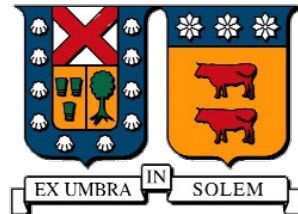


**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
Y DE MATERIALES**



**UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA**

**LIXIVIACIÓN DE METAL BLANCO PROVENIENTE DE UN
CONVERTIDOR TENIENTE EN MEDIO CLORURO - SULFATO CON
ADICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

Trabajo de propuesta de memoria de titulación presentado en conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniero Civil Metalúrgico

Profesor Guía: Juan Patricio Ibáñez Rivera

**PEDRO FELIPE PIZARRO DELGADILLO
2022**

RESUMEN

El metal blanco es un producto intermedio del proceso pirometalúrgico. Producido generalmente en Convertidores Teniente (CT) este corresponde a una mata de cobre de alta ley, (aproximadamente 75% de cobre) la cual es procesada en los convertidores Peirce-Smith (CPS) para la producción de cobre blíster. El CPS exhibe una serie de problemas operacionales, siendo el principal, la generación de emisiones fugitivas de SO_2 al momento de realizar la carga y descarga de material, debido a su modo de operación discontinua, donde se requiere abrir las campanas captadores de gases.

El objetivo general de esta memoria fue evaluar la lixiviación de un metal blanco proveniente de un CT en medio acuoso $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$ con adición de H_2O_2 a distintas temperaturas, esto con la finalidad de poder construir un proceso a nivel industrial alternativo a la ruta de procesamiento tradicional que tiene este material. Para esto se estudió el efecto que tenía un pretratamiento químico, la temperatura y la adición de Cl^- y H_2O_2 sobre la extracción de cobre. Encontrando primero que el pretratamiento no es requerido, puesto que no tiene impacto en la extracción de cobre. Adicionalmente se determinó que el proceso debía ser en 4 etapas discontinuas de 15 minutos cada una y de forma posterior 1 etapa de 60 minutos, renovando la solución lixivante y separando el PLS en cada una, lixiviando a una temperatura de $65\text{ [}^\circ\text{C]}$, con 40 [g/L] de Cl^- en la solución lixivante y dosificando el H_2O_2 a razón de $0,33\text{ [ml/min]}$ ($1760\text{ [kg/t}_{\text{MB}}]$) durante el periodo de lixiviación. De esta forma, la extracción de cobre alcanzada fue de 64%, donde además no se observaron disminuciones en la razón de extracción.

Pasando a un nivel industrial, se adicionó una etapa más de lixiviación y se definió además un límite de batería de 10.000 toneladas de metal blanco procesadas por año y realizando una evaluación económica, se cuantificó que el capital de inversión requerido para la implementación completa de la planta es de $34.000.000\text{ [USD]}$, con un costo de operación de 1.000 [USD/t] . Generando aproximadamente un ingreso anual antes de impuesto de $24.000.000\text{ [USD]}$ con un EBIDTA promedio de 63%.

ABSTRACT

White metal is an intermediate product in the pyrometallurgical process. Produced in Teniente Converters (CT), this is a high-grade copper matter (approximately 75% Cu) which is normally processed in Peirce – Smith converters (CPS) to produce blister copper. CPS shows several operational problems, mainly, the fugitive SO₂ emissions produced on the loading and unloading of material, due to the inherent to the batch type process, having the requirement to open the gas capture system.

The primary objective of this report was to evaluate the leaching of a white metal deriving from a CT in a NaCl – H₂SO₄ media with added Hydrogen Peroxide in the range of 25 to 65 [°C] to build an alternative industrial process as an alternative to the regular processing route of this material. To do so, the effect of a chemical pretreatment was studied. Along with the effect of temperature, the addition of Cl⁻ and H₂O₂ on the copper extraction. The results indicated that the pretreatment was unnecessary since it doesn't have a significative impact on the copper extraction.

In addition to the above it was determined that the process must be undertaken in 4 discontinuous stages of fifteen minutes each and then in 1 stage of sixty minutes, renewing the leaching solution and separating the PLS on each one. The results also shown that the leaching must be carried on with a 65 [°C] temperature and 40 [g/L] of Cl⁻, with a H₂O₂ dosage of 0,33 [ml/min] (1760 [kg/t_{MB}]) during the entire leaching stretch. Producing a 64% of copper extraction with no signs of decrease on the rate of extraction.

Finally on an industrial level, a final leaching stage was added. Then a battery limit of 10.000 tons processed per year was defined, and an inversion capital of 34.000.000 [USD] to a complete implementation of this process was calculated, along with an operational cost of 1.000 [USD/t]. Producing an annual revenue before taxes of 24.000.000 [USD] and a EBIDTA of 63% on average.

INDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	11
1.1. Introducción general.....	11
1.2. Definición del problema.....	11
1.3. Estudios para el procesamiento de metal blanco.....	12
1.4. Solución propuesta	13
1.5. Objetivos	14
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	15
2.1. Metal Blanco.	15
2.2. Aspectos generales de los procesos acuosos	21
2.3. Aspectos generales de la lixiviación de sulfuros	24
2.4. Hidrometalurgia del metal blanco.....	32
2.5. Peróxido de hidrógeno como reactivo en lixiviación.....	42
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL.....	46
3.1. Materiales y reactivos	46
3.2. Metodología experimental.....	47
3.3. Metodología de análisis y evaluación.....	54
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1. Efecto del pretratamiento químico medio NaCl-H ₂ SO ₄	56
4.2. Efecto de la temperatura y definición de estado base.....	57
4.3. Efecto de una lixiviación batch sobre la extracción de cobre	59
4.4. Efecto de la concentración de ion cloruro	61
4.5. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en el refino.....	63

4.6.	Efecto de la dosificación de peróxido de hidrógeno durante la lixiviación	64
4.7.	Efecto de la dosificación de peróxido de hidrógeno más un pretratamiento químico	68
4.8.	Efecto de un segundo ciclo de lixiviación.....	69
4.9.	Mecanismo de lixiviación e influencia del peróxido de hidrógeno.....	71
4.11.	Diagrama de proceso a nivel industrial.....	75
4.12.	Balance de masa y corrientes a nivel industrial.....	79
CAPÍTULO 5: ANÁLISIS ECONÓMICO.....		81
5.1.	Método de los porcentajes del costo de equipo entregado	81
5.2.	Costo de equipos	82
5.4.	Capital de inversión.....	91
5.5.	Costos Operacionales.....	92
5.6.	Costos fijos	95
5.7.	Flujo de caja e indicadores económicos	96
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		98
6.1.	Conclusiones	98
6.2.	Recomendaciones	99
CAPÍTULO 7: REFERENCIAS		101
CAPÍTULO 8: ANEXOS.....		106
8.1.	Protocolos experimentales propiedades físicas – químicas.....	106
8.2.	Mediciones adicionales en lixiviación.....	110
8.3.	Balances de masa.....	114
8.4.	Equipos y sistemas experimentales	117
8.5.	Cálculos y características del equipamiento	120

8.6. Flujo de caja.....	125
-------------------------	-----

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Esquema del proceso de fundición de cobre [6].....	16
Figura 2 Esquema de estados de liberación del azufre como producción de lixiviación de sulfuros [15].	26
Figura 3 Diagrama Eh-pH del azufre (Sistema S-H ₂ O), válido a 25 [°C], 1 [atm], actividad de S = 0,1 [M] [15]......	27
Figura 4 Diagrama de especiación para sistema Cu ⁺ /Cl ⁻ a 25 [°C], con concentración de ion cuproso = 1,8*10 ⁻² [mol/L] [19].....	31
Figura 5 Diagrama de especiación para sistema Cu ²⁺ /Cl ⁻ a 25 [°C], con concentración de ion cúprico = 6,68*10 ⁻² [mol/L] [19]......	31
Figura 6 Diagrama de especiación para sistema Fe ³⁺ /Cl ⁻ a 25 [°C], con concentración de ion cuproso = 5,38*10 ⁻³ [mol/L] [19]	32
Figura 7 Diagrama Eh-pH sistema Cu – S - H ₂ O valido para 25 [°C] presión de 1 [atm] y actividad de especies disueltas 0.1 [M] [15].	35
Figura 8 %Extracción de Cobre v/s tiempo, 10 atm, 20 [g/L] H ₂ SO ₄ , 2 [g/L] Fe, en el rango de temperaturas (a) 80 a 120 [°C]; (b) 120 a 150 [°C] [21]	38
Figura 9 %Disolución de Cobre vs tiempo para (a) 20 [g/L] H ₂ SO ₄ , 22 [°C] y rango de hierro 1 a 10 [g/L]; (b) 20 [g/L] H ₂ SO ₄ , 22 [°C] y rango de cloruro 0 a 210 [g/L] [17].	40
Figura 10 %Extracción de Cobre vs tiempo para (a) 0.5 [M] H ₂ SO ₄ y 100 [g/L] de [Cl ⁻]; (b) 0.5 [M] H ₂ SO ₄ y 39 [g/L] de [Cl ⁻] [23].	41
Figura 11 %Extracción de cobre v/s tiempo para calcosina sintética con 0,2 [M] de HCl, 2 [g/L] de Fe y 35 [°C], para distintos valores de [mV].	42
Figura 12 Difractograma del Metal Blanco, procedente de un CT de la División el Teniente, CODELCO.....	46
Figura 13 Esquema resumen del procedimiento experimental completo	48
Figura 14 Efecto de pretratamiento químico medio NaCl-H ₂ SO ₄ sobre la extracción de cobre a 20 [°C] y 20 [g/L] de Cl ⁻ en solución lixivante.....	56

Figura 15 (a) Efecto de la temperatura sobre la extracción de cobre para rango desde 25 a 65 [°C] (b) Potencial Redox [mV] en función del tiempo para rango desde 25 a 65 [°C]	57
Figura 16 Extracción de cobre en 2 [h] de lixiviación para el rango de temperaturas de 25 a 65 [°C].	59
Figura 17 (a) Efecto de una lixiviación batch en 3 etapas idénticas sobre la extracción de cobre a 65 [°C] (b) Potencial Redox [mV] en función del tiempo para lixiviación batch en estado base.....	60
Figura 18 (a) Efecto de la concentración de ion cloruro (Cl ⁻) sobre la extracción de cobre a 65 [°C] para rango 20 a 100 [g/L] (b) Potencial Redox [mV] en función del tiempo para variación de [Cl ⁻].	62
Figura 19 (a) Efecto de la concentración de H ₂ O ₂ en refinado sobre la extracción de cobre para 65 [°C] (b) Potencial Redox para lixiviación con variación de [H ₂ O ₂]. .	63
Figura 20 (a) Efecto de dosificación de 1 [ml/min] de H ₂ O ₂ durante el periodo de lixiviación sobre la extracción de cobre a 65 [°C] (b) Potencial Redox en función del tiempo.	65
Figura 21 (a) Efecto de dosificación de 0,33 [ml/min] de H ₂ O ₂ durante el periodo de lixiviación sobre la extracción de cobre a 65 [°C] (b) Potencial Redox en función del tiempo.	66
Figura 22 Comparativa de la extracción de cobre obtenida utilización de H ₂ O ₂ en refinado, en dosificación y muestra base sin H ₂ O ₂	67
Figura 23 Extracción de cobre para lixiviación con dosificación de 0,3 [ml/min] de H ₂ O ₂ , con y sin pretratamiento químico a 65 [°C].....	69
Figura 24 Extracción de cobre para lixiviación con dosificación de 0,3 [ml/min] de H ₂ O ₂ , con ambos ciclos de lixiviación a 65 [°C].....	70
Figura 25 Potencial Redox en función del tiempo segundo ciclo de lixiviación	71
Figura 26 Diagrama de proceso completo a nivel industrial	75
Figura 27 Diagrama de proceso explicativo para primer ciclo de lixiviación.....	77
Figura 28 Diagrama de proceso explicativo para segunda etapa de lixiviación....	78
Figura 29 Costo de reactor asociado a su capacidad y presión soportable [36]... 84	

Figura 30 Costo de intercambiador de calor asociado a su área externa y tipo [36].	85
Figura 31 Costo del estanque de almacenamiento en función de su capacidad y forma [36]......	86
Figura 32 Costo de un espesador en función de su diámetro [36]	87
Figura 33 Costo de una bomba en función de la potencia [36]	89
Figura 34 Acidez vs tiempo para lixiviación batch en estado base.....	110
Figura 35 Acidez vs tiempo para experimentos con (a) Variación de Cl ⁻ (b) Variación de H ₂ O ₂	111
Figura 36 Acidez vs tiempo para experimentos con dosificación de H ₂ O ₂ (a) 0,33 [ml/min] (b) 1 [ml/min]......	111
Figura 37 Acidez vs tiempo para experimentos con pretratamiento y dosificación de H ₂ O ₂ (a) Ciclo 1: Etapas 1 a 4 (b) Ciclo 2: Etapa 1	112

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Reacciones de descomposición térmica proceso de fusión [9].....	17
Tabla 2 Constantes de disociación ácida para ácido sulfúrico y ácido clorhídrico [16]	28
Tabla 3 Formación de complejos clorurados para Cu ²⁺ /Cl ⁻ [18]	30
Tabla 4 Especificación de reactivos utilizados durante el trabajo experimental....	46
Tabla 5 Condiciones pretratamiento químico para metal blanco, etapa de reposo	49
Tabla 6 Condiciones pretratamiento químico para metal blanco, etapa de lixiviación	50
Tabla 7 Parámetros de trabajo definidos para la sección experimental de lixiviación	51
Tabla 8 Concentraciones de solución lixivante definidas para los experimentos de lixiviación	51
Tabla 9 Distribución de temperaturas de trabajo	52
Tabla 10 Distribución de concentraciones de trabajo de Cl ⁻	52

Tabla 11 Distribución de concentraciones de trabajo de H ₂ O ₂	53
Tabla 12 Caracterización fisicoquímica del metal blanco	55
Tabla 13 Resultados de lixiviación con variación de temperatura.....	57
Tabla 14 Cinética de lixiviación en %Extracción de cobre por minuto para ambas etapas	58
Tabla 15 Resultados de lixiviación batch en estado base.....	60
Tabla 16 Resultados de lixiviación con variación de concentración de cloruro.....	62
Tabla 17 Resultados de lixiviación con variación de concentración de H ₂ O ₂	63
Tabla 18 Resultados de lixiviación para etapas individuales, 1 [ml/min] H ₂ O ₂	65
Tabla 19 Resultados de lixiviación para etapas individuales, 0,33 [ml/min] H ₂ O ₂ .	66
Tabla 20 Resultados para etapas individuales, 0,33 [ml/min] H ₂ O ₂ y pretratamiento químico.....	69
Tabla 21 Nombres de corrientes y rótulos del diagrama de proceso industrial.....	76
Tabla 22 Requerimientos y cantidades para primer ciclo de lixiviación	79
Tabla 23 Requerimientos y cantidades para segundo ciclo de lixiviación.....	80
Tabla 24 Porcentajes típicos de valores de capital de inversión en función del costo de equipos, divididos en costos directos e indirectos para plantas multipropósitos	81
Tabla 25 Porcentajes de corrección del capital de inversión	82
Tabla 26 Costo total de equipos	91
Tabla 27 Capital de inversión total considerando costos directos e indirectos	91
Tabla 28 Valor de capital de inversión con factores de corrección	92
Tabla 29 Costo total de estanque de almacenamiento para ambos reactivos.....	93
Tabla 30 Costo operacional en dólares por día y por tonelada.....	95
Tabla 31 Costos fijos de operación.....	95
Tabla 32 Indicadores económicos del proceso	97
Tabla 33 Mediciones de hierro en PLS experimentos con 0,33 [ml/min] de H ₂ O ₂ todo en [g/L]	112
Tabla 34 Mediciones de hierro en PLS experimentos con 1 [ml/min] de H ₂ O ₂ todo en [g/L]	112

Tabla 35 Mediciones de hierro en PLS para proceso completo H ₂ O ₂ todo en [g/L]	113
Tabla 36 Consumos de ácido sulfúrico en [mmol] para experimentos de lixiviación sin dosificación.....	113
Tabla 37 Consumos de ácido sulfúrico en [mmol] para experimentos de lixiviación con dosificación.....	114
Tabla 38 Corrientes de entrada y salida para primer ciclo de lixiviación.....	116
Tabla 39 Corrientes de entrada y salida para primer segundo ciclo de lixiviación	117
Tabla 40 Perdidas de agua por etapa.....	123
Tabla 41 Corriente de caja hasta 9 años	125
Tabla 42 Corriente de caja desde 10 a 20 años	126

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción general

El área de la metalurgia extractiva chilena se centra principalmente en la producción de cobre. La obtención de este metal puede ser llevada a cabo desde minerales oxidados, los cuales se tratan por la vía hidrometalúrgica, o minerales sulfurados, tratados generalmente por la vía pirometalúrgica.

Los minerales sulfurados o sulfuros de cobre son tratados tradicionalmente por medio de flotación para producir un concentrado y posteriormente por el proceso pirometalúrgico. En este último proceso, encontramos un producto intermedio correspondiente a una mata de cobre de alta ley, de 70 a 75% de cobre, la cual es denominada industrialmente como metal blanco.

Los óxidos de cobre son cada vez más escasos en contraste con los minerales sulfurados. Según proyecciones, para el año 2027 los minerales oxidados representarían solamente un 12% del total de reservas de cobre a nivel nacional [1]. Este declive en cantidad traerá consigo un desuso de las plantas de hidrometalúrgicas ya existentes, el cual se calcula que puede llegar hasta un 60% de la capacidad total de las instalaciones disponibles en el país.

Esta capacidad ociosa propicia en primera instancia una búsqueda de procesos alternativos a la ruta pirometalúrgica para el tratamiento de minerales sulfurados, concentrados o sintéticos, a modo de que las empresas no desmantelen y/o cierren las instalaciones o plantas.

1.2. Definición del problema

El metal blanco es producido en Convertidores Teniente, en el proceso de fusión de concentrado, en donde de forma posterior este es tratado en el proceso de conversión el cual es llevado a cabo dentro del convertidores Pierce - Smith, o CPS. Este último en particular corresponde al punto de la ruta pirometalúrgica que mayor emisiones de SO₂ tiene asociado.

Esto se debe a que el CPS corresponde a un equipo antiguo, proveniente desde principios del siglo XX, cuya tecnología se ha ido modificando en función de cumplir

con la normativa medioambiental, la cual en la actualidad tiene como requerimiento un 95% de captura de las emisiones totales de SO₂, o como promedio de 24 horas de 150 [µg/Nm³] [2]. Las mejoras tecnológicas implican la realización de inversión de forma periódica, la cual puede llegar a afectar incluso a la producción estimada para un periodo. Estas mejoras van enfocadas a:

1. Captación de emisiones de SO₂: Campanas captadoras de gases.
2. Captación de material particulado: Precipitadores electroestáticos.

Adicional a lo anterior, el CPS presenta una serie de problemas operacionales a causa de su modo de operación discontinuo o batch. El primero de ellos es causado al momento de realizar una carga y descarga de material, escoria, carga fría, etc. Puesto que esto implica lo una apertura tanto del convertidor en si, como de las campanas de captura de gases, lo que genera emisiones de dióxido de azufre sean liberadas al ambiente como emisiones fugitivas.

En relación con la anterior, se encuentra un problema en las etapas de soplado, donde tanto para el soplado a escoria, como el soplado a cobre, se presenta liberación de material particulado al ambiente, el cual contiene antimonio y/o arsénico, aumentando el impacto ambiental.

1.3. Estudios para el procesamiento de metal blanco

Por un largo periodo de tiempo, distintos procesos alternativos para el tratamiento de metal blanco han sido desarrollados e investigados para poder competir industrialmente con el proceso de conversión.

Dentro de estos destacan los hidrometalúrgicos, los cuales presentan la ventaja de no generar emisiones gaseosas de SO₂, ni otros subproductos difíciles de manejar como si lo hace el proceso de fusión y de conversión pirometalúrgicos. Los estudios correspondientes a lixiviación de metal blanco datan de hace más de 30 años, siendo Lawson [3], uno de los primeros en estudiar un proceso para poder tratar una mata de cobre proveniente desde un horno de fusión.

Por otro lado, Fisher recopiló información histórica sobre los estudios realizados para la lixiviación de calcosina [4], encontrando los primeros estudios que tratan

sobre la disolución en un medio ácido, los cuales datan del año 1930. Lo cual hace ver que el estudio acerca del tratamiento hidrometalúrgico, (bajo distintas condiciones, parámetros y medios de operación), de este material ha sido amplia y fuertemente investigado. Durante los últimos años el enfoque de los estudios ha sido hacia la obtención de un proceso más viable tanto técnicamente como económicamente para ser implementado a nivel industrial. Dentro de estos últimos estudios destaca la utilización de un medio lixivante cloruro ácido [5], la cual a temperatura ambiente alcanza extracciones cercanas a 90% para tiempos de 4 días.

1.4. Solución propuesta

En base a lo descrito anteriormente, se estudia un proceso hidrometalúrgico nuevo para el procesamiento de metal blanco. Este corresponde a una lixiviación utilizando una solución sintética simulando un refinado industrial, adicionando cloruro de sodio, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, generando así un medio lixivante cloruro ácido.

La lixiviación tendrá como objetivo el lograr altas recuperaciones de cobre en etapas discontinuas, cada una con una cinética de disolución rápida, generando una alimentación continua de PLS (4 a 20 [g/L] de Cu^{2+}) a la planta de SX-EW, sin la necesidad de diluirlo, realizar algún proceso previo, como purgas o adición de reactivos adicionales.

El proceso, llevado a un nivel industrial se realizará en reactores agitados y constará a grandes rasgos de tres etapas, carga, bombeo y posterior descarga.

1. Carga del metal blanco: Durante esta etapa se dispondrá el metal blanco en el reactor. Luego se bombeará al sistema la solución lixivante proveniente de SX y se adicionará mediante gravedad ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, para lixiviar el material el periodo de tiempo determinado.
2. Recarga de solución lixivante: Terminado el periodo de lixiviación, la solución PLS generada, se bombeará hacia la planta de SX-EW filtrando el primer riego generado, el cual será lixiviado nuevamente bombeando refinado industrial, junto con H_2SO_4 y H_2O_2 .

3. Descarga de ripio: Una vez terminado el último ciclo de lixiviación, habiendo ya bombeado el PLS hacia su destino, el ripio final es retirado para ser llevado a hornos de fusión, aumentando la recuperación de metales preciosos.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general del trabajo

Evaluar la lixiviación de metal blanco proveniente de un CT en medio acuoso NaCl – H₂SO₄ – H₂O₂ a distintas temperaturas.

1.5.2. Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones de pretratamiento químico con NaCl - H₂SO₄ y tiempo de reposo para la lixiviación minerales sulfurados a través de revisión del estado del arte, aplicable a un material sulfurado como el metal blanco.
2. Evaluar la influencia de la temperatura sobre la extracción de cobre desde el metal blanco para el rango 25 - 65 [°C] y definir la condición base.
3. Determinar las mejores condiciones de concentración de cloruro en el rango 20 – 100 [g/L] y de peróxido de hidrógeno 0 – 70 [g/L] sobre la extracción de cobre a partir de la condición base definida anteriormente.
4. Proponer un diagrama de bloques para el procesamiento industrial incorporando consideraciones económicas como primera aproximación a una ingeniería conceptual.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. Metal Blanco.

El metal blanco (MB) corresponde a un producto intermedio del proceso pirometalúrgico y mineralógicamente está compuesto casi en su totalidad por calcosina sintética con formula química (Cu_2S), pirrotina (FeS) y magnetita (Fe_3O_4).

Su ley de cobre varía entre 71 y 75% Cu, por lo que es denominado industrialmente como una mata cobre de alta ley. Tiene además una ley de Hierro cercana al 4% Fe y una composición menor de metales preciosos, como arsénico (As) y antimonio (Sb) [6]. Este es tratado en el proceso de conversión, llevado a cabo en convertidores Peirce-Smith (PS) para la producción cobre blíster, con una ley que varía entre 97 a 99% Cu.

Existen dos procesos que producen metal blanco. El primero corresponde a la fusión de concentrados de cobre llevada a cabo en convertidores Teniente (CT) [7], donde se genera un metal blanco con una ley de cobre de 75%. Mientras que el segundo es en el tratamiento de la escoria proveniente de los CT, proceso que se realiza en hornos eléctricos, donde el metal blanco producido tiene una ley de cobre de 71%.

El componente principal del MB, la calcosina, (Cu_2S), tiene un peso molecular de 159,16 [g/mol] y sus porcentajes en masa son los siguientes:

- Cobre: 79,85%
- Azufre: 20,15%

Para el caso de la pirrotina, también llamado sulfuro de hierro II, su contenido de hierro es variable según $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, quedando sus porcentajes en masa para un valor de $x = 0$:

- Hierro: 63,53%
- Azufre: 36,47%.

2.1.1. Proceso pirometalúrgico del metal blanco.

En la Figura 1 Es posible apreciar un esquema del proceso pirometalúrgico completo, partiendo desde el secado de concentrado, con una ley promedio de 30%

Cu. Llegando hasta el moldeo de ánodos de cobre, con 99,6% Cu, que son posteriormente llevados al proceso de refinería.

Los procesos que conciernen al MB, se encuentran encerrados en el polígono de color rojo, encontrando los procesos de fusión de concentrado, escoriado y conversión Peirce-Smith, pasando el concentrado a metal blanco y finalmente a cobre Blíster.

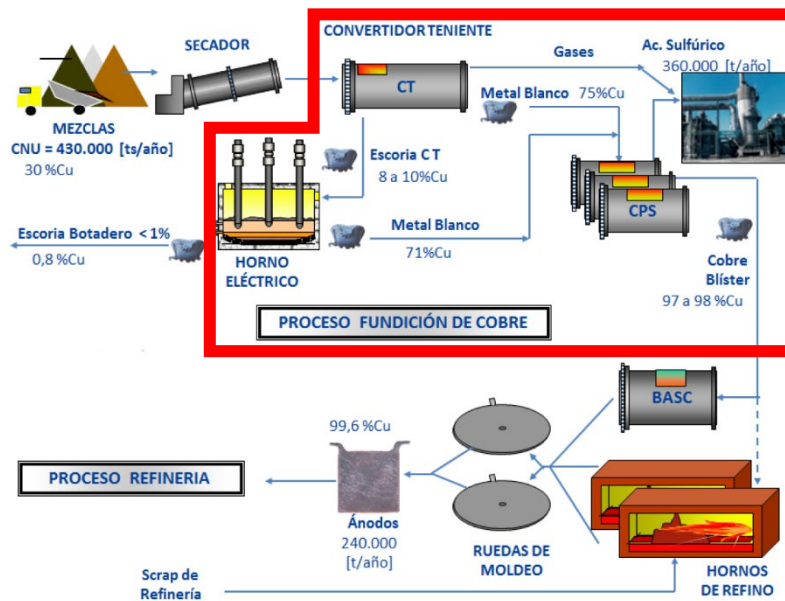


Figura 1 Esquema del proceso de fundición de cobre [6]

Producción de metal blanco: Fusión de concentrado.

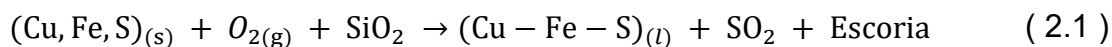
El proceso de fusión de concentrado es llevado a cabo en Convertidores Teniente (CT), el cual es una modificación del convertidor Peirce-Smith convencional [8] y aprovecha la energía de conversión del concentrado para su funcionamiento reduciendo el gasto de combustible.

Este corresponde a un equipo cilíndrico cuyas dimensiones varían según los requerimientos que se tengan de concentrado. El largo se encuentra entre los 4 y 5 metros, mientras que su diámetro varía de los 14 a los 26 metros. Mas específicamente

el CT de la fundición Paipote tiene dimensiones de 4 metros de diámetro por 14 de largo para una producción anual de 90 kilo toneladas.

La alimentación de los hornos consiste en concentrado Cu-Fe-S con alrededor de un 8% de humedad, fundente que comúnmente es sílice (SiO₂) u oxido de calcio (CaO) y aire enriquecido en oxígeno. El aire enriquecido necesario para la oxidación del concentrado es inyectado al equipo mediante la acción de toberas sumergidas.

El proceso tiene como objetivo concentrar el cobre contenido en el concentrado formando una mata de alta ley, (que contiene el cobre fundido) junto con una fase llamada escoria, que se encuentra en estado líquido y compuesta de óxidos. Este ocurre a una temperatura de 1200 [°C] [9] y la reacción general, considerando todos los elementos que participan queda según ecuación (2.1)



Concretamente, el fundente SiO₂, permite oxidar el concentrado según las reacciones de descomposición térmica, las cuales son de carácter exotérmico y sus respectivas entalpías de reacción, y su estequiometría se señalan en Tabla 1.

Tabla 1 Reacciones de descomposición térmica proceso de fusión [9]

Especie	Reacción de descomposición	ΔH^0_{298K} [kJ/mol]
Calcopirita	$CuFeS_{2(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}Cu_2S + FeS_{(l)} + \frac{1}{2}SO_{2(g)}$	-22.475
Pirita	$FeS_{2(s)} + O_{2(g)} \rightarrow FeS + SO_{2(g)}$	-51.350
Bornita	$Cu_5FeS_{4(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow \frac{5}{2}Cu_2S + FeS_{(l)} + \frac{1}{2}SO_{2(g)}$	-15.875
Covelina	$CuS_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}Cu_2S + \frac{1}{2}SO_{2(g)}$	-33.575
Pirrotina	$FeS_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow FeO + SO_{2(g)}$	-115.310
Fayalita	$FeO + SiO_{2(s)} \rightarrow FeO \cdot SiO_2$	-4.800

Asimismo, se tiene la oxidación del FeS, generando óxido de hierro (FeO) que junto con el fundente genera la fase de escoria, la cual para este caso es del tipo fayalítica ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) [9]. Esta fase se separa por gravedad, quedando la mata en la parte inferior al ser más densa y la escoria en la parte superior. Además, esta fase puede llegar a tener un 8% de cobre, por lo que es tratada de manera posterior para la recuperación del cobre en forma de metal blanco.

La proporción de FeS que se oxida y que por lo tanto pasa a formar la fase de escoria es proporcional con la cantidad de oxígeno inyectada al equipo [7]. Las reacciones que describen primero la oxidación de la pirrotina y la formación de la fase escoria se describen en Tabla 1.

Cabe destacar que la fase gaseosa generada en el CT, la cual es rica en dióxido de azufre SO_2 , con un contenido volumétrico entre 20 a 25%, es enviada posteriormente a una planta de ácido para su tratamiento y producción de ácido sulfúrico.

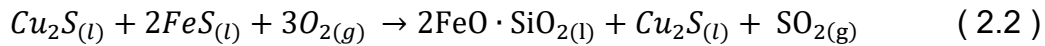
Conversión Peirce-Smith (PS).

El proceso de conversión, el cual es llevado a cabo en convertidores Peirce-Smith (CPS), tiene el objetivo de eliminar tanto el hierro como el azufre presentes en la mata de cobre para la obtención de cobre blíster (Ley de Cu 97% a 99%).

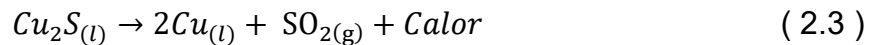
Además del producto principal, se obtiene una mata de hierro, la cual es enviada un horno de recuperación de cobre y luego descartada. Por otro lado, la fase gaseosa generada, es enviada a tratamiento y de manera posterior a la planta de ácido, para la producción industrial de ácido sulfúrico.

Este proceso se compone de dos etapas, la primera es denominada “soplado a escoria”, en donde mediante la adición de aire enriquecido en oxígeno se forma una escoria de hierro, compuesta mayoritariamente por FeO, la cual se retira mediante el uso de fundentes. La química de la oxidación de la pirrotina (FeS) y la formación de la fase de escoria fayalítica, desde el óxido de hierro según se describen al final de la Tabla 1. Esta última fase puede llegar a contener entre un 10 – 20 % de magnetita y hasta un 15% de cobre atrapado.

Por lo que, generalizando, la ecuación (2.2) describe la reacción de la primera etapa de la conversión de concentrado.



La segunda etapa, denominada “soplado a cobre”, en la cual se oxida el cobre presente en la calcosina, eliminando el azufre liberando a la fase gaseosa como SO₂, según ecuación (2.3)



El proceso de conversión es semi-autógeno, es decir, que funciona en parte con el calor producido por las reacciones. Su funcionamiento es mediante cargas de mata en distintas etapas. Cuando se ingresa una carga, se espera hasta que se produzca la oxidación del FeS, luego mediante la adición de SiO₂ la escoria que se forma se retira en estado líquido y se vuelve a adicionar una carga nueva de mata. [8]. Esta secuencia se repite hasta tener un total de 250 toneladas de cobre fundido como sulfuro Cu₂S dentro del convertidor, para realizar el soplado a cobre y obtener finalmente el cobre blíster.

Tratamiento de fase gaseosa producida en CPS y CT.

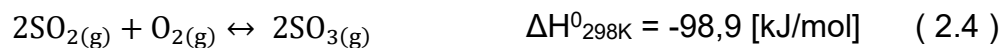
La fase gaseosa producida en el CT, junto con la captada desde el CPS, contiene aproximadamente un 7 a 12% de SO₂ en volumen [6]. Esta es enfriada y posteriormente llevada al sistema de tratamiento de gases, en donde primero se enfría. Luego se elimina el polvo y material particulado en general y por último mediante un precipitador electroestático (PE), se eliminan partículas contaminantes como arsénico o antimonio, ajustándose a las regulaciones medioambientales.

De manera posterior, los gases limpios y enfriados, ricos en SO₂ actúan como materia prima para la producción de ácido sulfúrico en plantas de ácido. La industria del ácido sulfúrico es sumamente relevante, ya que esta es un indicador distintivo para la madurez tecnología e industrial de un país. La industria estatal domina la

producción de este recurso con sobre un 60% [10] y además se espera que, para el futuro el excedente que se tenga en el país sea de un 30%.

El proceso de producción de este ácido se realiza mediante el proceso de contacto [11], este tiene dos etapas generales: (a) Conversión de dióxido de azufre SO_2 a trióxido de azufre SO_3 . (b) Absorción del SO_3 .

La etapa de conversión a trióxido de azufre puede realizarse de dos maneras, utilizando oxígeno o utilizando peróxido de oxígeno, ambas reacciones son exotérmicas y se describen en ecuaciones (2.4) y (2.5).



Además, se emplean catalizadores, por lo general sulfatos de vanadio, o sulfato de cesio, los que permiten disminuir las temperaturas de operación de los equipos al realizar la conversión.

Luego para transformar el trióxido de azufre en ácido sulfúrico, es necesario hacer un paso intermedio, dado que la reacción (2.6), que forma el ácido directamente es de difícil control a nivel industrial, posee una cinética lenta y genera problemas en el proceso como la generación de nieblas de ácido sulfúrico.

El paso previo consiste en la disolución del SO_3 en ácido sulfúrico, alimentado con una concentración de 98% [11] a las torres de absorción, que es donde se realiza el proceso, suministrando de esta forma el agua que se requiere para la reacción final. Se plantea que el paso intermedio, descrito por la reacción (2.7), produce una solución de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (ácido disulfúrico) la cual finalmente reacciona con agua según (2.8) para producir el H_2SO_4 con pureza del 98,5%.



2.2. Aspectos generales de los procesos acuosos

2.2.1. Cinética química y ley de Arrhenius

La cinética de una reacción química viene dada por la ley de acción de masas, la cual señala que la velocidad con la que una reacción ocurre es proporcional a la concentración de las especies de reactivos [12].

Teniendo por ejemplo la reacción descrita en la ecuación (2.9)



La velocidad se describe por la ecuación cinética (2.10)

$$\frac{d[A]}{dx} = -K \cdot [A]^m \cdot [B]^n \quad (2.10)$$

Donde K corresponde a la constante cinética específica, m y n son los órdenes de reacción para A y B respectivamente.

Ley de Arrhenius:

Otro aspecto importante para considerar sobre la velocidad de reacción es la temperatura. Para la expresión descrita en la ecuación (2.10) el término dependiente de la temperatura es la constante específica de velocidad "K" [12]. Esta dependencia se describe mediante ecuación (2.11), siendo la expresión de la ley de Arrhenius

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.11)$$

Donde “A” es el factor de frecuencia, “R” constante de los gases, “T” corresponde a la temperatura y el término “Ea” es la energía de activación. Esta última corresponde a la barrera energética que debe superarse para que la reacción pueda ocurrir [13], Si la energía de activación es muy grande, entonces el efecto de la temperatura también es grande.

2.2.2. Equilibrio químico

El equilibrio químico es un estado en el que se iguala la velocidad de aparición de productos con la de desaparición de los reactivos, es decir que no se observan cambios en las concentraciones a medida que transcurre el tiempo [12], ya que estos reaccionan para alcanzar la condición energética más favorable.

La relación que existe entre las concentraciones de los reactivos y productos de una reacción al alcanzar el equilibrio es constante y puede ser descrita mediante la constante de equilibrio. Sea la reacción descrita en la ecuación (2.12):



Entonces la constante de equilibrio queda, según la ecuación (2.13):

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[B]^b \cdot [A]^a} \quad (2.13)$$

De la misma forma, es posible obtener el cociente de reacción, el cual corresponde a las concentraciones de los reactivos y productos cuando estos no se encuentran aún en equilibrio y permite además predecir cual reacción, es la predominante. La expresión que describe el cociente Q queda según la ecuación (2.14):

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[B]^b \cdot [A]^a} \quad (2.14)$$

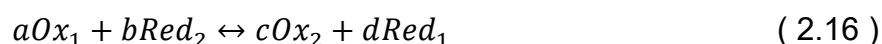
2.2.3. Proceso de Óxido - Reducción:

Las reacciones que involucran transferencia de electrones, llamadas también reacciones Redox, pueden ser divididas en dos partes: una semirreacción de oxidación y una de reducción [13]. El potencial redox (Eh) de esta reacción, es decir

la tendencia a perder electrones, puede ser calculada para cualquier condición de sistema según la ecuación de Nernst, descrita en la ecuación (2.15):

$$Eh_{celda} = Eh_{celda}^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a_{red}}{a_{ox}} \right) \quad (2.15)$$

En donde R corresponde a la constante de los gases, T; es la temperatura, F; es la constante de Faraday y n; la cantidad de electrones intercambiados. Ahora, tomando en cuenta la siguiente reacción, ecuación (2.16), considerando los reactivos y productos que se oxidan y se reducen, es posible reescribir la ecuación de Nernst como (2.17):



$$Eh_{celda} = Eh_{celda}^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{[Ox_2]^c \cdot [Red_1]^d}{[Red_2]^b \cdot [Ox_1]^a} \right) \quad (2.17)$$

Ahora, considerando condiciones estándar, es decir a 298,15 [K] y 1 [atm] de presión y realizando el cambio de base para logaritmo en base 10, la ecuación queda según ecuación (2.18):

$$Eh_{celda} = Eh_{celda}^0 - \frac{0,05915}{n} \log(Q) \quad (2.18)$$

Para el caso, cuando la constante Q es igual a 1, el segundo término de la igualdad se vuelve cero, por lo que los potenciales se igualan (2.19):

$$Eh_{celda} = Eh_{celda}^0 \quad (2.19)$$

Finalmente, considerando el caso con Q = 1, es posible predecir la espontaneidad de la reacción redox en función del potencial estándar de la celda, dada su relación

con la energía libre, para el caso que Eh^0 sea positivo, entonces la reacción es espontánea.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot Eh_{celda} \quad \text{o} \quad \Delta G^0 = -n \cdot F \cdot Eh_{celda}^0$$

2.3. Aspectos generales de la lixiviación de sulfuros

Los minerales sulfurados son aquellos que no contienen oxígeno y que además contienen azufre con un estado de valencia de -2, es decir, en forma del anión sulfuro (S^{2-}) enlazado con átomos metálicos como el hierro o cobre.

El objetivo de lixiviar un mineral sulfurado es el separar el azufre de la especie mineralógica de valor, al producir una oxidación de este desde el estado de sulfuro, con estado de oxidación -2, ya sea a su estado elemental S^0 , con estado de oxidación 0 o al ion sulfato SO_4^{2-} , con estado de oxidación +6, haciéndolo soluble.

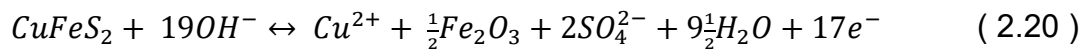
Sin embargo, la mayoría de los sulfuros son insolubles al trabajar solamente con ácido diluido, por lo que requieren la acción de un agente externo, ya sea oxidante o reductor para producir su disolución [13]. Esto sumado a la cualidad de tener resistencias eléctricas suficientemente bajas como para permitir el movimiento libre de electrones dentro del sólido y ser semiconductores, hace que la disolución de estas especies sean procesos con un mecanismo electroquímico.

Se tienen dos posibles tipos de pares redox. Siendo la primera un par galvánico, en donde se tiene más de una fase sólida y las superficies en donde ocurren las semirreacciones tanto catódicas como anódicas deben estar en contacto mediante un conductor eléctrico. Por otro lado, el segundo tipo corresponde a un par corrosión, en donde se tiene una sola fase sólida y ambas semirreacciones, catódica y anódica ocurren en diferentes zonas de la misma superficies.

Como ejemplo para la representación del par corrosión esta la lixiviación de la calcopirita en un medio amoniacal y en presencia de oxígeno. Aquí se tiene que ambas semirreacciones ocurren la superficie de la partícula y ambas corrientes son

iguales con signo opuesto al estar en cortocircuito, por la característica semiconductora del sulfuro.

La reacción anódica viene dada por la ecuación (2.20) que representa la disolución de la calcopirita, mientras que la semirreacción catódica corresponde a la reducción del oxígeno catalizada por el cobre (2.21).



Por otro lado, como muestra del par galvánico se tiene la primera etapa de la lixiviación de la calcosina. En donde se tiene que la reacción anódica, dada por la ecuación (2.27) corresponde a la disolución de la calcosina y ocurre en la interfase Cu_2S/CuS . La reacción catódica por su parte ocurre en la superficie $CuS/Solución$ y está dada por la reducción del agente oxidante que se utilice en el medio, como puede ser el oxígeno o el hierro.

Adicionalmente, la reacción de la segunda etapa de disolución descrite en ecuación (2.28) la cual corresponde a la semirreacción anódica ocurre en la misma superficie de la semirreacción catódica, por lo que corresponde a un par corrosión, en donde además el agente oxidante debe difundir a través del azufre elemental liberado por la reacción.

Según el medio que requieren para su disolución, estos pueden clasificarse en dos familias grandes [15]. (a) Sulfuros que se disuelven en presencia de un agente oxidante (b) Sulfuros que se disuelven en presencia de un agente o un ambiente reductor.

2.3.1. Azufre como producto de lixiviación de sulfuros.

Un aspecto importante para considerar es el estado en el que se liberara el azufre, con respecto a esto, los sulfuros según su ambiente de disolución presentan distintos estados en los que se puede liberar el azufre.

La Figura 2 presenta un esquema del azufre y sus distintos estados como producto de la lixiviación [15]. Acá se observa que, al trabajar en presencia de agentes reductores o ausencia de agente oxidantes, el azufre es liberado como H_2S en un medio ácido y como sulfuro (S^{2-}) en medio alcalino. Por otra parte, al trabajar con agentes reductores este puede salir como ion sulfato en el caso de trabajar en un medio alcalino o como azufre en estado elemental S^0 al trabajar en medio ácido.

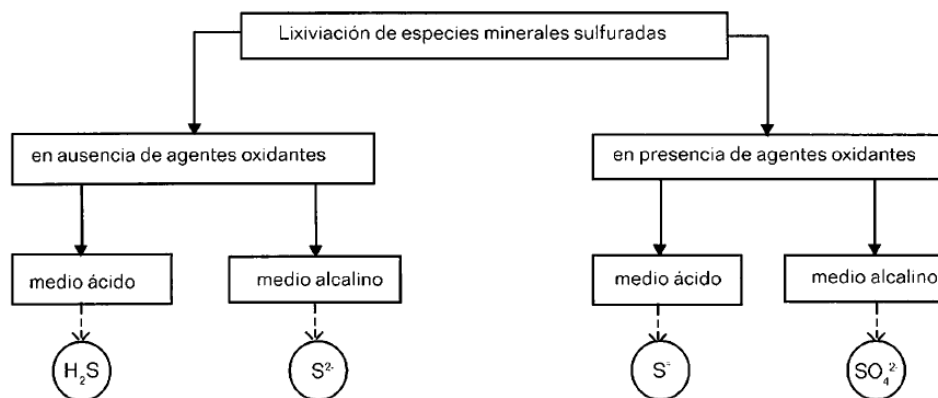


Figura 2 Esquema de estados de liberación del azufre como producción de lixiviación de sulfuros [15].

En lo que respecta al azufre elemental, este es muy inestable para condiciones muy oxidantes o con ambiente alcalino. El diagrama de Pourbaix del azufre a 25 [°C] indicado en la Figura 3 señala que el campo de estabilidad del azufre elemental no existe para las condiciones anteriormente descritas, particularmente sobre un pH mayor a 8 el campo desaparece. Además, este campo empieza a decrecer al aumentar la temperatura, siendo cada vez más estrecho. Hasta llegar a los 150 [°C] en donde desaparece por completo.

El S^0 es estable en condiciones de acidez (con ácido sulfúrico diluido), presencia de oxígeno y temperatura bajo los 150 [°C]. Sin embargo, pese a ser estable en un medio ácido, con temperaturas superiores a 150 [°C] y en presencia de agua, este se oxida formando ácido sulfúrico, según la (2.22).

También, al salir de su condición es estabilidad puede oxidarse de distinta forma según el medio en el que se esté trabajando. En un medio alcalino o neutro, su

reacción de oxidación viene dada por la ecuación (2.23) , en donde este pasa a ser tiosulfato, ocurriendo luego una reacción progresiva de distintos compuestos de azufre hasta llegar al ion sulfato SO_4^{2-} , la reacción general al llegar al producto final está descrita por la ecuación (2.24).

Finalmente, para el caso de un medio ácido, en adición de temperatura (200 [°C]) la reacción de oxidación queda según ecuación(2.25), en donde se tiene liberación de dióxido de azufre como gas. (Cabe destacar que solo se mencionaron las reacciones de oxidación más típicas).

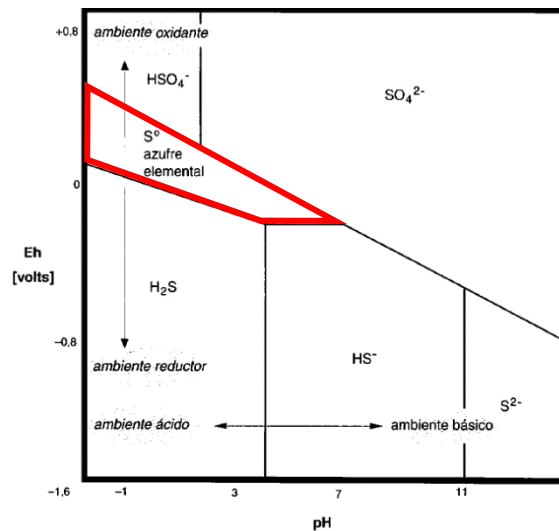
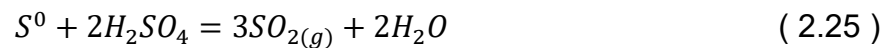
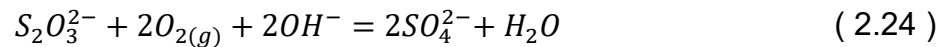
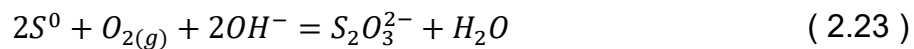


Figura 3 Diagrama Eh-pH del azufre (Sistema S-H₂O), válido a 25 [°C], 1 [atm], actividad de S = 0,1 [M] [15].

2.3.2. Pretratamiento químico medio NaCl – H₂SO₄

EL pretratamiento químico, corresponde a un proceso previo a la lixiviación, llevado a cabo generalmente para la lixiviación en pilas en conjunto con un aglomerado. Es también llamado “curado ácido” y radica en un acondicionamiento del material para facilitar su lixiviación mediante la dosificación de cloruro de sodio (NaCl) y ácido sulfúrico (H₂SO₄), generando primero un contacto sólido-sólido, entre el NaCl y el mineral, y posteriormente un contacto sólido-líquido, entre el mineral con NaCl y ácido sulfúrico con agua.

La dosificación, por lo general en [kg/t_{min}], de ácido sulfúrico como de cloruro de sodio está definida por el consumo específico de ácido del mineral/material a pretratar [13]. Estos reactivos producen ácido clorhídrico in situ en forma de gas, el cual, al entrar en contacto con la solución acuosa, difunde a través de los poros presentes en el mineral y se convierte en ácido clorhídrico en estado líquido. Este ácido es considerablemente más fuerte que el ácido sulfúrico, según lo indican sus constantes de acidez o pKa indicados en la Tabla 2, en donde se ve que la fuerza del HCl es aproximadamente 1000 veces mayor que el H₂SO₄. La reacción de formación, con ΔG = -2,5 [kJ/mol], esta descrita según (2.26).

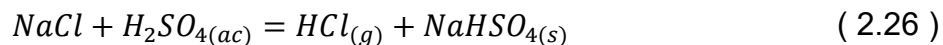


Tabla 2 Constantes de disociación ácida para ácido sulfúrico y ácido clorhídrico [16]

Reacción	K	pKa
$H_2SO_{4(ac)} + H^+ = HSO_4^-$	$2,4 \times 10^6$	-6,62
$HSO_4^- + H^+ = SO_4^{2-}$	$1,0 \times 10^{-2}$	1,99
$HCl = H^+ + Cl^-$	$1,0 \times 10^9$	-9

Este proceso busca principalmente sulfatar los minerales y deshidratar la ganga, en el caso de la ganga ser del tipo silicatada, el pretratamiento estabiliza la sílice,

evitando su gelificación. Además, la formación del sulfato de sodio evita que se forme la capa de azufre elemental que actúa como pasivante del mineral, favoreciendo la cinética de disolución.

2.3.3. Complejos clorurados sistema $\text{Cu}^{(1,2+)}/\text{Cl}^-$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Cl}^-$

La utilización del ion cloruro (Cl^-) como agente lixivante presenta una ventaja ya que tiene un alto poder de disolución al ser un elemento con una alta negatividad. El rol de este ion consiste hacer que la capa azufre formada en la superficie de las partículas al disolverse el azufre, no sea uniforme, si no que tenga un carácter poroso y de esta forma aumentar tanto la cinética de disolución como la cantidad de cobre que se puede obtener [17].

Este medio presenta una energía de activación más baja que en medio férrico y aumenta así los porcentajes de disolución que son posibles de obtener, debido a la formación de complejos clorurados de Cl con el ion metálico (Cu), los cuales actúan como agentes lixivante y se regeneran a medida que continúa la lixiviación. También se tiene formación de complejos clorurados con iones de hierro, en el caso de que estos estén presentes en el sistema, generando el mismo efecto que con el cobre.

El complejo cloruro formado depende del pH, Eh y $T\text{ }^{\circ}\text{C}$ del sistema y de la concentración de cloro [Cl^-] que se utilice, pasando para el caso del ion cúprico, desde Cu^{2+} para concentraciones de cloruro bajas, hasta el ion complejo CuCl_4^{2-} .

En un medio clorurado es posible formar dos tipos de complejos con el cobre. Con el ion cuproso (Equilibrio Cu^+/Cl^-) o con el ion cúprico (Equilibrio $\text{Cu}^{2+}/\text{Cl}^-$).

La termodinámica de los complejos del segundo tipo, formados para un sistema cúprico cloruro está descrita en las ecuaciones presentadas en la Tabla 3 (Obtenidas desde Incra Monograph IV [18]) en donde se tiene que las especies predominantes según sus constantes de reacción corresponden al Cu^{2+} y al complejo CuCl^+

Tabla 3 Formación de complejos clorurados para Cu²⁺/Cl⁻ [18]

Reacción	Constante de reacción
$Cu^{2+} + Cl^{-} = CuCl^{+}$	$10^{0.474}$
$CuCl^{+} + Cl^{-} = CuCl_2$	$10^{-0.27}$
$CuCl_2 + Cl^{-} = CuCl_3^{-}$	$10^{-2.48}$
$CuCl_3^{-} + Cl^{-} = CuCl_4^{2-}$	$10^{-2.30}$

Diagramas de especiación [19]

Una forma gráfica de apreciar el complejo predominante tanto para el cobre como para el hierro son los diagramas de especiación. Los cuales presentan las fracciones de complejos en función de la concentración de cloruro en el sistema para una concentración de cobre o hierro fija.

La Figura 4 presenta el diagrama de distribución de especies para el sistema Cu⁺/Cl⁻ en donde se tiene que hasta aproximadamente los 70 [g/L] de ion cloruro, el complejo clorurado más predominante es el CuCl₂⁻ y para concentraciones mayores, el predominante para a ser el CuCl₃²⁻. Por otro lado, en el sistema Cu²⁺/Cl⁻ presentado en la Figura 5 el ion cúprico, no forma complejos hasta aproximadamente los 30 [g/L] de Cl⁻, sin embargo, con una mayor concentración, se tiene predominancia del compuesto CuCl⁺.

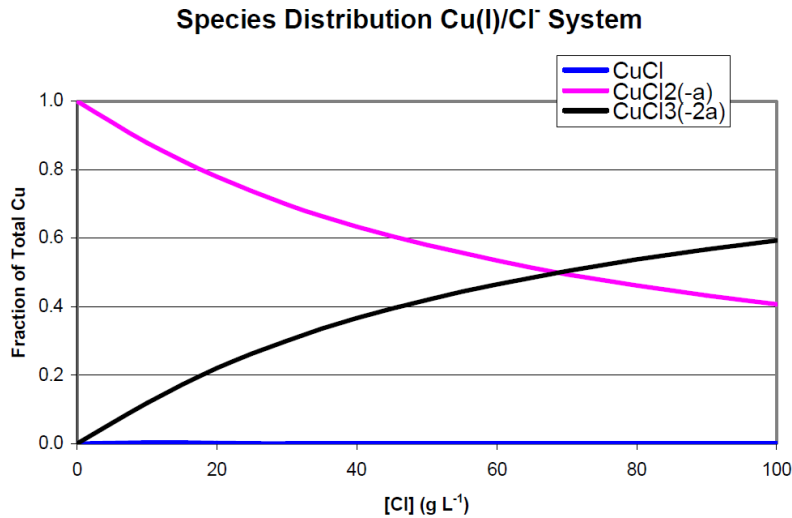


Figura 4 Diagrama de especiación para sistema Cu⁺/Cl⁻ a 25 [°C], con concentración de ion cuproso = $1,8 \cdot 10^{-2}$ [mol/L] [19]

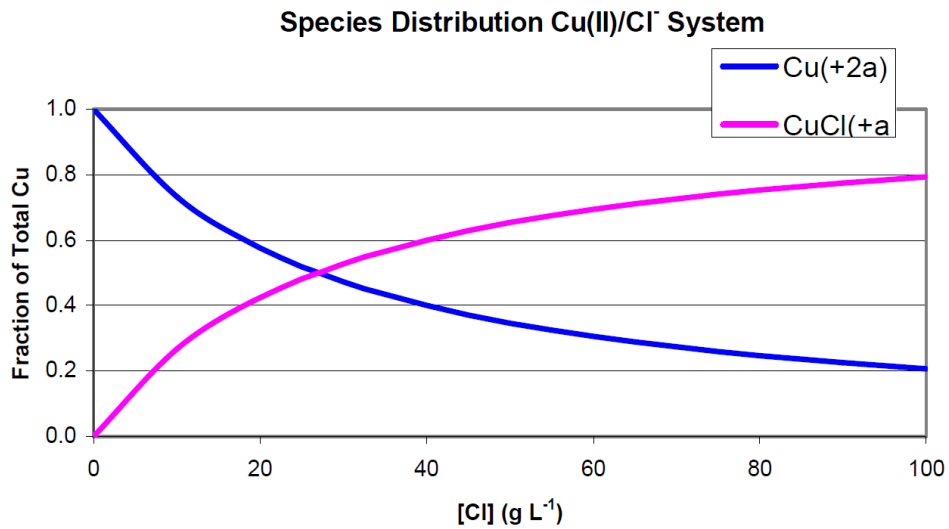


Figura 5 Diagrama de especiación para sistema Cu²⁺/Cl⁻ a 25 [°C], con concentración de ion cúprico = $6,68 \cdot 10^{-2}$ [mol/L] [19]

Para el caso del hierro, la Figura 6 muestra que, para concentraciones bajas de cloruro, hasta los 8 [g/L] no existen complejos cloro férricos, sin embargo, con un aumento aparece el compuesto FeCl²⁺, además se tiene que la fracción tiene un aumento más pronunciado en comparación con el diagrama del ion cúprico en función con aumentos en la concentración del ion cloruro.

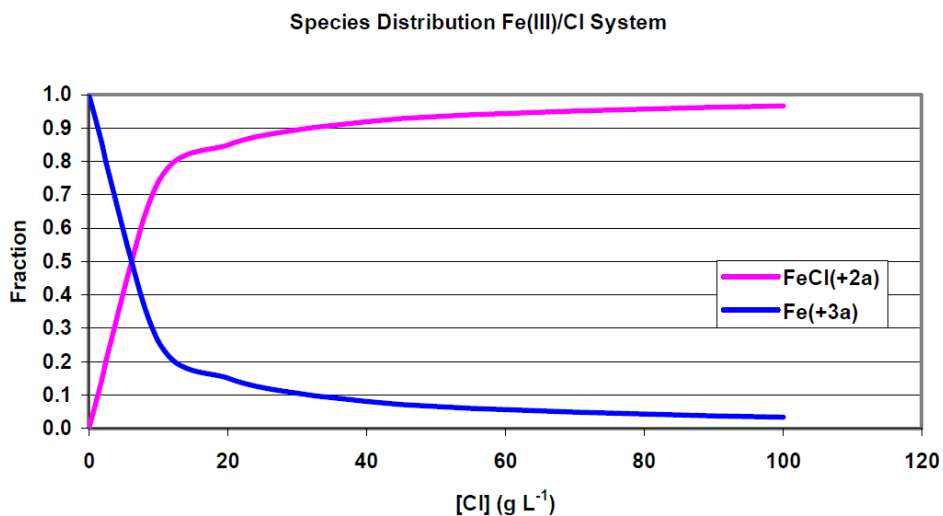


Figura 6 Diagrama de especiación para sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Cl}^-$ a 25 [°C], con concentración de ion cuproso = $5,38 \cdot 10^{-3}$ [mol/L] [19]

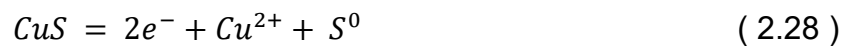
2.4. Hidrometalurgia del metal blanco.

Durante un largo periodo de tiempo, distintos procesos alternativos para el tratamiento de metal blanco han sido desarrollados e investigados para poder competir industrialmente con el proceso de conversión.

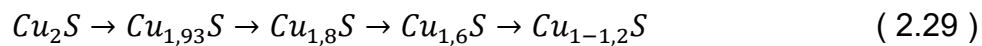
Dentro de estos destacan los hidrometalúrgicos, los cuales presentan la ventaja de no generar emisiones gaseosas de SO_2 como si lo hace el proceso de fusión y de conversión pirometalúrgicos. Los estudios correspondientes a lixiviación de metal blanco datan de hace más de 30 años, siendo Lawson, uno de los primeros en estudiar un proceso para poder tratar una mata de cobre proveniente desde un horno de fusión. [3], concluyendo que la lixiviación de este metal blanco producía resultados similares a la lixiviación de calcosina sintética y también resultados similares a la lixiviación de concentrados de calcosina.

Por otro lado, Fisher recopiló información histórica sobre los estudios realizados para la lixiviación de calcosina [4], encontrando los primeros estudios que tratan sobre la disolución en un medio ácido, los cuales datan del año 1930. Lo cual hace ver que el estudio acerca del tratamiento hidrometalúrgico, (bajo distintas condiciones de operación, en distintos medio de lixiviación y resultados esperados), de este material ha sido amplia y fuertemente investigado.

A partir de esto, es posible hacer la distinción de dos grandes ramas de estudio, aquellas con lixiviación en un medio clorurado y aquellas que no utilizan cloruro [17]. Para ambos de estos dos grupos la disolución ocurre en dos etapas secuenciales. La primera consiste en la disolución de la calcosina Cu_2S en covelina CuS con la liberación de ion cúprico Cu^{2+} descrita según ecuación (2.27), mientras que la segunda etapa consiste en la disolución de la covelina en cobre en solución como ion cúprico, más azufre ya sea como sulfato (SO_4^{2-} o en estado elemental S^0), descrito por ecuación (2.28).



Sin embargo, para la disolución de la calcosina y su transformación en la covelina, se plantea que esta no ocurre de forma directa, sino que se tiene una secuencia paso a paso de diferentes Compuestos no estequiométricos en el sistema Cu-S, de la forma $Cu_{1+x}S$ [17] descritos en la ecuación (2.29), secuencia de la que finalmente se logra un 50% del cobre total que tiene el metal blanco.



La primera etapa tiene una cinética mucho mayor a la segunda. Esto se debe a que en la segunda etapa la cinética está controlada por la velocidad de la reacción, a diferencia de la primera en donde la cinética depende de la concentración agente oxidante.

También se plantea que el azufre al ser liberado producto de la reacción forma una capa pasivante que empieza a recubrir y a ralentizar la cinética de la reacción causando incluso que el medio lixivante no sea capaz de disolver todo el cobre presente en la especie. Debido a esto es que se requiere la acción de un agente oxidante, que sea capaz de poder disolver esta capa o evitar su formación de tal forma de poder obtener recuperaciones de cobre cercanas al 100%.

2.4.1. Estabilidad de fases Cu_2S y CuS

La Figura 7 representa el diagrama de estabilidad Eh-pH del Cu-S-H₂O. En primera instancia es posible observar las especies de cobre, en donde se incluyen los sulfuros simples como la calcosina y la covelina, las especies oxidadas como Cu₂O o CuO y también el cobre en solución como ion cúprico. Además, esta superpuesto los distintos estados que tiene el azufre como producto de la lixiviación según la condición del sistema.

Adicionalmente, del diagrama es posible observar que:

- Los óxidos de cobre presentes, como la antlerita CuSO₄ • 2(OH)₂, brochantita CuSO₄ • 3(OH)₂, o la tenorita CuO, no requieren una condición ácida oxidante para disolverse y pasar a ser Cu²⁺, todas estas especies solamente requieren cumplir con la condición de acidez, un pH menor a 4.5 para alcanzar la fase de estabilidad del ion cúprico. La única excepción es la cuprita Cu₂O.
- También es posible distinguir el estado que se liberara el azufre que acompaña al ion cúprico en la condición ácido oxidante. Según el diagrama se tendrá que al lixiviar un sulfuro teóricamente se tendrá ion sulfato (SO₄²⁻) o bisulfato (HSO₄⁻) acompañando al cobre, sin embargo, en la realidad las reacciones indican que se libera azufre en estado elemental. Esto se debe a que cuando se forma S⁰ su oxidación es un proceso lento y además su estabilidad es muy amplia.
- La calcosina no comparte ninguna zona de estabilidad en común con el azufre elemental, por lo que no pueden coexistir en equilibrio. La disolución del azufre de forma posterior a la transformación completa de la calcosina en covelina la cual si presenta un campo común con el azufre elemental. Se tiene una reacción termodinámicamente favorable $\Delta G^0_{298K} = -4.500$ [cal/mol] cuando la calcosina y el azufre elemental están en contacto [13], para pasar a ser covelina, según ecuación (2.30)



- Para que la calcosina puede disolverse a cobre en solución, la trayectoria que debe seguir según el diagrama viene dada por la flecha de color azul en

la Figura 7. La flecha además concuerda con lo descrito en el punto anterior, puesto el campo del azufre elemental aparece en contacto con la covelina y no con la calcosina.

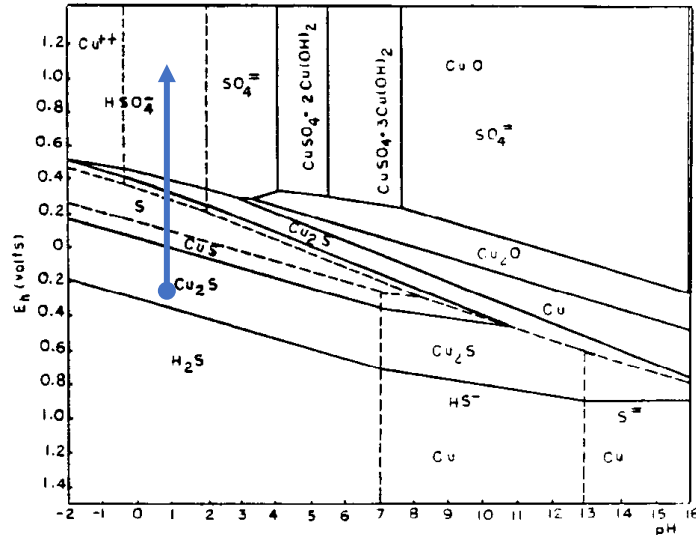


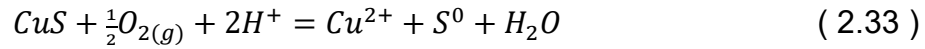
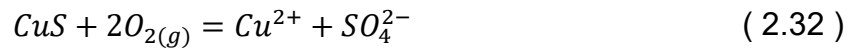
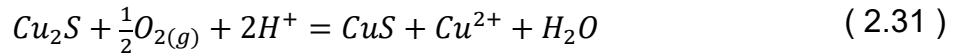
Figura 7 Diagrama Eh-pH sistema Cu – S - H₂O valido para 25 [°C] presión de 1 [atm] y actividad de especies disueltas 0.1 [M] [15].

2.4.2. Lixiviación de metal blanco en medio no clorurado.

Para este primer grupo, los medio de lixiviación utilizados corresponden a la utilización de oxígeno con presiones mayores a la atmosférica y a la utilización de hierro como medios oxidantes.

- **Medio H₂SO₄-O₂: [20]**

Para este caso, se utilizó una presión de 2, 6 y 10 [atm] como parámetro y se tienen las dos etapas de lixiviación. Además, para la segunda etapa de disolución existen dos formas en las que se puede liberar azufre, en su estado elemental (S⁰) o como sulfato (SO₄⁻²), la cual depende de la temperatura. La primera etapa de lixiviación se describe según(2.31), mientras que la segunda etapa para la producción de sulfato se describe según (2.32) y con liberación de azufre en estado elemental(2.33).



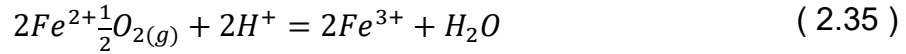
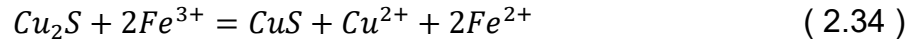
Se encontró que el %Extracción de cobre aumenta directamente con la temperatura, mientras que el porcentaje de azufre en su estado elemental liberado decrece. También, la presión parcial de O₂ presenta un gran aumento en el %extracción de Cu al aumentar de 2 [atm] a 6 [atm], más no de 6 a 10 [atm], ya que, para ese nivel de presión, la cinética se vuelve independiente de la presión de O₂, al presentar una transferencia de masa suficientemente rápida.

Con respecto a la extracción de cobre máxima, se tiene que es posible obtener una disolución completa del cobre presente en el metal blanco a condiciones de 10 [atm], 0,2 [M] de ácido sulfúrico y 150 [°C], para tiempos cercanos a los 100 [min]. Disolución la cual decrece hasta 60% aproximadamente al disminuir a 105 [°C] la temperatura, para tiempos cercanos a las 5 [h].

- **Medio H₂SO₄–FeSO₄–O₂ [21]:**

El objetivo de este estudio fue dilucidar el efecto que tiene la adición de hierro para la lixiviación de metal blanco, bajo las condiciones del estudio anterior [20], dada la efectividad que tiene este como agente oxidante al poder atacar fácilmente minerales sulfurados y sumado a que su cinética de oxidación para pasar de ion ferroso a ion férrico se ve incrementada bajo condiciones de presión alta (gran ambiente oxidante).

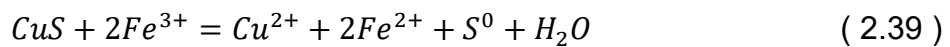
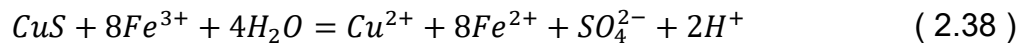
Nuevamente se presentan dos etapas de lixiviación, en donde se tiene además una cinética mucho menor para la segunda etapa. La primera etapa, dominada por transporte de masa está descrita en ecuación (2.34). El hierro se reoxida desde el ion ferroso a férrico, de modo que se tiene una reacción acoplada dada por la ecuación (2.35).



La segunda etapa, la cual su cinética es dependiente de la temperatura, tiene participación del ion férrico reoxidado generando una reacción anódica y catódica. La reacción anódica corresponde a la disolución de la covelina según ecuación (2.36), mientras que la reacción catódica corresponde a la reducción del ion férrico, según ecuación (2.37).



La reacción (2.36) tiene un potencial redox de 0,59 [V], mientras que (2.37) de 0,77 [V] Obteniéndose que el potencial de la reacción general (Eh^0 cátodo – Eh^0 ánodo) es de 0,18 [volt] [15]. Además, la reacción generalizada, puede expresarse según la ecuación (2.38) para liberación de azufre en estado elemental y como ecuación (2.39) para liberación como sulfato.



Los principales resultados se presentan primero en Figura 8 (a) en donde se tiene que trabajando con rangos de temperatura del rango 80-110 [°C], con 10 [atm] de O₂, 20 [g/L] de H₂SO₄ y 2 [g/L] de Fe, se tiene disolución sobre 90% con tiempos de 300 [min], sin embargo, al acercarse a la temperatura de fusión del azufre monoclinico (119 [°C]) el porcentaje de extracción máxima cae hasta 60% debido a la formación de una capa pasivante de azufre que recubre a la partícula, disminuyendo la cinética e incluso impidiendo la disolución .

Luego en Figura 8 (b) se aprecia que este efecto pasivante decrece cercano a los 140 [°C], llegando a obtener disolución es completas de metal blanco a temperaturas cercanas a 150 [°C] para tiempos de 2 [h].

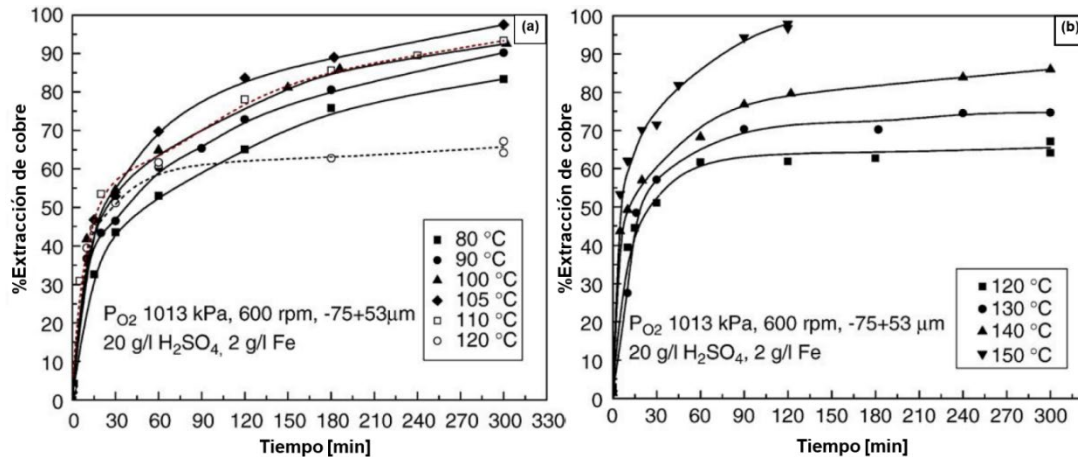


Figura 8 %Extracción de Cobre v/s tiempo, 10 atm, 20 [g/L] H_2SO_4 , 2 [g/L] Fe, en el rango de temperaturas (a) 80 a 120 [°C]; (b) 120 a 150 [°C] [21]

- **Lixiviación oxidativa, proceso Albion:** [22]

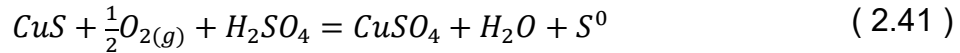
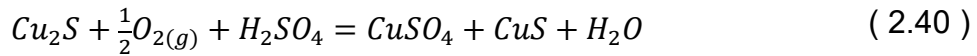
El proceso Albion, desarrollado por la empresa australiana Glencore Technology, combina la molienda ultrafina, con un ambiente rico en oxígeno a presión atmosférica. Este es utilizado normalmente para el tratamiento de concentrados de sulfuros de distintos metales, como cobre, oro o zinc, oxidando estos para su liberación en forma de sulfato, facilitando su recuperación posterior.

Se comienza por una molienda del concentrado, en equipos de tecnología IsaMill™, obteniéndose un producto con un tamaño P_{80} de 10 a 12 [µm], utilizando una configuración de circuito abierta.

Una vez obtenido el producto de la molienda ultrafina, estos son enviados a los reactores de lixiviación, los cuales operan en el rango de temperatura de 90 a 96 [°C] y con pH de 1,8 a 2,2.

Para la lixiviación de concentrados de calcosina, las reacciones previstas vienen dadas primero, por la ecuación (2.40) para la primera etapa de disolución pasando

de Cu_2S a CuS con una cinética rápida. Mientras que, para la segunda etapa, que pasa desde CuS a cobre en forma de sulfato, se tiene la ecuación (2.41).



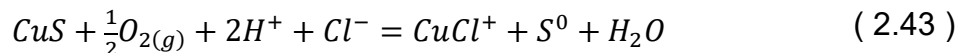
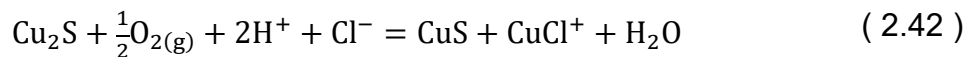
La etapa presenta una cinética más lenta que la primera debido también a la formación de la capa de azufre que recubre a la partícula, lo cual justifica la molienda ultrafina, ya que así es posible evitar que el azufre liberado no recubra la partícula. Las recuperaciones posibles de cobre desde el reactor de lixiviación son cercanas al 98%, para tiempos de proceso de 24 a 48 [h].

2.4.3. Lixiviación de metal blanco en medio clorurado.

En la sección 2.3.4 se describe en detalle la formación de complejos clorurados que se pueden formar según la concentración del ion cloruro y del ion metálico (Cu o Fe). A continuación, se presentan casos de estudios con complejos clorurados específicos.

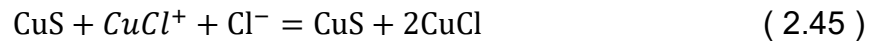
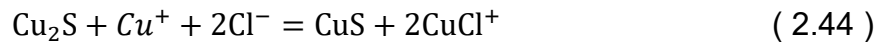
- **Medio de lixiviación: NaCl-H₂SO₄**: [17]

Este caso estudia la lixiviación con la formación del complejo $CuCl^+$, para la cual, al igual que en los estudios realizados sin la presencia de cloruro, la disolución del metal blanco se presentan dos etapas, pasando de calcosina a covelina y de manera posterior de covelina a cobre en solución, dado por las reacciones (2.42) y (2.43) respectivamente.



Sin embargo, se tiene que la ecuación (2.42) solo ocurre para el estado inicial, puesto que una vez formado el complejo cloruro $CuCl^+$ este actúa como agente lixivante, beneficiando la cinética de la primera etapa, como se ve en (2.44), en

donde se forma este complejo, y en (2.45) se indica la reacción en la que participa, ayudando en la disolución de la covelina recién formada.



El objetivo de este estudio fue el comparar primero el efecto que tenía la adición del ion cloruro en la disolución de cobre en contraste con la adición de hierro. La Figura 9 compara el efecto de ambos reactivos para la misma concentración de H_2SO_4 y muestra según Figura 9 (a) que para el hierro la disolución máxima con 10 [g/L] logra un 75% mientras que en la Figura 9 (b) se observa que la disolución alcanza valores cercanos al 90%.

La Figura 9 (b) adicionalmente muestra que los aumentos en la concentración del ion cloruro, no tienen mayor efecto en la extracción de cobre que es posible obtener, con concentraciones de cloro en el rango de 1 a 210 [g/L], aumentando desde un 80 a un 90% de extracción.

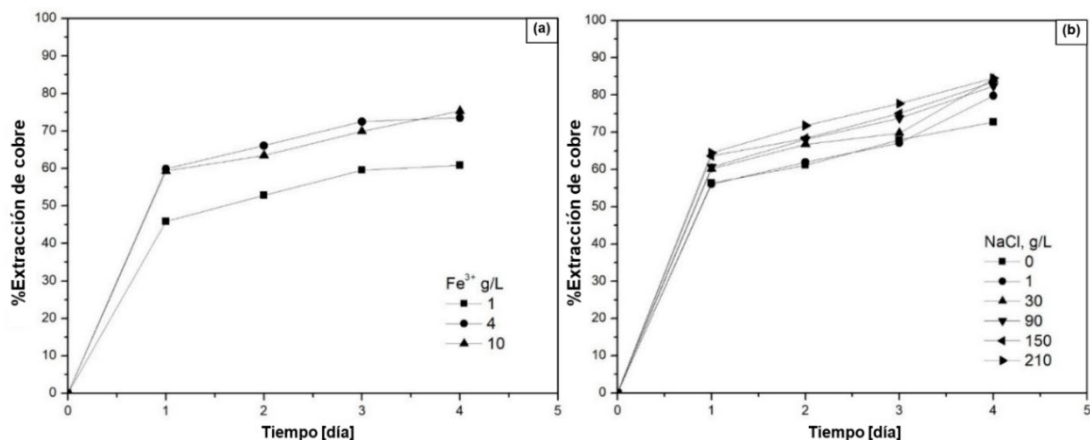


Figura 9 %Disolución de Cobre vs tiempo para **(a)** 20 [g/L] H_2SO_4 , 22 [°C] y rango de hierro 1 a 10 [g/L]; **(b)** 20 [g/L] H_2SO_4 , 22 [°C] y rango de cloruro 0 a 210 [g/L] [17].

Este efecto también fue comprobado por estudios realizados con concentraciones de cloruro de 100 [g/L] y con agua de mar (aproximadamente 39 [g/L]), en donde se

obtiene que para ambos casos las extracciones de cobre obtenidas son iguales para todo el rango de temperaturas estudiado [23], lo cual se aprecia en la Figura 10 (a) y Figura 10 (b) respectivamente. Igualmente, otro estudio también llevado a cabo utilizando agua de mar y calcosina pura [24], obtuvo las mismas conclusiones para rangos concentraciones de cloro de 20 a 100 [g/L] obteniendo valores de extracción cercanos al 65%.

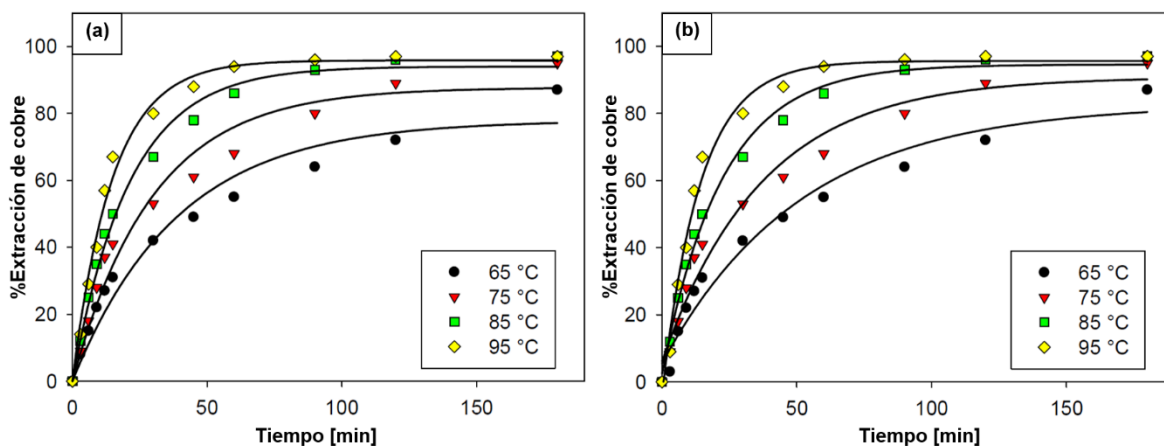


Figura 10 %Extracción de Cobre vs tiempo para (a) 0.5 [M] H_2SO_4 y 100 [g/L] de $[Cl^-]$; (b) 0.5 [M] H_2SO_4 y 39 [g/L] de $[Cl^-]$ [23].

Implicancia del potencial en la disolución de Cu_2S y CuS [25]

Un punto importante para destacar considerando los compuestos de cobre disueltos y formados en los distintos medios de lixiviación, es la diferencia que existe entre la covelina secundaria y covelina primaria. La covelina primaria es aquella que se encuentra en estado natural, mientras que la covelina secundaria o sintética es producto de la disolución de la calcosina, cuando esta última es disuelta en dos etapas. Caso análogo para la calcosina, la cual su estado primario es aquel que se encuentra en la naturaleza, mientras que la calcosina sintética es aquella formada en algún proceso previo de obtención de cobre.

Ambos minerales tienen cinética de disolución distinta para todos los medios lixiviantes. Siempre la calcosina presenta una cinética de disolución más rápida en comparación a la covelina.

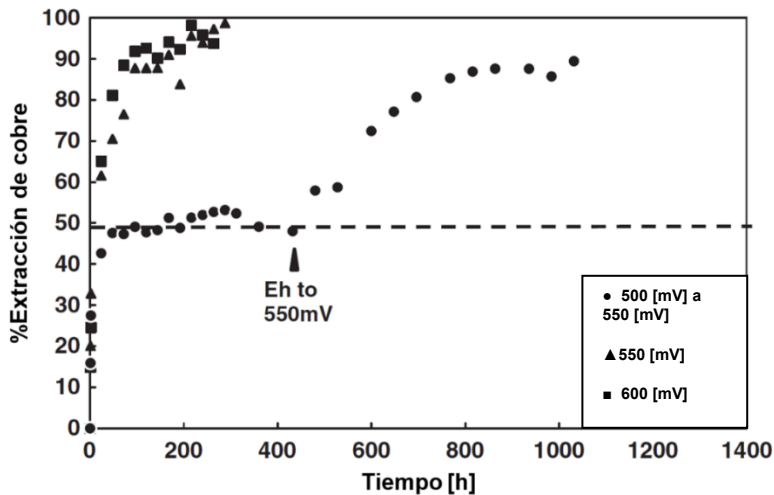


Figura 11 %Extracción de cobre v/s tiempo para calcosina sintética con 0,2 [M] de HCl, 2 [g/L] de Fe y 35 [°C], para distintos valores de [mV].

La importancia del potencial [mV] para la disolución tanto para la covelina (CuS) y la calcosina (Cu₂S). Se presenta cuando el sistema utiliza valores menores que 550 [mV], ya que este es el punto límite y el potencial mínimo para poder disolver la covelina.

Para valores menores que el punto limite, se disuelve con una cinética rápida, pero al llegar a aproximadamente un 50% de extracción de cobre como se ve en la Figura 11, es decir, producir una disolución completa de calcosina, la curva de disolución se estanca y permanece constante durante el tiempo. Se mantuvo esta por un periodo aproximado de 400 [h] sin producir algún cambio en la disolución de cobre, pero al subir este valor a 550 [mV], la covelina empieza a disolverse, pero con una cinética mucho menor a la calcosina.

2.5. Peróxido de hidrógeno como reactivo en lixiviación.

2.5.1. Resumen y propiedades.

El peróxido de hidrógeno, conocido comúnmente como agua oxigenada, es un compuesto de la familia de los peróxidos con fórmula química H₂O₂. Tiene un peso molecular de 34,014 [g/mol] y un punto de ebullición de 150 [°C] en su estado puro. Sus usos industriales más importantes son en la industria papelera

(aproximadamente un 50%), al utilizarse como blanqueador tanto de papel como de pulpa y la industria química.

Su producción a nivel industrial se realiza mediante el proceso antraquinona, proceso desarrollado por la empresa BASF® [26], o también llamado proceso de “autooxidación”. El cual utiliza como materia prima H_2 y O_2 , junto con una molécula orgánica llamada antraquinona (AQ).

Esta última reacciona con el hidrógeno, y de forma secuencial con el oxígeno, produciendo una fase orgánica que se reutiliza en el proceso, y produciendo además H_2O_2 y agua. (40% en volumen de peróxido de hidrógeno normalmente). El proceso puede ser descrito resumidamente por la reacción presentada en la ecuación (2.48) al tener la molécula orgánica reaccionando con cada uno de los reactivos.



2.5.2. Estabilidad.

El peróxido de hidrógeno es relativamente estable a condiciones normales (25 [°C], 1 [atm]), no obstante, se descompone fácilmente por exposición a la luz y es muy sensible con respecto a aumentos de temperatura, al pH del medio y a la presencia de iones metálicos [26]. Estos factores, aumentan la cinética de descomposición, la cual normalmente está descrita según ecuación (2.49), reacción que posee una entalpia de $\Delta H^0 = -196,4$ [kJ/mol].



Con respecto a la temperatura, su cinética de disolución es de aproximadamente 0,0027 [M/s] a 25 [°C], mientras que a 85 [°C], esta aumenta hasta 0,006 [M/s] [27] Al presentar una relativa estabilidad a temperatura ambiente, sus disolución es comerciales están estabilizadas y conservadas en recipientes plásticos, retrasando así su descomposición.

2.5.3. Peligros de su uso.

Al ser una sustancia inestable, al descomponerse libera oxígeno, aumentando los peligros de generar un incendio. Asimismo, como la sustancia es un oxidante fuerte, esta puede generar una explosión al reaccionar tanto con un combustible, un agente reductor o una superficie caliente. [28]

También al entrar en contacto con la piel, es capaz de generar quemaduras cutáneas y al entrar en contacto con los ojos el daño aumenta, puesto que puede generar quemaduras de grado mayor y ulceraciones en la córnea. Es por esto por lo que, para su correcto uso, se debe utilizar protección tanto respiratoria, guantes protectores y gafas de seguridad.

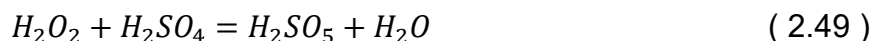
2.5.4. Lixiviación con peróxido de hidrógeno.

Comportamiento

En un medio ácido, el peróxido de hidrógeno es un buen agente oxidante. Este se reduce, según la reacción indicada en ecuación (2.50), la cual además posee un potencial Redox de 1,77 [V] [29]



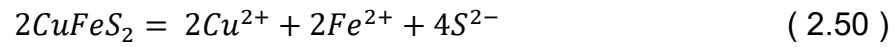
Otro comportamiento interesante que presenta el H_2O_2 es la posible formación in situ de ácido de caro o ácido peroxosulfúrico, el cual corresponde a una unión inestable entre el peróxido de hidrógeno y el ácido sulfúrico [30]. Este es un reactivo que presenta un gran potencial de oxidación, alcanzando en casos más de 1 [V]. su formación se da en una reacción extremadamente exotérmica con un $\Delta H^0 = -880$ [kJ/mol], la cual se describe en la ecuación (2.51) y que puede beneficiar tanto la cinética de extracción de cobre como la cantidad alcanzable [31]



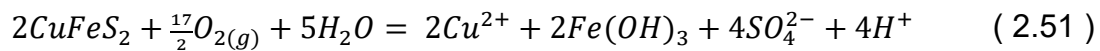
Lixiviación de calcopirita

La calcopirita (CuFeS_2) al ser el sulfuro de cobre más abundante y el de principal uso a nivel industrial, presenta una mayor variedad de estudios para su tratamiento. Uno de ellos es la lixiviación utilizando peróxido de hidrógeno como medio, en donde se tiene que este es un agente oxidante fuerte y a la vez seguro para el ambiente. [29]

Las reacciones que describen este proceso son en primera instancia la disolución en una etapa que se logra dado el gran potencial oxidativo el peróxido (2.52), junto con la reacción de descomposición, indicada en (2.49).



Reacción que puede ser generalizada según la reacción (2.53).



Este medio lixivante muestra resultados positivos a la hora de obtener buenas extracciones de cobre, logrando casi un 90% de extracción la utilizar una concentración de 3 [M] de peróxido de hidrógeno. También se tiene el efecto de la temperatura en la disolución, la cual es inversamente proporcional con este parámetro, puesto que, con un aumento de temperatura, la cinética de degradación del peróxido de hidrógeno, dada por la reacción (2.49), aumenta.

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y reactivos

3.1.1. Muestra de cabeza

La parte experimental de este trabajo se enfocó en el pretratamiento y posterior lixiviación de metal blanco, proveniente de un convertidor teniente (CT) de la división el Teniente, CODELCO, el cual inicialmente tenía una granulometría de 200 [µm].

La mineralogía del material se determinó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) y los resultados se observan en la Figura 12 [31]. Es posible observar que los principales compuestos presentes son la Calcosina (Cu_2S), Digenita (Cu_5S_9) y Bornita (Cu_5FeS_4).

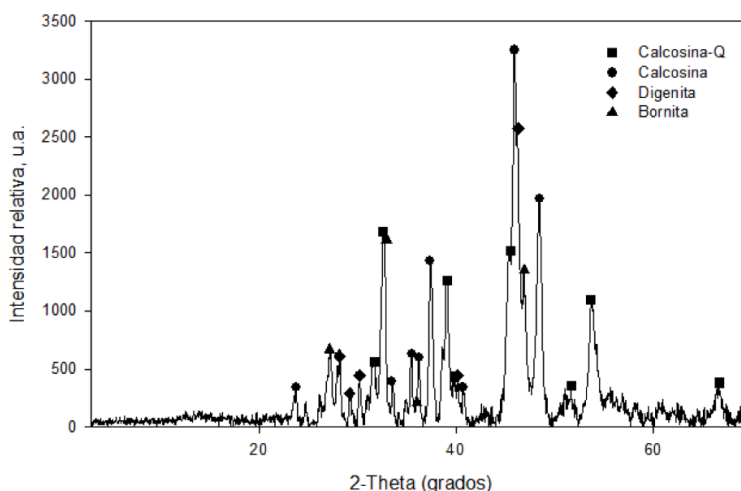


Figura 12 Difractograma del Metal Blanco, procedente de un CT de la División el Teniente, CODELCO.

3.1.2. Reactivos

Los reactivos utilizados durante la etapa experimental, correspondiente a la caracterización de la muestra base, los experimentos de pretratamiento químico y las lixivaciones agitadas se detallan en la Tabla 4

Tabla 4 Especificación de reactivos utilizados durante el trabajo experimental.

Reactivo	Fórmula	Pureza, Concentración
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	95-98%

Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	0,2 [N]
Hidróxido de Sodio	NaOH	99%
Cloruro Férrico Hexahidratado	FeCl ₃ • 6H ₂ O	99%
Cloruro de Sodio	NaCl	98%
Sulfato Cúprico Pentahidratado	CuSO ₄ • 5H ₂ O	99%
Peróxido de Hidrógeno	H ₂ O ₂	30%v/v
Sulfato Ferroso Heptahidratado	FeSO ₄ • 7H ₂ O	99%

3.2. Metodología experimental

El trabajo experimental consistirá en cuatro etapas, todas con el objetivo de maximizar la extracción de cobre durante el periodo de lixiviación a modo de generar un PLS con una concentración adecuada para alimentar a una planta de SX-EW de forma continua. Las muestras obtenidas desde los distintos experimentos se analizarán mediante espectroscopía de absorción atómica (EEAA) para medir cobre y hierro totales, en el caso de los PLS y por digestión ácida y posterior EEAA para los ripsos producidos. Adicionalmente se determinará la concentración de ferroso y de férrico en PLS mediante titulación (Anexo 8.2.2).

La Figura 13 presenta un esquema resumen en donde se presenta la secuencia real en la que se llevaran a cabo las etapas. Se tiene que la etapa de pretratamiento químico y de optimización de variables ocurren de forma paralela y una vez que ambas sean finalizadas, con sus respectivos análisis, se procede con la etapa final.

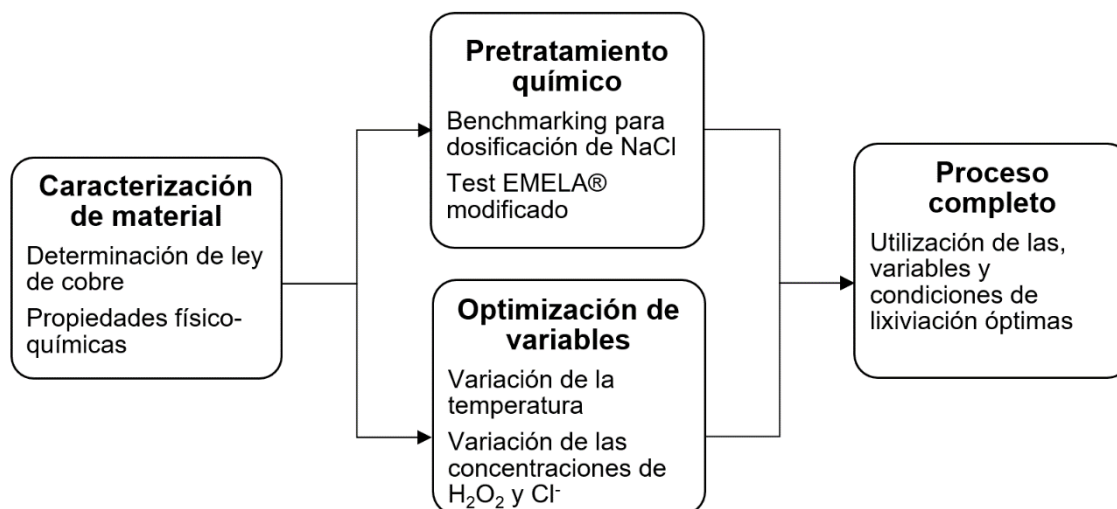


Figura 13 Esquema resumen del procedimiento experimental completo

3.2.1. Caracterización de metal blanco

En esta etapa se determinará primero la ley de cobre total del material a utilizar. De forma posterior, se determinará el consumo de ácido estándar del material, junto con su humedad de impregnación y humedad natural. Propiedades que son elementales para el desarrollo del resto de la etapa experimental.

La caracterización del mineral se llevó a cabo mediante los protocolos experimentales descritos en anexos (Anexo 8.1).

3.2.2. Pretratamiento Químico

La etapa de pretratamiento tiene como objetivo el encontrar la dosificación de aditivos y el tiempo de reposo que logren maximizar la extracción de cobre. Esto se hará primero mediante un benchmarking para hallar la dosificación de NaCl, y luego mediante la aplicación de un Test EMELA® (Extracción Máxima de Especies por Lixiviantes Agresivos) modificado, variando la dosificación de H₂SO₄ se determinará la mejor condición.

El pretratamiento químico en medio NaCl-H₂SO₄ consiste en dos partes, una primera parte de reposo y una posterior lixiviación.

La dosificación de NaCl encontrada fue de 15 [kg/t_{material}] [13], mientras que el tiempo de reposo 7 [día]. En base al valor obtenido anteriormente, se realizaron 3

experimentos, variando la dosificación de ácido sulfúrico. Primero utilizando la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico, dado por el benchmarking y la ecuación (2.26). Segundo el valor obtenido desde el consumo de ácido específico y un tercer experimento sin pretratamiento químico. Las variables experimentales se resumen en Tabla 5

Tabla 5 Condiciones pretratamiento químico para metal blanco, etapa de reposo

Experimento (Condición)	Dosificación de ácido (%CEA)	Dosificación NaCl [kg _{NaCl} /t _{MB}]	pH solución humectación	Tiempo reposo [día]
1	-	-	0	0
2	100% CEA	15	1	7
3	Estequiométrico	15	1	7

La secuencia experimental consiste en disponer la masa de metal blanco en un paño de roleo, adicionar la dosificación de NaCl determinada y la cantidad de H₂SO₄ determinada anteriormente para cada experimento. Posteriormente adicionar agua destilada en un volumen necesario para alcanzar el 100% de la humedad de impregnación y rolear hasta homogeneizar. El volumen de agua se obtiene con ecuaciones (3.1) y (3.2) (En Anexos 8.1.5 se encuentra en detalle el protocolo para la realización del pretratamiento químico, y la obtención tanto de la humedad natural, como humedad de impregnación en 7.1.2 y 7.1.3 respectivamente).

$$V_{solución} [ml] = V_{imp} - [V_{natural} + V_{H_2SO_4}] \quad (3.1)$$

$$V_{solución} [ml] = H_{imp} \cdot M_{MB} - \left[H_{imp} \cdot M_{MB} + \frac{M_{MB} \cdot CEA}{\rho_{H_2SO_4}} \right] \quad (3.2)$$

Donde:

- V_{imp} : Volumen de impregnación
- H_{imp} : humedad de impregnación

- M_{MB} : Masa metal blanco
- CEA: Consumo estándar ácido en $[Kg_{H^+}/g_{min}]$
- $\rho_{H_2SO_4}$: Densidad del ácido sulfúrico en $[kg/m^3]$

Luego de realizar el pretratamiento, el metal blanco es sometido a una lixiviación agitada, a presión atmosférica para los 3 experimentos. Utilizando una concentración de cloruro de 20 $[g/L]$, un tiempo de lixiviación de 2 $[h]$ y un % de sólidos en pulpa de 20%. La Tabla 6 resume las variables de proceso a utilizar. Esto se realiza con el objetivo de poder comparar la extracción de cobre que es posible obtener según las condiciones de cada experimento.

Tabla 6 Condiciones pretratamiento químico para metal blanco, etapa de lixiviación

Experimento (Condición)	pH	Concentración de cloruro $[g/L]$	Tiempo de lixiviación $[h]$	%Sólidos pulpa
1	1	20	2	20
2	1	20	2	20
3	1	20	2	20

3.2.3. Optimización de variables y parámetros en lixiviación

El esquema del sistema experimental montado en el laboratorio para la lixiviación del metal blanco se describe en anexos 8.4, junto con los respectivos equipos utilizados tanto para medir durante la lixiviación como de forma previa.

Subsiguiente a la etapa de pretratamiento químico, se determinará el efecto que tienen tres variables sobre la extracción de cobre al lixiviar el metal blanco. El objetivo es encontrar la temperatura, concentración de H_2O_2 y de $NaCl$ que maximicen la extracción de cobre. Esto se realizará mediante experimentos de lixiviación agitada utilizando una solución de refino sintética durante un periodo de 2 $[h]$, modificando las tres variables mencionadas anteriormente. Los parámetros de proceso para todos los experimentos de lixiviación se detallan en la Tabla 7. Por otro lado, las tres variables de estudio serán:

1. Temperatura
2. Concentración de H₂O₂
3. Concentración de Cl⁻

Tabla 7 Parámetros de trabajo definidos para la sección experimental de lixiviación

Parámetros iniciales	Valor
Masa metal blanco [g]	25
%Sólidos en pulpa	10%
Velocidad de agitación [RPM]	300
pH	1
Tiempo de lixiviación [h]	2

Además, la solución lixivante sintética tendrá una concentración definida como estado base para todos los experimentos. A partir de esta se variarán las concentraciones de peróxido de hidrógeno y de cloruro en las respectivas secciones. Las concentraciones se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8 Concentraciones de solución lixivante sintética definidas para los experimentos de lixiviación

Concentraciones de refino	
Razón Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,5
Cu ²⁺ [g/L]	0,3
Fe ²⁺ [g/L]	1,5
Fe ³⁺ [g/L]	0,75
Cl ⁻ [g/L]	20

Finalmente, la toma de muestras se realizará en 5 distintos tiempos; 0, 15, 30, 60 y 90 [min], adicionado a la toma de muestra final una vez transcurridas las dos horas

de disolución. La variación del % de sólidos en pulpa aumenta desde un 10% hasta un 11,11% .

El detalle de los experimentos, junto con los rangos de trabajo de cada variable se detalla a continuación.

Determinación del efecto de la temperatura

La primera variable por estudiar será la temperatura. Para esto se evaluará la extracción de cobre en función del tiempo para un rango desde 25 hasta 65 [°C]. Las temperaturas de trabajo se presentan en la Tabla 9. Todos los experimentos se realizan en duplicado.

Tabla 9 Distribución de temperaturas de trabajo

Experimento	1	2	3	4
Temperatura [°C]	25	37	50	65

La temperatura que obtenga una mayor extracción se definirá como “Muestra base” en conjunto con la concentración ya mencionada de refino.

Determinación del efecto de la concentración de cloruro

La concentración de peróxido de cloruro se evaluará rango de trabajo que va desde 40 hasta 100 [g/L] [5], el cual se adicionará a la solución refino, considerando que está ya contiene 20 [g/L]. Los valores de concentración para los experimentos se presentan en la Tabla 10. Todos los experimentos se realizan en duplicado.

Tabla 10 Distribución de concentraciones de trabajo de Cl⁻

Experimento	1	2	3
Concentración Cl⁻ [g/L]	40	70	100

Determinación del efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno

El efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno se evaluará en base a la extracción de cobre en función del tiempo para un rango de trabajo que va desde

15 hasta 70 [g/L] [30], el cual se adicionará a la solución refino. Los valores de concentración para los experimentos se presentan en la Tabla 11. Todos los experimentos se realizan en duplicado.

Tabla 11 Distribución de concentraciones de trabajo de H₂O₂

Experimento	1	2	3
Concentración H₂O₂ [g/L]	15	40	70

Determinación de método de dosificación de peróxido de hidrógeno y tiempo de lixiviación

El tiempo de lixiviación se evaluará para poder determinar la factibilidad de realizar lixivaciones secuenciales al mismo material. Para esto primero se realizará una lixiviación en 3 distintas etapas, con duración de 2 [h] cada una, utilizando el mismo material 3 veces, es decir, que el ripio de la primera etapa, será lixiviado dos veces más. Para cada etapa la solución PLS se filtrará y se separará del ripio, siendo este último lixiviado con solución de refino nueva, bajo los mismos parámetros operacionales.

El objetivo de este primer experimento será determinar si un mismo material al no ser lixiviado completamente, permite conseguir un PLS con la concentración deseada al seguir procesándolo.

Si lo planteado en el experimento anterior arroja resultados positivos, entonces se revisará una lixiviación por etapas tal como la anterior, con el agregado además de dosificar el peróxido de hidrógeno de la forma óptima .

Para poder determinar la forma óptima, y poder contrastar la extracción de cobre, el H₂O₂ se adicionará con dos métodos diferentes:

1. Adición a la solución lixivante previo a la lixiviación
2. Adición gradual durante el periodo de lixiviación

La primera corresponde a la descrita en la sección “Determinación del efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno”, mientras que la segunda se trata de

lixiviar en condición base e ir dosificando H_2O_2 de forma constante y controlada al “reactor”. Los experimentos con dosificación se realizarán de forma Batch, en periodos cortos de 15 [min], añadiendo H_2O_2 a razón de 1 [ml/min] y 0,3 [ml/min].

3.2.4. Proceso completo

El esquema del sistema experimental montado en el laboratorio para la lixiviación del metal blanco con adición de H_2O_2 y de H_2SO_4 se describe en anexos 8.4.

Finalmente, terminadas las etapas anteriores y habiendo ya analizado resultados, teniendo ya la mejor condición para el pretratamiento químico, y la mejores condiciones para la solución lixiviante. La secuencia del proceso consiste en realizar primero el pretratamiento químico, (según indica el protocolo en anexos 8.1.5.) seguido de una lixiviación agitada utilizando tanto el tiempo, como las condiciones encontradas.

3.3. Metodología de análisis y evaluación

Finalizado el trabajo de laboratorio, se realizará el análisis de datos respectivo, calculando los porcentajes de extracción de cobre para así obtener la cinética de disolución. Además, para los experimentos que se realizó un análisis de ley del ripo resultante se hará un balance de masa a modo de corroborar la exactitud de los resultados.

De forma posterior se llevarán los datos obtenidos a una escala industrial, proponiendo un diagrama de procesos para una planta. Definiendo primero el límite de batería y en base a esto dimensionar todo el equipamiento necesario para poder dejar el proceso funcionando.

Finalmente, se realizará un análisis económico, en donde se calculará, mediante métodos especulativos, los capitales de inversión necesarios, como costo de equipamiento e instrumentación, construcción e instalación (CAPEX). También todo lo referido a costos operacionales, como servicios básicos, costos de reactivos y energía (OPEX). Analizando la factibilidad económica del proceso propuesto mediante un corriente de caja considerando el cobre producido en toneladas en solución.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante este capítulo se expondrán los resultados obtenidos desde el trabajo en el laboratorio. Las muestras analizadas mediante EEAA por Cu_T y Fe_T se utilizarán para poder obtener la curva de porcentaje de extracción de cobre versus tiempo en minutos para cada experimento de lixiviación. Utilizando la %Ley Cu y la masa de inicial de material, la extracción de cobre se calcula mediante la razón entre el cobre en solución y la masas de cobre inicial. Adicionalmente se puede obtener las razones de $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}_T$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ del PLS. En anexo 8.1.6 se presenta el cálculo de extracción de cobre para cada muestra.

Los primeros resultados obtenidos corresponden a la caracterización del material. Dentro de este obtenemos el análisis químico por Cu_T y Fe_T , el consumo de ácido específico y las humedades natural y de impregnación respectivamente.

La Tabla 12 presenta las características y propiedades del material, necesarias para la realización de los experimentos de lixiviación. La ley de cobre total de metal blanco es de un 75,83%. Por otro lado, el consumo de ácido presenta un valor de 6,57 [$\text{kg}_{\text{ácido}}/\text{t}_{\text{metal blanco}}$], el cual es bajo en comparación al de un mineral o un concentrado, debido a que el material está compuesto casi en su totalidad por sulfuros como calcosina Cu_2S , pirrotina FeS y no se tiene presencia de ganga.

Tabla 12 Caracterización fisicoquímica del metal blanco

Propiedad	Valor
Ley Cu%	75,83%
Ley Fe%	2,54%
Consumo de estándar de ácido [$\text{kg}_{\text{ácido}}/\text{t}_{\text{metal blanco}}$]	6,57
Humedad natural (%)	0,89%
Humedad de impregnación (%)	17,2%

4.1. Efecto del pretratamiento químico medio NaCl-H₂SO₄

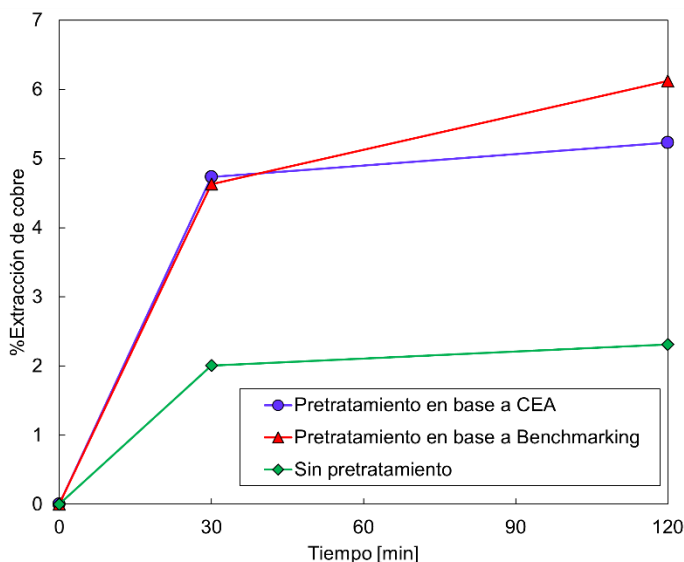


Figura 14 Efecto de pretratamiento químico medio NaCl-H₂SO₄ sobre la extracción de cobre a 20 [°C] y 20 [g/L] de Cl⁻ en solución lixivante.

La Figura 14 muestra la extracción de cobre en función del tiempo para 3 muestras, la primera de color verde corresponde a la muestra sin pretratamiento, color azul con el pretratamiento hecho en base al CEA y la muestra de color rojo al pretratamiento estequiométrico en base al benchmarking.

La muestra sin pretratamiento alcanzó un 2,3% de extracción a las 2 horas de lixiviación, mientras que la muestra pretratada en base al consumo específico de ácido, alcanzó un 5,2% de extracción de cobre, y con el pretratamiento estequiométrico logró un 6,1%. Los PLS generados tienen concentraciones de 11,8 [g/L], 9,2 [g/L] y 4,5 [g/L] para muestras rojo, azul y verde respectivamente.

Ambas muestras pretratadas tienen un %Extracción de más del doble en comparación con la sin pretratamiento, lo cual es una diferencia significativa considerando la poca agresividad de la solución lixivante.

Adicionalmente, la cantidad de H₂SO₄ concentrado para ambas muestras no se refleja en la extracción de cobre. Para la color rojo se utilizó una cantidad de ácido de aproximadamente el doble que para la de color azul, y la extracción solo aumentó

en un 1%. Para la muestra tomada a los 30 minutos la extracción es la misma tanto para ambos pretratamientos.

Por esto se concluye que no hay diferencia significativa entre ambos pretratamientos, sin embargo, el %Extracción de cobre del de color rojo sigue siendo mayor, por lo que se considerará como el mejorado.

Optimización de variables del proceso.

Los consumos de ácido para todas las lixiviaciones se encuentran en anexos 8.2.3

4.2. Efecto de la temperatura y definición de estado base

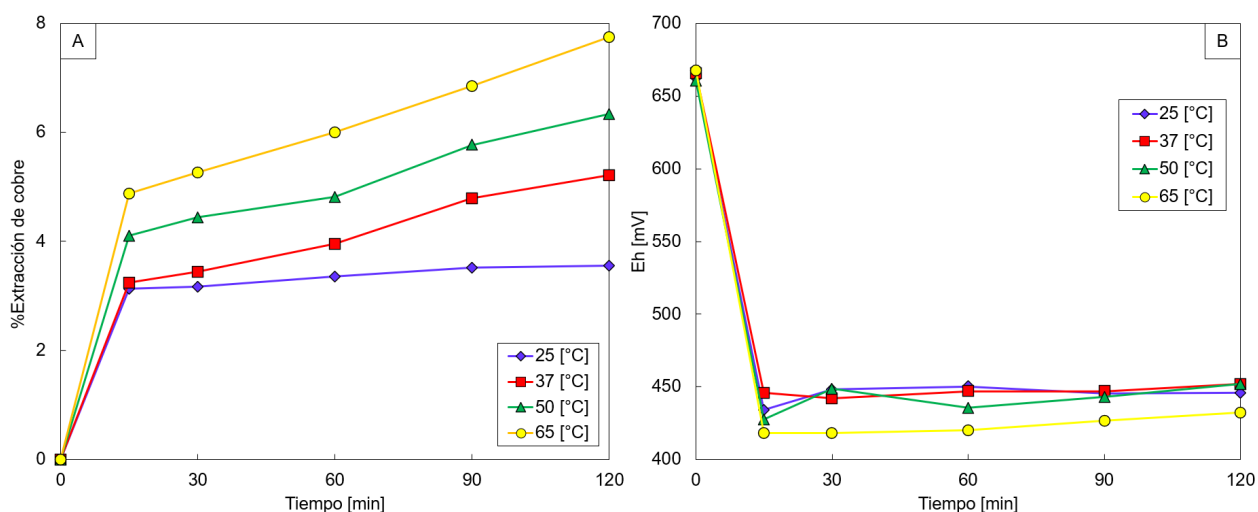


Figura 15 (a) Efecto de la temperatura sobre la extracción de cobre para rango desde 25 a 65 [°C] **(b)** Potencial Redox [mV] en función del tiempo para rango desde 25 a 65 [°C]

Se obtiene que a mayor temperatura la extracción es mayor. La Tabla 13 presenta los % de extracción y la concentración de cobre en los PLS obtenidas.

Tabla 13 Resultados de lixiviación con variación de temperatura

Experimento	25 [°C]	37 [°C]	50 [°C]	65 [°C]
Cu ²⁺ _{PLS} [g/L]	3,4	4,9	5,8	7,1
%Extracción Cu	3,6	5,2	6,3	7,6
Eh [mV] inicial	663	666	660	668

La Figura 15 (a) presenta dos cinéticas diferentes. Desde los 0 minutos hasta la primera muestra a los 15 minutos, se tiene una cinética que es desde 10 a 50 veces mayor a la mostrada desde los 15 a los 120 minutos. La Tabla 14 muestra el aumento de extracción por minuto que presenta cada experimento.

La primera cinética de disolución del mineral, controlada por la reacción química presentada en ecuación 2.34, al tener incrementos de temperatura y proporcionar la energía de activación, se aumenta la velocidad de reacción, produciendo un mayor %extracción, pasando de 3,1% a 4,9% para los 25 [°C] y 65 [°C] en t = 15 [min] respectivamente.

Adicionalmente en la Figura 15 (a) se ve que para la temperatura de 25 [°C], al llegar a 15 [min] la curva de extracción se achata y crece desde un 3,1% hasta un 3,6%. Esta se “achata” porque a esa temperatura la cinética de oxidación del Fe^{2+} es muy lenta, por lo que la cantidad de férrico tiene un aumento nulo, generando un aumento leve en el %extracción. Para los otros 3 experimentos, al tener una mayor temperatura, la cinética de la segunda etapa aumenta porque también se ve favorecida la oxidación del ferroso a férrico de forma proporcional.

Tabla 14 Cinética de lixiviación en %Extracción de cobre por minuto para ambas etapas

Experimento	25 [°C]	37 [°C]	50 [°C]	65 [°C]
%Extr/min para 0-15 [min]	0,21	0,22	0,27	0,33
%Extr/min para 15-120 [min]	0,004	0,019	0,021	0,027
Razón	51,7	11,5	12,8	11,9

Adicionalmente la Figura 16 muestra la variación de la extracción de cobre en función de la temperatura utilizando los valores de extracción de los 4 experimentos a los 120 minutos.

Se observa una tendencia lineal y es posible obtener la relación entre el %extracción Cu y la temperatura. Esta está dada por la pendiente de la recta, con valor 0,103

[%Extracción/°C], lo cual señala que para aumentar en 1% la extracción de cobre, se requiere un aumento de 9,73 [°C].

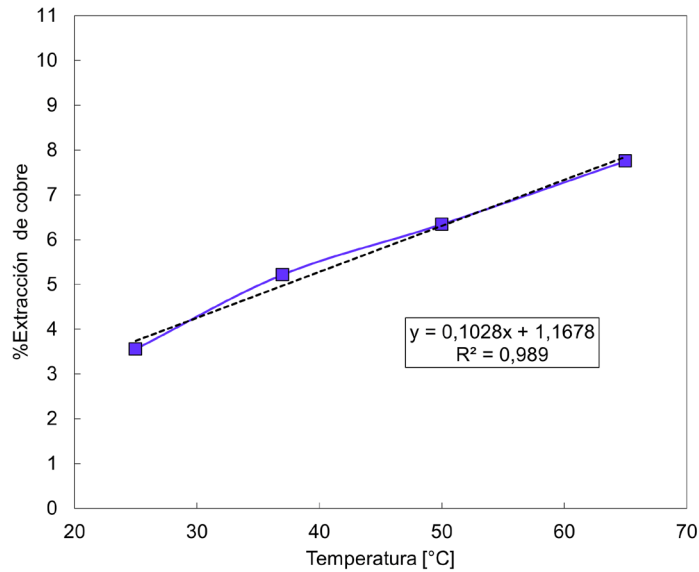


Figura 16 Extracción de cobre en 2 [h] de lixiviación para el rango de temperaturas de 25 a 65 [°C].

La lixiviación a 65 [°C] se define como el estado base para posteriormente variar el tiempo, la concentración de cloruro y de peróxido de hidrógeno.

4.3. Efecto de una lixiviación batch sobre la extracción de cobre

Con el objetivo de poder generar un proceso continuo, es decir, que la alimentación con PLS a la planta de SX – EW de forma constante, se realizó una lixiviación en tres etapas idénticas con duración de 2 horas cada una utilizando la condición base (65 [°C] y concentración de refino inicial). Una vez finalizada la primera etapa, el PLS se filtró y el ripio se volvió a lixiviar con solución de refino nuevo.

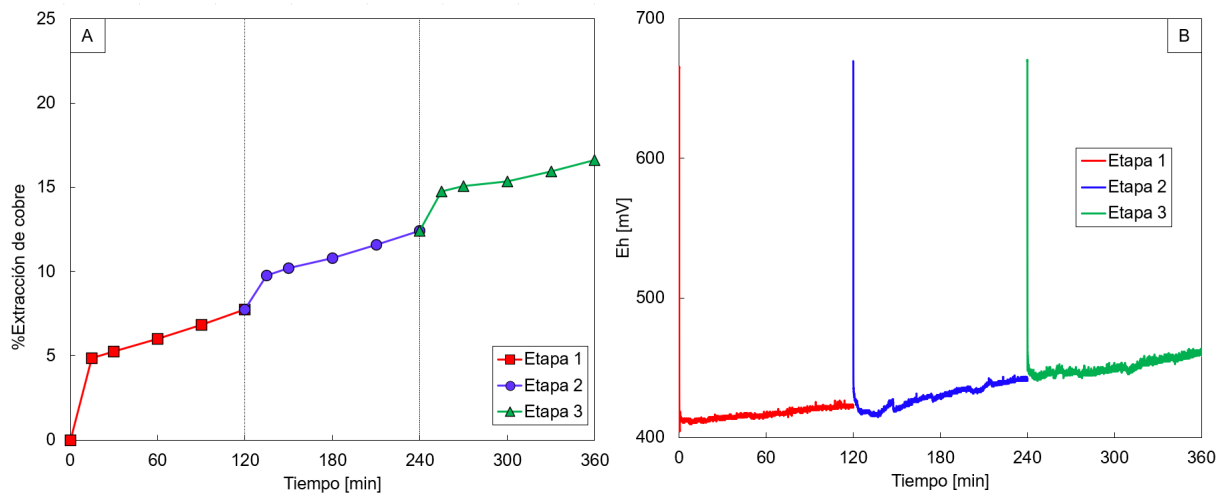


Figura 17 (a) Efecto de una lixiviación batch en 3 etapas idénticas sobre la extracción de cobre a 65 [°C] **(b)** Potencial Redox [mV] en función del tiempo para lixiviación batch en estado base.

La Figura 17 (a) presenta los resultados de extracción de cobre en función del tiempo para las 3 etapas puestas de manera contigua. La extracción obtenida una vez finalizadas las lixiviaciones fue de 16,63% y la extracciones obtenidas por etapas, junto con las respectivas concentraciones de ión cúprico en el PLS se encuentran en la Tabla 15.

Tabla 15 Resultados de lixiviación batch en estado base

Etapa	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Cu ²⁺ _{PLS} [g/L]	7,1	4,5	3,5
%Extracción Cu	7,8	4,7	4,2

Se ve en la Figura 17 (b), que la caída de potencial redox, es mayor en la primera etapa llegando hasta valores de 410 [mV], seguido de la segunda en donde cae hasta 420 [mV] y la última etapa hasta 450 [mV]. De acá es posible obtener que la caída de potencial es proporcional con él % de extracción de cada lixiviación, el cual fue disminuyendo etapa tras etapa. Esto se relaciona con la cantidad de férrico consumido en el instante inicial, puesto que, con una caída de potencial mayor,

como es el caso de la lixiviación inicial, una mayor cantidad de ion férrico reacciona con el metal blanco, pasando a ion ferroso.

Las tres etapas presentan dos cinéticas de lixiviación diferente, la primera viene dada por la magnitud de la caída de potencial desde el valor inicial de aproximadamente los 670 [mV], por lo que la velocidad de disolución es mayor para la primera. Por otro lado, la segunda etapa presenta una cinética idéntica para todas, con una razón de extracción por minuto de 0,02 [%extr/min], lo que indica que la cinética de reoxidación del ferroso a férrico es la misma en los 3 casos.

Adicionalmente, se observa en la Figura 17 (a) que para la primera etapa, en los primeros 15 minutos se alcanza un 4,9% de extracción, lo que equivale a un 63% de la extracción total de la etapa, la que alcanza 7,8%. Caso similar ocurre en las etapas 2 y etapa 3 en donde para el periodo inicial de 15 minutos las extracciones son del 43% y 55% del total respectivo.

Considerando la fracción extraída obtenida en los primeros 15 minutos en comparación con los restantes 105 minutos de disolución por etapa, es que las lixivaciones posteriores se realizarán en periodos secuenciales de 15 minutos, filtrando y posteriormente utilizando una solución de refino nueva.

4.4. Efecto de la concentración de ion cloruro

En la Figura 18 (a) muestra la extracción de cobre en función del tiempo para el rango de trabajo de 20 (muestra base) a 100 [g/L] de ion cloruro en el refino. Por otro lado, la Tabla 16 presenta los resultados de extracción y de concentración de cobre en PLS para el rango de trabajo.

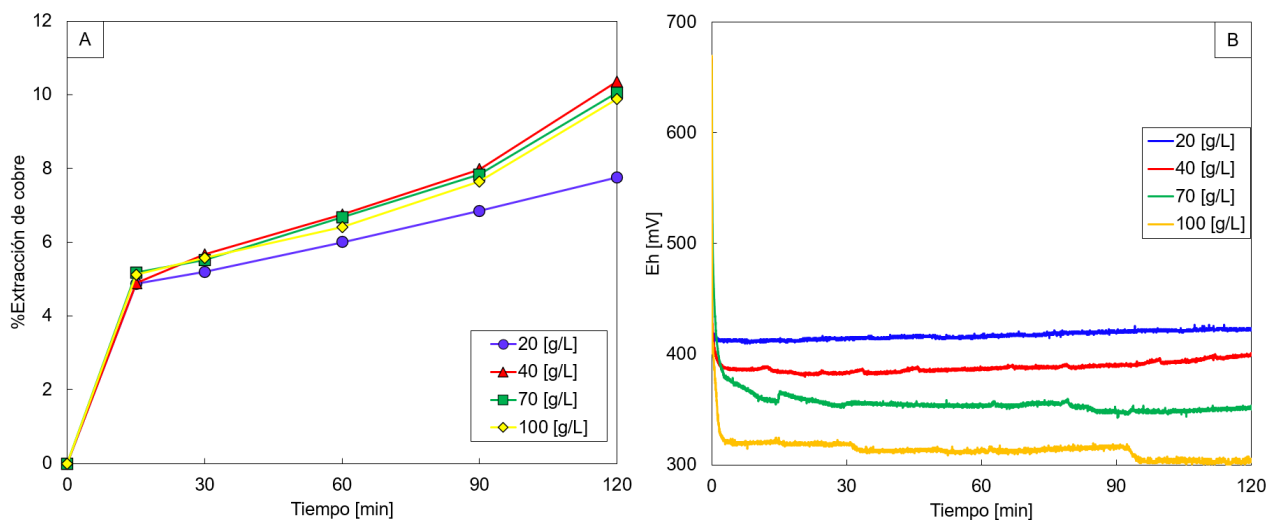


Figura 18 (a) Efecto de la concentración de ion cloruro (Cl^-) sobre la extracción de cobre a $65\text{ }^\circ\text{C}$ para rango 20 a 100 [g/L] **(b)** Potencial Redox [mV] en función del tiempo para variación de $[\text{Cl}^-]$.

Tabla 16 Resultados de lixiviación con variación de concentración de cloruro

Experimento	20 [g/L]	40 [g/L]	70 [g/L]	100 [g/L]
$\text{Cu}^{2+}_{\text{PLS}}$ [g/L]	7,1	9,3	9,2	9,1
%Extracción Cu	7,8	10,4	10,1	9,9

Es posible apreciar que existen diferencias al aumentar de 20 a 40 [g/L], pero no hay mayores cambios en la extracción de cobre al aumentar de 40 a 100 [g/L], esto se explica basándose en la Figura 5, donde se señala que para concentraciones superiores a 30 [g/L] aparece el complejo clorurado CuCl^+ el cual es beneficioso para la cinética de disolución al hacer más porosa la superficie del metal blanco. Para el caso del hierro, utilizando Figura 6 el complejo generado es el FeCl^{2+}

Se observa además que la caída del potencial es proporcional con el aumentos de concentración. Para 100 [g/L] se tiene un potencial promedio de 310 [mV], mientras que para 20 [g/L] este oscila los 410 [mV].

En base lo anterior, la mejor concentración de ion cloruro en refinado es la de 40 [g/L], por lo que se utilizará para las lixiviaciones posteriores.

4.5. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en el refino

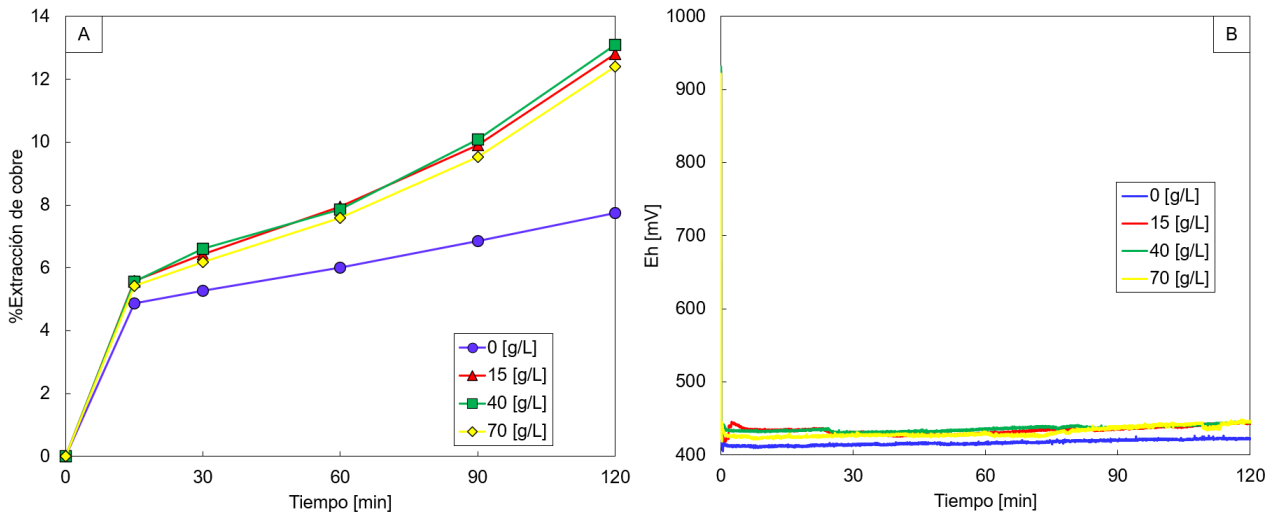


Figura 19 (a) Efecto de la concentración de H₂O₂ en refino sobre la extracción de cobre para 65 [°C] **(b)** Potencial Redox para lixiviación con variación de [H₂O₂].

La Figura 19 (a) presenta la extracción de cobre en función del tiempo para el rango desde 0 [g/L] hasta 70 [g/L] de H₂O₂ en la solución lixivante. La extracción de cobre para los 3 casos con utilización de peróxido fue de alrededor del 10%. Además, en la Tabla 17 se presentan las concentraciones de cobre en el PLS.

Se presenta un aumento significativo en el %de extracción de cobre al pasar desde 0 a 15 [g/L], pero desde 15 a 70 [g/L] no existen diferencias significativas, lo que se explica porque con una concentración de 15 [g/L] de H₂O₂ en el refino, es suficiente para oxidar todo el ferroso en solución hasta ion férrico.

Tabla 17 Resultados de lixiviación con variación de concentración de H₂O₂

Experimento	0 [g/L]	15 [g/L]	40 [g/L]	70 [g/L]
Cu ²⁺ _{PLS} [g/L]	7,1	10,1	10,4	9,4
%Extracción Cu	7,8	10,4	10,1	9,9

Pese al aumento en el % de extracción, la capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno se aprovecha mayoritariamente en el instante inicial, ya que se degrada

una gran fracción de este liberando oxígeno gaseoso y agua, generando una solución lixivante con un potencial más alto, rondando los 930 [mV] en comparación con los 670 [mV] de la solución lixivante base.

Se presentan dos cinéticas, desde 0 a 15 minutos para ambos casos es casi idéntica con una razón de % de extracción de cobre por minuto de 0,045, sin embargo, desde 15 a los 120 minutos, en los experimentos que presentaban peróxido la razón de % de extracción por minuto era 3 veces más grande en comparación con la muestra base, 0,063 y 0,024 [%/min] respectivamente.

Lo anterior se explica primero considerando que queda remanente una fracción de peróxido en solución que no se ha degradado, y que, con la temperatura de los experimentos, empieza a liberar oxígeno a la solución, reoxidando el ion ferroso en solución. Este comportamiento se observa con la gráfica de potencial redox, Figura 19 (b) en donde luego de la caída de potencial inicial, para la muestra base este aumenta a razón de 0,13 [mV/min] en comparación con la razón para las 3 muestras con peróxido en refino, en donde aumenta a razón de 0,27 [mV/min].

En base a lo anterior, la mejor concentración de peróxido en el refino corresponde a 15 [g/L], sin embargo, se harán experimentos dosificando de manera controlada el H₂O₂ durante el periodo de lixiviación, evitando así que la mayoría del efecto oxidante que presenta este reactivo se gaste en el instante inicial, comparando las extracciones de cobre que se obtienen.

4.6. Efecto de la dosificación de peróxido de hidrógeno durante la lixiviación

Se utilizaron dos razones de dosificación de H₂O₂, 0,33 [ml/min] y 1 [ml/min] durante el periodo de lixiviación. Además, esta se realizó en etapas tipo batch en periodos cortos de 15 [min], donde el PLS generado se filtraba y el ripio generado se volvía a lixiviar de modo análogo a la sección 4.4.

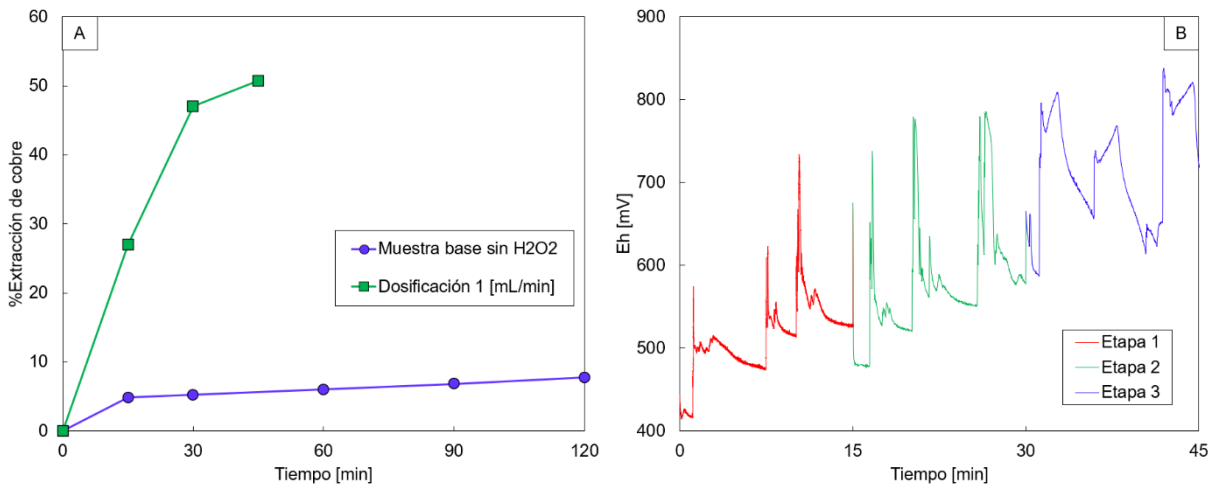


Figura 20 (a) Efecto de dosificación de 1 [ml/min] de H₂O₂ durante el periodo de lixiviación sobre la extracción de cobre a 65 °C **(b)** Potencial Redox en función del tiempo.

La Figura 20 (a) muestra la extracción de cobre en función del tiempo para la muestra lixiviada con la solución de refinado normal y con dosificación de peróxido de hidrógeno a razón de 1 [ml/min]. Para este caso, solo se realizaron 3 etapas, es decir, se llegó hasta los 45 minutos ya que la concentración de cobre en PLS de la etapa 3, disminuyó considerablemente en comparación a la lixiviación anterior, lo cual se advirtió al momento de la filtración, por el tono verdoso de la solución y luego se reafirmó por la lectura de la muestra.

La extracción de cobre al finalizar las tres etapas es de 50,7%, mientras que la extracción individual por etapas junto con las concentraciones de cobre en PLS se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18 Resultados de lixiviación para etapas individuales, 1 [ml/min] H₂O₂

Etapas	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3
Cu ²⁺ _{PLS} [g/L]	18,4	14,1	3,2
%Extracción Cu	27,0	29,6	8,7

La Figura 20 (b) muestra el potencial redox de las tres etapas ubicadas de manera continua. Se observa una subida de potencial con cada adición de peróxido, la cual desciende rápidamente. Además, el potencial inicial ronda los 670 [mV] para todas las etapas.

Por otro lado, la Figura 21 (a) presenta la extracción de cobre en función del tiempo, lixiviando a 65 [°C] utilizando la solución lixivante normal y dosificando H₂O₂ a razón de 0,33 [ml/min]. En este caso, se realizaron 4 etapas de 15 minutos cada una en forma Batch, análogo al caso anterior.

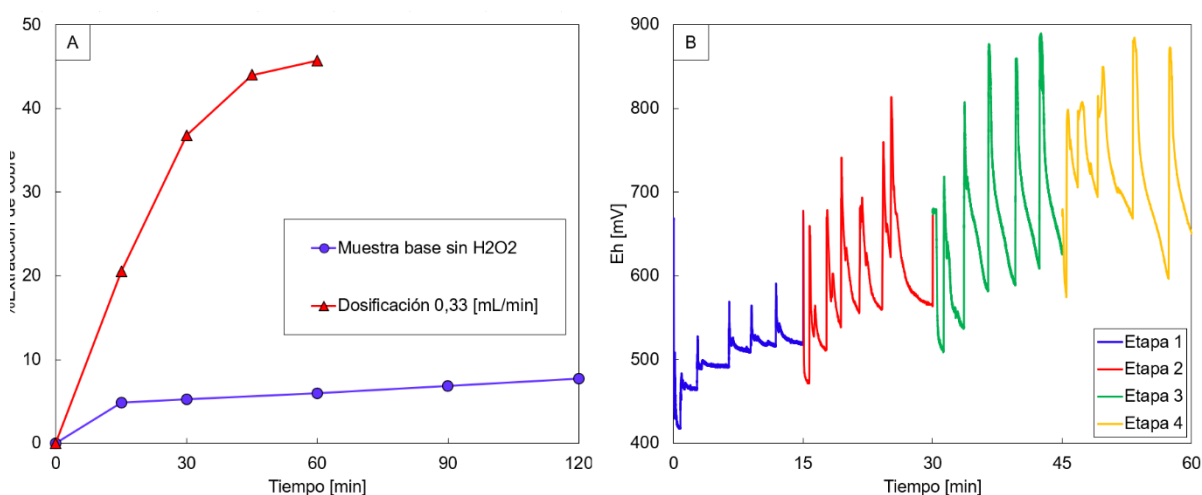


Figura 21 (a) Efecto de dosificación de 0,33 [ml/min] de H₂O₂ durante el periodo de lixiviación sobre la extracción de cobre a 65 [°C] **(b)** Potencial Redox en función del tiempo.

La extracción de cobre obtenida finalizada la lixiviación es de 45,69%, mientras que la extracción individual por etapas, junto con las concentraciones de PLS se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19 Resultados de lixiviación para etapas individuales, 0,33 [ml/min] H₂O₂

Etapa	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
Cu ²⁺ _{PLS} [g/L]	15,0	12,3	6,0	1,69
%Extracción Cu	20,5	21,9	14,3	4,5

Basado en la temperatura, la cinética de descomposición del peróxido es casi instantánea [27], por lo que libera oxígeno gaseoso a la solución, acelerando la cinética de oxidación del ferroso en férrico, generando así una subida de potencial, expresada en los “peaks” de la Figura 20 (b) y Figura 21 (b), el cual cae gradualmente al ser consumido por el metal blanco según la reacción 2.34 presentando un comportamiento a la caída de potencial que se genera al momento de adicionar el material a lixiviar.

El comportamiento de las curvas de potencial redox es ascendente, para la etapa 1 con dosificación de 0,33 [ml/min], este empieza rondando los 420 [mV] tras la caída inicial y para el final de la etapa 1, este se estabiliza en 520 [mV] aproximadamente. Ya para el final de la etapa 3, esta alcanza aproximadamente los 620 [mV]. Esto se debe a que el cobre soluble bajo esas condiciones va disminuyendo en cantidad.

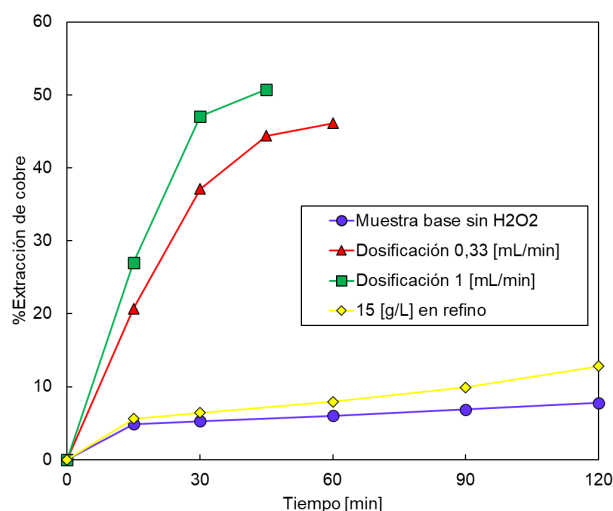


Figura 22 Comparativa de la extracción de cobre obtenida utilización de H₂O₂ en refino, en dosificación y muestra base sin H₂O₂

La Figura 22 presenta una comparativa de las curvas de extracción de cobre en función del tiempo. Acá es posible observar que la dosificación de peróxido es mucho más eficaz que la adición de este reactivo en la solución lixivante en el estado inicial, por lo tanto, la adición de H₂O₂ se realizará durante la lixiviación.

Comparando ahora entre la adición a razón de 1 [ml/min] y 0,33 [ml/min], si bien la cinética de disolución es más rápida para el primer caso, llegando hasta el 50% aproximadamente en 45 [min], no existe una diferencia significativa con el 46% de extracción que se obtiene dosificando H₂O₂ a razón de 0,33 [ml/min]. Si bien esta requiere una etapa extra, la cantidad de peróxido adicionado es apenas un tercio.

Como se describió en la sección 2.4.1, la calcosina primero se disuelve en covelina y cobre en solución. Considerando que el cobre se encuentra como covelina sintética en el estado inicial, entonces la extracción hasta un 50% corresponde a su disolución, la cual se caracteriza por una cinética rápida y sin mayor intervención del azufre.

4.7. Efecto de la dosificación de peróxido de hidrógeno más un pretratamiento químico

Finalizada la etapa de optimización de reactivos. Las mejores condiciones para realizar la lixiviación final fueron:

- Pretratamiento químico realizado en base a la búsqueda bibliográfica y la estequiometría de reacción.
- Temperatura de 65 [°C]
- Concentración de ion cloruro de 40 [g/L]
- Dosificación de H₂O₂ de 0,33 [ml/min], con 4 etapas discontinuas de 15 minutos.

La Figura 23 muestra la extracción de cobre en función del tiempo para el material con y sin pretratamiento químico. Lixiviados ambos bajo las mismas condiciones y con el mismo número de etapas. La muestra con pretratamiento alcanza una extracción de 49,08% finalizada la última etapa y las concentraciones de PLS con las extracciones individuales se presentan en la Tabla 20, acá se ve que la solución PLS va empobreciéndose en concentración etapas tras etapa, lo cual se relaciona con la cantidad de cobre que se puede lixiviar bajo las condiciones de operación y tiempo de lixiviación utilizados.

Tabla 20 Resultados para etapas individuales, 0,33 [ml/min] H₂O₂ y pretratamiento químico

Etapas	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4
Cu ²⁺ _{PLS} [g/L]	15	11,1	7	3,5
%Extracción Cu	20,7	20,4	16,3	10,3

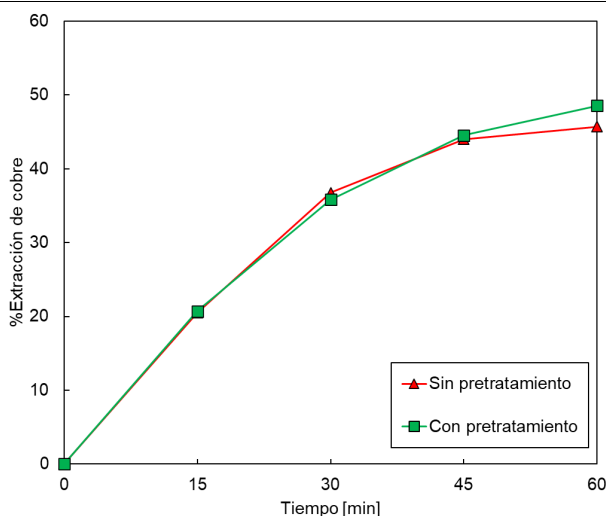


Figura 23 Extracción de cobre para lixiviación con dosificación de 0,3 [ml/min] de H₂O₂, con y sin pretratamiento químico a 65 [°C]

Si bien el pretratamiento químico tuvo un efecto significativo en la Figura 14, no se presenta para este caso. Esto se debe a que la dosificación de peróxido de hidrógeno tiene un efecto de mucha mayor magnitud sobre la extracción de cobre que la realización del pretratamiento. Este último fue capaz de casi duplicar la extracción de cobre tras el lavado de solución, mientras que la dosificación, permitía obtener 5 veces más cobre que la muestra base.

En base lo que indica la Figura 23, se descarta la necesidad de realización del pretratamiento químico.

4.8. Efecto de un segundo ciclo de lixiviación

Las 4 etapas, lixiviadas de forma batch, con periodos de 15 minutos y renovando las solución lixivante por cada vez, se denomina como 1 ciclo de lixiviación

Se realizó un segundo ciclo de lixiviación, esta vez con un tiempo de lixiviación de 1 hora por etapa utilizando el ripio generado al finalizar el primer ciclo. La Figura 24 muestra la extracción de cobre en función del tiempo para ambos ciclos de lixiviación puestos de forma continua. Además se presenta una comparativa con la muestra base. Finalizada la última lixiviación la extracción de cobre asciende hasta 64%, generando además un PLS con 14,5 [g/L] de Cu^{2+} .

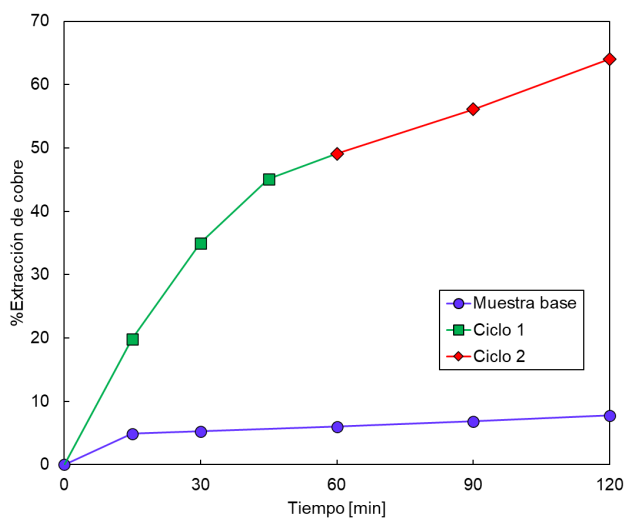


Figura 24 Extracción de cobre para lixiviación con dosificación de 0,3 [ml/min] de H_2O_2 , con ambos ciclos de lixiviación a 65 [°C]

Se presentan dos comportamientos con cinéticas diferentes, correspondiente a ambos ciclos de lixiviación. Para el primero la razón de extracción por minuto es de 1,0 [%ext/min]. Por otro lado, para el segundo ciclo, el valor es de 0,25 [%ext/min], es decir que este último es cuatro veces más lento que el ciclo anterior. Además, no se presenta un comportamiento achatado en la curva de extracción, por lo que se extrapola que una segunda etapa para el segundo ciclo de lixiviación presentaría el mismo comportamiento bajo las mismas condiciones.

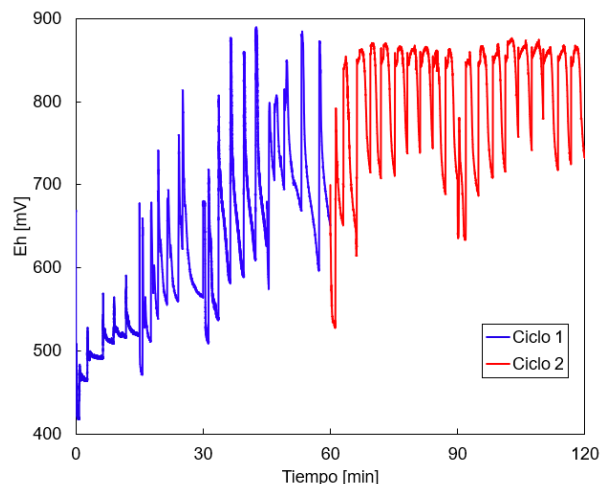


Figura 25 Potencial Redox en función del tiempo segundo ciclo de lixiviación

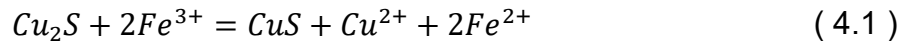
La Figura 25 muestra el potencial redox del sistema a lo largo de toda la lixiviación. Acá se observa que este presenta una tendencia ascendente durante el primer ciclo de lixiviación, mientras que, para el segundo, este comportamiento no existe, si no que se mantiene más uniforme en el tiempo. Durante un peak, este se mantiene cercano a los 870 [mV] cayendo hasta los 720 [mV] aproximadamente.

En este punto la teoría señala que el cobre se presenta en el material como covelina (CuS) sintética o secundaria. Esta presenta una cinética de disolución mucho más lenta que la calcosina y requiere además un potencial superior a los 550 [mV] para poder disolverse [25]. Por lo tanto, durante los peak causados por la dosificación de peróxido, se tiene el potencial lo suficientemente alto para lograr así su disolución.

Respecto a los consumos de peróxido de hidrógeno durante el periodo de lixiviación, estos se encuentran en anexos 8.2.3. Adicionalmente, considerando la dosificación de 0,33 [ml/min] durante los 120 minutos de lixiviación, este consumo puede ser expresado como 1.742 [kg_{H₂O₂}/t_{MB}].

4.9. Mecanismo de lixiviación e influencia del peróxido de hidrógeno.

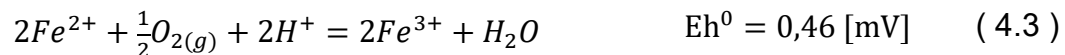
Como se presentó en la sección 2.4.2, en un medio férrico, la calcosina se disuelve según la reacción presentada en la ecuación (4.1)



Esta reacción se presenta hasta alcanzar un 50% aproximado de extracción de cobre, es decir que todo el cobre que no está en solución se encuentre como calcosina. Acá el agente oxidante Fe^{3+} , se consume casi en su totalidad de forma instantánea, lo cual se aprecia en los gráficos de potencial redox en función del tiempo de todas las lixiviaciones realizadas. Donde se ve que el potencial cae en menos de 1 segundo desde su valor inicial hasta un valor aproximado de 410-420 [mV] en donde se estabiliza y empieza a aumentar lentamente. La caída se explica según la ecuación 4.2 que representa la reducción del ion férrico a ion ferroso.



De manera posterior, el ion ferroso se reoxida en ion férrico. Reacción la cual posee una cinética muy lenta y se ve influenciada por la temperatura y acidez del sistema, como también por la adición de oxígeno o por la acción de un agente externo. La reoxidación ocurre según la reacción presentada en la ecuación (4.3). En donde se consumen protones, generando un aumento del pH.

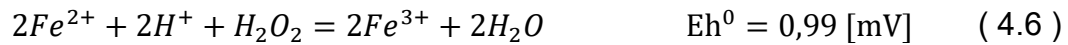


- **Efecto de la dosificación de peróxido de hidrógeno**

La adición de peróxido de hidrógeno a la solución durante el periodo de lixiviación genera dos mecanismos “competitivos” entre sí. El primero corresponde al H_2O_2 actuando de forma directa sobre la reoxidación del ferroso. Teniendo primero es la descomposición en medio ácido como la semirreacción de reducción según ecuación (4.4). Donde se presenta la reducción del peróxido con formación de agua, en donde existe consumo de protones, generando así aumentos de potencial y de pH presentados en los gráficos de pH versus tiempo de anexos 8.2.1.



Esta reducción del peróxido sumado a la semirreacción de oxidación, que viene dada por la oxidación del ion ferroso en férrico, presentada en la ecuación (4.5), generan la reacción general (4.6) la cual genera el aumento de la cantidad de ion férrico disponible para que la reacción (4.1) pueda ocurrir.



El segundo mecanismo de acción del H₂O₂ es indirecto y se relaciona con su reacción de descomposición expuesta en (2.34) En donde este al liberar oxígeno gaseoso en el seno del líquido, genera un aumento en la cinética de la reacción (4.3), por lo que la cantidad de ion férrico aumenta, y aumenta la extracción de cobre.

Más adelante, cuando la extracción supera el 50%, empieza a ocurrir la disolución de la covelina en medio férrico, expresada según la reacción (2.36). Acá el efecto que genera el peróxido de hidrógeno es análogo para el caso de la disolución de la calcosina.

4.10. Concentración de hierro en solución

En anexos 8.2.2 se presentan las mediciones de hierro en las soluciones de PLS obtenidas en los experimentos realizados con dosificación de H₂O₂, con o sin pretratamiento químico. Estos se dividen a su vez en concentración de ion ferroso y ion férrico, presentando así la razón cobre/hierro total y cobre/férrico.

De la misma manera, es importante considerar la concentración inicial de hierro que trae la solución lixivante (0,75 [g/L] Fe³⁺ y 1,5 [g/L] Fe²⁺), valor aproximado de 0,55 [g] para los 225 [ml] de solución utilizados.

Este valor es útil para poder obtener la masa de hierro que realmente se lixivió. Las tablas de mediciones de hierro presentan este valor, en donde se aprecia que este valor no supera un 10% del total presente en solución. Adicionalmente, se puede notar que para las etapas finales de cada proceso (Etapa 4 en Tabla 33; Etapa 3 en Tabla 34 y Etapa 4 en Tabla 35), la masa de hierro lixiviada presenta valores negativos.

Esto es debido a la inestabilidad del ion férrico en solución, frente a las variaciones de pH producidas por la adición de peróxido de hidrógeno. Lo anterior produce precipitación de hierro en forma de Jarosita [33], parando a formar parte del ripio de la lixiviación, disminuyendo la concentración de hierro total en el PLS, generando que la masa en solución sea menor a los 0,55 [g] que originalmente trae el refino.

4.11. Diagrama de proceso a nivel industrial

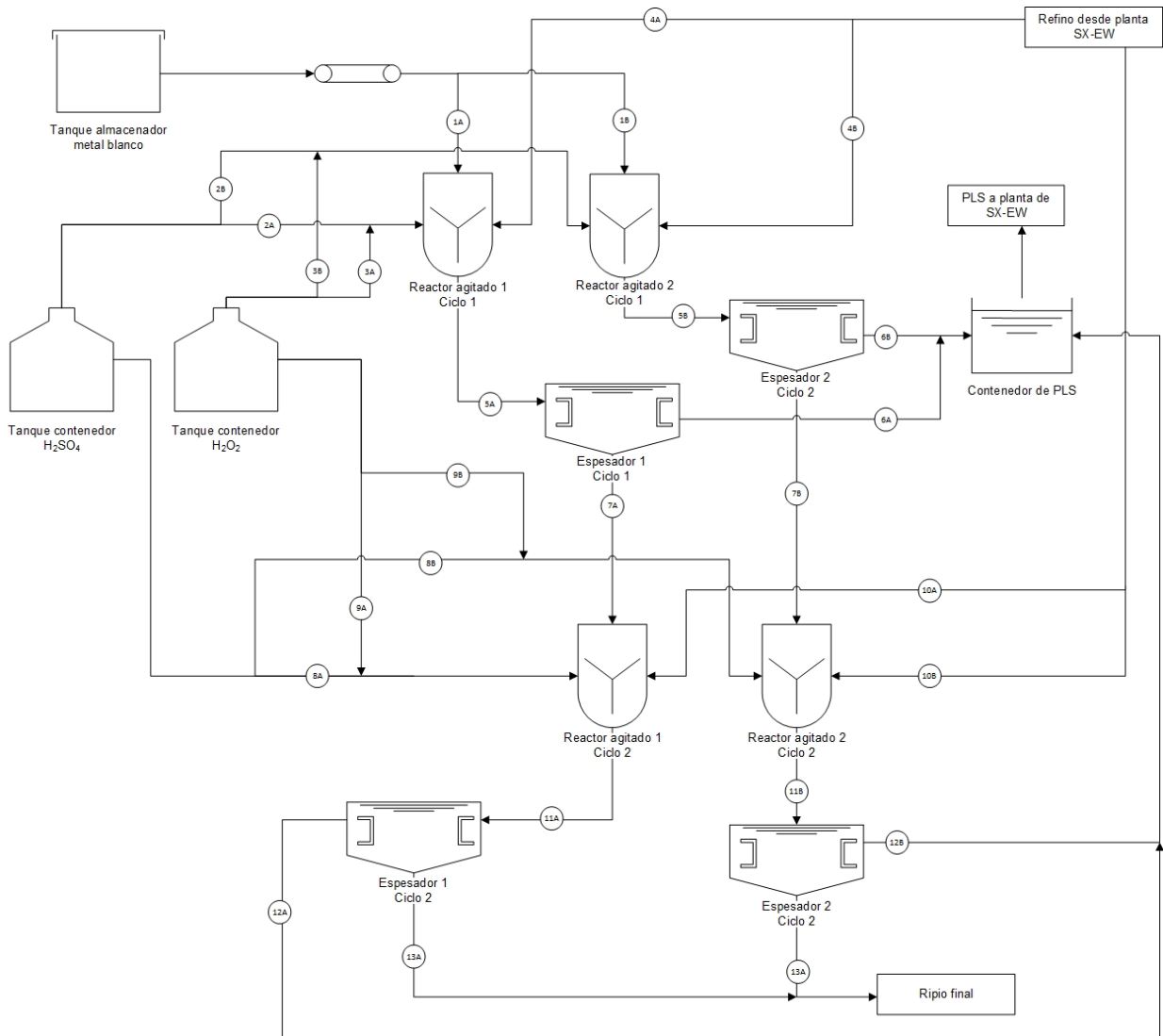


Figura 26 Diagrama de proceso completo a nivel industrial

El proceso completo consiste primero en un chancador de mandíbula, el cual se encargará de generar un tamaño adecuado de partícula para el metal blanco, desde una granalla de 100% -3/8" hasta aproximadamente 200 [µm], para ingresar así a la etapa de lixiviación.

en 2 ciclos de lixiviación, con dos reactores agitados cada uno, los cuales funcionan de forma discontinua, los reactores del primer ciclo (R₁₁ y R₁₂), en 4 etapas de

lixiviación y del segundo (R_{21} y R_{22}), en 2 etapas de lixiviación. Cada reactor tiene asociado un espesador, con rótulos E_{11} , E_{12} , E_{21} , E_{22} .

La Figura 26 muestra un diagrama del proceso global, en donde no se especifican las etapas de lixiviación de los reactores, si no que se presentan estos como una “caja negra” para cada ciclo. La denominación de los rótulos de cada corriente presenta una letra A o B indicando al reactor que pertenece la Tabla 21 presenta todos los nombres de corrientes de la Figura 26.

Tabla 21 Nombres de corrientes y rótulos del diagrama de proceso industrial

Rótulo	Nombre del corriente
1A y 1B	Metal blanco desde el contenedor
2A y 2B	Alimentación de ácido sulfúrico a R_{11} y R_{12}
3A y 3B	Alimentación de peróxido de hidrógeno a R_{11} y R_{12}
4A y 4B	Alimentación de solución lixivante a R_{11} y R_{12}
5A y 5B	Producto de lixiviación R_{11} y R_{12} a espesador E_{11} y E_{12}
6A y 6B	PLS ciclo 1
7A y 7B	Ripio ciclo 1 - alimentación a R_{21} y R_{22}
8A y 8B	Alimentación de ácido sulfúrico a R_{21} y R_{22}
9A y 9B	Alimentación de peróxido de hidrógeno a R_{21} y R_{22}
10A y 10B	Alimentación de solución lixivante a R_{21} y R_{22}
11A y 11B	Producto de lixiviación R_{21} y R_{22} a espesador E_{21} y E_{22}
12A y 12B	PLS ciclo 2
13A y 13B	Ripio ciclo 2 – final del proceso

Por otro lado, la Figura 27 muestra el primer ciclo de lixiviación representando cada una de las 4 etapas, como si fuera un reactor individual con su respectivo

espesador. El rótulo de los corrientes tiene la forma "X*A*i", "X" siendo el número del corriente, "A" por el reactor e "i" representa la etapa. Acá es posible seguir el recorrido que realiza el metal blanco y el ripo. Primero con el corriente 1. La alimentación de solución (corrientes denominados 4) y el PLS (corrientes denominados 6).

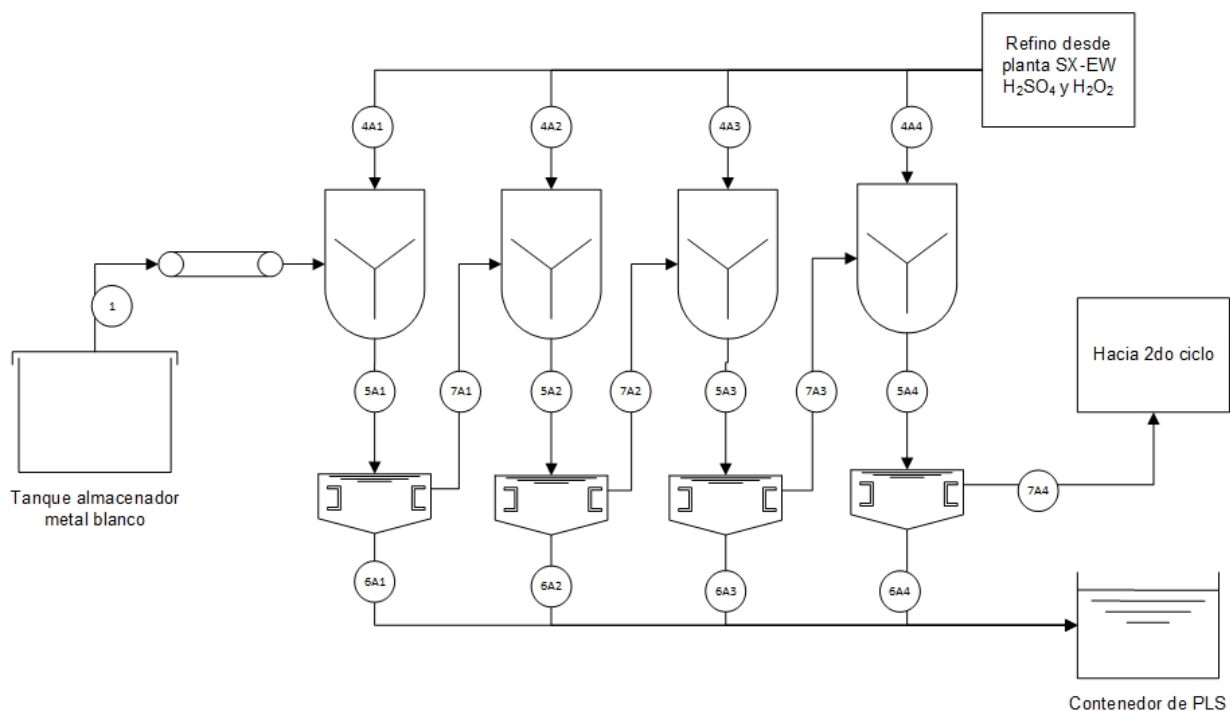


Figura 27 Diagrama de proceso explicativo para primer ciclo de lixiviación

Se puede apreciar que, de la primera etapa, se obtiene el primer PLS (corriente 6A1) y el primer ripo (corriente 7A1). Este último, es recirculado al reactor y se vuelve a lixiviar 3 veces más, generando el ripo 7A2, 7A3 y 7A4 respectivamente. Todo el PLS producido es alimentado a un contenedor general, mientras que el ripo de la cuarta etapa (7A4), es alimentado al reactor R₁₁ para el segundo ciclo de lixiviación.

Visualizando el proceso desde una perspectiva global, en la Figura 26, los reactores agitado del primer ciclo, trabajan en etapas de lixiviación de 15 minutos cada una. Para esto es alimentado con solución refinado proveniente desde la planta SX-EW (Corriente 4A y 4B), junto con H₂SO₄ (Corriente 2A y 2B) adicionado mediante

gravedad desde el estanque contenedor con el objetivo de controlar la acidez de la solución. Por otro lado, la alimentación de metal blanco (Corriente 1A y 1B) se realiza mediante correas transportadoras desde el estanque almacenador y mediante gravedad es alimentado el peróxido de hidrógeno (Corriente 3A y 3B) a durante toda la lixiviación.

Terminado las 4 etapas de lixiviación del primer ciclo, el ripio, es enviado a los reactores R_{21} y R_{22} . El segundo ciclo, ocurre de forma similar al primero, con la diferencia que este último consta con dos etapas de 60 minutos. La Figura 28 muestra de manera esquemática el comportamiento del segundo ciclo, en donde el ripio es alimentado a R_{21} y R_{22} , junto con la solución lixivante, H_2SO_4 y H_2O_2 (Corrientes 10A).

Una vez terminada la primera etapa, este se recircula nuevamente al reactor para volver a ser lixiviado. Terminando la segunda etapa de lixiviación, se tienen los corrientes de PLS alimentando al contenedor (Corrientes 12A) y el ripio final del proceso (Corriente 13A).

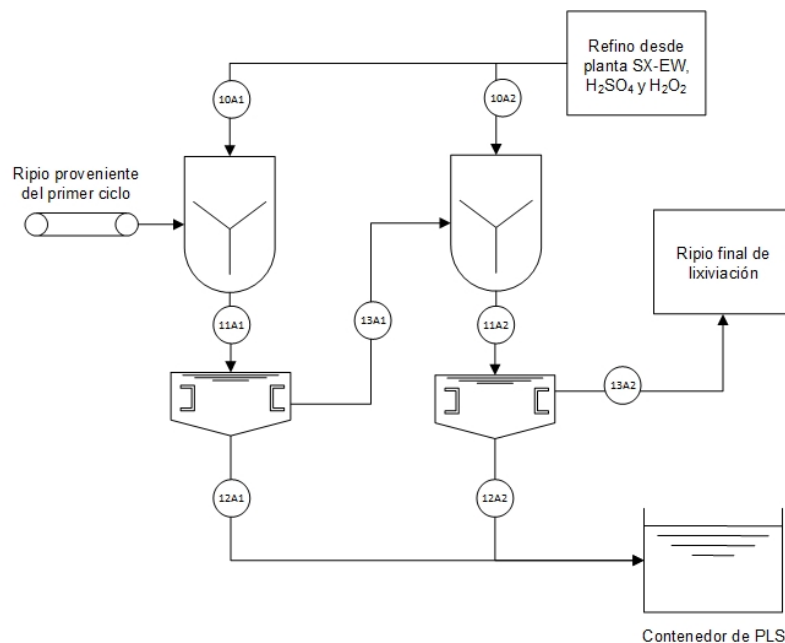


Figura 28 Diagrama de proceso explicativo para segunda etapa de lixiviación

4.12. Balance de masa y corrientes a nivel industrial.

Utilizando los valores obtenidos desde los experimentos de lixiviación, tiempo de proceso, concentraciones de PLS, consumos de ácido, leyes y masas de los rípios y % de extracción de cobre. Es posible generar un balance de masa a nivel industrial. Para esto, el primer requerimiento es la definición del límite de batería del proceso, el cual en este caso será el procesamiento de 10.000 toneladas por año de metal blanco.

Considerando un tiempo de proceso total de 6 horas, entonces con una disponibilidad de 360 [día], cada carga de metal blanco debe ser de 7 toneladas entre ambos reactores. Una vez definida la carga de metal blanco a procesar por cada carga, entonces considerando la extracción de cobre por cada etapa obtenida desde la parte experimental, es posible calcular la masa tanto del rípio generado, como la cantidad de cobre en PLS. Además de la misma forma, es posible obtener los volúmenes de peróxido de hidrógeno y de ácido sulfúrico requeridos individualmente por cada etapa.

En anexos 8.3 se presentan los balances de masa de cada etapa de ambos ciclos de lixiviación, considerando los espesadores y reactores. Mientras que en la Tabla 22 se resumen las cantidades de material y de soluciones requeridas en el ciclo 1. Además, se obtiene un volumen de PLS de 261,2 [m³] con una concentración de cobre promedio de 9,6 [g/L]

Tabla 22 Requerimientos y cantidades para primer ciclo de lixiviación

Corriente	Masa [t]	Volumen [m ³]
Metal blanco	6,9	1,2
H ₂ O ₂	6,1	5,6
H ₂ SO ₄	5,2	2,8
Refino	250	230,3

Para el segundo ciclo, el volumen de PLS obtenido es de 62,5 [m³] con una concentración de cobre promedio de 14,2 [g/L]. En la Tabla 23 se resumen los requerimientos para la segunda etapa.

Tabla 23 Requerimientos y cantidades para segundo ciclo de lixiviación

Corriente	Masa [t]	Volumen [m ³]
Ripio	3,7	1,0
H ₂ O ₂	12,2	11,1
H ₂ SO ₄	16,9	15,6
Refino	125,0	115,2

Tomando en cuenta las concentraciones de cobre promedio en PLS, con valores de 9,6 [g/L] y 14,2 [g/L] para el primer y segundo ciclo de lixiviación respectivamente. Se debe considerar el caso de que estos valores superen en gran medida la concentración para la cual el proceso de extracción por solvente posterior está diseñado y optimizado para trabajar. En base a lo anterior, las soluciones de PLS requerirán ser diluidas utilizando agua, donde el volumen requerido se calcula mediante el despeje del balance de concentraciones, según la ecuación (4.7), donde $C_{u_{SX}}$ corresponde a la concentración a la cual debe llegar la solución final para ingresar a SX.

$$V_{H_2O}[L] = \frac{V_{PLS} [L]}{C_{u_{SX}}[g/L]} \times (C_{u_{PLS}} - C_{u_{SX}})[g/L] \quad (4.7)$$

CAPÍTULO 5: ANÁLISIS ECONÓMICO

En esta sección se calculará el costo económico que se requiere para que el proceso quede operativo en una planta. Esto se realizará utilizando el método de porcentajes de costo de equipo, y considerando los costos operacionales y los servicios necesarios.

5.1. Método de los porcentajes del costo de equipo entregado

Este método entrega un valor estimativo del total de capital de inversión, en función del costo total de equipos necesarios para el funcionamiento de la planta [33]. Para esto, primero se divide entre costos directos e indirectos y luego a cada componente se le asigna un factor “ j_i ”, quedando el costo total según la ecuación (5.1).

$$\text{Capital de inversión} = \sum_{j=1}^n j_i \cdot E_i \quad (5.1)$$

La estimación del capital es más exacta en la realización de estudios preliminares. En este caso, para una planta o proceso como el descrito en Figura 26, los factores o porcentajes cada componente quedan asignados según la Tabla 24. Adicionalmente, al capital calculado es necesario realizarle una corrección mediante los factores que se encuentran en Tabla 25.

Tabla 24 Porcentajes típicos de valores de capital de inversión en función del costo de equipos, divididos en costos directos e indirectos para plantas multipropósitos [33]

Componente	%Costo
Costo de equipos	27%
Instalación de equipos	11%
Instrumentación y control	8%
Sistema de tuberías	8%
Sistema eléctrico	3%
Edificios (servicios)	6%

Mejoras en el terreno	3%
Edificios (instalación)	15%
Terreno	2%
Costos directos totales	82%
ingeniería y supervisión	9%
Gastos de construcción	9%
Costos indirectos totales	18%
Costos directos + indirectos	100%

Tabla 25 Porcentajes de corrección del capital de inversión [33]

Componente	%Costo
Tarifa de contratista	5%
Contingencia	10%

En base a lo anterior mencionado, para obtener el capital de inversión, es necesario calcular el costo total de los equipos.

5.2. Costo de equipos

A continuación, se estimará el costo de los equipos/estanques necesarios para el funcionamiento del proceso. Considerando los reactores, intercambiadores de calor, bombas, espesadores y estanques de almacenamiento. Para esto se utilizará un método gráfico, el cual, para cada equipo, indica su costo en función de dos de sus características, como capacidad, potencia, etc. Adicionalmente los valores serán ajustados mediante el índice CEPCI [35]

El índice de costos de plantas de ingeniería química o indicador CEPCI por sus siglas en inglés (“Chemical Engineering Plant Cost Index”). Corresponde a un índice creado en 1963, el cual se utiliza para poder establecer el costo de construcción y

puesta en marcha de una planta entre distintos periodos de tiempo en base a 4 componentes. Equipos, labores de construcción, edificios e ingeniería.

Este es actualizado mensual o anualmente por la revista “Chemical Engineering” y para el año 1987 este tuvo un valor promedio anual de 320 [34], mientras que, para el año 2021 se utilizará el índice de cada tipo de equipo [35].

A raíz de esto es posible obtener el valor actualizado al año 2022 de cada uno de los equipos, estableciendo la ecuación (5.2).

$$Costo_{2022} = \left(\frac{CEPCI_{2021}}{CEPCI_{1987}} \right) \times Costo_{1989} \quad (5.2)$$

Se debe considerar además el costo del factor para cada equipamiento, que corresponde al valor del equipo listo para su funcionamiento

5.3.1. Reactores agitados

La capacidad que deben tener los reactores se calculó en función del volumen de solución y material que se procesara en una sola etapa, dando un resultado de 35 [m³]. Esta capacidad de procesamiento se utilizará para la estimación del costo de este equipo, que se obtiene mediante la utilización de la Figura 29, la cual mediante la presión requerida y la capacidad en galones entrega el costo estimativo en el eje Y.

El volumen del reactor se aproximará a 40 [m³] que equivalen a 10.567 [gal], por lo cual, entrando al gráfico, considerando que el reactor operara a presión atmosférica, el costo aproximado es de 30.000 [USD]. Sin embargo, se deben considerar los factores del material del reactor, el cual para este caso debe ser de acero inoxidable dada las características corrosivas tanto del ácido como del peróxido. Por lo tanto, el precio de los 4 reactores es 510.000 [USD]

$$Costo_{Total} = Costo \times Factor_{material} \times Factor_{módulo} \times n^{\circ} reactores$$

$$Costo_{Total} = 30.000 [USD] \times 1,7 \times 2,5 \times 4 = 510.000 [USD]$$

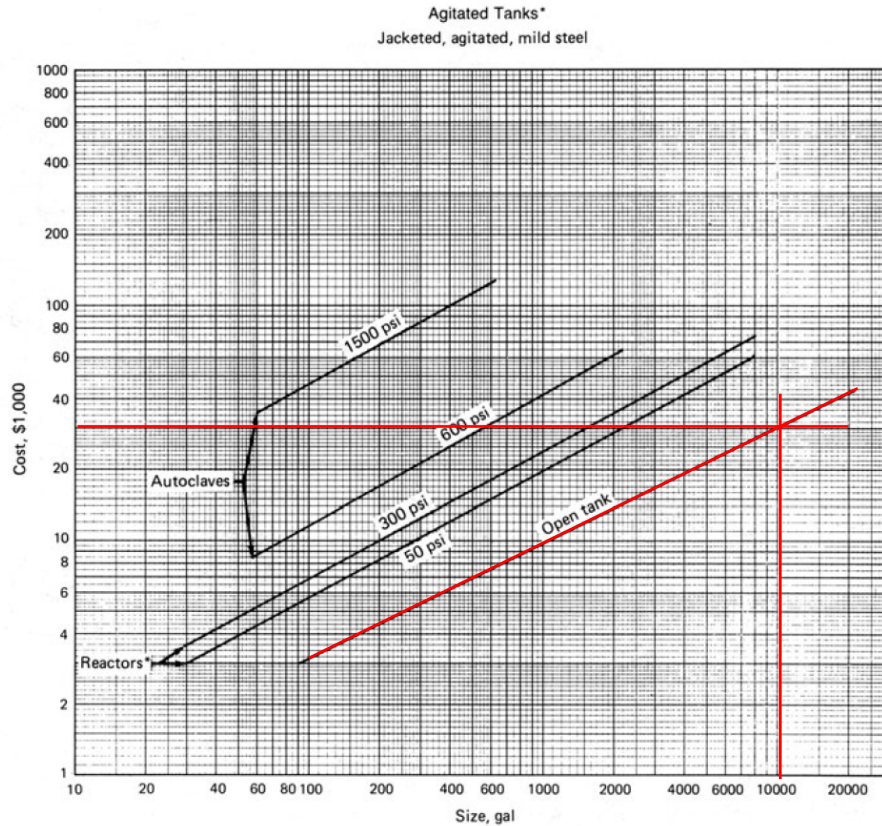


Figura 29 Costo de reactor asociado a su capacidad y presión soportable [36].

5.3.2. Intercambiador de calor

Se requerirán dos intercambiadores de calor de tipo tubo y coraza, para alimentar a los reactores de ambos ciclos de forma paralela. En Anexos 8.4.2 se presenta el cálculo del área requerida para calentar desde temperatura ambiente hasta 65 [°C] los 30,5 [m³] de solución de refino que serán alimentados al reactor con chaqueta térmica en un periodo de 10 minutos. En este caso, el valor es de 164 [m²], lo cual es equivalente a 1770 [ft²]

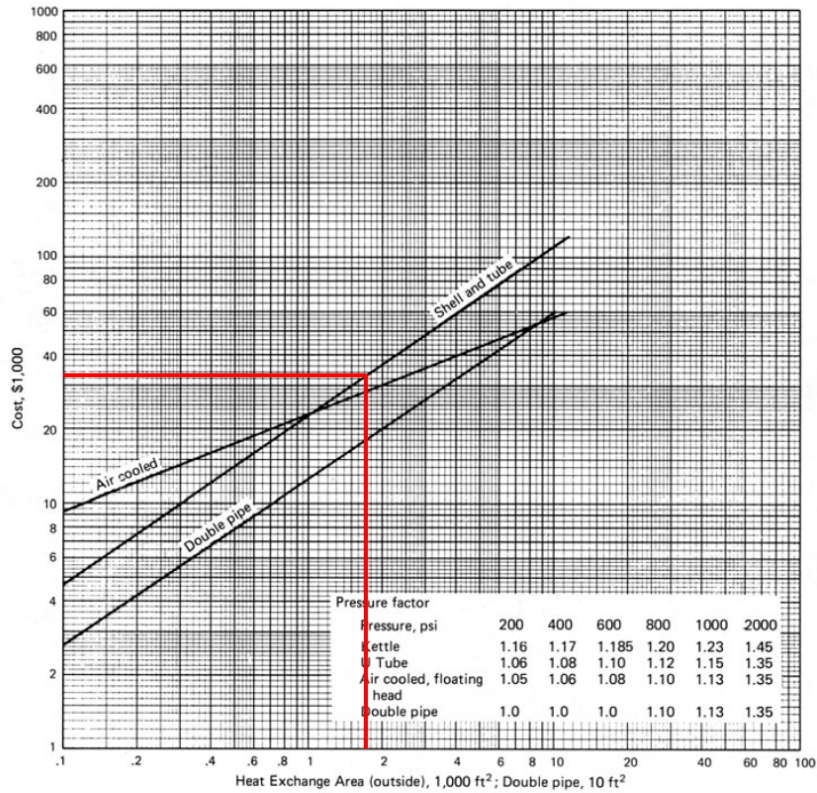


Figura 30 Costo de intercambiador de calor asociado a su área externa y tipo [36].

Desde la Figura 30, la cual relaciona el costo de un intercambiador en función de su área de transferencia externa, el valor de un intercambiador es de 33.000 [USD]. Aplicando ahora el factor de material que en este caso será acero inoxidable (3,48), entonces el costo total de ambos intercambiadores incluyendo el factor de módulo instalado es de 734.256 [USD].

5.3.3. Estanques de almacenamiento

Considerando la alimentación que requerirán los 4 reactores, es posible calcular la capacidad necesaria de los estanques tanto de H_2SO_4 concentrado como de H_2O_2 al 30%. Estimando una alimentación/recarga semanal, las dimensiones de los estanques de almacenamiento son de 466,67 [m³] para el peróxido y de 122,1 [m³] para el ácido. Aproximando estos valores a 500 y 130 [m³], las conversión a galones es de 132.086 [gal] y 32.258 [gal] para los estanques de H_2O_2 y H_2SO_4 respectivamente.

Utilizando la Figura 31 se obtiene el costo de ambos estanques. De color rojo, se presenta la estimación para el estanque de ácido, la cual es aproximadamente 33.000 [USD] y de color azul el estanque de peróxido, donde el valor obtenido es de 65.000 [USD].

De forma análoga al caso de los reactores, se debe considerar los factores del material y el módulo de instalación, el cual tiene un valor de 1,6, por lo que el costo total de ambos estanques es de 313.600 [USD].

$$Costo_{T.ácido} = Costo \times Factor_{material}$$

$$Costo_{T.ácido} = 33.000 [USD] \times 2 = 66.000 [USD]$$

$$Costo_{T.peróxido} = Costo \times Factor_{material}$$

$$Costo_{T.peróxido} = 65.000 [USD] \times 2 = 130.000 [USD]$$

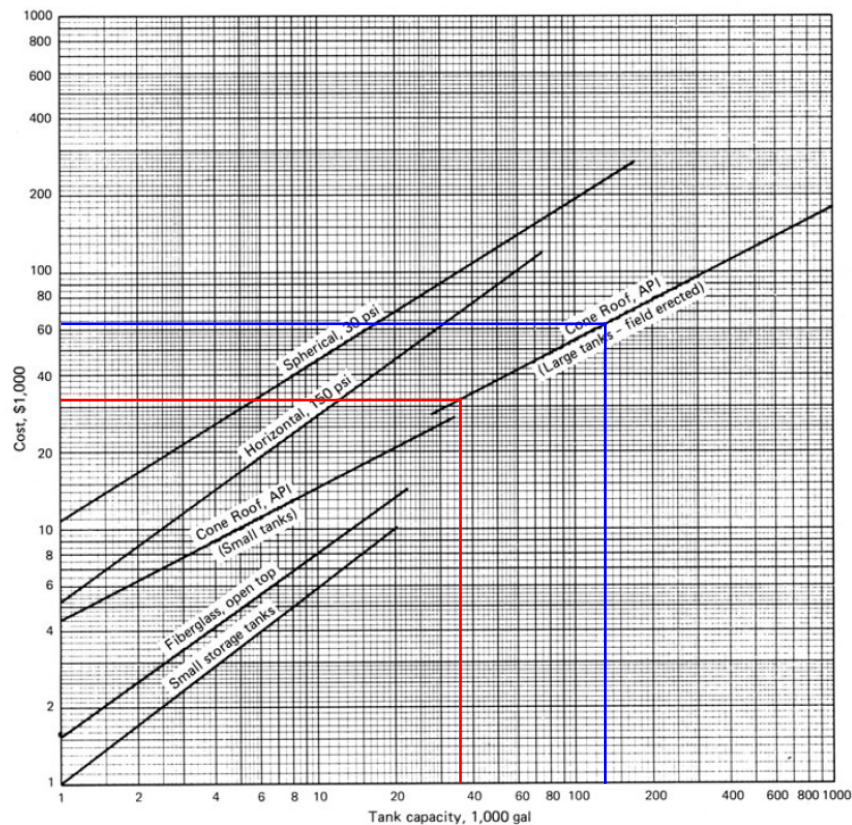


Figura 31 Costo del estanque de almacenamiento en función de su capacidad y forma [36].

Tanques de almacenamiento, Intercambiadores de calor y estanques de lixiviación poseen el mismo valor de CEPCI para el 2021, con un valor de 813,2, quedando con un valor actualizado total de 3965.875 [USD]

$$Costo_{2022} = \left(\frac{813,2}{320} \right) \times (316.600 + 734.000 + 510.000) = 3.965.875 \quad (5.3)$$

5.3.4. Espesadores

El área de los espesadores se calcula en base al corriente que sale de cada reactor en una etapa y a la velocidad de sedimentación, en Anexos 8.4.1 se presenta el cálculo de la velocidad de sedimentación, la cual tiene un promedio de 0,07 [m/s]. En función de esto, el área requerida por un sedimentador es de aproximadamente 560 [m²], lo cual entrega un diámetro aproximado de 26,4 [m] el cual se aproxima en 27 [m]. Utilizando la Figura 32 , el diámetro a pie (88,6 [ft]), el costo de un espesador es de 200.000 [USD] y considerando que se necesitan 4 espesadores y el módulo de instalación es igual a 1,5, entonces el costo total es de 1.200.000 [USD].

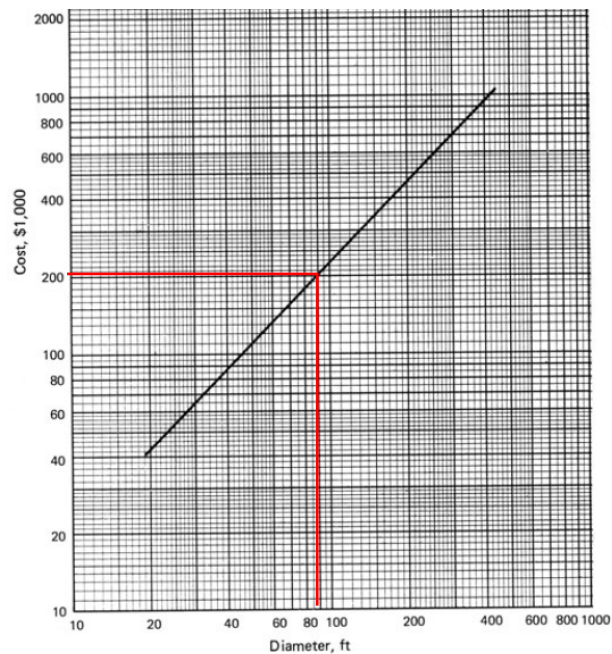


Figura 32 Costo de un espesador en función de su diámetro [36]

5.3.5. Bombas

El número de bombas que deben ir en el sistema debe considerar todos los corrientes que serán adicionados mediante gravedad. En base a esto se tiene los corrientes 2, 3, 8 y 9 son adicionados por gravedad, por lo que se requiere un total de 12 bombas.

Se tiene que la potencia de una bomba está dada por la ecuación (5.1), Asumiendo 4 metros como la altura dinámica total, un tiempo de descarga/bombeo de 5 minutos (generando un caudal de 0,1 [m³/s]), entonces la potencia promedio de una bomba es 4,25 [kW], lo que es equivalente a 5.7 [HP].

$$Pot = \rho \cdot g \cdot Q \cdot TDH \quad (5.4)$$

Ahora utilizando la Figura 33, es posible obtener que el costo de una bomba es de 2200 [USD], sin embargo, se debe aplicar el factor correspondiente al material y a su instalación, 2,0 y 1,5 respectivamente. Por lo tanto, el costo total de las 12 bombas requeridas para el proceso es de 102.960 [USD]

Las bombas poseen un valor de CEPCI para el 2021 de 1180, quedando con un valor actualizado total de 400.000 [USD] aproximadamente.

$$Costo_{2022} = \left(\frac{1180}{320} \right) \times (102.960) = 400.000 \quad (5.5)$$

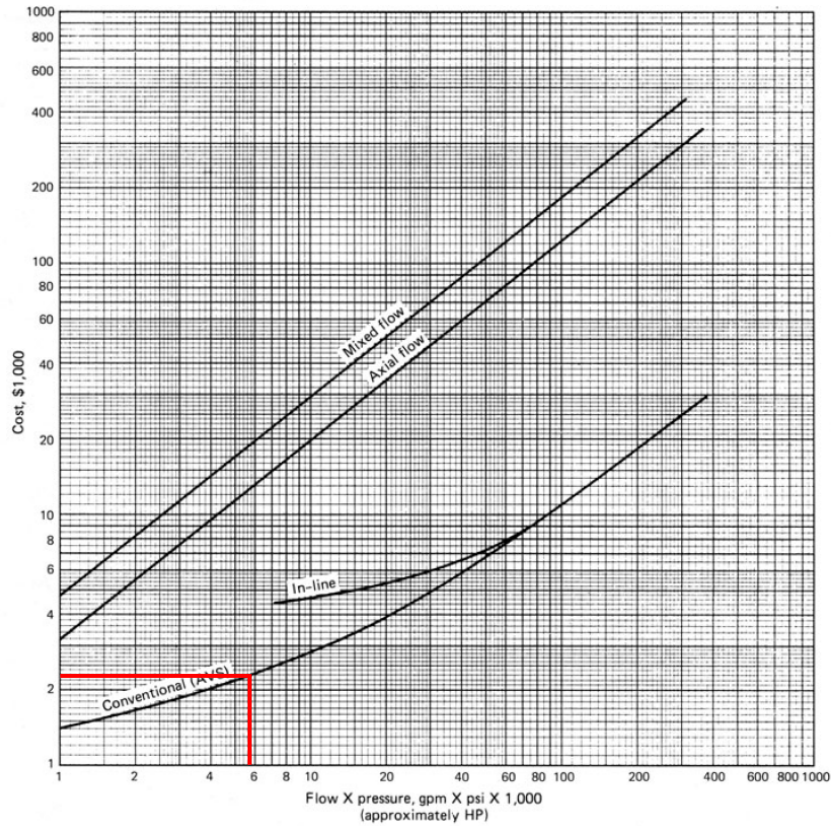


Figura 33 Costo de una bomba en función de la potencia [36]

5.3.6. Chancador para producir granallado

Considerando un chancador para producir un granallado de metal blanco, con un tamaño adecuado para su procesamiento, de aproximadamente un 100% bajo 3/8 de pulgada, el chancador tiene un costo de 15.000 [USD] y considerando su índice de instalación y material, el costo asciende hasta 80.000 [USD].

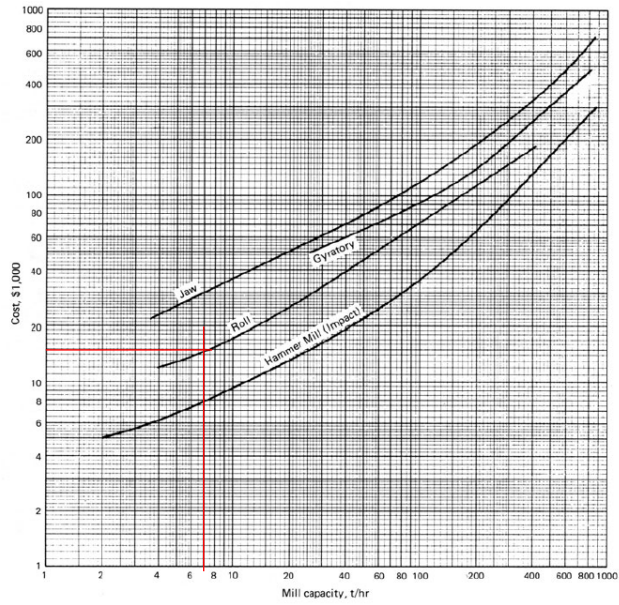


Figura 34 Costo de un chancador en función de su capacidad [36]

Chancador y espesador entran en la categoría de máquinas de procesamiento con un valor para el CEPCI 2021 de 958,5, quedando con un valor actualizado total de 3.640.000 [USD].

$$Costo_{2022} = \left(\frac{958.5}{320} \right) \times (1.215.000) = 3.940.000 \quad (5.6)$$

5.4. Capital de inversión

El costo total actualizados de los equipos descritos anteriormente se resume en la Tabla 26

Tabla 26 Costo total de equipos

Equipo	Costo [USD]
Reactores Intercambiadores de calor Estanques de almacenamiento	3.966.000
Bombas	400.000
Espesadores Chancador	3.940.000
Costo total	8.306.000

Posteriormente, utilizando la Tabla 24 y el valor recién obtenido, es posible calcular el capital de inversión total. La Tabla 27 muestra el costo total del capital de inversión sin aplicar el factor de corrección.

Tabla 27 Capital de inversión total considerando costos directos e indirectos

Componente	Costo [USD]
Costo de equipos	8.306.000
Instalación de equipos	3.122.340
Instrumentación y control	2.241.680
Sistema de tuberías	2.381.860
Sistema eléctrico	800.600
Edificios (servicios)	1.661.320
Mejoras en el terreno	800.600
Edificios (instalación)	4.303.300

Terreno	480.360
Costos directos totales	24.098.060
Ingeniería y supervisión	2.561.920
Gastos de construcción	2.722.040
Costos indirectos totales	5.283.960
Costos directos + indirectos	29.382.020

Finalmente, en la Tabla 28 se presenta el capital de inversión corregido, el cual sube a un valor aproximado de 34 millones de dólares. 1.86

Tabla 28 Valor de capital de inversión con factores de corrección

Componente	Costo [USD]
Tarifa de contratista	1.441.080
Contingencia	2.962.220
Capital de inversión corregido	33.785.320

5.4.1. Depreciación de capital de inversión

En el caso del equipamiento, se considera una depreciación del 100% a los 15 años, mientras que, para lo concerniente a infraestructura, a los 20 años. De este modo, el valor de la depreciación anual del equipamiento es de 1.110.000 [USD] y para la infraestructura 308.000 [USD].

5.5. Costos Operacionales

Los costos operacionales pueden ser divididos en dos categorías, costos variables, en donde se consideran los servicios básicos, mantención y los reactivos. La otra categoría son los costos fijos, donde encontramos servicios tercerizados, seguros y la mano de obra.

El costo de mano de obra equivale a un 15% del costo operacional total [37], por lo que se debe calcular el resto de los componentes de manera previa.

De esta forma, se calculará el valor de cada uno de los ítems mencionados anteriormente tomando en cuenta tanto la ubicación de construcción e instalación de la planta. Además, se consideran los gastos de reactivos, tanto ácido sulfúrico como peróxido de hidrógeno obtenidos desde la etapa de balance de masa.

5.5.1. Costos variables

- **Costo de tratamiento de ripios**

Los ripios generados en el proceso tienen una ley aproximada de 30% de cobre, por lo que estos serán procesados de forma posterior o almacenados en su defecto para un futuro tratamiento. En base a esto, el costo de tratamiento se considera 0 [USD]

- **Costo de reactivos**

Para el cálculo de costos de reactivos, se utilizó el valor estimado para la recarga completa de los estanques de almacenamientos respectivos, es decir, 466,7 [m³] para el peróxido de hidrógeno 30% v/v y de 122,1 [m³] para el ácido sulfúrico concentrado, valores que corresponden a 513,0 [t] y 224,7 [t] respectivamente.

Tabla 29 Costo total de estanque de almacenamiento para ambos reactivos.

Reactivo	Costo [USD/t]	Total [USD]
H₂SO₄	247	55.575
H₂O₂	680	348.840
Total		404.415

La Tabla 29 indica que los costos en dólares por tonelada son de 168 [37] y 680 [USD] [39] para el ácido y el peróxido respectivamente. El costo total para llenar los estanques de almacenamiento es de 404.415 [USD], adicionalmente, tomando el consideración que los estanques se llenan una vez por semana y el proceso se

realiza 4 veces por día, entonces el costo diario de reactivos equivale a 13.807 [USD/día].

- **Costo de servicio eléctrico**

En Anexos 8.4.3 se encuentra el cálculo del consumo energético diario expresado en [kWh] para cada uno de los equipos. La suma tiene un valor de 87.725 [kWh/día]. Adicionalmente, el consumo energético para el chancador asciende a 50 [hp] [41], lo que equivale a 37,3 [kW], y considerando el tiempo que se utilizara el chancador, 4 horas por día entonces el consumo energético es de 149,2 [kWh].

Ahora considerando un costo de 37,38 [CLP/kWh] [39] y convirtiendo a dólares, el costo diario de consumo eléctrico es igual a 3837 [USD].

- **Costo del consumo hídrico**

Considerando que la solución lixivante se recircula entre los procesos de extracción por solvente y lixiviación de manera continua y que además los reactivos están ya preparados según la concentración requerida, por lo que el agua necesaria en la situación inicial es equivalente a la cantidad para llenar 2 veces los 4 reactores, lo cual equivale a 258,6 [m³].

Adicionalmente en Anexos 8.4.4 se presenta el cálculo de las pérdidas de agua el cual asciende a 10,56 [m³/día]. Considerando 1220 [CLP/m³] en horario punta [41], el costo diario es 12883,2 [CLP/día] o 14,15 [USD/día].

- **Costo de transporte de metal blanco**

Para el costo de transporte se estimó que este corresponde a cuatro veces el costo de la mano de obra, por lo que el costo diario asciende a 15.950 [USD/día] o equivalente a 578 [USD/t].

5.5.2. Costo variable total

El Costo diario de operación (CD), costo por tonelada de metal blanco procesado (CPT) se presenta en la Tabla 30. En donde estos ascienden a 33.602 [USD] por día y 1.209 [USD] por tonelada.

Tabla 30 Costo operacional en dólares por día y por tonelada

Componente	CD [USD/día]	CPT [USD/t]
Reactivos	13.807	493
Consumo hídrico	14,15	0,50
Consumo eléctrico	3837	137
Transporte	15.950	578
Total	33.602	1.208,5

5.6. Costos fijos

Dentro de los costos fijos encontramos la mano de obra directa de las labores de producción, la cual asciende a un 15% del costo variable anual, es decir, 1.814.508 [USD/año]. Los servicios tercerizados, correspondientes a ornato y limpieza de edificios, comida y servicios asciende a 360.000 [USD/año].

Los gastos considerados como “otros” consisten en el servicio de internet y software, siendo 6.000 [USD/año]. Y finalmente los seguros, correspondientes a la mantención de la maquinaria realizada de forma periódica, siendo un 2% del total del costo de la maquinaria.

La Tabla 31 presenta el resumen de los costos fijos, en donde el total en un año es de 2.443.818 [USD].

Tabla 31 Costos fijos de operación

Componente	Costo [USD/año]
Mano de obra producción	1.814.508
Seguros	263.310
Servicios tercerizados	360.000
Otros	6.000
Total	2.443.818

5.7. Flujo de caja e indicadores económicos

En anexos 8.5 se presenta el flujo de caja del proyecto, tomando en consideración una proyección de 20 años de vida útil. Se utilizó el capital de inversión calculado en las secciones 5.4 para el cálculo del CAPEX y sección 5.5 para el cálculo del OPEX respectivamente. Se utilizó además un 27% de impuesto a la renta.

Se tomaron las siguientes consideraciones:

- Gastos administrativos de 3%
- Royalty de 1%
- Interés del préstamo de capital de inversión de un 8%

El ingreso operacional entregado por la diferencia entre las ventas de la empresa y el costo operacional del proyecto es de 23.750.000 [USD]

5.7.1. EBIDTA

El EBITDA de la empresa (ganancias antes de intereses, impuestos y depreciación), corresponde a un indicador financiero que considera la proyección de 20 años de producción, dando una razón EBITDA/Ingreso promedio de 63,3%, cabe destacar que el propósito es obtener una imagen en primera instancia de lo que se está ganando o perdiendo en el núcleo del negocio, siendo la primera situación lo que se vislumbra en un proyecto. Las Tabla 41 y Tabla 42 muestran el EBIDTA anual para los 20 periodos de vida útil del proyecto.

5.7.2. TIR, VAN y Payback

La Tasa Interna de Retorno (TIR), la cual representa la tasa de descuento a los corrientes de fondos netos de un proyecto para que estos sean igual a la inversión inicial, posee un valor de 47,4%.

Otro parámetro o indicador importante que considerar es el Valor Actual Neto (VAN), que entrega la rentabilidad real del proyecto, tiene un valor de 103.217.000 [USD] al considerar una tasa de descuento del 10%, lo que significa que sí existirían ganancias con la inversión y ejecución del proyecto.

Finalmente, el proyecto presenta un Payback de 3 años, 1 mes, como el tiempo requerido para recuperar la inversión inicial en función de los corrientes de caja. La Tabla 32 presenta los indicadores de forma resumida.

Tabla 32 Indicadores económicos del proceso

Indicador	Valor
Van	103.217.000 [USD]
TIR	47,4%
Payback	3,1

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

Se concluye con respecto a la optimización de variables en lixiviación que la condición mejorada en cuanto a temperatura era de 65 [°C] por lo que se definió esta como la muestra base, alcanzando una extracción de cobre de 7,8% para dos horas de lixiviación. Adicionalmente mediante una lixiviación batch en estado base, se observó que aproximadamente la mitad de la extracción de cobre se producía en los primeros 15 minutos de lixiviación, por lo que era más óptima la realización de las lixivaciones de forma discontinua en periodos de 15 minutos para los experimentos finales.

La concentración de cloruro en refino generó un aumento en la extracción de cobre al pasar desde los 20 [g/L] de la solución de refino definida para el caso inicial hasta los 40 [g/L], (7,8% a 10%), no obstante no se encontraron aumentos significativos al aumentar a 100 [g/L], lo cual se atribuye a la formación del complejo clorado CuCl^+ , la cual se presenta como especie predominante para concentraciones mayores a 30 [g/L] de Cl^- en solución.

Para el peróxido de hidrógeno las concentraciones en refino generaron extracciones de cobre similares de aproximadamente 12 a 13%. Esta diferencia poco significativa se debe a que el método de adición no era óptimo puesto que el efecto oxidante del peróxido era aprovechado únicamente para el instante inicial, en el cual oxidaba todo el ferroso en solución a férrico, y luego no generaba aumentos en su cinética de reoxidación.

Por otro lado, cuando el peróxido de hidrógeno era dosificado de forma controlada durante la lixiviación, para un período de 15 minutos, la extracción de cobre era de aproximadamente 20% en comparación con el 5% y 5,5% que se tiene en la muestra base y con el H_2O_2 en el refino respectivamente. Lo cual se explica por la descomposición del H_2O_2 en medio ácido, y de forma posterior la descomposición de este en oxígeno y agua, teniendo ambas reacciones efectos positivos en la cinética de reoxidación del ion ferroso generado por la reacción del metal blanco.

En función de lo anterior se determina que el método de adición a utilizar para el proceso final es mediante dosificación controlada.

Dada la alta cinética de disolución del metal blanco al dosificar peróxido de hidrógeno al reactor de lixiviación, se concluyó que con la utilización de periodos cortos de 15 minutos, separando la solución generada y el ripio para ser lixiviado nuevamente, permitía la obtención de un PLS con una concentración de cobre no mayor a 20 [g/L], evitando la necesidad de realizar dilución de este para su posterior procesamiento.

La realización de un pretratamiento químico en medio NaCl-H₂SO₄, genero un aumento desde 2,3% hasta un 6,1% de extracción de cobre para las dos horas de lixiviación sin adición de peróxido, sin embargo se observó que la adición de este último poseía una influencia mucho mayor sobre la extracción de cobre, obteniendo extracciones iguales a 49% para muestras con y sin pretratamiento, al realizar una lixiviación batch con dosificación de 0,33 [ml/min] de peróxido de hidrógeno. En consecuencia, el pretratamiento químico es innecesario en el proceso.

La extracción de cobre obtenida es de 64% para un proceso con dos ciclos de lixiviación, con 4 etapas de 15 minutos y 1 etapas de 60 minutos para los ciclos 1 y 2 respetivamente. Llevado a una escala industrial, se añadió una etapa en el segundo ciclo y se definió un límite de batería de 10.000 toneladas por año de metal blanco, para la producción de 5956 [tpa] de Cu en PLS alcanzando una extracción de cobre del 78%.

Desde el análisis económico realizado se desprende que la planta requiere una inversión de 34 millones de dólares y posee un costo operacional de 1.023 [USD/t]. El proceso genera un tiempo de retorno de inversión del capital inicial de 3 años y 1 mes, una tasa interna de retorno del 47%, y un VAN de 101.000.000 [USD].

6.2. Recomendaciones

Como recomendación es importante construir en primera instancia un reactor a escala de laboratorio de mayor volumen, que permita primero la adición de peróxido

de hidrógeno y de ácido sulfúrico, y que permita un bombeo del PLS desde el reactor para su separación con el ripio.

Además, es necesario comprobar el efecto que tiene la temperatura en la descomposición del peróxido a oxígeno gaseoso. De esta forma comprobar cuál de los dos efectos generados con la adición de H_2O_2 es predominante y posee una mayor influencia en la extracción de cobre.

Finalmente es necesario realizar estudios para evaluar el efecto del tamaño de partícula, considerando tamaños mayores a los 200 [μm] que presenta el material si no que un tamaño mayor que no requiera de una molienda, aminorando el gasto energético del proceso. De la mano a lo anterior, se debe evaluar también la influencia de la velocidad de agitación, considerando el caso en donde esta sea nula, generando la condición de una lixiviación en batea inundada.

CAPÍTULO 7: REFERENCIAS

- [1] Cochilco, Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades, Registro Propiedad Intelectual N° 283439, 2017.
- [2] Ministerio del medio ambiente, «Decreto 11,» DECLARA ZONA LATENTE POR DIÓXIDO DE AZUFRE SO₂ COMO CONCENTRACIÓN ANUAL Y DE 24, Santiago, 2021.
- [3] Lawson, «Leaching of Copper Sulphides and Copper Mattes in Oxygenated ChlorideSulphate Leachants,» © 1992 Gordon and Breach Science Publishers S.A., Department of Chemical Engg., Monash University, Clayton, Victoria, 3768, Australia, 1992.
- [4] W. Fisher, «Comparison of chalcocite dissolution in the oxygenated, aqueous sulfate and chloride system.,» Pergamon Press, El Paso, 1992.
- [5] J. Perez, Problemática de las fundiciones de cobre en Chile y lean management como metodología de gestión, Santiago de Chile, 2017.
- [6] G. Reghezza, «Lixiviación clorhídrica de metal blanco en división Chuquicamata Codelco Chile,» Universidad Arturo Prat Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Iquique, 2014.
- [7] W. G. Davenport, Extractive Metallurgy of Copper Fifth Edition, Oxford UK: Elsevier's Science & Technology Rights Department, 2011, pp. 110-111;127-135.
- [8] G. Riveros, «Curso MI 51 A Pirometalurgia,» UNIVERSIDAD DE CHILE DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS, Santiago de Chile, 2009.
- [9] Codelco, «Mercado chileno del ácido sulfúrico al año 2026,» Comisión Chilena del Cobre Dirección de Estudios y Políticas Públicas Registro Propiedad Intelectual © N° 286.063, 2017.

- [10] M. Katz, «Materiales y materias primas Azufre Cap. 4,» Ministerio de Educación. vInstituto Nacional de Educación Tecnológica, Ciudad Autónoma de Buenos Aires., 2011.
- [11] O. Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 2da ed., Departamento de ingeniería química del estado de Oregon: REPLA S.A., 2009, pp. 31-40.
- [12] F. Torrejón, Pretratamiento con NaCl-H₂SO₄ y lixiviación de un concentrado de cobre en medio cloruro sulfato, Valparaíso: USM, 2017.
- [13] M. Ruiz, *Hidrometalurgia*, Concepción: Departamento de Ingeniería Metalúrgica Universidad de Concepción, 2013.
- [14] E. Domic, Hidrometalurgia fundamentos procesos y aplicaciones, Vols. %1 de %2Capitulo 10, Lixiviación Química de minerales sulfurados, Santiago, Chile, 2001, pp. Cap. 10 272-282.
- [15] C. Arcos, «Estudio experimental de la lixiviación de sulfuros de cobre de baja ley en un medio sulfato-cloruro pretratados químicamente con NaCl-NaNO₃-H₂SO₄,» Departamento de ingeniería metalúrgica y de materiales, Valparaíso, 2019.
- [16] J. Castillo, «Leaching of White Metal in a NaCl-H₂SO₄ System under Environmental Conditions,» Minerals, Copiapó, 2019.
- [17] Herreros, Lixiviación de concentrados de cobre utilizando NaCl y el cobre soluble aportado por el propio concentrado, Antofagasta, 2005.
- [18] L. D. L. Velázquez, «The Kinetics of the Dissolution of Chalcopyrite in Chloride Media,» Murdoch university, Australia, 2009.
- [19] M. Ruiz, «Oxygen pressure leaching of white metal,» Department of Metallurgical Engineering, © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved., University of Concepción Edmundo Larenas 285, Concepción, Chile, 2007.

- [20] M. Ruiz y E. Gallardo, «Copper extraction from white metal by pressure leaching in $H_2SO_4-FeSO_4-O_2$,» Department of Metallurgical Engineering, University of Concepción © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved, Concepción, Chile, 2009.
- [21] Glencore, «The Albion Process™ for Copper Concentrates,» a Glencore Company, Brisbane, Australia, 2017.
- [22] K. Pérez, «Leaching of Pure Chalcocite in a Chloride Media Using Waste Water at High Temperature,» Antofagasta, 2020.
- [23] N. Toro, Leaching of Pure Chalcocite in a Chloride Media Using Sea Water andWasteWater, 2019.
- [24] H. Miki, «6. The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite and digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures.,» Antofagasta, 2010.
- [25] G. Goor, «Hydrogen Peroxide,» Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012.
- [26] C. Cerna, «La velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno al someterse a distintas temperaturas,» Universidad Nacional de Piura, 2021.
- [27] I. CCE, «Fichas internacionales de seguridad química peróxido de hidrógeno en solución >60%,» Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas ICSC: 0164, Madrid, España, 1994.
- [28] T. Agacayak, LEACHING OF CHALCOPYRITE CONCENTRATE IN HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION, Inonu University, Mining Engineering Department, 44280 Malatya, Turkey: www.minproc.pwr.wroc.pl/journal/, 2014.

- [29] J. Arroyo, Lixiviación de Sulfuros Primarios de Cobre Las Cruces con Ácido de Caro, Sevilla: Dep. Ingeniería Química y Ambiental Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla , 2015.
- [30] P. Olubambi, «Sulphuric acid leaching of zinc and copper from Nigerian Complex Sulphide Ore in the presence of hydrogen peroxide,» The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy VOLUME 106 REFEREED PAPER, 2006.
- [31] V. Serey, «Diseño de un reactor para la lixiviación de metal blanco con influencia galvánica de óxidos de hierro en sistemas ácidos,» UTFSM - Departamento de ingeniería metalúrgica y de materiales, Valparaíso, 2022.
- [32] Á. Hernández, «Físico-química de la precipitación del hierro como jarosita,» UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Departamento de Fisiología de los Procesos Industriales, Madrid, 2015.
- [33] M. S. Peters y K. D. Timmerhaus, Plant Desing and Economics for Chemical Engineers, Fourth Edition ed., Denver, Colorado: Advisory Board, 1991, pp. 150-187.
- [34] D. Lozowski, «Chemical Engineering,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.chemengonline.com/pci-home>. [Último acceso: 25 Julio 2022].
- [35] D. E. Garrett, Chemical Engineering Economics, 1st edition ed., New York: Van Nostrand Reinhold, 1989, pp. 255-306.
- [36] G. Savoy, «DISEÑO DE REACTOR SEMIPILOTO PARA LA LIXIVIACIÓN ÁCIDA DE ESFALERITA DESDE RELAVES CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO ESTABILIZADO CON ÁCIDO P-TOLUENSULFÓNICO,» Departamento de ingeniería metalúrgica y de materiales - UTFSM, Valparaíso, 2021.

- [37] B. C. d. Chile, «Indicadores de comercio exterior,» Gerencia de División Asuntos Institucionales, Santiago de Chile, 2022.
- [38] Alibaba, «Peroxide de hidrógeno H₂O₂ con tanque IBC Aricen,» [En línea]. Available: https://spanish.alibaba.com/p-detail/Best-62029848503.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.489166c0wNzNgw. [Último acceso: 23 Julio 2022].
- [39] CGE, «Tarifas de Suministro Eléctrico - 1 de julio de 2022,» 2022.
- [40] ESVAL, «Tarifas y cobros,» Esval, Valparaíso, 2022.
- [41] Y. Cengel, Transferencia de calor y masa Fundamentos y aplicaciones, Cuarta edición ed., Reno, Nevada: Mc Graw Hill, 2016, pp. 630-645.
- [42] V. Castillo, «DISEÑO Y CÁLCULO DE UN AGITADOR DE FLUIDOS,» Facultad de Ingeniería Departamento de ingeniería mecánica - Universidad del Bio -Bio, Concepción, 2013.
- [43] Sullivan J.D., «Paper TP473,» Mines Tech , 1930.
- [44] P. J. Pritchard, Fox and Mcdonald's Introduction to Fluid Mechanics, 8th Edition ed., New York: John Wiley & Sons Inc, 2011, pp. 250-281.
- [45] R. Kuyvenhoven, «Clase Espesamiento,» UTFSM, Valparaíso, 2018.

CAPÍTULO 8: ANEXOS

8.1. Protocolos experimentales propiedades físicas – químicas

8.1.1. Consumo específico de ácido

- i. Preparar 250 [ml] de una solución de hidróxido de sodio, solución estándar \approx 0,1 [N]. Preparar 100 [ml] solución de Ácido sulfúrico 0,1 [N], a partir de H_2SO_4 2 [N].
- ii. Estandarizar esta solución de NaOH 0,1 [N], tomando una alícuota de 10 [ml] de solución de H_2SO_4 0,1 [N], en un matraz Erlenmeyer de 250 [mL], agregar algunas de fenolftaleína para notar cambio de color.
- iii. Pesar 5 [g] (con precisión mínima de 1 [mg]) de metal blanco y llevar a un matraz Erlenmeyer de 250 [mL].
- iv. Adicionar, con pipeta aforada, 25 [mL] del ácido preparado, calentar y ebulir por 1 minuto, luego agitar por 30 minutos en agitador magnético, sin temperatura.
- v. Filtrar utilizando papel filtro de porosidad media, recibir el filtrado en un vaso de precipitado de 250 [mL] y lavar con pequeñas porciones de agua destilada (no más de 10 [mL]).
- vi. Titulación de la solución remanente: Agregar algunas gotas de solución de fenolftaleína al 1% y valorar el exceso de ácido con solución estandarizada de NaOH 0,1 [N]. Finalmente, el consumo se calcula con la ecuación (8.1)

$$CEA [kg^+ / ton_{min}] = \frac{V_1 \cdot C_1 - V_2 \cdot C_2}{M_{min}} P_{eq} \quad (8.1)$$

Donde:

- V_1 = Alícuota de solución de H^+ , en [mL]
- C_1 = Normalidad de la solución de H^+
- V_2 = Gasto de solución estandarizada de NaOH, en [mL]
- C_2 = Normalidad de la solución estandarizada de NaOH
- P_{eq} = Peso equivalente del ácido utilizado

8.1.2. Determinación de humedad natural

- i. Pesar 10 [g] de metal blanco en duplicado, marcándose como masa natural.
- ii. Secar el mineral en horno, durante un periodo de 2 [h] a 105°C.
- iii. Colocar en un desecador durante 1 [h] para dejar enfriar.
- iv. Pesar ambas muestras, quedando como masa de metal blanco seco. La humedad natural se obtiene con la expresión (8.2).

$$\% \text{Humedad natural} = \frac{\text{Masa}_{\text{MB natural}} - \text{Masa}_{\text{MB seco}}}{\text{Masa}_{\text{MB seco}}} \cdot 100\% \quad (8.2)$$

8.1.3. Determinación de humedad de impregnación

- i. Pesar 10 [g] de metal blanco en duplicado, anotar como masa de material seco y sumergirlo en agua por un periodo de 5 [h]. El volumen de agua debe ser suficiente para alcanzar 25% de sólidos en pulpa.
- ii. Mediante un embudo Büchner y papeles filtro previamente pesados, filtrar la pulpa de metal blanco sin la utilización de vacío.
- iii. Esperar hasta que no aparezcan nuevas gotas drenando por el fondo el embudo.
- iv. Pesar la muestra finalmente se pesa con el papel filtro. Considerar el peso del papel filtro mojado y apuntar la masa como masa de impregnación. La humedad de impregnación se obtiene con la expresión (8.3):

$$\% \text{Hum}_{\text{imp}} = \frac{\text{Masa}_{\text{MB imp}} - \text{Masa}_{\text{MB natural}}}{\text{Masa}_{\text{MB natural}}} \cdot 100\% \quad (8.3)$$

8.1.4. Pretratamiento químico en medio NaCl – H₂SO₄ (Test EMELA® modificado)

Pretratamiento – Etapa de reposo:

- i. Para cada experimento pesar la masa de metal blanco y colocar en carpeta plástica para posterior roleo.

- ii. Pesar la dosificación previamente calculada de NaCl por cada experimento y adicionar al mineral. Rolear hasta lograr una completa homogenización.
- iii. Agregar dosis de agua destilada para alcanzar el valor de humedad de impregnación.
- iv. Agregar gota a gota el volumen de ácido sulfúrico concentrado según corresponda. Rolear cada 2 gotas de ácido agregadas, hasta alcanzar la homogenización. Se debe evitar la pérdida de los gases generados.
- v. Colocar el mineral en un recipiente de plástico, previamente tarado y rotulado.
- vi. Pesar el recipiente junto con el mineral, registrar valor y dejar reposar durante 7 [día].
- vii. Humectar el mineral con agua acidulada a pH 1, cada 24 horas para mantener el peso registrado en el punto anterior.

Lixiviación agitada:

- i. Completado el período de reposo, colocar el mineral pretratado en un vaso de precipitado de 100 mL.
- ii. Agregar al vaso de precipitado 40 [ml] de agua a pH 1 y con una concentración de cloruro igual a 20 [g/L] necesario para tener un régimen de trabajo de 20% en sólidos. (40 [g] agua + 10 [g] MB)
- iii. Agitar durante 2 [h] a temperatura ambiente, controlando el pH de la solución lixivante en el valor de 1.0, adicionando H_2SO_4 1 [M] o NaOH 1 [M], según corresponda, registrando ambos consumos. Registrar el potencial redox de la solución cada 15 minutos.
- iv. Terminadas las 2 [h] filtrar mediante vacío y lavar de agua a pH 1. Se debe registrar el volumen tanto de PLS como del agua de lavado, para su contabilización y caracterización analítica.
- v. Tomar muestra de 5 [ml] de solución PLS (en duplicado) en tiempos de 30 [min] y finalizada las 2 [h] para análisis químico por EAA de cobre.

8.1.5. Determinación de concentración de Fe²⁺ y Fe³⁺ en solución.

- i. Preparar 500 [ml] de solución Ce⁺⁴ 0,01 [M] en H₂SO₄ 1M. Pesar 2,0215 [g] Ce(SO₄)₂ x 4H₂O, medir 27,8 [ml] de H₂SO₄ concentrado y llevarlo a un matraz de 500 [ml] y aforar con agua destilada.
- ii. Preparar 100 [ml] de solución de FeSO₄ x 7H₂O para estandarizar la solución de cerio. Pesar 0,2780 [g] de FeSO₄ x 7H₂O y aforar a 100 [ml].
- iii. Llenar una bureta de 25 [ml] con solución de Ce⁺⁴ 0,01 [M]. Tomar la solución a titular y agregar 1 gota de solución indicadora ferroína y agua desionizada si fuera necesario.
- iv. Valorar el Fe⁺² hasta cambio de viraje a color azul. La concentración de ion ferroso se calcula mediante la ecuación (8.4) mientras que el ion férrico representa la diferencia entre esta medición y el hierro total en solución.

$$[g/L] Fe^{2+} = \frac{V_1 \cdot N \cdot P_{eq} Fe^{2+} \cdot F_d}{V_2} \quad (8.4)$$

Donde:

- V₁: Gasto de Ce⁺⁴.
- N: Normalidad Ce⁺⁴.
- F_d: Factor de dilución.
- V₂: Volumen de muestra.

8.1.6. Calibración de electrodo medidor de pH.

El electrodo mide la acidez de un sistema mediante una conversión desde mV, la cual es realizada al calibrar este en dos distintos puntos, utilizando dos solución buffer calibradas previamente con un valor pH=7 y pH=4, entregando la diferencia de mV la cual es convertida posteriormente a la escala de pH. Para la calibración:

- i. Conectar los electrodos a utilizar al Tablet receptor de datos mediante vía bluetooth.

- ii. Retirar los electrodos de su recipiente de guardado (KCl 3 M), lavarlos con agua destilada y secar con papel absorbente.
- iii. Ingresar al menú de calibración en la aplicación del Tablet e introducir el electrodo en la solución buffer a pH=4, marcar continuar para guardar el valor medido.
- iv. Lavarlos los electrodos con agua destilada y secar con papel absorbente. Introducir el electrodo en la solución buffer a pH=7, marcar continuar para guardar el valor medido.

8.2. Mediciones adicionales en lixiviación

8.2.1. Gráficos y mediciones de acidez

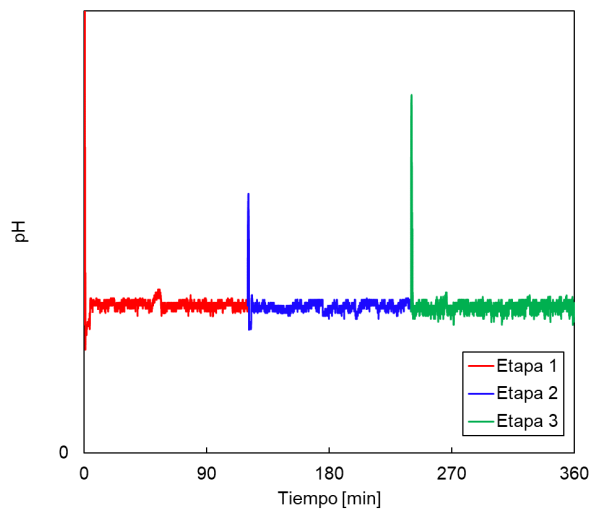


Figura 35 Acidez vs tiempo para lixiviación batch en estado base

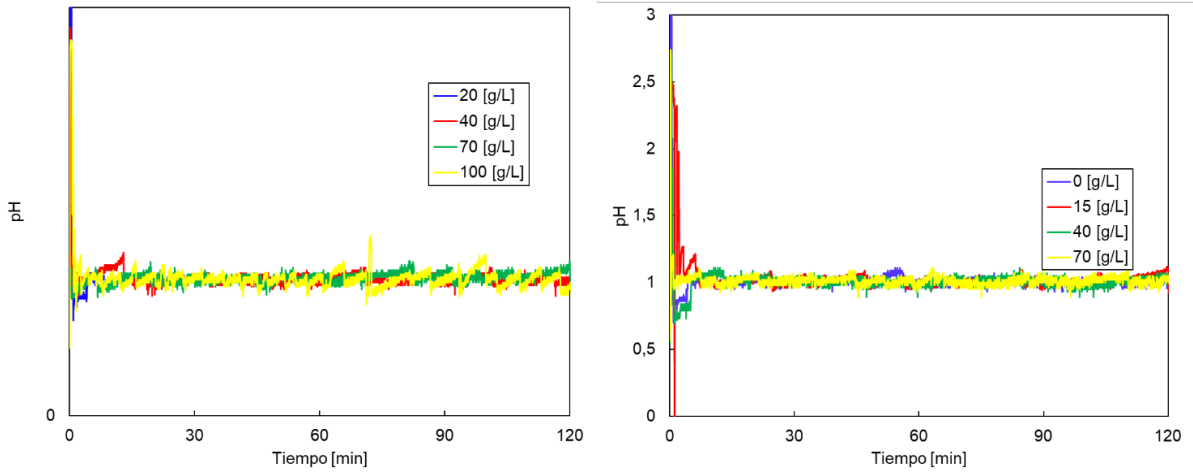


Figura 36 Acidez vs tiempo para experimentos con **(a)** Variación de Cl⁻ **(b)** Variación de H₂O₂

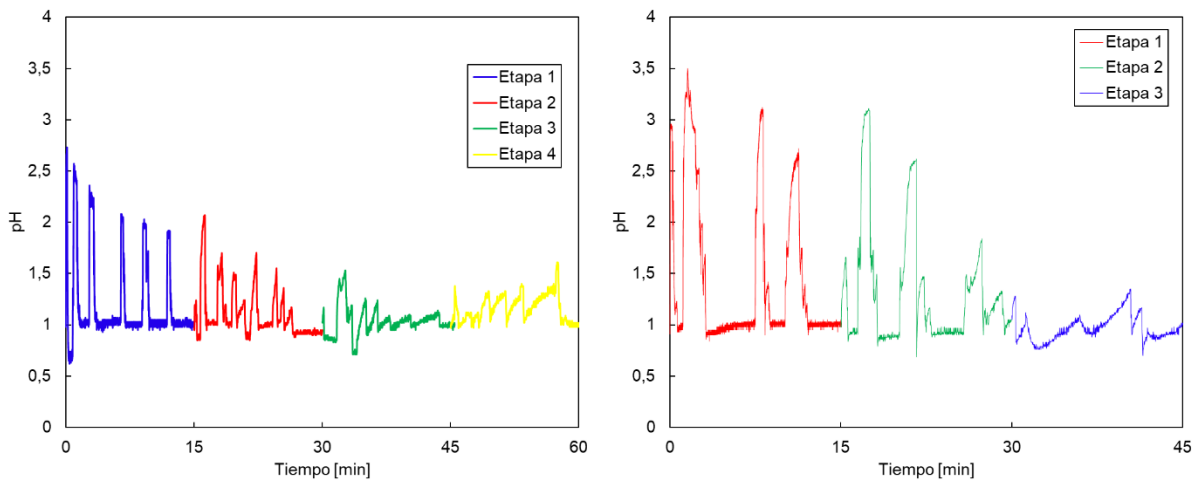


Figura 37 Acidez vs tiempo para experimentos con dosificación de H₂O₂ **(a)** 0,33 [ml/min] **(b)** 1 [ml/min]

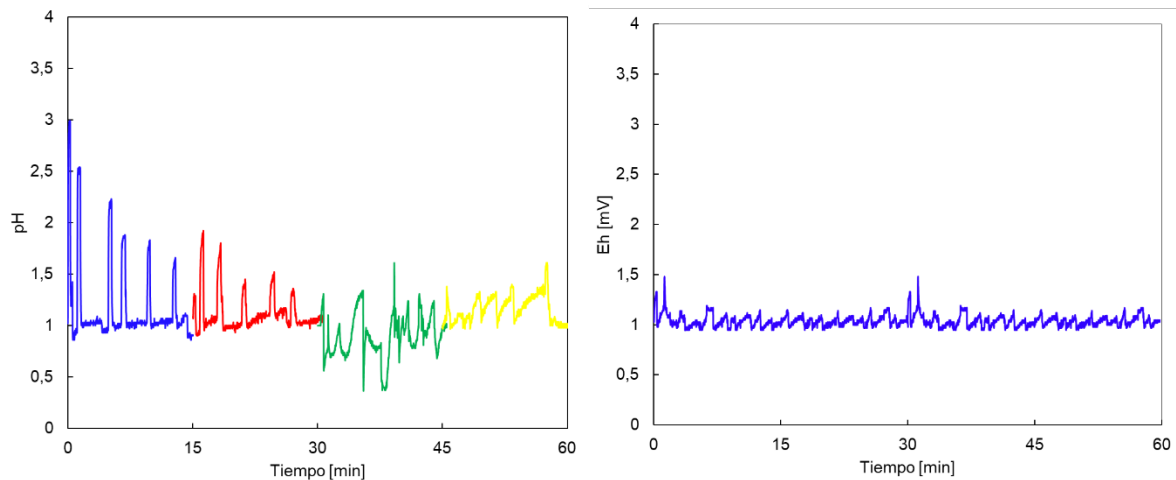


Figura 38 Acidez vs tiempo para experimentos con pretratamiento y dosificación de H₂O₂ (a) Ciclo 1: Etapas 1 a 4 (b) Ciclo 2: Etapa 1

8.2.2. Concentraciones de FeT y Fe³⁺ en PLS

Tabla 33 Mediciones de hierro en PLS experimentos con 0,33 [ml/min] de H₂O₂ todo en [g/L]

Etapa	FeT	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺ /FeT	Cu ²⁺ /Fe ³⁺	Fe _{PLS} [g]	Fe _{Lixiviado} [g]
Etapa 1	2,2	1,1	1,1	6,8	13,0	0,59	0,03
Etapa 2	2,2	1,0	1,2	5,6	10,5	0,56	0,01
Etapa 3	2,3	1,1	1,2	2,6	4,8	0,56	0,01
Etapa 4	1,9	0,6	1,3	0,9	1,3	0,44	-0,11

Tabla 34 Mediciones de hierro en PLS experimentos con 1 [ml/min] de H₂O₂ todo en [g/L]

Etapa	FeT	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺ /FeT	Cu ²⁺ /Fe ³⁺	Fe _{PLS} [g]	Fe _{Lixiviado} [g]
Etapa 1	2,1	1,0	1,1	8,9	17,0	0,58	0,03
Etapa 2	2,1	0,9	1,2	6,7	11,8	0,58	0,02
Etapa 3	0,6	0,2	0,4	5,1	7,6	0,15	-0,40

Tabla 35 Mediciones de hierro en PLS para proceso completo H₂O₂ todo en [g/L]

Etapa	FeT	Fe²⁺	Fe³⁺	Cu²⁺/FeT	Cu²⁺/Fe³⁺	FePLS [g]	FeLixiviado [g]
Etapa 1	2,23	1,2	1,0	6,7	14,5	0,60	0,04
Etapa 2	2,16	1,1	1,1	5,1	10,2	0,57	0,02
Etapa 3	2,09	1,1	1,0	3,3	7,1	0,52	-0,04
Etapa 4	2,11	0,9	1,2	1,6	2,9	0,51	-0,04
Etapa 5	1,9	0,9	1,0	7,8	15,2	0,50	-0,05

8.2.3. Consumos de ácido sulfúrico

Los consumos de H₂SO₄ para todos los experimentos de lixiviación están expresados en mili moles [mmol], dado que las concentraciones de ácido adicionado eran de 1 [M], 1,25 [M] y 1,8 [M].

Por lo tanto al multiplicar esta concentración molar [mol/L] por los ml adicionados, se obtienen los moles.

Tabla 36 Consumos de ácido sulfúrico en [mmol] para experimentos de lixiviación sin dosificación

Experimento	Tiempo [min]	Consumo H⁺ [ml]	Molaridad H⁺ [M]	Consumo H⁺ [mmol]	Consumo H₂O₂ [ml]	
Lixiviación con variación de Temperatura	25 [°C]	120	13,7	1	13,7	0
	37 [°C]	120	14,5	1	14,5	0
	50 [°C]	120	16,5	1	16,5	0
	65 [°C]	120	16,7	1	16,7	0
Lixiviación Batch en estado base	Etapa 1	120	14,6	1	14,6	0
	Etapa 2	120	10,6	1	10,6	0
	Etapa 3	120	7,7	1	7,7	0
Variación [Cl-]	40 [g/L]	120	17,8	1	17,8	0

	70 [g/L]	120	10,6	1,25	13,3	0
	100 [g/L]	120	11,7	1,25	14,6	0
Variación [H₂O₂]	15 [g/L]	120	21,7	1	21,7	0
	40 [g/L]	120	19,2	1	19,2	0
	70 [g/L]	120	21,2	1	21,2	0

Tabla 37 Consumos de ácido sulfúrico en [mmol] para experimentos de lixiviación con dosificación

Experimento		Tiempo [min]	Consumo H⁺ [ml]	Molaridad H⁺ [M]	Consumo H⁺ [mmol]	Consumo H₂O₂ [ml]
Dosificación de H₂O₂	5 [ml]	60	84,5	1,8	152,1	20
	15 [ml]	45	84	1,8	151,2	45
Proceso completo	A	120	90	1,8	162	20
	B	120	101	1,8	181,8	20

8.3. Balances de masa

8.3.1. Fracción de cobre extraída

La extracción de cobre se calcula utilizando el volumen de PLS final del reactor, la masa de cobre inicial y la respectiva lectura de la concentración de cobre en PLS en [g/L] para un tiempo $t=i$, el cálculo viene dado por la ecuación (8.5).

$$\%Ext_{t=i} = \frac{[Cu] [g/L] \cdot Vol_{PLS}[L]}{Masa Cu_{inicial} [g]} \cdot 100\% \quad (8.5)$$

8.3.2. Balance de masa de cobre

El balance masa general lo entrega la ecuación (8.6), mientras que para el cobre en cada etapa individual se expresa según la ecuación (8.7)

$$MB + Refino = PLS + Ripio \quad (8.6)$$

$$[Cu^{2+}]_{Ref} \cdot V_{Ref} + Ley\%Cu_{MB} \cdot Masa_{MB} = [Cu^{2+}]_{PLS} \cdot V_{PLS} + Ley\%Cu_{Ripio} \cdot Masa_{Ripio} \quad (8.7)$$

La Tabla 38 y Tabla 39 presentan los corrientes por cada una de las etapas, en donde se tiene que el corriente sólido (Ripio) que sale de cada espesamiento, es alimentado al mismo reactor en la etapa siguiente.

Tabla 38 Corrientes de entrada y salida para primer ciclo de lixiviación

Etapa 1			Etapa 2			Etapa 3			Etapa 4		
Corriente	M. [t]	V. [m ³]	Corriente	M. [t]	V. [m ³]	Corriente	M. [t]	V. [m ³]	Corriente	M. [t]	V. [m ³]
MB	3,5	0,6	Ripio 1	2,9	0,6	Ripio 2	2,5	0,8	Ripio 3	2,2	0,7
H ₂ O ₂	0,8	0,7	H ₂ O ₂	0,8	0,7	H ₂ O ₂	0,8	0,7	H ₂ O ₂	0,8	0,7
H ₂ SO ₄	0,6	0,5	H ₂ SO ₄	0,9	0,5	H ₂ SO ₄	0,4	0,2	H ₂ SO ₄	0,3	0,2
Refino	31,3	30,5	Refino	31,3	30,5	Refino	31,3	30,5	Refino	31,3	30,5
Producto 1	36,1	32,3	Producto2	35,8	32,3	Producto 3	34,9	32,2	Producto 4	34,5	32,0

Espesamiento 1			Espesamiento 2			Espesamiento 3			Espesamiento 4		
Corriente	M. [t]	V. [m ³]	Corriente	M. [t]	V. [m ³]	Corriente	M. [t]	V. [m ³]	Corriente	M. [t]	V. [m ³]
Producto 1	36,1	-	Producto 2	35,8	-	Producto 3	34,9	-	Producto 4	34,5	-
PLS	32,2	31,4	PLS	32,5	31,3	PLS	32,1	31,1	PLS	32,0	31,0
Ripio 1	2,9		Ripio 2	2,48		Ripio 3	2,19		Ripio 4	1,93	

Tabla 39 Corrientes de entrada y salida para primer segundo ciclo de lixiviación

Etapa 1		
Corriente	Masa [t]	Vol [m ³]
Ripio 4	1,9	0,3
H ₂ O ₂	3,1	2,8
H ₂ SO ₄	0,7	0,4
Refino	31,3	31,3
Producto	36,9	

Etapa 2		
Corriente	Masa [t]	Vol [m ³]
Ripio 1	1,4	
H ₂ O ₂	3,1	2,8
H ₂ SO ₄	0,7	0,4
Refino	31,3	31,25
Producto	36,4	

Espesamiento 1		
Producto	36,9	
PLS	33,6	33,1
Ripio 1	1,4	

Espesamiento 2		
Producto	36,4	
PLS	33,6	33,1
Ripio 1	0,86	

8.4. Equipos y sistemas experimentales

8.4.1. Montaje experimental para lixiviación.

En la Figura 38 se presenta el esquema utilizado para las lixivaciones donde se adición ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno al sistema. En esta se encuentran los electrodos para medir potencial redox, acidez, junto con las respectivas pipetas para adición de reactivos.

Como consideración se tiene que el sistema experimental montado en le laboratorio para los casos donde únicamente se adicionaba ácido sulfúrico al sistema era análogo, únicamente sin considerar la pipeta para adicionar H₂O₂

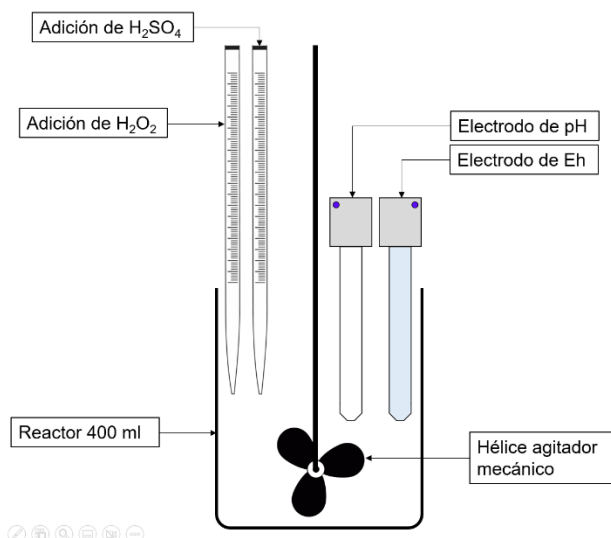


Figura 39 Sistema experimental para lixiviación con adición de peróxido de hidrógeno

8.4.2. Equipos y medidores utilizados

i. Electrodo medidor de pH:

Modelo: PASCO PS – 3204 [41]

Tabla 40 Especificaciones electrodo medidor de pH

Especificación del producto	
Rango pH	0 – 14
Resolución pH	0,02
Precisión (con calibración) pH	±0.1
Conectividad	Bluetooth 4.0

ii. Electrodo medidor de potencial redox:

Modelo: PASCO PS – 3515 [42]

Tabla 41 Especificaciones electrodo medidor de Eh

Especificación del producto	
Rango Eh [mv]	±2000
Resolución Eh	0,05
Precisión [mV]	±0.1
Conectividad	Bluetooth 4.0

iii. Balanza analítica:

Modelo: JINGHUA Instruments - FA2204N [43]

Tabla 42 Especificaciones balanza analítica

Especificación del producto	
Capacidad Min. [mg]	0,1
Capacidad Max. [g]	220
Error [g]	0.0001

iv. Agitador mecánico:

Modelo: DRAGON LAB OS20-Pro [41]

Tabla 43 Especificaciones balanza analítica

Especificación del producto	
Rango [rpm]	50-2200
Capacidad Max. [l]	0,05
Precisión [rpm]	± 3
Potencia [W]	70

8.5. Cálculos y características del equipamiento

8.5.1. Área de espesamiento

El área necesaria para un espesador se calcula en función del diámetro de partícula, densidad del sólido a sedimentar y la viscosidad del fluido. Para este caso, se asume un diámetro de partícula de 200 [μm], la densidad del ripio se calculó mediante volumen desplazado (Arquímedes), resultando 3,2 [g/cm³]. La viscosidad de la solución es 0,01 [g/cm·s].

$$v_{\text{sedimentación}} = \frac{D^2(\rho_{\text{ripio}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}})}{18 \cdot \mu}$$

En base a esto la velocidad de sedimentación es igual a 0,07 [m/s] y el área de sedimentación calculada en función del caudal, resulta como 559,6 [m²], lo que equivale a un diámetro de 45,9 [ft]

$$\text{Área [m}^2] = \frac{Q[\text{m}^3/\text{s}]}{v_{\text{sedimentación}} [\text{m}/\text{s}]}$$

$$\text{Área [m}^2] = \frac{36,9 [\text{m}^3/\text{s}]}{0,07 [\text{m}/\text{s}]} = 559,6 [\text{m}^2]$$

$$\text{Diámetro} = 13,4 [\text{m}] \rightarrow 14 [\text{m}] = 45,9 [\text{ft}]$$

8.5.2. Área de transferencia de calor

Para el cálculo del área, se utilizó las formulas

$$Q = m_{\text{ref}} [\text{kg}/\text{s}] \cdot c_{p_{\text{ref}}} [\text{J}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}] \cdot \Delta T [^\circ\text{C}] \quad (8.8)$$

$$Q = U_{\text{acero}} [\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}] \cdot A_{\text{ext}} [\text{m}^2] \cdot LMTD [^\circ\text{C}] \quad (8.9)$$

Considerando los 31.300 [kg] de solución lixiviante que se alimentan a cada reactor independiente de la etapa y un tiempo de calentamiento de 10 [min], entonces el

corriente de refino es de 187.800 [kg/h], lo que equivale a 52,17 [kg/s]. El fluido tiene un calor específico de 4186,8 [J/kg·°C]

Las temperatura de entrada del refino es de 20 [°C] y de salida es de 65 [°C], mientras que el corriente caliente o de calentamiento es agua circulando a contracorriente con un corriente de 30 [kg/s] y a 180 [°C].

El intercambiador será de tubo y carcaza, construido de acero inoxidable dada las características de la solución. Los tubos tendrán un diámetro interno de 25,4 [mm] y este material posee un coeficiente de transferencia de calor igual a 613,25 [W/m²·K] [42]

- Calculando el calor requerido por el fluido:

$$Q = 52,17 \text{ [kg/s]} \cdot 4186,8 \text{ [J/kg} \cdot \text{°C]} \cdot (65 - 20) \text{ [°C]}$$

$$Q = 9828,58 \text{ [kW]}$$

- La temperatura final del fluido caliente:

$$T_{final}^{H_2O} = T_{inicial}^{H_2O} - \frac{m_{ref}}{m_{agua}} \cdot (T_{final}^{ref} - T_{inicial}^{ref})$$

$$T_{final}^{H_2O} = 180 \text{ [°C]} - \frac{52,17 \text{ [kg/s]}}{30 \text{ [kg/s]}} \cdot (65 - 20) \text{ [°C]}$$

$$T_{final}^{H_2O} = 101,75 \text{ [°C]}$$

Con la temperatura final del fluido de servicio se puede calcular el área, teniendo el LMTD con valor igual a 97,43 [°C] y teniendo el calor requerido. El valor de área requerido para el intercambiador de calor es igual a 164,49 [m²] lo que equivale a 1770 [ft²]

$$A_{ext} = \frac{Q}{U \cdot LMTD}$$

$$A_{ext} = \frac{9828,58 \text{ [kW]}}{613,25 \text{ [W/m}^2 \cdot \text{K]} \cdot 97,43 \text{ [°C]}} = 164,49 \text{ [m}^2\text{]}$$

8.5.3. Potencia calculada equipamiento

- **Intercambiador:**

Utilizando el calor calculado en el inciso anterior, y considerando que el proceso se realiza un total de 4 veces por día y que la alimentación a cada una de las 6 etapas dura 10 minutos, entonces el tiempo total de uso es de 8 horas, por lo que el consumo en kilo watts hora para los 4 intercambiadores es 78.628,64 [kWh]:

$$\text{Consumo} = 9828,58 \text{ [kW]} \cdot 8 \text{ [h]} = 78.628,64 \text{ [kWh]}$$

- **Bombas:**

Considerando la potencia de servicio de las bombas de 4,25 [kW], realizando el proceso 4 veces por día, con un tiempo de bombeo de 5 minutos, el tiempo de uso diario total es de 8 [h], quedando el consumo diario en kilo watts hora para las 12 bombas es de 408 [kWh].

$$\text{Potencia} = 4,25 \text{ [kW]} \cdot 8 \text{ [h]} = 408 \text{ [kWh]}$$

- **Reactor:**

Se debe calcular el número de Reynolds del corriente dentro del reactor

$$Re = \frac{[RPS] \cdot D_{agitador}^2 \cdot \rho}{\mu} = \frac{5 \text{ [1/s]} \cdot 1,5^2 \text{ [m}^2\text{]} \cdot 1024 \text{ [kg/m}^3\text{]}}{1,002 \cdot 10^{-3} \text{ [kg/m} \cdot \text{s}]} = 11,5 \cdot 10^6$$

Dado que el valor del número de Reynolds es mayor a 10.000, entonces la potencia se calcula en función del diámetro del agitador, la velocidad de agitación y un factor de corriente turbulento KT [43].

$$\text{Potencia} = KT \cdot [RPS]^3 \cdot D_{agitador}^5 \cdot \rho = 0,32 \cdot 5 \text{ [1/s]}^3 \cdot 1,5 \text{ [m]}^5 \cdot 1024 \text{ [kg/m}^3\text{]}$$

$$\text{Potencia} = 311,04 \text{ [kW]}$$

Considerando los 4 reactores, por cada proceso estos funcionan un total de 360 [min] sumados, por lo que en un día trabajan 24 [h] sumando el funcionamiento de todos, quedando el consumo diario con un valor de 7.465 [kWh]

$$\text{Consumo} = 311,04 \text{ [kW]} \cdot 24 \text{ [h]} = 7.465 \text{ [kWh]}$$

- **Espesador**

De forma análoga al cálculo de la potencia para el agitador de un reactor, se debe calcular el número de Reynolds del corriente.

$$Re = \frac{[RPS] \cdot D_{agitador}^2 \cdot \rho}{\mu} = \frac{(5/60) \text{ [1/s]} \cdot 14^2 \text{ [m}^2\text{]} \cdot 1024 \text{ [kg/m}^3\text{]}}{1,002 \cdot 10^{-3} \text{ [kg/m} \cdot \text{s]}} = 16 \cdot 10^6$$

Como el valor del número de Reynolds es mayor a 10.000, la potencia es igual a KT.

$$\text{Potencia} = KT \cdot [RPS]^3 \cdot D_{agitador}^5 \cdot \rho = 0,32 \cdot 5 \text{ [1/s]}^3 \cdot 3 \text{ [m]}^5 \cdot 1024 \text{ [kg/m}^3\text{]}$$

$$\text{Potencia} = 102 \text{ [kW]}$$

Considerando un tiempo de espesamiento de 15 minutos por cada una de las 12 etapas, y que el proceso se realiza 4 veces por día, el tiempo de trabajo son 12 [h] sumando el funcionamiento de todos, quedando el consumo diario con un valor de 238.872 [kWh]

$$\text{Potencia} = 102 \text{ [kW]} \cdot 12 \text{ [h]} = 1224 \text{ [kWh]}$$

8.5.4. Consumo diario de agua

Considerando que el ripio de cada etapa arrastra solución de refino con un porcentaje de su masa correspondiente a la humedad de impregnación, entonces el consumo diario, considerando las 12 etapas, y que el proceso se realiza 4 veces por día, entonces el consumo se calcula en base a la masa del ripio de cada etapa.

El cálculo del consumo se presenta en la Tabla 31, donde el valor es de 1,32 [t/día]. Por lo tanto, las pérdidas totales por día son de 10,56 [m³/día].

Tabla 44 Perdidas de agua por etapa

Etapas	[t] H₂O
---------------	---------------------------

E1	0,33
E2	0,28
E3	0,24
E4	0,22
E5	0,16
E6	0,10
Total	1,32

8.6. Flujo de caja

Tabla 45 Flujo de caja hasta 9 años

Periodo [año]		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ventas		\$0	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626
Costo operación											
Costo fijo			\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964
Costo variable			\$10.539.527	\$10.543.743	\$10.547.961	\$10.552.180	\$10.556.401	\$10.560.623	\$10.564.847	\$10.569.073	\$10.573.301
Total costo operación			\$13.128.492	\$13.132.707	\$13.136.925	\$13.141.144	\$13.145.365	\$13.149.587	\$13.153.812	\$13.158.038	\$13.162.265
Gastos administrativos	3%		\$734.524	\$734.398	\$734.271	\$734.144	\$734.018	\$733.891	\$733.764	\$733.638	\$733.511
Ingreso operacional			\$23.749.611	\$23.745.522	\$23.741.431	\$23.737.338	\$23.733.244	\$23.729.148	\$23.725.050	\$23.720.951	\$23.716.850
EBIDTA			63%	63%	63%	63%	63%	63%	63%	63%	63%
Depreciación											
Maquinaria (15 años)			\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165
Infraestructura (20 años)			\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231
Total depreciación			\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396
Interes prestamo capital	8%		\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642
Utilidad antes de impuesto			\$22.277.573	\$22.273.483	\$22.269.392	\$22.265.300	\$22.261.205	\$22.257.109	\$22.253.012	\$22.248.913	\$22.244.812
Impuesto a la renta	27%		\$6.014.945	\$6.013.840	\$6.012.736	\$6.011.631	\$6.010.525	\$6.009.420	\$6.008.313	\$6.007.206	\$6.006.099
Utilidad despues de impuesto			\$16.262.628	\$16.259.643	\$16.256.656	\$16.253.669	\$16.250.680	\$16.247.690	\$16.244.699	\$16.241.706	\$16.238.713
Royalty	1%		\$237.496	\$237.455	\$237.414	\$237.373	\$237.332	\$237.291	\$237.251	\$237.210	\$237.169
Flujo de caja		-\$33.785.320	\$16.025.132	\$16.022.188	\$16.019.242	\$16.016.295	\$16.013.347	\$16.010.398	\$16.007.448	\$16.004.497	\$16.001.544
Flujo Acumulado		-\$33.785.320	-\$17.760.188	-\$1.738.001	\$14.281.241	\$30.297.537	\$46.310.884	\$62.321.283	\$78.328.731	\$94.333.228	\$110.334.772

Tabla 46 Flujo de caja desde 10 a 20 años

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626	\$37.612.626
\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964	\$2.588.964
\$10.577.530	\$10.581.761	\$10.585.994	\$10.590.228	\$10.594.465	\$10.598.702	\$10.602.942	\$10.607.183	\$10.611.426	\$10.615.670	\$10.619.917
\$13.166.495	\$13.170.726	\$13.174.958	\$13.179.193	\$13.183.429	\$13.187.667	\$13.191.906	\$13.196.147	\$13.200.390	\$13.204.635	\$13.208.881
\$733.384	\$733.257	\$733.130	\$733.003	\$732.876	\$732.749	\$732.622	\$732.494	\$732.367	\$732.240	\$732.112
\$23.712.748	\$23.708.644	\$23.704.538	\$23.700.431	\$23.696.322	\$23.692.211	\$23.688.099	\$23.683.985	\$23.679.869	\$23.675.752	\$23.671.633
63%	63%	63%	63%	63%	63%	63%	63%	63%	63%	63%
\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165	\$1.110.165	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231
\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396	\$1.418.396	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231	\$308.231
\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642	\$53.642
\$22.240.710	\$22.236.605	\$22.232.500	\$22.228.392	\$22.224.283	\$22.220.173	\$23.326.226	\$23.322.112	\$23.317.996	\$23.313.879	\$23.309.760
\$6.004.992	\$6.003.883	\$6.002.775	\$6.001.666	\$6.000.557	\$5.999.447	\$6.298.081	\$6.296.970	\$6.295.859	\$6.294.747	\$6.293.635
\$16.235.718	\$16.232.722	\$16.229.725	\$16.226.726	\$16.223.727	\$16.220.726	\$17.028.145	\$17.025.142	\$17.022.137	\$17.019.132	\$17.016.125
\$237.127	\$237.086	\$237.045	\$237.004	\$236.963	\$236.922	\$236.881	\$236.840	\$236.799	\$236.758	\$236.716
\$15.998.590	\$15.995.636	\$15.992.679	\$15.989.722	\$15.986.764	\$15.983.804	\$16.791.264	\$16.788.302	\$16.785.339	\$16.782.374	\$16.779.409
\$126.333.362	\$142.328.998	\$158.321.677	\$174.311.400	\$190.298.163	\$206.281.967	\$223.073.231	\$239.861.533	\$256.646.871	\$273.429.245	\$290.208.654