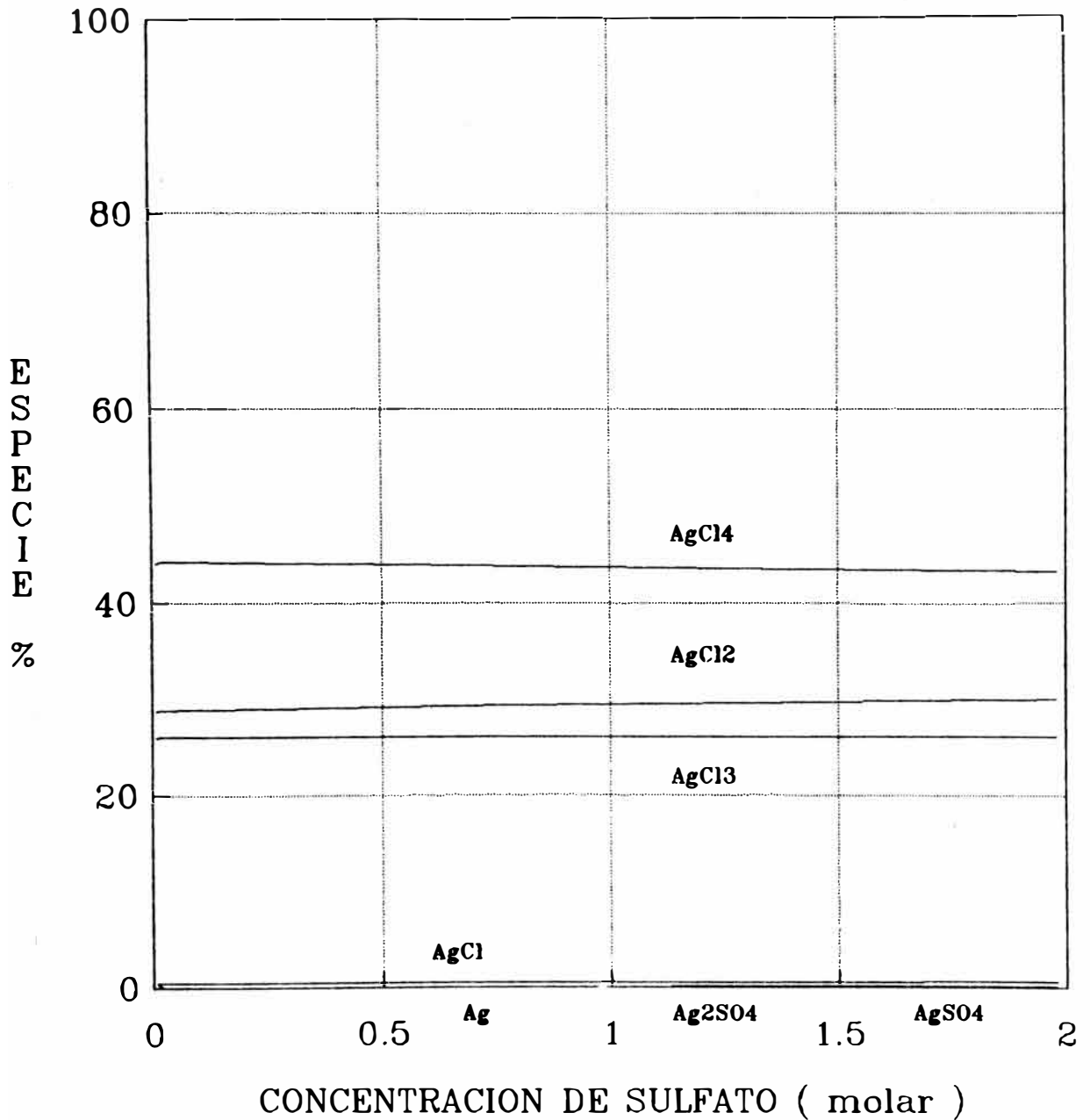
[NaCl] = 0.69 molar = 25 g/l

Figura 5.17. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de Sulfato.



[Plata] =  $4.63 \cdot 10^{-4}$  molar = 50 mg/l  
 [NaCl] = 2.76 molar = 98 g/l

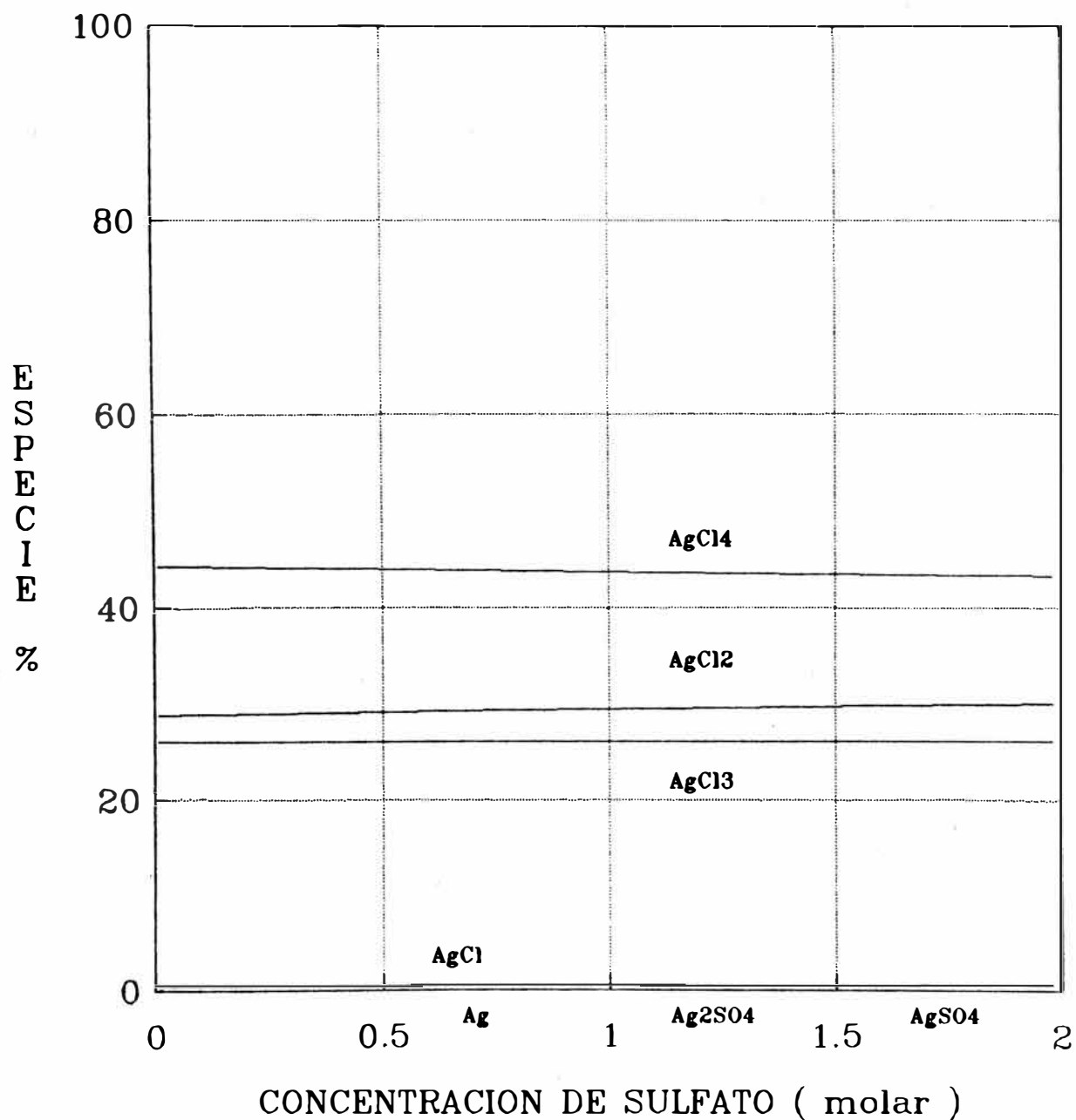
Figura 5.18. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de Sulfato.



[Plata] =  $1.85 \cdot 10^{-4}$  molar = 20 mg/l

[NaCl] = 1.72 molar = 61 g/l

Figura 5.19. Diagramas de Distribución de Especies de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Efecto de la Concentración de Sulfato.



[Plata] =  $7.41 \cdot 10^{-4}$  molar = 80 mg/l

[NaCl] = 1.72 molar = 61 g/l

#### 5.2.4. SOLUBILIDAD DE LA PLATA EN MEDIO CLORURADO

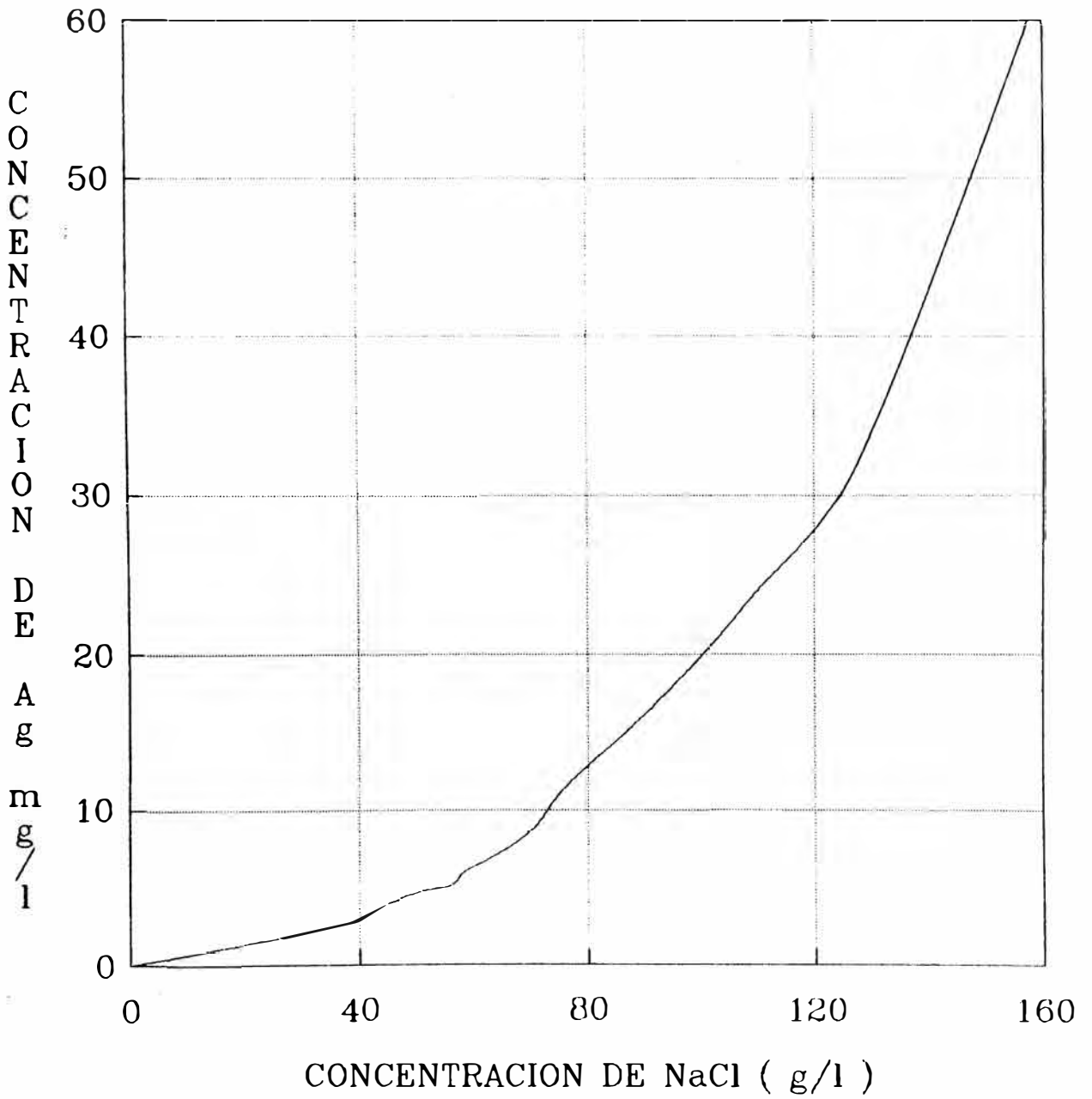
La disolución de plata en medio clorurado-sulfatado, tal como se analizó en el acápite previo, ocurre por acomplejación favorecida básicamente por los iones cloruro presentes en solución, generando diversas especies de plata acomplejadas. Sin embargo, hasta el momento, no se ha cuantificado la cantidad de plata soluble a una concentración de ion cloruro dado.

Con el objetivo de obtener una relación entre la concentración de cloruro y la solubilidad de plata, se ha correlacionado los datos obtenidos durante la lixiviación ácido-clorurante a nivel semi-industrial que corresponden al sector de Anexo Pampa Seca. Los análisis de plata y sal en el impregnado, fueron ajustados a una curva, tal como se muestra en la Figura 5.20.

En la figura, observamos que al incrementarse la concentración de NaCl, la cantidad de plata soluble se incrementa. Este incremento en la solubilidad es más pronunciado a concentración de sal mayores a 120 g/l.

La cuantificación obtenida de la figura, nos proporciona una información muy favorable en la planificación de la adición de sal al lixivante hasta niveles adecuados, a fin de asegurar la solubilidad de plata durante una operación de lixiviación de los minerales piriticos. Así mismo, una adecuada adición, reducirá el consumo de sal, reduciendo de este modo, los costos operativos por consumo de sal.

Figura 5.20. Diagrama de Solubilidad de Plata en Medio Clorurado-Sulfatado. Datos de Planta Correlacionados



### 5.3. ESTUDIO DEL PROCESO DE DISOLUCION DE PLATA

Debido al desconocimiento de la influencia de algunas variables aún no estudiadas, en esta parte, se realiza el estudio de ellas. Así mismo, se estudia algunas variables ya evaluadas con fines confirmatorios. La evaluación tiene por objetivo conocer mejor el proceso de lixiviación clorurante a fin de determinar sus limitaciones y ventajas.

#### 5.3.1. EXPERIMENTAL

La experimentación fue realizada a nivel shaker y a nivel de columnas. A continuación se resume las condiciones experimentales, materiales y equipos usados.

#### NIVEL SHAKER

Mineral procedente del sector de Pampa Seca Banco 6, molido a 100 %100 mesh, fue utilizado para las pruebas. El ensaye de cabeza es el siguiente (\*g/t, %):

Ag*	Cu	Fe	Zn	Pb
160	0.36	37.8	0.46	1.2

El aparato empleado para la lixiviación fue un Gyrotory Water Bath Shaker Model G76 de la New Brunswick Scientific.

Las condiciones experimentales generales, a menos que se especifiquen lo contrario, fueron las siguientes:

Peso de mineral/frasco (g) : 30  
 Relación liquido/sólido (ml/g) : 5  
 [NaCl] en el lixiviante (g/l) : 150  
 [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] en el lixiviante (g/l) : 30  
 Temperatura ambiente y agitación constante

Los análisis fueron realizadas a las soluciones impregnadas vía Absorción Atómica y ocasionalmente, fueron analizados los residuos, para propósitos de verificación.

#### NIVEL DE COLUMNAS

El mineral procedente del sector de Pampa Seca Banco 6, chancado a 100 % - 1/2 pulg, fue usado para las pruebas. El ensaye de cabeza fue el siguiente (\*g/t, %):

Ag*	Cu	Pb	Fe
140	0.14	0.60	38.0

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Flujo específico (l/h/m<sup>2</sup>): 34  
 Peso de mineral/pruebas (Kg) : 260 Aprox.



Volumen circulante	(l)	20
Concentración de sal	(g/l)	150
Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(g/l)	30
Temperatura	(°C)	Ambiente (≈15)

Las columnas fueron de 12 pulgadas de diámetro y 7 pies de altura. La lixiviación fue realizada en circuito cerrado, precipitando la plata son chatarra de fierro y ajustando la concentración de sal y ácido libre en las colas de cementación, antes de ser recirculado. Así mismo, para la prueba de influencia del fierro en la disolución de plata, el lixivante fue reutilizado en la siguiente prueba.

### 5.3.2. PRUEBAS A NIVEL SHAKER

#### MEDICION DEL POTENCIAL Y pH DURANTE LA LIXIVIACION

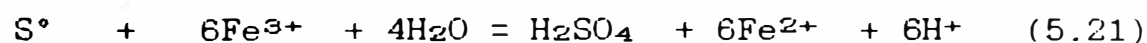
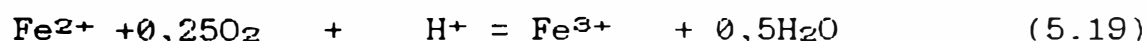
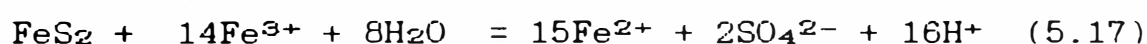
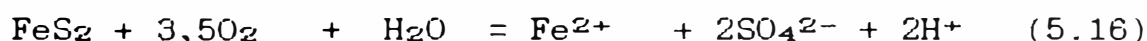
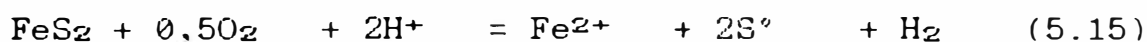
Se ha considerado importante la medición del pH y potencial (Eh) durante la lixiviación clorurante a nivel shaker, a fin de determinar el comportamiento electroquímico y predecir posibles interferencias debido a la variación de pH y Eh.

En las condiciones de trabajo desde nivel de laboratorio hasta nivel semi-industrial, el potencial osciló en el rango de 500 a 700 mv; el pH siempre se encontró debajo de 2. Por lo anterior y del diagrama de Pourbaix para Fe y azufre presentados en el apéndice C, se concluye que la pirita (mayor constituyente del mineral en estudio) se disuelve, originando las

especies termodinámicamente estables de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sin embargo, pueden estar presentes otras especies como  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{S}^0$ .

Por otro lado, como la pirita es el mayor constituyente del mineral, será la principal responsable del consumo o generación de ácido en el sistema.

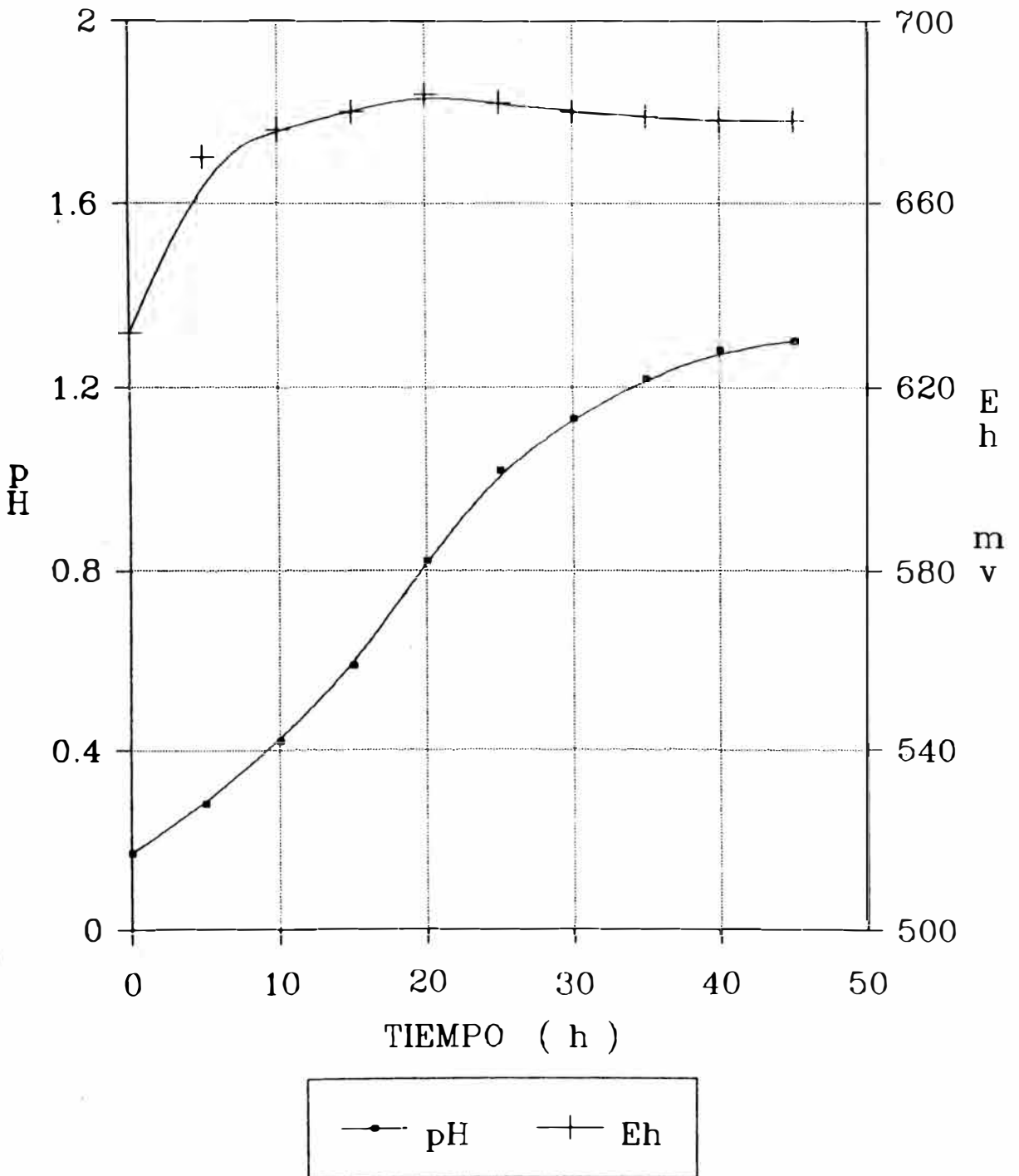
Las reacciones probables, sin acomplejación, que involucran generación o consumo de ácido son los siguientes:



Los resultados presentados en la Figura 5.21, muestra que el pH se incrementa rápidamente durante las primeras 20 horas de lixiviación, a partir del cual, el incremento se hace menos rápida hasta tender al equilibrio pasado las 40 horas. Lo anterior sugiere que las reacciones involucran consumo de ácido

Así mismo, el potencial se incrementa, en razón directa al tiempo, desde 630 mv hasta 685 mv, para luego prácticamente mantenerse, con una ligera tendencia a bajar. Lo anterior implica que durante los primeros momentos de la lixiviación, existe generación de especies oxidantes.

Figura 5.21. Mediciones de Potencial y pH durante la Lixiviación Clorurante a Nivel Shaker.



De lo expuesto se deduce que durante las primeras veinte horas de lixiviación, ocurre las reacciones (5.16) y (5.17). Posteriormente toma lugar la reacción (5.18).

Aparentemente, la lixiviación a nivel shaker, favorece la formación de azufre elemental más no de sulfato o bisulfato ácido. Sin embargo, la operación a escala semi-industrial, genera ácido, lo cual indica que las reacciones (5.16), (5.17), (5.20) y (5.21) también ocurren.

### INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCION

Trabajos anteriores concluyen que la disolución de la plata a partir de los minerales piríticos de Cerro de Pasco en medio clorurado, es muy rápida. Lo anterior fue motivo suficiente para planear la evaluación de la disolución de plata en tiempos muy pequeños, cuyos resultados se presentan a continuación:

tiempo min.	$C_{Ag}$ mg/l	Extrac. Ag %
0	0	0
1	6,56	20,50
2	8,32	26,00
3	9,12	28,50
4	9,60	30,00
5	10,02	31,30
10	10,79	33,70
20	11,04	34,50
30	11,20	35,00

Los resultados se aprecian gráficamente en la Figura 5.22, donde se observa que el 89 % de la plata, respecto a 30 minutos de lixiviación, se disolvió en solo cinco minutos. Lo anterior demuestra que aproximadamente el 30 % de la plata contenida en estos minerales está liberada, ocurre en minerales fácilmente solubles y deben ser partículas de tamaño bastante pequeño (probablemente por debajo de  $25\mu$ ).

Asumiendo que durante los primeros cinco minutos, la disolución de plata sigue el modelo de núcleo reducido, donde los productos serán solubles, luego puede aplicarse las ecuaciones (4.108) y (4.109):

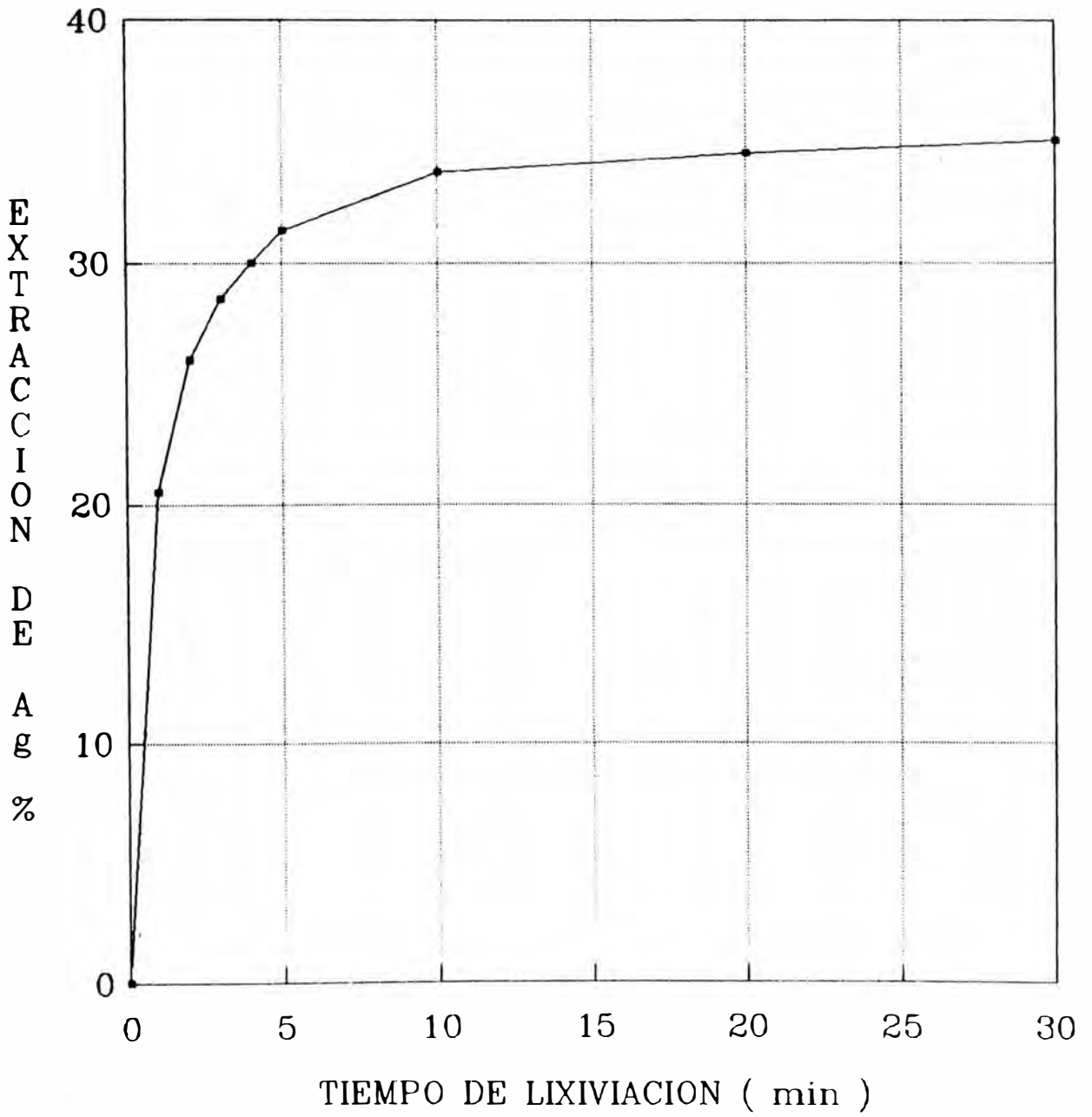
$$1-(1-x)^{1/3} = k_1 C t \quad \text{"control de difusión de película"}$$

$$1-(1-x)^{1/3} = k_2 C^n t \quad \text{"control de rxn de superficie"}$$

Correlacionando ambas ecuaciones, se obtiene un coeficiente de correlación ( $r$ ) de 0,827 para el primer caso. Asumiendo  $n=2,6$  para el segundo caso, se obtiene  $r=0,975$ . Luego la disolución de plata durante los primeros cinco minutos está controlado por reacción de superficie.

Para tiempo de lixiviación superiores a cinco minutos, la disolución de la plata procederá con dificultad, ya que el 70 % aproximadamente de ésta ya no está liberada, requiriendo que el lixivante se difunda a través de porosidades o fracturas o requiriendo disolver previamente otros minerales como

Figura 5.22. Efecto del Tiempo en la Extracción de Plata, durante la Lixiviación Clorurante a Nivel Shaker.



son la galena, calcopirita, esfalerita, etc.. Lógicamente la pirita es básicamente inerte al lixivante, y la plata contenida en ésta, simplemente no se disolverá en tiempos de contacto prácticos.

Para tiempo superiores a cinco, la aplicación del modelo de núcleo reducido con formación de capa de producto, se ajusta a los datos experimentales, obteniendo coeficientes de correlación superiores a 0,98 tanto para control difusional como para control químico. Lo anterior sugiere un control mixto.

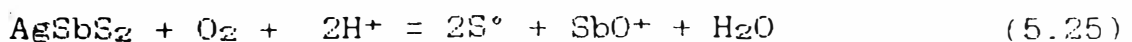
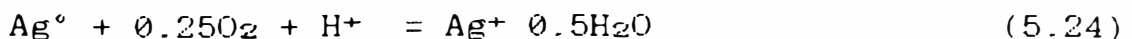
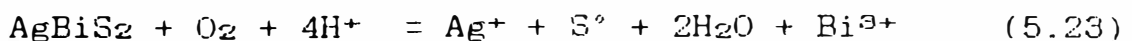
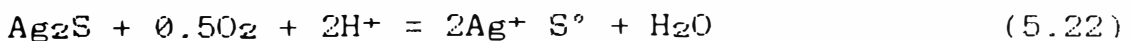
#### INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO LIBRE

Se consideró importante reevaluar la influencia de la concentración de ácido en la disolución de plata, teniendo en cuenta su efecto en la velocidad. Para ello, se evaluó tres niveles de acidez que fueron 0, 15 y 50 g/l, obteniendo los siguientes resultados:

Tiempo horas	Porcentaje de Extracción de Plata		
	Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)		
	0	15	50
0,0	0,00	0,00	0,00
0,5	0,69	22,92	24,75
2,0	2,06	24,52	25,90
5,0	16,96	26,13	28,58
24,0	23,60	31,40	32,54

Los resultados se muestran gráficamente en la Figura 5.23, donde se observa que la velocidad de disolución de plata es afectada grandemente en ausencia de acidez. Sin embargo, la influencia es mínima por encima de 15 g/l.

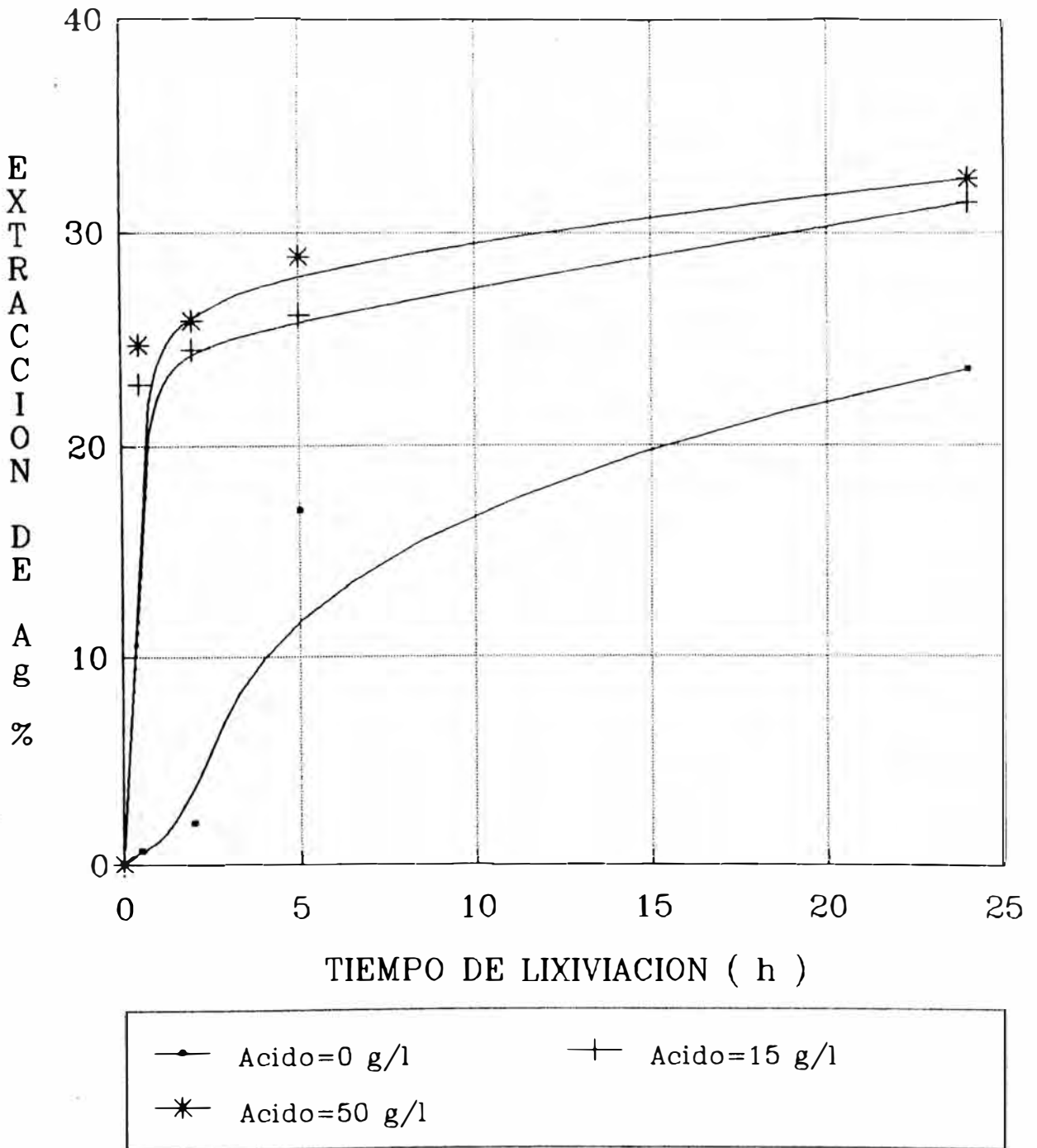
La influencia de la concentración de ácido se explica desde que mayores concentraciones de ácido, incrementan el potencial oxidante del medio, favoreciendo así el ataque por parte del lixiviante. Así mismo, varias reacciones de disolución de plata, como las que se presenta a continuación, requieren de la presencia de ácido para proceder.



Por otro lado, la extracción de plata es solo 32,5 % en 24 horas y a una concentración de ácido de 50 g/l. Luego aún a alta acidez, la disolución de plata no liberada es despreciable.



Figura 5.23. Efecto de la Concentración de Acido en la Extracción de Plata, durante la Lixiviación Clorurante a Nivel Shaker.



## INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE SAL

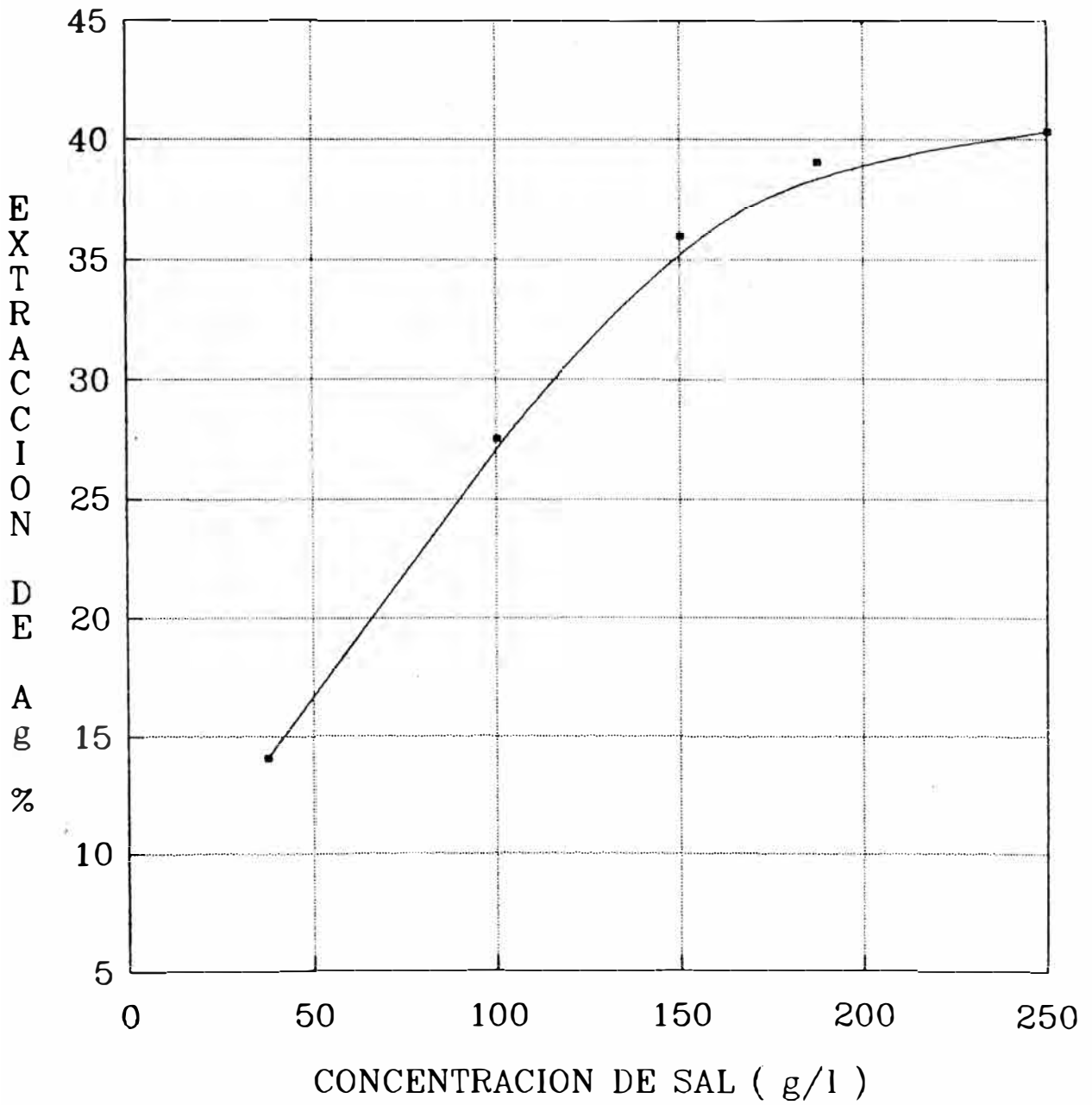
Se ha considerado importante evaluar nuevamente la influencia de la concentración de sal en la disolución de plata. Se experimentó concentraciones de sal de 38, 100, 188 y 250 g/l; el tiempo de lixiviación fue de 24 horas. Los resultados fueron los siguientes:

Concentración de Sal (g/l)	Extracción de Ag (%)
38	14,06
100	27,50
150	35,95
188	39,06
250	40,31

Estos resultados se aprecian gráficamente en la Figura 5.24, donde se observa que existe una relación directa entre la disolución de plata y la concentración de sal, alcanzando una máxima extracción de 40% con 250 g/l de concentración de sal en el lixivante. Así mismo se observa que concentraciones superiores a 190 g/l, tienen un efecto insignificante en el incremento de la extracción

En los estudios realizados para el lixivante, se observa que al incrementarse la concentración de sal, el potencial oxidante de la solución también se incrementa. Así mismo, altas concentraciones de éste,

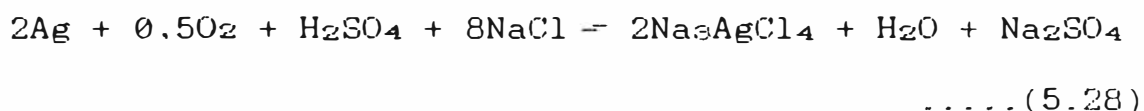
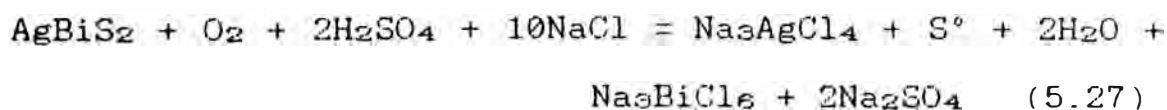
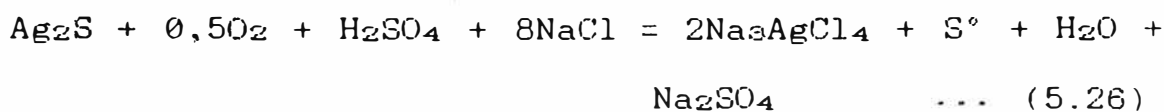
Figura 5.24. Efecto de la Concentración de NaCl en la Extracción de Plata, durante la Lixiviación Clorurante a Nivel Shaker.



favorecen la formación de los complejos clorurados de plata saturados, siendo los últimos muy estables. Por tanto, ambos fenómenos y sobre todo la última, tienen una influencia directa en el incremento de la solubilidad de plata.

La disolución de plata involucra la formación de AgCl. La cantidad estequiométrica de cloruro para la formación del cloruro de plata es bastante pequeña, sin embargo, las formación de los complejos clorurados requieren del exceso de los iones cloruro. El complejo de plata tetraclorurado, como especie mayoritaria existe por encima de 1.5 molar de cloruro (ver la sección 5.2.3).

Algunas reacciones de disolución de plata que involucran consumo de cloruro, a manera de ejemplo, se presentan a continuación:



Dado que estas reacciones involucran equilibrios en la formación de los diferentes complejos clorurados de plata, por la ley de Acción de Masas, mayor concentración de cloruro, favorecerá la disolución de

plata, por el contrario, la disminución de estos iones, originará que el equilibrio tienda hacia la precipitación de la plata disuelta en forma de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  insoluble. Por tanto, es indispensable mantener una concentración adecuada de cloruro de sodio.

### INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En la irrigación de los botaderos con solución de salmuera, se ha observado que las soluciones impregnadas captadas en la base de éste, tienen temperaturas variables, alcanzando en algunas oportunidades y algunos sectores hasta  $55^\circ\text{C}$ . También se observó que a mayor temperatura, existe mayor disolución de fierro, perjudicial al proceso. Lo expuesto creó la necesidad de analizar cuan grande es el efecto de la disolución de plata y fierro.

Varios experimentos fueron realizados a temperaturas de  $16^\circ\text{C}$ ,  $54^\circ\text{C}$  y  $90^\circ\text{C}$ . La evaluación se realizó a concentraciones de sal de 150 g/l y 300 g/l; el tiempo de reacción fue de 8 horas. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

T °C	Extracción de Ag (%)		Extracción de Fe (%)	
	[NaCl] en (g/l)		[NaCl] en g/l	
	150	300	150	300
16	34,22	36,00	0,91	1,25
54	37,27	38,02	3,11	3,21
90	38,54	39,19	3,61	3,74

Los resultados se presentan gráficamente en las Figuras 5.25 y 5.26, donde se observa que al incrementarse la temperatura, la extracción de plata y fierro se incrementan. Cuando la concentración de sal en el lixiviante es de 150 g/l; el incremento de temperatura de lixiviación de 16°C a 54°C originó incremento en las extracciones de 8,9 % y 241,7 % para plata y fierro respectivamente; el incremento de la temperatura de 54°C a 90°C, incrementó las extracciones en 12,6 % para plata y 296,7 % para fierro. De igual manera para 300 g/l de sal, se lograron incrementos de 5,6 % y 8,8 % para plata; de 156,8 % y 299,3 % para fierro respectivamente. En conclusión, los incrementos logrados a 150 g/l fueron mayores a los de 300 g/l, para ambos elementos.

Dado que la concentración de sal en el impregnado, en una operación normal de lixiviación a escala semi-industrial, alcanza como máximo 160 g/l, ciertamente, la extracción de plata de verá favorecida al incrementarse la temperatura, pero a costa de una gran disolución de fierro. Lógicamente, si se desea evitar la formación de mas fierro en el sistema que la que normalmente se genera, lo último no favorecerá el control de fierro, por lo que se deberá evitar.

La influencia favorable de la temperatura en la disolución de plata y fierro, puede explicarse porque ésta incrementa el potencial oxidante, favorece a la

Figura 5.25. Efecto de la Temperatura en la Extracción de Plata, durante la Lixiviación Clorurante a Nivel Shaker.

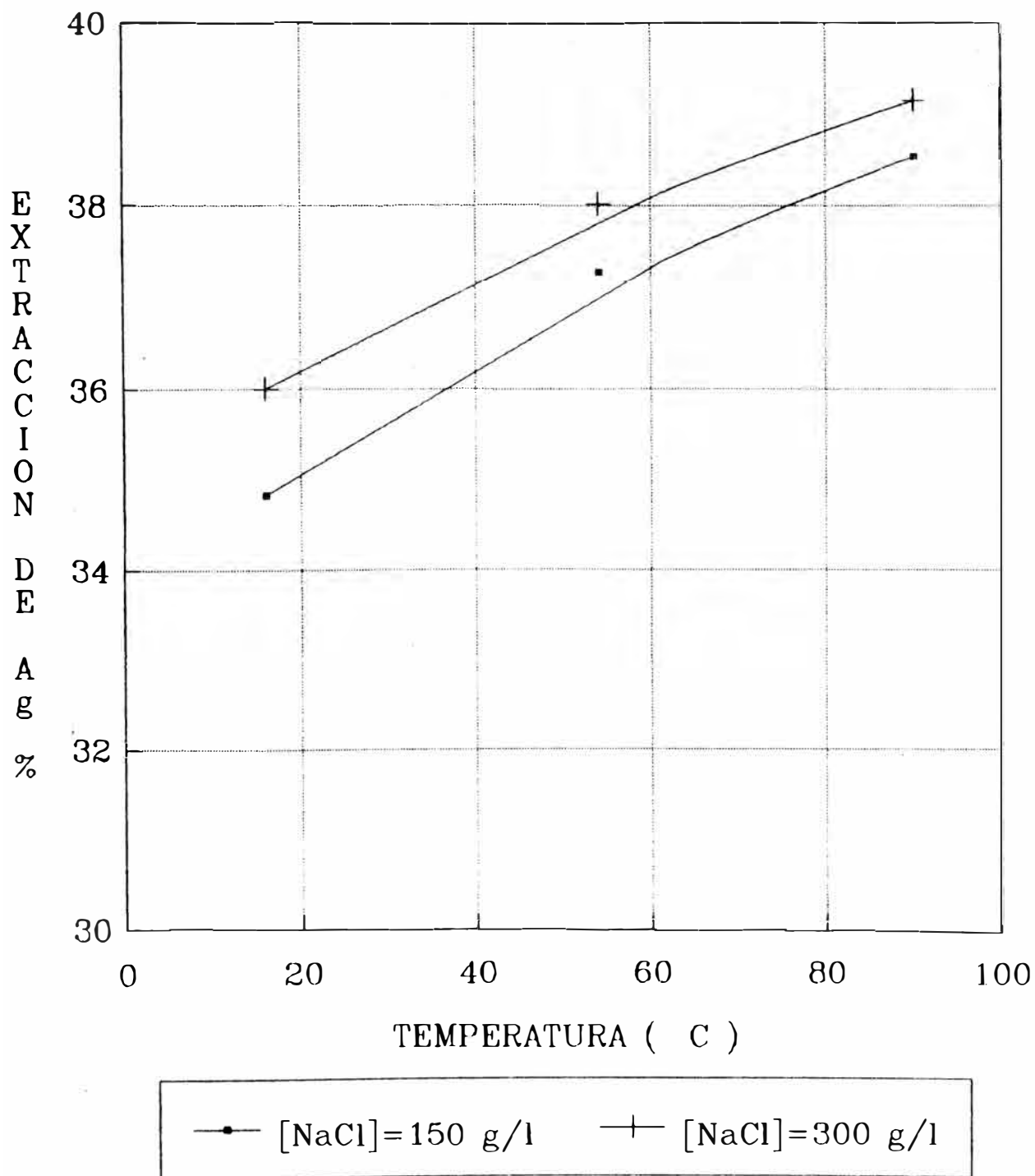
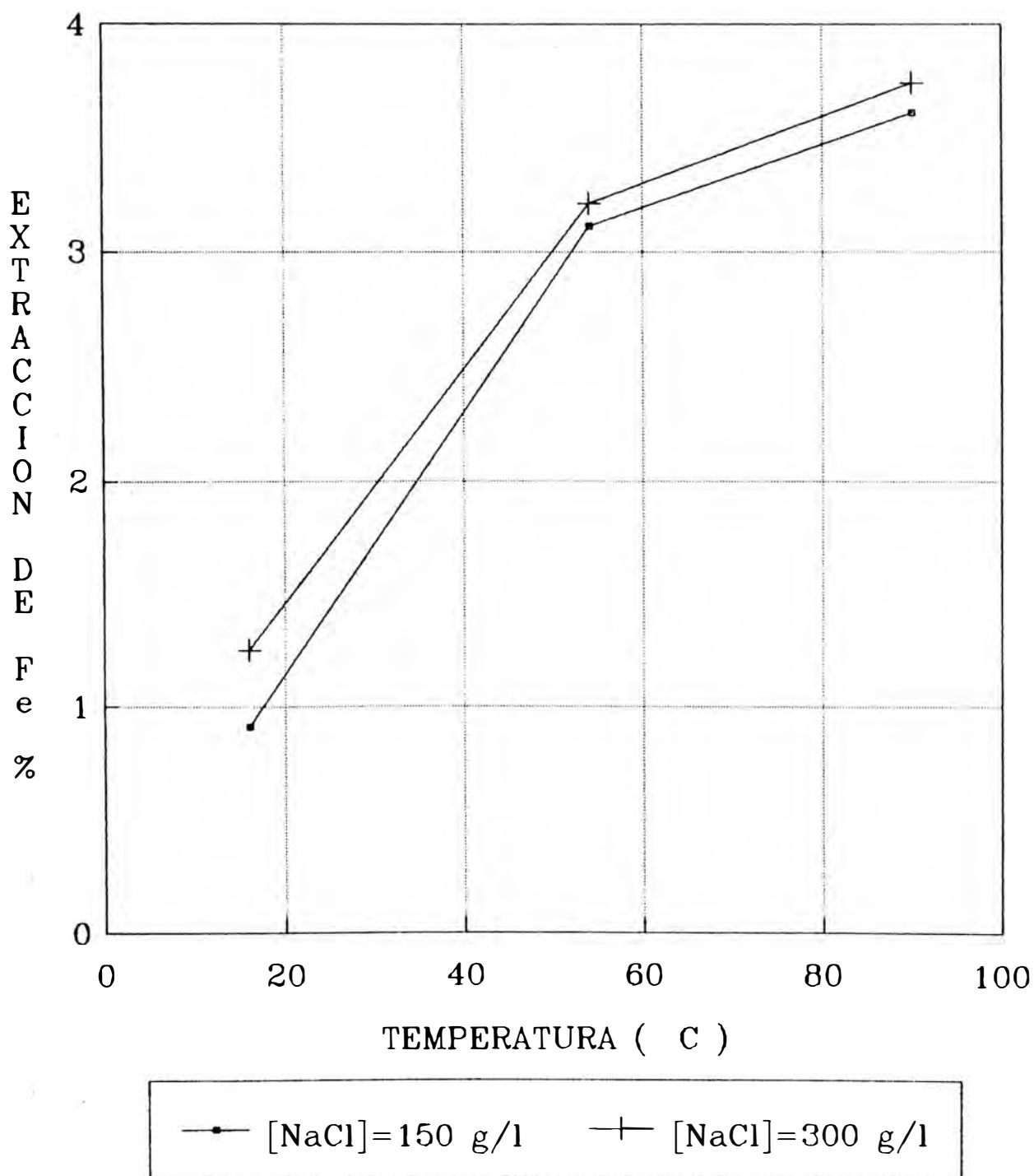


Figura 5.26. Efecto de la Temperatura en al Extracción de Fierro, durante la Lixiviación Clorurante a Nivel Shaker.





difusión de los iones, y lo mas importante , incrementa el contenido energético del sistema, haciendo mas probable una reacción, que en condiciones normales no procedería. No se debe olvidar que la reacción al inicio está controlado por reacción química (plata fácilmente soluble); posteriormente el control es mixto.

### INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE FIERRO

Durante las operaciones a escala semi-industrial, la concentración de fierro, básicamente en estado ferroso, se incrementa gradualmente hasta alcanzar niveles de saturación. Se ha observado que este incremento, afecta negativamente la solubilidad de plata, por lo que fue estudiado a fin de determinarlo cuantitativamente.

Pruebas experimentales realizados variando la concentración de fierro de 0 g/l a 50 g/l, reporta los siguientes resultados:

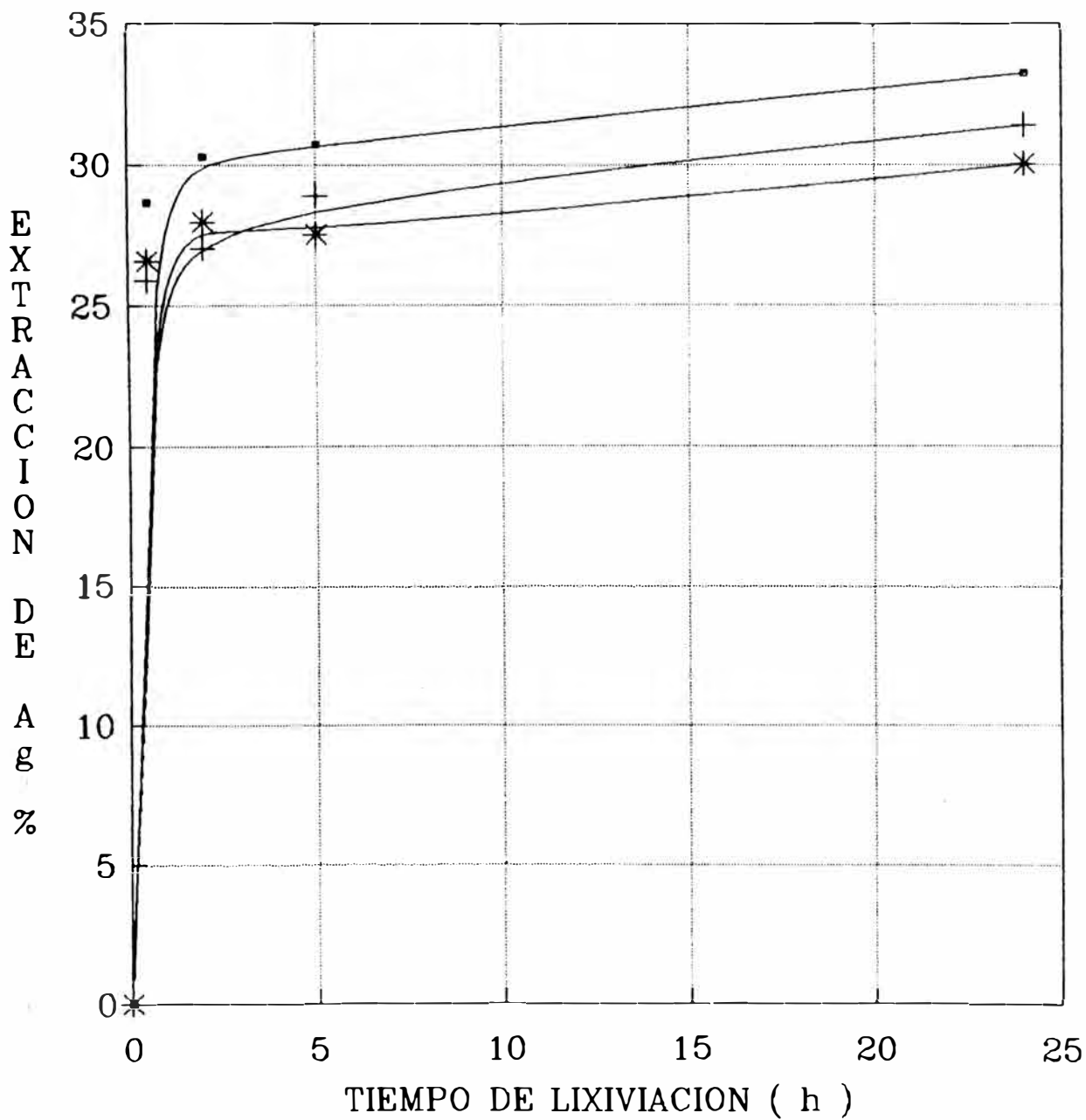
Tiempo horas	Porcentaje de Extracción de Plata		
	Concentración de Fierro (g/l)		
	0	20	50
0,0	0,00	0,00	0,00
0,5	28,65	25,90	26,58
2,0	30,25	27,04	27,96
5,0	30,71	28,88	27,50
24,0	33,23	31,40	30,02

Los resultados se presentan gráficamente en las Figuras 5.27 y 5.28, donde se observa que al incrementarse la concentración de fierro en el lixivante, la extracción de plata disminuye hasta en un 10 %. Paradójicamente, la velocidad de disolución durante los primeros 60 minutos, se ve favorecida a 50 g/l de fierro con respecto a 20 g/l; sin embargo, este incremento en la velocidad es solo inicial. Esta contradicción estaría indicando que la formación de los complejos clorurados de fierro sería mas lenta que para el caso de los complejos de plata.

Lógicamente, al incrementarse la concentración de fierro en el lixivante y cuando se está trabajando a una concentración determinada de sal, parte de éste acomplejará al fierro, restando así la capacidad acomplejante efectiva. En otras palabras, el lixivante se comportará como si la concentración de ion cloruro fuera menor al inicial, restando así capacidad de acomplejamiento.

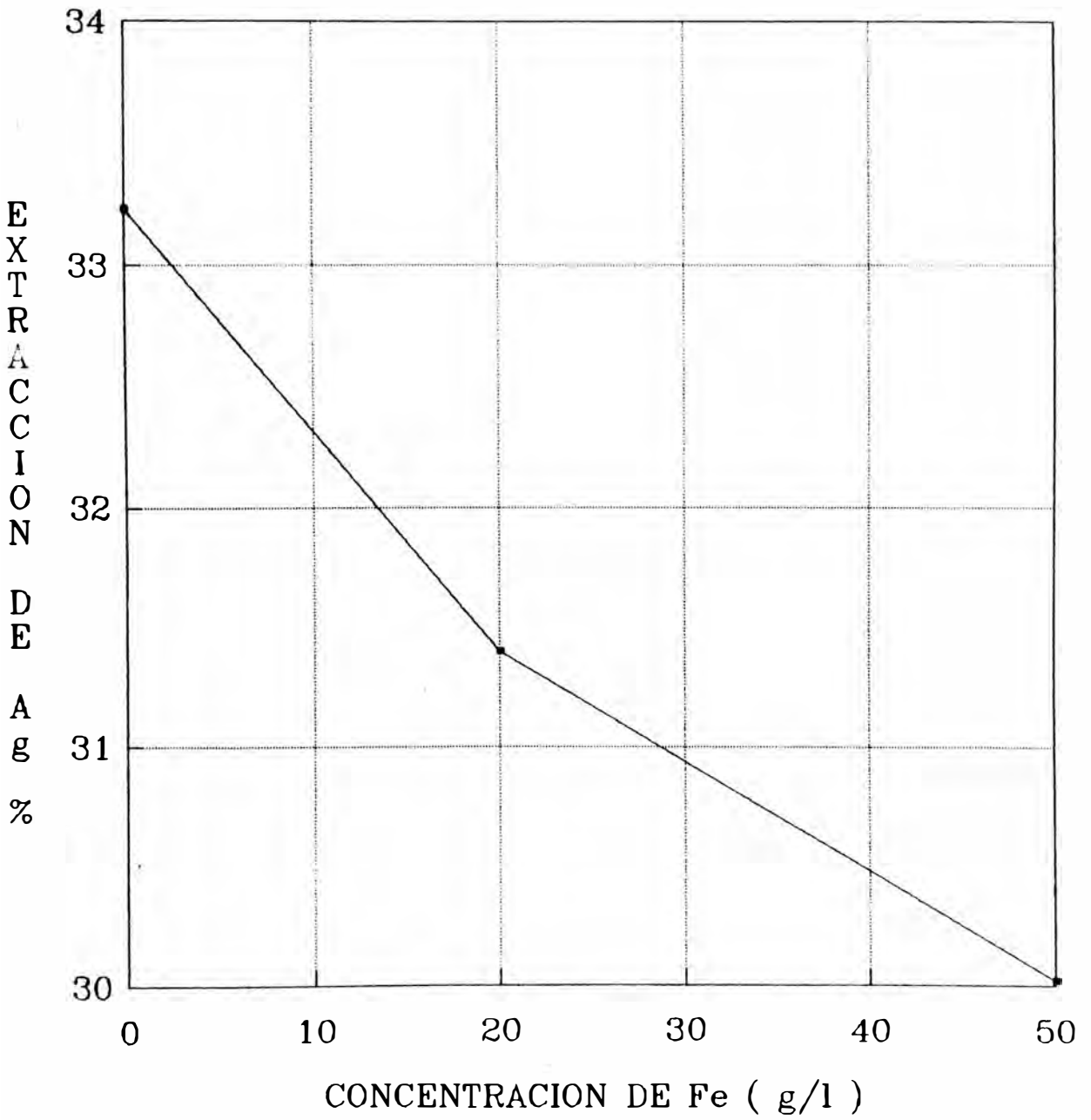
Dado que el decremento en la extracción de plata por efecto de 50 g/l de fierro es solo 9,7%, comparando con los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la concentración de sal, esto representaría un comportamiento similar a una solución con 120 g/l de sal aproximadamente. De lo anterior se deduce que 30 g/l de sal equivalente, ha perdido su efectividad por efecto de 50 g/l de fierro; además,

Figura 5.27. Efecto de la Concentración de Hierro en la Cinética de Disolución de Plata, durante la Lixiviación Clorurante a Nivel Shaker.



—●— [Fe]=0 g/l    —+— [Fe]=20 g/l    —\*— [Fe]=50 g/l

Figura 5.28. Efecto de la Concentración de Hierro en la Extracción de Plata, durante la Lixiviación Clorurante a Nivel Shaker.



considerando que la totalidad del fierro es Fe(II) y la existencia del complejo  $\text{FeCl}_2$ , se concluye que solo el 29 % del fierro está acomplejado por cloruro. El 71 % estará libre o unida al sulfato.

Adicionalmente, se ha realizado pruebas para determinar la influencia de la aereación en la disolución de plata. Los resultados obtenidos indican que el efecto es prácticamente nulo.

### **5.3.3. PRUEBAS A NIVEL DE COLUMNAS**

La lixiviación a nivel de columnas fue realizado con el objetivo de estudiar la lixiviabilidad del mineral en condiciones mas reales, utilizando los parámetros óptimos obtenidos en la lixiviación a nivel shaker. Dado que varios parámetros ya fueron estudiados en trabajos anteriores (ver capitulo 2), solo se evaluará la influencia de la concentración de fierro en la disolución de plata

#### **INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE FIERRO**

Tres columnas conteniendo mineral fueron instalados para la realización del experimento. Se procedió a lixiviar la primera columna con el sistema clorurante, según las condiciones dadas en el acápite (5.3.1), durante 20 días; la solución de las colas de

cementación obtenida al finalizar el primer experimento, fue compensada a 20 l y ajustada en sal y ácido, para luego ser reutilizado en la siguiente columna; de igual manera, la solución final de la columna dos, fue reutilizado en la columna tres. Los resultados se presentan en las Tablas 5.18 y 5.19.

Los resultados se presentan gráficamente en las Figuras 5.29, 5.30 y 5.31, donde se observa que a mayor concentración en solución, disminuye la máxima concentración de plata en el impregnado, la velocidad de disolución de la plata y la extracción total alcanzada es menor. Por tanto, altas concentraciones de fierro, tienen un efecto perjudicial en la disolución de plata, por lo que se debe controlar.

Tabla 5.18. Influencia de la concentración de fierro en la disolución de plata

columna	[Fe] <sub>prom</sub> g/l	[Ag] <sub>prom</sub> mg/l	t <sub>[Ag]<sub>max</sub></sub> dias	Ext.Ag %
1	21	60	2	30.0
2	37	52	3	27.1
3	57	42	5	24.4

Tabla 5.19. Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas de lixiviación en columnas, al evaluar el efecto de la concentración de fierro.

Tiempo días	Concentración (g/l)						Extracción (%)		
	Plata			Fierro			Plata		
	C-1	C-2	C-3	C-1	C-2	C-3	C-1	C-2	C-3
0	0,0	0,0	0,0	0,0	22,0	43,0	0,0	0,0	0,0
1	30,0	20,0	5,7	5,7	23,0	43,6	1,5	1,0	0,3
2	60,0	40,0	10,3	7,8	25,0	43,8	2,4	2,5	0,6
3	53,0	52,0	21,7	9,3	23,0	46,7	5,0	3,4	1,2
4	46,0	45,0	43,5	9,6	28,0	43,4	6,7	5,4	2,4
5	42,0	41,0	40,4	12,3	27,0	45,7	8,5	7,1	5,4
6	25,0	19,0	17,8	13,5	30,0	47,0	9,8	9,0	8,0
7	20,0	15,0	12,6	15,3	34,0	50,6	12,2	11,0	9,9
8	15,0	12,0	9,8	16,8	34,0	53,8	13,4	12,1	10,9
9	-	-	-	19,7	33,0	55,0	15,6	14,1	12,7
10	12,0	11,0	9,3	23,5	31,0	57,4	18,3	15,6	14,1
11	12,0	11,0	9,3	24,3	36,0	58,9	19,2	17,1	15,4
12	-	-	-	27,5	40,0	59,6	20,9	18,9	17,0
13	10,5	9,5	8,8	29,7	42,0	60,4	22,5	20,3	18,3
14	10,0	8,5	7,9	30,5	45,0	61,0	24,4	22,1	19,0
15	-	-	-	31,3	47,0	64,8	25,8	23,5	21,2
16	9,6	8,5	7,7	31,5	46,0	64,8	27,4	24,7	22,3
17	7,0	6,0	5,1	33,7	49,0	63,8	28,2	25,5	23,0
18	6,2	5,5	4,8	35,5	51,0	69,4	28,7	26,3	23,7
19	6,0	5,0	4,1	33,3	55,0	70,2	29,8	27,0	24,3
20	5,1	4,5	3,6	35,0	52,0	71,6	30,0	27,1	24,4

Figura 5.29. Concentración de Plata en el Impregnado, durante la Lixiviación Clorurante a Nivel de Columnas. Estudio del Efecto del Hierro.

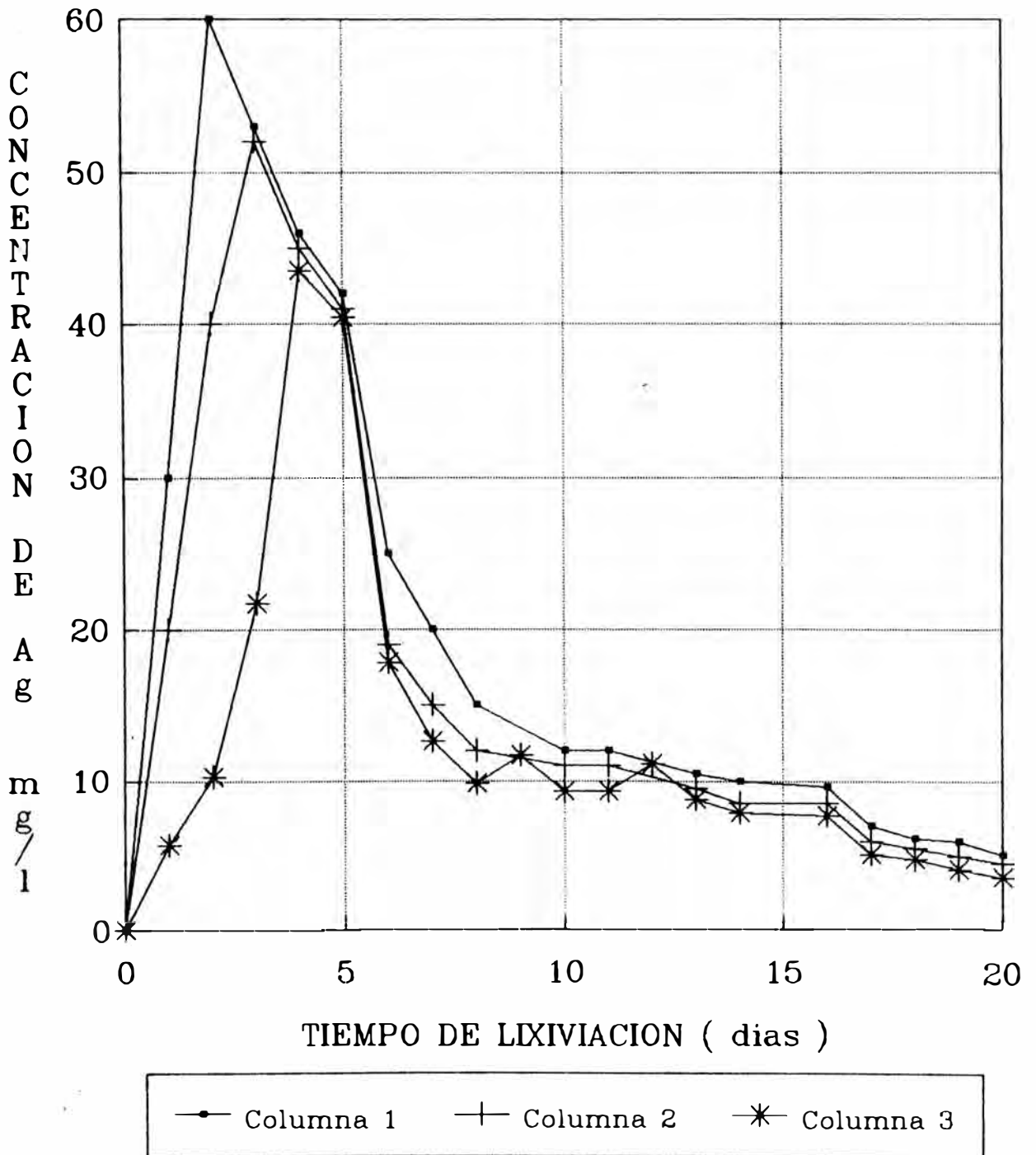
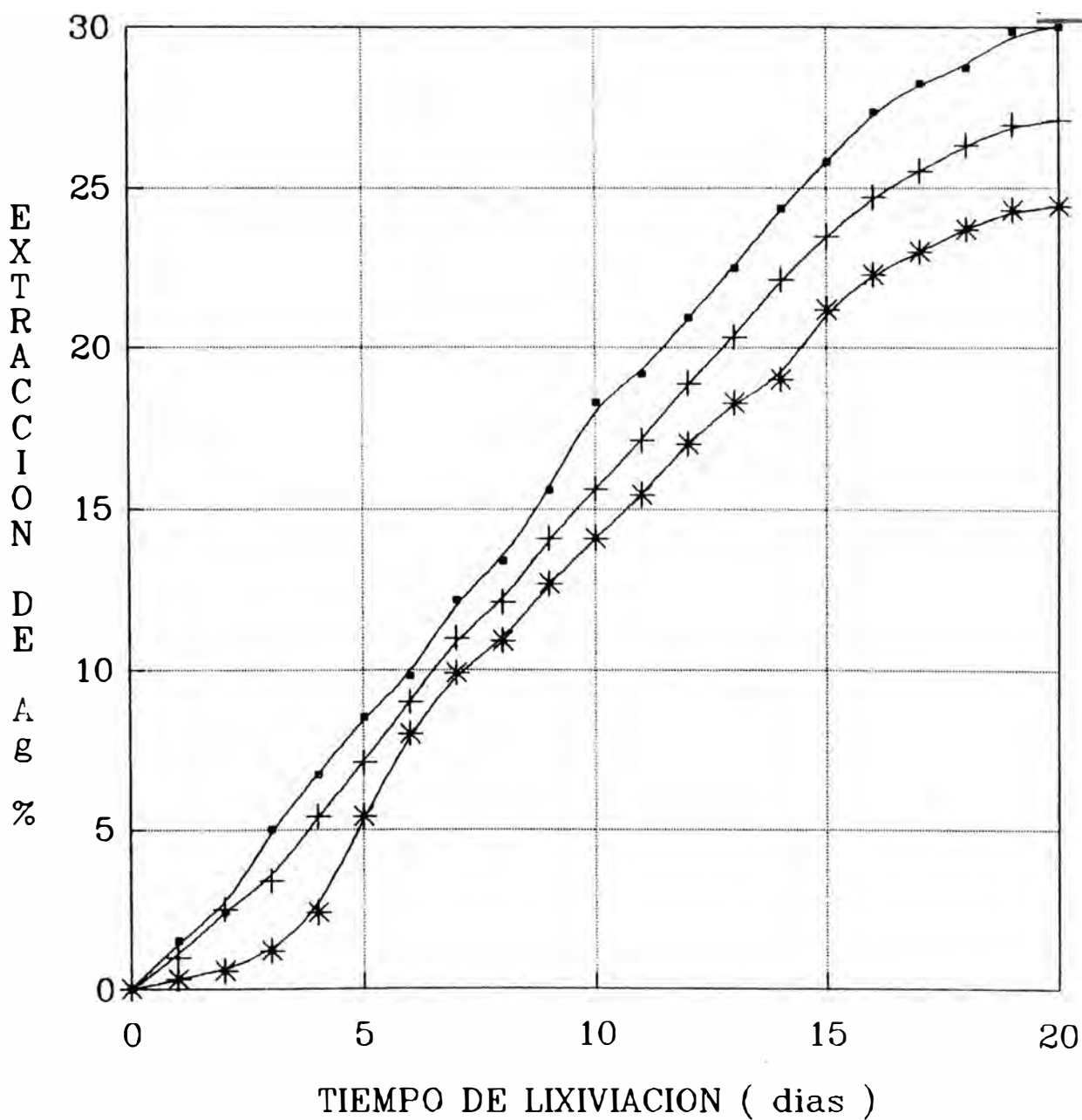


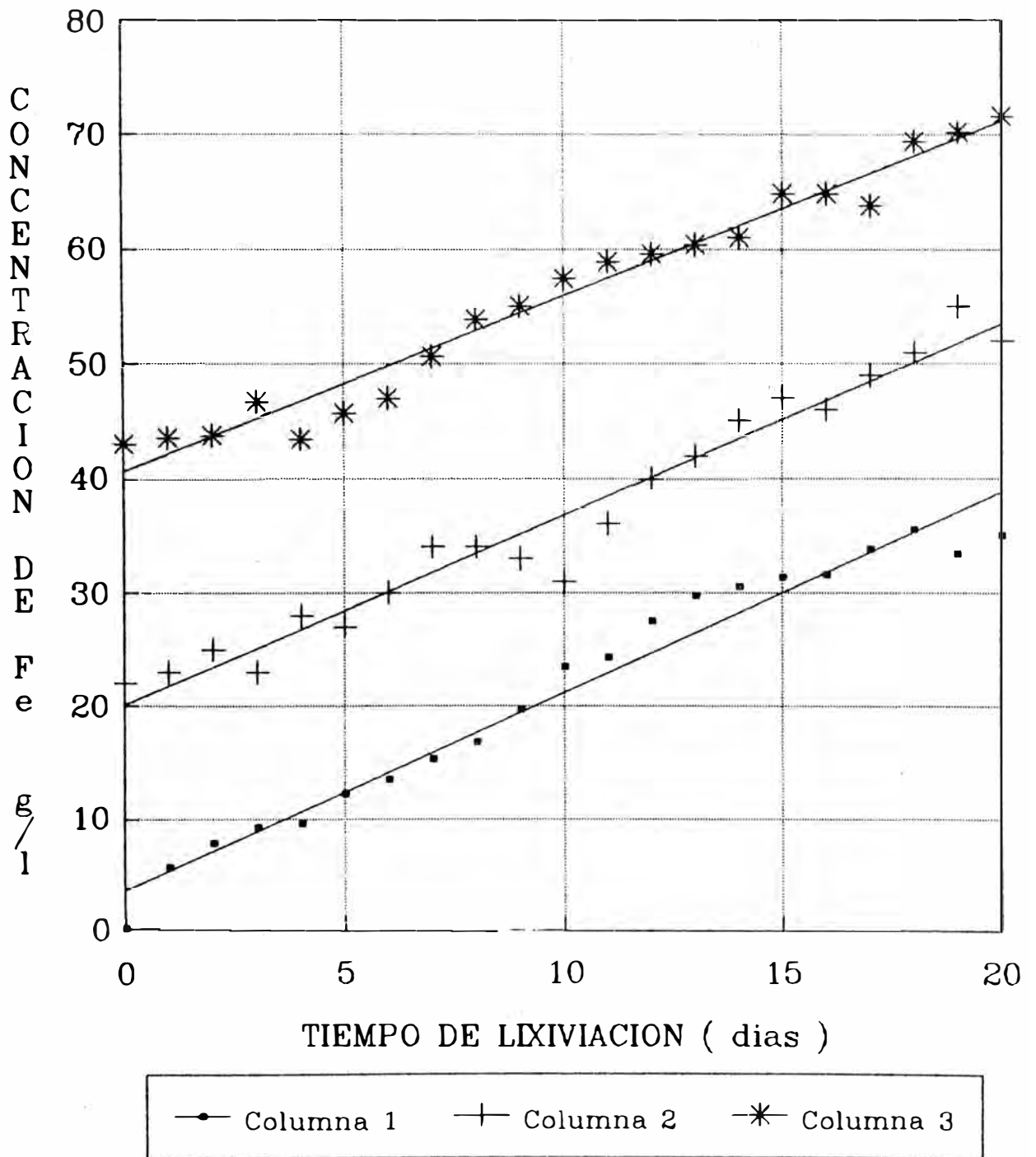


Figura 5.30. Comportamiento de la Cinética de Disolución de Plata en la Lixiviación en Columnas. Estudio del Efecto del Hierro.



—●— Columna 1    —+— Columna 2    —\*— Columna 3

Figura 5.31. Incremento de la Concentración de Hierro con el Tiempo en la Lixiviación en Columnas.



#### **5.3.4. SEGUIMIENTO DE LAS OPERACIONES A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL**

A continuación se analizará el comportamiento de algunos elementos durante la lixiviación clorurante de los sectores de Anexo Pampa Seca (APS) y Pampa Seca Banco 6 (PS-B6). El objetivo apunta a determinar comportamientos generalizados, a fin de modelar un sistema ideal de lixiviación, como se verá en el próximo capítulo.

#### **COMPORTAMIENTO DE LA PLATA**

Durante la lixiviación clorurante del sector Anexo Pampa Seca, la concentración de plata en el impregnado fue incrementándose a medida que el mineral atrapa más sal, como se observa en la Figura 5.32, alcanzando un máximo al término de 25 días aproximadamente. Es posible reducir este tiempo, incrementando la velocidad de saturación con sal y de esta manera reducir el tiempo de procesamiento a menos de 120 días.

#### **COMPORTAMIENTO DEL FIERRO Y ACIDO**

Como se observa en la Figura 5.33, durante las operaciones irrigación realizadas en campañas diferentes, se observa gran diferencia en el comportamiento de las concentraciones de fierro y ácido libre. Sin embargo, estos comportamientos, en ambos casos, siguen la misma tendencia.

Así mismo se observa que para el caso de APS, los primeros días de la lixiviación, existe un gran incremento de la concentración de fierro y ácido, causado básicamente por el mineral, debido a un deficiente lavado. Es lógico descartar que el causante de la gran generación inicial de fierro sea debido a la chatarra adicionada como cementante, ya que de ser así, el sistema simplemente se saturaría de este elemento rápidamente.

El consumo de chatarra durante las operaciones del sector APS fue 790 toneladas, es decir, 6,58 t/d. Considerando 1 800 000 galones de solución circulante, representa un aporte diario de 0,97 g/l de fierro al lixivante, con lo que queda justificado que el mineral es el gran generador de fierro durante los primeros días de operación. Así mismo, durante los 120 días de lixiviación, considerando el bleed-off, idealmente el sistema debiera alcanzar al menos una concentración de 110 g/l de fierro; sin embargo, solo alcanzó 55 g/l, con lo que queda demostrado que el mineral también ayuda a la remoción parcial del fierro del sistema, atrapándolo.

La diferencia en el comportamiento de ambos sectores irrigados se debe a una diferencia en las operaciones de lavado del mineral con agua, como paso previo a la lixiviación clorurante. Por tanto, es imprescindible realizar un eficiente lavado de la

totalidad del mineral a irrigar, asegurando de esta manera la remoción eficiente del fierro y ácido generados por acción química y bacteriana.

A fin de controlar la concentración de fierro en niveles adecuados, es imprescindible la practica de un blee-off. Para el caso de la campaña del sector APS, se realizó un blee-off a un flujo cada vez creciente, como se muestra en la Figura 5.34, ocasionando gran pérdida de sal, que puede ser reducido a niveles inferiores, con eficiente lavado del mineral. El perfil del bleed-off presentado en la Figura 5.34, muestra el comportamiento ajustados por correlación, a partir de datos reales.

### **COMPORTAMIENTO DE LA SAL**

Durante la lixiviación del sector de APS, se consumió 9 500 t de sal, de los cuales 4 768 quedaron atrapadas en el mineral. La velocidad de adición de sal depende de la concentración de sal en el lixivante; siendo ésta mayor, a mayor concentración en el lixivante. Para el caso de la campaña de APS, la concentración alcanzó un máximo de 176 g/l (Figura 5.32); sin embargo, es posible mantener niveles de al menos 200 g/l, valor alcanzado fácilmente al irrigar el sector PS-B6.

La Figura 5.35, muestra la dependencia de la extracción de plata del nivel de saturación de sal en el mineral, resultados obtenidos en pruebas a nivel de

columnas. Se observa que cuanto mayor es la cantidad de sal en el mineral, la extracción de plata es mayor; por tanto, es recomendable incrementar hasta donde sea posible éste parámetro, a fin de asegurar una buena extracción. Estos datos obtenidos a nivel de laboratorio, serán utilizados en el capítulo de evaluación económica, en la selección de las mejores condiciones de lixiviación.

Resumiendo lo expuesto, es posible reducir el consumo de sal realizando lavados previos mas efectivos (reduciendo de este modo el flujo de blee-off) y planeando una adición de sal necesaria solo para asegurar la solubilidad de la plata. Así mismo, incrementando la velocidad de saturación se reducirá el tiempo de procesamiento. Del mismo modo, al trabajar con concentraciones mas bajas de fierro y ácido, se espera incrementar la extracción de plata y reducir el consumo de chatarra.

Figura 5.32. Comportamiento de las Concentraciones de Plata y Sal en la Lixiviación Clorurante del Sector Anexo Pampa Seca.

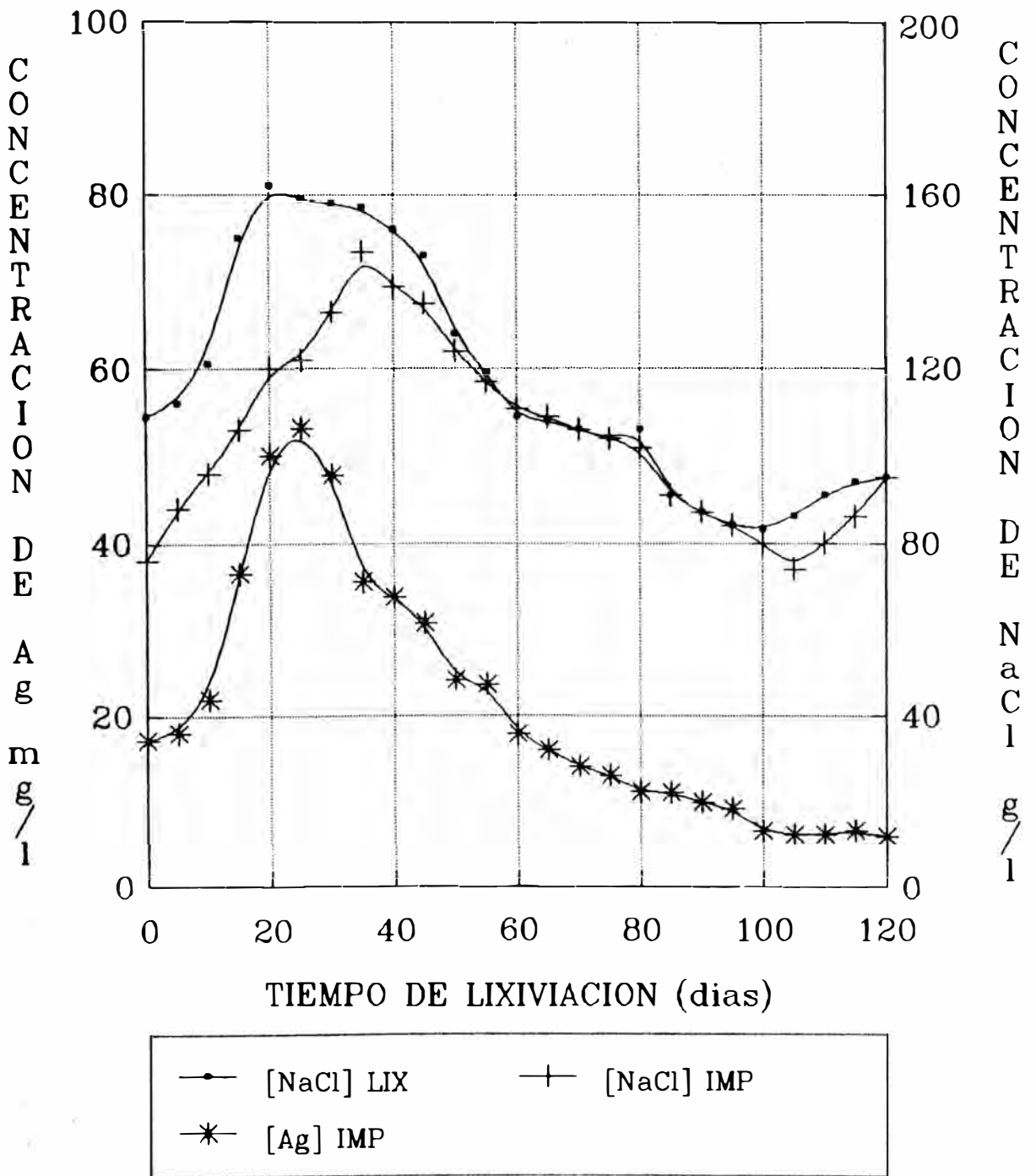


Figura 5.33. Comportamiento de las Concentraciones de Fierro y Acido Libre en la Lixiviación Clorurante de los Sectores APS y PS-B6.

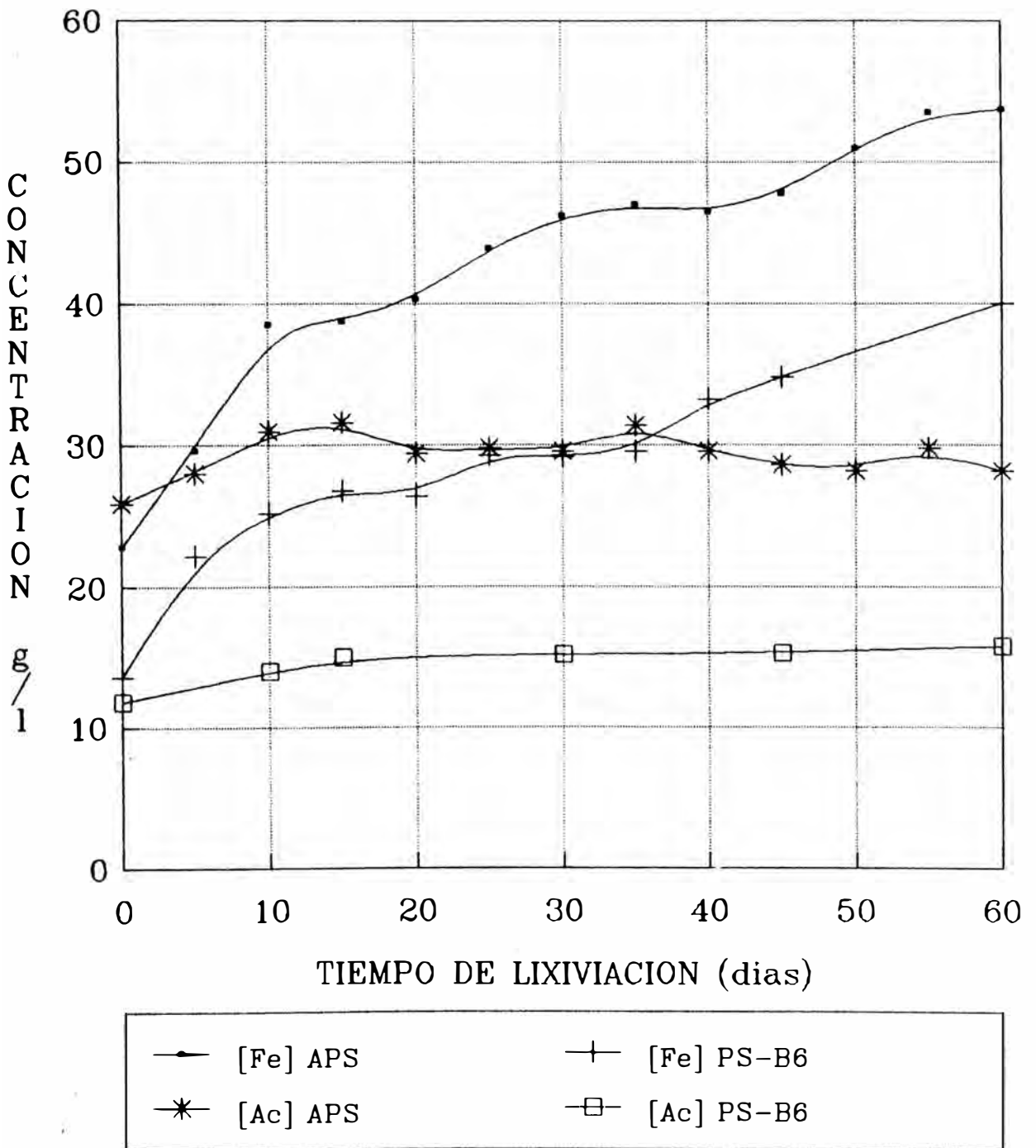




Figura 5.34. Perfil del Flujo de Bleed-off durante la Lixiviación Clorurante del Sector APS.

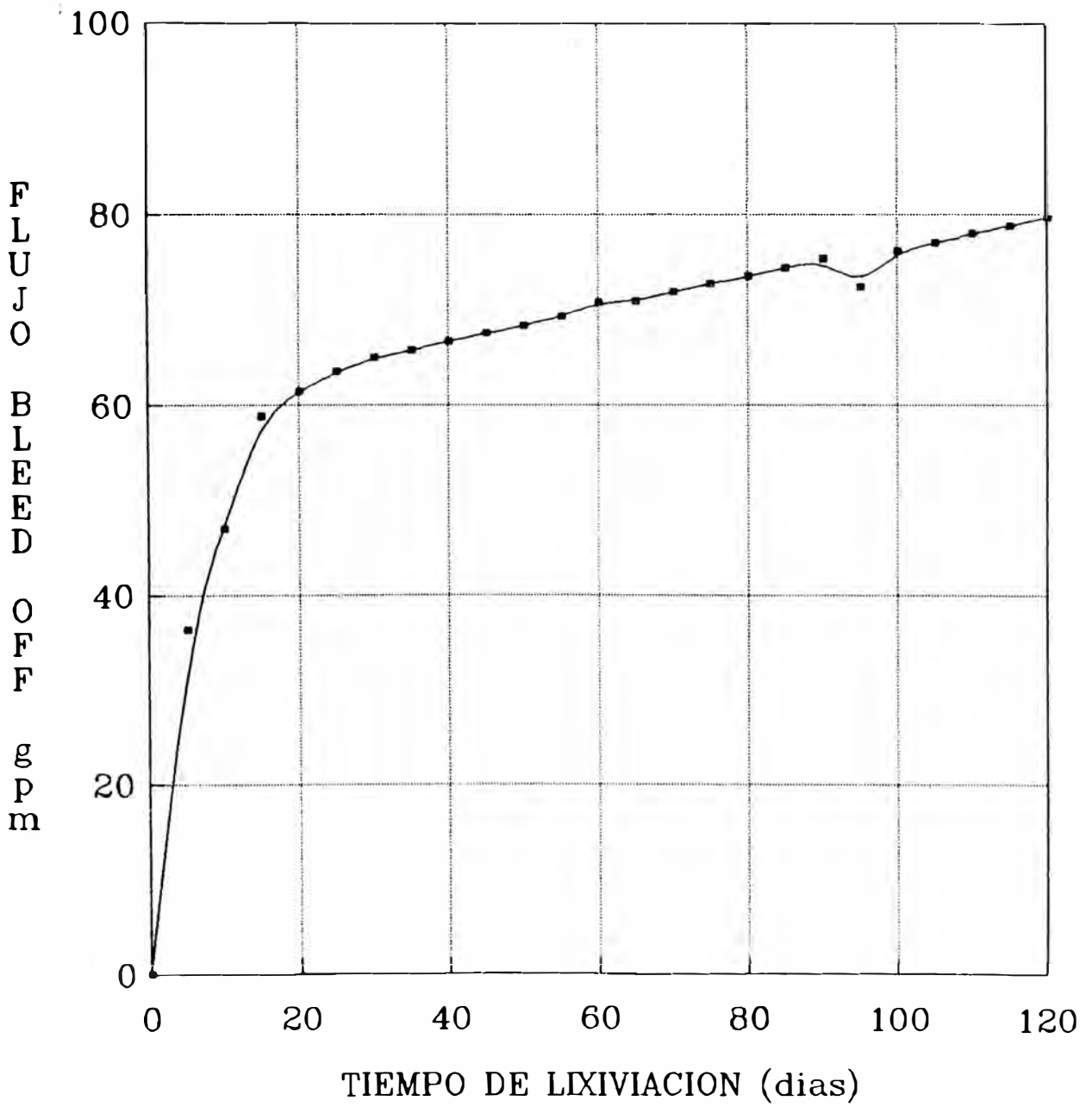
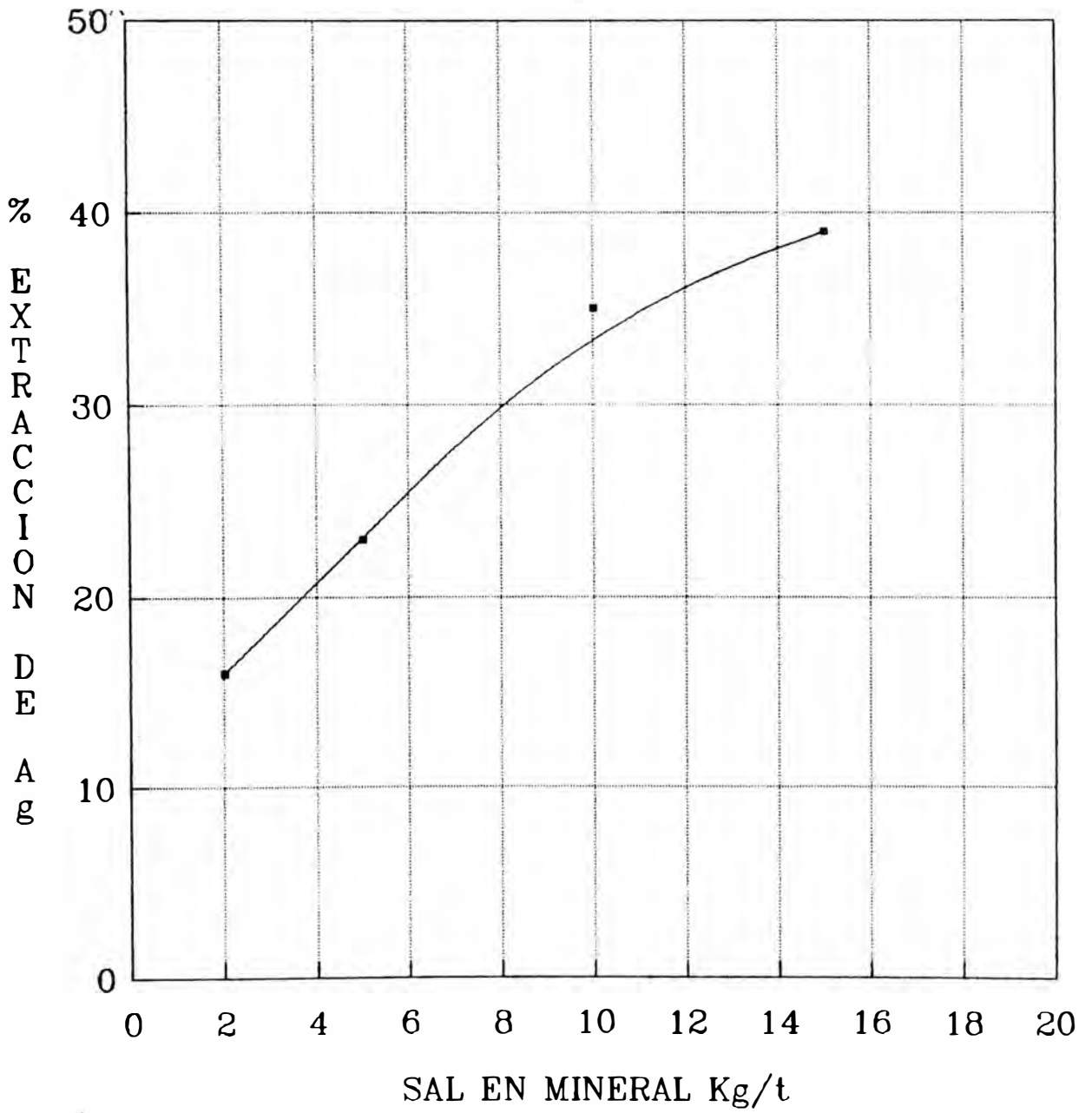


Figura 5.35. Velocidad de Saturación Salina del Mineral versus Extracción de Plata. Datos obtenidos en Pruebas a Nivel de Columnas.



#### **5.4. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE VARIABLES EN LA CEMENTACION DE PLATA Y COBRE EN MEDIO CLORURADO CON CHATARRA DE FIERRO**

El tratamiento hidrometalúrgico de los minerales sulfurados en medio clorurado, involucra la recuperación de los valores disueltos en las soluciones. La cementación es uno de los procesos mas simples y ha sido usado por siglos, para recuperar valores a partir de soluciones diluidas.

En la hidrometalúrgia del cloruro, la cementación con fierro es de aplicación frecuente. Sin embargo, existe muy poca data en la literatura, por tal razón es importante estudiar este proceso mas detalladamente.

Para nuestro caso, es importante realizar un estudio sistemático, simulando condiciones continuas de operación, a fin de obtener datos consistentes en el diseño de los parámetros de la planta.

Por lo expuesto, se ha evaluado la cementación, considerando la influencia de diversas variables en la cinética de cementación de plata y cobre, asi mismo, evaluar los consumos de chatarra, ácido libre y férrico. El objetivo apuntó a desarrollar un modelo matemático global a nivel de laboratorio, para luego con datos obtenidos en planta, desarrollar un modelo válido para condiciones de lixiviación semi-industrial, de aplicación específica pero con posibilidades de aplicación general para medios similares.

## ECUACION DE VELOCIDAD DE REACCION

La ecuación (4.113) puede generalizarse como sigue:

$$\frac{dc}{dt} = -k \frac{A}{V} f(C) = k_T f(C) \quad (5.29)$$

donde  $k$  y  $k_T$  son conocidas como "constante específica de reacción" y "constante de reacción" respectivamente. La dependencia de  $k_T$  a la temperatura, puede expresarse similarmente a  $k$ , con una ecuación equivalente a (4.114).

$$k_T = k_C \exp (E_a/RT) \quad (5.30)$$

La ecuación (5.29) para ser integrada, requiere conocer la forma de la ecuación  $f(C)$ . Por otra lado, el área  $A$  que controla la velocidad de reacción, es determinada por la naturaleza del depósito de superficie. De hecho, al igual que  $A$ , es razonable que  $k_T$  es función de las variables que afectan la estructura del depósito de superficie, que experimentalmente se ha observado que son muchas, incluyendo la variable cuya concentración es  $C$ .

Replanteando la ecuación (5.29), obtendremos la siguiente ecuación:

$$\frac{dc}{dt} = -k_0 g(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (5.31)$$

donde  $X_1, X_2, \dots, X_n$  son variables que afectan el proceso. La determinación teórica de la forma de la ecuación, es prácticamente imposible, por tanto nos limitaremos a deducirla gradualmente, deduciendo ecuaciones del tipo  $g_1(X_1)$ , a partir de datos experimentales.

La ecuación (5.31) puede ser integrada de tal manera de obtener la ecuación siguiente:

$$\ln(C/C_0) = -k_0 h(X_1, X_2, \dots, X_n) t \quad (5.32)$$

donde :  $(\ln C/C_0)/h(X_1, \dots, X_n) = \int_{C_0}^C dC/g(X_1, X_2, \dots, X_n)$

mas aún, si  $n$  representa la eficiencia de cementación, donde  $n=(C_0-C)/C_0$ , la ecuación (5.32) se replanteará del siguiente modo:

$$\ln(1-n) = k_0 h(X_1, X_2, \dots, X_n) t \quad (5.33)$$

Para la determinación experimental de la función  $h(X_1, X_2, \dots, X_n)$ , determinaremos experimentalmente una "constante de reacción  $k$ ", para el estudio de una variable en particular, a partir de datos correlacionados obtenidos de una ecuación del tipo:

$$k = \ln(C/C_0)/t$$

ademas  $k$  se definirá como:

$$k = k_0 h_1(X_1)$$

Luego para nuestro propósito, la ecuación (5.32) puede ser redefinida como sigue:

$$\ln(C/C_0) = - k_0 h(X_1) h(X_2) \dots h(X_n) t \quad (5.34)$$

Lógicamente la ecuación (5.34) podrá deducirse, una vez deducida cada una de las funciones  $h_i(X_i)$  con sus respectivas constantes  $k'_0$ , obteniéndose un  $k_0$  global promedio, que no debe de variar grandemente del determinado experimentalmente al evaluar cualquiera de las variables. Lo dicho, no implica que  $k'_0$  sea cuantitativamente igual o cercano a  $k_0$ .

#### 5.4.1 ESTUDIO A NIVEL DE LABORATORIO

##### **EXPERIMENTAL**

El aparato es mostrado en la Figura 5.36. La solución fue almacenada en un vaso de 4 l(1), calentada con la cocina(2), agitada por el agitador(3). La temperatura se midió con el termómetro(4). La solución fue bombeada desde el vaso por la bomba(5) hacia el tanque precipitador(6) conteniendo chatarra de fierro. Las dimensiones del tanque fue de 3,8 cm de diámetro por 12,5 cm de altura(parte cilíndrica), 6,5 cm de altura(parte cónica).

Se ha usado solución de lavado de la Planta de Lixiviación de Plata de Cerro de Pasco, ajustado en plata según requerimiento. Como agente cementante, se usó chatarra usada en la planta, previamente preparada.

El área específica de esta chatarra fue determinada en 13 cm<sup>2</sup>/g.

La solución cabeza, reporta el siguiente ensaye (g/l, \* mg/l):

Ag*	Cu	Pb*	Zn	Fe/T	Fe(II)	NaCl	Acido L.
32	1,17	21	5,1	49,7	39,2	112,5	29,16

Las condiciones experimentales generales, a menos que se especifique lo contrario, fueron:

Temperatura (T)	: 30 °C
Flujo de solución ( $Q_s$ )	: 150 ml/min
Flujo de aereación ( $Q_a$ )	: 0,1 l/h (consideración para efectos de cálculo siendo el real nulo)
Agitación	: 1200 rpm
Peso de chatarra	: 130 gr aprox. (Carga de chatarra $C_h = 100\%$ )
Volumen/prueba	: 4,0 l
Volumen de muestra	: 50 ml
Concentrac.de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $C_a$ )	: 29,16 g/l
Concentrac.de NaCl ( $C_s$ )	: 112,5 g/l
Concentrac.de Fe <sup>2+</sup> ( $C_{f0}$ )	: 39,2 g/l
Concentrac.de Fe <sup>3+</sup> ( $C_{f1}$ )	: 10,50 g/l
Concentrac.de Ag ( $C_{Ag}$ )	: 28,1 mg/l
Concentrac.de Cu ( $C_{Cu}$ )	: 1,17 g/l

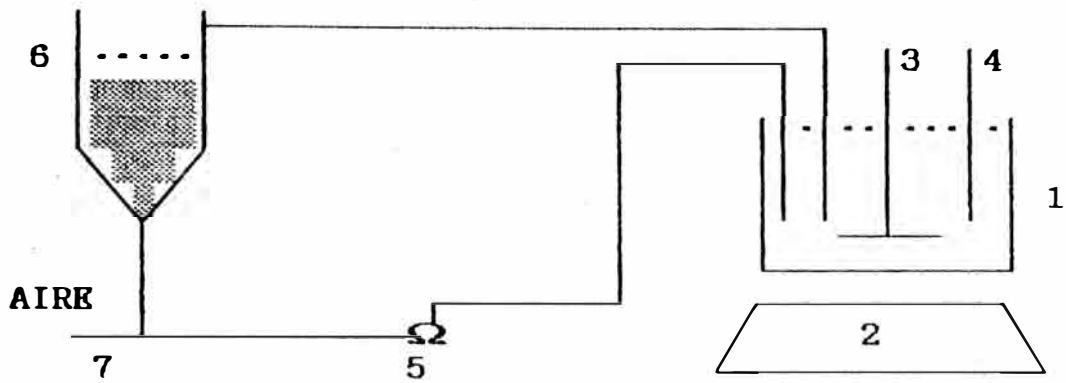
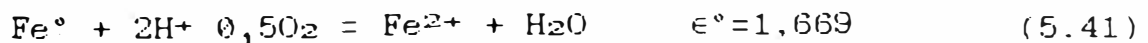
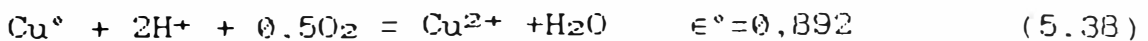
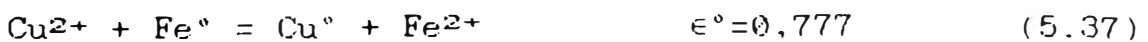
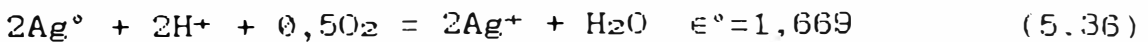


Figura 5.36. Aparato Usado en la Prueba de Cementación

### QUIMICA DE LA CEMENTACION CON FIERRO

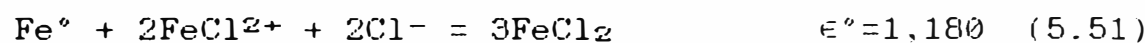
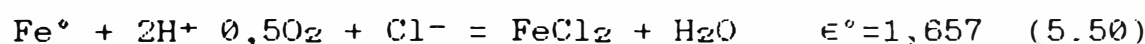
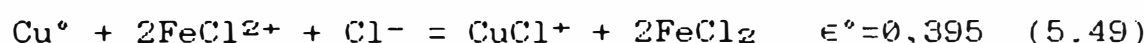
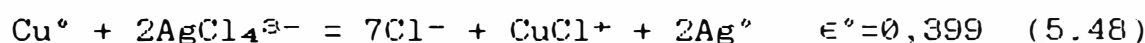
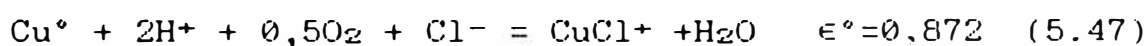
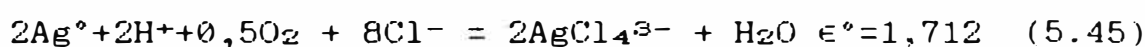
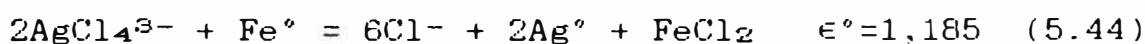
Las reacciones de cementación pueden ser predecidas termodinámicamente en base a los potenciales de electrodo de varias semireacciones involucradas. Un conocimiento de la cinética y mecanismos de las reacciones, es esencial para una eficiente y económica utilización de este proceso.

Las reacciones de cementación para plata y cobre em medios ácidos con chatarra de fierro, posibles termodinámicamente, pueden ser:





La presencia del ion cloruro, modifica la estabilidad termodinámica. Las reacciones de cementación se verán afectadas por la capacidad acomplejante del ion cloruro sobre plata, cobre y fierro, tal como se observa a continuación.



La estabilidad termodinámica de las reacciones (5.45) y (5.46) son favorecidas por presencia de ion cloruro. En todos los casos, se observa un decremento.

Pruebas metalúrgicas realizadas, indican que las reacciones (5.45), (5.47) y (5.50) son cinéticamente muy lentas, sobre todo a bajas temperaturas. Todas las reacciones restantes, compiten paralelamente, sin embargo, las reacciones (5.49) y (5.51) son cinéticamente muy rápidas.

Las reacciones (5.44) y (5.46) son las deseadas y los consumos estequiométricos son 8,05 g de Fe/onza de Ag y 0,88 Kg de Fe/Kg de Cu precipitado respectivamente. En la práctica, para el caso del cobre, el

consumo puede variar de 1,5 a 2,5 Kg de Fe/Kg de Cu, mas aun, en el caso de las soluciones cloruradas de la Planta de Cerro de Pasco, varia de 6 a 13 Kg/Kg de Cu producido. El exceso en los consumos se atribuyen principalmente a las reacciones (5.51) y (5.52), sin embargo, las reacciones (5.48) y (5.49) pueden provocar también un consumo adicional de chatarra de fierro.

En las soluciones de la Planta de Lixiviación de Plata de Cerro de Pasco, las concentraciones de cobre varían de 0,2 a 1 g/l, mientras que las concentraciones de plata varían de 5 a 60 mg/l. En estos rangos de concentraciones, el consumo de chatarra de fierro efectiva para la precipitación, estará representado básicamente por el cobre precipitado.

### **EFEECTO DEL FLUJO DE SOLUCION**

La velocidad de agitación, es un parámetro importante para las reacciones controladas por difusión. Investigaciones previas hallaron que un incremento en la velocidad del cementante relacionado a la solución, incrementa la velocidad de reacción hasta un valor limite, debido al espesor de la capa limite (A.Paulin, 1878).

Se realizaron pruebas experimentales, con la finalidad de evaluar el efecto del flujo de solución. Los valores evaluados fueron 50, 100 y 200 ml/min, manteniendose el resto de las variables a las condiciones experimentales generales. Los resultados se presentan en las Tablas 5.20 y 5.21, y Figura 5.37.

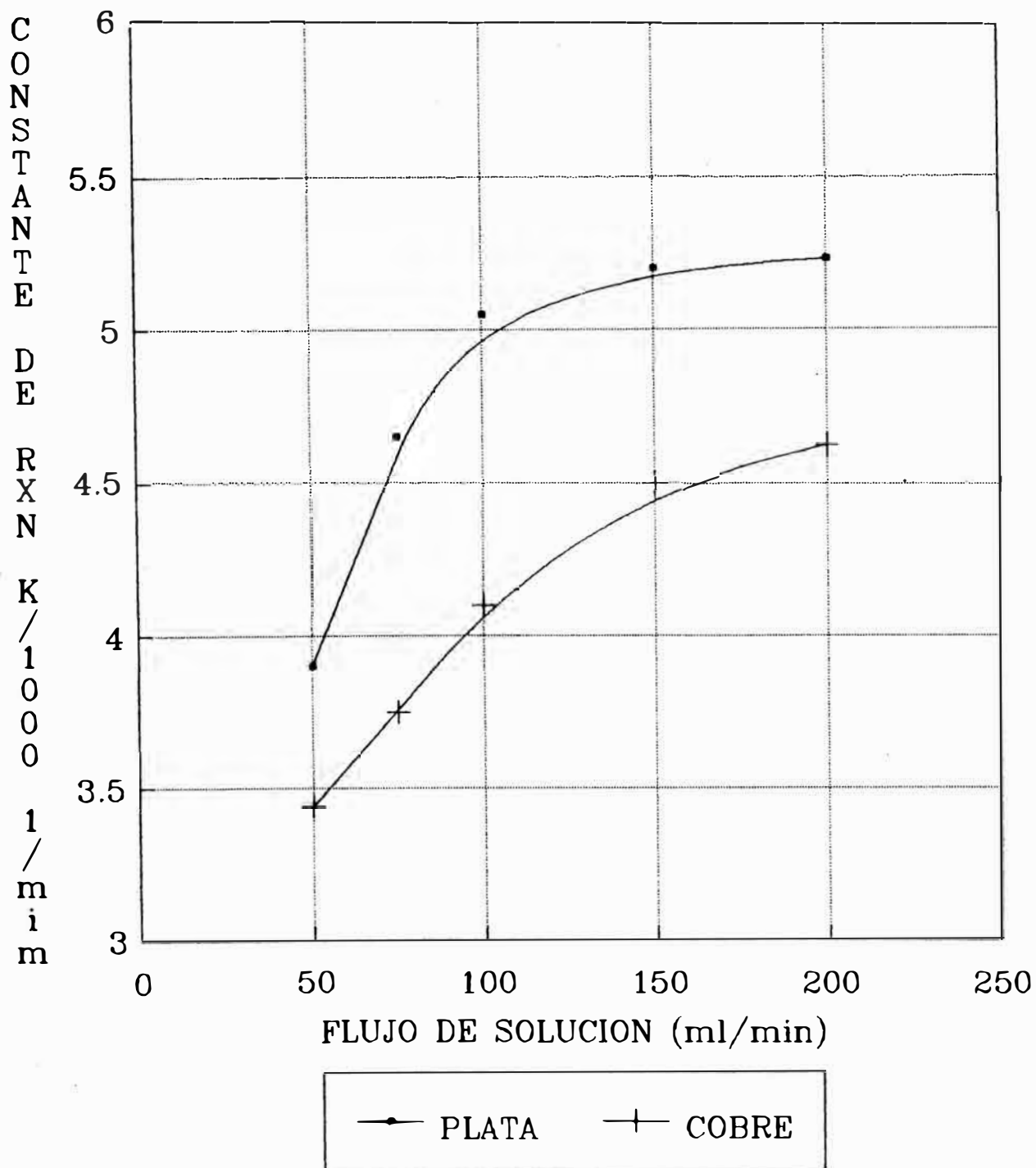
Tabla 5.20. Efecto del Flujo de Solución en la Cinética de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro.

tiempo rxn	FLUJO DE SOLUCION (ml/min)					
	50		100		200	
min	CONCENTRACION ( Ag=mg/l, Cu=g/l )					
	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
0	32.0	1.17	32.0	1.17	32.0	1.17
30	29.6	1.09	28.8	1.07	27.9	1.03
120	20.3	0.77	18.9	0.72	16.0	0.64
300	9.6	0.41	6.8	0.32	6.4	0.28
K*1E-3(mim <sup>-1</sup> )	3.90	3.44	5.06	4.17	5.23	4.62
coef.corr(r)	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Tabla 5.21. Consumos de Chatarra, Férrico y Acido Libre por Cementación a diferentes Flujos de Solución.

Variable Flujo (ml/min)	CONSUMOS					
	CHATARRA DE FIERRO			Fe(III) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
%	Kg/onz	Ag	Kg/Kg	Cu	%	%
50	15.3	7.16	6.74	8.92	13.84	
100	21.1	8.72	8.37	43.38	15.85	
200	19.8	8.11	7.52	55.67	16.59	

Figura 5.37. Influencia del Flujo de Solución en la Velocidad de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro. Medio Clorurado.



Los datos experimentales se ajustan a una recta, cuando se correlacionan  $\log[C/Co]$  versus el tiempo, como se observa en la Tabla 5.20. Luego es evidente, como se verá en todos los casos, que la precipitación de plata y cobre son reacciones de primer orden.

En la figura 5.37, se observa que las constante de reacción de plata y cobre, se incrementan incrementan a medida que se incrementa el flujo de solución, alcanzando un máximo. Estos comportamiento se explica desde que a bajos flujos de solución, la fricción a la chatarra de fierro no es suficiente como para remover el cemento producido, mientras que a altos flujo, el tiempo de residencia es muy pequeña.

La Ecuación  $hi(xi)$  de la ecuación 5.34, se obtiene correlacionando las constantes de reacción versus el flujo de solución. Las ecuaciones resultantes se presentan a continuación; así mismo, se presenta sus correspondientes coeficientes de correlación (r):

$$\text{Ag} : K = 1,7685E-3 * Q_s^{0,2117} \text{ min}^{-1}, r=0,9155 \quad (5.53)$$

$$\text{Cu} : K = 1,5192E-3 * Q_s^{0,2127} \text{ min}^{-1}, r=0,9848 \quad (5.54)$$

El incremento de K con  $Q_s$  es un indicador de que las reacciones toman lugar en un régimen de control por transporte o control mixto; así mismo, los valores de las pendientes 0,2117 y 0,2127 para la plata y cobre respectivamente, está dado para unas condiciones hidrodinámicas particulares (T.Balberyszski, 1985).

De la Tabla 5.21, se deduce que los consumos de chatarra y ácido, no varían apreciablemente con el flujo de solución; sin embargo, se propicia mayor reacción del ion férrico a mayores flujos.

### **INFLUENCIA DEL FLUJO DE AEREACION**

La aereación fue aplicado a nivel semi-industrial, con resultados poco satisfactorios. El objetivo de dicha aplicación fue propiciar un turbulencia a fin de crear superficie reactiva fresca en la chatarra; sin embargo, el inconveniente fue el alto consumo de cementante.

Se realizaron pruebas experimentales, con la finalidad de evaluar el efecto del flujo de aereación. Los valores evaluados fueron 0 (sin aereación), 20 y 30 l/h, manteniéndose el resto de las variables a las condiciones experimentales generales. Los resultados se presentan en las Tablas 5.22 y 5.23, y Figura 5.38.

En la Figura 5.38, se observa que las constantes de reacción de plata y cobre se incrementan apreciablemente al aplicar un flujo de aire de 20 l/h. Posteriores niveles de aereación no incrementan el valor de las constantes. Lógicamente, el aire actúa removiendo el cemento de la superficie de la chatarra e incrementando mayor turbulencia, haciendo más efectiva las reacciones de cementación.

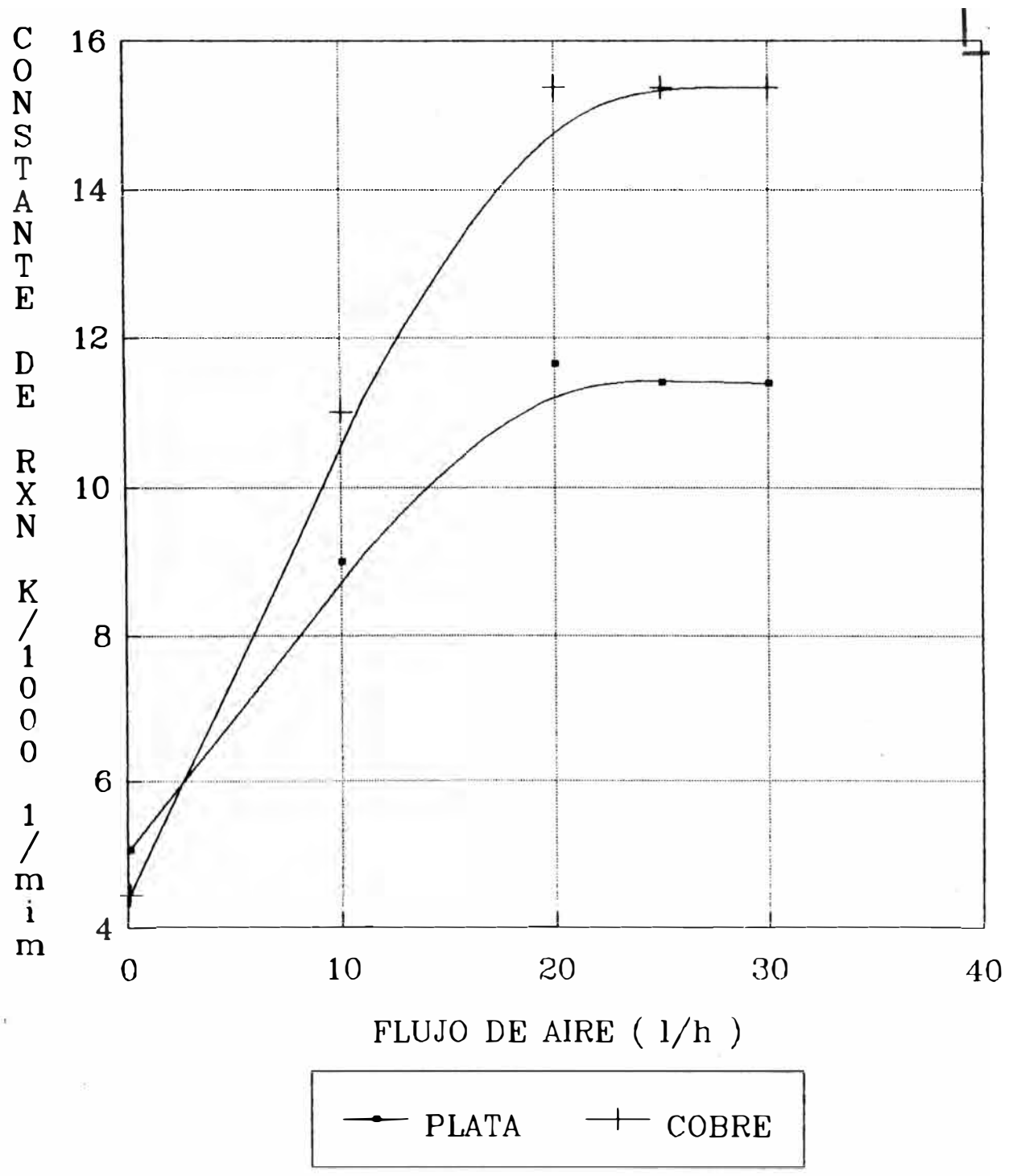
Tabla 5.22. Efecto del Flujo de Aereación en la Cinética de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro.

tiempo rxn	FLUJO DE AEREACION (l/h)					
	0,1		20		30	
min	CONCENTRACION ( Ag=mg/l, Cu=g/l )					
	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
0	32,0	1,17	32,0	1,17	32,0	1,17
30	28,2	1,06	20,3	0,79	20,1	0,79
120	18,2	0,74	4,5	0,19	4,6	0,19
300	6,7	0,30	0,8	0,01	0,9	0,01
K*1E-3(mim <sup>-1</sup> )	5,05	4,44	11,65	15,38	11,39	15,37
coef.corr(r)	0,99	0,99	0,98	0,99	0,97	0,99

Tabla 5.23. Consumos de Chatarra, Férrico y Acido Libre por Cementación a Diferentes Flujos de Aereación.

Variable Flujo (l/h)	CONSUMOS					
	CHATARRA DE FIERRO			Fe(III)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	%	Kg/onz Ag	Kg/Kg Cu	%	%	
0,1	15,8	6,52	6,08	54,11	18,02	
20	19,9	6,63	5,73	72,55	8,60	
30	21,6	7,18	6,20	76,19	11,40	

Figura 5.38. Influencia del Flujo de Aereación en la Velocidad de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Hierro. Medio Clorurado.





La correlación de las constantes cinéticas versus el flujo de aereación, genera las siguientes ecuaciones con sus respectivos coeficientes de correlación (r):

$$\text{Ag} : K = 7.1398\text{E-}3 * Q_a^{0.1491} \text{ min}^{-1}, r=0.9962 \quad (5.55)$$

$$\text{Cu} : K = 7.4769\text{E-}3 * Q_a^{0.2249} \text{ min}^{-1}, r=0.9979 \quad (5.56)$$

De hecho, la aplicación de aereación en el sistema, modifica sustancialmente las condiciones hidrodinámicas, afectando los parámetros de los coeficiente de transferencia de masa, las concentraciones en la superficie e incrementando el área reactiva. Lo anterior modifica sustancialmente la velocidad de cementación, sobre todo para el cobre.

En la Tabla 5.23, se observa que la aereación aplicada al sistema, incrementa sustancialmente el consumo de chatarra; sin embargo, los consumos del ion férrico y del ácido libre, no sufren variaciones apreciables. Luego, el aire además de modificar los parámetros expuestos, estaría favoreciendo el desarrollo de las reacciones 5.50, 5.51 y 5.52; aunque la primera reacción es cinéticamente lenta.

### **EFEECTO DE LA TEMPERATURA**

La velocidad de reacción es función de la temperatura, tal como lo expresa la ecuación 5.30.

Se realizaron pruebas experimentales, con la finalidad de evaluar el efecto de la temperatura. Los valores evaluados fueron 30, 50 y 70 °C, manteniendose el resto de las variables a las condiciones experimentales generales. Los resultados se presentan en las Tablas 5.24 y 5.25, y Figura 5.39.

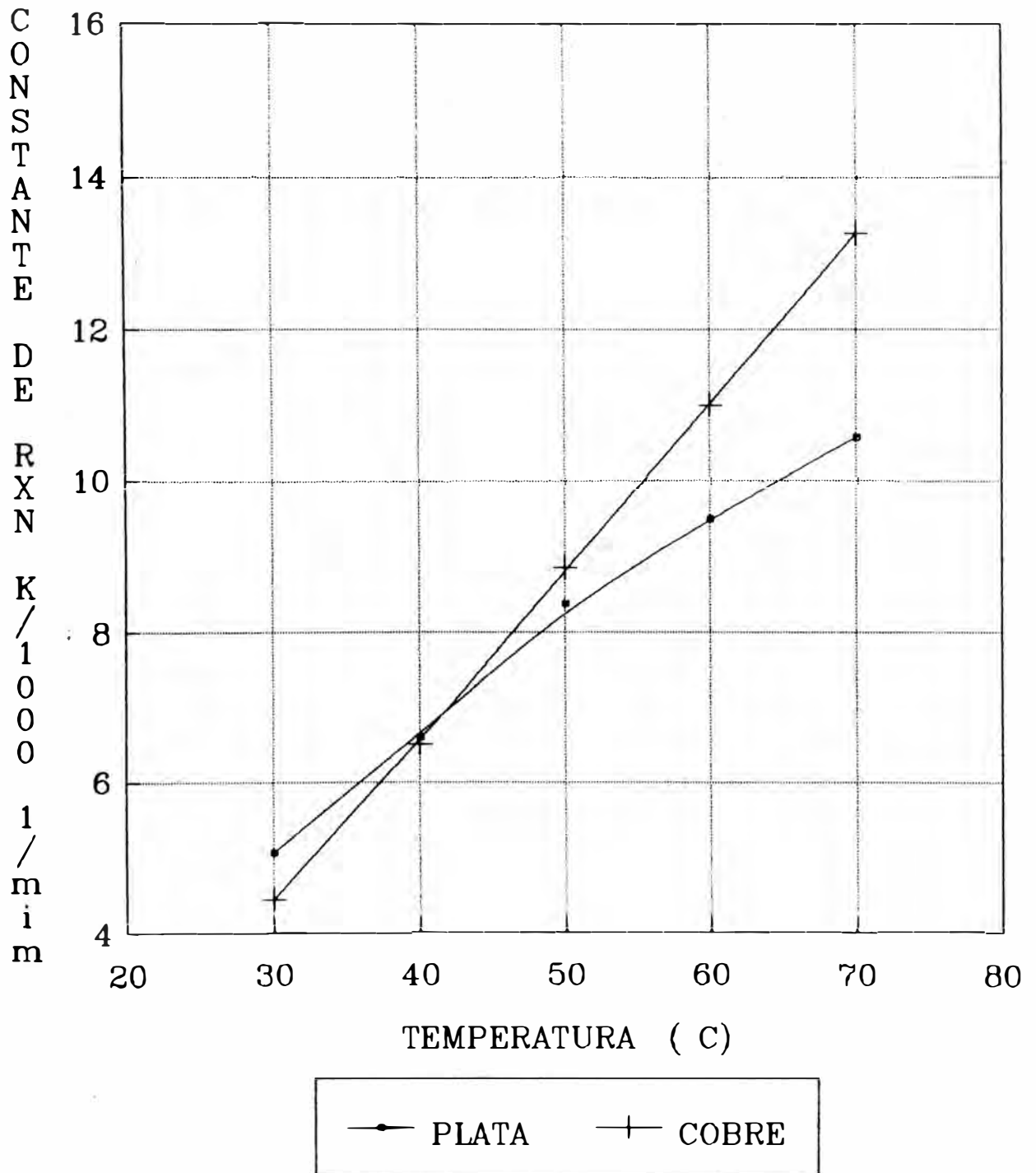
Tabla 5.24. Efecto de la Temperatura en la Cinética de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro.

tiempo rxn	TEMPERATURA (°C)					
	30		50		70	
min	CONCENTRACION ( Ag=mg/l, Cu=g/l )					
	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
0	32,0	1,17	32,0	1,17	32,0	1,17
30	28,2	1,06	26,5	0,98	22,5	0,90
120	18,4	0,74	11,1	0,44	5,9	0,23
300	6,7	0,30	2,4	0,08	1,2	0,02
K*1E-3(mim <sup>-1</sup> )	5,05	4,44	8,37	8,85	10,58	13,26
coef.corr(r)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99

Tabla 5.25. Consumos de Chatarra, Férrico y Acido Libre por Cementación a Diferentes Temperaturas de Cementación.

Variable  Tem. ( °C )	CONSUMOS					
	CHATARRA DE FIERRO				Fe(III)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	%	Kg/onz	Ag	Kg/Kg Cu	%	%
30	15,8	6,52		6,08	54,11	18,02
50	19,7	7,02		6,11	47,29	11,18
70	21,2	7,23		6,24	53,45	11,17

Figura 5.39. Influencia de la Temperatura en la Velocidad de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro. Medio Clorurado.



Las reacciones de cementación de plata y cobre son controladas por difusión, ya que la Energía de Activación fue calculada en 3,75 Kcal/mol y 5,57 Kcal/mol para Ag/Fe y Cu/Fe respectivamente. No se observa cambio en el mecanismo de reacción en el rango estudiado.

En la Figura 5.39, se observa que el incremento de la temperatura, favorece un incremento de las constantes cinéticas de la plata y en mayor grado para cobre, lo cual es lógico observando la ecuación 5.30. Teóricamente es explicado por la teoría de Arrhenius.

La correlación de las constantes de reacción versus temperatura, genera las siguientes ecuaciones con sus respectivos coeficientes de correlación (r):

$$\text{Ag} : K = 2,5509E-4 * T^{0,8823} \text{ min}^{-1}, r=0,9959 \quad (5.57)$$

$$\text{Cu} : K = 0,5449E-4 * T^{1,2961} \text{ min}^{-1}, r=0,9995 \quad (5.58)$$

$$\text{Ag} : K = 3,0909 * \exp(-1933,65 / (T+273)) \text{ min}^{-1}, r=-0,9851$$

.....(5.57A)

$$\text{Cu} : K = 5,6670E+1 * \exp(-2854,37 / (T+273)) \text{ min}^{-1}, r=-,9935$$

.....(5.58A)

Las ecuaciones  $K=K_0 * \exp(E_a/RT)$  para ambos casos se ajustan; sin embargo, los coeficientes de correlación de las ecuaciones 5.57 y 5.58 son mas cercanos a uno; así mismo, por compatibilidad de ajuste con las ecuaciones restantes y la ecuación generalizada presentada mas adelante, se consideraron éstas.

En la Tabla 5.25, se observa que existe un ligero incremento del consumo de chatarra al incrementarse la temperatura; sin embargo, la reacción de consumo del ion férrico no se ve afectada mayormente, mientras que para el ácido, disminuye. Lo anterior implica que la reacción 5.52 es retardada por el incremento de temperatura.

### **EFFECTO DE LA CARGA DE CHATARRA**

Cuando se varia la carga de chatarra, indirectamente se está variando el área específica de reacción, es decir varia A en la ecuación 5.29.

Se realizaron pruebas experimentales, con la finalidad de evaluar el efecto de la carga de chatarra. Los valores evaluados fueron 100, 75 y 50 %, manteniendose el resto de las variables a las condiciones experimentales generales. Los resultados se presentan en las Tablas 5.26 y 5.27, y Figura 5.40.

En la Figura 5.40, se observa que al incrementarse la carga de chatarra, se incrementan las constantes de las reacciones de cementación de plata y cobre, aproximadamente en la misma magnitud. A una carga de 100 %, existirá aproximadamente el doble de área disponible que para 50 %, con lo que queda claro, que a mayor carga, se favorecerá la velocidad de cementación.

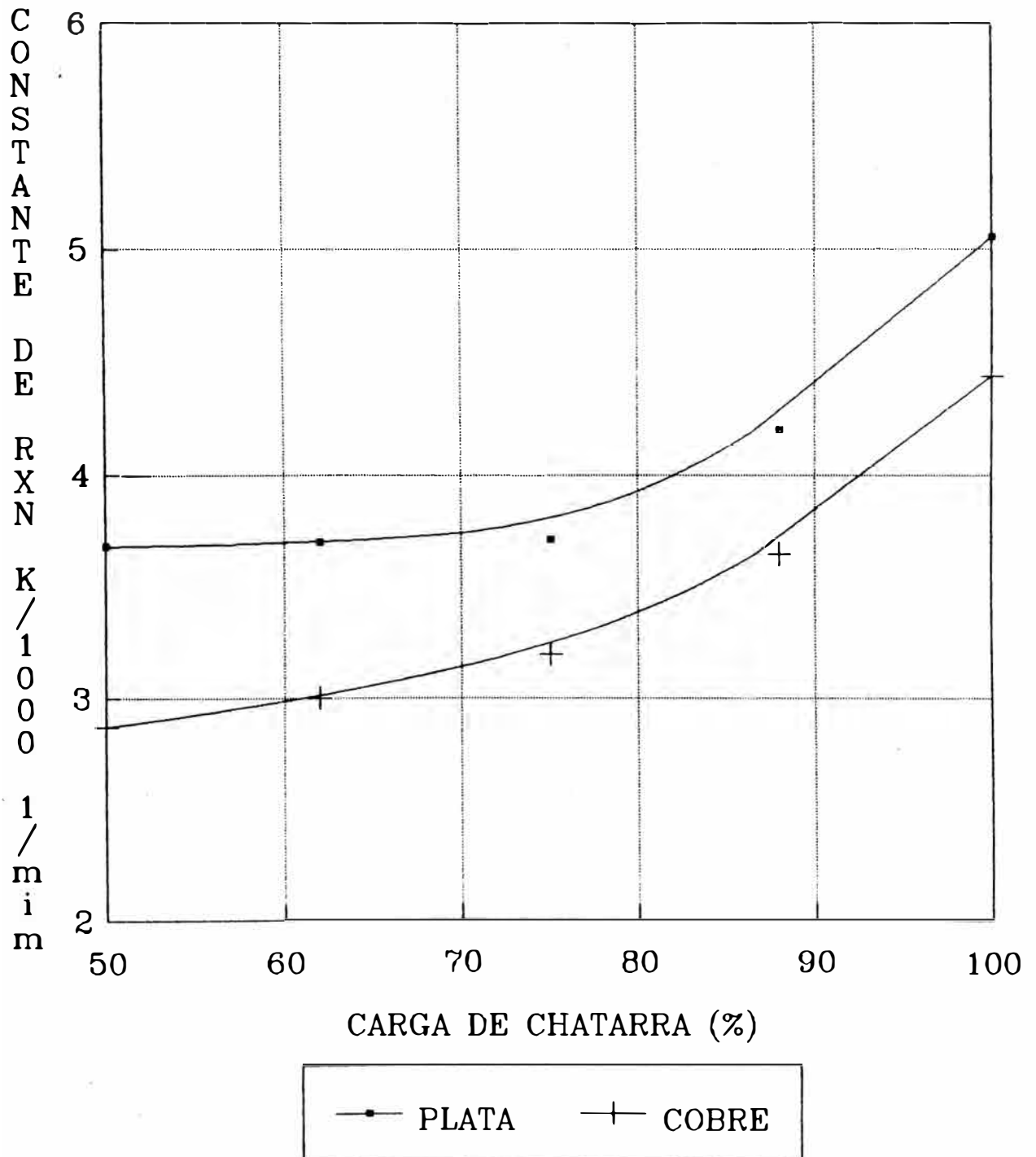
Tabla 5.26. Efecto de la Carga de Chatarra en la Cinética de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro.

tiempo rxn	NIVEL DE CHATARRA (%)					
	100		75		50	
min	CONCENTRACION ( Ag=mg/l, Cu=g/l )					
	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
0	32,0	1,17	32,0	1,17	32,0	1,17
30	28,2	1,06	29,4	1,17	27,6	1,07
120	18,4	0,74	20,8	0,82	20,1	0,84
300	6,7	0,30	10,2	0,45	10,0	0,48
K*1E-3(mim <sup>-1</sup> )	5,05	4,44	3,71	3,20	3,68	2,87
coef.corr(r)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Tabla 5.27. Consumos de Chatarra, Férrico y Acido Libre por Cementación a diferentes Cargas de Chatarra.

Variable Chatarr. ( % )	CONSUMOS				
	CHATARRA DE FIERRO			Fe(III)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	%	Kg/onz Ag	Kg/Kg Cu	%	%
100	15,8	6,52	6,08	54,11	18,02
75	19,2	6,80	6,62	39,45	5,77
50	25,0	5,97	6,11	16,31	5,66

Figura 5.40. Influencia de la Carga de Chatarra en la Velocidad de Cementación de Plata Y Cobre con Chatarra de Fierro. Medio Clorurado.



La correlación de las constantes de reacción versus la carga de chatarra, genera las siguientes ecuaciones con sus respectivos coeficientes de correlación (r):

$$\text{Ag} \quad K - 2,5508E-3 * \text{EXP}(6,3295E-3 * C_h) \text{ min}^{-1}, \quad r=0,8771$$

(5.59)

$$\text{Cu} \quad K - 1,7888E-3 * \text{EXP}(8,7269E-3 * C_h) \text{ min}^{-1}, \quad r=0,9606$$

(5.60)

En la Tabla 5.27, se observa que a mayor carga de chatarra, el consumo de ésta disminuye; así mismo, se incrementan los consumos del ion férrico y ácido. Lo anterior implica que cuando se tiene poca chatarra, las reacciones de cementación son mas efectivas, e involucran menor actividad de las reacciones 5.51 y 5.52.

#### **EFEECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE PLATA**

La concentración inicial de plata en la solución, tiene influencia en las características del precipitado, y así en la velocidad de reacción. Sin embargo, en las soluciones cloruradas de la planta, las concentraciones de plata no sobrepasan los 60 mg/l; a estos niveles, el precipitado de plata será muy pequeño, siendo probablemente su influencia en las características mencionadas, despreciable.

Se realizaron pruebas experimentales, con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración



inicial de plata. Los valores evaluados fueron 7,8; 28,1 y 53,7 mg/l, manteniéndose el resto de las variables a las condiciones experimentales generales. Los resultados se presentan en las Tablas 5.28 y 5.29, y Figura 5.41.

En la Figura 5.41, se observa que a mayores concentraciones iniciales de plata, las constantes de reacción son mayores, sobre todo para la plata. Sabemos que al incrementarse la concentración del ion plata en la ecuación de Nerst de la reacción de cementación, termodinámicamente se incrementa el potencial químico, haciendo más probable dicha reacción; por otro lado, basado en el control difusional de las reacciones de cementación, una mayor concentración en el bulk de la solución, favorecerá una mayor difusión, con el consiguiente incremento de la velocidad de reacción. Lógicamente lo anterior explica el comportamiento de la plata; sin embargo, bajo algún mecanismo, también el cobre es cinéticamente favorecido.

El comportamiento aparentemente inexplicable del cobre, puede deberse a que la plata actúa modificando la movilidad iónica del cobre, de tal modo que facilite la difusión. También (Tabla 5.29), existe mayor cantidad de ácido residual, a mayores concentraciones de plata, lo que estaría originando un incremento en la actividad del medio.

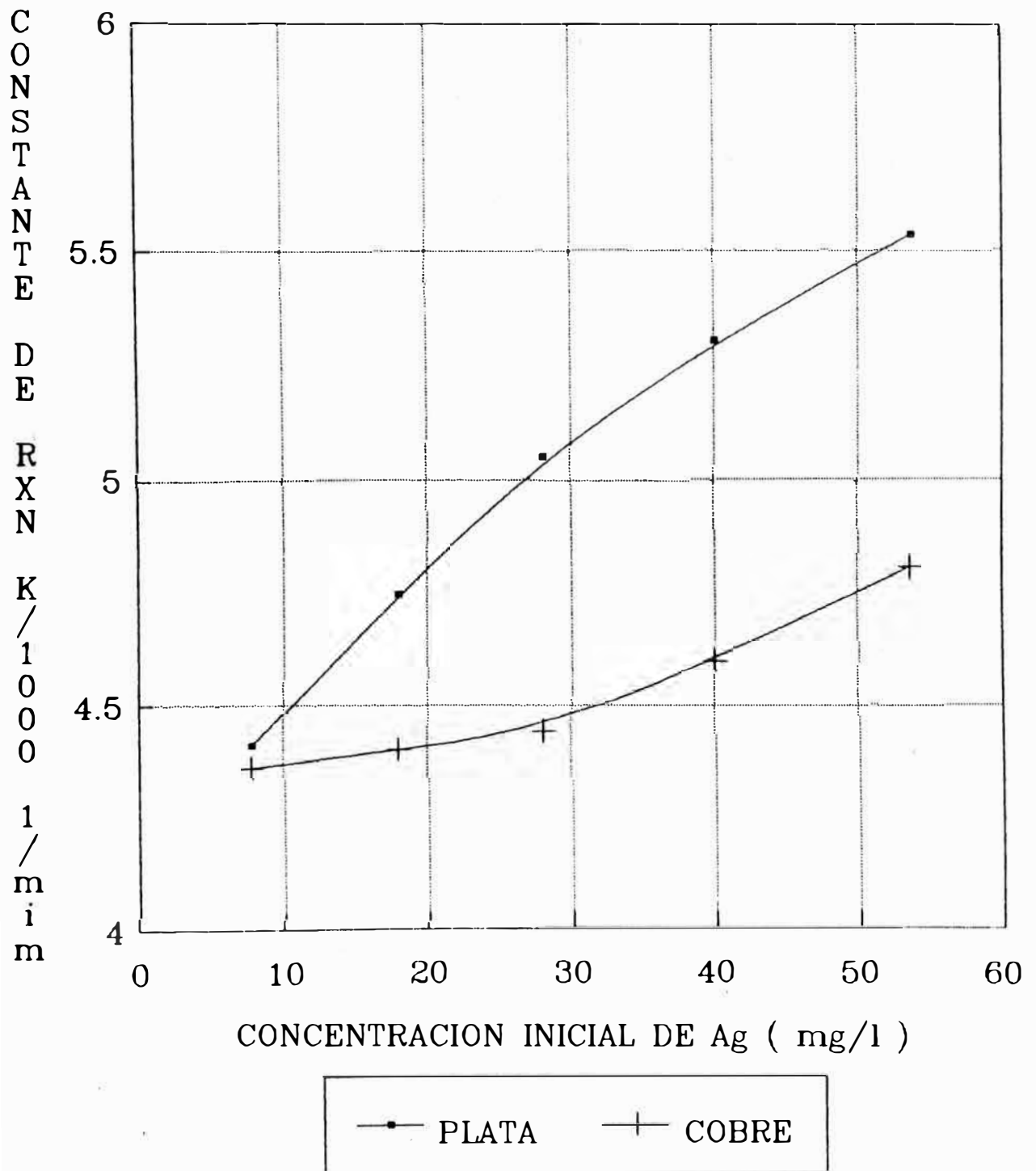
Tabla 5.28. Efecto de la Concentración Inicial de Plata en la Cinética de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro.

tiempo rxn	CONCENTRACION INICIAL DE PLATA (mg/l)					
	7,8		28,1		53,7	
min	CONCENTRACION ( Ag=mg/l, Cu=g/l )					
	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
0	7,8	1,17	28,1	1,17	53,7	1,17
30	6,5	0,99	17,7	0,75	37,9	0,85
120	3,5	0,52	10,7	0,49	24,1	0,25
300	1,6	0,21	4,1	0,18	6,9	0,17
K*1E-3(mim <sup>-1</sup> )	4,41	4,36	5,05	4,44	5,53	4,81
coef.corr(r)	0,99	0,99	0,97	0,98	0,99	0,84

Tabla 5.29. Consumos de Chatarra, Férrico y Acido Libre por Cementación a diferentes Concentraciones Iniciales de Plata.

Variable	CONSUMOS					
	CHATARRA DE FIERRO			Fe(III)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	(mg/l)	%	Kg/onz Ag	Kg/Kg Cu	%	%
7,8	16,4		17,96	6,90	69,68	21,53
28,1	15,8		6,52	6,08	54,11	18,02
53,7	16,2		4,21	6,40	65,67	11,91

Figura 5.41. Influencia de la Concentración Inicial de Plata en la Velocidad de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Hierro. Medio Clorurado.



La correlación de las constantes de reacción versus la concentración inicial de plata, genera las siguientes ecuaciones con sus respectivos coeficientes de correlación (r):

$$\text{Ag} : K = 3,4662\text{E-}3 * C_{\text{Ag}}^{0,1157} \text{ min}^{-1}, r=0,9973 \quad (5.61)$$

$$\text{Cu} : K = 4,2465\text{E-}3 * \text{EXP}(2,1822\text{E-}3 * C_{\text{Ag}}) \text{ min}^{-1}, r=0,9605$$

.....(5.62)

En la Tabla 5.29, se observa que los consumos de chatarra y férrico no son afectados mayormente. Sin embargo, el consumo de ácido libre disminuye ligeramente al incrementarse la concentración de plata.

#### **EFFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE COBRE**

Bajo las concentraciones de cobre evaluadas, es posible esperar la influencia de la precipitación de cobre en las características del precipitado. El incremento de la concentración inicial de cobre, decrementaría la velocidad de reacción. La precipitación de cobre sobre la superficie de fierro reduce el área disponible para descarga de los iones electropositivos. A una baja concentración de cobre en la solución, se forma un precipitado poroso que puede ser removido fácilmente de la superficie del fierro y así incrementar el área de reacción disponible. El incremento de la concentración de cobre favorece la formación de un precipitado compacto y fuertemente adherido, reduciendo el área de reacción disponible. En medio clorurado, hasta concentraciones de 2 g/l de

cobre. la velocidad de cementación de cobre se incrementa; a partir del cual, decrece (A.Paulin, 1978)

Se realizaron pruebas experimentales, con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración inicial de cobre. Los valores evaluados fueron 0,25; 0,56 y 1,17 g/l, manteniéndose el resto de las variables a las condiciones experimentales generales. Los resultados se presentan en las Tablas 5.30 y 5.31, y Figura 5.42.

Tabla 5.30. Efecto de la Concentración Inicial de Cobre en la Cinética de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro.

tiempo rxn	CONCENTRACION INICIAL DE COBRE (g/l)					
	0,25		0,56		1,17	
min	CONCENTRACION ( Ag=mg/l, Cu=g/l )					
	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
0	32,0	0,25	32,0	0,56	32,0	1,17
30	28,7	0,24	28,2	0,52	28,2	1,06
120	19,6	0,18	18,0	0,36	18,4	0,74
300	9,0	0,10	7,2	0,12	6,7	0,32
K*1E-3(mim <sup>-1</sup> )	4,11	3,04	4,59	3,70	5,05	4,44
coef.corr(r)	0,99	0,99	0,97	0,98	0,99	0,84

Figura 5.42. Influencia de la Concentración Inicial de Cobre en la Velocidad de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Hierro. Medio Clorurado.

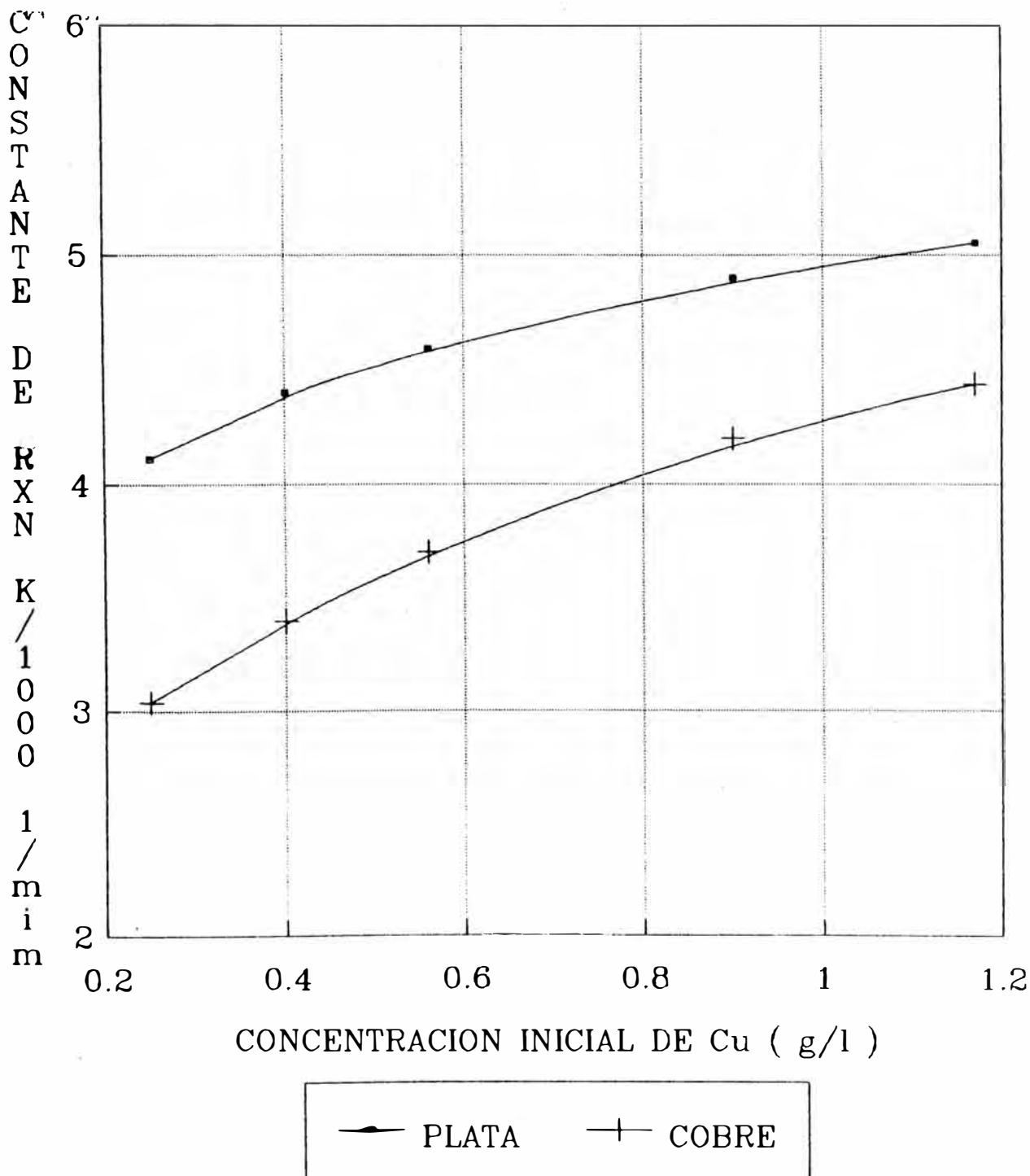


Tabla 5.31. Consumos de Chatarra, Férrico y Acido Libre por Cementación a diferentes Concentraciones Iniciales de Cobre.

Variable		CONSUMOS			
[Cu] (g/l)	%	CHATARRA DE FIERRO Kg/onz Ag	Kg/Kg Cu	Fe(III) %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %
0,25	7,0	5,70	7,10	62,10	20,20
0,56	9,2	6,10	6,57	57,10	19,01
1,17	15,82	6,52	6,08	54,11	18,02

En la Figura 5.42, se observa que al incrementarse la concentración inicial de cobre en la solución, las constantes de reacción de cementación de la plata y el cobre se incrementa aproximadamente en la misma magnitud. Similar al caso de la influencia de la concentración inicial de plata, a mayores concentraciones de cobre, el gradiente de concentraciones será mayor, haciendo posible mayor difusión de los iones cobre hacia el área anódica; así mismo, no se observa interferencia del precipitado, confirmandose que el cemento formado está débilmente adherido a la chatarra, con lo que su efecto de reducción del área reactiva es nulo. Respecto al comportamiento de la constante de la plata, la movilidad ionica de incrementarse, a causa de

mayor actividad iónica del férrico y ácido (ver consumos de férrico y ácido en la Tabla 5.31); así mismo, éstos, a mayor concentración, incrementarán el potencial oxidante del medio, favoreciendo mayor actividad en la superficie de la chatarra.

La correlación de las constantes de reacción versus la concentración inicial de cobre, genera las siguientes ecuaciones con sus respectivos coeficientes de correlación (r):

$$\text{Ag} \quad K - 4,9501E-3 * C_{Cu}^{0,1335} \text{ min}^{-1}, r=0,9999 \quad (5.63)$$

$$\text{Cu} \quad K - 4,2700E-3 * C_{Cu}^{0,2454} \text{ min}^{-1}, r=0,9999 \quad (5.64)$$

En la Tabla 5.31, se observa que se incrementa el consumo de chatarra a mayores concentraciones de cobre, pero la relación Kg fierro/Kg Cu cementado, disminuye; así mismo, los consumos de férrico y ácido, disminuyen. Luego se concluye que a mayores concentraciones de cobre, la precipitación es más efectiva, es decir que la reacción 5.46 actúa con menor interferencia de las reacciones 5.50 y 5.52.

### EFFECTO DE LA CONCENTRACION DEL ION FERRICO

El ion férrico es un oxidante fuerte, por tanto es de esperar un incremento grande del potencial oxidante del medio, favoreciendo mayor actividad en la superficie de la chatarra.

Se realizaron pruebas experimentales, con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración del ion férrico. Los valores evaluados fueron 10,50; 16,23



y 19.30 g/l, manteniéndose el resto de las variables a las condiciones experimentales generales. Los resultados se presentan en las Tablas 5.32 y 5.33, y Figura 5.43.

En la Figura 5.43, se observa que las constantes de reacción se incrementan, a medida que crece la concentración del férrico en la solución. Para el caso de la constante de la plata, este crecimiento tiene un máximo en 15 g/l de  $\text{Fe}^{3+}$ . El potencial oxidante del medio se incrementa, debido a la presencia de mayor concentración de ion férrico, incrementando la actividad reactiva en la superficie de la chatarra y originado que las reacciones de cementación de plata y cobre sean favorecidas. Aparentemente, la reacción 5.49 no está ocurriendo, pero en realidad, bajo condiciones de concentración alta de férrico, la reacción 5.46 toma lugar muy rápidamente, generando mayor precipitación efectiva de cobre. Respecto al comportamiento de la constante de reacción de cementación de plata, a mayores concentraciones de 15 g/l de  $\text{Fe}^{3+}$ , por algún mecanismo se estaría perjudicando la velocidad de difusión de los iones plata hacia el seno de la superficie de la chatarra, sin perjudicar la difusión de los iones cobre; aparentemente a partir de esta concentración, está ocurriendo mayor formación de precipitado, lo que estaría implicando específicamente que solo la movilidad de los iones clorurados de plata estarían afectados, probablemente por su mayor tamaño.

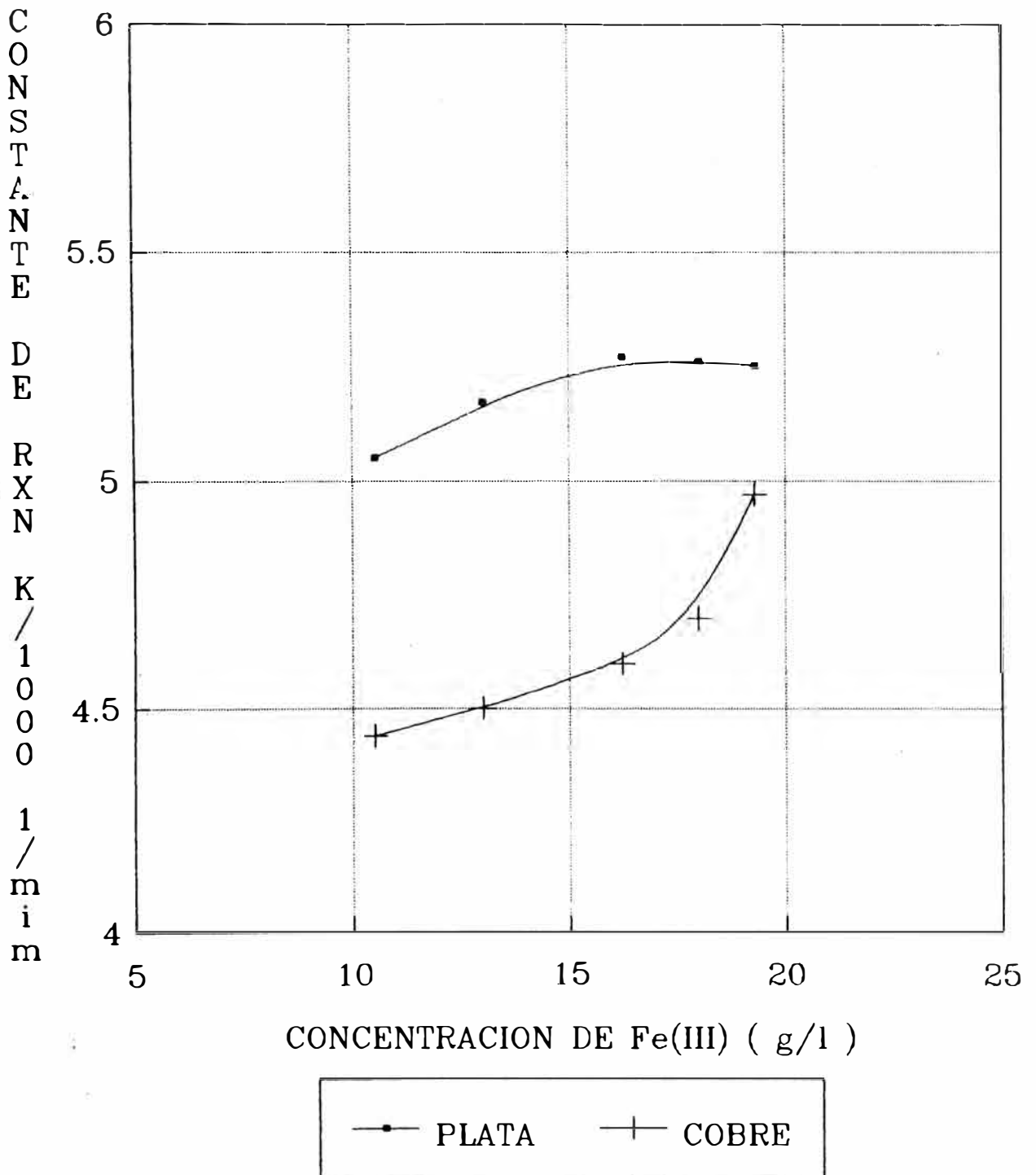
Tabla 5.32. Efecto de la Concentración de Fe(III) en la Cinética de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro

tiempo rxn	CONCENTRACION DE FERRICO (g/l)					
	10,50		16,23		19,30	
min	CONCENTRACION ( Ag=mg/l, Cu=g/l )					
	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
0	32,0	1,17	32,0	1,17	32,0	1,17
30	28,2	1,06	27,6	0,94	27,0	0,99
120	18,4	0,74	15,6	0,61	15,5	0,60
300	6,7	0,30	6,2	0,28	6,2	0,25
K*1E-3(mim <sup>-1</sup> )	5,05	4,44	5,27	4,60	5,25	4,97
coef.corr(r)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Tabla 5.33. Consumos de Chatarra, Férrico y Acido Libre por Cementación a Diferentes Concentraciones de Férrico.

Variable [Fe <sup>3+</sup> ] (g/l)	CONSUMOS				
	%	CHATARRA DE FIERRO		Fe(III)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Kg/onz Ag	Kg/Kg Cu	%	%
10,50	15,8	6,52	6,08	54,11	18,02
16,23	28,8	11,64	10,85	95,50	41,57
19,30	37,0	14,91	13,41	74,47	69,47

Figura 5.43. Influencia de la Concentración del Ion Férrico en la Velocidad de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro. Medio Clorurado.



La correlación de las constantes de reacción versus la concentración del ion férrico, genera las siguientes ecuaciones con sus respectivos coeficientes de correlación (r):

$$\text{Ag} \quad K = 4.2909\text{E-}3 * C_{\text{Fe}}^{0.0704} \text{ min}^{-1}, \quad r=0.9357 \quad (5.65)$$

$$\text{Cu} \quad K = 3.8822\text{E-}3 * \text{EXP}(1.1969\text{E-}2 * C_{\text{Fe}}) \text{ min}^{-1}, \quad r=0.9270$$

.....(5.66)

En la Tabla 5.33, se observa que el consumo de chatarra en términos de % y Kg chatarra/Kg de Cu precipitado, se incrementa apreciablemente al aumentar la concentración de férrico en la solución; así mismo, se observa mayor consumo de ácido y férrico. Como era de esperar, la reacción 5.51 participa activamente, favoreciendo también que la reacción 5.52 tome lugar activamente.

### **EFEECTO DE LA CONCENTRACION DE ACIDO LIBRE**

Al igual que el férrico, el ácido actúa como un oxidante, de actividad medianamente fuerte. En la práctica, en medio sulfatado, el incremento de la acidez, incrementa la velocidad de cementación de cobre; este comportamiento es explicado por la remoción efectiva de superficies inactivas por acción de altas concentraciones de ácido, así mismo, el precipitado de cobre sobre fierro es más débil en soluciones ácidas, es decir que se forma un precipitado más poroso probablemente causado por la evolución de hidrógeno

gaseoso sobre la superficie del fierro. Sin embargo, en medio clorurado, se observa un fuerte decremento de la velocidad de reacción a altas concentraciones de ácido; este comportamiento puede ser explicado por la indeseable reacción paralela de disolución del cemento de cobre por acción del ácido clorhídrico (Slobodjonac, 1988 y Balberyszski, 1973).

Se realizaron pruebas experimentales, con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración del ácido libre. Los valores evaluados fueron 10,32; 29,16 y 55,06 g/l, manteniéndose el resto de las variables a las condiciones experimentales generales. Los resultados se presentan en las Tablas 5.34 y 5.35, y Figura 5.44.

En la Figura 5.44, se observa que a mayores concentraciones de ácido, las constantes de las reacciones de cementación de plata y sobre todo de cobre, son fuertemente perjudicadas. Para el caso del cobre, la reacción 5.47 estaría actuando activamente compitiendo con la reacción 5.46 a mayores concentraciones de ácido en la solución. Mientras que en el caso de la plata, aparentemente se activa la reacción 5.45; así mismo, observando las Tablas 5.12 al 5.17, a concentraciones medianas de cloruro, el coeficiente de actividad del medio decrece al incrementarse la concentración de ácido, reduciendo la actividad de los iones.

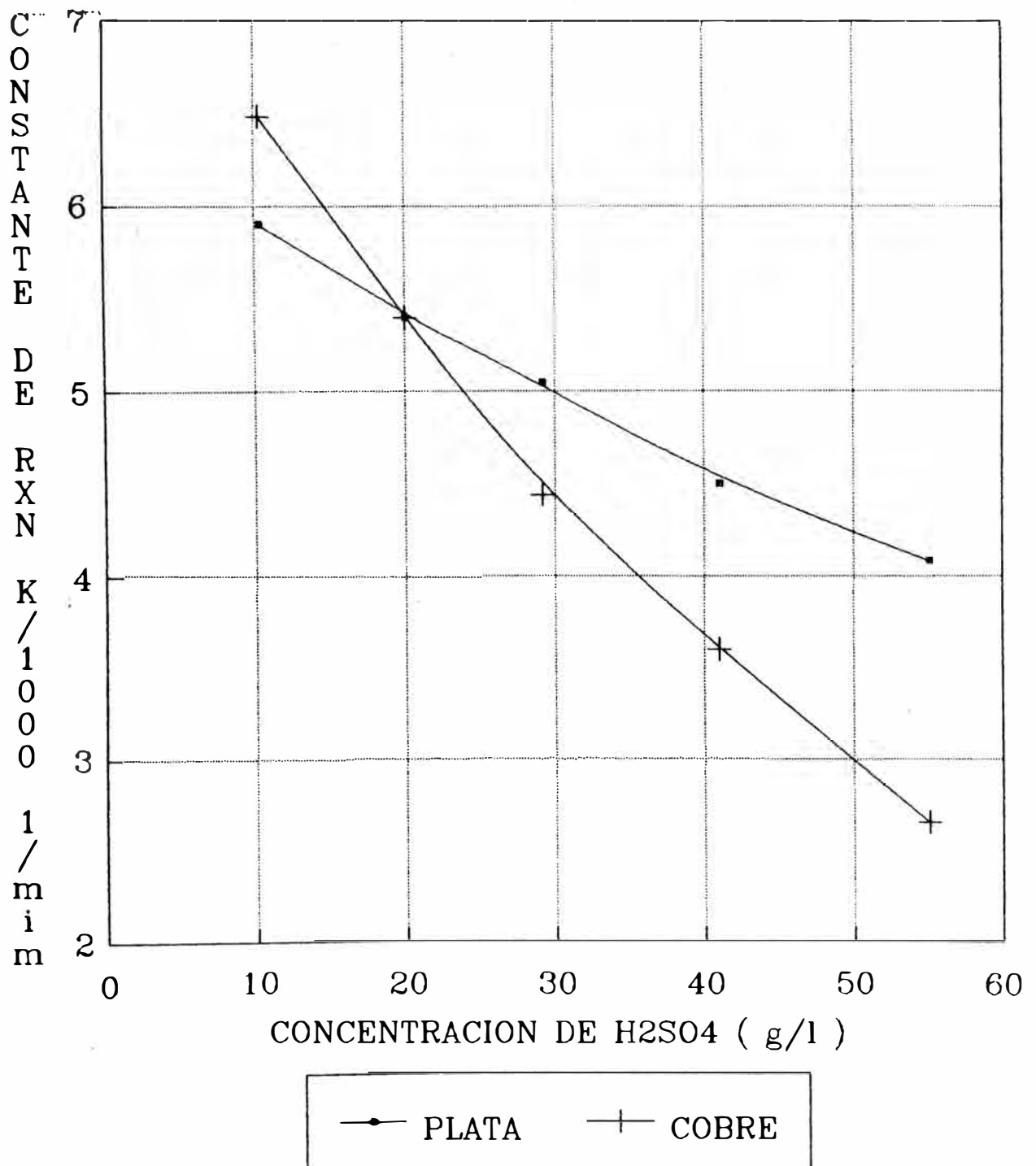
Tabla 5.34. Efecto del Concentración de Acido Libre en la Cinética de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro.

tiempo rxn	CONCENTRACION DE ACIDO LIBRE (g/l)					
	10,32		29,16		55,06	
	CONCENTRACION ( Ag=mg/l, Cu=g/l )					
min	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
0	32,0	1,17	32,0	1,17	32,0	1,17
30	26,6	1,01	28,2	1,06	29,1	1,12
120	14,7	0,62	18,4	0,74	19,8	0,86
300	5,0	0,24	6,7	0,30	9,0	0,57
K*1E-3(mim <sup>-1</sup> )	5,90	6,48	5,05	4,44	4,08	2,65
coef.corr(r)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Tabla 5.35. Consumos de Chatarra, Férrico y Acido Libre por Cementación a diferentes Concentraciones de Acido Libre.

Variable	CONSUMOS					
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g/l)	%	CHATARRA DE FIERRO Kg/onz Ag	Fe(III) %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Kg/Kg Cu	
10,32	14,2	5,01	5,90	33,63	32,39	
29,16	15,8	6,52	6,08	54,11	18,02	
55,06	17,6	7,14	6,25	59,58	12,15	

Figura 5.44. Influencia de la Concentración de Acido Libre en la Velocidad de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro. Medio Clorurado.



La correlación de las constantes de reacción versus la concentración de ácido libre, genera las siguientes ecuaciones con sus respectivos coeficientes de correlación (r):

$$\text{Ag : } K = 6,4234E-3 \cdot \exp(-8,2439E-3 \cdot C_A) \text{ min}^{-1}, \quad r = -1,0000$$

.....(5.67)

$$\text{Cu : } K = 7,9594E-3 \cdot \exp(-1,9982E-2 \cdot C_A) \text{ min}^{-1}, \quad r = -0,9999$$

.....(5.68)

En la Tabla 5.35, se observa que los consumos de chatarra, férrico y ácido libre (en g/l) se incrementan a altas concentraciones de ácido libre. Se concluye que las reacciones 5.51 y 5.52 participan activamente.

### **EFEECTO DE LA CONCENTRACION DE ION FERROSO**

Observando los resultados de las Tablas 5.12, 5.13, 5.15 y 5.16, altas concentraciones del ion ferroso reducen fuertemente los valores de los coeficientes de actividad media del NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Así mismo a mayores concentraciones de ferroso, por la ley de acción de masas, el equilibrio de las reacciones 5.44, 5.46, 5.50, 5.51 y 5.52 se desplazará hacia la izquierda.

Se realizaron pruebas experimentales, con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración del ion ferroso. Los valores evaluados fueron 14,7; 39,2 y 51,5 g/l, manteniéndose el resto de las variables a las condiciones experimentales generales. Los resultados se presentan en las Tablas 5.36 y 5.37, y Figura 5.45.



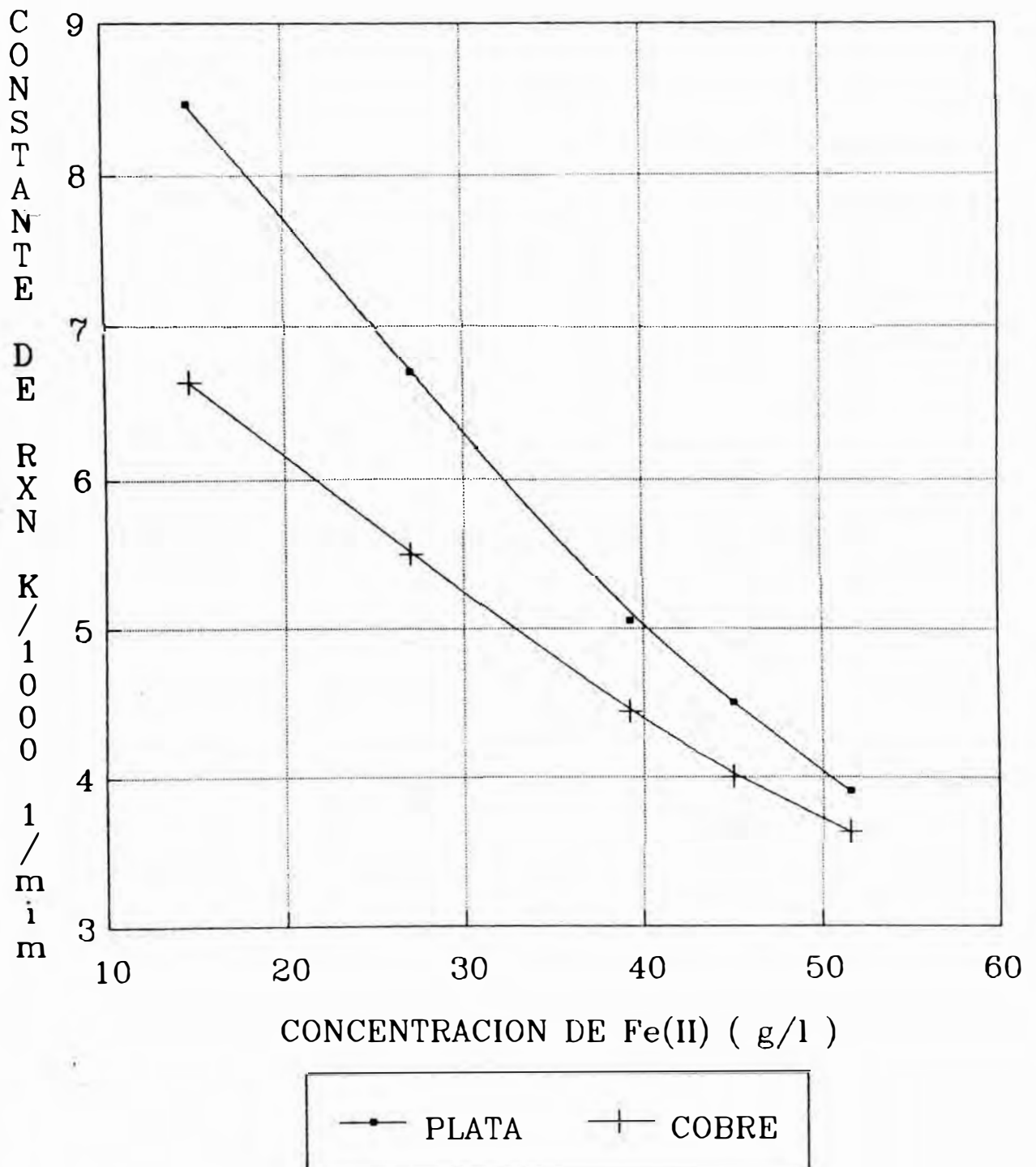
Tabla 5.36. Efecto de la Concentración de Ferroso en la Cinética de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro.

tiempo rxn	CONCENTRACION DE FERROSO (g/l)					
	14,70		39,20		51,45	
	CONCENTRACION ( Ag=mg/l, Cu=g/l )					
min	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
0	32,0	1,17	32,0	1,17	32,0	1,17
30	23,8	1,01	28,2	1,06	30,0	1,08
120	9,8	0,57	18,4	0,74	20,0	0,77
300	2,0	0,23	6,7	0,30	9,1	0,40
K*1E-3(mim <sup>-1</sup> )	8,47	6,64	5,05	4,44	3,90	3,63
coef.corr(r)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Tabla 5.37. Consumos de Chatarra, Férrico y Acido Libre por Cementación a diferentes Concentraciones de Ferroso.

Variable	CONSUMOS				
	CHATARRA DE FIERRO		Fe(III)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
(g/l)	%	Kg/onz Ag	Kg/Kg Cu	%	%
14,7	16,2	5,73	5,19	36,93	19,68
39,2	15,8	6,52	6,08	54,11	18,02
51,5	14,4	5,97	5,52	43,31	17,20

Figura 5.45. Influencia de la Concentración del Ion Ferroso en la Velocidad de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro. Medio Clorurado.



En la Figura 5.45, se observa que los valores de las constantes de reacción de cementación de plata y cobre disminuyen al incrementarse la concentración de ferroso; esta reducción es mas pronunciada para el caso de la plata. Este comportamiento probablemente se debe a que al disminuir las actividades del NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, reduce el potencial activador por parte de éstos hacia la chatarra, generando reacciones deficientes de cementación; así mismo, las altas concentraciones de ferroso, desplazan el equilibrio de las reacciones hacia la izquierda, desfavoreciéndolas.

La correlación de las constantes de reacción versus la concentración del ion ferroso, genera las siguientes ecuaciones con sus respectivos coeficientes de correlación (r):

$$\text{Ag} \quad K = 11,5447\text{E-}3 * \exp(-2,1080\text{E-}2 * C_{\text{Fe}}) \quad \text{min}^{-1}, r = -0,9999$$

.....(5.69)

$$\text{Cu} \quad K = 8,4510\text{E-}3 * \exp(-1,6412\text{E-}2 * C_{\text{Fe}}) \quad \text{min}^{-1}, r = 1,0000$$

.....(5.70)

En la Tabla 5.37, se observa que los consumos de chatarra y ácido libre disminuyen al incrementarse la concentración del ion ferroso en la solución; sin embargo, el consumo de férrico varia dentro de un rango muy limitado. Como era de esperar, las reacciones 5.51 y 5.52, no procedieron según lo acostumbrado.

## EFEECTO DE CONCENTRACION DE SAL

A mayores concentraciones de cloruro se incrementa el potencial del medio (ecuación 5.6) y la actividad de éste (Tablas 5.12 al 5.14). Así mismo, las altas concentraciones favorecen la formación de los complejos clorurados saturados, incrementando su estabilidad de estos complejos (para plata Figuras 5.8 al 5.19). Además a altas concentraciones de cloruro y  $H_2SO_4$ , posible la formación del ácido clorhídrico, que como se sabe, afectan negativamente la cinética de cementación de cobre (A.Paulin, 1978). Un sustancial decrecimiento del coeficiente cinético ocurre cuando se reduce el pH a menos de 3; así mismo, se observa un ligero incremento con el cloruro hasta alcanza su valor máximo a 1.14 molar (V.M.Slobodjanc, 1988).

Se realizaron pruebas experimentales, con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración de NaCl. Los valores evaluados fueron 112,5; 175 y 250 g/l, manteniéndose el resto de las variables a las condiciones experimentales generales. Los resultados se presentan en las Tablas 5.38 y 5.39, y Figura 5.46.

La correlación de las constantes de reacción versus la concentración de sal, genera las siguientes ecuaciones con respectivos coeficientes de correlación (r):

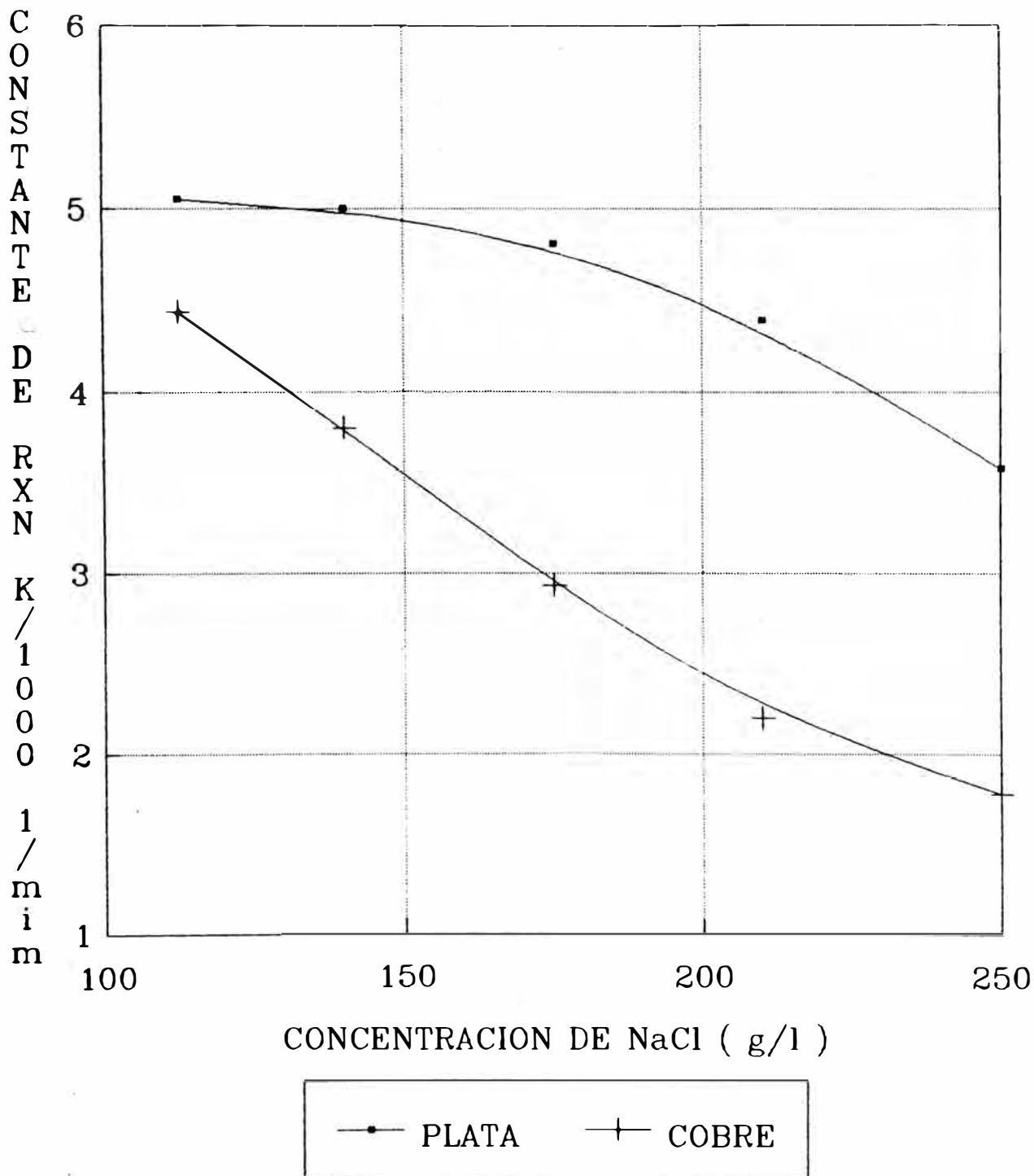
Tabla 5.38. Efecto de la Concentración de NaCl en la Cinética de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Fierro.

tiempo rxn	CONCENTRACION DE NaCl (g/l)					
	112,5		175,0		250,0	
min	CONCENTRACION ( Ag=mg/l, Cu=g/l )					
	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu
0	32,0	1,17	32,0	1,17	32,0	1,17
30	28,2	1,06	28,1	1,11	29,5	1,15
120	18,4	0,74	17,6	0,82	21,5	0,95
300	6,7	0,30	7,2	0,51	10,6	0,74
K*1E-3(mim <sup>-1</sup> )	5,05	4,44	4,81	2,93	3,58	1,78
coef.corr(r)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Tabla 5.39. Consumos de Chatarra, Férrico y Acido Libre por Cementación a diferentes Concentraciones de NaCl.

Variable	CONSUMOS					
[NaCl] (g/l)	CHATARRA DE FIERRO				Fe(III)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	%	Kg/onz Ag	Kg/Kg Cu		%	%
112,5	15,8	6,52	6,08	54,11	18,02	
175,0	13,8	5,95	6,18	47,64	16,35	
250,0	13,6	7,91	7,14	51,64	9,14	

Figura 5.46. Influencia de la Concentración de NaCl en la Velocidad de Cementación de Plata y Cobre con Chatarra de Hierro. Medio Clorurado.



$$\text{Ag} \quad K = 6,9953\text{E-}3 \cdot \exp(-2,5493\text{E-}3 \cdot C_{\text{a}}) \quad \text{min}^{-1}, r = -0,9428$$

.....(5.71)

$$\text{Cu} \quad K = 9,3786\text{E-}3 \cdot \exp(-6,6475\text{E-}3 \cdot C_{\text{a}}) \quad \text{min}^{-1}, r = -1,0000$$

.....(5.72)

En la Figura 5.46, se observa que al incrementarse la concentración de NaCl en la solución, las constantes de reacción de plata y en mayor grado del cobre disminuyen. Luego se concluye que a altas concentraciones de ácido, contrariamente a la bibliografía, la velocidad de cementación siempre será afectado al incrementarse la concentración de sal en el medio. En el caso de la plata, el efecto parece estar en la capacidad acomplejante del cloruro y el efecto de la ley de acción de masas, retardando la reacción de cementación; sin embargo, para el caso del cobre, conjuntamente con el ácido clorhídrico formado, también estaría promoviendo la redisolución del cemento de cobre.

En la Tabla 5.39, se observa que al incrementarse la concentración de NaCl en el medio, el consumo de chatarra, en términos de Kg de chatarra/Kg de Cu cementado, se incrementa ligeramente; así mismo, el consumo de ácido disminuye notablemente; el consumo de férrico sufre ligeras variaciones. Lo anterior implica que la reacción 5.51 y en menor grado la 5.52 actúan activamente.

## **ECUACION GENERALIZADA DE CEMENTACION DE PLATA Y COBRE**

Utilizando como datos las ecuaciones determinadas para cada variable, combinados para determinar una ecuación generalizada planteada en la ecuación 5.34, se determinó las ecuaciones presentadas en la Tabla 5.40. La validez de éstas, está asegurado en los rangos estudiados, con posibilidades de aplicación mas general en condiciones similares.

### **5.4.2. ESTUDIO A NIVEL SEMI-INDUSTRIAL**

Fueron realizadas mediciones experimentales durante las operaciones a nivel semi-industrial. Los resultados se aprecian en la Tabla 5.41.

Para el escalamiento, se ha considerado que las condiciones de laboratorio y planta tienen aproximada similitud cinemática, dinámica y geométrica. Por tanto, la ecuación determinada para nivel de laboratorio, sera válido para nivel de planta; sin embargo debe corregirse la constante  $K_D$ , que es un valor características de la hidrodinámica del sistema. Por tanto, para la determinación de la constante  $K_D$ , se tomará en cuenta los resultados de las mediciones realizadas a nivel de planta.



Tabla 5.40. Ecuaciones de Correlación Generalizados para la Cinética de Cementación de Plata Y Cobre en Medio Clorurado-Sulfatado a Nivel de Laboratorio.

$$\ln(1-n/100) = - K_D \cdot \frac{Q_s^{0,2117} \cdot Q_a^{0,1491} \cdot T^{0,8823} \cdot C_{Ag}^{0,1157} \cdot C_{Cu}^{0,1335} \cdot C_{f1}^{0,0704}}{\exp(8,2439E-3 \cdot C_a + 2,1080E-2 \cdot C_{f0} + 2,5493E-3 \cdot C_e - 6,3295 \cdot C_h)} \cdot t$$

$$K_D = 1,426542E-4 \text{ min}^{-1} \quad , \text{ coef. corr. prom.} = 0,9660$$

$$\ln(1-n/100) = - K_D \cdot \frac{Q_s^{0,2127} \cdot Q_a^{0,2249} \cdot T^{1,2961} \cdot C_{Cu}^{0,2454}}{\exp(1,9982E-2 \cdot C_a + 1,6412E-2 \cdot C_{f0} + 6,6474E-3 \cdot C_e - 8,7269E-3 \cdot C_h - 2,1822E-3 \cdot C_{Ag})} \cdot t$$

$$K_D = 8,486918E-5 \text{ min}^{-1} \quad , \text{ coef. corr. prom.} = 0,9830$$

Descripcion de Variables	Condic. Generales	Rango de Aplicación
Q <sub>s</sub> = Flujo de Solución, ml/mim	150,00	50 - 300
Q <sub>a</sub> = Flujo de aereación, l/h	0,10	0,1 - 30
T = Temperatura, °C	30,00	30 - 70
C <sub>h</sub> = Carga de chatarra, %	100,00	50 - 100
C <sub>Ag</sub> = Concentración de plata, mg/l	28,10	7 - 60
C <sub>Cu</sub> = Concentración de cobre, g/l	1,17	0,2 - 1,2
C <sub>f1</sub> = Concentración de férrico, g/l	10,50	10 - 20
C <sub>a</sub> = Concentración de ácido libre, g/l	29,16	8 - 55
C <sub>f0</sub> = Concentración de ferroso, g/l	39,20	14 - 52
C <sub>e</sub> = Concentración de sal, g/l	112,50	100 - 250
t = tiempo, min ; n = eficiencia, %	--	- - -

En resumen, los valores de las mediciones para el escalamiento fueron:

$Q_s$	= 250 GPM	$C_{fi}$	= 2,9 g/l
$Q_a$	= 0,1 l/h/4 l	$C_a$	= 18,4 g/l
$T$	= 20 °C	$C_{fo}$	= 26,4 g/l
$Ch$	= 76,25 %	$n_{Ae}$	= 95,45 %
$C_{Ae}$	= 26,4 g/l	$n_{cu}$	= 90,48 %
$C_{cu}$	= 0,21 g/l	$t$	= 115,8 min
$C_s$	= 142,4 g/l		

Para el cálculo de la carga de chatarra en la planta, se consideró la capacidad de cada celda de cementación vacía 9 588 l. Por otro lado se consideró la capacidad de carga total por celda de 2 600 Kg. La densidad de la chatarra usada en planta es 4,5 g/cm<sup>3</sup>. Con los datos expuestos se determinó la siguiente relación para el tiempo de residencia, usado en la fórmula general:

$$t = ( 43\ 146 - 26*Ch ) / 17,0325 * N/Q_s$$

Tabla 5.41. Resultado de la Mediciones de la Operaciones de Cementación a Nivel de Planta

Nro. Celda	tiempo min	C <sub>Ag</sub> mg/l	C <sub>Cu</sub> g/l	C <sub>Fe</sub> g/l	C <sub>a</sub> g/l	C <sub>n</sub> %	%Efic.	Cem. Acum. Cu	Ag
0	0,00	26,4	0,21	26,4	18,4	-	0,00	0,00	
1	9,61	20,8	0,19	27,6	17,6	85	9,52	21,21	
2	19,32	15,6	0,16	27,6	16,9	70	23,81	40,91	
3	28,96	9,2	0,11	28,2	17,9	80	47,62	65,15	
4	38,60	6,2	0,08	27,6	18,1	80	61,90	76,52	
5	48,18	4,0	0,06	27,8	17,1	90	71,43	84,85	
6	57,76	3,2	0,05	27,6	17,9	90	76,19	87,88	
7	67,37	3,0	0,03	28,2	16,9	85	85,71	88,64	
8	77,07	2,4	0,03	27,6	17,4	55	85,71	90,91	
9	86,07	1,6	0,03	28,0	17,4	55	85,71	93,94	
10	96,48	1,6	0,02	27,8	16,7	70	90,48	93,94	
11	106,12	1,6	0,02	28,0	15,9	80	90,48	93,94	
12	115,80	1,2	0,02	28,4	15,7	75	90,48	94,45	
prom.	--	--	--	27,8	17,2	76,25	--	--	--
acum.	115,80	--	--	--	--	--	90,48	94,45	

Tabla 5.42. Ecuaciones de Correlación Generalizados para la Cinética de Cementación de Plata Y Cobre en Medio Clorurado-Sulfatado a Nivel de Planta.

$$\ln(1-n/100) = - 6,8806E-5 * \frac{(Q_s^{0,2117} * Q_a^{0,1491} * T^{0,8823} * C_{Ag}^{0,1157} * C_{Cu}^{0,1335} * C_{fi}^{0,0704}) * (43146 - 26 * C_h)}{\exp(8,2439E-3 * C_a + 2,1080E-2 * C_{fo} + 2,5493E-3 * C_s - 6,3295 * C_h)} \quad \begin{matrix} N \\ * - \\ Q_s \end{matrix}$$

$$\ln(1-n/100) = - 5,2020E-5 * \frac{(Q_s^{0,2127} * Q_a^{0,2249} * T^{1,2961} * C_{Cu}^{0,2454}) * (43146 - 26 * C_h)}{\exp(1,9982E-2 * C_a + 1,6412E-2 * C_{fo} + 6,6474E-3 * C_s - 8,7269E-3 * C_h - 2,1822E-3 * C_{Ag})} \quad \begin{matrix} N \\ * - \\ Q_s \end{matrix}$$

**Pronosticado**

Descripcion de Variables	Condic. Generales	Rango de Aplicación
Q <sub>s</sub> = Flujo de Solución, gpm	250,00	80 - 300
Q <sub>a</sub> = Flujo de aereación, l/h/4 l	0,10	0,1 - 30
T = Temperatura, °C.	20,00	20 - 70
C <sub>h</sub> = Carga de chatarra, %.	76,25	50 - 100
C <sub>Ag</sub> = Concentración de plata, mg/l	26,40	7 - 60
C <sub>Cu</sub> = Concentración de cobre, g/l	0,21	0,2 - 1,2
C <sub>fi</sub> = Concentración de férrico, g/l	2,90	5 - 20
C <sub>a</sub> = Concentración de ácido libre, g/l	18,40	8 - 55
C <sub>fo</sub> = Concentración de ferroso, g/l	26,40	14 - 52
C <sub>s</sub> = Concentración de sal, g/l	142,40	100 - 250
N = Numero de celdas/banco	12,	1 - 12
n = Eficiencia de cementación, %		

## **CAPITULO 6**

### **MODELAMIENTO DEL SISTEMA DE LIXIVIACION CLORURANTE**

En este capítulo se realiza un modelamiento del sistema de lixiviación clorurante a nivel semi-industrial, tomando como base al comportamiento de la lixiviación efectuada en la campaña de irrigación del sector de Anexo Pampa Seca (APS). Se identifica y cuantifica todos los flujos de solución que están involucrados en el sistema de lixiviación, con el fin de realizar los balances de masa que conduzca a un modelamiento del comportamiento del sistema original y proponer los cambios en el modelamiento realizado, con el objeto de obtener comportamientos mejorados. Los flujos involucrados en el balance del sistema, se muestran en la Figura 6.1.

El análisis se realiza en los siguientes términos:

#### **CASOS PARA ANALISIS**

Deficiente lavado: por consiguiente, alta generación de fierro y ácido.

Eficiente lavado: por consiguiente, baja generación de fierro y ácido.

- Bleed-off continuo.

- Bleed-off intermitente.

- Adición de sal en base a curva de solubilidad de plata.
- Altos flujos de solución y mantención de mayores concentraciones de NaCl en el lixiviante.

Los objetivos del modelamiento se especifican a continuación:

### **OBJETIVOS DEL MODELAMIENTO**

- Incrementar la velocidad de saturación del mineral con sal; por tanto, reducir el tiempo de operación.
- Incrementar la extracción de plata.
- Maximizar la relación extracción Ag/consumo de sal.
- Minimizar consumo de chatarra.
- Minimizar generación de fierro por el sistema.
- Minimizar generación de ácido por el sistema.
- Minimizar flujo de bleed-off.
- Maximizar eficiencia de cementación de plata y cobre.

Se identifican y especifican a continuación los datos mas importantes del sistema de lixiviación del sector de Anexo Pampa Seca, necesarios para el modelamiento

### **6.1. DATOS OPERATIVOS DE LA CAMPAÑA DE LIXIVIACION CLORURANTE DEL SECTOR DE ANEXO PAMPA SECA**

A continuación se resumen los datos operativos:

#### **DATOS GENERALES**

Capacidad represa Hanancocha	$400\ 000 * (1 - L_h / 18)$ gal
Capacidad represa Garacalzón	$1\ 200\ 000 * (1 - L_g / 15)$ gal

Capacidad Tk. recirculación : 14 925\*(1-L<sub>t</sub>/12) gal  
 Solución atrapada en mineral : 0,36 gal/t de mineral  
 Solución atrapado en celdas Cemen.: 122 400 gal  
 Solución atrapado en sedimentador : 115 000 gal  
 Solución atrapada en tuberías : 30 000 gal

L<sub>h</sub>, L<sub>g</sub> y L<sub>t</sub> corresponden a la luz, en pies.

#### DATOS GENERALES PROMEDIADOS

Solución represa Hanancocha	:	360 000 gal
Solución represa Garacalzón	:	1 050 000 gal
Solución en Tk. recirculación	:	13 500 gal
Solución en mineral	:	288 000 gal
Solución en celdas cementación	:	122 400 gal
Solución en sedimentador	:	115 000 gal
Solución en tuberías	:	30 000 gal
Agua de lavado de celdas de cem.	:	50 gpm
Flujo de efluentes	:	100 gpm
Concentración de Fe en efluentes	:	50 g/l
Concentración de Acido en efluen.	:	45 g/l

La suma de los volúmenes presentados es 1 618 900 gal, sin considerar el volumen correspondiente a la represa Hanacocha.

#### DATOS OPERATIVOS PROMEDIOS DE LA CAMPAÑA DEL APS

Tiempo de operación	:	120 días
Cantidad de mineral tratado	:	800 000 t
Consumo de sal	:	9 500 t
Consumo de chatarra	:	790 t

Extracción de plata	:	11.4 %
Producción real acumulada de Ag	:	290 910 onz.
Producción real acum. de cemento	:	288 t
Ensaye promedio de Fe en cemento	:	4.63 %
Ensaye promedio de Ag en cemento	:	31 106

Seguidamente, realizan los balances de masa generalizados y usados para determinar los resultados de las Tablas 6.3 al 6.8.

## **6.2. BALANCES DE MASA EN EL SISTEMA**

### **6.2.1. BALANCE TOTAL**

Para el balance total de masa, se considera que las densidades de las soluciones comprometidas en el balance, son las mismas. Sin embargo, esto no es cierto, ya que como se observa en la ecuación 5.8, la densidad de la solución es una función dependiente de las concentraciones de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SO}_4^{=}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; así mismo, las concentraciones de éstos, pueden variar en cada unos de los flujos del circuito y con el tiempo. Por tanto, la consideración de la densidad constante, solo será una buena aproximación en rangos de variabilidad estrechos de las variables mencionadas.

Considerando los volúmenes promedios de solución en las diferentes partes del circuito, podemos considerar que cada unos de los términos de acumulación de solución, son aproximadamente nulos. Una aproximación



mas real seria considerar la totalidad del acumulado constante.

Ingreso = lluvias + make-up agua + efluentes +  
agua lavado celdas

Salida = filtración + evaporación + agua cemento  
+ bleed-off

Acumulación = represa Hanancocha + represa Garacalón +  
celdas cementación + tk. recirculación +  
sedimentador + tuberías + mineral.

Generación = nulo

La generación es nula, por el principio de la conservación de la masa, principio que por cierto solo es válido fuera del campo nuclear.

Reemplazando cada uno de los términos por sus correspondientes símbolos, tenemos lo siguiente:

Ingreso =  $Q_{ll} + Q_{ma} + Q_{ef} + Q_{lc}$

Salida =  $Q_{ri} + Q_{ev} + Q_{ac} + Q_{bo}$

Acumulación =  $\Delta V_{rh} + \Delta V_{rg} + \Delta V_{mi} + \Delta V_{cc} + \Delta V_{tr} +$   
 $\Delta V_{ae} + \Delta V_{tu}$

Generación = nulo

La identificación y cuantificación de los términos involucrados es el siguiente:

$Q_{ef} = 100 \text{ gpm}$

$Q_{lc} = 50 \text{ gpm}$

$$Q_{ac} = 288 \text{ t cem.} / 120 \text{ d} * 0,45 / (1 - 0,45) \text{ t agua/t cem.} * 264,2 \text{ gal/1 t agua} * 1 \text{ d} / 1440 \text{ min} = 0,36 \text{ gpm}$$

$$Q_{bo} = \text{Figura 5.34 (APS) y Tablas 6.3 al 6.8 (general)}$$

Luego, reemplazando tenemos:

$$Q_{11} + Q_{ma} + 100 + 50 = Q_{f1} + Q_{ev} + 0,36 + Q_{bo}$$

$$(Q_{f1} + Q_{ev}) - (Q_{11} + Q_{ma}) = 149,64 - Q_{bo}$$

Como  $Q_{bo}$  siempre es menor que 149,64; por tanto, las filtraciones y evaporaciones siempre serán mayores al flujo por lluvias y adición de agua. Para los cálculos, consideraremos que no existen filtraciones ( $Q_{f1}=0$ ), luego la evaporación debe ser apreciable.

### 6.2.2. BALANCE DE SAL

Desde que el make-up de sal se realiza en la represa de Hanancocha y el mineral retiene gran parte de éste; por tanto, la concentración de sal en el lixiviante difiere grandemente de la solución impregnada captada en la base del botadero. Sin embargo, en el resto del circuito, excepto para los efluentes y agua, dicha concentración variará ligeramente, por lo que se puede considerar constante e igual al impregnado mencionado.

El balance de masa correspondiente a este elemento es:

$$\text{Ingreso} = \text{make-up}$$

$$\text{Salida} = \text{bleed-off} + \text{cemento} + \text{filtraciones}$$

Acumulación = represa Hanancocha + represa  
 Garacalzón + celdas cementación + tk.  
 recirculación + sedimentador + tuberías +  
 mineral

Generación = nulo

Reemplazando cada uno de los términos por sus correspondientes símbolos, tenemos lo siguiente:

$$\text{Ingreso} = M_{s1}$$

$$\text{Salida} = 3.785E-6 * C_{s1} * (Q_{bo} + Q_{ac} + Q_{f1}) * t$$

$$\text{Acumulado} = 3.785E-6 * ( \Delta C_{s1} * V_{rh} + \Delta C_{s1} * ( V_{rg} + V_{co} + V_{tr} + V_{sd} + V_{tu} ) ) + 1E-3 * \Delta S_{s1} * M_m$$

$$\text{Generación} = \text{Nulo (idem. al anterior)}$$

$$\Delta S_{s1} = 3.785E-3 * Q_s * ( C_{s1} - C_{e1} ) * t / M_m$$

La identificación y cuantificación de los términos restantes involucrados es el siguiente:

$$Q_s, C_{s1}, C_{e1}, \Delta C_{s1} \text{ y } \Delta C_{e1} = \text{Tablas 6.3 al 6.8.}$$

$$V_{rh} = 360\ 000 \text{ gal.}, \quad V_{tr} = 13\ 500 \text{ gal.}$$

$$V_{rg} = 1\ 050\ 000 \text{ gal.}, \quad V_{sd} = 115\ 000 \text{ gal.}$$

$$V_{co} = 122\ 400 \text{ gal.}, \quad V_{tu} = 30\ 000 \text{ gal.}$$

$$M_m = 800\ 000 \text{ t.}, \quad t = 7\ 200 \text{ min.}$$

Luego, reemplazando tenemos:

$$\Delta S_{s1} = 3.4065E-6 * Q_s * ( C_{s1} - C_{e1} )$$

$$M_{s1} = 2.7252E-2 * C_{s1} * (Q_{bo} + 0.36) + 3.785E-3 * (360 * \Delta C_{s1} + 1330.9 * \Delta C_{e1}) + 800 * \Delta S_{s1}$$

Las ecuaciones previamente determinadas, fueron usadas para determinar la cantidad de sal atrapada en el mineral ( $\Delta S_{e1}$ ) y la cantidad de sal adicionada como make-up ( $M_{e1}$ ). Los resultados de dichos cálculos, basado en los casos para análisis y las consideraciones presentadas mas adelante, se presentan en las Tablas 6.3 al 6.8.

### 6.2.3. BALANCE DE FIERRO

El fierro en el sistema, es el que mas problemas causa, debido a que reduce sensiblemente las eficiencia de lixiviación y cementación. En el sistema, las fuentes de fierro son el mineral y la chatarra adicionada como cementante. Se ha observado que el mineral es generador de fierro solo al inicio de la lixiviación; posteriormente actúa como secuestrador de fierro, siendo esta propiedad de importancia primordial, ya que se puede usar para controlar adecuadamente los niveles de éste elemento en el circuito.

Ingreso - efluente + chatarra

Salida - filtración + cemento + bleed-off

Acumulación - represa Hanancocha + represa Garacalzón +  
celdas cementación + tk. recirculación  
+ sedimentador + tuberías + mineral

Generación - mineral

Reemplazando cada unos de los términos por sus correspondientes simbolos, tenemos lo siguiente:

$$\text{Ingreso} = 3.785\text{E-}6 * C_{Fe} * Q_{af} * t + A_{ch} * t$$

$$\text{Salida} = 3.785\text{E-}6 * C_{Fe} * (Q_{f1} + Q_{ac} + Q_{bc}) * t$$

$$\text{Acumulación} = 3.785\text{E-}6 * \Delta C_{Fe} * (V_{rh} + V_{rg} + V_{cc} + V_{tr} \\ + V_{ad} + V_{tu} + V_{mi})$$

$$\text{Generación} = - G_{Fe}$$

La consideración de que la variación de la concentración de fierro en el sistema en un momento dado es constante, es una aproximación válida cuando las concentraciones de fierro en los circuitos del sistema son aproximadamente similares en el tiempo. Dicha consideración, desde un punto de vista práctico, es válido, basado en el comportamiento observado en la operaciones a nivel semi-industrial.

Los resultados del generación de fierro por el mineral son negativos ( $-G_{Fe} > 0$ , Tablas 6.3 al 6.8), indicando que el mineral se comporta como un secuestrador de fierro, demostrando así lo observado. Esta propiedad será utilizado con el fin de reducir la velocidad del incremento de fierro en el sistema, durante la operación de lixiviación clorurante.

La identificación y cuantificación de los términos involucrados restantes, es la siguiente:

$$C_{Fe}, \Delta C_{Fe} = \text{Tablas 6.3 al 6.8}$$

$$C_{Fe} = 50 \text{ g/l}$$

$$V_{mi} = 288 \ 00 \text{ gal}$$

$$A_{ch} = 790 \text{ t chat/120 d} * 1\text{d/1440 min} = 4.5718\text{E-}3$$

Luego, reemplazando tenemos:

$$-G_{Fe} = 169,18 - 2,7252E-2 * C_{Fe} * (0,36 + Q_{bo}) - 7,49 * \Delta C_{Fe}$$

#### 6.2.4. BALANCE DE ACIDO

Ingreso = efluente

Salida = filtración + cemento + bleed-off

Acumulación = represa Hanancocha + represa  
 Garacalzón + mineral + celdas  
 cementación + tk. recirculación +  
 sedimentador + tuberías

Generación = mineral + cementación

Reemplazando cada unos de los términos por sus correspondientes simbolos, tenemos lo siguiente:

$$\text{Ingreso} = 3,785E-6 * C_{aa} * Q_{af} * t$$

$$\text{Salida} = 3,785E-6 * C_{Ac} * (Q_{fi} + Q_{ac} + Q_{bo}) * t$$

$$\text{Acumulación} = 3,785E-6 * \Delta C_{Ac} * (V_{rh} + V_{rg} + V_{cc} + V_{tr} \\ + V_{ed} + V_{tu} + V_{ml})$$

$$\text{Generación} = - G_{Ac}$$

La identificación y cuantificación de los términos involucrados es el siguiente:

$$C_{Ac}, \Delta C_{Ac} = \text{Tablas 6.3 al 6.8}$$

$$C_{aa} = 45 \text{ g/l}$$

Luego, reemplazando tenemos:

$$-G_{Ac} = 127,62 - 2,7252E-2 * C_{Ac} * (0,36 + Q_{bo}) - 7,49 * \Delta C_{Ac}$$

Los resultados de la generación de ácido por el mineral y cementación son negativos ( $-G_{Ac} > 0$ , Tablas 6.3 al 6.8), indicando que el mineral también se comporta como un secuestrador y la cementación consumidor de ácido, demostrando así lo observado. Esta propiedad será utilizado para reducir la velocidad de crecimiento de la concentración de ácido durante la lixiviación clorurante.

### **6.3. METODOLOGIA DE LAS MODIFICACIONES DE LOS PARAMETROS Y CONSIDERACIONES ESPECIFICAS PARA EL MODELAMIENTO**

Gran parte de los cálculos se basaron en los balances analizados previamente. Sin embargo, para la fijación de algunos parámetros independientes, se realizó ciertos cálculos y consideraciones previos, a fin de asegurar buenos resultados. A continuación se detalla cada uno de éstos.

#### **ORIGINAL:**

- Los flujos de solución, bleed-off, las concentraciones de sal en el lixivante e impregnado, las concentraciones de fierro y ácido en el impregnado; fueron tomados de los datos reales de la lixiviación clorurante del sector Anexo Pampa Seca, previamente correlacionados y ajustados para la eliminación de probables errores de análisis.

**CASO 1:**

Se modificó las concentraciones de sal en el impregnado hasta el 50vo. días de operación, tomando como base el comportamiento del impregnado durante la lixiviación clorurante del sector de Pampa Seca Banco 6; para los días posteriores, se modificó tomando como base el comportamiento de las concentraciones de plata y la curva de solubilidad de plata en medio clorurado (Figura 5.20).

Se modificó por medio de un factor, las concentraciones del sal el en lixiviente, teniendo en consideración la mantención del consumo de sal en 9 500 t.

**CASO 2:**

Además se consideró un eficiente lavado; por tanto, se modificó las concentraciones de fierro y ácido en el impregnado, teniendo en cuenta el comportamiento de estos elementos durante la lixiviación clorurante del sector Pampa Seca Banco 6 (ver Figura 5.33).

Para la reducción del flujo del bleed-off, en base al factor  $f = \frac{[Fe]_{nuevo}}{[Fe]_{anterior}}$  y al flujo previo, se determinó los nuevos flujos.

**CASO 3:**

Además se modifica las concentraciones de sal en el lixiviente, durante los primeros 40 días, manteniendo niveles de 180 g/l, que por cierto, es fácilmente alcanzable desde un punto de vista práctico, según la



operaciones de PS-B6 a nivel semi-industrial; para los posteriores días hasta los 75, se mantiene un niveles de sal 5 % por encima de de la concentración correspondiente del impregnado; finalmente, para los días restantes, las concentraciones del sal en el lixiviante e impregnado se mantienen iguales.

- En este caso, en todo momento se trata de mantener niveles de saturación de sal en el mineral de 10 Kg/t, valor alcanzado solo en pruebas de laboratorio a nivel de columnas.

#### CASO 4:

- Además, se analiza la influencia de un bleed-off intermitente, es decir, no se realiza bleed-off hasta el día 45vo.
- Para las modificaciones de las concentraciones de fierro durante la ausencia del bleed-off, se plantea la ecuación de incremento de fierro aproximada:  $\Delta C_{Fe} = 1\ 978\ 900 / (Q_b * t * C_{Fe})$ , a partir del cual se modifica gradualmente dichas concentraciones. Similarmente se procede para el ácido.
- En este caso, también se trata de mantener un nivel de saturación del mineral de 10 Kg/t.

#### CASO 5:

Se plantea el bleed-off desde el arranque.

- Además se modifica los flujos de solución, a fin de incrementar la velocidad de saturación de sal.

- También se mantienen los niveles de saturación de 10 Kg/t.

Con los resultados obtenidos, se plantea incrementar la velocidad de saturación del mineral con sal; sin embargo, no se analiza incrementos de la velocidad de disolución de plata que reduciría los tiempos de procesamiento, ya que es imprevisible su estimación. Por tanto, las modificaciones en dicha velocidad, favorecerá la reducción del tiempo de procesamiento, pero no cuantificado, quedando implícito su contribución.

Las Tablas 6.3 al 6.8, presentan los resultados detallados del modelamiento. A continuación se resumen estos resultados obtenidos.

Tabla 6.1. Resumen de los Resultados del Modelamiento.

Caso	flujo	flujo	concentración g/l				make-up	sat.min	atrapamiento	
	Solución	bleed-off	NaCl	Fe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fe	
	qpm	qpm	LIX	IMP	IMP	IMP	t	Kg/t	t	t
Original	683	67,57	117	106	48,8	29,8	9500	5,96	821,11	1548,33
Caso 1	683	67,57	116	104	48,8	29,8	9500	6,22	821,11	1548,33
Caso 2	683	40,54	116	104	29,3	17,9	7679	6,22	2317,30	2422,18
Caso 3	683	40,54	121	104	29,3	17,9	10600	10,01	2317,30	2422,18
Caso 4	683	79,22	121	104	31,5	21,2	10891	10,01	1951,03	2162,29
Caso 5	800	40,54	118	104	29,3	17,9	10652	10,05	2317,30	2422,18

Cada uno de los modelos de lixiviación propuestos, involucran diversas extracciones de plata, consumo de chatarra y consumos de sal. Los consumos de sal para cada caso ya están determinados; sin embargo, para determinar las nuevas extracciones de plata, debe considerarse la variación por efecto de la nueva concentración de ácido, fierro, sal, temperatura y nivel de saturación, tomando como punto de comparación, los resultados obtenidos para la lixiviación original del sector APS; similarmente se procede para la determinación del consumo total de chatarra.

Los factores para las correcciones por efecto de los las variables estudiadas, han sido cuantificados a partir de los datos experimentales de las fuentes mencionadas. Los resultados así calculados, son presentados en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Metodología de Cálculo para la cuantificación de la Extracción de Plata y Consumo de Chatarra para los Resultados del Modelamiento.

Descripción	Fuente	Original	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
Concen. promedio de Fe (g/l)		48,00	48,00	29,30	29,30	31,50	29,30
Concen. promedio de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)		29,00	29,00	17,90	17,90	21,20	17,90
Temper. promedio del impreg. (°C)		30,00	30,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Concen. promedio de NaCl (g/l)		106,00	104,00	104,00	104,00	104,00	104,00
Nivel sat. sal del mineral (Kg/t)		5,96	6,22	6,22	10,01	10,01	10,05
<hr/>							
Variac. consumo chat.por ácido (%)	Tab 5.35	0,00	0,00	-6,37	-6,37	-4,61	-6,37
Variac. consumo chat.por fierro(%)	Tab 5.37	0,00	0,00	+15,09	+15,09	+13,39	+15,09
Variac. consumo chat.por temp. (%)	Tab 5.25	0,00	0,00	-12,34	-12,34	-12,34	-12,34
Variac. consumo chat.por sal. (%)	Tab 5.39	0,00	+0,37	+0,37	+0,37	+0,37	+0,37
Total variación (%)		0,00	+0,37	-3,25	-3,25	-3,19	-3,25
Consumo total de chatarra (t)		790,00	793,00	764,00	764,00	765,00	764,00
<hr/>							
Variac. extrac. Ag por ácido (%)	Fig 5.23	0,00	0,00	-2,77	-2,77	-2,00	-2,77
Variac. extrac. Ag por fierro (%)	Tab 5.19	0,00	0,00	+11,72	+11,72	+10,15	+11,72
Variac. extrac. Ag por temp. (%)	Fig 5.25	0,00	0,00	-1,44	-1,44	-1,44	-1,44
Variac. extrac. Ag por sal (%)	Fig 5.24	0,00	-1,16	-1,16	-1,16	-1,16	-1,16
Var. extrac. Ag por sat. min. (%)	Fig 5.35	0,00	+2,42	+2,42	+37,44	+37,44	+37,80
Total variación (%)		0,00	+1,26	+8,77	+43,79	+42,99	+44,50
Extracción total de plata (%)		11,40	11,54	12,40	16,39	16,30	16,47
<hr/>							
Producción total de plata (onz)		290000	293650	315433	416991	414671	419050
Consumo acumulado de sal (t)		9500	9500	7679	10600	10091	10652

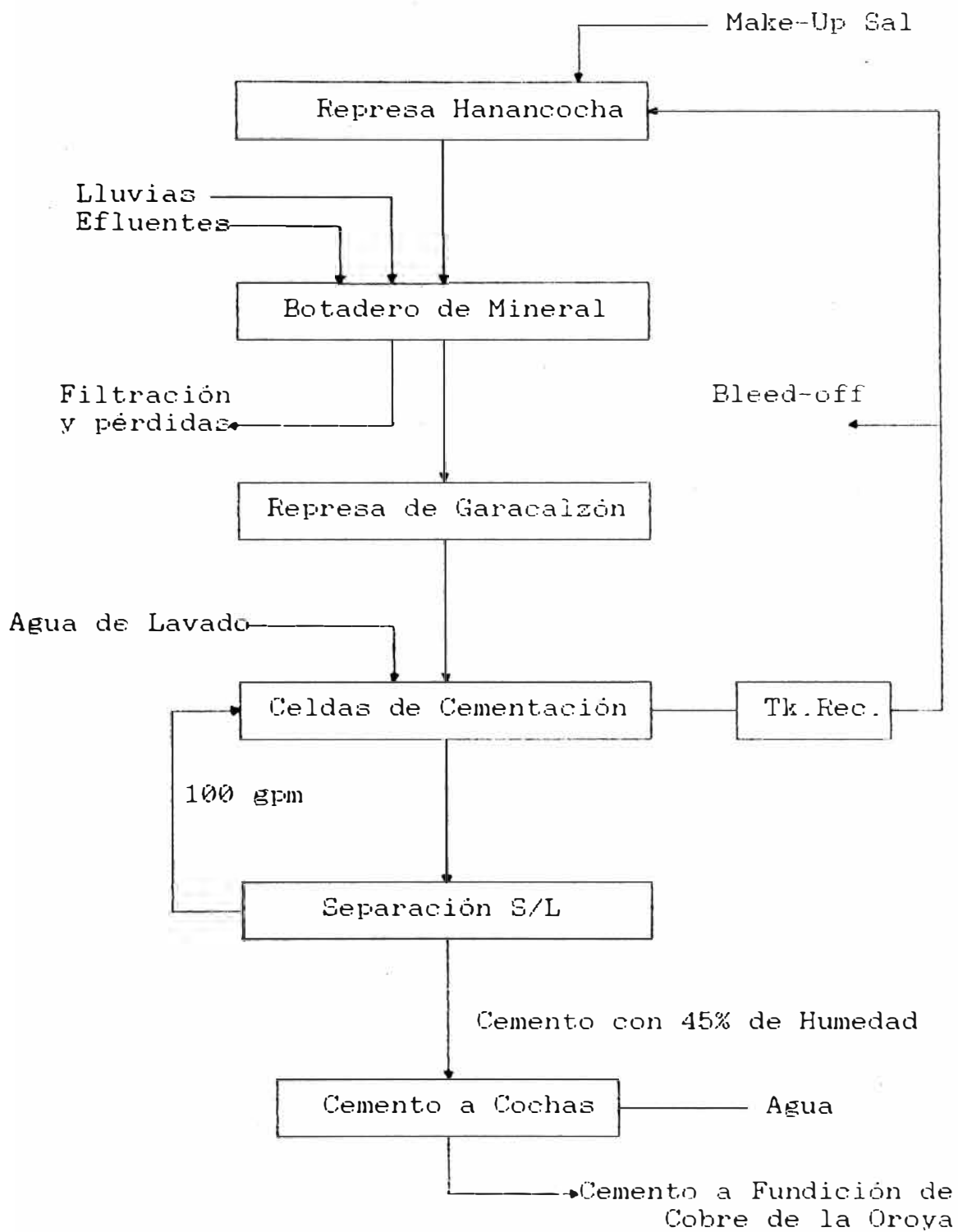


Figura 6.1. Diagrama de Flujo de la Planta de Lixiviación de Plata de Cerro de Pasco, mostrando los Flujos de Solución.

## NOMENCLATURA

$Q_{ll}$  = Flujo equivalente de solución de debido a lluvias, gpm.

$Q_{ma}$  = Flujo de agua debido al make-up al sistema, gpm.

$Q_{er}$  = Flujo de solución de debido a efluentes, gpm.

$Q_{ac}$  = Flujo equivalente a agua para lavado de celdas de cementación, gpm.

$Q_{ft}$  = Flujo de solución por filtración, gpm.

$Q_{ev}$  = Flujo equivalente de agua debido a evaporación, gpm.

$Q_{ac}$  = Flujo equivalente de solución contenida en el cemento húmedo, gpm.

$Q_{bo}$  = Flujo de solución debido al blee-off practicado, gpm.

$Q_r$  = Flujo de solución de recirculación en el sistema, gpm.

$V_{rh}$  = Volumen promedio de solución en la represa de Hanancocha, gal.

$V_{rg}$  = Volumen promedio de solución en la represa de Garacalzón, gal.

$V_{cc}$  = Volumen promedio de solución en las celdas de cementación, gal.

$V_{tr}$  = Volumen promedio de solución en el tanque de recirculación, gal.

$V_{sd}$  = Volumen promedio de solución en el sedimentador, gal.

$V_{tu}$  = Volumen promedio de solución en tuberías, gal.

$V_{ml}$  = Volumen promedio de solución atrapado en el mineral, gal.

$C_{sl}$  = Concentración de NaCl en el lixiviante, g/l.

$C_{sl}$  = Concentración de NaCl en el impregnado, g/l.

$C_{Fe}$  = Concentración de fierro en el impregnado, g/l.

$C_{Ac}$  = Concentración de ácido en el impregnado, g/l.

$C_{Fe}$  = Concentración de fierro en efluente, g/l.

$C_{Ac}$  = Concentración de ácido en efluente, g/l.

$M_{sl}$  = Make-up de NaCl al sistema, t.

$S_{sl}$  = Nivel de saturación de NaCl en el mineral, Kg de sal/t de mineral.

$G_{Fe}$  = Generación de fierro en el sistema, t.

$G_{Ac}$  = Generación de ácido en el sistema, t.

$M_m$  = Cantidad de mineral tratado o irrigado, t.

$A_{ch}$  = Adición de chatarra, t /min.

$t$  = Tiempo de operación, min. ( para nuestro caso 7 200 min)

$\Delta$  = Prefijo que denota variación.

Tabla 6.3. Resultado del Modelamiento del Sistema de Lixiviación del Sector Anexo Pampa Seca. Modelamiento del Sistema Original.

tiempo días	flujo	flujo	Concentraciones g/l				make-up	sat.min.	atrapamiento	
	solución gpm	bled-off gpm	NaCl lix	imp	Fe imp	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> imp	sal t	sal Kg/t	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t	Fe t
0	---	---	109	76	20,0	20,0	---	---	---	---
5	630	36,40	112	88	30,0	26,5	630	0,60	36,04	50,76
10	700	46,90	121	96	34,2	29,5	632	1,18	63,25	64,22
15	390	58,76	150	106	38,1	30,0	607	1,64	53,04	74,71
20	510	61,36	162	120	41,2	30,0	865	2,38	49,03	74,43
25	740	63,44	159	122	43,5	30,0	1010	3,38	47,69	72,31
30	680	64,90	158	133	45,8	30,0	859	4,11	41,32	70,60
35	640	65,73	157	147	46,9	30,0	619	4,49	45,53	69,41
40	660	66,66	152	139	48,1	30,0	444	4,78	41,67	68,73
45	860	67,50	146	135	49,0	30,0	506	5,14	40,79	67,97
50	904	68,33	128	124	49,8	30,0	333	5,35	38,88	67,29
55	980	69,26	119	117	50,5	30,0	245	5,43	37,11	66,61
60	1000	70,70	109	111	51,0	30,0	165	5,43	36,20	65,84
65	850	70,93	108	109	51,5	30,0	163	5,38	34,09	65,16
70	710	71,86	106	106	52,0	30,0	179	5,37	31,96	64,48
75	862	72,70	104	104	52,2	30,0	215	5,39	32,20	63,72
80	982	73,53	106	102	52,8	30,0	200	5,40	27,23	63,04
85	760	74,36	91	91	53,2	30,0	124	5,40	26,54	62,36
90	552	75,30	87	87	53,4	30,0	160	5,40	26,23	61,68
95	442	72,40	84	84	53,8	30,0	152	5,40	22,76	60,91
100	497	76,13	83	80	54,2	30,0	174	5,43	20,71	66,23
105	436	76,96	86	74	54,4	30,0	225	5,54	20,36	59,55
110	500	77,90	91	80	54,6	30,0	354	5,77	18,55	58,79
115	500	78,73	94	86	55,0	30,0	340	5,89	15,17	58,11
120	500	79,56	95	95	55,2	30,0	299	5,96	16,77	57,43
ACUM.	----	----	--	--	----	----	9500	5,96	821,11	1548,33
PROM.	683	67,57	117	106	48,8	29,8	396	----	34,21	64,51

Tabla 6.4. Resultado del Modelamiento del Sistema de Lixiviación del Sector Anexo Pampa Seca. Sistema Propuesto: Caso 1.

tiempo dias	flujo solución gpm	flujo bled-off gpm	Concentraciones g/l				make-up sal t	sat.min. sal Kg/t	atrapamiento	
			NaCl lix	imp	Fe imp	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> imp			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t	Fe t
0	---	---	108	76	20,0	20,0	---	---	---	
5	630	36,40	111	88	30,0	26,5	617	0,59	36,04	50,76
10	700	46,90	120	96	34,2	29,5	616	1,14	63,25	64,22
15	390	58,76	149	106	38,1	30,0	596	1,59	53,04	74,71
20	510	61,36	161	120	41,2	30,0	850	2,32	49,03	74,43
25	740	63,44	158	125	43,5	30,0	973	3,25	47,69	72,31
30	680	64,90	157	138	45,8	30,0	778	3,85	41,32	70,60
35	640	65,73	155	147	46,9	30,0	537	4,16	45,53	69,41
40	660	66,66	151	153	48,1	30,0	359	4,24	41,67	68,73
45	860	67,50	145	145	49,0	30,0	199	4,20	40,79	67,97
50	904	68,33	127	135	49,8	30,0	80	4,08	38,88	67,29
55	980	69,26	118	120	50,5	30,0	19	3,91	37,11	66,61
60	1000	70,70	108	111	51,0	30,0	96	3,83	36,20	65,84
65	850	70,93	107	95	51,5	30,0	226	3,97	34,09	65,16
70	710	71,86	105	93	52,0	30,0	408	4,26	31,96	64,48
75	862	72,70	105	91	52,2	30,0	479	4,65	32,20	63,72
80	982	73,53	101	89	52,8	30,0	509	5,08	27,23	63,04
85	760	74,36	91	87	53,2	30,0	316	5,29	26,54	62,36
90	552	75,30	86	85	53,4	30,0	200	5,34	26,23	61,68
95	442	72,40	83	83	53,8	30,0	169	5,35	22,76	60,91
100	497	76,13	82	81	54,2	30,0	171	5,36	20,71	60,23
105	436	76,96	86	79	54,4	30,0	211	5,42	20,36	59,55
110	500	77,90	90	77	54,6	30,0	296	5,59	18,55	58,79
115	500	78,73	93	75	55,0	30,0	370	5,86	15,17	58,11
120	500	79,56	95	70	55,2	30,0	425	6,22	14,77	57,43
ACUM.	-----	-----	--	--	-----	-----	9500	6,22	821,11	1548,33
PROM.	683	67,57	116	104	48,8	29,8	396	-----	34,21	64,51



Tabla 6.5. Resultado del Modelamiento del Sistema de Lixiviación del Sector Anexo Pampa Seca. Sistema Propuesto: Caso 2.

tiempo días	flujo solución gpm	flujo bled-off gpm	Concentraciones g/l				make-up sal t	sat.min. sal Kg/t	atrapamiento	
			NaCl lix	imp	Fe imp	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> imp			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t	Fe t
0	---	---	108	76	12,0	12,0	---	---	---	-----
5	630	21,84	111	88	18,0	15,9	584	0,59	81,87	85,04
10	700	28,14	120	96	20,5	17,7	569	1,14	102,09	96,18
15	390	32,57	149	106	22,9	18,0	537	1,59	98,96	104,45
20	510	35,25	161	120	24,7	18,0	777	2,32	98,95	105,24
25	740	36,81	158	125	26,1	18,0	891	3,25	99,91	104,48
30	680	38,06	157	138	27,5	18,0	687	3,85	97,61	103,87
35	640	38,93	155	147	28,1	18,0	436	4,16	101,29	103,44
40	660	39,43	151	153	28,9	18,0	251	4,24	99,72	103,19
45	860	40,00	145	145	29,4	18,0	90	4,20	99,94	102,92
50	904	40,49	127	135	29,9	18,0	-23	4,08	99,43	102,67
55	980	40,99	118	120	30,3	18,0	-76	3,91	98,98	102,43
60	1000	41,56	108	111	30,6	18,0	9	3,83	99,01	102,15
65	850	42,05	107	95	30,9	18,0	147	3,97	98,25	101,91
70	710	42,55	105	93	31,2	18,0	335	4,26	97,48	101,66
75	862	43,12	105	91	31,3	18,0	407	4,65	98,11	101,39
80	982	43,61	101	89	31,7	18,0	438	5,08	95,60	101,14
85	760	44,11	91	87	31,9	18,0	246	5,29	95,71	100,90
90	552	44,61	86	85	32,0	18,0	129	5,34	95,96	100,65
95	442	45,17	83	83	32,3	18,0	100	5,35	94,35	100,38
100	497	45,67	82	81	32,5	18,0	103	5,36	93,61	100,13
105	436	46,17	86	79	32,6	18,0	144	5,42	93,84	99,89
110	500	46,73	90	77	32,8	18,0	230	5,59	93,19	99,61
115	500	47,23	93	75	33,0	18,0	325	5,86	91,62	99,37
120	500	47,73	95	70	33,1	18,0	362	6,22	91,83	99,12
ACUM.	-----	-----	--	--	-----	-----	7679	6,22	2317,30	2422,18
PROM.	683	40,54	116	104	29,3	17,9	320	-----	96,55	100,92

Tabla 6.6. Resultado del Modelamiento del Sistema de Lixiviación del Sector Anexo Pampa Seca. Sistema Propuesto: Caso 3.

tiempo dias	flujo solución gpm	flujo bled-off gpm	Concentraciones g/l				make-up sal t	sat.min. sal Kg/t	atrapamiento	
			NaCl lix	imp	Fe imp	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> imp			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t	Fe t
0	---	---	160	76	12,0	12,0	---	---	---	---
5	630	21,84	170	88	18,0	15,9	1546	1,78	81,87	85,04
10	700	28,14	180	96	20,5	17,7	1704	3,75	102,09	96,18
15	390	32,57	180	106	22,9	18,0	980	4,80	98,96	104,45
20	510	35,25	170	120	24,7	18,0	1110	5,96	98,95	105,24
25	740	36,81	160	125	26,1	18,0	1194	7,29	99,91	104,48
30	680	38,06	160	138	27,5	18,0	810	8,06	97,61	103,87
35	640	38,93	160	147	28,1	18,0	503	8,44	101,29	103,44
40	660	39,43	152	153	28,9	18,0	399	8,70	99,72	103,19
45	860	40,00	142	145	29,4	18,0	280	8,91	99,94	102,92
50	904	40,49	126	135	29,9	18,0	264	9,13	99,43	102,67
55	980	40,99	116	120	30,3	18,0	217	9,34	98,98	102,43
60	1000	41,56	100	111	30,6	18,0	229	9,54	99,01	102,15
65	850	42,05	98	95	30,9	18,0	136	9,68	98,25	101,91
70	710	42,55	96	93	31,2	18,0	188	9,80	97,48	101,66
75	862	43,12	96	91	31,3	18,0	204	9,93	98,11	101,39
80	982	43,61	89	89	31,7	18,0	150	10,01	95,60	101,14
85	760	44,11	87	87	31,9	18,0	94	10,01	95,71	100,90
90	552	44,61	85	85	32,0	18,0	93	10,01	95,96	100,65
95	442	45,17	83	83	32,3	18,0	91	10,01	94,35	100,38
100	497	45,67	81	81	32,5	18,0	90	10,01	93,61	100,13
105	436	46,17	79	79	32,6	18,0	89	10,01	93,84	99,89
110	500	46,73	77	77	32,8	18,0	87	10,01	93,19	99,61
115	500	47,23	75	75	33,0	18,0	86	10,01	91,62	99,37
120	500	47,73	70	70	33,1	18,0	63	10,01	91,83	99,12
ACUM.	----	----	--	--	----	----	10608	10,01	2317,30	2422,18
PROM.	683	40,54	121	104	29,3	17,9	442	----	96,55	100,92

Tabla 6.7. Resultado del Modelamiento del Sistema de Lixiviación del Sector Anexo Pampa Seca. Sistema Propuesto: Caso 4.

tiempo dias	flujo solución gpm	flujo bled-off gpm	Concentraciones g/l				make-up sal t	sat.min. sal Kg/t	atrapamiento	
			NaCl lix	imp	Fe imp	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> imp			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t	Fe t
0	---	---	160	76	12,0	12,0	---	---	---	---
5	630	00,00	170	88	18,7	16,7	1497	1,78	85,78	87,65
10	700	00,10	180	96	21,7	19,0	1634	3,75	113,42	105,23
15	390	00,20	180	106	24,3	19,7	891	4,80	115,66	117,06
20	510	00,50	170	120	26,5	20,1	1002	5,96	119,56	119,60
25	740	00,00	160	125	27,1	20,5	1071	7,29	198,35	119,83
30	680	00,00	160	138	29,9	20,8	674	8,06	47,58	119,90
35	640	00,40	160	147	30,8	21,1	352	8,44	129,07	120,05
40	660	00,20	152	153	31,7	21,5	238	8,70	128,70	120,05
45	860	00,10	142	145	32,5	21,8	118	8,91	130,12	120,19
50	904	72,71	126	135	33,0	21,8	387	9,13	67,31	79,38
55	980	73,61	116	120	33,4	21,8	330	9,34	66,06	78,85
60	1000	74,61	100	111	33,7	21,8	333	9,54	65,31	78,25
65	850	75,51	98	95	34,0	21,8	230	9,68	63,87	77,72
70	710	76,41	96	93	34,3	21,8	275	9,80	62,42	77,19
75	862	77,41	96	91	34,4	21,8	290	9,93	62,39	76,59
80	982	78,31	89	89	34,8	21,8	235	10,01	59,24	76,06
85	760	79,21	87	87	35,0	21,8	178	10,01	58,65	75,52
90	552	80,10	85	85	35,1	21,8	176	10,01	58,30	74,99
95	442	81,11	83	83	35,4	21,8	174	10,01	56,04	74,39
100	497	82,01	81	81	35,6	21,8	171	10,01	54,65	73,86
105	436	82,90	79	79	35,7	21,8	169	10,01	54,27	73,33
110	500	83,91	77	77	35,8	21,8	166	10,01	53,02	72,73
115	500	84,81	75	75	36,1	21,8	164	10,01	50,83	72,20
120	500	85,71	70	70	36,2	21,8	138	10,01	50,43	71,67
ACUM.	-----	-----	--	--	-----	-----	10891	10,01	1951,03	2162,29
PROM.	683	79,22	121	104	31,5	21,2	454	-----	81,29	90,10

Tabla 6.8. Resultado del Modelamiento del Sistema de Lixiviación del Sector Anexo Pampa Seca. Sistema Propuesto: Caso 5.

tiempo dias	flujo solución gpm	flujo bled-off gpm	Concentraciones g/l				make-up sal t	sat.min. sal Kg/t	atrapamiento	
			NaCl lix	imp	Fe imp	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> imp			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t	Fe t
0	---	---	152	76	12.0	12.0	---	---	---	---
5	800	21.84	162	88	18.0	15.9	1749	2.03	81.87	85.04
10	800	28.14	171	96	20.5	17.7	1739	4.05	102.09	96.18
15	800	32.57	171	106	22.9	18.0	1666	5.96	98.98	104.45
20	800	35.25	171	120	24.7	18.0	1443	7.54	98.95	105.24
25	800	36.81	162	125	26.1	18.0	1090	8.73	99.91	104.48
30	800	38.06	152	138	27.5	18.0	741	9.42	97.61	103.87
35	800	38.93	152	147	28.1	18.0	405	9.67	101.29	103.44
40	800	39.43	152	153	28.9	18.0	236	9.73	99.72	103.19
45	800	40.00	145	145	29.4	18.0	99	9.71	99.94	102.92
50	800	40.49	135	135	29.9	18.0	84	9.70	99.43	102.67
55	800	40.99	120	120	30.3	18.0	41	9.69	98.98	102.43
60	800	41.56	110	111	30.6	18.0	63	9.68	99.01	102.15
65	800	42.05	100	95	30.9	18.0	71	9.74	98.25	101.91
70	800	42.55	98	93	31.2	18.0	199	9.86	97.48	101.61
75	800	43.12	96	91	31.3	18.0	196	9.99	98.11	101.39
80	800	43.61	89	89	31.7	18.0	138	10.05	95.60	101.14
85	800	44.11	87	87	31.9	18.0	94	10.05	95.71	100.90
90	800	44.61	85	85	32.0	18.0	93	10.05	95.96	100.65
95	800	45.17	83	83	32.3	18.0	91	10.05	94.35	100.38
100	800	45.67	81	81	32.5	18.0	90	10.05	93.61	100.13
105	800	46.17	79	79	32.6	18.0	89	10.05	93.84	99.89
110	800	46.73	77	77	32.8	18.0	87	10.05	93.19	99.61
115	800	47.23	75	75	33.0	18.0	86	10.05	91.62	99.37
120	800	47.73	70	70	33.1	18.0	63	10.05	91.83	99.12
ACUM.	----	----	--	--	----	----	10652	10.05	2317.30	2422.18
PROM.	800	40.54	118	104	29.3	17.9	----	----	96.55	100.92

## **CAPITULO 7**

### **EVALUACION ECONOMICA**

En este capitulo se realiza la evaluación económica del proceso de lixiviación actual (sistema selectivo de lixiviación) y de los procesos mejorados de lixiviación propuestos, a fin de justificar económicamente la conveniencia éstos.

En este trabajo, no se realiza los cálculos de ingeniería de proyecto, porque los equipos e instalaciones de la planta de lixiviación a nivel semi-industrial, ya existen y que en los últimos meses, se ha modificado, creando una inversión adicional, también ya determinada por Centromin.

#### **7.1. CALCULOS Y ESTIMACIONES GENERALES**

Para la evaluación económica del sistema actual y de los sistemas propuestos, es necesario estimar y detallar previamente los datos requeridos, presentando la metodología seguida. A continuación, se presentan dichas estimaciones.

##### **7.1.1. RESUMEN DE DATOS Y CALCULOS IMPORTANTES**

Se evalúa en función de operaciones paralelas de lixiviación de cobre (lavado) y lixiviación de plata.

## PARAMETROS IMPORTANTES

Capacidad de tratamiento	: 2 400 000 t/a
Ley de cobre antes de lavado	: 0,286 %
Extracción de cobre en lavado	: 30,0 %
Ley de cobre después de lavado	: 0,20 %
Ley de plata después de lavado	: 100 g/t
Extracción de plata en lix.clor.	: $E_{Ag}$ %
Consumo de chatarra en lavado	: 6,5 Kg Fe/Kg Cu
Consumo de chatarra en lix.clor.	: $R_{Fe}$ Kg/t mineral
Consumo de sal en lix.clor.	: $R_{NaCl}$ Kg/t de min.
Precio del cobre	: 1,00 \$/lb
Precio de la plata	: 4,0 \$/onz troy
Ley en Ag del cemento lavado	: 422 g/t
Ley en Cu del cemento lavado	: 44,2 %
Ley en Ag del cemento lix.clor.	: 31 106 g/t
Ley en Cu del cemento lix.clor.	: 32,4 %

Los valores para  $E_{Ag}$ ,  $R_{Fe}$  y  $R_{NaCl}$  para todos los casos determinados en el capítulo anterior, se resume en la Tabla 7.1.

## CALCULO DE PRODUCCION Y CONSUMOS

### Lixiviación de cobre

Producción de cobre :

$$\begin{aligned} P_{Cu} &= 0,286/100 * 1000 \text{ Kg Cu/t min.} * 0,30 \\ &= 0,858 \text{ Kg /t mineral} \end{aligned}$$

Producción de cemento de cobre:

$$\begin{aligned} P_{Ce} &= 0,858 \text{ Kg Cu/t mineral} / 0,442 \text{ Kg Cu/Kg cemento} \\ &= 1,941 \text{ Kg cemento/t mineral} \end{aligned}$$

Consumo de chatarra :

$$C_{Fe} = 6,5 \text{ Kg Fe/t Cu} * 0,858 \text{ Kg Cu/t mineral}$$

$$= 5,577 \text{ K Fe/t mineral}$$

### Lixiviación de plata

Producción de plata :

$$P_{Ag} = 100 \text{ g/t} * E_{Ag}/100 * 1 \text{ onz}/31,1 \text{ g}$$

$$= 3,215E-2 * E_{Ag} \text{ onz troy/t mineral}$$

Producción de cemento de plata-cobre :

$$P_{ce} = 100 \text{ g/t} * E_{Ag}/100 * 1000 \text{ Kg cemento}/31,106 \text{ g}$$

$$= 3,215E-2 * E_{Ag} \text{ Kg cemento/t mineral}$$

Producción de cobre :

$$P_{Cu} = P_{ce} \text{ Kg cemento/t} * 0,324 \text{ Kg Cu/Kg cemento}$$

$$= 1,042E-2 * E_{Ag} \text{ Kg Cu/t mineral}$$

Consumo de chatarra :

$$C_{Fe} = R_{Fe} \text{ Kg Fe/t mineral}$$

Consumo de sal :

$$C_{sal} = R_{sal} \text{ Kg Sal/t mineral}$$

### 7.1.2. DETERMINACION DE LA INVERSION FIJA

Inicialmente el proyecto arrancó con una lixiviación directa de cobre y plata (lixiviación bulk) en 1987, luego se modificó a la lixiviación selectiva a partir de 1989 hasta la fecha. Los cambios generaron una reducción drástica del consumo de sal y mejoraron los tiempos y extracción de plata (Rodríguez, 1991). Actualmente, el proyecto cuenta con una capacidad de procesamiento de aproximadamente 800 000 toneladas de

mineral en 4 meses, además cuenta con circuitos independientes para lixiviación clorurante y lavado. El circuito de lavado, ha sido implementada a fin de mejorar la rentabilidad de dicho proyecto, y posibilitar operaciones paralelas de la lixiviación y lavado; con estas modificaciones, es posible procesar al menos 2 400 000 toneladas de mineral al año.

A la fecha (Abril, 1991) se tiene una **inversión de \$ 1030 000** (Rodríguez y otros, 1991). Las inversiones realizadas desde el arranque en 1987 son los siguientes:

año	inversión (US\$)	Inversión (US\$)
	moneda 1991	moneda 1992
87-89	583 000	587 357
1990	409 000	412 056
1991	38 000	38 284
Total	1 030 000	1 037 697

La planta cuenta con equipos e instalaciones que actualmente están operando con el circuito de lixiviación clorurante; sin embargo, a la fecha (Agosto de 1992), se han realizado inversiones adicionales, los cuales se detallan a continuación.

#### **ESTIMADO DE LA ULTIMA INVERSION FIJA REALIZADA**

A continuación se detalla el estimado de costo, por parte del Departamento de Ingeniería Industrial de



Centromin Perú S.A., de las últimas inversiones. Solo se incluyen los trabajos concluidos a la fecha. El estimado se realiza en dólares, actualizados al año 1992.

### **Cuentas Generales**

- Ingeniería del Proyecto	5 000	
- Ingeniería de Campo	1 200	
- Administración del Proyecto	2 500	8 700

### **Lixiviación de Pilas**

- Ampliación línea de bombeo	105 000	
- Represa para circuito de Cu	50 000	155 000

### **Celdas de Precipitación**

- Ampliación de canales	7 000	
- Reparación y Reves. celdas	65 000	
- Construcción banco celdas	60 000	232 000

### **Instalaciones Mecánicas**

- Bombas 1000 gpm incluye acc.	80 000	
- Bombas 100 GPM inc.accessor.	20 000	100 000

### **Instalaciones Eléctricas**

- Alimentación secundaria	7 000	
- Sistema de iluminación	15 000	22 000

### **Obras complementarias**

- Ampliación línea férrea	30 000	30 000
---------------------------	--------	--------

TOTAL 547 700

### 7.1.3. ESTIMADO DEL CAPITAL DE TRABAJO

Normalmente el cálculo del capital de trabajo esta dado por la cantidad total de dinero invertido en: materia prima y abastecimiento en depósitos, productos terminados en depósitos y semiterminados en procesos de producción, cuentas por cobrar, dinero para pago de mano de obra y materia prima, cuentas por pagar e impuestos a pagar. La estimación puede ser muy particular para una empresa dada.

El capital de trabajo para nuestro caso puede estimarse de la siguiente manera:

-Por stock de sal (1 mes)	12 000 * $R_{aa1}$
-Por stock de chatarra (1 mes):	178 460 + 32 000* $R_{Fe}$
-Pago de trabajadores (1 mes)	22 720
-Pago por servicios (1 mes)	87 960
Sub-total	283 140 + 12 000* $R_{aa1}$ + 32 000* $R_{Fe}$
Imprevistos (10%)	0.1*(Sub-total)
Total	318 054 + 13 200* $R_{aa1}$ + 35 200* $R_{Fe}$

### 7.1.4. ESTIMADO DE LA DEPRECIACION

La depreciación será calculada en base a todas las inversiones realizadas. En nuestro caso, se tiene inversión en varias etapas.

Centromin normalmente toma como patrón depreciaciones para maquinarias y equipos 20 %, para

edificaciones 3 %, y muebles y enseres 10 %. Para nuestro caso podemos considerar una depreciación media de 10 %.

Dado que la inversión inicial del año 1986 y las inversiones año a año durante los años 87-89 se desconocen, consideraremos que la totalidad de esta inversión fué realizada en el año 1986. Luego en base a las inversiones realizadas, obtenemos lo siguiente:

año	depreciación US\$
1987	58 736
1988	58 736
1989	58 736
1990	58 736
1991	99 941
92-97	158 540

Se considera un perfil de 10 años, a partir de 1987 (año de inicio de las operaciones a nivel semi-industrial).

#### 7.1.5. ESTIMADO DE LOS INGRESOS POR VENTAS

##### **Bases:**

- Dada las características de los cementos de cobre y plata-cobre producidos en la planta, éstos son procesados en fundición de la Oroya, en el circuito de convertidores de cobre.

- Los valores recuperados son solo la plata y el cobre.
- Se considera como tarifa de transporte del cemento de Cerro de Pasco a La Oroya, la suma de 7,25 \$/t.
- A continuación se presenta la valorización de este producto, actualizados y según la metodología seguida por el Departamento de Metalurgia y Control de Calidad de Centromín.

Las características del cemento son:

Análisis del cemento de Lavado (\*g/t, %)

Ag*	Cu	Pb	Fe	S	As	Sb	Bi	H <sub>2</sub> O	Ins
422	44.2	2.43	4.42	3.55	9.80	1.56	3.40	32.2	5.19

Análisis del cemento de Lixiviación (\*g/t, %)

Ag*	Cu	Pb	Fe	S	As	Sb	Bi	H <sub>2</sub> O	Ins
31106	32.4	4.32	4.63	3.58	12.64	1.83	4.77	31.6	6.05

**VALORIZACION DEL CEMENTO DE LAVADO**

**Recuperación:**

Ag : (12,32-1,65) onz/tc\*1.1tc/t=11,76 onz/t

Cu : (44,2-1)/100 t Cu/t cem.\*2 200 lb/t Cu=952,38 lb/t

**Valorización:**

Ag: 11,76 onz/t\*4 \$/onz = 47,04 \$/t

Cu: 952,38 lb/t\*1.0 \$/lb = 952,38 \$/t

Total = 999,42 \$/t

**Costo de tratamiento**

Costo básico : 50 \$/tc \* 1.1 tc/t = 55,00 \$/t

Costo conversión: 0,45(44,2+4,42+3,55)\*1.1= 25,82 \$/t

Costo de fundición = 80,82 \$/t

Costo de refinación:

Ag: 11,76 onz/t \* 0.3 \$/onz = 3,53 \$/t

Cu: 952,38 lb/t\*0.1 \$/lb = 95,24 \$/t

Costo de refinación = 98,77 \$/t

Costo total de tratamiento =179,59 \$/t

**Penalidad:**

H<sub>2</sub>O : 0,3(32.2-10)\*1.1 = 7,326 \$/t

As : 5,0(9,8-0,8)\*1.1 = 49,500 \$/t

Sb : 5,0(1,56-0,2)\*1.1 = 7,480 \$/t

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3,5(5,19-2,0)\*1.1 = 12,282 \$/t

Pb : 3,0(2,43-3,0)\*1.1 = 0,000 \$/t

Bi : 10,0(3,40-0,05)\*1.1 = 36,850 \$/t

Total penalidad =113,440 \$/t

**Valor pagadero por la fundición de la Oroya:**

999,42-179,59-113,44 = 706,39 \$/t

**Transporte cemento Cerro de Pasco-La Oroya:**

1 t seca\*1t hum./((1-0.322) t seca \*7,25 \$/t=10,69 \$/t

**Ingreso total por cemento de lavado:**

695,70 \$/t cemento

695,70 \$/t cemento \* 1,941E-3 t cemento/t mineral

1,3504 \$/t mineral

**VALORIZACION DEL CEMENTO DE LIXIVIACION**

Similarmente se procede para el cemento de lixiviación:

**Ingreso total por cemento de lixiviación**

4 077,78 \$/t cemento

4 077,78 \$/t cemento \*  $3,215E-5 * E_{Ag}$  t cemen./t min.

$0,1311 * E_{Ag}$  \$/t mineral

**Ingreso total por ambos circuitos:**

$1,3504 + 0,1311 * E_{Ag}$  \$/t mineral

**7.1.6. ESTIMADO DE LOS COSTOS DE OPERACION****Bases:**

- Se considera operación paralela de lixiviación para cobre (lavado) y lixiviación para plata (clorurante); por tanto, algunos costos serán compartidos por ambos circuitos.

El costo de minado se asume como cero, puesto que se trata de un mineral de desbroce del Tajo.

- Solo se considera 22 obreros (Rodriguez, 1991).
- Se han tomado las tarifas vigentes en Centromin, para todos los casos.
- La determinación de los costos se realiza en dolares constantes del año 1992.

**CIRCUITO DE LIXIVIACION DE COBRE ( lavado )**

Descripción	\$/t mineral
-------------	--------------

---

**Labor\***

- 1/2 Asistente Jefe Planta	1 200 \$/mes	
- 4/2 Sobreestantes	1 000 \$/mes	
22/2 Obreros	800 \$/mes	
Total Labor (136 300 \$/año)		0,0568

**Insumos**

- Chatarra Fe (5,577E-3 t/t*160 \$/t)	0,8923
---------------------------------------	--------

**Servicios**

- 2/2 Payloader* (26 \$/h*4 380 h/a)	
- 1/2 Tractor* (13 \$/h*4,380 h/a)	
- 1/2 Camión Volquete* (10 \$/h*4 380 h/a)	
- Laboratorio análisis (8 400 anal./a*6 \$/anal.)	
- Energía (2 000 000 KWh/a*0.06 \$/KWh)	
Total Servicios (527 680 \$/a)	0,2199

**Mantenimiento**

- Mantenimiento bombas(60 000\$/a)	
- Mantenimiento Subestaciones*(20 000\$/a)	
- Mantenimiento celdas(100 000\$/a)	
Total Mantenimiento (180 000 \$/a)	0,0750

**Materiales Generales**

- Materiales generales(100 000 \$/a)	0,0417
Total Costo de Operación (\$/t mineral)	1,2857

\* Gastos compartidos entre los dos circuitos, 50 % c/u.

**CIRCUITO DE LIXIVIACION DE PLATA ( clorurante )**

Descripción	\$/t mineral
-------------	--------------

**Labor\***

- 1/2 Asistente Jefe Planta	1200 \$/m	
- 4/2 Sobreestantes	1000 \$/m	
- 22/2 Obreros	800 \$/m	
Total Labor (136 300 \$/año)		0,0568

**Insumos**

- Chatarra Fe( $R_{Fe}$ /1000 t/t*150 \$/t)		
- Sal indus. ( $R_{sal}$ /1000 t/t*71,6 \$/t)		
Total Insumos	$0,16 * R_{Fe} + 0,06 * R_{sal}$	

**Servicios**

- 2/2 Payloader* (26 \$/h*4 380 h/a)		
1/2 Tractor* (13 \$/h*4,380 h/a)		
- 1/2 Camión Volquete* (10 \$/h*4 380 h/a)		
- Laboratorio análisis (8 400 anal./a*6 \$/anal.)		
- Energia (2 000 000 KWh/a*0.06 \$/KWh)		
Total Servicios (527 680 \$/a)		0,2199

**Mantenimiento**

- Mantenimiento bombas(60 000\$/a)		
- Mantenimiento Subestaciones*(20 000\$/a)		
- Mantenimiento celdas(100 000\$/a)		
Total Mantenimiento (180 000 \$/a)		0,0750

**Materiales Generales**

- Materiales generales(100 000 \$/a)		0,0417
--------------------------------------	--	--------

<b>Total Costo Operación</b>	$0,3933 + 0,06 * R_{sal} + 0,16 * R_{Fe}$
------------------------------	---

\* Gastos compartidos entre los dos circuitos, 50 % c/u.



Considerando ambos circuitos, la totalización de los costos de operación es el siguiente:

**Costo Total de Operación:**

$$1,6789 + 0,06 * R_{sa1} + 0,16 * R_{Fe}$$

## **7.2. SITUACION ECONOMICA DE LA PLANTA ACTUAL**

La Planta de Lixiviación Acido Clorurante, inició sus operaciones en año 1987. Desde la fecha de arranque hasta la actualidad, operó en forma continua, alcanzando los resultados económicos presentados mas adelante.

### **Bases**

- Stock de reservas (Tabla 5.1): 36 000 000 toneladas de mineral. No se considera lo existente en el Tajo.
- Capacidad de tratamiento : 2 400 000 t/a
- Al ritmo de tratamiento de 2 400 000 t/a, el stock actual alcanzaría para 15 años; sin embargo, se considera un periodo de 10 años desde el arranque (1987). Lógicamente, si se decide continuar con el proyecto luego de los 10 años, debe realizarse nueva inversión, por consiguiente, nueva evaluación económica.
- La extracción de plata se considera el valor obtenido en la campaña de lixiviación clorurante del sector Anexo Pampa Seca, siendo un dado real:  $E_{Ag} = 11,4 \%$
- Igualmente para el consumo de chatarra de fierro en lixiviación clorurante, corresponde un valor de  $R_{Fe} = 0,988 \text{ Kg/t mineral}$

- Así mismo, para el consumo de sal en lixiviación, se considera:  $R_{sal} = 11,875 \text{ Kg/t mineral}$

- Inversión La inversión asciende a U.S \$ 1 585 397 y el capital de trabajo a U.S \$ 506 420, lo que hace un total de U.S \$ 2 091 817.

Se considera que la inversión fue realizada con aportes propios de Centromin, por tanto, no existe gastos financieros.

- El costo de oportunidad del mineral piritico se asume como cero, ya que no se dispone de un proyecto o uso alternativo.

- Los resultados económicos de los últimos años son (Rodríguez y otros, 1991): (utilidad neta)

año	Parcial	Parcial	Acumulado
		moneda U.S \$	año
	1991	1992	1992
1987	(260 804)	(269 932)	269 932
1988	463 433	479 653	209 721
1989	2 033 659	2 104 837	2 314 558
1990	(509 632)	(527 190)	1 787 368
1991	(500 000)	(517 500)	1 269 868

Estos datos se toman como fijos, puesto que son históricos (costo hundido). Para la actualización de los datos al año 1992, se considera una tasa de inflación anual en dolares pronosticada de 3,5 %

- Los gastos administrativos corresponden a labor de Jefe General y Metalurgista se considera 36 000 \$/año.

Se considera que los valores refinados serán comercializados a través de Minpeco. Si Centromín realiza la venta, el Departamento de Comercialización haría las veces de Minpeco, por lo que existirá siempre este valor.

- Para el cálculo del VAN, la tasa o costo de capital que consideramos es el que se aplica para los proyectos de Centromin, es decir 15 %.

### **EVALUACION ECONOMICA**

Inversión	U.S \$ 1 585 397
Capital de trabajo	U.S \$ 506 420
Ingreso por ventas	2,8447 \$/t (años 1992-1996)
Costo Operativo (ambos circuitos): (años 1992-1996)	
Labor	0,1136 \$/t
Insumos	1,7629 \$/t
Servicios	0,4398 \$/t
Mantenimiento	0,1500 \$/t
Materiales generales	0,0834 \$/t
Total costo operativo	2,5497 \$/t
Margen Bruto	U.S \$ 0,2950/t
V.A.N.(15 %) -	U.S \$ -433 983
TIR =	9,21 %

La inversión realizada hasta la actualidad, no está justificada. Sin embargo, la planta no esta operando a pérdida, siendo el margen 0,295 \$/t.

Es de destacar que el valor del cemento esta mermado por las impurezas que contiene, reduciendo apreciablemente el ingreso por ventas. En la actualidad, la penalidad por impurezas alcanza un valor

de 0,276 \$/t de mineral; considerando que el margen bruto es de solo 0,295 \$/t, representa una reducción de aproximadamente 50 %. Nuevas políticas del Gobierno sobre límites permisibles de contaminación, incrementarán aún más esta penalidad, perjudicando la rentabilidad de la planta.

Por lo anterior, es de suma urgencia la búsqueda de alternativas de tratamiento para el cemento, a fin de reducir las penalidades. Así mismo, probablemente se reducirá paralelamente el costo de tratamiento.

En la Tabla 7.2, se muestra el flujo de fondos.

### **7.3. ANALISIS ECONOMICO INCREMENTAL DE LOS PROCESOS PROPUESTOS**

La modificación del proceso actual, ha generado una mejor utilización de los insumos, incrementando apreciablemente la recuperación de plata. Así mismo, la rentabilidad de la planta, se ha mejorado sustancialmente.

Es de destacar que dichas modificaciones no requieren inversión fija adicional.

#### **Bases:**

- No existe inversión fija adicional para los procesos propuestos. Luego, el valor de la variación de la inversión y depreciación será nulo.
- No se requiere personal adicional, tampoco equipos adicionales. Por tanto, su valor incremental será cero.

- Los procesos propuestos involucran cambios en los consumos de insumos. Luego, el valor incremental de los costos operativos será básicamente representado por dichas variaciones.

Dado que los insumos varían, el capital de trabajo variará.

El flujo de caja incremental para todos los casos, se presenta en las Tablas 7.3 al 7.7. Los resultados del VAN son:

Caso	VAN (15%) Miles US \$
1	40,00
2	652,65
3	1279,63
4	1181,96
5	1291,96

Siendo pequeñas las inversiones necesarias, la ventajas económicas de los procesos modificados se evalúan básicamente por el VAN.

En todos los casos, se aprecia la ventaja económica de las modificaciones. Sin embargo, mayores ventajas presentan los casos 3, 4 y 5.

En la Figura 7.1, se presentan los VAN a diversas tasas de descuento, para todos los casos analizados.

A fin de cuantificar el nivel de mejora económica que se puede lograr, basado en los resultados obtenidos para el caso 5, se ha realizado una nueva evaluación económica de la planta. Los resultados económicos son:

VAN(15%) - U.S \$ 863 974

TIR - 22,25 %

El flujo de fondos, es presentado en la Tabla 7.8.

Finalmente, de aplicarse las modificaciones presentadas para el caso 5, las inversiones realizadas se justificarán.

Aplicando otro criterio, podemos considerar que las inversiones realizadas y las utilidades obtenidas son datos históricos que no deben considerarse para la evaluación; luego, la rentabilidad de la planta actual está asegurada, pudiendo mejorar sustancialmente con las modificaciones presentadas.

A fin de contribuir en la mayor rentabilidad de la planta, en futuras campañas, es importantes considerar las condiciones mas óptimas de operación que se resume a continuación:

- Lavado eficiente del mineral previo a la lixiviación.
- Bleed-off desde el arranque.
- Planeamiento de la adición de sal. Durante los primeros días, mantener altos niveles de adición; posteriormente, la adición debe ser orientada a alcanzar una mínima concentración en el impregnado, a fin de asegurar solo la solubilidad de la plata presente, basandose para ello de la curva de solubilidad.
- En general, incrementar la velocidad de adición de sal, tratando de alcanzar niveles de saturación de 10 Kg/t de mineral.

Tabla 7.1. Resumen de Resultados del Modelamiento en Términos de Consumos de Chatarra, Sal y Extracción de Plata.

Descripción	Original	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
Consumo de NaCl (t)	9 500	9 500	7 679	10 608	10 891	10 652
Consumo de NaCl (Kg/t) "R <sub>NaCl</sub> "	11,875	11,875	9,599	13,260	13,726	13,315
Consumo de Fe (t)	790	793	764	763	765	764
Consumo de Fe (Kg/t) "R <sub>Fe</sub> "	0,988	0,991	0,955	0,956	0,956	0,955
Extracción de Plata (%) "E <sub>Ag</sub> "	11,40	11,54	12,40	16,39	16,30	16,47

Tabla 7.2. Flujo de Caja Descontado. Planta Actual. Miles de U.S \$

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
INVERSION FIJA	587			412	586						
CAPITAL DE TRABAJO	510										
VENTAS		-	-	-	-	-	6828	6828	6828	6828	6828
-Comisión Minpeco (2%)		-	-	-	-	-	137	137	137	137	137
VENTAS NETAS		-	-	-	-	-	6691	6691	6691	6691	6691
-Costos de operación		-	-	-	-	-	6119	6119	6119	6119	6119
UTILIDAD BRUTA		-	-	-	-	-	572	572	572	572	572
-Depreciación		59	59	59	100	159	159	159	159	159	159
-Gastos Administrativos		-	-	-	-	-	36	36	36	36	36
UTIL. ANTES IMP. Y PARTIC.		-	-	-	-	-	377	377	377	377	377
-Comunidad Minera (10%)		-	-	-	-	-	38	38	38	38	38
-Ingenmet (1.5%)		-	-	-	-	-	6	6	6	6	6
UTILIDAD ANTES IMPUESTO		-	-	-	-	-	333	333	333	333	333
-Impuestos (35%)		-	-	-	-	-	117	117	117	117	117
UTILIDAD NETA		(270)	480	2105	(527)	(518)	216	216	216	216	216
+Depreciación		59	59	59	100	159	159	159	159	159	159
FLUJO DE FONDOS	(2095)	(270)	538	2164	(527)	(518)	375	375	375	375	375



Tabla 7.3. Flujo de Caja Descontado Incremental. Caso 1. Miles de U.S \$

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
INVERSION FIJA	0			0	0						
CAPITAL DE TRABAJO	0										
VENTAS		0	0	0	0	0	44	44	44	44	44
-Comisión Minpeco (2%)		0	0	0	0	0	1	1	1	1	1
VENTAS NETAS		0	0	0	0	0	43	43	43	43	43
-Costos de operación		0	0	0	0	0	1	2	2	2	2
UTILIDAD BRUTA		0	0	0	0	0	42	42	42	42	42
-Depreciación		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-Gastos Administrativos		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UTIL. ANTES IMP. Y PARTIC.		0	0	0	0	0	42	42	42	42	42
-Comunidad Minera (10%)		0	0	0	0	0	4	4	4	4	4
-Ingenmet (1.5%)		0	0	0	0	0	1	1	1	1	1
UTILIDAD ANTES IMPUESTO		0	0	0	0	0	37	37	37	37	37
-Impuestos (35%)		0	0	0	0	0	13	13	13	13	13
UTILIDAD NETA		0	0	0	0	0	24	24	24	24	24
+Depreciación		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FLUJO DE FONDOS	0	0	0	0	0	0	24	24	24	24	24

Tabla 7.4. Flujo de Caja Descontado Incremental. Caso 2. Miles de U.S \$

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
INVERSION FIJA	0			0	0						
CAPITAL DE TRABAJO (31)											
VENTAS		0	0	0	0	0	315	315	315	315	315
-Comisión Minpeco (2%)		0	0	0	0	0	6	6	6	6	6
VENTAS NETAS		0	0	0	0	0	309	309	309	309	309
-Costos de operación		0	0	0	0	0	(340)	(340)	(340)	(340)	(340)
UTILIDAD BRUTA		0	0	0	0	0	649	649	649	649	649
-Depreciación		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-Gastos Administrativos		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UTIL.ANTES IMP.Y PARTIC.		0	0	0	0	0	649	649	649	649	649
-Comunidad Minera (10%)		0	0	0	0	0	65	65	65	65	65
-Ingemmet (1.5%)		0	0	0	0	0	10	10	10	10	10
UTILIDAD ANTES IMPUESTO		0	0	0	0	0	574	575	575	575	575
-Impuestos (35%)		0	0	0	0	0	201	201	201	201	201
UTILIDAD NETA		0	0	0	0	0	373	373	373	373	373
+Depreciación		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FLUJO DE FONDOS	31	0	0	0	0	0	373	373	373	373	373

Tabla 7.5. Flujo de Caja Descontado Incremental. Caso 3. Miles de U.S \$

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
INVERSION FIJA	0			0	0						
CAPITAL DE TRABAJO	17										
VENTAS		0	0	0	0	0	1570	1570	1570	1570	1570
-Comisión Minpeco (2%)		0	0	0	0	0	31	31	31	31	31
VENTAS NETAS		0	0	0	0	0	1539	1539	1539	1539	1539
-Costos de operación		0	0	0	0	0	187	187	187	187	187
UTILIDAD BRUTA		0	0	0	0	0	1352	1352	1352	1352	1352
-Depreciación		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-Gastos Administrativos		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UTIL. ANTES IMP. Y PARTIC.		0	0	0	0	0	1352	1352	1352	1352	1352
-Comunidad Minera (10%)		0	0	0	0	0	135	135	135	135	135
-Ingemmet (1.5%)		0	0	0	0	0	20	20	20	20	20
UTILIDAD ANTES IMPUESTO		0	0	0	0	0	1197	1197	1197	1197	1197
-Impuestos (35%)		0	0	0	0	0	419	419	419	419	419
UTILIDAD NETA		0	0	0	0	0	778	778	778	778	778
+Depreciación		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FLUJO DE FONDOS	(17)	0	0	0	0	0	778	778	778	778	778

Tabla 7.6. Flujo de Caja Descontado Incremental. Caso 4. Miles de U.S \$

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
INVERSION FIJA	0			0	0						
CAPITAL DE TRABAJO	23										
VENTAS		0	0	0	0	0	1542	1542	1542	1542	1542
-Comisión Minpeco (2%)		0	0	0	0	0	31	31	31	31	31
VENTAS NETAS		0	0	0	0	0	1511	1511	1511	1511	1511
-Costos de operación		0	0	0	0	0	254	254	254	254	254
UTILIDAD BRUTA		0	0	0	0	0	1257	1257	1257	1257	1257
-Depreciación		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-Gastos Administrativos		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UTIL.ANTES IMP.Y PARTIC.		0	0	0	0	0	1257	1257	1257	1257	1257
-Comunidad Minera (10%)		0	0	0	0	0	126	126	126	126	126
-Ingemmet (1.5%)		0	0	0	0	0	19	19	19	19	19
UTILIDAD ANTES IMPUESTO		0	0	0	0	0	1112	1112	1112	1112	1112
-Impuestos (35%)		0	0	0	0	0	389	289	289	289	289
UTILIDAD NETA		0	0	0	0	0	723	723	723	723	723
+Depreciación		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FLUJO DE FONDOS	(23)	0	0	0	0	0	723	723	723	723	723

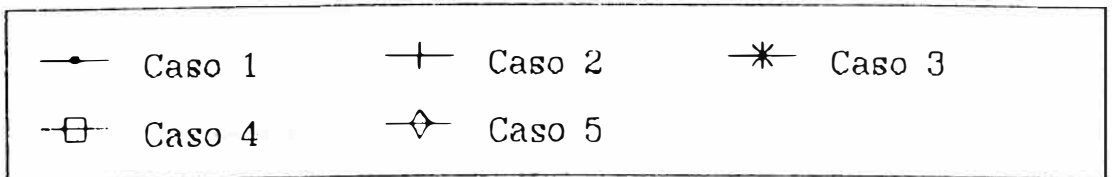
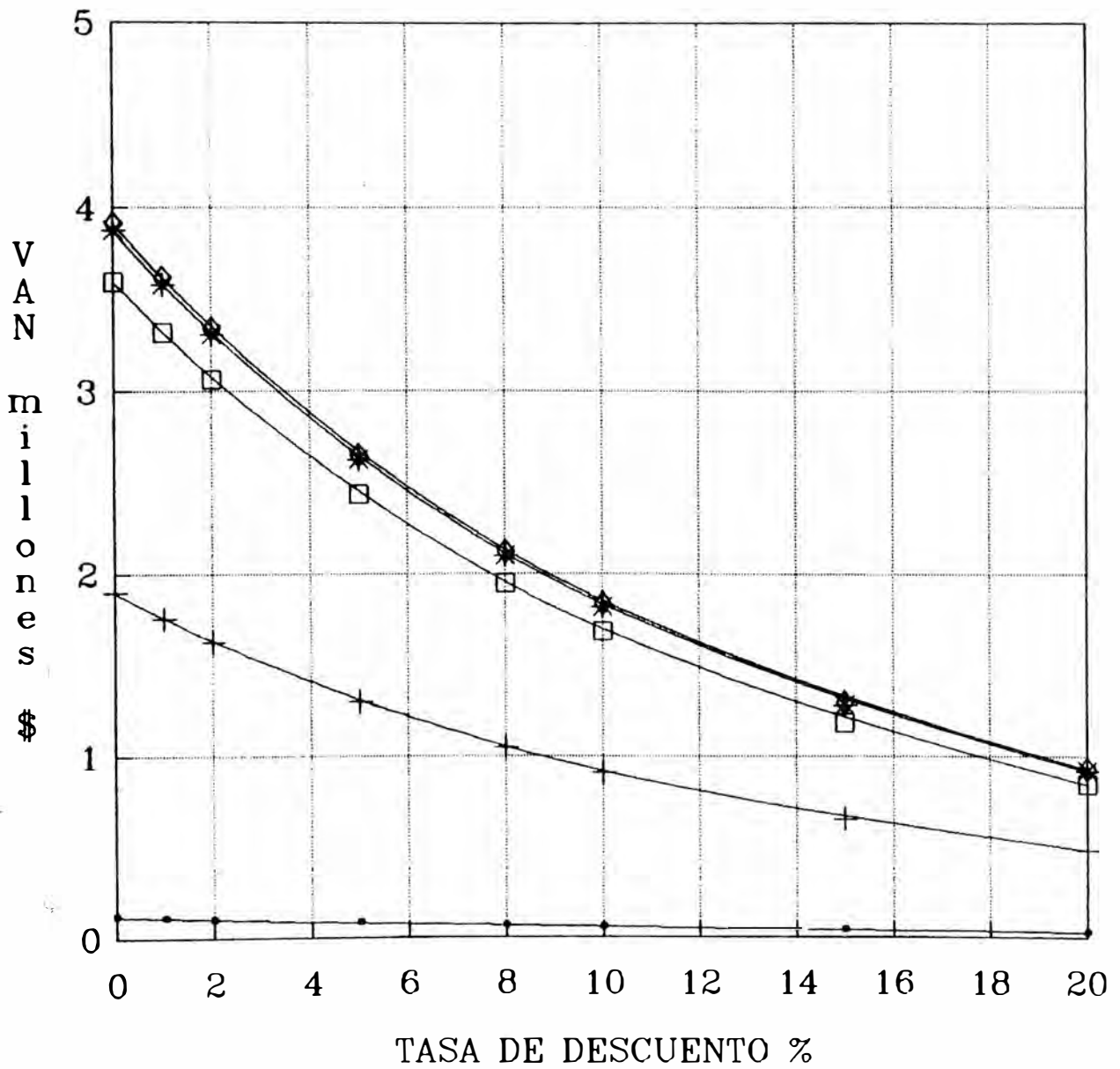
Tabla 7.7. Flujo de Caja Descontado Incremental. Caso 5. Miles de U.S \$

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
INVERSION FIJA	0			0	0						
CAPITAL DE TRABAJO	18										
VENTAS		0	0	0	0	0	1595	1595	1595	1595	1595
-Comisión Minpeco (2%)		0	0	0	0	0	32	32	32	32	32
VENTAS NETAS		0	0	0	0	0	1563	1563	1563	1563	1563
-Costos de operación		0	0	0	0	0	195	195	195	195	195
UTILIDAD BRUTA		0	0	0	0	0	1368	1368	1368	1368	1368
-Depreciación		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-Gastos Administrativos		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UTIL.ANTES IMP.Y PARTIC.		0	0	0	0	0	1368	1368	1368	1368	1368
-Comunidad Minera (10%)		0	0	0	0	0	137	137	137	137	137
-Ingenmet (1.5%)		0	0	0	0	0	21	21	21	21	21
UTILIDAD ANTES IMPUESTO		0	0	0	0	0	1210	1210	1210	1210	1210
-Impuestos (35%)		0	0	0	0	0	424	424	424	424	424
UTILIDAD NETA		0	0	0	0	0	786	786	786	786	786
+Depreciación		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FLUJO DE FONDOS	(18)	0	0	0	0	0	786	786	786	786	786

Tabla 7.8. Flujo de Caja Descontado. Caso 5. Miles de U.S \$

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
INVERSION FIJA	587			412	586						
CAPITAL DE TRABAJO	527										
VENTAS		-	0	0	0	0	8423	8423	8423	8423	8423
-Comisión Minpeco (2%)		-	0	0	0	0	168	168	168	168	168
VENTAS NETAS		-	0	0	0	0	8255	8255	8255	8255	8255
-Costos de operación		-	0	0	0	0	6313	6813	6813	6813	6813
UTILIDAD BRUTA		-	0	0	0	0	1942	1942	1942	1942	1942
-Depreciación		59	59	59	100	159	159	159	159	159	159
-Gastos Administrativos		-	0	0	0	0	36	36	36	36	36
UTIL.ANTES IMP.Y PARTIC.		-	0	0	0	0	1747	1747	1747	1747	1747
-Comunidad Minera (10%)		-	0	0	0	0	175	175	175	175	175
-Ingemmet (1.5%)		-	0	0	0	0	26	26	26	26	26
UTILIDAD ANTES IMPUESTO		-	0	0	0	0	1546	1546	1546	1546	1546
-Impuestos (35%)		-	0	0	0	0	541	541	541	541	541
UTILIDAD NETA		(270)	480	2105	(527)	(518)	1005	1005	1005	1005	1005
+Depreciación		59	59	59	100	159	159	159	159	159	159
FLUJO DE FONDOS	(2112)	(270)	538	2164	(527)	(518)	1164	1164	1164	1164	1164

Figura 7.1. VAN versus Tasa de Descuento, para todos los casos estudiados.



## RECOMENDACIONES

Se recomienda continuar con las operaciones de la planta actual, teniendo en cuenta las modificaciones presentadas en este trabajo.

Dada la gran complejidad en el tratamiento de los minerales piríticos, aún no se ha solucionado diversos problemas que se han presentando, por ello es imprescindible continuar con los diversos trabajos de investigación a fin de solucionar dichos problemas. A continuación se describe algunas sugerencias para llevar a cabo los cambios propuestos a sí como dar algunas pautas para posteriores proyectos de investigación.

### **1. RECOMENDACIONES PARA MEJORAR LA OPERATIVIDAD DE LA PLANTA**

A fin de aplicar las mejoras propuestos en este trabajo, se ha convenido en incluir un manual de operaciones del circuito de lixiviación clorurante de la planta que a continuación describimos:

#### **1.1. CONDICIONES OPERATIVAS.**

- Flujo de operación: 1 000 gpm.
- Capacidad de tratamiento actual: 800 000 t



- disposición de tres bancos de celdas de cementación de 12 celdas c/u y con capacidad de tratamiento de 1 000 gpm.

## 1.2. TRABAJOS PREVIOS.

- Estimar el volumen a tratar (trabajo de Ingeniería Industrial)

Medir el área a irrigar, realizando una división en fracciones de 8 000 m<sup>2</sup>, a fin de asegurar un rate de irrigación superior a 30 l/h/m<sup>2</sup> (trabajo de Ingeniería Industrial).

Ripear y realizar surcos cruzados en el area a irrigar (favorece una buena distribución del lixivante)

- Los pedidos de sal y chatarra serán en función del consumo siguiente: 12 Kg de sal/t de mineral y 210 t/m de chatarra.

Canalizar adecuadamente a lo largo de la base del botadero a fin de asegurar que todo el impregnado sea encausado hacia la represa, evitando pérdidas.

## 1.3. OPERACION DE LAVADO

- Debe asegurarse un buen lavado del mineral a tratar y se evitará tiempos de reposo prolongado antes de proceder a la lixiviación clorurante. Las concentraciones de fierro y ácido al final de lavado deben ser menores a 20 g/l.

- Deberá usarse preferentemente agua dulce, pero a causa de la escasez, podrá utilizarse agua barren. Debe destacarse que el agua barren o de mina favorece mayor actividad bacteriana.

Irrigar de preferencia a rates superiores o iguales a 30 l/h/m<sup>2</sup> a fin de asegurar un rápido y eficiente lavado. Es importante mantener mayores rates en la etapa final del lavado.

#### **1.4. LIXIVIACION ACIDO-CLORURANTE**

##### **1.4.1. EFLUENTES AJENOS AL SISTEMA**

- Deben ser aislados a fin de evitar la contaminación del sistema por fierro y ácido a causa de otras fuentes ajenos al botadero a lixiviar.

##### **1.4.2. PREPARACION DEL LIXIVIANTE.**

- Realizar en circuito cerrado y aislado; es decir, se evitará contacto con el mineral.
- Utilizar de preferencia agua dulce. Puede usarse agua barren a fin de incrementar rápidamente el inventario inicial de solución.
- Antes de proceder con la adición de la sal, debe prepararse un inventario de solución inicial de 600 000 galones aproximadamente, para lo cual puede usarse agua barren a razón

de 1 000 gpm por 10 horas. Posterior a ésta, añadir solo agua dulce a razón de 200 gpm en forma continua.

- Una vez generado el inventario inicial, proceder a la disolución de la sal a una máxima velocidad posible, a fin preparar un lixiviante con aproximadamente 180 g/l de sal en el menor tiempo posible. La cantidad de sal añadida en esta etapa inicial será alrededor de 1 000 toneladas.
- En la práctica, se ha conseguido preparar el lixiviante en seis días. Finalizada la preparación, iniciar con la irrigación del mineral.

#### 1.4.3. DISTRIBUCION DE REDES DE IRRIGACION.

- Debe abarcarse un total de 8 000 m<sup>2</sup>.
- Planear una buena distribución de las redes, a fin de asegurar un irrigación homogénea.

#### 1.4.4. IRRIGACION DEL MINERAL PREPARADO.

- El lixiviante con 180 g/l de sal, debe ser usado a para la irrigación del mineral previamente preparado. En lo posible debe mantenerse esta concentración de sal, por tanto, la adición de sal debe realizarse a la máxima velocidad posible.

- A fin de mantener los niveles adecuados de solución circulante, es necesario también paralelamente adicionar agua dulce. Una flujo inicial de           gpm será suficiente para compensar la solución que pueda quedarse atrapado en el mineral. Posteriores adiciones de agua será solo para mantener los niveles de la represas, que se recomienda que no sean llenados demasiado.

- La adición de sal durante los primeros días hasta alcanzar la concentración máxima de plata y una concentración constante de sal de 160 g/l en el impregnado, debe ser realizada a la máxima velocidad posible. Posteriores adiciones serán realizadas solo para mantener el nivel adecuado de sal en el impregnado de tal modo que asegure la buena solubilidad de la plata disuelta; para esta labor, usar la curva experimental de solubilidad.

Durante la irrigación, debe evitarse gran dispersión de la solución que favorece grandes rates de evaporación y posible precipitación prematura de la sal y fierro disueltos, que perjudicarian la buena percolación.

- Debe planearse ripeos cada cierto tiempo, a fin de evitar o reducir las canalizaciones.

#### 1.4.5. MUESTREO DE SOLUCIONES Y CONTROLES DIVERSOS.

- El muestreo se realizará en forma continua y las muestras analizadas para plata, cobre, fierro total, ferroso, sal y ácido libre. Por otro lado, al menos cada semana debe analizarse para zinc, plomo, sulfato y bismuto.
- Las muestras para el control de la producción serán :

Impregnado Tomada al ingreso de las celdas de cementación.

Lixiviante Tomada en los circuitos de irrigación.

Colas Tomada de la solución de retorno a la represa de Hanancocha.

- También deben llevarse un control de temperatura y análisis de los impregnados de la base del botadero. Esto ayudará a la toma de decisiones respecto a las necesidades de ripeo, incremento de la irrigación en una zona donde se detecta actividad química o bacteriana, etc.
- Realizar la medición del flujo en las tuberías de las colas de cementación. El método que mas se ajusta para estos casos por su versatilidad el llamado **tubo de California**.

- También esporádicamente debe realizarse la medición y control de todos los flujos involucrados en el circuito, a fin de realizar balances y estimar las pérdidas no cuantificadas.

#### 1.4.6. BLEED-OFF

- Realizar el bleed-off desde el arranque a un flujo tal que la velocidad de crecimiento de las concentraciones de fierro no sobrepasen los 0.6 g/l/d.
- El destino de la solución de bleed-off sera algún banco de mineral sin preparación previa y de este modo aprovechar en algo la sal contenida en la solución. El impregnado proveniente de este mineral, será tratado en el circuito independiente de lavado.

#### 1.4.7. CEMENTACION.

Durante el proceso de lixiviación, se iniciará con la cementación, cuando la concentración de plata alcance alrededor de 20 mg/l (generalmente días después de iniciado la irrigación).

- Una guía práctica de la buena eficiencia de cementación es el color; por tanto, se hará uso de esta particularidad para corregir el flujo ingresante a cada banco.

El flujo de operación por banco será de 300 a 400 gpm, considerandose este rango como óptimo.

- La cantidad de chatarra usada por celda debe ser moderada (80 % de carga es un buen valor) y se cargará una por cada periodo de lavado. Esto evitará problemas operativos en el lavado.

El lavado será de acuerdo a un cronograma pre establecido. Podrá lavarse cuatro celdas juntas, pero se recomienda lavar de dos en dos, a fin de reducir los periodos de inoperancia.

## **2. RECOMENDACIONES VARIOS Y TRABAJOS FUTUROS**

En el estudio de la cementación, se ha determinado que es posible trabajar solo con 10 celdas/banco en lugar de 12, o lo que lo mismo, es posible incrementar los flujos de solución que ingresa a cada banco, sin afectar sensiblemente las eficiencias de cementación. En las actuales circunstancias, operativamente está limitado debido a que se usan como base para las celdas, madera con agujeros pequeños; esto puede superarse con la instalación de materiales similares de fibra de vidrio.

Debe asegurarse un eficiente lavado del mineral a tratar

- Dado las altas cantidades de fierro y ácido expulsados que están generando altos niveles de contaminación, es recomendable pensar en la busque urgente de métodos de tratamiento de estos efluentes, a fin de eliminar los problemas de contaminación por estos. Dentro de las posibilidades de eliminación de fierro, se recomienda probar procesos de extracción con solventes, oxidación a  $\text{FeOOH}$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cristalización, etc.. Se ha realizado tratamientos de estos efluentes con cal y/o caliza, a fin de remover el fierro y ácido, pero el inconveniente es su alto costo de tratamiento por los altos niveles de fierro y ácido que presentan estos.
- Paralelamente, es de suma importancia pensar en la forma de recuperar los valores disueltos que a la fecha se están expulsando. Estos valores que son principalmente Zn y Pb, pueden representan ingresos adicionales a la Empresa. En suma, es indispensable planear alternativas de recuperación mas integral de los valores.
- El cemento que actualmente se obtiene, está siendo tratado en el circuito de la Fundición de Cobre de la Oroya, con altos costos de procesamiento y **bajas** recuperaciones. Ultimamente, se ha



presentado problemas en su procesamiento debido a alto contenido de bismuto, que en suma, esta perjudicando en el circuito de la fundición, por ello se hace imprescindible buscar alternativas de tratamiento para este material, a fin de incrementar su valor agregado y mejorar la recuperación de sus valores. Trabajos efectuados a nivel de laboratorio, indican la posibilidad de tratarlos por medio de una lixiviación clorurante seguida de una precipitación del bismuto y arsénico con hidróxido, para finalmente precipitar los valores restantes con chatarra de fierro, estas pruebas están resultando atractivos; así mismo, siguiendo una ruta pirometalurgica, se ha definido un proceso para la eliminación de bismuto y obtención de cátodos de cobre que seria procesados por la Planta de Agua de Mina en Cerro de Pasco.

## BIBLIOGRAFIA

01. S.G.Allard and et. al.. **The First International Symposium on Precious Metals Recovery**, MGM Grand Hotel, Reno, Nevada, USA. June 10-14, 1984. 450 pp.
02. E.Andersen and et.al.. **Redution of Base Metals from Complex Sulphide Concentrate by the Ferric Chloride Route in a Small, Continuous Pilot Plant**, The Institution of Mining and Metallurgy Complex Sulphide Ores, Edited by Michael J.Jones, England. 1988. 124 pp.
03. T.Balberyszski and L.Ibagos. **Optimization of Parameters for a Continuos Copper Cementation System**, Edited by Evans Shoemaker, International Symposium Hydrometallurgy, Chicago, February 25-March 1, 1973. 984 pp.
04. A.J.Bard, R.Parson and J.Jordan. **Standard Potentials in Aqueous Solution**, International Union of Pure and Applied Chemistry, New York, USA. 1985. 984 pp.
05. R.B.Bird, W.E.Steward y E.N.Lightfoot. **Fenómenos de Transporte**. Editorial Reverté, S. A., Barcelona, España. 1980. 778 pp.
06. M.Bonan, J.M.Demarthe, H.Renon and F.Baratin: 1981. **Chalcopyrite Leaching by  $\text{CuCl}_2$  in strong NaCl Solutions**, Metallurgical Transactions B, Vol.12B: pp. 269-274.

07. J.Bonelli. **Conceptos Fundamentales Involucrados en el Beneficio de Minerales Auríferos Refractarios**, Departamento de Investigaciones Metalúrgicas, Centromin Perú S.A., La Oroya. 1990. 22 pp.
08. P.R.Bremner. **Silver Recovery from Cyanide Tailings Using an Acidic NaCl FeCl<sub>2</sub> Leachant**, Bureau of Mines, Report of Investigations 8649. 1981. 6 pp.
09. L.E. Calzado. **Etude du Comportement a la Lixiviation D'un Minerai Sulfure Marginal de Cuivre Contenant de L'argent**, Mémoire Présenté en vue de L'obtention du Titre Maître en Sciences Appliquées, Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Appliquées, Unite des Procedes, Belgique. Septembre 1991. 152 pp.
10. F.Carbajal. **Serie: Elementos de Proyectos de Inversión (4 Vol.); y Teoría y Práctica de Proyectos de Inversión (1 Vol.)**, Grupo Editorial Omega, Lima, Perú. 1980. 529 pp.
11. L.Chia. **Lixiviación de Plata en Minerales Piríticos con Sistema Clorurante**, Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico, P.A.Q.I.Q., U.N.M.S.M., Perú. 1981. 134 pp.
12. S.Colak, M.Alkan and M.M.Kocakerim: 1987. **Dissolution Kinetics of Chalcopyrite Containing Pyrite in Water Saturated with Chlorine**. Hydrometallurgy. Vol.18(Nro.2): pp. 183-193.

13. W.C.Copper, G.E.Lagos and G.Ugarte. **Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper**, Copper 87, Vol. 3, Chile. 1988. 526 pp.
14. S.Cry, C.P.Broadbent, G.J.Lawson: 1983. **Cupric Chloride Leaching of A Complex Copper/Zinc/Lead Ore**, Hydrometallurgy. Vol.10(Nro.2): pp. 243-255.
15. D.H.DeClerck and A.J.Patarcity: 1986. **32nd Biennial Report on Materials of Construction: guidelines for selecting corrosion-resistant materials**. Chemical Engineering. Vol.93(Nro.22): pp. 46-63.
16. R.S.De la Cruz. **Análisis a la Microsonda de Piritas Argentíferas de Cerro de Pasco**. XXII Convención de Geólogos de Centromin Perú, Departamento de Geología-Yauricocha. Centromin Perú S.A. 1984. 15 pp.
17. O.Delgado. **Lixiviación de Plata en Botadores Minerales Marginales de Cobre Cerro de Pasco**, Reporte Progresivo, Pruebas a nivel shaker y columna, Proyectos Especiales, Departamento de Investigaciones Metalúrgicas, Centromin Perú S.A.. Julio, 1979. 21 pp.
18. M.J.Dry and A.W.Bryson: 1988. **Prediction of Redox Potential in Concentrated Iron Sulphate Solutions**. Hydrometallurgy. Vol.21(No.1): pp. 59-72.
19. J.E.Dutrizac: 1981. **The Dissolution of Chalcopyrite in Ferric Sulfate and Ferric Chloride Media**. Metallurgical Transactions B. Vol.12B: pp. 371-378.

20. C.Gasparrini: 1984. **The Mineralogy of Silver and its Significance in Metal Extraction.** CIM Bulletin. Vol.77(Nro.866): pp. 99-110.
21. D.Guillén Oneeglio. **Estudio de Recuperación del Plomo y la Plata del Residuo de Lixiviación de Calcinas de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla.** Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico, F.I.Q.M., U.N.I., Perú, 1987. 230 pp.
22. D.H.H.Haung, D.L.G. Twidwel and D.J.D. Miller. **Hidrometalúrgia Tomo I y II.** Traducción por L.M. Chia Aquije y J.F. Chia Aquije, Editorial San Marcos, Lima. 1986. 595 pp.
23. H.C.Helgeson: Sumer 1969. **Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures.** En Thermodynamic of Solution. Publication of the Departament of Geology, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201. pp. 727-805.
24. J.B.Hiskey and W.J.Schlitt. **Aqueous Oxidation of Pyrite.** En Proc.2nd.SME-SPE Intl. Solution Mining Sym., Denver. Colo. 1981. pp. 55-74.
25. J.Holtos and M.Jaskula:1988. **Densities and Viscosities of CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O Solutions.** Hydrometallurgy. Vol.21: pp. 1-7.
26. C.S.Hulburt y C.Klein. **Manual de Mineralogía de Dana.** Editorial Reverté S.A., Madrid, España. 1986. 564 pp.
27. J.J.C. Jansz. **Thermodynamics of Aqueous Chloride Solutions: Calculation of Ionic Activities and Distribution**

- Data for Chlorocomplexes**, TMS paper selection, Paper No. A84-1. U.S.A. 19 pp.
28. M.Kobayashi and J.E.Dutrizac and J.M.Toguri: 1990. **A Critical Review of the Ferric Chloride Leaching of Galena**. Canadian Metallurgical Quarterly. Vol. 29(Nro. 3): pp. 201-211.
29. B.Kolodziej: **Digestion of Silver in Acidic Ferric Chloride and Copper Chloride Solutions**. Hydrometallurgy. Vol.29(Nro.2): pp. 219-233.
30. C.L.Kusik and H.P.Meissner:1978. **Electrolyte Activity Coefficients in Inorganic Processing**, en Fundamental Aspects of Hydrometallurgical Processes, AIChE Symposium Series, New York, U.S.A.,Nro.173 (Vol. 74): pp. 14-20.
31. W.C.Lacy. **Types of Pirita and their Relations to Mineralization at Cerro de Pasco, Perú**. Ph.D. Thesis, Harvard University. 1949. 193 pp.
32. O.Levenspiel. **Ingeniería de las Reacciones Químicas**, Editorial Reverté, Barcelona, España. 1981. 628 pp.
33. K.C.Liddell and R.G.Bautista: 1988. **Equilibrium Species Concentrations in the Aqueous HCl-NaCl-ZnCl<sub>2</sub> and HCl-NaCl-CdCl<sub>2</sub> Systems: The Effect of Ionic Strength**. Hydrometallurgy. Vol.21: pp. 113-124.
34. C.Loayza: 1984. **Lixiviación Acido-Clorurante de Minerales Marginales que Contienen Plata**, Organo Informativo de la Asociación de Ingenieros Metalurgistas del Perú. Año 3(Nro. 1): pp. 34-38.

35. H.Majima and Y.Awakura: 1988. **Water and Solute Activities of the Solution Systems of  $H_2SO_4$ - $CuSO_4$ - $H_2O$  and  $HCl$ - $CuCl_2$ - $H_2O$ .** Metallurgical Transactions B. Vol. 19B: pp. 347-354.
36. G.W.McDonald, T.J.Udovic, and et. al.: 1984. **Equilibrio Associated with Cupric Chloride Leaching of Chalcopyrite Concentrate.** Hydrometallurgy. Vol.13(No.2): pp. 31-36.
37. D.W.McDonald: 1974. **26th Biennial Materials of Construction Report: handling mineral acids.** Chemical Enginnering. Vol.81(Nro.24): pp. 118-135.
38. F.Misari. **Biohidrometalúrgia, tecnología de la lixiviación bacteriana de minerales.** 1ra. edición. Lima, Perú. 1987. 293 pp.
39. S.Murray and D.Horlacher: 1990. **Precious Metals and Minerals.** Metals & Minerals. Annual Review: pp. 27-42.
40. C.Nuñez, F.Espiell and J.García-Zayas: 1990. **Kinetics of Galena Leaching in Hydrochoric Acid-Chloride Solutions.** Metallurgical Transactions B. Volumen 21B: pp. 11-17.
41. G.L.Oldright, **Leaching Silver in Unroasted Tailings with Ferric Salts in Saturated Brine.** Bureau of Mines, Report 2981, December, 1929. 18 pp.
42. D.J.Ottley: 1982. **Gy's Sampling Slide Rule.** Revue de L'Industrie Minerale. Bélgica. pp. 15-23.
43. A.Paulin and V.Zlatkovic: 1978. **Kinetics of Copper Precipitation with Iron in Sulphate and Chloride Solutions.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy Transaction. Vol. 87: pp. C106-C112.

44. R.Pendreigh and D.J.Barratt. **Refractory Gold Process Options**. Presented at the XVIII Convención de Ingenieros de Minas, Lima, Perú. November 24-28. 1986. 50 pp.
45. R.H.Perry y C.H.Chilton. **Manual del Ingeniero Químico**. Quinta edición. Ed. McGraw-Hill, Cali, Colombia. 1982.
46. M.S.Peter y K.D.Timmerhaus. **Diseño de Plantas y su Evaluación Económica para Ingenieros Quimicos**, Editorial Geminis S.R.L., Buenos Aires, Argentina. 1978. 881 pp.
47. J.H.Pitcher. 1978. **27th Biennial Materials of Construction Report: stainless steels and high-nickel alloys for corrosion resistance**. Chemical Engineering. Vol.83(No.25): pp. 119-136.
48. M.Pourbaix. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, translated from the french by J. A. Franklin, Pergamon Press Ltd., Great Britain. 1966. 644 pp.
49. J.Quintana. **Actualización de E.C. Planta de Lixiviación de Plata**. Departamento de Ingenieria Industrial, Centromin Perú S.A., Nov. 27 de 1989. 32 pp.
50. I.Quiroz. **Ingeniería Metalúrgica, operaciones unitarias en el procesamiento de minerales**, Lima, Perú. 1987. 280 pp.
51. P.C.Rath, R.K.Paramguru and P.K.Jena: 1988. **Kinetics of Dissolution of Sulphide Minerals in Ferric Chloride Solutions, 1:Disolution of Galena, sphalerite and chalcoppyrite**. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Section C. September. Vol.97: pp. C150-C158.



52. P.C.Rath, R.K.Paramguru and P.K.Jena: 1988. **Kinetics of Dissolution of Sulphide Minerals in Ferric Chloride Solutions, 2:Application to Complex Sulphide Concentrates.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Sections C. September. Vol.97: pp. C159 C162.
53. J.G.Reid and A.K.Biswas: 1973. **Continuous-Flow Production of Pure Copper by High-Temperature Cementation on Iron.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy Transaction. Vol. 82(Bulletin Nro. 805): pp. C221-C224.
54. G.I.Roach and A.P.Prosser: 1978. **Prediction of Rates of Chemical Processes for Treatment of Low-Grade Materials, theory and tests for mass-transfer controlled reactions.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy Transactions. Vol. 87: pp. C129-C138.
55. W.Rodriguez, P.Aguero, L.Chávez, V.de la Cruz y C.Neyra. **Evaluación Operativa y Económica de la Planta de Lixiviación de Plata y sus Perspectivas para los Años Siguietes.** Memorandum Interno, Empresa Minera del Centro del Perú, La Oroya 19 de Julio de 1991. 77 pp.
56. J.A.Rolston: 1984. **When and How to Select Plastics.** Chemical Engineering. Vol.91(Nro.22): pp. 70-75.
57. N.A.Sareyed and F.Lawsons: 1976. **Cementation on to Particu-lates.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy Transaction. Vol. 85: pp. C1-C6.

58. B.J.Scheiner, D.L.Pool, J.L.Sjoberg and R.E.Lidstrom, **Extraction of Silver from Refractory Ores**, Bureau of Mines. 1965. 11 pp.
59. W.J.Schlitt, W.C.Larson and J.B.Hiskey. **Gold and Silver Leaching, Recovery and Economics**, Proceedings from the 110th AIME Meeting, Chicago, Illinois, February 22-26, 1981, USA. 148 pp.
60. C.Schnabel. **Handbook of Metallurgy**. Vol.1. 1921, 1200 pp.
61. P.D.Scott and M.J.Nicol: 1976. **Kinetics of Non Oxidative Dissolution of Galena in Acidic Chloride Solutions**. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Transactions. Vol.85: pp. C40-C44.
62. G.Senanayake and D.M.Muir: 1988. **Speciation and Reduction Potentials of Metal Ions in Concentrated Chloride and Sulfate Solutions Relevant to Processing Base Metal Sulfides**. Metallurgical Transactions B. Volumen 19B: pp. 37-45.
63. V.M.Slobodjnac, M.Barreda and E.Kamachi. **Copper Cementation on Iron in a NaCl-HCl Medium, influence of anion concentration and acidity over the process rate**. En Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper, Edited by W. C. Cooper and et. al., Vol. 3. Chile. 1988. pp. 225-239.
64. S.D.Strauss: 1991. **122nd Annual Survey and Outlook**. E&MJ. Vol.92(Nro.3): pp. 17-62.

65. D.Suasnabar. **Estudio de Caracterización del Mineral Piritico-Argentífero de Baja Ley de cerro de Pasco.** Reporte final. Plan de Becas de Extensión Profesional Para Ingenieros Químicos y Metalurgistas. Sección de Proyectos Especiales, Departamento de Investigaciones Metalúrgicas, Centromín Perú. Setiembre 18, 1989. 40 pp.
66. D.Suasnabar, I.Molina y J.Quispe. **Lixiviación de Minerales Piriticos de Cerro de Pasco para Recuperar Plata-Nivel Semi industrial.** 2do. Reporte Progresivo, P.E., D.I.M., Centromín Perú S.A., Julio 19, 1991. 29 pp.
67. R.C.Talbot: 1984. **Using Fiberglass-Reinforced Plastics.** Chemical Engineering. Vol.91(Nor.22): pp. 76-82.
68. M.E.Wadsworth: 1985. **Sulfide and Metal Leaching Reactions.** Mining Engineering. Vol.37(Nro.6): pp. 557-373.
69. L.White: 1990. **Treating Refractory Gold Ores.** Mining Engineering. Vol.42(Nro.2): pp. 168-194.
70. J.T.Woodcock: 1967. **Copper Waste Dump Leaching.** The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. December: pp. 47-66.
71. R.Woods, R. H. Yonn and C. A. Young: 1987. **Eh-pH Diagrams for Stable and Metastable Phases in the Copper-Sulfur-Water System.** Hydrometallurgy. Vol. 20(Nro. 1/2): pp. 109-120.
72. D.M.Wyslouzil and R.S. Salter. **Silver Leaching Fundamentals,** en Lead-Zinc '90, Edited by T.S. Mackey

and R.D. Prengaman, T.M.S. publication, Warrendale, Pennsylvania, U.S.A.. 1990. 980 pp.

73. G.Zarate: 1987. **Consideraciones Generales en el Muestreo de Materiales a Granel.** *Minerales.* Vol.42(Nro.179): pp. 5-15.
74. J.Zegarra y A.Zuzunaga. **Lixiviación de Minerales de Cobre de Cerro de Pasco.** Tercer Reporte Progresivo, Pruebas a escala de laboratorio y piloto. Centromin Perú S.A., Mayo. 1978. 30 pp.

## NOMENCLATURA DE TERMINOS METALURGICOS Y GEOLOGICOS

**Amalgamación.**- Técnica de recuperación de oro y plata que consiste en la molienda del mineral en contacto con mercurio, separación del amalgama y remoción en retortas para producir el metal bullón.

**Argentífero.**- Mineral con contenido de plata.

**Basaltos.**- Son aquellas rocas volcánicas que contienen mayor porcentaje de minerales ferromagnesianas como: piroxenos, micas, plagioclasas. Son generalmente oscuras y pesadas.

**Beneficiar.**- Trabajo de explotación o mejora de una mina. Proceso de reducción, extracción o tratamiento por a) Amalgamación, b) Cianuración, c) Cloruración, d) Fusión, etc.

**Botadero.**- Mineral de desmontes o sobrecargas de las operaciones de minado, acumulados sobre un declive natural donde la base generalmente no tiene preparación previa.

**Bulk.**- En procesamiento de minerales, se dice concentrado bulk, al producto de la flotación de mas de un elemento.

**Cementación.**- En Hidrometalurgia, también llamado precipitación, reducción por contacto, etc.. Proceso

**Cemento.**- En hidrometalurgia: Producto de la cementación.

**Cianuración.**- Lixiviación en el cual se utiliza como solvente las sales de cianuro. Ampliamente usado para recuperar oro y plata.

**Cloruración.**- Procesos en el cual se usa el cloro o cloruros como componente importante del solvente vía el proceso hidrometalúrgico de lixiviación o procesos pirometalúrgicos de tostación llamado "tostación clorurante".

**Concentrado.**- Es el producto valioso de un tratamiento de concentración de minerales.

**Deposición Epigénica.**- Deposición de mineral que se emplaza a la roca que lo origina.

**Depósitos tipo skarn.**- Son aquellos depósitos de minerales asociados a los procesos de escarnización (Skarn).

**Desbroce.**- Separación de material mecánicamente, sin esfuerzo. En Minería, durante la explotación, separación mecánica de minerales marginales que rodean la veta.

**Diseminación.**- Geol. Dispersión de un elemento en partículas finas dentro de otro. Oclusión por íntima asociación de un mineral valiosos dentro de una estructura o matriz.

**Electrometalúrgia.**- Se aplica a los procesos de refinación electrolítica con electrolitos acuosos o sales fundidas.

**Eluvial.**- Son depósitos de sedimentos gruesos mal clasificados productos de erosión.

**Encapsular.**- Ocluir. Atrapamiento de un mineral dentro de una matriz o estructura.

**Explotación.**- Trabajo de una mina.

**Filón.**- Masa mineral que rellena una quiebra de las rocas de un terreno o forma una capa de éste.

**Flotación.**- Método de concentración de minerales basado en un proceso fisico-químico de adherencia selectiva de la superficie de una partícula a una burbuja de aire o un líquido.

**Flowrocks volánicas.**- Derrame volcánico. Rocas volcánicas en forma de derrame de textura fluidal.

**Ganga.**- Material sin valor asociado a un mineral.

**Hidrometalúrgia.**- Procesos utilizados para aislamiento y recuperación de metales por medio del uso del agua o soluciones acuosas.

**Igneas.**- Material fundido epigenético de multicomposición del interior de la tierra (cama magmática-magma) que va a producir roca volcánica o roca intrusiva concordante o discordante.

**inclusión.**- Oclusión.

**Lixiviación bacteriana.**- Disolución u oxidación de minerales generalmente sulfurados por acción bacteriana

directa o indirecta. Las bacterias mas comunes son el thiobacillus ferrooxidans y el thiobacillus tioxidans.

**Lixiviación clorurante.**- Lixiviación utilizando compuestos clorurados como solvente.

**Lixiviación en botaderos.**- Lixiviación de montones de mineral de baja ley o botaderos, generalmente de grandes tonelajes (Ejm. 5000 000 t). el tiempo de duración de las operaciones son años.

**Lixiviación en pilas.**- Lixiviación de mineral extraído de mina, compuesto principalmente por minerales oxidados de baja ley. En este caso, el mineral es acumulado sobre una base impermeable previamente preparada. El tiempo de lixiviación es en meses.

**Lixiviación por agitación.**- Técnica de lixiviación que se emplea para minerales de alta ley o bien concentrados o por necesidad de rapidez de tratamiento. generalmente el mineral debe ser molido a grano fino. El tiempo de contacto es de solo horas.

**Lixiviación por percolación.**- Técnica en el cual la solución lixivante se hace pasar a través de un lecho de mineral hacia arriba o hacia abajo, prefiriendose por lo general el primero. El ciclo de lixiviación de completa de 2 a 14 dias. Los estanques de lixiviación son contruidos generalmente con concreto recubierto con asfalto y arena.

**Lixivante.**- Solvente selectivo.



**Lixiviación.**- Proceso de extracción de un componente soluble desde una mezcla con componentes insolubles, por contacto de la mezcla con un solvente, usualmente en agua.

**Mantos.**- Son formas de mineralización lenticulares generalmente paralelo o subparalelo a la roca encajonante.

**Marginal.**- Se aplica a los minerales con bajas concentraciones de elementos valiosos. Que no tiene valor económico.

**Mena.**- Mineral metalífero tal como se extrae de la mina.

**Mina.**- Depósito de minerales.

**Minado.**- Explotación de una mina.

**Mineral.**- Cuerpos inorgánicos que se encuentran en el interior o superficie de la tierra. Sólido bruto conteniendo un constituyente de valor en una cantidad tal que puede ser beneficiado.

**Pasivación.**- Pérdida de reactividad.

**Placer.**- Son áreas o zonas de deposición de material aluvial. Relacionado a yacimientos de mineral.

**Refractario.**- Desde un punto de vista general, una mena o concentrado es considerado refractario cuando sus contenidos de metales preciosos (oro y plata) no pueden ser recuperados, en forma económica, mediante el proceso convencional de cianuración (o lixiviación elorurante).

**Relave.**- Material de desecho producto de un proceso.

**Rocas felsicas.**- Rocas de color oscuro que están formados por plagioclas, micas oscuras, etc.

**Rocas máficas.**- Rocas de color claro, que están formados por minerales claros como sílice, plagioclasas cálcicas y sódicas.

**Rocas Sedimentarias.**- Rocas formadas por sedimentación en cuencas (marinas, deltaicas y continentales).

**Skarn.**- Es el reemplazamiento de rocas carbonatadas por minerales calcosilicatados como piroxenos, etc.

**Solución Barren.**- Solución estéril. Se aplica a soluciones de desecho de la mina.

**Solución Sólida.**- En mineralogía se aplica cuando un elemento esta reemplazando a otro dentro de la red cristalina de un mineral dado. Es un tipo de atrapamiento de los minerales de plata, donde éste forma parte de la red cristalina de minerales generalmente de cobre y oro.

**Stockwork.**- Enjambre (concentración de fracturas en diferentes direcciones) de vetillas rellenos con mineral.

**Vetas Hipogénicas.**- Mineralizaciones que se forman como relleno de fisuras (veta), cuyo origen es magmático.

Apéndice A. Aplicaciones de los Sistemas Clorurados a Nivel Mundial.

Name	Leaching		Metals separation stages	Metals production	Reagent regeneration	Effluent	Stage of development	Remarks
	Reagents, g/l	Conditions						
CLEAR, U.S.A.	Cu <sup>2+</sup> NaCl Air/O. Cement or scrap Cu	50-60 200 Two stages (1) Reduction at 107°C (2) Oxidation with O <sub>2</sub> at 140°C	Details for Zn, Ag, etc., not disclosed	Direct electro-winning of Cu/Cl in diaphragm cell	Anodic oxida. of Cu <sup>+</sup> to Cu <sup>2+</sup> ; air oxidation of Fe <sup>2+</sup> to Fe <sup>3+</sup>	Leach residue contains pyrite and S <sup>0</sup> ; cyclic process	Pilot plants operated; commercial plant, 100 t/d	Probably most advanced of chloride processes
Minemet, France	Cu <sup>2+</sup> NaCl	50 200 Two stage countercurrent at boiling point	PbCl <sub>2</sub> cryst. Ag cement Fe goethite Zn } Cu } DEHPA SX	Cu and Zn electrowin. from SO <sub>2</sub> soln	Air oxidation during Fe removal and SX	Leach residue contains pyrite + S <sup>0</sup> ; cyclic process	Lite-scale pilot plant	Pyrite not attacked. Air oxidation of Cu <sup>+</sup> to Cu <sup>2+</sup> during SX controls pH
Zincor, Spain	Cl + SO <sub>2</sub>	40 Leaching of calcine from salt roasting of pyrite under	Zn SX in two stages (1) R NH <sub>3</sub> , Cl water strip (2) DEHPA, NH <sub>3</sub> , or CaO for pH adjust. Cu SX with LIX?	Zn electrowin. from SO <sub>2</sub> soln; probably Cu also	None—maybe some Cl recovery	Leach residue and SX raffinate for disposal	Commercial plant in operation for Zn	Ag not leached so leachate circuit necessary
Elkem, Norway	Fe <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> NaCl up to	150 30 150 Two-stage countercurrent at boiling point	PbCl <sub>2</sub> cryst. Zn LIX or SX	Direct electro win. Cu and Zn from chloride soln	Fe <sup>2+</sup> oxidation by air and Cl <sub>2</sub> from Zn electrolysis	Leach residue; cyclic process	Small pilot plant for Cu, and perhaps Zn	Ag recovered in Cu cathode
Danco, Australia	NaCl Air electricity 1 kw/b/h; Cu HCl	100 Anodic dissolution in presence of air at pH 2-2.5	None disclosed	Electrolytic deposition of Cu during leaching Anode and cathode of graphite	None. Could be recovery of Cl	Leach residue and probably bleed for impurity control	100-l pilot-scale cells operated. Diaphragm of polypropylene filter cloth	So far only application to copper disclosed. Could have more general application
Cymet, Cyprus Mines, U.S.A.	Cu <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> NaCl	Close to saturation Two-stage at boiling point; atmospheric pressure	Cool to cryst. Cu Cl	H <sub>2</sub> reduction of CuCl in fluid bed	Oxidation of Fe <sup>2+</sup> with O <sub>2</sub> after first-stage leach	Cyclic process; leach residue and Fe ppt	100 lb/h pilot plant	Original process involved anodic dissolution
Haver and Wong, U.S.B.M.	Fe <sup>2+</sup> HCl FeCl <sub>3</sub> CuFeS <sub>2</sub>	111 20-100 1.7 At boiling point fine grind and gentle stirring	Cu—cement with sponge Fe FeCl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O. Cryst S <sup>0</sup> and Ag recovered (leach residue with perchlorethylene and cyanide	Cement Cu	FeCl <sub>3</sub> hydrolysis. HCl electrolysis and Cl <sub>2</sub> oxidation of Fe <sup>2+</sup>	Cyclic process; residue discarded	Lab. scale development	One of first attempts at chloride process development. High energy requirement. Cu can be recovered by electrowinning
U.S.B.M.	Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Glass-lined autoclave at 100°C, 2 to 50 lb/in	SX for Cu ZnCl <sub>2</sub> cryst. PbCl <sub>2</sub> cryst. Ag cement with Pb	Zn and Pb by molten salt electrolysis. Cu could be by electro-winning. Cement Ag	Cl <sub>2</sub> regenerated from molten salt electrolysis	Leach residue contains S <sup>0</sup>	Lab. pilot plant	Evaporation of Zn Cl <sub>2</sub> soln necessary. Molten salt electrolysis is new development. Low energy requirement

Apéndice A. Aplicaciones de los Sistemas Clorurados a Nivel Mundial (Continuación).

NAME	ORE OR CONCENTRATE	LEACHING			METAL SEPARATION STAGES	METAL PRODUCTION	REAGENT REGENERATION	EFFLUENT	STAGE OF DEVELOPMENT	REMARKS
		REAGENT	g/l	CONDITIONS						
R. I. DE W. E. TOLLET D. C. STAMMER (Dry chlorination)	Lead sulphate concentrate	Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		80-120°C with injection of air and Cl <sub>2</sub>	- Dry chlorination - Brine leaching at 100°C - Fused salt electrolysis at 500°C Remark: the use of an activation treatment involving a roasting in neutral or reducing atmosphere promotes chlorination selectivity	Pb, Cu, Ag recovered by cementation on lead powder	Cl <sub>2</sub>	5*	Laboratory scale	This process is more selective toward lead.
HAZEN Research Inc.	Cu - Pb - Zn bulk concentrate	CuCl <sub>2</sub> NaCl H <sub>2</sub>	98%	40°C, pH 1 - 1.5 135°C, 1 min., 50 psig. 600-900°C	- Cupric chloride followed by a brine leach to extract PbCl <sub>2</sub> and AgCl. - Crystallization of PbCl <sub>2</sub> and reduction at 600 - 900°C with H <sub>2</sub> to produce high purity lead and an off-gas of 60% HCl, 40% H <sub>2</sub> by volume - Concentration of silver chloride	Pb, Ag recovered by cementation with powdered lead metal	CuCl <sub>2</sub> Brine solution	5*	Pilot plant	ZnS, CuFeS <sub>2</sub> and gangue are not chloridized in the leach with respect to the leach conditions control.
D. ROYSTON F. S. WONG E. TICHT	Semi-bulk Zn concentrates and low grade concentrate of the McArthur River ore	FeCl <sub>3</sub> and HCl for pH adjustment NaCl	200	Single stage 50-100°C, pH 1 Eh: 100 60-100°C	- Pretreatment with sodium sulphide, and then acid leaching followed by electrolysis or other means for the recovery of lead	98% Pb is leached Zn extraction ~ 15% but may be reduced to less than 5% by a Na <sub>2</sub> S pretreatment No silver extraction Silver reports to the leaching residue	Cl <sub>2</sub>	5*	Laboratory scale	

Apéndice A. Aplicaciones de los Sistemas Clorurados a Nivel Mundial (Continuación).

NAME	ORE OR CONCENTRATE	LEACHING			METAL SEPARATION STAGES	METAL PRODUCTION	REAGENT REGENERATION	EFFLUENT	STAGE OF DEVELOPMENT	REMARKS
		REAGENT	g/l	CONDITIONS						
SL. JOE U.S.A.	Lead sulphide concentrates	FeCl <sub>3</sub> NaCl	55-70 180-220	Single stage 90-95° C	- PbCl <sub>2</sub> crystallization - Cu, Ag : recovered by scrap iron cementation	Pb electro- DOB	Cl <sub>2</sub>	S°	Large pilot plant (2 c /day)	Lead chloride process not economically competitive with direct smelting.
CAMMET Canada	Zinc, lead, copper and silver sulphide concentrates	FeCl <sub>3</sub> HCl NaCl	2.0 M 0.3 M	102° C S/L = 1:6.25	- Ag, recovered by cementation with Cu dust and Cu by cementation with Pb powder - PbCl <sub>2</sub> crystallization followed by molten - salt electrolysis - Zn recovered by electro-winning from barren solution	Zn, Pb, Cu, Ag	Fe <sup>2+</sup> - Fe <sup>3+</sup> by Cl <sub>2</sub> and O <sub>2</sub>	Pyrite / S°	Laboratory scale Small continuous leaching is planned for the near future	High Zn, Cu, Ag extraction should be employed at 100° C. Ferric is reduced to 2 g/l within 5 hours
B.G. SANDREPO and J.L. RUIZATI U.S.B.M. (Thiourea leaching)	Lead Zinc sulphide ore	FeCl <sub>3</sub> Thiourea H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaCl	102 20 4.6 250	40° C, pH 0.5 40° C, 3 hrs. 55° C	- Solubilizing Ag and Au with acidified thiourea leach solution and recovering by IE resin, EW or Al precipitation - Solubilizing PbCl <sub>2</sub> with NaCl brine leach solution - Lead metal recovering and regenerating of spent FeCl <sub>3</sub> by electrolysis - Zn recovery by adjusting pH between 3.5 and 4 and precipitating with H <sub>2</sub> S	Pb, Ag, Au, Zn	Fe <sup>2+</sup> - Fe <sup>3+</sup> by Cl <sub>2</sub>	Leach residue contains 50% Zn	Laboratory scale	-
J.J.C. JANSE and E.J. de JONG (Non-oxidative)	Lead sulphide concentrates	HCl HgCl <sub>2</sub>	0.7-7 1.5	25° - 100° C 60 min.	- Selective leaching produced H <sub>2</sub> S, PbS, FeOOH precipitation - PbCl <sub>2</sub> crystallization followed by fused salt electrolysis of lead - Flotation/Zn or EW of Zn	Pb, Zn concentrate or metallic	HCl H <sub>2</sub> O	Zinc, Pyrite and S° are in leach residue	Laboratory scale	Non-oxidative chloride process and selective leaching
KUNISHIGE NAITO and FATHI HARASHI	Lead sulphide concentrate	HCl(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) NH <sub>4</sub> COOH CN	0.2-5 3 N 5%	60-140° C 105 H <sub>2</sub> O 160 g concn 400 ml of leaching reagent 60° C room temp., S/L = 1 : 40	- O <sub>2</sub> - Acid pressure leaching - Lead chloride or lead sulphate extraction by ammonium acetate solution - Cyanidation of silver - Elemental sulphur is extracted by CS <sub>2</sub>	Pb, Ag, S°	HCl	untreated run and gangue minerals	Direct experiment	HCl is more effective attacking than H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .

Apéndice A. Aplicaciones de los Sistemas Clorurados a Nivel Mundial (Continuación).

NAME	ORE OR CONCENTRATE	LEACHING			METAL SEPARATION STAGES	METAL PRODUCTION	REAGENT REGENERATION	EFFLUENT	STAGE OF DEVELOPMENT	REMARKS
		REAGENT	g/l	CONDITIONS						
J.E. DUTKINAC (J.C. Macdonald Percolation)	Massive pyrite ore containing finely dispersed lead, zinc and copper mineralization	FeCl <sub>3</sub> HCl	1 M 0.5 M	25°C 700 hrs., 150 ml/h	- Percolation leaching using acidified ferric chloride solution - Ion exchange of zinc chloride followed by solvent extraction and electrowinning - Electrowinning of lead chloride - Re-oxidation by chlorine gas	Zn, Pb, Ag. Cu	FeCl <sub>3</sub>	S <sup>+</sup> , pyrite	Laboratory scale with emphasis to the leaching of the ore. The problem of metal recovery is not studied	
J.E. MURPHY R. EICHBAUM and J.A. EISELE S.B.M.	Galena concentrates	FeCl <sub>3</sub> NaCl		Single stage 95°C 15 min.	- Lead was crystallized from 80 to 25°C followed by molten-salt electrolysis to produce lead	Pb	FeCl <sub>3</sub>	S <sup>+</sup>	Continuous bench scale  Lead extraction exceeded 99% when the redox potential was 470 mv or higher. Sulphate level in PbCl <sub>2</sub> could be controlled by maintaining a calcium concentration of at least 3 g/l in the leaching solution (by addition of CaCl <sub>2</sub> ) Maintaining a constant concentration of solids in the slurry is a critical problem.	
STNOLD et al. (J.S.A. patent)	Lead bearing ore concentrates	CuCl <sub>2</sub>  HCl NaCl	3-100 g of Cu  200- 300	Two stages at 20-95°C and 100-170°C	- Quite similar to the Hazen Research process - Leaching of the lead bearing ore with cupric chloride, followed by solubilization of PbCl <sub>2</sub> in a brine leach - Thereafter, the PbCl <sub>2</sub> is crystallized and lead is obtained by reduction of the PbCl <sub>2</sub> with H <sub>2</sub>	Lead without further refining	CuCl <sub>2</sub>	S <sup>+</sup>	Batch experiment  Brine pressure leach at elevated temperature in order to enhance the dissolution of the lead chloride.	

Apéndice A. Aplicaciones de los Sistemas Clorurados a Nivel Mundial (Continuación).

NAME	ORE OR CONCENTRATE	LEACHING			METAL SEPARATION STAGES	METAL PRODUCTION	REAGENT REGENERATION	EFFLUENT	STAGE OF DEVELOPMENT	REMARKS
		REAGENT	g/l	CONDITIONS						
P.C. BATH B.E. PARAMCUPU and P.E. JENA	Complex sulphide concentrates of lead, copper and zinc	FeCl <sub>3</sub> HCl Cl <sub>2</sub>	0.5 M	70°C., 2 hrs. S/l = 1 : 40 (two stages)	- Selective leaching of lead and zinc leaving behind copper in residue which is recovered by chlorination - Zinc in leach liquor is cemented out with iron	Pb, Zn, Cu, S <sup>a</sup>	FeCl <sub>3</sub>	gaseous mixture (silicate)	Laboratory scale	
Cosibaco	High-grade and low-grade lead concentrate	FeCl <sub>3</sub> HCl NaCl	120 g/l	Two stages 40°C., 2 hrs., the molar ratio of Fe <sup>3+</sup> /Pb is 2:1 50-95°C	- The lead is converted to PbCl <sub>2</sub> , while most other sulphides are unaffected - The slurry is leached in brine solution - After the filtration, the solution is cooled to 25 or 30°C. to precipitate pure PbCl <sub>2</sub> crystals, which are electrolyzed in a molten bath of FeCl <sub>2</sub> (52%) and HCl (8%) at about 500°C to yield lead at a high current efficiency (over 98%) and chlorine gas used to regenerate the lixiviant at 40-45°C	Pb	FeCl <sub>3</sub>	most other sulphides	Batch experiment	Even at 40°C., the leach circuit dissolves small concentration of Ag, Fe, etc. ... and these are controlled by treating a bleed stream.

Apéndice B. Descripción de Minerales mas Comunes  
Constituyentes de las piritas de Cerro de  
Pasco.

### **PIRITA**

Fórmula  $\text{FeS}_2$ , simbolo py, sp-gr 5,02, dureza 6-6,5. Fractura concoide, frágil, brillo metálico y resplandeciente. Color amarillo latón pálido, puede ser oscuro debido a la pátina, huella verdosa o pardo negra, opaco. Paramagnético.

La pirita tiene una estructura tipo NaCl modificada con el Na por Fe y con grupos  $\text{S}_2$  y Cl. El  $\text{FeS}_2$ , se presenta en dos polimorfos: pirita y marcasita. La pirita se oxida fácilmente a óxido de fierro, normalmente limonita, pero es mucho mas estable que la marcasita. Principalmente se usa para suministrar azufre para la producción de ácido sulfúrico y caparrosa (sulfato ferroso).

### **MARCASITA**

Fórmula  $\text{FeS}_2$ , simbolo mc, sp-gr 4,89, dureza 6-6,5. Brillo metálico, color amarillo bronce pálido o casi blanco en fractura reciente, llamado por ello pirita de hierro blanco. Pátina amarilla o pardo, huella negra grisácea, opaco.

La marcasita normalmente se disgrega mas fácilmente que la pirita, formando sulfato ferroso y ácido sulfúrico. El polvo blanco que se forma de la marcasita es la melanterita,  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .



## **HEMATITA**

Fórmula  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , símbolo hm, gravedad específica 5,26, dureza 5,5-6,5. Brillo metálico en cristales y mate en las variedades terrosas, color castaño rojizo a negro. La variedad terrosa se corroe a rojo, la variedad metálica y laminada, como especularita.

## **GALENA**

Fórmula  $\text{PbS}$ , símbolo gn, gravedad específica 7,6, dureza 2,5. Isométrico, negro azulado o gris plomo, exfoliación perfecta cúbica  $\{100\}$ . En cristales cúbicas. Masas granulares. Estructura tipo  $\text{NaCl}$ . Por oxidación, la galena se convierte en anglesita,  $\text{PbSO}_4$ , y cerusita,  $\text{PbCO}_3$ . Asociado frecuentemente con minerales de plata (en filones hidrotermales).

## **ACANTITA**

Fórmula  $\delta\text{-Ag}_2\text{S}$ , símbolo ac, gravedad específica 7,3, dureza 2-2,5. Negro grisáceo, generalmente macizo o terroso. Se distingue por ser séctil, esto es, puede ser cortado con cuchillo como el plomo. Color gris acero brillante en superficie fresca, se oscurece en aire. Isométrico por debajo de  $173^\circ\text{C}$ . Otra variedad de la acantita es el  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , estable por encima de  $173^\circ\text{C}$ , monoclinico. Históricamente la acantita ha sido referida como argentita; sin embargo, esta variedad es llamado por los mineralogistas como argentita.

## **COVELITA**

Fórmula  $CuS$ , símbolo cv, sp-gr 4,6, dureza 1,5-2. Azul índigo, quizá con pátina negro azulada, generalmente en masas aplanadas o en cristales planos de seis lados. Mojado con agua se vuelve púrpura. Hexagonal.

## **PIRROTITA**

Fórmula  $Fe_{1-x}S$ , símbolo po, gravedad específica 4,6-5,0, dureza 3,5-4. Brillo metálico, color bronce pardo, huella negra. Magnético, aunque varía mucho en intensidad; los ejemplares menos magnéticos son los más ricos en hierro. Opaco.

## **CALCOPIRITA**

Fórmula  $FeCuS_2$ , símbolo cp, gravedad específica 4,1-4,3, dureza 3,5-4,0. Brillo metálico, color amarillo latón, frecuentemente con pátina bronceada o iridiscente, huella verdosa, frágil. La calcopirita es el mineral de cobre más corriente y una de las fuentes más importantes de este metal. Se altera frecuentemente, transformándose en malaquita, azurita, covelina, calcosina y cuprita.

## **TETRAEDRITA Y TENANTITA**

Fórmula de la tetraedrita  $Cu_8Sb_2S_7$ , símbolo td.  
Fórmula de la tenantita  $Cu_8As_2S_7$ , símbolo tn.

La gravedad específica está en el rango de 4,7-5,0, la dureza 3-4,5. La tenantita es más dura que la tetraedrita pero de menor peso específico. Brillo

metálico a submetálico. Color negro grisáceo a negro. Huella negra a parda. Opacos.

La tetraedrita, es el mineral mas corriente del grupo de las sulfosales, se encuentra esparcida en yacimientos y variadas asociaciones.

La tenantita es menos corriente. Aparece corrientemente en los filones hidrotermales de minerales de cobre, plata, plomo y zinc, formados a temperaturas bajas o moderadas. Puede contener suficiente cantidad de plata para convertirse en una importante mena de este metal.

### **ESFALERITA**

Fórmula  $ZnS$ , simbolo ef, gravedad especifica 3.9-4.1, dureza 3.5-4.0. Brillo no metálico y resinoso a submetálico; también adamantino. Incolora cuando es pura y verde, casi pura. Corrientemente de color amarillo, castaño a negro, oscureciendose con el contenido de fierro. También roja (rubi de zinc). Transparente a translúcida. Huella blanca a amarillo y castaño.

La esfalerita es la mena mas importante de zinc, es un mineral extremadamente corriente. corrientemente se asocia con la galena.

### **ARSENOPIRITA**

Fórmula  $FeAsS$ , simbolo ap, sp-gr 6-6.2, dureza 5.5-6. Brillo metálico, color blanco de plata, huella

negra, opaco. Se distingue de la marcasita por su color blanco de plata. Generalmente masivo, cristales pseudo-ortorrómbicos. Es el mineral de arsénico mas corriente.

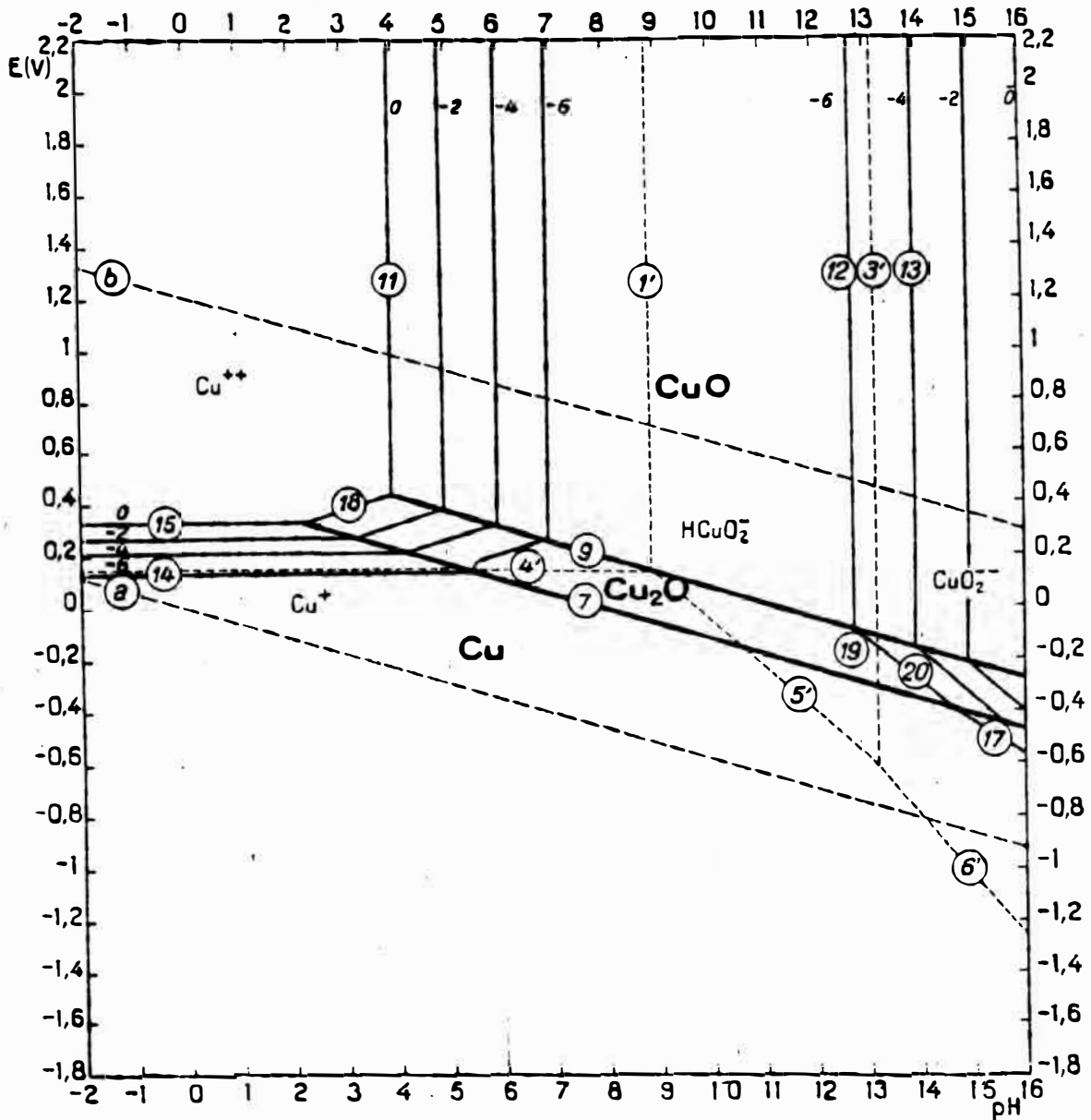
### **GRUPO SiO<sub>2</sub>**

Simbolo gz, gravedad especifica 2,65, dureza 7. Fractura concoide. Brillo vitreo, en algunas muestras graso, esplendente. Generalmente incoloro a blanco, pero frecuentemente coloreado por diversas impurezas.

Existen nueve polimorfos. Ademas de estos polimorfos, existen dos sustancias relacionadas y esencialmente amorfas, la lechatelierita; un vidrio silicoso de composición variable y el ópalo, SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, con una estructura totalmente ordenada de esféricas siliceas y con un contenido de agua muy variable.

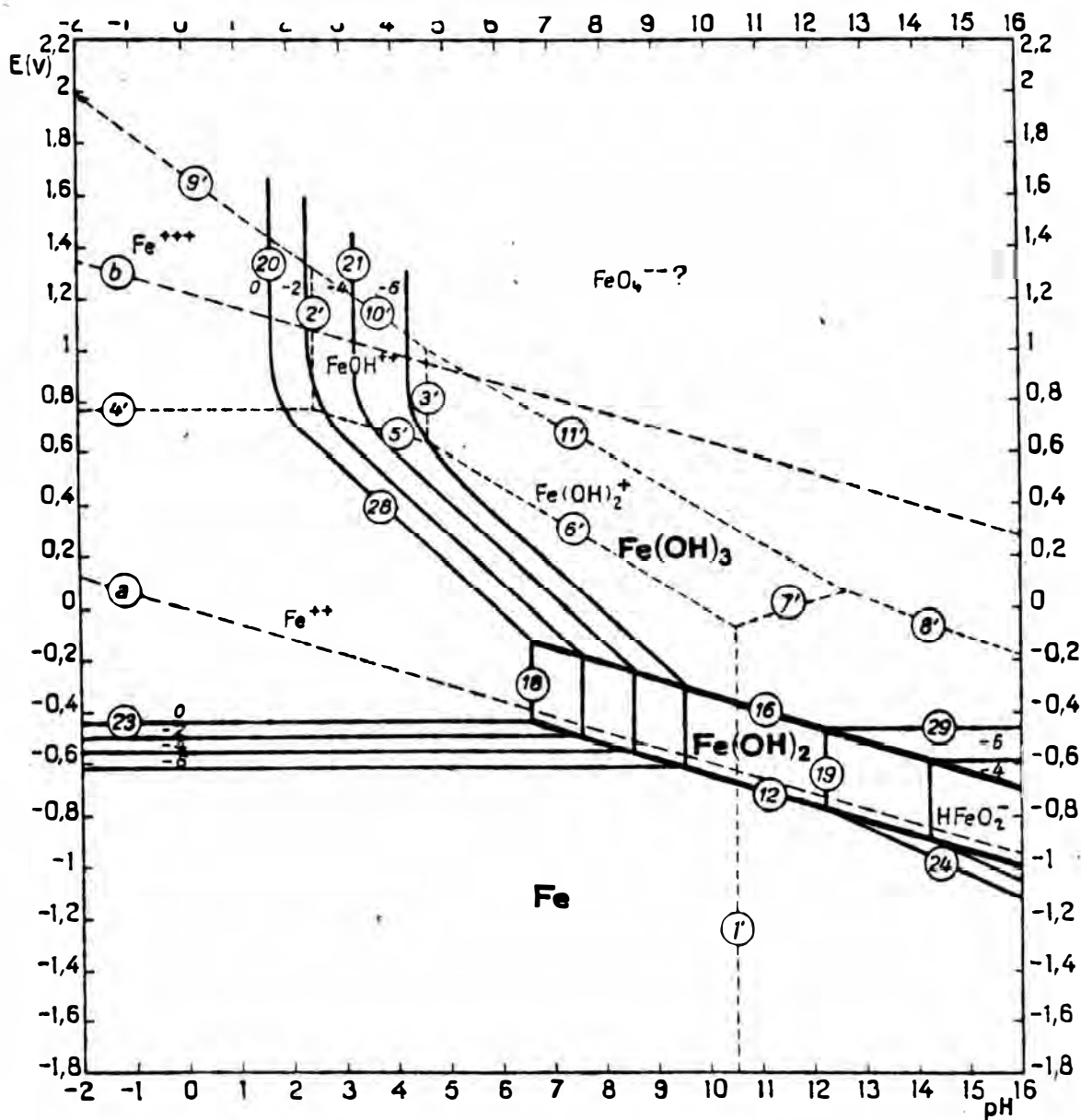
Los polimorfos de SiO<sub>2</sub> pertenecen a tres categoria estructurales: cuarzo bajo, con la simetria más inferior y la red más compacta; tridimita baja, con mayor simetria y estructura más abierta; y cristobalita baja, con la simetria mas elevada y la red más dilatada.

Apéndice C. Diagramas de Pourbaix.



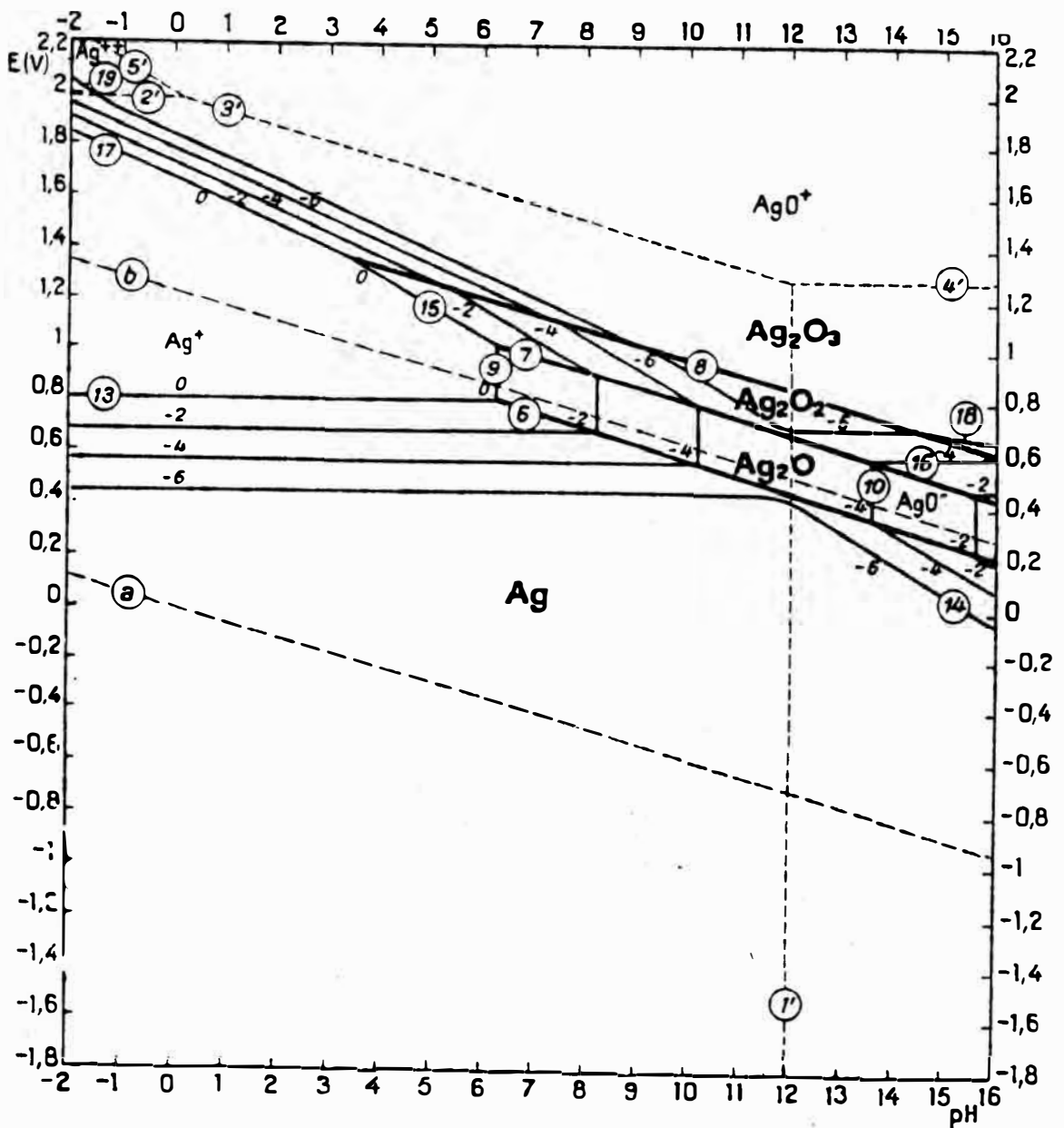
C1. Diagramas de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Cobre-Agua, a 25°C. [Considerando las Sustancias  $Cu$ ,  $Cu_2O$  y no es considerado  $CuO$ .  $Cu(OH)_2$ .]

Apéndice C. Diagramas de Pourbaix.



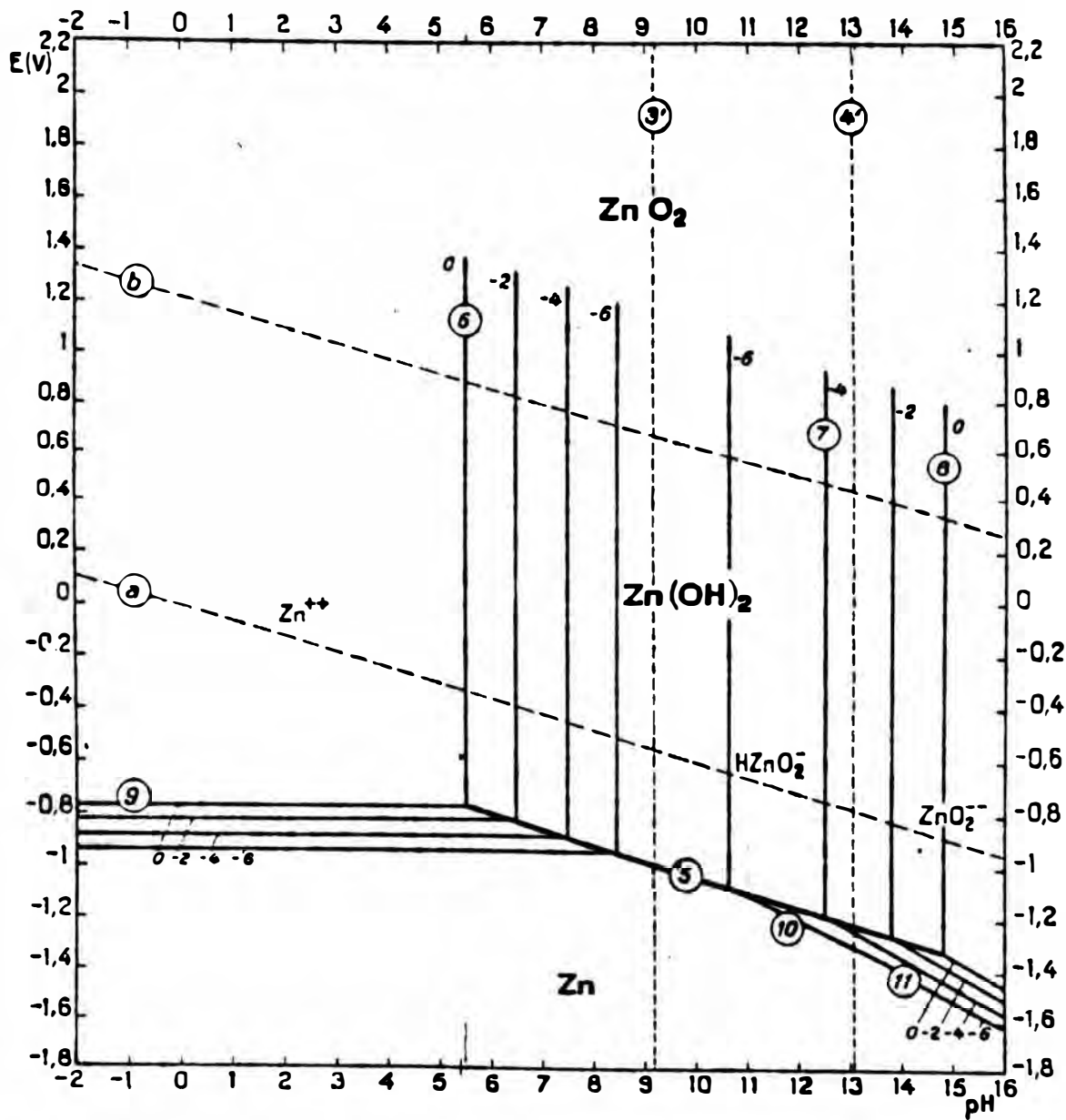
C2. Diagramas de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Hierro-Agua, a 25°C. [Considerando las Sustancias Fe, Fe(OH)<sub>2</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>.]

Apéndice C. Diagramas de Pourbaix.



C3. Diagramas de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Plata-Agua, a 25°C.

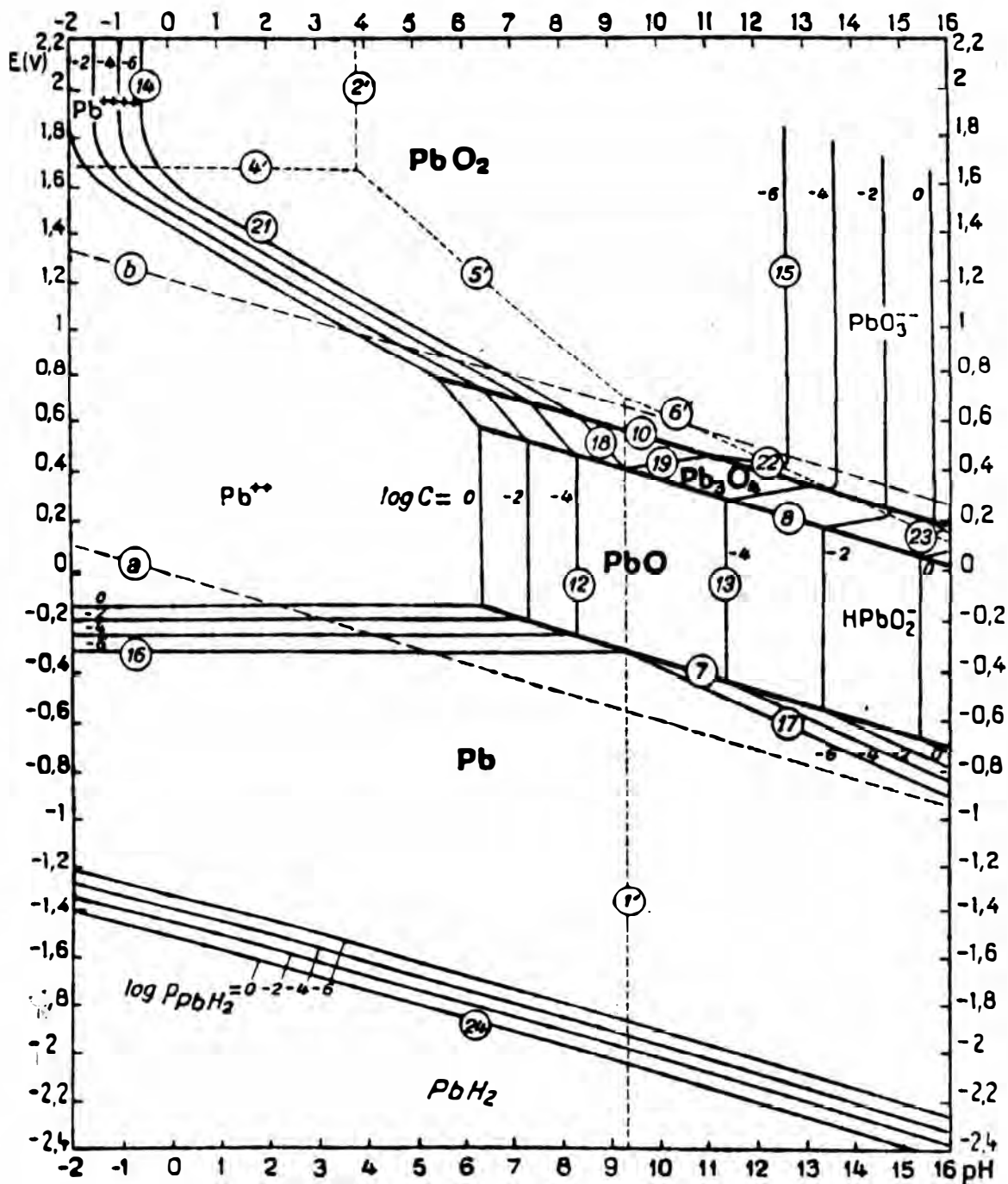
Apéndice C. Diagramas de Pourbaix.



C4. Diagramas de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Zinc-Agua, a 25°C. [Establecido por consideración de  $e\text{-Zn(OH)}_2$ .]

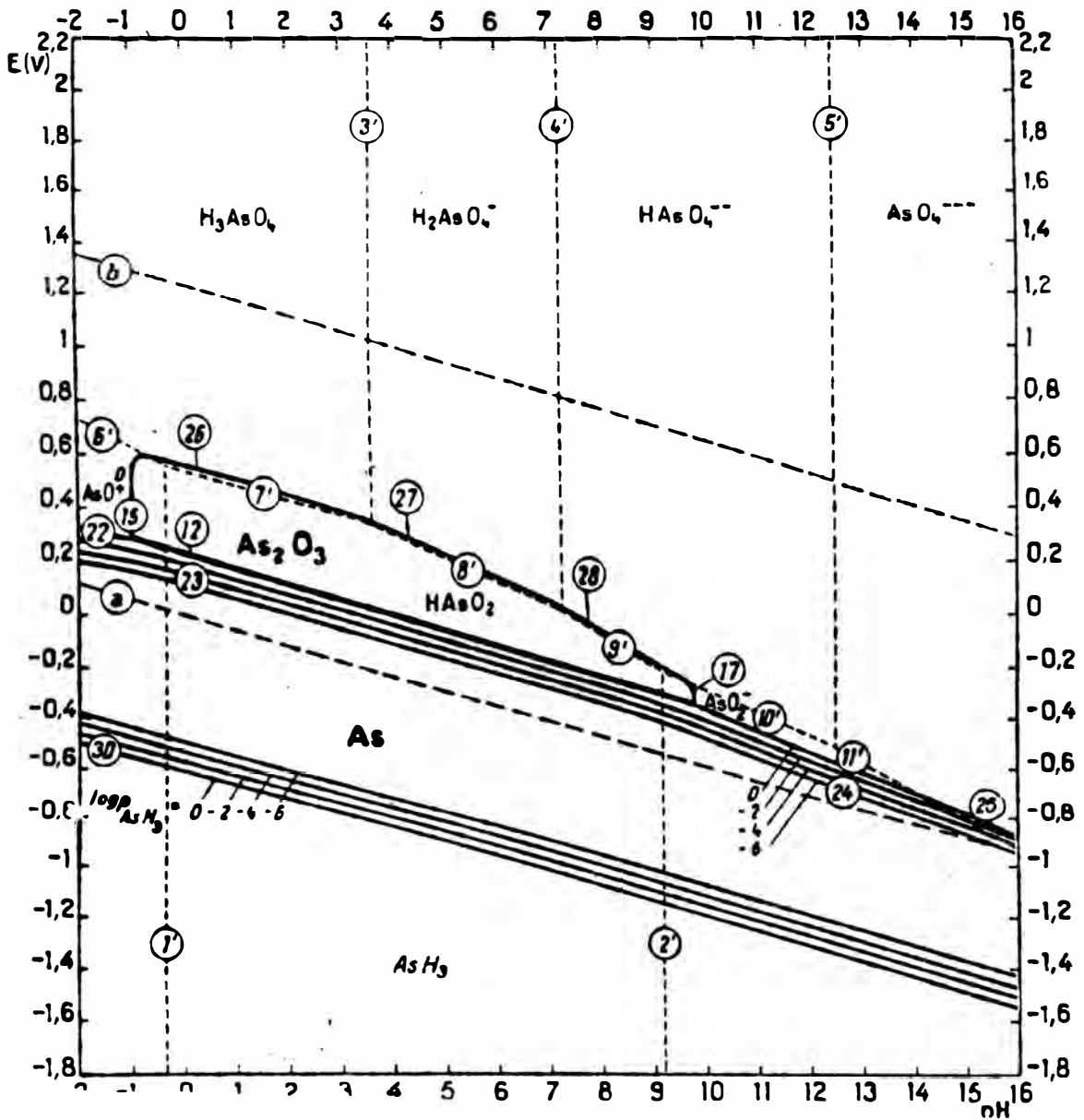


Apéndice C. Diagramas de Pourbaix.



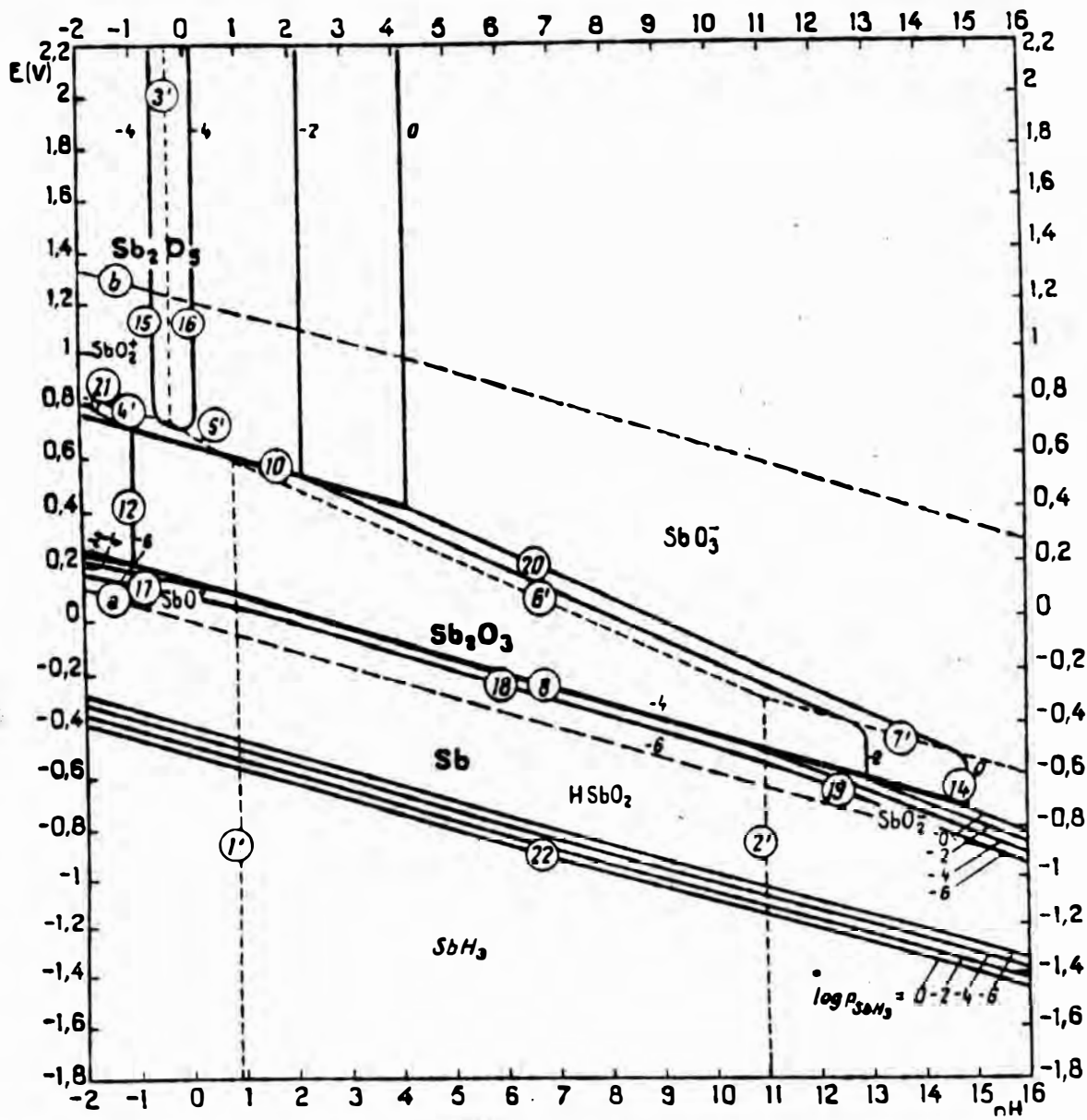
C5. Diagramas de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Plomo-Agua, a 25°C.

Apéndice C. Diagramas de Pourbaix.



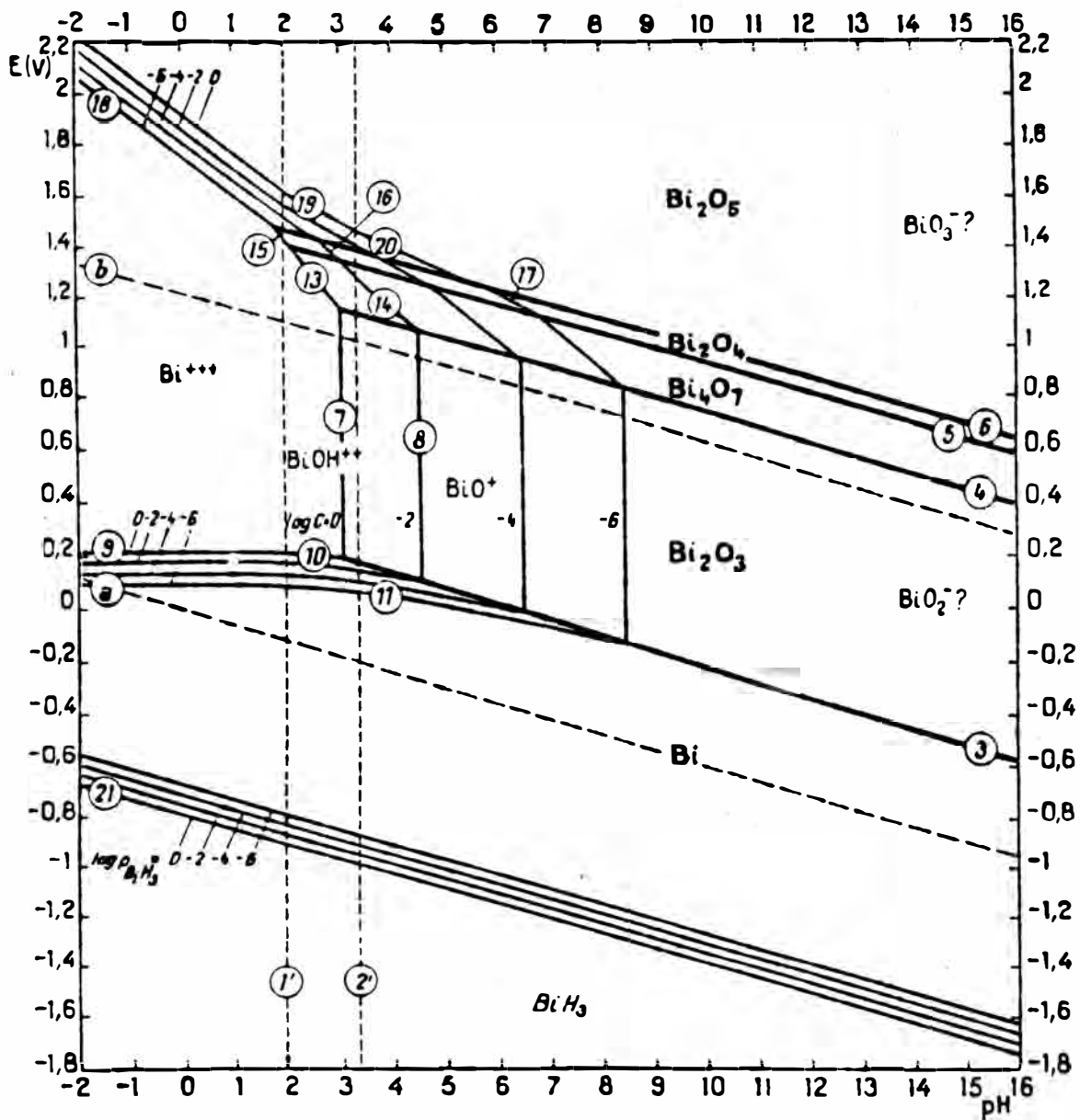
C6. Diagramas de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Arsénico-Agua, a 25°C.

Apéndice C. Diagramas de Pourbaix.



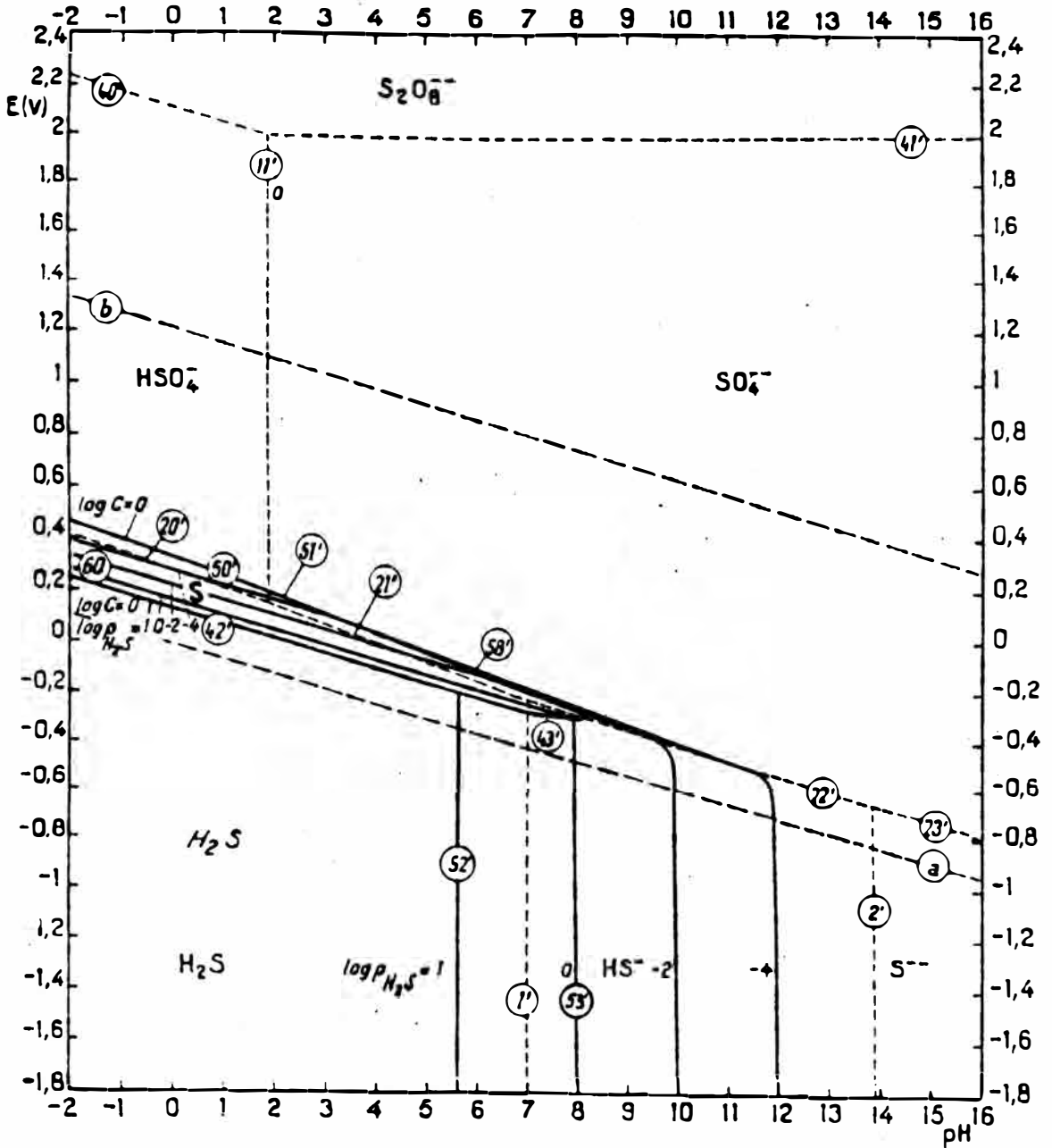
C7. Diagramas de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Antimonio-Agua, a 25°C.

Apendice C. Diagramas de Pourbaix.



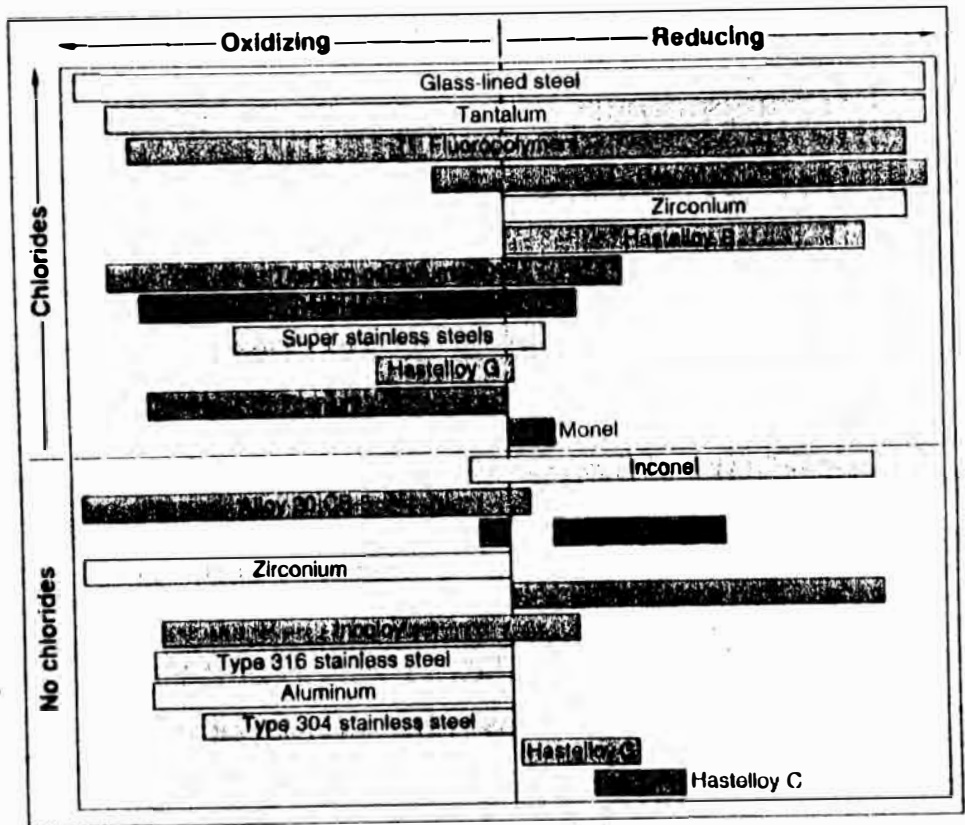
C8. Diagramas de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Bismuto-Agua, a 25°C.

Apéndice C. Diagramas de Pourbaix.



C8. Diagramas de Equilibrio Estable Potencial-pH del Sistema Agua, a 25°C.

Apéndice D. Materiales para Medios Acidos y Clorurados. Carta para la selección de materiales.



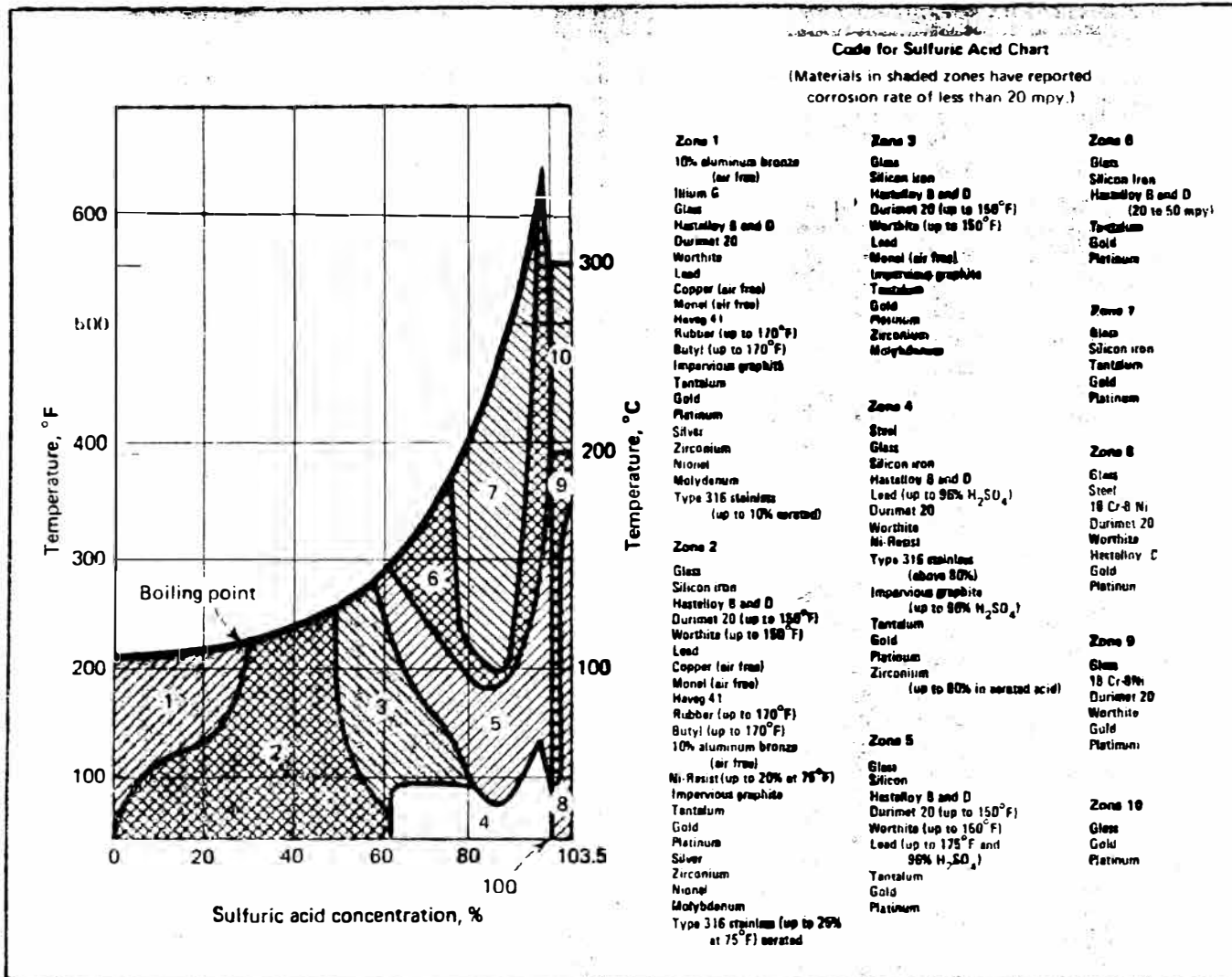
Apéndice D. Materiales para Medios Ácidos y Clorurados. Algunas típicas velocidades de penetración para aleaciones Hastelloy C.

Some typical penetration rates for Hastelloy alloy C

Medium	Concentration, % by weight	Penetration rate, mils/yr.		
		Room temperature	150° F	Boiling point
Acetic acid	10	0.2	0.2	0.4
	50	0.1	0.1	0.1
	99 (glacial)	0.2	0.1	0.1
Chlorine gas (wet)	—	0.1	—	—
Chromic acid	2	Nil	Nil	2
	10	Nil	2	17
	20	0.1	5	58
Cupric chloride	2	Nil	—	—
	2 + 5% NaCl	—	Nil	Nil
	5 + 10% NaCl	—	Nil	0.9
	10	Nil	—	—
Ferric chloride	10 + 10% NaCl	—	Nil	—
	2	Nil	—	—
	2 + 5% NaCl	—	Nil	Nil
	5 + 10% NaCl	—	Nil	—
Formic acid	10	Nil	—	—
	20	0.3	0.2	5
	40	0.1	0.4	7
	89	0.3	0.1	5
Hydrochloric acid	—	0.1	0.3	2
	1	0.3	0.1	20
	2	0.9	0.1	62
	10	2	22	332
	20	2	25	407
Hydrofluoric acid	37	1	11	—
	5	1	—	—
	25	5	—	—
Nitric acid	45	6	—	—
	10	0.1	1	7
	20	0.2	2	48
	30	0.1	3	163
	40	1	6	218
	60	1	15	809
Phosphoric acid (chemically pure)	70	1	23	780
	10	0.1	0.2	0.6
	30	0.1	0.1	4
	60	0.1	0.3	4
Sulfuric acid	85	Nil	0.3	45
	2	0.2	0.6	11
	5	0.2	0.2	21
	10	0.1	0.5	33
	25	0.2	1	64
	60	2	4	958
Sulfuric acid	85	0.1	1	> 1,000
	96	0.2	1	254

\* Determined in laboratory tests. Data are steady state as calculated from a minimum of five 24 hr. test periods. It is recommended that samples be tested under actual plant conditions.

Apéndice D. Materiales para Medios Acidos y Clorurados. Resistencia a la corrosión de varios metales y no metales en soluciones de ácido sulfurico.





Apéndice D. Materiales para Medios Ácidos y Clorurados. Composición de algunas aleaciones usados en la manipulación de ácidos minerales.

Compositions of Alloys Used in Handling Mineral Acids

Alloy	Principal Alloying Elements (Nominal), Wt. %
Type 302	18 Cr - 8 Ni - rest Fe
Type 302B	18 Cr - 8 Ni - 2.5 Si - rest Fe
Type 304	18 Cr - 8 Ni - 0.08 C(max) - rest Fe
Type 304L	18 Cr - 8 Ni - 0.03 C(max) - rest Fe
Type 309	23 Cr - 12 Ni - rest Fe
Type 310	25 Cr - 20 Ni - rest Fe
Type 314	25 Cr - 20 Ni - 2.5 Si - rest Fe
Type 316	17 Cr - 12 Ni - 2.5 Mo - rest Fe
Type 317	19 Cr - 13 Ni - 3.5 Mo - rest Fe
Type 321	18 Cr - 10 Ni - Ti 5 x C(min) - rest Fe
Type 329	27 Cr - 4 Ni - 2 Mo - rest Fe
Type 330	16 Cr - 35 Ni - rest Fe
Incoloy 800	21 Cr - 32 Ni - rest Fe
Incoloy 825	21 Cr - 42 Ni - 3 Mo - 2 Cu - 30 Fe - 0.9 Ti - 0.1 Al
Inconel 600	15 Cr - 76 Ni - rest Fe
Inconel 601	23 Cr - 60 Ni - 1 Al - 14 Fe - 0.5 Cu
RA 330	20 Cr - 35 Ni - rest Fe
RA 333	25 Cr - 45 Ni - 3 Co - 3 W - 3 Mo - rest Fe
Nichrome	20 Cr - 80 Ni
Carpenter 20	20 Cr - 29 Ni - 3 Cu - 2 Mo - rest Fe
Carpenter 20-Cb-3	20 Cr - 34 Ni - 3 Cu - 2.5 Mo - 0.6 Cb - rest Fe
Durimet 20	20 Cr - 29 Ni - 3 Cu - 2 Mo - rest Fe
Chlorimet 2	32 Mo - 62 Ni - 3 Fe
Chlorimet 3	18 Cr - 18 Mo - 60 Ni - 3 Fe
Hastelloy B	28 Mo - 61 Ni - 5 Fe - 2.5 Co - 0.3 V - 1 Cr(max)
Hastelloy C	15.5 Cr - 16 Mo - 54 Ni - 5 Fe - 4 W - 2.5 Co - 0.4 V
Hastelloy D	81 Ni - 1 Cr - 1.5 Co - 9 Si - 3 Cu - 2 Fe
Hastelloy F	46 Ni - 2.5 Co - 22 Cr - 6.5 Mo - 20 Fe - 1 W - 2 Cb
Hastelloy G	22 Cr - 6.5 Mo - 44 Ni - 2.5 Co - 1 W - 20 Fe - 2 Cu - 2 Cb
Hastelloy X	22 Cr - 9 Mo - 47 Ni - 1.5 Co - 0.6 W - 18.5 Fe
Type 430	16 Cr - rest Fe
Armco 22-13-5	22 Cr - 13 Ni - 5 Mo - rest Fe
Cortronel 230	35 Cr - 20 Ni - rest Fe
50-50	50 Cr - 50 Ni
60-40	60 Cr - 40 Ni

Apéndice D. Materiales para Medios Acidos y Clorurados. Composición nominal de algunas aleaciones con alto contenido de níquel.

Nominal compositions (weight %) of the high-nickel alloys described in this article

	Ni	C	Mn	Fe	S	Si	Cu	Cr	Al	Ti	Co	Mo	P	W	V	Cb + Ta
<b>Stellite Div. Cabot Corp.</b>																
Hastelloy alloy B-2	Bal.	0.02	1.0	2.0	0.03	0.10		1.0			1.0	26-30	0.04			
Hastelloy alloy C (wrought)	Bal.	0.08	1.0	4-7	0.03	1.0		14.5-16.5			2.5	15-17	0.04	3-4.5	0.35	
Hastelloy alloy C (cast)	Bal.	0.12	1.0	4.5-7	0.03	1.0		15.5-17.5			2.5	16-18	0.04	3.75-5.25	0.2-0.4	
Hastelloy alloy C-276	Bal.	0.02	1.0	4-7	0.03	0.05		14.5-16.5			2.5	15-17	0.03	3.0-4.5	0.35	
Hastelloy alloy C-4	Bal.	0.15	1.0	3.0	0.03	0.08		14-18		0.7	2.0	14-17	0.04			
<b>Huntington Alloys, Inc., International Nickel Co.</b>																
Inconel 600	76.0	0.04	0.20	7.20	0.007	0.20	0.10	15.8								
Inconel 625	61.0	0.05	0.25	2.5	0.008	0.25		21.5	0.02	0.02		9.0				3.6
Incoloy 825	41.8	0.03	0.5	30.0	0.02	0.2	2.2	21.5	0.1	0.9		3.0				
Nickel 200	99.5	0.06	0.25	0.15	0.005	0.05	0.05									
Nickel 201	99.5	0.01	0.20	0.15	0.005	0.05	0.05									
Monel 400	66	0.12	0.90	1.35	0.005	0.15	31.5									
<b>Stainless Foundry &amp; Engineering, Inc.</b>																
Inium G	Bal.	0.20		6.5			6.5	22.5				6.4				
Inium B, Inium 98	Bal.	0.20				3.5	5.5	28				8.5				

Apéndice D. Materiales para Medios Acidos y Clorurados. Comparación de propiedades de varios tipos de FRP.

**Comparison of properties of various types of FRP**

	Isophthalic	Orthophthalic	Chlorinated	Bisphenol A fumarate	Furan	Vinyl ester	Carbon steel	Stainless steel
<b>Corrosion resistance</b>								
Acids	B	C	A	A	A	B	C	B
Alkalis	B	C	C	A	A	A	B	B
Peroxides	C	C	A	B	C	B	C	C
Hypochlorites	C	C	A	B	C	B	C	C
Solvents	B	C	B	B	A	B	A	A
Flame retardance	C	C	A	C	B	C	A	A
Structural strength	A	B	A	A	A	A	A	A
Thermal insulation	A	A	A	A	A	A	C	C

A = High, B = Moderate, C = Low

Apéndice D. Materiales para Medios Acidos y Clorurados. Resistencia a la corrosión de varios sistemas polimericos, máxima temperatura de uso recomendada.

Corrosion resistance of various polymer systems  
Maximum recommended-use temperature, °F

Resin	Sulfuric acid			Nitric acid		Hydrochloric acid		Sodium hydroxide		Sodium hypochlorite	Ferric chloride	Monochloro benzene	Distilled water
	25%	75%	96%	10%	50%	10%	36%	5%	25%	5%	40%		
<b>Thermoset polymer composites (fiberglass-reinforced)</b>													
Isophthalic polyester	180	NR	NR	70	NR	180	125	120	NR	120	180	NR	160
Bisphenol A polyester	225	75	NR	150	NR	230	160	120	150	125	220	NR	200
Vinyl ester (standard)	210	120	NR	120	NR	220	150	150	120	150	210	NR	210
Vinyl ester (high-temperature)	220	100	NR	140	NR	220	150	150	120	150	220	75	220
Epoxy (special-cure)	NR	NR	NR	150	NR	150	NR	150	150	NR	205	200	225
<b>Thermoplastic polymers (unreinforced)</b>													
Polyvinyl chloride (PVC)	140	140	75	140	75	140	140	140	140	140	140	NR	140
Chlorinated PVC (CPVC)	180	180	120	180	75	180	180	180	180	180	200	NR	180
Polypropylene	150	NR	NR	180	NR	180	150	160	160	NR	150	NR	180
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	240	175	120	240	120	240	240	NR	NR	NR	240	75	240
Ethylene chlorotrifluoroethylene (ECTFE)	240	120	NT	240	120	240	240	240	240	NT	240	NR	240
Fluorinated ethylene propylene (FEP)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200

\* Highest temperature for available data.  
From Ref. [5,11-14].  
NR = not recommended at any temperature.  
NT = not tested

Apéndice E. Metodología de Análisis por Vía Clásica  
para Acido Libre, Fe(II), NaCl.

**ACIDO LIBRE**

En un vaso de 250 ml, tomar 1 ml de muestra (para  $[H_2SO_4] \geq 10$  g/l), enrasar a 100 ml con agua destilada, agregar 3 gotas de anaranjado de metilo y titular con  $Na_2CO_3$  previamente valorada. Si la solución tiene Fe(II) y Cu(II), agregar aproximadamente 0,1 gr de KI, decolorar con tiosulfato de sodio y luego titular con  $Na_2CO_3$ . Durante la titulación, el viraje es de color rosado a amarillo pálido.

**FERROSO**

Tomar de 2 a 5 ml de muestra (para concentraciones mayores a 5 g/l), adicionar 5ml de  $H_2SO_4$  1:1, aforar a 100 ml y titular con permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) previamente valorado. Durante la titulación, el viraje es de incoloro a violeta.

**NaCl**

En una fiola graduada de 50 ml, tomar 2 ml de muestra y aforarlo a 50 ml. De la solución previamente diluida, usando un vaso de 200 ml, tomar 2 ml de muestra y enrasar a 100 ml con agua destilada, adicionar 10 gotas de carbonato de potasio y titular con  $AgNO_3$  con 4,33 g/l de plata. El viraje es de amarillo a cocoa.

Las técnicas de análisis descritos previamente, fueron las mas comunmente usadas. Muchos de los análisis incluyendo plata y fierro total, fueron realizados por absorción atómica, rayos X y vía clásica, en los laboratorios de la Empresa Centromin Perú S.A.

Apéndice F. Potenciales de Reducción

	$\epsilon^\circ$ (V)	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)
$2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- = H_2O$	1,229	-56,68
$Ag^+ + e^- = Ag$	0,799	-18,42
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,771	-17,78
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$	0,559	-25,78
$Cu^+ + e^- = Cu$	0,521	-12,01
$H_3AsO_4 + 5H^+ + 5e^- = As + 4H_2O$	0,372	-42,89
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,337	-15,54
$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	0,320	-22,14
$HAsO_2(aq) + 3H^+ + 3e^- = As + 2H_2O$	0,248	-17,16
$BiCl_4^- + 3e^- = Bi + 4Cl^-$	0,160	-11,07
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0,153	-3,53
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000	0,00
$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,036	2,49
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126	5,81
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440	20,29
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763	35,19

APENDICE G. Programa para la Construcción de Diagramas  
de Distribución de Especies de Plata en  
Medio Clorurado-Sulfatado

```

/*Programa para la construcción de diagramas de estabilidad de plata*/

/* Medio clorurado y sulfatado */

/* Comportamiento real y [H2SO4]=30 gr/lt , [Fe/t]= 0 gr/lt */

#include "conio.h"
#include "stdio.h"
#include "math.h"
#include "stdlib.h"

main()

{

FILE *a;

double q, fza_i;

double cal(double q , double fza_i);

double kr[6], ex;

double ca_AgCl, ca_K2SO4, ca_KCl, ca_AgSO4, ca_Ag2SO4, ca_Ag, ca_AgCl2, ca_AgCl3,
ca_AgCl4, ca_SO4;

double k[6]={0.23,-14.886,3.22,5.04,5.04,5.30};

int i , n ;

float c0_SO4[50], c0_Ag[50], c0_NaCl[50];

double cm_SO4, cm_Ag, cm_NaCl, cm_Cl, den_m;

double c_Cl, c_SO4, c_Ag, p ,c_AgSO4, c_AgCl, c_AgCl2 , c_AgCl3, c_AgCl4;

double f_x, q_x, h_x, fi_x, qi_x, ci_Ag, pi_p, hi_x, cc_Cl , error;

float p_Ag[50], p_AgSO4[50], p_Ag2SO4[50], p_AgCl[50], p_AgCl2[50], p_AgCl3[50],
pvar[50], p_AgCl4[50], p_Cl[50], p_SO4[50], cp_Cl[50], cp_SO4[50], cp_Ag[50],
fvar[50] ;

```

```

char op, in, opt, cvar[20], varopt[4];

for (i=0;i<6;i++){
    k[i]=pow(10,k[i]);
}

rein:

clrscr();

textcolor(LIGHTMAGENTA);

highvideo();

textbackground(BLACK);

cprintf("1991 © por D. Suasnabar\n\r");

textcolor(LIGHTCYAN);

cprintf("\n\r\n\r\n\rPROGRAMA PARA LA CONSTRUCCION      DE DIAGRAMAS DE ESPECIES CLORURADAS
DE PLATA\n\r");

cprintf("EN MEDIO CLORURADO-SULFATADO\n\r");

cprintf("\n\n CONDICIONES REALES\n\n");

textcolor(GREEN);

cprintf("\n\r\n\r OPCIONES DE CALCULO\n\r");

cprintf("_____ \n\r\n\r");

textcolor(BLUE);

cprintf("1.- Variar concentracion de plata\n\r");
cprintf("2.- Variar concentracion de sulfato\n\r");
cprintf("3.- Variar concentracion de NaCl\n\r\n\r");

textcolor(RED);

cprintf("INTRODUZCA SU ELECCION : ");

op=getche();

switch(op){

    case '1':

```



```

clrscr();

strcpy(cvar, "[Ag] (mgr/lt) = ");
strcpy(varopt, "[Ag]");

textcolor(BLUE);

cprintf("\n\rINGRESO DE VALORES PARA LAS          CONDICIONES GENERALES\n\r\n\r");
printf("\n\rIngrese concentracion de sulfato          (gr/lt) : ");
scanf("%f", &c0_SO4[0]);
printf("\n\rIngrese concentracion de NaCl          (gr/lt) : ");
scanf("%f", &c0_NaCl[0]);

new1:

clrscr();

printf("\n\rINGRESO DE LAS CONCENTRACIONES DE          PLATA \n\r");
textcolor(RED);
printf("\n\r\n\rNumero de datos a ingresar es          : ");
scanf("%d", &n);

for(i=0; i<n; i++){

    printf("\n\r[Ag] (%d) en mgr/lt : ", i);
    scanf("%f", &c0_Ag[i]);
    gvar[i] = c0_Ag[i];
    fvar[i] = c0_Ag[i]/107.9*10;
    c0_Ag[i] = c0_Ag[i]/1000;
    c0_SO4[i] = c0_SO4[0];
    c0_NaCl[i] = c0_NaCl[0];
}

cprintf("\n\r\n\rVerifique todos los valores          (correctos = c, reingreso = r ) :
");

in=getche();

```

```

if(in=='r' && in=='R') goto new1;
if(in!='c' && in!='C') goto new1;
break;
case '2':
clrscr();
strcpy(cvar, "[SO4] (gr/lit) = ");
strcpy(varopt, "[SO4]");
textcolor(BLUE);
printf("\n\rINGRESO DE VALORES PARA LAS CONDICIONES GENERALES\n\r\n\r");
printf("\n\rIngrese concentracion de plata (mgr/lit) : ");
scanf("%f", &c0_Ag[0]);
printf("\n\rIngrese concentracion de NaCl (gr/lit) : ");
scanf("%f", &c0_NaCl[0]);
new2:
clrscr();
printf("\n\rINGRESO DE LAS CONCENTRACIONES DE SULFATO \n\r");
textcolor(RED);
printf("\n\r\n\rNumero de datos a ingresar es : ");
scanf("%d", &n);
for(i=0; i<n; i++){
printf("\n\r[SO4] (%d) en gr/lit : ", i);
scanf("%f", &c0_SO4[i]);
c0_Ag[i] = c0_Ag[0]/1000;
c0_NaCl[i] = c0_NaCl[0];
gvar[i] = c0_SO4[i];
fvar[i] = c0_SO4[i]/96;
}

```

```

printf("\n\nVerifique todos los valores      (correctos = c, reingreso = r ) :
");
in=getche();
if(in=='r' && in=='R') goto new2;
if(in!='c' && in!='C') goto new2;
break;
case '3':
clrscr();
strcpy(cvar, "[NaCl] (gr/lt) = ");
strcpy(varopt, "[NaCl]");
textcolor(BLUE);
cprintf("\n\nINGRESO DE VALORES PARA LAS      CONDICIONES GENERALES\n\n\n");
printf("\nIngrese concentracion de plata      (mgr/lt) : ");
scanf("%f", &c0_Ag[0]);
printf("\nIngrese concentracion de sulfato      (gr/lt) : ");
scanf("%f", &c0_SO4[0]);
new3:
clrscr();
cprintf("\n\nINGRESO DE LAS CONCENTRACIONES DE      SAL \n\n");
textcolor(RED);
cprintf("\n\nNumero de datos a ingresar es      : ");
scanf("%d", &n);
for(i=0; i<n; i++){
printf("\n[NaCl] (%d) en gr/lt : ", i);
scanf("%f", &c0_NaCl[i]);
c0_Ag[i] = c0_Ag[0]/1000;
c0_SO4[i] = c0_SO4[0];
}

```

```

    gvar[i] = c0_NaCl[i];
    fvar[i] = c0_NaCl[i]/50;
}

printf("\n\r\n\rVerifique todos los valores      (correctos = c, reingreso = r ) :
");

in=getche();

if(in=='r' && in!='R') goto new3;
if(in!='c' && in!='C') goto new3;

break;

default:

goto rein;

}

for(i=0;i<n;i++){

den_m = 1.049357+5.26E-4*c0_NaCl[i]+5.77E-4*30-      4.1E-5*c0_S04[i];
cm_Ag = (1000*c0_Ag[i]/107.9)/(1000*den_m-c0_Ag[i]      );
cm_S04 = (1000*c0_S04[i]/96)/(1000*den_m-c0_S04[i]      );
cm_NaCl = (1000*c0_NaCl[i]/58.5)/(1000*den_m-c0_NaC      l[i]);
cm_Cl = cm_NaCl;
fza_i = 0.5*(2*cm_Cl+cm_S04);

q = -2.12 , ca_AgCl = cal(q,fza_i);
q = 0.953 , ca_KCl = cal(q,fza_i);
q = -0.28 , ca_K2S04 = pow(cal(q,fza_i),2);

ca_Ag=pow(ca_AgCl,2)/ca_KCl , ca_S04 =      pow(ca_K2S04,3)/pow(ca_KCl,2);
ex = 1./2., ca_AgS04 = pow((ca_Ag*ca_S04),ex);
ex = 1./3., ca_AgCl2=pow((ca_Ag*pow(ca_KCl,2)),ex);
ca_Ag2S04 = pow((pow(ca_Ag,2)*ca_S04),ex);
ex = 1./4., ca_AgCl3 = pow((ca_Ag*pow(ca_KCl,3)),e      x);

```

```

ex = 1./5. , ca_AgCl4 = pow((ca_Ag*pow(ca_KCl,4)), ex);

kr[0] = k[0]*ca_Ag*ca_SO4/ca_AgSO4 ;
kr[1] = k[1]*ca_Ag2SO4/(pow(ca_Ag,2)*ca_SO4) ;
kr[2] = k[2]*ca_Ag*ca_KCl/ca_AgCl ;
kr[3] = k[3]*ca_Ag*pow(ca_KCl,2)/ca_AgCl2 ;
kr[4] = k[4]*ca_Ag*pow(ca_KCl,3)/ca_AgCl3 ;
kr[5] = k[5]*ca_Ag*pow(ca_KCl,4)/ca_AgCl4 ;

c_C1 = cm_C1-1E-7;

clrscr();

printf("\n\n\n\n Calculo para %s %3.2f ",cvar,gvar[i]);

cprintf("\n\n\n\n ESPERE UN MOMENTO POR FAVOR ....");

ciclo:

f_x = 1+kr[2]*c_C1+kr[3]*pow(c_C1,2)+kr[4]*pow(c_C1,3)+kr[5]*pow(c_C1,4);
g_x = kr[2]*c_C1+2*kr[3]*pow(c_C1,2)+3*kr[4]*pow(c_C1,3)+4*kr[5]*pow(c_C1,4);
c_Ag = (cm_C1-c_C1)/g_x;
p = (cm_Ag-c_Ag*f_x)/(kr[0]*kr[1]/c_Ag+2);
h_x = cm_SO4-p-kr[1]*p*(1+kr[0]*c_Ag)/pow(c_Ag,2);
f1_x = kr[2]+2*kr[3]*c_C1+3*kr[4]*pow(c_C1,2)+4*kr[5]*pow(c_C1,3);
g1_x = kr[2]+4*kr[3]*c_C1+9*kr[4]*pow(c_C1,2)+16*kr[5]*pow(c_C1,3);
c1_Ag = (-g_x-(cm_C1-c_C1)*g1_x)/pow(g_x,2);
p1_p = ((-c1_Ag*f_x-c_Ag*f1_x)*(kr[0]*kr[1]/c_Ag+2)-(cm_Ag-c_Ag*f_x)*(-kr[0]*kr[1]*c1_Ag/pow(c_Ag,2)))/pow((kr[0]*kr[1]/c_Ag+2),2);
h1_x = -p1_p-kr[1]*(p1_p*pow(c_Ag,2)-2*p*c_Ag*c1_Ag)/pow(c_Ag,4)-kr[0]*kr[1]*(p1_p*c_Ag-p*c1_Ag)/pow(c_Ag,2);
cc_C1 = c_C1-h_x/h1_x;
error = fabs(cc_C1-c_C1);

if(error>1E-20){

```

```

    c_Cl=cc_Cl;

    goto ciclo;
}

c_SO4 = kr[1]*p/pow(c_Ag,2),    c_AgSO4 =          kr[0]*c_Ag*c_SO4;
c_AgCl = kr[2]*c_Ag*c_Cl,    c_AgCl2 =          kr[3]*c_Ag*pow(c_Cl,2) ;
c_AgCl3 = kr[4]*c_Ag*pow(c_Cl,3) ,    c_AgCl4 =          kr[5]*c_Ag*pow(c_Cl,4) ;

/* Calculo de los porcentajes de distribucion*/
p_Ag[i] = 100*c_Ag/cm_Ag,p_Ag2SO4[i]= 200*p/cm_Ag;
p_AgSO4[i] = 100*c_AgSO4/cm_Ag , p_AgCl[i] =          100*c_AgCl/cm_Ag ;
p_AgCl2[i] = 100*c_AgCl2/cm_Ag , p_AgCl3[i] =          100*c_AgCl3/cm_Ag ;
p_AgCl4[i] = 100*c_AgCl4/cm_Ag , p_Cl[i] =          100*c_Cl/cm_Cl ;
p_SO4[i] = 100*c_SO4/cm_SO4 , cp_Cl[i] =          c0_NaCl[i]/50 ;
cp_SO4[i] = c0_SO4[i]/96 , cp_Ag[i] =          1E4*c0_Ag[i]/107.9 ;
}

new4:

clrscr();

printf("\n\n\n\t DESEA IMPRIMIR LOS RESULTADOS ?      (S/N) ");

cprintf("\n\r\n\r\n\r\n\r\n\r Si su respuesta es      afirmativa ENCIENDA LA IMPRESORA");

cprintf("\n\r\n\r\n\r  x Seleccione CONDENSADO");

opt=getche();

if(opt=='n' && opt=='N')goto rein;

if(opt!='s' && opt!='S')goto new4;

/*Salida de los resultados por impresora*/

a=fopen("PRN","wt");

```



```

fprintf(a, "\t\t\t\t\t%8s Ag Ag2SO4 AgSO4 AgClAgCl2      AgCl3 AgCl4 SO4 Cl \n ", varopt);
fprintf(a, "\t\t\t\t\t=====
=====
====\n");

for(i=0;i<n;i++){
    fprintf(a, "\t\t\t\t\t%8.2f      %6.2f %6.2f %6.2f      %6.2f %6.2f %6.2f %6.2f %6.2f
%6.2f\n", fvar[i],

        p_Ag[i], p_Ag2SO4[i], p_AgSO4[i], p_AgCl[i], p_AgCl2[
i], p_AgCl3[i], p_AgCl4[i], p_SO4[i],
p_Cl[i]);
}

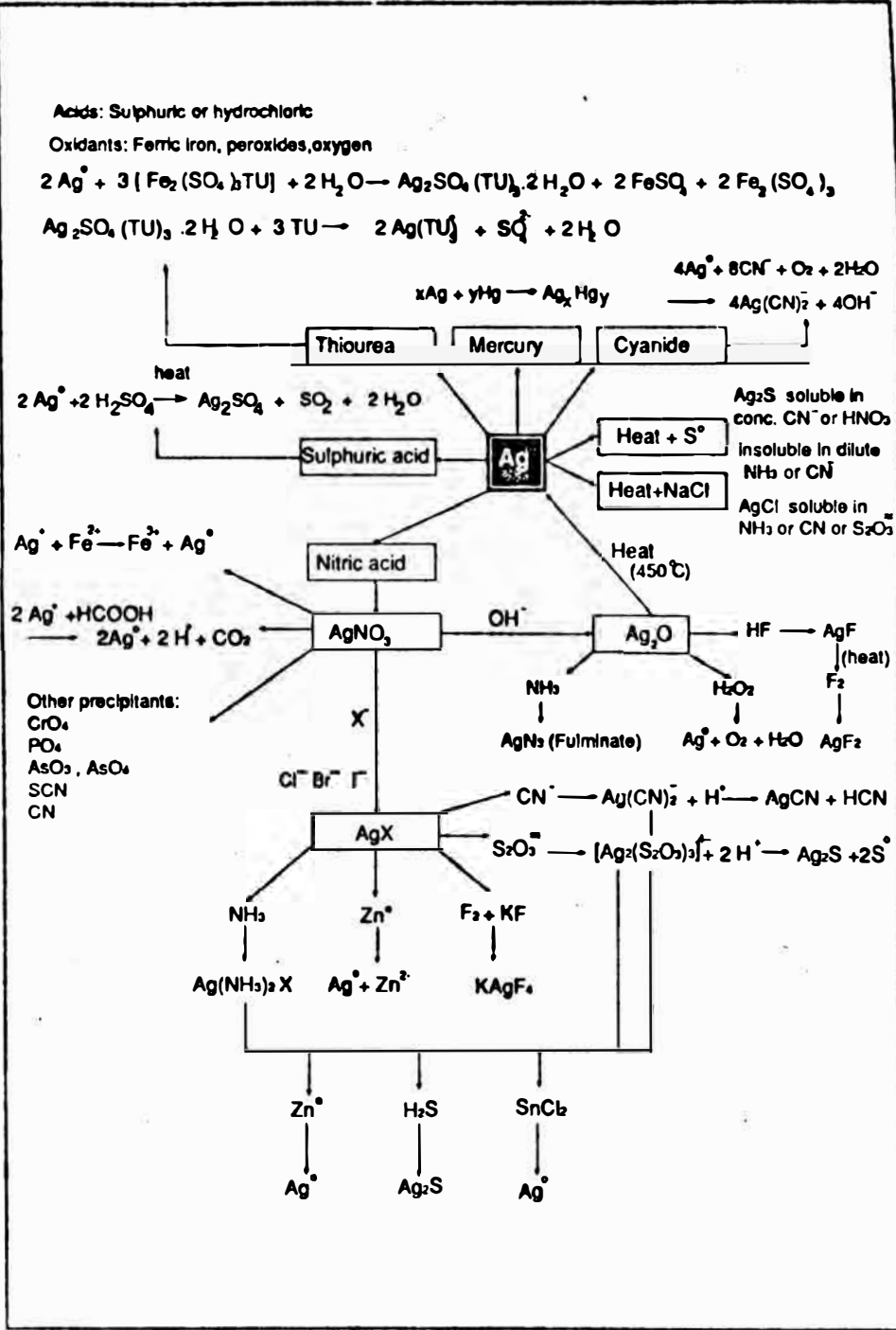
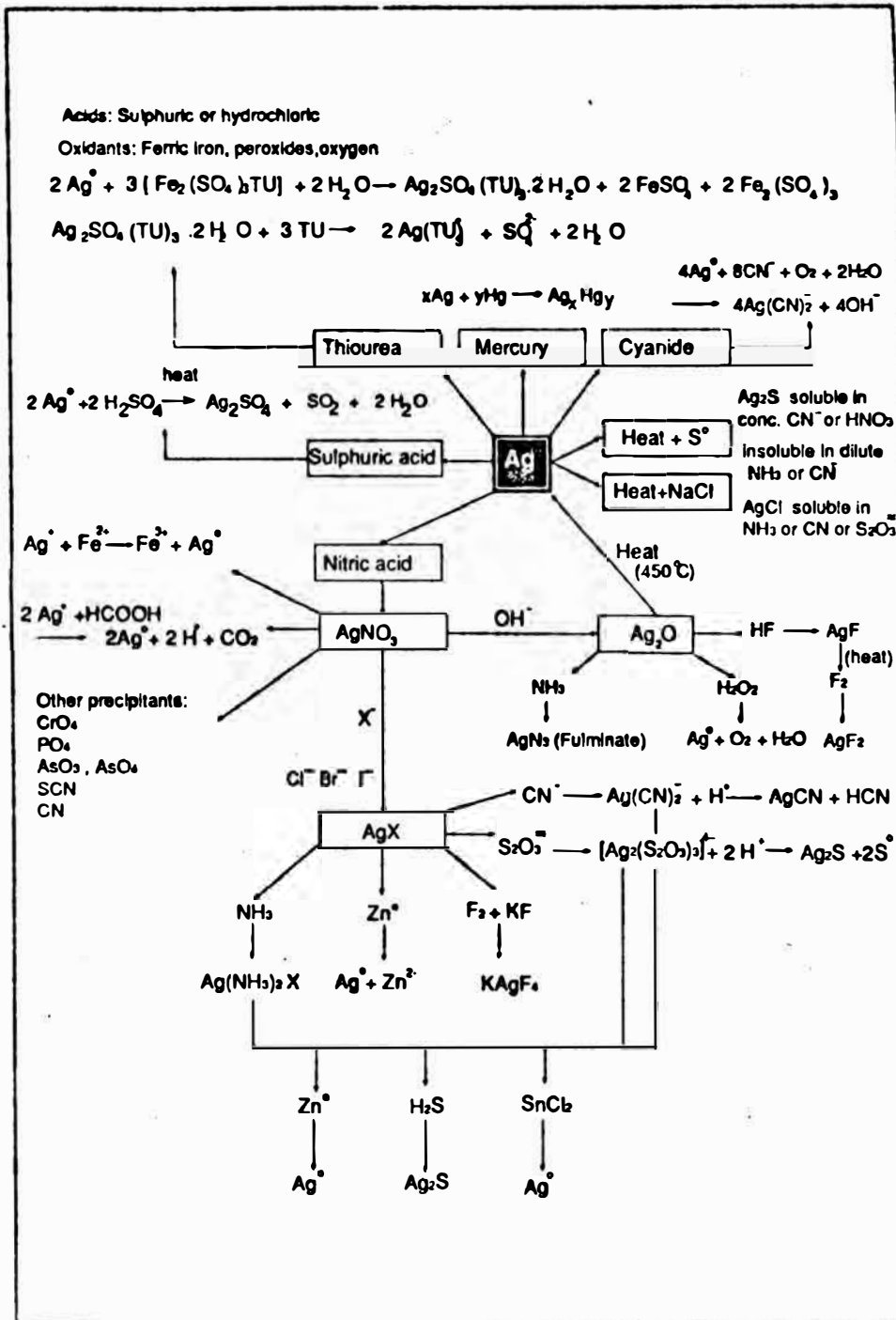
fclose(a);
}

double cal(double x , double y)
{
float b , c , ra , ro ;
b=0.75-0.065*x;
c=1+0.055*x*exp(-0.023*pow(y,3));
ra=(-0.5107*sqrt(y))/(1+c*sqrt(y));
ra=pow(10,ra);
ro=1+0.1*y;
ro=pow(ro,x);
ro=(1+ro*b-b)*ra;
return (ro) ;
}

```



Apéndice H. Reacciones Químicas de los Sistemas de Plata.



Apéndice I. Textura Mineralógica de las Fracciones Obtenidas por Flotación de los Minerales Piriticos de Cerro de Pasco (L. Calzado, 1991).

Min.	Folios	Abund.	Relat.	Porcentaje de Carga (%)
		(I, II, III)*		
Pyrite	-libre	I		20 - 100
	-asociada al cuarzo	I		200
	-asociada a la galéne	III		10
	-presenta inclusiones de chalcopirite	III		< 5
	-presenta inclusiones de sulfuros gris	III		< 5
	-presenta inclusiones de sulfuro de plomo	III		< 5
	-rica en Bi			
-asociada a la blende	III		< 20	
Cuarzo	-libre	I		100 - 300
	-asociada a la pyrite	I		200
	-asociada al Al, S, P, Pb, Bi y Ca	II		15 - 30
Galéne	-libre	III		10 - 10
	-asociada a la pyrite	III		< 20
	-asociada al sulfato hidratado de plomo	III		
Blende	-libre	III		< 10
	-asociada a la pyrite	III		< 20
Tennantite	-libre	II I		30 - 60
	-inclusiones dentro de la pyrite	III I		< 10
	-asociada a la pyrite	III		< 10
	-presenta enriquecimiento puntual d'Ag	II		< 10
Tetrahedrite	-libre	III		30 - 60
	-inclusiones dentro de la pyrite	III		< 10
	-presenta enriquecimiento puntual d'Ag como la Tennantite			< 10
Proustite	-libre	III		< 10
	-mixta con la pyrite	III		
Hörschelite	-libre	III		> 300
	-mixta con el cuarzo	III		
Covelite	-libre	III		< 5
Chalcopirite	-libre	III		< 5
Sulfuro de Cu y Pb	-libre	III		5 - 10
Sulfuro de Fe y Ag	-libre	III		< 5
Sulfuro de Bi	-inclusiones dentro de la pyrite	III		6 - 10
Sulfato de Pb	-libre	III		
Sulfato hidratado de Pb	-asociada a la galéne	III		
Sulfuro d'Ag	-libre	III		< 12
Sulfuro d'Ag, Cu, Fe	-libre	III		< 12
Sulfuro arseniuro d'Ag, Cu, Fe	-libre	III		< 12
Oxido de Fe	-libre	III		
Cassiterite	-libre	III		
Rutile	-libre	III		

\* I = Abundant, II = Abundancia promedio, III = Petite abundancia

Apéndice J. Tipos Geométricos de Intercrecimientos entre Minerales.

